

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie mécanique
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة الميكانيكية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de
Doctorat en Sciences en Génie Mécanique

**Contribution dans l'exploration des phénomènes
viscoélastiques non linéaires de composites
thermoplastiques**

Présentée par : **GUERIRA BELHI**

Soutenue publiquement le 17/05/2016

Devant le jury composé de :

Pr. MOUMMI Nouredine
Pr. BEN MOUSSA Hocine
Pr. BRIOUA Mourad
Pr . HADID Mohamed

Président
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Université de BISKRA
Université de BATNA
Université de BATNA
Université de BISKRA

Remerciements

Je tiens à remercier à travers ce travail qui a été réalisé entièrement au sein de l'Université Mohammed Khider de Biskra et plus précisément dans le Hall technologique du département de mécanique et au laboratoire de Génie Mécanique « LGM ».

J'exprime du fond de mon cœur ma gratitude et mes sincères remerciements à mon Directeur de Thèse, mon cher frère *Mohamed HADID* d'avoir dirigé ma thèse jusqu'au bout. Je lui exprime ma profonde et pure reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour ses conseils avisés et constructifs et surtout pour sa sympathie.

J'adresse mes grands remerciements à Pr *MOUMMI Noureddine* pour l'honneur d'accepter la présidence de jury de ma soutenance de thèse.

Mes vifs et sincères remerciements aussi aux membres de jury: Pr *BENMOUSSA Hocine*, Pr *BRIOUA Mourad* de l'université de Batna, d'avoir accepté d'être des examinateurs de ce travail.

Un et très grand chaleureux merci à mon cher collègue et frère *DERJAS Noureddine* pour son fort dévouement, sa grande gentillesse, sa libre disponibilité et son inconditionnel soutien.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à tous ceux qui ont contribué et participé de près ou de loin à la réalisation et la réussite de ce modeste travail.

A la Mémoire de Mon Cher Père

A Ma très Chère Mère الغالية العزيزة أمي

A Ma Chère femme.

A Ceux que j'ai le Plus Plus Chers au Monde,

l'Amour de Mon coeur, MES ENFANTS :

Ma fille : Hiba,

Mes deux fils : Abed-Errahmane et Amor.

Abréviation et symboles

M	: Masse molaire d'une chaîne macromoléculaire
M_0	: Masse molaire d'un motif
DP	: Degré de polymérisation
\overline{M}_n	: Masse moyenne en nombre
\overline{M}_w	: Masse moyenne en poids
\overline{M}_v	: Masse moyenne en volume
\overline{M}_z	: Masse moyenne d'ordre Z
η_{sp}	: Viscosité spécifique
η_0	: Viscosité du solvant pur
η_{red}	: Viscosité spécifique réduite
$[\eta]$: Viscosité intrinsèque
K'	: Coefficient de Huggins
X_v	: Fraction en volume
X_p	: Fraction en poids
M_c	: Masse cristalline
M_a	: Masse amorphe
P	: Masse volumique totale
P_c	: Masse volumique cristalline
ρ_a	: Masse volumique amorphe
V	: Volumique total
V_c	: Volumique total cristallin
V_a	: Volumique total amorphe
T_g	: Température de transition vitreuse
ΔS_f	: Variation d'entropie molaire lors de la fusion
T_f	: Température de fusion (en K)
M	: Masse molaire ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
T_f	: Température de fusion
C	: Capacité thermique molaire
V_{T_0}	: Volume apparent à 0°K .
V_0	: Volume occupé à 0°K .
V_{l_0}	: Volume libre à 0°K .

$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{VIT}}$: Coefficient d'expansion volumique de l'état vitreux
α	: Coefficient d'expansion volumique
dU	: Variation de l'énergie interne
dq	: Quantité de la chaleur
dw	: Travail effectué
dS	: Variation d'entropie
f_r	: Force de rétraction élastique interne
F	: Energie libre de Helmholtz
$f_{r,i}$: Force de rétraction enthalpique
f_i	: Force de rétraction entropique
N	: Segment de liaison carbone-carbone
a_x	: Module de projection d'un segment de longueur a sur l'axe ox
x. y.z	: Coordonnés
$P_N(x)$: Probabilité
Ω	: Nombre de complexions
k	: Constante de Boltzmann
G	: Module de cisaillement
E	: Déformation
T	: Temps
T	: Température
σ	: Contrainte
ΔG	: Barrière d'énergie
ν	: Fréquence
τ_c	: Contrainte de cisaillement
σ_y	: Seuil de plasticité
V^*	: Volume d'activation apparent.
$\dot{\epsilon}$: Vitesse de déformation
A, α , n	: Constantes
Q	: Energie d'activation
R	: Constante des gaz parfait
E	: Module de Young
$J(t)$: Souplesse du matériau
J_0	: Souplesse initiale

l	: Longueur de l'éprouvette au temps t
l_0	: Extension initiale
β	: Constante
K_c	: Constante qui représente la vitesse de déformation.
ε_0	: Déformation instantanée
$\psi(t)$: Fonction normalisée représentant l'élasticité retardée
C_0, C_1, C_2	: Constantes
a_t	: Facteur de glissement en température
a_σ	: Facteur de glissement en contrainte
r_0	: Coefficient de la loi de puissance
N	: Exposant de la loi de puissance
$g_0 g_1 g_2$: Fonctions introduisant la nonlinéarité en contrainte
J_0	: Souplesse transitoire
ΔJ	: Souplesse transitoire (retardée)
γ_0	: Glissement correspondant au déplacement de la position 1 à la position 2
C_1^0, C_2^0	: Constantes qui dépendent de la température
σ_r	: Contrainte de référence
M	: Viscosité
N	: Coefficient de poisson
λ_{th}	: Conductibilité thermique
C_p	: Capacité thermique massique
M00	: Code auxiliaire de la machine
M01	: Rotation de l'outil
G00	: Mouvement de l'outil en avance rapide
G01	: Mouvement de l'outil en travail
G03	: Mouvement de l'outil dans le sens antihoraire
M99	: Interpolation circulaire
M30	: Fin du programme
σ_v	: Contrainte vraie
ε_{vra}	: Déformation vraie
σ_n	: Contrainte nominale
ε_n	: Déformation nominale
F	: Charge
S_A	: Section a l'instant du temps t

S₀ : Section initial

Liste des figures

<i>Chapitre I : Généralités sur les polymères</i>		<i>Page</i>
Figure I.1	Schéma d'un polymère	15
Figure I.2	Polymère linéaire et polymère ramifié	15
Figure I.3	Différentes configurations de copolymères	16
Figure I.4	Cohésion du polymère	17
Figure I.5	Structure tridimensionnelle d'un élastomère sous l'effet de l'influence de la déformation.	19
Figure I.6	Distribution des masses moléculaires avec les moyennes en nombre M_n , en poids M_w , et en ordre z M_z	20
Figure I.7	Polymère semi cristallin aux zones cristallines et amorphes	22
Figure I.8	La variation du volume spécifique en fonction de la température pour les polymères amorphes, semi-cristallins et cristallins	26
Figure I.9	Variation du module d'élasticité en fonction de la température pour un polymère amorphe	27
Figure I.10	Chaleur fournie au matériau en fonction de la température pour un polymère cristallin et polymère amorphe	29
Figure I.11	Représentation schématique du volume libre	30
Figure I.12	Variation du volume en fonction de la température	31
Figure I.13	Stéréo-isomères du polypropylène	34
Figure I.14	Stéréo isomères du PVC Syndiotactique	34
Figure I.15	Isomérisation configurationnelle Cis-Trans	35
Figure I.16	Principaux types d'architecture moléculaire	38
Figure I.17	Rotations possibles de deux Atomes de Carbone C autour d'une liaison covalente	38
<i>Chapitre II : La déformation et ses mécanismes dans les polymères</i>		43
Figure II.1	Eprouvette déformée	48
Figure II.2	Chaîne macromoléculaire	49
Figure II.3	Chaîne macromoléculaire dans l'espace	49
Figure II.4	Référentiels utilisés	49

Figure II.5	Fonction de distribution Gaussienne radiale	50
Figure II.6	Déformation affine d'une chaîne macromoléculaire	50
Figure II.7	Mécanisme de déformation inter-lamellaire	53
Chapitre III : Comportement en Fluage des polymères thermoplastiques		58
Figure III.1	Allure générale d'une courbe de fluage	59
Figure III.2	Courbe isochrones en fluage avec mise en évidence du comportement viscoélastique non linéaire	61
Figure III.3	Courbe de fluage	63
Figure III.4	Isomérisation configurationnelle Cis- Trans	68
Figure III.5	Variation de E_0 en fonction du temps pour différentes températures pour les polyisobutène	69
Figure III.6	Construction de courbes maîtresses à partir de données précédentes pour une température de référence $T_0 = 25\text{ °C}$ (1994) Oudit	70
Figure III.7	Construction de courbes maîtresses à partir de données précédentes en tenant compte de la variation du facteur de translation en fonction de la température	70
Figure III.8	Solide élastique Modèles rhéologiques	73
Chapitre IV : Etude Expérimentale		73
Figure IV.1	Plaque de polyamide sous sa forme commerciale livrée	79
Figure IV.2	Schéma de la plaque spécifiant les dimensions normalisées des éprouvettes	80
Figure IV.3	Photo de la plaque découpée pour nos éprouvettes	80
Figure IV.4	Allongement en traction	83
Figure IV.5	Les taches disposées sur l'échantillon	85
Figure IV.6	Interprétation schématique de la méthode de Gsell	86
Figure IV.7	Machine de traction INSTRON 6959	92
Figure IV.8	Extensomètre	93
Figure IV.9	Extensomètre par contacte	93
Figure IV.10	Vidéo Extensomètre	93
Chapitre V : Résultats et Interprétations		96

Figure V.1	Modèle de l'éprouvette du matériau utilisé.	79
Figure V.2	Courbe de traction	98
Figure V.3	Courbe de fluage du matériau utilisé.	99
Figure V.1	Courbe de fluage SSM du matériau utilisé	100
Figure V.4a	Ajustement vertical initial	102
Figure V.4b	Verticale extension	102
Figure V.4c	Rééchelonnement de la courbe de fluage	102
Figure V.4d	Horizontal extension	102
Figure V.5	Courbes maîtresses des différents paramètres d'essais SSM ref 2.5 MPa	103
Figure V.6	Courbes maîtresses construites selon les méthodes SSM et TSSP	103
Figure V.7	Facteur de contrainte horizontale	107

Liste des Tableaux

<i>Chapitre I : Généralités sur les polymères</i>		<i>Page</i>
Tableau I.1	Expose la liste des températures de transition vitreuse	27
<i>Chapitre IV : Etude Expérimentale</i>		77
Tableau IV.1	Caractéristique physiques et mécaniques du PA6	79
Tableau IV.2	Programme CNC des éprouvettes	81
<i>Chapitre V : Résultats & Interprétations</i>		96
Tableau V.1	Différents paramètres de test de l'essai de fluage SSM	99

Sommaire	Page
<i>Dédicaces</i>	I
<i>Remerciements</i>	II
<i>Liste des Figures & des Tableaux</i>	1
<i>Sommaire</i>	4
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	
<i>Introduction</i>	14
<i>Chapitre I : Généralités sur les polymères</i>	14
<i>1.1. Les grandes classes de matériaux</i>	15
<i>1.2. Classification comportementale des Matériau</i>	15
<i>1.2 .1. Notion de macromolécule</i>	15
<i>1.3. Classification des polymères</i>	16
<i>1.3.1. Classification des polymères selon l'origine</i>	16
<i>1.3.1.a. Polymères naturels</i>	16
<i>1.3.1.b. Polymères artificiels</i>	16
<i>1.3.1.c. Polymères synthétiques</i>	16
<i>1.3.2. Classification des polymères en fonction de l'architecture</i>	17
<i>1.3.2.a. Polymères non réticulés</i>	17
<i>1.3.2.b. Polymères réticulés</i>	17
<i>1.3.3. Classification en fonction de l'ordre atomique</i>	18
<i>1) Etat cristallin</i>	18
<i>2) Etat amorphe</i>	18
<i>3) Etat semi cristallin</i>	18
<i>1.3.4. Classification selon les propriétés</i>	18
<i>1.3.4. a. Polymères thermoplastiques</i>	18
<i>1.3.4.b. Polymères thermodurcissables</i>	19
<i>1.3.4.c. Elastomères</i>	19
<i>1.4. Masse macromoléculaire</i>	19
<i>1.5. Masse moyenne obtenue par viscosimètre</i>	21
<i>1.6. Structure des Polymères</i>	22
<i>1.6.a. Polymères semi cristallins</i>	22

<i>I.7. Paramètres influençant la cristallinité</i>	23
<i>I.7.1. Structure moléculaire</i>	23
<i>I.7.2. Masse molaire</i>	23
<i>I.7.3. Vitesse de refroidissement</i>	23
<i>I.7.4. Contrainte mécanique</i>	23
<i>I.8. Taux de cristallinité</i>	23
<i>I.9. La température de transition vitreuse</i>	24
<i>I.9.1. Manifestation physiques</i>	26
<i>I.9.2. Le Volume libre</i>	30
<i>I.9.2.a. La variation du volume d'un polymère amorphe en fonction de T</i>	31
<i>I.10. Rappels sur l'isomérisation</i>	32
<i>I.10.1. Isomérisation de position</i>	33
<i>I.10.2. Isomérisation de fonction</i>	33
<i>I.10.3. Isomérisation de configuration</i>	34
<i>I.10.4. Isomérisation cis-trans</i>	35
<i>I.10.5. Isomérisation de conformationnelle</i>	36
<i>I.11. Les thermoplastiques</i>	36
<i>I.12. Caractéristiques générales des matériaux polymères</i>	37
<i>I.12.1. Principes de structure</i>	37
<i>I.12.2. Transition vitreuse</i>	38
<i>I.12.3. Flexibilité des chaînes macromoléculaires</i>	38
<i>I.12.4. Taille des groupes latéraux</i>	39
<i>I.12.5. Polarité des groupes latéraux</i>	40
<i>I.12.6. Masse moléculaire</i>	40
<i>Référence du chapitre I</i>	40
<i>Chapitre II : La déformation et ses mécanismes dans les polymères</i>	43
<i>II.1. Origine thermodynamique de la déformation</i>	43
<i>II.1.1. Effet de la température sur la force de rétraction entropique</i>	45
<i>II.2. Liens entre les grandeurs thermodynamiques et les phénomènes se manifestant à l'échelle atomique durant la déformation</i>	46
<i>II.2 a) Cas des solides à élasticité enthalpique</i>	46

<i>II.2 b) Cas des solides à élasticité entropique (élastomères)</i>	46
<i>II.2 c) Les polymères semi-cristallins</i>	47
<i>II.3 Approche statistique macromoléculaire</i>	47
<i>II.4 Mécanisme de la déformation plastique dans les polymères semi-cristallins</i>	51
<i>II.4.1 Déformation de la phase amorphe</i>	52
<i>II.4.2 Déformation de la phase cristalline</i>	52
<i>II.5 Les facteurs influençant les déformations</i>	53
<i>II.6 Approche énergétique</i>	54
<i>Référence du chapitre II</i>	56
<i>Chapitre III : La déformation et ses mécanismes dans les polymères</i>	58
<i>III. Comportement en Fluage des polymères thermoplastiques</i>	59
<i>III.1. Concepts fondamentaux du fluage</i>	59
<i>III.1.1 Définition</i>	59
<i>III.1.A. Le stade primaire (I)</i>	60
<i>III.1.B. Le stade secondaire (II) où stade de la stabilisation de la déformation.</i>	60
<i>III.1 C. Le stade tertiaire (III)</i>	60
<i>III.2. Comportements Viscoélastiques :</i>	61
<i>III.2.1 Viscoélasticité linéaire et non linéaire.</i>	61
<i>III.3. Comportement non linéaire en fluage sous un chargement constant</i>	63
<i>III. 4. Modèles rhéologiques</i>	72
<i>Référence du chapitre III</i>	73
<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	
<i>Chapitre IV Etude Expérimentale</i>	78
<i>IV : Présentation du matériau étudié et utilisé.</i>	79
<i>IV.1. Le matériau</i>	79
<i>IV.2 Techniques expérimentales utilisées</i>	80
<i>IV.2.1. Présentation schématique des éprouvettes de tractions étudiées</i>	
<i>IV.2.2. Présentation des éprouvettes étudiées</i>	80
<i>IV.3. Conception mécanique des éprouvettes</i>	81
<i>IV.3.1. Usinage :</i>	81
<i>IV.4. Essai mécaniques :(Traction, Fluage et essai SSM)</i>	82

<i>IV.5. Préparation des éprouvettes pour les essais</i>	82
<i>IV.5.a. Essais de traction</i>	82
<i>IV.5.b. Exemple de protocole de déroulement de l'essai de traction</i>	83
<i>Détermination du coefficient de poison</i>	84
<i>Essai de vidéo traction et mesure de la déformation</i>	84
<i>IV.6. Essais de Fluage</i>	86
<i>IV.6.a. Principe de superposition Temps-Température</i>	87
<i>IV.6.a.1 Principe de superposition temps –contrainte</i>	88
<i>IV.6.a.2. Méthode isotherme étagé SIM.</i>	90
<i>IV.6.a.3. Méthode iso-contrainte étagé SSM.</i>	90
<i>IV.7. Equipement utilisé pour l'essai de traction</i>	92
<i>Référence du chapitre IV</i>	94
Chapitre V : Résultats et Interprétations	96
<i>V.1. Modèle d'éprouvette pour essai de traction :</i>	97
<i>V. 1. Condition de pratique de l'essai de traction</i>	97
<i>V.1.a. Essais de fluage :</i>	98
<i>V.1.b. Le test de fluage SSM :</i>	99
<i>V.1.c. Méthode SSM est traitement de données</i>	100
<i>(a) L'ajustement vertical initial</i>	100
<i>(b) le décalage verticales de la courbe</i>	100
<i>(c) La Remise à l'échelle</i>	101
<i>(d) déplacement horizontal</i>	102
<i>V.2. Validation de la procédure SSM pour les échantillons du polyamide épais</i>	103
<i>V.3. Interprétation:</i>	104
<i>Référence du chapitre V</i>	107
Conclusion Générale & Perspectives	109

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les domaines industriels les plus investis durant les vingt dernières années par les industriels du monde est celui de l'industrie des plastiques, des composites et de leurs dérivées. Désormais, les matériaux plastiques et les composites y ont acquis droit de cité. Et, parviennent de plus en plus souvent à se substituer aux métaux.

D'après plusieurs travaux, la substitution entre matériaux ne se fait plus n'importe comment, mais elle suit des méthodes d'évaluation et de choix rigoureux aussi bien en termes fonctionnels qu'industriels et économiques. Autrement dit, même s'il s'agit de minimiser les prix en terme cout, la qualité ne doit pas être oubliée.

Les concepteurs ne disent plus "quel métal utiliser?", mais disent plutôt "quel matériau employer?", une attitude favorisée par la croissante puissance de calcul des ordinateurs ainsi que les développements de la CFAO, qui permettent de confronter un nombre important de solutions. Le jeu des préférences relativement aux performances révèle une suprématie conduite par les concepteurs et les mécaniciens qui privilégient le métal dans plus de 80% des applications. Cette suprématie s'estompe au profit des matériaux, parmi lesquels les polymères, les plastiques et les composites sont prioritaires.

Ce phénomène s'accélère de plus en plus. Et la part des aciers semi-ouvrés, des fontes et des métaux non ferreux dans les industries mécaniques a largement baissé. Au même temps, les plastiques (composites compris) progressent.

Aujourd'hui, plus du dixième de la production mondiale est en plastique et en composites et en complément une grande partie est hybrides « métalloplastiques ». "Mais, à vrai dire, nous ne consommons pas moins de métal.

Un intérêt particulier se voit justifié par les industriels, cet intérêt se précise dans le domaine des thermoplastiques raison des avantages qu'ils apportent en termes performances et

de masse qui sont indéniables par rapport aux métaux. Cependant L'arrivée de résines de nouvelle génération pourrait peut être changé la donne.

Parmi les **thermoplastiques** jusqu'alors employées en plasturgie, sont ceux sans les renforts de fibres on cite : les Peek (polyétheréthercétone), les PET (polyéthylène téréphtalate) et les polyamides. La réaction qui les solidifie n'est pas la même qu'avec les thermodurcissables, car elle ne nécessite pas de mise sous pression

Il n'y a plus cette complexité au niveau de sa conception. Et on ne parle plus de paramètres couplée à une durée de polymérisation. Il suffit d'atteindre la température de fusion, de mettre la pièce en forme et de refroidir instantanément. Les cycles de production sont ainsi raccourcis.

La matrice thermoplastique présente l'avantage d'avoir un comportement déformable à une certaine température, qui permet de lui redonner de la viscosité. Une pièce peut donc être formée une première fois, puis réchauffée à température plus élevée pour être rédéformée. «Cela offre des possibilités de réparation, d'assemblage par soudage. Là où l'assemblage mécanique coupe les fibres, avec les thermoplastiques on peut chauffer deux pièces, les mettre sous pression et générer un niveau d'accroche qui résiste aux efforts.

Cependant, les matériaux composites thermoplastiques ne se substitueront pas totalement aux thermodurcissables, spécialement pour les grandes pièces. Elles ne peuvent pas être réalisées en thermoplastiques pour le moment, en raison des propriétés de résistance mécanique qui n'atteignent pas encore celles supportées par le thermodurcissable. Les thermodurcissables ont beaucoup d'avenir dans plusieurs domaines dont nous pouvons citer l'aéronautique, l'automobile, l'électro-ménagé etc....».

Les importantes implications industrielles des ces matériaux thermoplastiques ce sont imposées par de nombreux travaux scientifiques de recherches qui concernent leurs réponses mécanique, tant à l'état caoutchoutique en dessous de leur température de transition vitreuse, et à l'état de solide rigide.

Notre travail n'est qu'une modeste contribution qui se positionne dans le domaine de la rigidité de l'état de solide, dans lequel on s'est fixé le but d'explorer la viscoélasticité des polymères semi cristallins solides. Il se compose essentiellement de deux grandes parties, une partie bibliographique et une partie expérimentale.

Dans la partie bibliographique on retrouve trois chapitres.

Le premier chapitre qui comprend un rappel sur les polymères, sur leurs structures, leurs classifications et leurs propriétés physiques.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons la nature très variée des divers mécanismes de déformations des polymères. A rappeler que ces mécanismes sont souvent complexes, relativement à l'image de la structure qui les compose. Nous retrouvons aussi dans ce chapitre une étude thermodynamique de l'activation thermique de la limite d'élasticité des polymères ainsi que la nature des différents mécanismes de déformations mis en jeu selon les mobilités moléculaires et les facteurs influant.

Le troisième chapitre servira à préciser la problématique scientifique de notre étude expérimentale et la stratégie adoptée dans celle-ci. Cette partie sera consacrée à une présentation de l'état de l'art du problème de la viscoélasticité, suivant l'ordre chronologique de citations des différentes modèles proposées dans la littérature sur les travaux qui traitent la viscoélasticité des polymères.

La deuxième partie représente l'étude expérimentale qui est divisée en deux essentiels chapitres (chapitre IV et chapitre V).

Le quatrième chapitre prend principalement en charge les principales propriétés du matériau utilisé et les différentes techniques expérimentales nécessaires à l'étude engagée. Il comprend en premier lieu une série d'essais de traction puis ensuite une autre série d'essais de fluage celle-ci faite pour finaliser et enrichir les résultats obtenus.

Le cinquième chapitre est consacré à l'analyse et au dépouillement des résultats expérimentaux obtenus. Dans lequel, nous étudions la prédiction du comportement à long terme qui une approche basée sur le principe de la superposition (Temps - Contrainte) qui est appliquée pour prédire et même prévoir leur comportement.

Enfin ce manuscrit s'achève par une conclusion qui rassemble me vif des principaux résultats et leurs interprétations globales retrouvées le long de ce travail.

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Chapitre I : Généralités sur les polymères

1.2. Les grandes classes de matériaux

Les matériaux peuvent être classés sous trois grandes catégories qui sont, les métaux, les céramiques et les polymères. Ces trois catégories ont des morphologies fondamentalement différentes conduisant à des propriétés physicochimiques et mécaniques complètement distincts. Une quatrième catégorie est composée des matériaux composites et qui est le résultat de la composition d'au moins deux matériaux de catégories différentes [1].

La cohésion (ou la liaison chimique) dans les métaux est due à des liaisons métalliques entre les atomes. Par ailleurs la cohésion dans les céramiques est due à des liaisons ioniques ou covalentes entre les atomes du matériau. Cependant, pour les polymères il existe deux niveaux de cohésion, la cohésion covalente assurant la formation de la macromolécule d'une part, et la cohésion entre les macromolécules qui est une liaison secondaire de faible intensité (liaison de type Van Der Waals, pond d'hydrogène). Cette particularité explique en grande partie les bas niveaux des caractéristiques mécaniques des polymères par rapport aux céramiques et métaux [2].

La liaison covalente est une liaison chimique très forte résultant de la mise en commun d'électrons de valences des atomes entrant dans la liaison. Elle se fait dans des directions fixes de l'espace selon le type d'orbitales électroniques des électrons de valence. Son énergie de liaison est de l'ordre de 70-850kj/mole [3].

Par ailleurs, les liaisons secondaires sont de nature physique et n'impliquent pas directement des électrons de valence. L'origine de ces liaisons est la polarité créée par les liaisons principales covalentes. En effet, les électrons de la liaison covalente ne sont pas attirés de la même façon par les deux noyaux, ceci se manifeste d'autant plus que les deux atomes en liaison possèdent des électronégativités différentes. Donc la liaison secondaire est due à un dipôle électrique qui peut être permanent ou induit, ce qui engendre des forces d'attraction électrostatiques. L'énergie des liaisons secondaires est de l'ordre de 8-31 KJ /mole [3].

La science des matériaux est tout récente, une des premières tâches a été de réaliser une classification.

I.2. Classification comportementale des Matériau

I.2 .1. Notion de macromolécule

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Une macromolécule est une molécule résultant de l'enchaînement de motifs (ou unités) monomère A selon la Figure I.1, la liaison entre les monomères est de type covalente [4].



Figure I.1: Schéma d'un polymère

Ou : A représente une unité monomère.

Pour nommer les polymères, on utilise le préfixe « poly » qui précède le nom des monomères de base. Il existe deux types de polymères à savoir : les homopolymères et les copolymères.

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité structurale de base, comme par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polycarbonate les polyamides Les homopolymères comme illustré sur la figure I.2 peuvent avoir une configuration linéaire ou ramifié. Ceci aura des conséquences importantes sur leurs comportements [5].

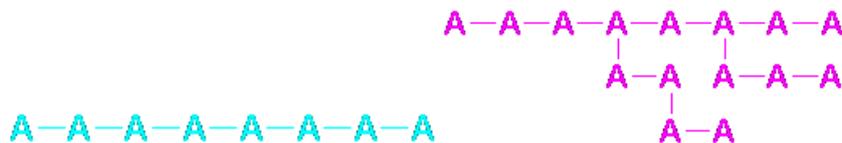


Figure I.2 : Polymère linéaire et polymère ramifié

Les copolymères peuvent avoir plusieurs configurations, à savoir, celle statistique (ou non ordonné et celle alterné ou greffé comme illustré sur la figure I.3

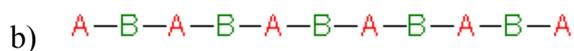
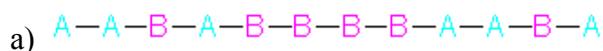




Figure I.3 : Différentes configuration de copolymères :

a) statistique, b) alterné, c) séquencé et d) greffé.

Enfin, il faut signaler que les polymères, qu'ils soient homopolymères ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents [6].

I.3. Classification des polymères

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, selon que l'on adopte un point de vue chimique ou physique [3].

I.3.1. Classification des polymères selon l'origine

On distingue trois grandes catégories différentes de polymères selon leurs origines:

I.3.1.a. Polymères naturels

Ils existent en l'état dans la nature. Comme ils sont très nombreux, il est courant de les subdiviser suivant leur provenance qui est végétale, animale ou minérale (bois, caoutchouc, coton, laine, cuir, soie).

I.3.1.b. Polymères artificiels

Ces polymères sont appelés artificielles (Où régénérés) bien que leurs constituants de base soient d'origine naturelle, ils sont obtenus suite à une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Comme exemple il peut être donné les dérivés cellulosiques, dont la molécule de base est la cellulose.

I.3.1.c. Polymères synthétiques

Dans ce cas les molécules de base ou les monomères sont eux même confectionnés car elles n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures obtenues par synthèse sont souvent semblables aux polymères naturels.

1.3.2. Classification des polymères en fonction de l'architecture

On distingue alors trois types de composés polymériques distincts [6].

1.3.2.a. Polymères non réticulés

Ces polymères sont caractérisés par l'absence de nœud de réticulation entre les macromolécules du polymère. Dans ce cas, la cohésion du polymère est assurée par les liaisons secondaires d'une part Figure I.4, et par l'enchevêtrement ou/et encombrement stérique des radicaux de la chaîne moléculaire d'autre part.

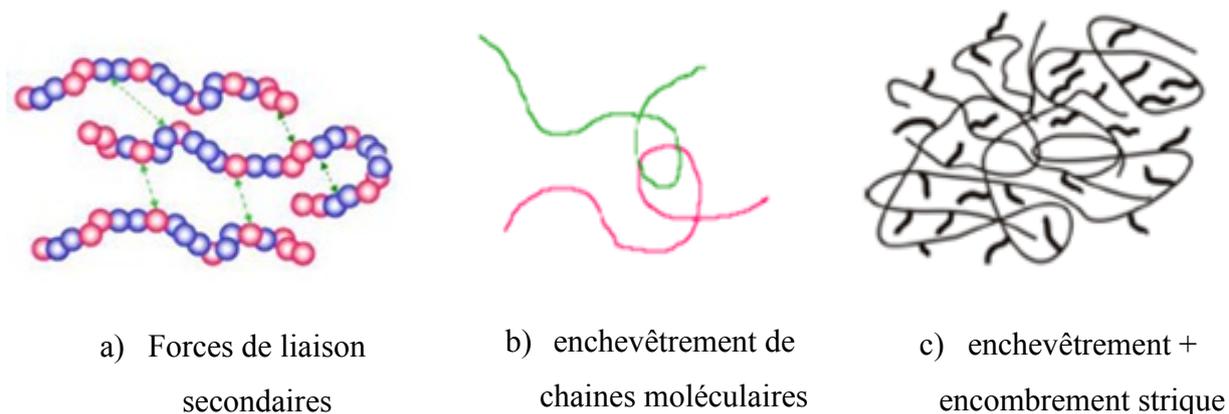


Figure I.4 : Cohésion du polymère.

1.3.2.b. Polymères réticulés

Les polymères réticulés à structure tridimensionnelle, subdivisés en deux catégories :

1. Les thermodurcissables à haut degré de réticulation
2. Les élastomères.

Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Ils sont très employés comme pièces de structure thermostable. On les met en forme lorsqu'ils sont encore à l'état mou. Les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions, empêchant tout ordre d'orientation,

provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points.

Les élastomères possèdent une excellente capacité d'absorption des chocs. Ils sont utilisés dans la fabrication des pneumatiques, des matelas, des semelles de chaussures. Beaucoup de polymères thermoplastiques ont une structure amorphe.

1.3.3. Classification en fonction de l'ordre atomique

En peut diviser les matériaux en deux classes selon leur état.

1) Etat cristallin

Dans les matériaux cristallins les atomes sont disposés régulièrement suivant un réseautridimensionnel.

2) Etat amorphe

Les atomes sont placés de façon irrégulière les uns par rapport aux autres, de telle sorte qu'il est impossible de construire aucun réseau à grande distance, l'état amorphe est caractérisé par l'absence d'une température de solidification, il est alors considéré comme un état liquide visqueux.

3) Etat semi-cristallin

Les matériaux semi-cristallins sont composés d'un mélange de zones amorphes et de zones cristallines, il s'agit donc d'un mélange biphasé.

1.3.4. Classification selon les propriétés [7].

1.3.4.a. Polymères thermoplastiques

Ces polymères sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. La cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires (Van der Waals ou hydrogène). Ils sont sensibles à l'effet de la température et des solvants. Certains de ces polymères sont semi-cristallins. Les polymères sont rigides à basse température et leur rigidité diminue par élévation de la température. Ils acquièrent une grande plasticité à chaud et se

ramollissent si la température est supérieure à la température de transition vitreuse T_g . Cette température est liée directement à la phase amorphe [8]. Exemple PE, PVC, PP.

1.3.4.b. Polymères thermodurcissables

Ces polymères commencent par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible [9].

Exemple : résine phénol / formel : Bakélite.

1.3.4.c. Elastomères

Ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable Figure I.5, car le taux de réticulation est faible. Au delà de leur T_g , les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui peut dépasser 1000%. Les pontages assurent la mémoire de l'état initial [10].

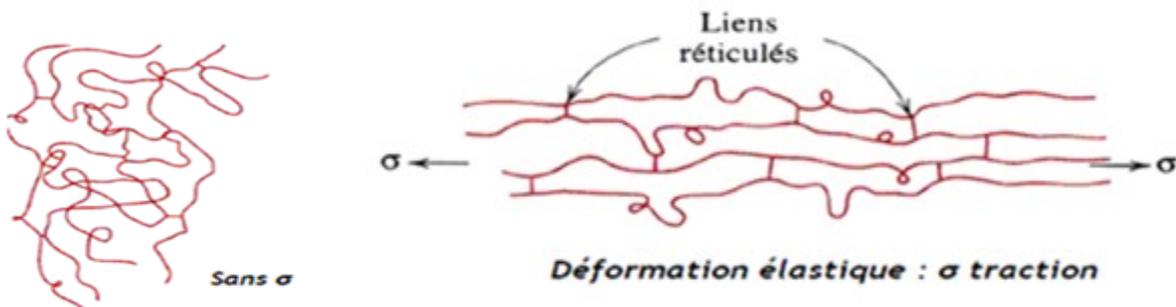


Figure I.5 : structure tridimensionnelle d'un élastomère sous l'effet de l'influence de la déformation.

1.4. Masse macromoléculaire

La masse molaire M d'une macromolécule est égale au produit de la masse molaire M_0 du motif élémentaire par le degré de polymérisation DP :

$$M = M_0 DP \dots\dots\dots (I.1)$$

Où M est la masse molaire d'une chaîne macromoléculaire, M_0 masse molaire d'un motif et DP degré de polymérisation.

La plupart des méthodes de préparation ou de synthèse de polymères sont confrontées au problème lié à la maîtrise exacte du point d'arrêt de la croissance de la réaction de polymérisation. Ceci engendre une certaine dispersion dans la taille des molécules du polymère. Il en résulte que les macromolécules ne sont généralement pas parfaitement iso moléculaires (c.à.d. que toutes les macromolécules ont la même masse). Cette hétérogénéité dans les masses moléculaires est appelée la poly-dispersité. Donc en réalité, il existe toujours un mélange de plusieurs masses moléculaires qui peut varier d'un producteur à un autre. Il convient donc de définir des masses moléculaires moyennes, dont la comparaison permet de mesurer le degré d'hétérogénéité [10]

Il existe essentiellement quatre méthodes de calcul de la masse moyenne comme illustré sur la Figure I.6.

- \overline{M}_n La masse moyenne en nombre,
- \overline{M}_w La masse moyenne en poids,
- \overline{M}_v La masse moyenne en volume,
- \overline{M}_z La masse moyenne d'ordre Z

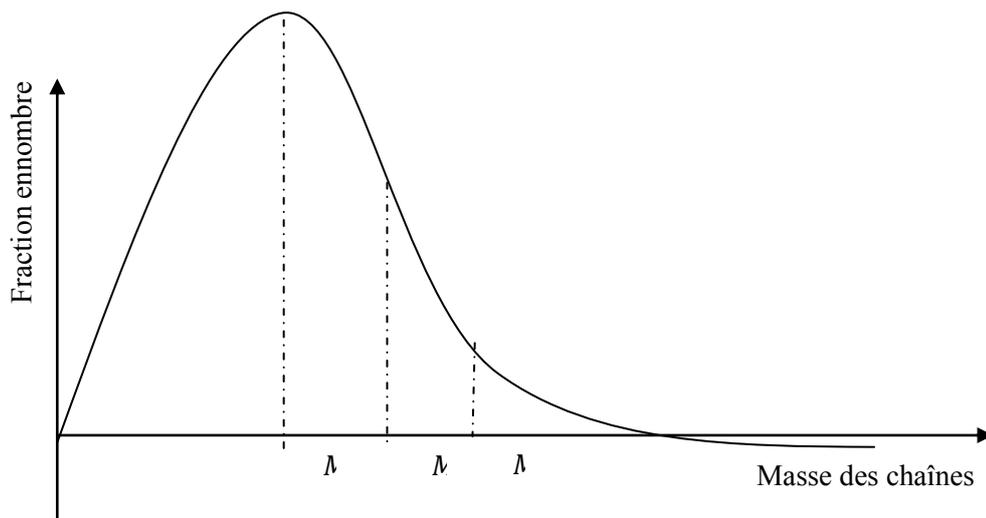


Figure 1.6 : Distribution des masses moléculaires avec les moyennes en nombre M_n , en poids M_w , et en ordre z M_z

I.5. Masse moyenne obtenue par viscosimètre [3].(\bar{M}_v)

Parmi toutes les méthodes d'évaluation de la masse molaire moyenne d'un polymère, la viscosimétrie est la plus répandue et la plus ancienne, elle fut proposée par Hermann Staudinger et Wallace Hume Carothers en 1930. Ceci est dû au fait que cette technique est d'une mise en œuvre relativement simple et qu'elle ne nécessite l'emploi que d'un appareillage peu onéreux.

La viscosimétrie permet d'obtenir des informations quantitatives sur la géométrie des macromolécules, ainsi que sur les interactions entre les chaînes moléculaires du polymère ou sur les interactions entre un polymère et un solvant. Dans le cas des polymères ramifiés, elle permet de caractériser les taux de ramification.

Dans le cas d'un polymère en solution de viscosité totale η , les dimensions des macromolécules sont très grandes devant celles des molécules du solvant ce qui complique considérablement le calcul théorique de la viscosité

Pour cette raison on définit la viscosité spécifique η_{sp} qui ne dépend pas de la taille réelle des particules, mais de la viscosité du solvant pur η_0 :

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \dots\dots\dots (I.2)$$

Indice de viscosité spécifique réduite est : η_{red}

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c = (\eta - \eta_0) / \eta_0 c \dots\dots\dots (I.3)$$

Dans le cas où les polymères sont dissout dans un solvant on introduit une nouvelle grandeur qui est la viscosité intrinsèque $[\eta]$. Cette quantité représente la viscosité spécifique réduite lorsque la dilution des particules dans la solution devient infinie :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \dots\dots\dots (I.4)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \dots\dots\dots (I.5)$$

La détermination de la viscosité intrinsèque s'effectue en mesurant la variation de la viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration, puis en extrapolant à concentration nulle.

La relation la plus utilisée pour la mesure de cette variation est celle de Huggins :

$$\eta_{red} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \dots\dots\dots(I.6)$$

K' : coefficient de Huggins (constante de proportionnalité), $0.3 < K' < 0.5$

I.6. Structure des Polymères

Dans tout matériau on distingue plusieurs états de la matière que l'on classe suivant leur degré d'ordre :

- Etat amorphe, totalement désordonné
- Etat nématique, ou l'ordre existe dans une dimension
- Etat smectique, ou la matière est ordonnée dans un plan
- Etat cristallin, ou la matière est ordonnée dans trois dimensions.

I.6.a. Polymères semi cristallins

Un polymère semi cristallin est constitué de zones amorphes et de zones cristallines (appelées cristallites) en proportions variables. Il arrive que celles-ci forment des arrangements réguliers que l'on peut qualifier de réseau cristallin figure I.7.

Dans le cas des polymères, on ne rencontre que quelques-uns des 14 réseaux Bravais. Les structures les plus courantes sont [11] :

- Triclinique
- Monoclinique
- Orthorhombique
- Quadratique ou tétragonale
- Rhomboédrique ou trigonale

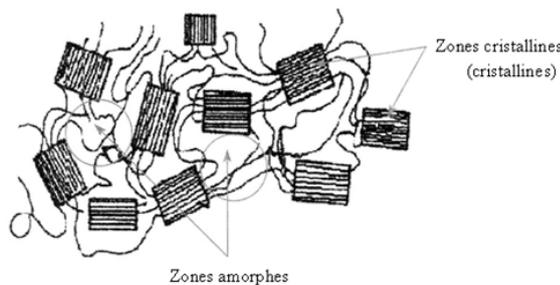


Figure I.7 : polymère semi cristallin aux zones cristallines et amorphes

I.7. Paramètres influençant la cristallinité [8].

Les paramètres les plus marquants sont les suivants :

I.7.1. Structure moléculaire

En général, la capacité de cristalliser est réservée aux polymères formés de chaînes linéaires ayant des groupes latéraux de petite taille. La présence de ramifications gêne un arrangement ordonné et elle diminue donc la cristallinité.

I.7.2. Masse molaire

Un polymère qui à une masse faible se cristallise facilement (petites molécules s'alignent facilement) mieux qu'un polymère de grande masse.

I.7.3. Vitesse de refroidissement

Un refroidissement trop vite pour un polymère, ne laisse pas le temps aux chaînes de se cristalliser, ainsi que la température des moules puisqu'elle est liée à la vitesse de refroidissement.

I.7.4. Contrainte mécanique

Les contraintes peuvent orienter les molécules et augmenter leurs taux de cristallinité.

I.8. Taux de cristallinité

La mise en évidence du caractère cristallin des polymères conduit à définir un taux de cristallinité [12]. Du fait de la grande différence de densité entre les zones cristallines et les zones amorphes, il convient de définir deux taux de cristallinité suivant que l'on considère la fraction en volume χ_v ou la fraction en poids χ_p .

Ces fractions sont définies par la relation suivante :

X_v = volume des domaines cristallins / volume total

X_p = poids des domaines cristallins/ poids total

Masse totale M est égale a la somme de la masse cristalline Mc et de la masse amorphe Ma

$$M = M_c + M_a \dots\dots\dots(I.7)$$

$$M = \rho V \dots\dots\dots(I.8)$$

Ou ρ est la densité volumique

a) Volume : $\rho V = \rho_c V_c + \rho_a V_a \dots\dots\dots(I.9)$

Avec ρ , ρ_c , ρ_a : qui représentent respectivement la masse volumique totale, cristalline, amorphe

Et V, Vc, Va, quireprésentent respectivement le volumique total, cristallin, amorphe

$$V = V_c + V_a \dots\dots\dots(I.10)$$

En combinant les deux équations (I.9), (I.10) on obtient

$$\rho V = \rho_c V_c + \rho_a (V - V_c) \dots\dots\dots(I.11)$$

Et on en déduit la fraction cristalline en volume

$$\chi^v = \frac{V_c}{V} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \dots\dots\dots(I.12)$$

b) La fraction en poids est :

$$\chi^p = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho_c V_c}{\rho V} \dots\dots\dots(I.13)$$

D'où en combinant (I.12), (I.13) On obtient la fraction cristalline en poids :

$$\chi^p = \frac{M_c}{M} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)} \dots\dots\dots(I.14)$$

I.9. La température de transition vitreuse

La transition vitreuse correspond à la transformation graduelle d'un liquide en un matériau caoutchouteux, puis en un solide rigide lors d'un refroidissement. Le solide rigide obtenu conserve une structure moléculaire désordonné propre à l'état liquide. La température

à laquelle le polymère passe d'un état caoutchouteux à un état solide porte le nom de température de transition vitreuse, noté T_g .

Cela résulte d'un amoindrissement des déplacements de grands segments de chaînes moléculaires lorsque la température baisse. Les mêmes phénomènes se produisent exactement en ordre inverse lorsque l'on chauffe un polymère rigide dont la température est inférieure à T_g [8].

La température de transition vitreuse et la température de fusion constituent d'importants paramètres relatifs aux polymères utilisés dans l'industrie. Elles déterminent respectivement les limites supérieure et inférieure de température pour de nombreuses applications, surtout dans le cas des polymères semi cristallins. Il est important de distinguer la température de transition vitreuse de la température de fusion car la T_g n'est pas une sorte de fusion du polymère. Les différences entre les deux phénomènes sont importantes. En effet, la fusion se produit dans les polymères cristallins alors que la T_g se produit dans les matériaux amorphes. L'application d'une rampe de température à un polymère cristallin entraîne une augmentation linéaire de la quantité de chaleur consommée jusqu'au point de fusion [13]. On assiste à un changement de phase à température constante jusqu'à ce que le polymère soit complètement fondu. En effet, toute l'énergie ajoutée à un polymère cristallin à son point de fusion sert pour la fusion et non pas pour augmenter sa température. L'énergie qui intervient lors du changement de phase est appelée entropie molaire de fusion, noté L_f , à déterminer à partir de la température de fusion par la formule suivante [14] :

$$L_f = \frac{T_f \cdot \Delta S_f}{M} \dots\dots\dots (I.15)$$

Avec : ΔS_f , La variation d'entropie molaire lors de la fusion (en J. /mole⁻¹.K⁻¹)

T_f , la température de fusion (en K)

M , la masse molaire (kg.mol⁻¹)

Ce phénomène de la température de transition vitreuse peut être illustré par les variations du volume spécifique en fonction de la température Figure I.8.

Pour un polymère totalement amorphe on voit qu'il y a un changement de pente bien net. Par convention, la température de transition vitreuse correspond à l'intersection des deux pentes.

Le polymère totalement cristallin, on ne remarque aucune variation dans la pente de la courbe jusqu'à la fusion, il n'y a donc pas de température de transition vitreuse T_g . Les polymères partiellement cristallins ont un comportement qui se situe entre deux extrêmes.

La transition vitreuse marque un état figé métastable, qui est en contradiction avec la notion d'équilibre thermodynamique

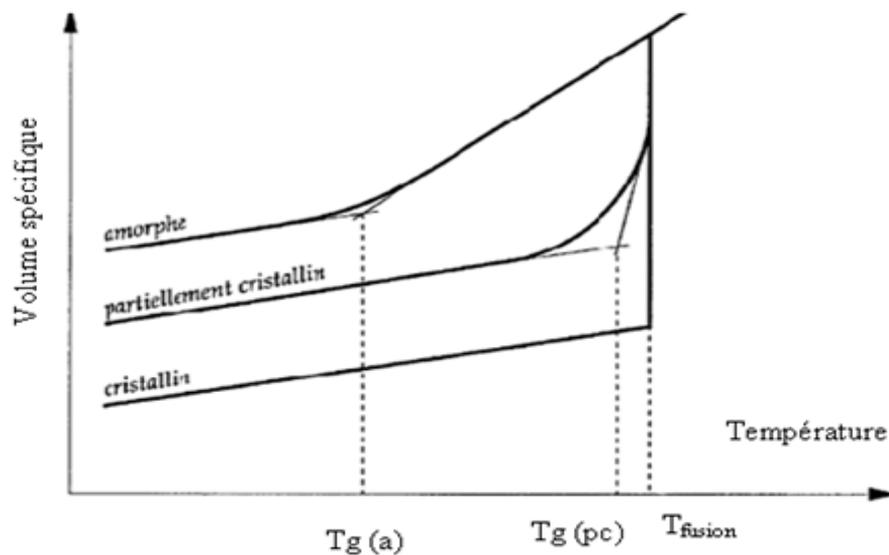


Figure I.8 : La variation du volume spécifique en fonction de la température pour les polymères amorphes, semi-cristallins et cristallins.

I.9.1. Manifestation physiques

Aspect mécanique Pour un polymère amorphe, les variations du module de cisaillement en fonction de la température, on remarque l'apparition d'une zone de transition qui marque le passage de l'état solide à l'état liquide visqueux [7], ces deux états correspondent respectivement au domaine vitreux et au domaine caoutchoutique Figure I.9.

En effet, les courbes 1 et 3 correspondent respectivement aux polymères amorphes et cristallins présentant la même configuration que les courbes équivalentes pour les céramiques. Dans le cas d'un matériau cristallin, il se produit une modification discontinue du volume spécifique à la température de fusion T_f .

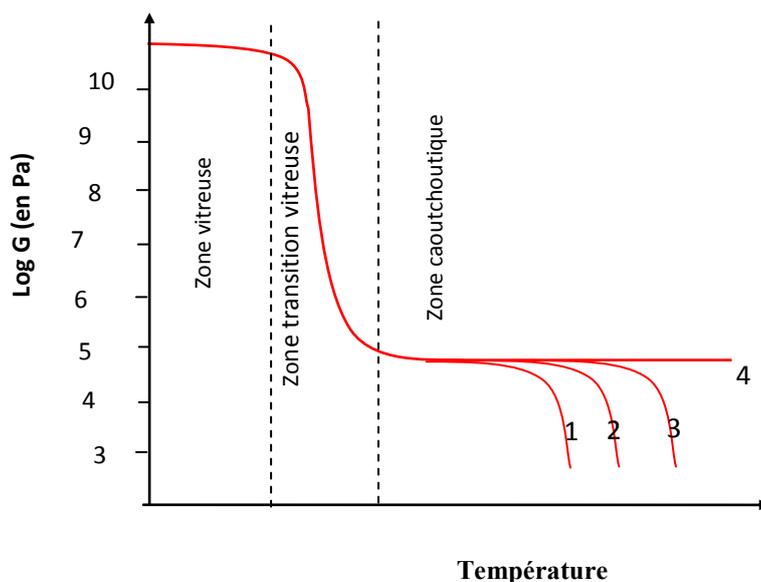


Figure.1 .9 : variation du module d'élasticité en fonction de la température pour un polymère amorphe. [7]

La courbe du matériau entièrement amorphe est continue, mais sa pente affiche une légère diminution ou augmentation à la température de transition vitreuse, T_g . Le polymère semi cristallin (courbe 2) présente une tenue intermédiaire entre ces deux extrêmes, puisque la fusion et la transition vitreuse y sont toutes deux observables. Ces deux températures sont respectivement des propriétés des phases cristallines et amorphes de ce matériau semi cristallin.

Le **tableau I.1** expose la liste des températures de transition vitreuse [15].

Matériau	Température de transition vitreuse (°C)
Polyéthylène (faible densité)	-110
Polytétrafluoroéthylène	-97
Polyéthylène (haute densité)	-90
Polypropylène	-18
Nylon 6.6	57
Polyester (polytéréphtalate d'éthylène)	69

Cette grandeur peut aussi être nommée chaleur latente, en référence à la vision substantialiste de la chaleur. Une fois que le polymère est fondu la température recommence à augmenter, mais plus lentement. Un matériau possède une capacité calorifique que l'on doit appeler capacité thermique, c'est une grandeur permettant de quantifier l'absorption ou la restitution de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation ou la température varie.

La capacité thermique molaire, notée C de formule $C = Mc / 1000$ est rapportée à une mole du corps considéré de masse molaire M et de capacité thermique massique c (valeur rapportée à un Kilogramme du corps considéré). En effet, plus la capacité thermique d'un corps est grande, plus la quantité d'énergie échangée au cours d'une transformation sera importante. Ce phénomène s'accompagne d'une variation de température de ce corps.

Un polymère fondu possède donc une capacité calorifique supérieure au polymère solide cristallin, donc il absorbe plus d'énergie et la température augmente plus doucement. Il se produit deux phénomènes distincts lorsqu'un polymère cristallin fond: il absorbe une certaine quantité de chaleur, la chaleur latente de fusion, et il subit un changement dans sa capacité calorifique. Tout changement provoqué par la chaleur, que ce soit la fusion ou la solidification, l'ébullition ou la condensation, qui induit un changement de capacité calorifique avec l'implication d'une chaleur latente, est appelée une transition du premier ordre.

Dans le cas de la transition vitreuse, un autre phénomène se produit. Lorsque le matériau est chauffé, sa température augmente naturellement à une vitesse déterminée par la capacité calorifique du polymère comme défini précédemment. Seulement la température n'arrête pas d'augmenter. Il n'y a pas de chaleur latente de transition vitreuse. Cependant, la température n'augmente pas à la même vitesse au-dessous et au-dessus de T_g . Le polymère subit un accroissement de sa capacité calorifique quand il subit la transition vitreuse. Comme la transition vitreuse implique un changement de capacité calorifique, mais pas de chaleur latente, cette transition est appelée transition du second ordre. Il est important de distinguer les transitions du premier ordre des autres transitions existantes. La fusion par exemple permet de passer d'un état solide à un état liquide (tous les deux thermo dynamiquement stables) lors d'une élévation de température du matériau. D'autre part, les transitions du second ordre se produisent dans un état hors équilibre. La courbe de gauche est relative au comportement d'un polymère 100% cristallin. On observe la discontinuité de la courbe qui

correspond à la température de fusion. L'énergie fournie correspond à la chaleur latente de fusion.

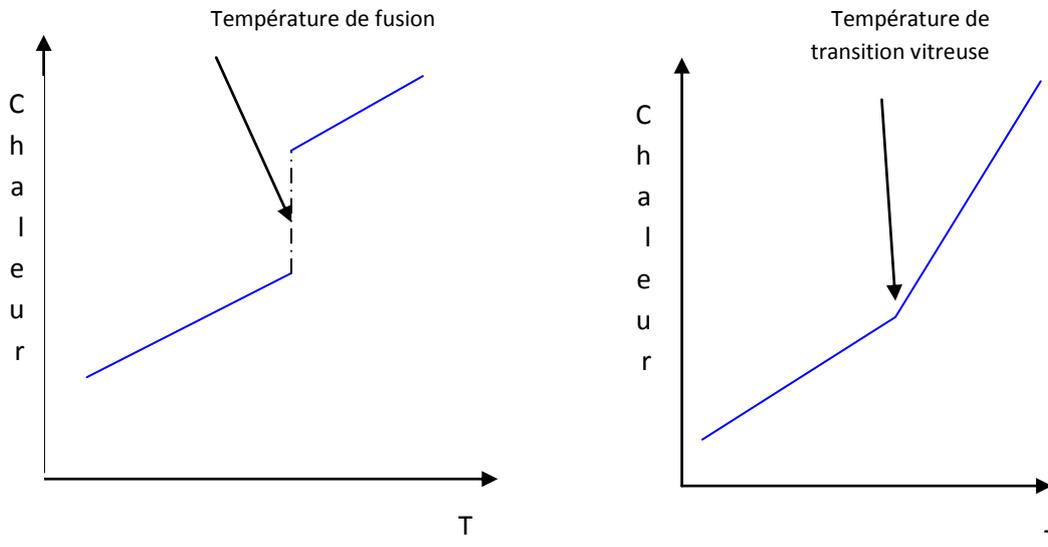


Figure I.10 chaleur fournie au matériau en fonction de la température pour un polymère cristallin et polymère amorphe [2].

La pente de la courbe est plus forte après la discontinuité. Cette pente représente la capacité calorifique du matériau, donc l'augmentation de la pente correspond à l'accroissement de la capacité calorifique au-dessus du point de fusion. Et sur la courbe de droite, dans le cas d'un polymère majoritairement amorphe, la discontinuité est absente, on observe une augmentation de la pente, ce qui correspond à un accroissement de la capacité calorifique.

Ainsi, il n'y a pas de chaleur latente associée à la transition vitreuse. Ce qui nous montre la différence entre une transition du premier ordre comme la fusion et une transition du second ordre comme la transition vitreuse.

La température de transition vitreuse peut également déterminer la température maximale en service des matériaux amorphes vitreux et semi cristallin.

De plus T_f et T_g ont une incidence sur le choix des procédés servant à la fabrication et au traitement des polymères et des composites à matrice polymère. Ces questions seront traitées dans les prochaines parties de ce rapport. Les températures de fusion et de transition vitreuse d'un polymère sont déterminées à partir d'une courbe du volume spécifique en fonction de la température. La figure suivante en donne l'exemple.

I.9.2. Le Volume libre

Une approche classique de la transition vitreuse est le volume libre. Selon cette théorie, la cinétique du réarrangement des unités structurales dans la phase liquide, est conditionnée, au niveau microscopique, par la présence de places vacantes de taille suffisante [16].

Malgré le fait que les polymères soient plus denses que leurs homologues simples, une partie du volume apparent qu'ils remplissent n'est pas occupé. Ce volume inoccupé est appelé volume libre, il résulte de l'impossibilité des groupements moléculaires de se positionner en fonction de l'espace offert [17]. Il doit être ainsi quelle que soit la température du système et en particulier à 0°K. On peut donc écrire à cette température :

$$V_{T_0} = V_0 + V_{l_0} \quad (I.15)$$

V_{T_0} : Le volume apparent à 0°K.

V_0 : Le volume occupé à 0°K.

V_{l_0} : Le volume libre à 0°K.

Lorsque la température s'élève (à partir de 0°K), il se produit une dilatation du

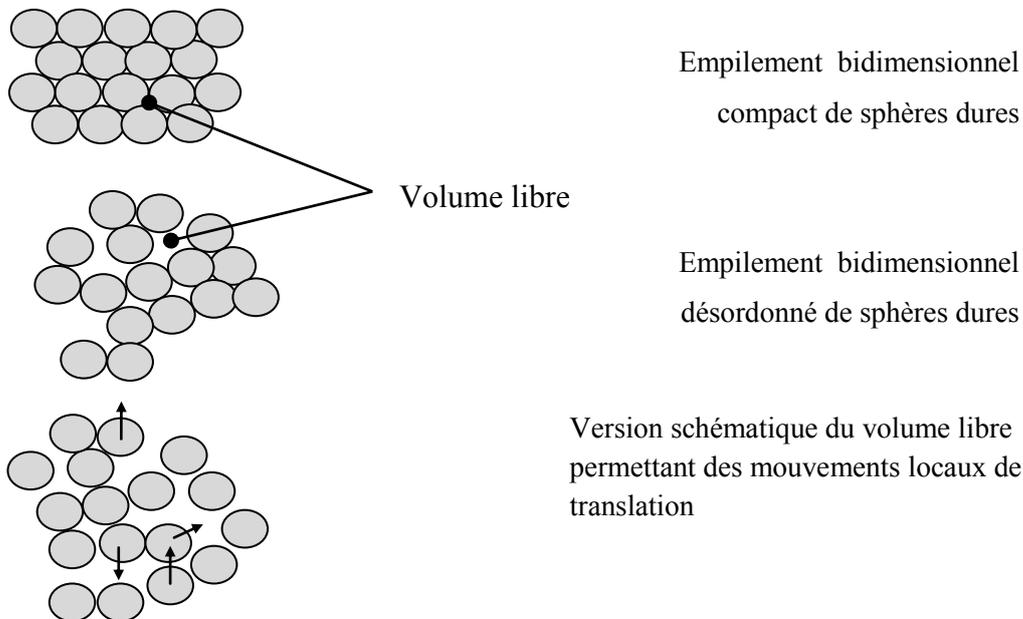


Figure I.11 : Représentation schématique du volume libre.

polymère due à l'énergie thermique :

$$V_T = V_0 + V_{l_0} + \left(\frac{dV}{dT}\right)_{VIT} \cdot T \dots \dots \dots (I.16)$$

$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{VIT}$: étant le coefficient d'expansion volumique de l'état vitreux. La dilation a pour origine la vibration des macromolécules. Lorsque la température est inférieure à T_g , le système est dans l'état vitreux. Dans ce modèle, il possède une fraction de volume libre constante pour tous les polymères [18].

I.9.2.a. La variation du volume d'un polymère amorphe en fonction de T (figure I.12)

On considère ici une T_g transition entre un état vitreux et un état liquide (M masse molaire moyenne). La différence des valeurs expérimentales de $V(T)$ extrapolées à 0 K correspond au volume libre incompressible soit :

$$V_{l_0} = V_{T_0,VIT} + V_{T_0,liq} \dots \dots \dots (I.16)$$

A la température de transition vitreuse T_g , le volume libre suffisant pour permettre le mouvement des chaînes sous l'effet d'une contrainte et volume total peut, à cette température, être exprimé par :

$$V_{T_g} = V_0 + V_{l_0} + \left(\frac{dV}{dT}\right)_{VIT} \cdot T_g \quad (I.17)$$

Au dessus de la température de transition vitreuse ($T > T_g$), le coefficient d'expansion

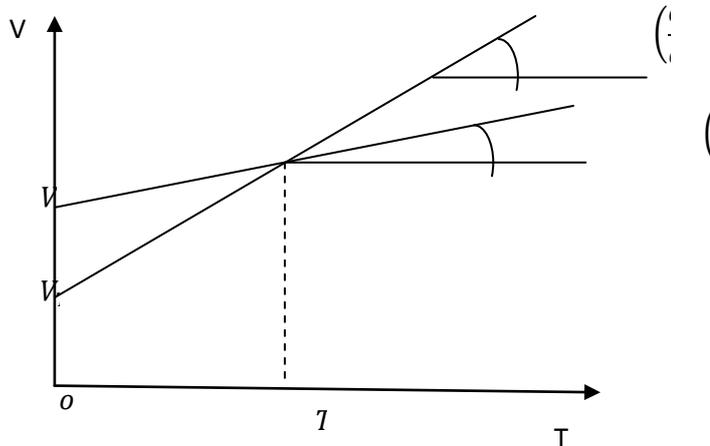


Figure I.12 : variation du volume en fonction de la température.

volumique du polymère n'est plus celui de l'état liquide (ou caoutchoutique selon la masse molaire),

On a alors :

$$V_T = V_{T_g} + \left(\frac{dV}{dT}\right)_{liq} \cdot (T - T_g) \quad (I.18)$$

Et selon la théorie du volume libre, à la température de transition vitreuse, tous les polymères ont sensiblement la même fraction de volume libre f_{T_g}

$$f_{T_g} = -\frac{[V_{l_0} + \left(\frac{dV}{dT}\right)_{VIT} \cdot T_g]}{V_{T_g}} - 0.025 \dots\dots\dots(I.19)$$

On note α le coefficient d'expansion volumique :

$$\alpha = \frac{1}{V_{T_g}} \left(\frac{dV}{dT}\right) \dots\dots\dots(I.20)$$

Cette valeur de f_{T_g} est tirée de mesures effectuées sur un ensemble de polymères de nature et de masses molaires différentes, est une constante quasi universelle. Au-dessus de T_g , selon quelques approximation on montre que la fraction volume libre f_T est égale à :

$$f_T = f_{T_g} + (\alpha_{liq} - \alpha_{VIT}) \cdot (T - T_g) \dots\dots\dots(I.21)$$

$$f_T = f_{T_g} + \Delta\alpha \cdot (T - T_g) \dots\dots\dots(I.22)$$

Il existe donc un excès de volume libre par rapport au volume incompressible qui permet un mouvement des chaînes, d'autant plus aisé que le volume libre est grand. La différence des coefficients d'expansion volumique dans l'état liquide et dans l'état vitreux est, pour tous les polymères proches de $\Delta\alpha = \alpha_{lig} - \alpha_{VIT} = 5 \cdot 10^{-4} K^{-1}$

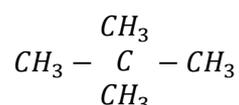
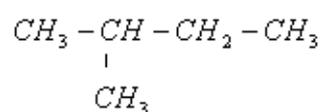
I.10. Rappels sur l'isomérisie [3]

On dit que deux molécules sont isomères lorsqu'ayant la même conception elles ont des propriétés différentes. D'une manière générale, cette différence de propriétés est due aux agencements différents des atomes. En chimie macromoléculaire l'isomérisie peut se classer de la manière suivante :

- Isomérisation de position,
- Isomérisation de fonction,
- Isomérisation de conformation,
- Isomérisation de configuration.

I.10.1. Isomérisation de position

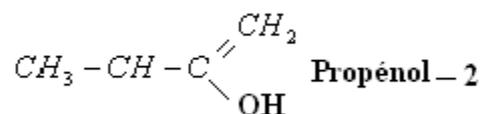
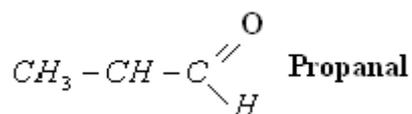
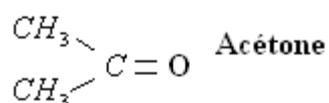
Ce phénomène peut être résumé avec l'exemple du C_5H_{12} . Il peut donner les molécules suivantes.



Ces trois molécules, bien que de composition identique, ont des propriétés très différentes.

I.10.2. Isomérisation de fonction

De même, ces trois molécules ont la même composition C_3H_6O :



1.10.3. Isomérisie de configuration

C'est le passage d'une configuration a une autre nécessite la rupture de liaison covalente. La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques, il s'agit de molécules de même formule chimique dont l'arrangement des radicaux monovalents R le long du squelette de la molécule est différent d'une chaîne à l'autre.

En prenons le cas de l'éthylène et du PE sur lequel on a greffé un radical R à la place d'un atome d'hydrogène. R peut être un atome de Cl, F ou un groupe CH₃ ou C₆H₅.

Le groupement R rend le monomère asymétrique, Il y a plusieurs façons de le lier sur le Squelette de la chaîne – [CH₂-CH₂-] n

Les radicaux R sont tous du même côté du plan : on a un polymère linéaire isotactique.

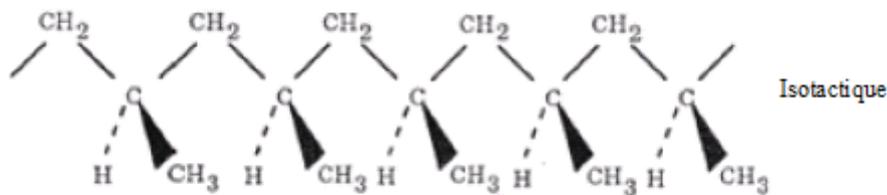


Figure I.13 : Stéréo-isomères du polypropylène (Kosher, E 2002)

Les radicaux R sont situés alternativement de part et d'autre du plan :

Le polymère est linéaire syndiotactique.

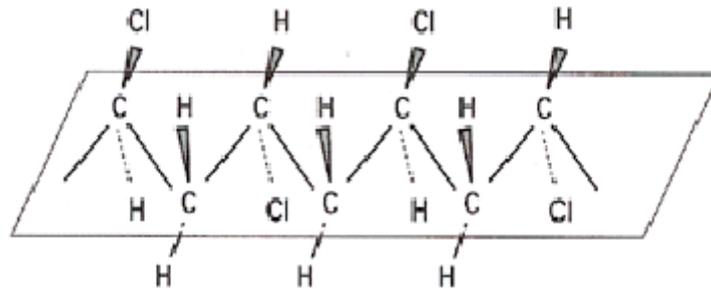


Figure I.14 : Stéréo isomères du PVC Syndiotactique.

Les radicaux R sont fixés au hasard, de façon aléatoire : le polymère est linéaire atactique la perfection de la stéréorégularité des polymères synthétiques n'existe pas, on observe Seulement une tendance plus ou moins grande à un type de régularité stérique. Conséquences sur les propriétés des polymères :

- L'encombrement des groupes R gouverne la mobilité des chaînes moléculaires, son influence est importante sur les propriétés Thermomécaniques.
- Les molécules régulières peuvent se ranger côte à côte pour former des structures cristallines : augmentation de Tf
- Les molécules atactiques donnent des matériaux amorphes et peu denses

1.10.4 Isomérisie cis-trans

Certaines polymérisations, comme celle des diènes conjugués, [Le butadiène -1,4 – $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - en particulier] peuvent donner lieu au maintien de doubles liaisons dans le squelette macromoléculaire Polybutadiène polymérisé en 1-4 – $(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$

La rigidité des groupements éthyléniques – $\text{CH}=\text{CH}$ - fixe l'orientation relative de leurs deux substituants macromoléculaires qui peuvent être :

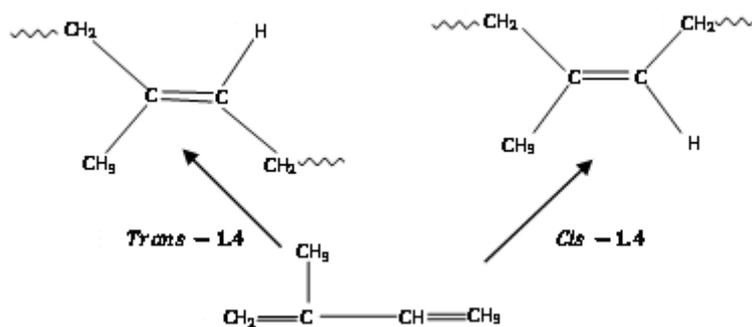


Figure I.15 : Isomérisie configurationnelle Cis-Trans

Lorsqu'il y a répétition régulière de l'un ou de l'autre type de structure, il y a régularité Configurationnelle, donc polymère stéréorégulier. Un changement de configuration nécessite la rupture de deux liaisons covalentes et l'on peut admettre que la structure configurationnelle d'une macromolécule ne peut changer sans qu'il y ait destruction du squelette macromoléculaire.

1.10.5. Isomérisation conformationnelle

Le squelette des chaînes macromoléculaires possède un grand nombre de liaisons σ (liaisons simples). Ces liaisons permettant la rotation des groupements moléculaires. Une même macromolécule peut donc prendre différentes architectures. Le terme conformationnel est employé pour désigner tous les arrangements spatiaux causés par la seule rotation autour de la liaison σ .

1.11. Les thermoplastiques

La plupart des polymères utilisés pour l'emballage alimentaire et l'industrielles sont des matériaux thermoplastiques constitués des chaînes linéaires qui peuvent avoir des ramifications plus ou moins longues. Cette famille de polymères thermoplastiques regroupe les polyamides polyoléfiniques, le polystyrène, les polyamides et les polymères acryliques et vinyliques. Dans cette thèse, nous ne présentons que les polyamides.

Le polymère est dit amorphe si le désordre est complet. Les chaînes sont enchevêtrées sous forme de pelotes statistiques. En dépit de cette absence d'ordre à l'échelle moléculaire, et si l'on occulte les éventuels effets d'orientation consécutifs à la mise en forme, les polymères amorphes à l'état solide sont macroscopiquement isotropes et homogènes.

Lorsque le désordre n'est que partiel, une partie des macromolécules s'arrange sous forme de phases cristallines dispersées dans une matrice amorphe et le polymère est dit semi cristallin.

Le comportement mécanique observé macroscopiquement du polymère dépend alors des propriétés propres à chacune des phases et du couplage mécanique entre elles.

Plusieurs formes cristallines existent selon la taille des zones ordonnées [3] (Figure 3) :

- quelques angströms : la structure cristalline résulte de la conformation de la chaîne. Les chaînes s'assemblent entre elles sous forme de faisceaux.
- 100 à 300 angströms : existence de lamelles cristallines de faible épaisseur, alternées avec la phase amorphe résiduelle.
- de quelques micromètres à quelques millimètres : organisation à grande distance des lamelles pour donner des morphologies du type sphérolite

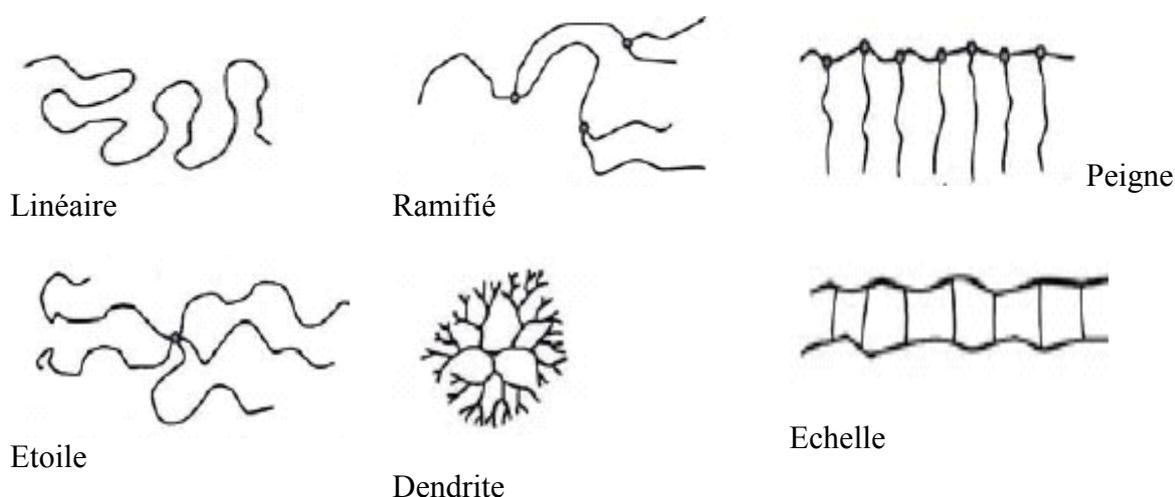
Dans un polymère semi-cristallin, la phase amorphe est, selon la température, à l'état vitreux ou à l'état caoutchoutique. Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est identifié par la température de transition vitreuse, notée T_g . A la température ambiante, les polyoléfines sont au dessus de leur T_g , donc à l'état caoutchoutique. Cet état est caractérisé par une grande mobilité des chaînes macromoléculaires. La température de fusion, notée T_f , correspond à la fusion des cristallites (phase ordonnée). Elle correspond à la température de mise en œuvre du polymère.

Caractéristiques générales des matériaux polymères

1.1 Principes de structure

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Celles-ci sont constituées d'une chaîne principale, appelée également squelette, sur laquelle des atomes de natures chimiques différentes ou des molécules peuvent se substituer latéralement. Ces groupes d'atomes sont appelés substituants. Ils peuvent soit stabiliser et rigidifier ou au contraire affaiblir la macromolécule.

Les polymères peuvent être obtenus à partir d'un seul et même type de monomères. Ils peuvent aussi être synthétisés à partir de monomères de natures différentes ou par réaction entre des oligomères ou des macromolécules. On obtient par assemblage des unités constitutives, des structures linéaires, ramifiées ou réticulées (Figure I- 16).



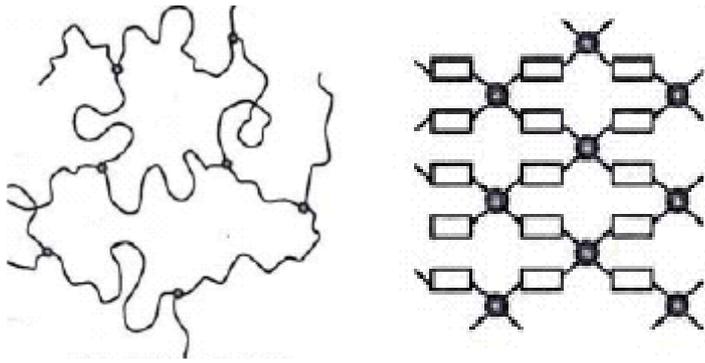


Figure I.16 : Principaux type d'architecture moléculaire
Tortignon et Al 1996

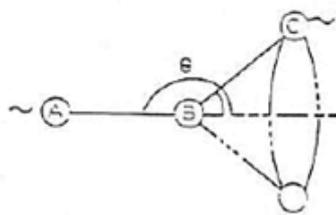
Réseau élastomère

Réseau thermodurcissable

Les liaisons primaires (covalentes) sont de nature chimique. Elles assurent un lien fortement énergétique entre les unités monomères (40-800 kJ/mol). Les liaisons secondaires assurent la cohésion entre macromolécules par l'intermédiaire de forces de cohésion physiques. L'énergie de liaison est approximativement de 2 à 20 kJ/mol (Ehrenstein et Montagne, 2000).

1.11.2 Transition vitreuse

La transition vitreuse est directement liée à la mobilité de groupes ou de séquences au sein de la molécule et de mouvement de reptation des chaînes de polymères. A basse température, les molécules ont une mobilité minimale. Lorsque la température est plus élevée, elles reçoivent un apport d'énergie thermique et vont devenir plus mobiles, c'est l'agitation thermique. Cette mobilité nécessite des espaces libres supplémentaires, ce qui provoque une dilatation des corps. La température de transition vitreuse est souvent notée T_g .



Les atomes A et B étant fixes l'atome C peut tourner sur la base d'un cône de demi-angle au sommet $\tau - \theta$

θ : étant l'angle de valence



Figure I.17 : Rotations possibles de deux Atomes de Carbone C autour d'une liaison covalente

L'acte élémentaire de tout mouvement au sein d'une macromolécule se traduit par une rotation autour d'une liaison simple (Figure I.17), les liaisons multiples et les noyaux aromatiques étant rigides. Cette rotation conserve l'angle de valence. La rotation des atomes est favorisée par une élévation de température et est défavorisée par la rigidité du squelette. Les mouvements liés à la transition vitreuse sont des mouvements coopératifs, ils impliquent entre 20 et 60 mères (Kausch *et al.*, 2001).

A des températures inférieures à T_g , plusieurs transitions secondaires peuvent apparaître. Ces transitions sont associées à des mouvements plus localisés, soit de la chaîne principale (impliquant un nombre restreint de liaisons), soit de groupes latéraux. La transition vitreuse est souvent notée a. Dans ce cas, les transitions secondaires sont appelées b, g, d... en fonction de l'ordre de leur apparition lors d'un refroidissement.

De nombreux paramètres affectent la valeur de la température de transition vitreuse.

Toutefois, il est admis que les paramètres ayant la plus grande influence sont liés à la flexibilité des chaînes macromoléculaires, à la taille et à la polarité des groupes latéraux ainsi qu'à la masse moléculaire.

I.11.3. Flexibilité des chaînes macromoléculaires

Elle est déterminée par la rotation autour d'une liaison simple au niveau du squelette principal et elle dépend de la nature des groupements atomiques qui constituent son squelette. Lorsque la flexibilité des chaînes diminue, la température de transition vitreuse augmente.

I.11.4. Taille des groupes latéraux

On admet classiquement que plus la taille des groupes latéraux est grande, plus la température de transition vitreuse est élevée. Cette règle est néanmoins valable que lorsque les groupes latéraux sont rigides. En effet, pour des groupes flexibles, la mobilité des séquences latérales apporte un supplément de volume libre d'autant plus important que la séquence est plus longue. Ce phénomène s'appelle plastification interne. Dans ce cas T_g diminue avec l'augmentation de taille des groupes latéraux.

1.11.5. Polarité des groupes latéraux

Plus la polarité des groupes latéraux est grande, plus la température de transition vitreuse est élevée. En effet, il existe un lien fort entre l'énergie de cohésion et T_g . Il a été observé des fortes températures de transition vitreuse dans des polymères où des interactions spécifiques, comme les ponts hydrogènes, jouent un rôle important.

1.11.6. Masse moléculaire

En 1950, Fox et Flory ont observé que la température de transition vitreuse augmente avec la masse moléculaire moyenne. Le phénomène est lié à la concentration en bouts de chaînes. En effet, plus le nombre de bouts de chaînes est grand (faible masse moléculaire), plus le volume libre est important, plus T_g est basse.

Il est également intéressant de remarquer que lorsque deux polymères différents sont mélangés, les propriétés du mélange ne sont pas identiques à celles des matières de départ. Elles sont soit intermédiaires, soit réduites ou encore améliorées par rapport aux propriétés de chacun des polymères d'origine (Ehrenstein et Montagne, 2000).

Référence :

[1] : Mercier, J. P., Zambelli, G., & Kurz, W. (1999). Introduction à la science des matériaux (Vol. 1). PPUR presses polytechniques.

[2] : Etienne, S., & David, L. (2012). Introduction à la physique des polymères. 2^{ème} édition Dunod.

[3] : Oudet, C. (1993). Polymères: structure et propriétés, introduction. Masson.

[4]: Teraoka, I. (2002). Frontmatter and Index (pp. i-xv). John Wiley & Sons, Inc.

[5] :S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, (2005).

[6] : Chassanieux, C., Lefebvre, H., & Pascual, S. (2008). L'indispensable en Polymères. Editions Bréal.

- [7] : Kausch, H. H. (2001). Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques (Vol. 14). PPUR presses polytechniques.
- [8] : Combette, P., & Ernoult, I. (2005). Physique des polymères: Propriétés mécaniques. Presses inter Polytechnique.
- [9] : Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry.
- [10] : Verdu, J. (1993). Structures macromoléculaires tridimensionnelles. Ed. Techniques Ingénieur.
- [11] : Agassant, J. F., & Haudin, J. M. (2012). Mise en forme des polymères thermoplastiques. Matières plastiques, Propriétés, mise en forme et applications industrielles des matériaux polymères, Pages-53.
- [12] : Rault, J. (2002). Les polymères solides. CEPADUES-EDITIONS, France.
- [13] : Kovacs, A. J. (1964). Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique. In Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung (pp. 394-507). Springer Berlin Heidelberg.
- [14]: Lauritzen Jr, J. I., & Hoffman, J. D. (1959). Formation of polymer crystals with folded chains from dilute solution. The Journal of Chemical Physics, 31(6), 1680-1681.
- [15] : Jammet, J. C. (1998). Thermoformage. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, (AM3660), AM3660-1.
- [16]: Eyring, H. (1936). Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. The Journal of chemical physics, 4(4), 283-291.
- [17] : Bacharan, C. (1999). Étude de la relaxation structurale du poly (éthylène Terephtalate) par analyse enthalpique différentielle et courants thermostimulés. Thèse de doctorat.
- [18]: Cohen, M. H., & Turnbull, D. (1959). Molecular transport in liquids and glasses. The Journal of Chemical Physics, 31(5), 1164-1169.

**Chapitre II : *La déformation et ses mécanismes dans
les polymères***

Chapitre II : La déformation et ses mécanismes dans les polymères

II.1 Origine thermodynamique de la déformation [19]

Un corps soumis à une sollicitation mécanique subit une déformation, cela entraîne un déplacement des atomes hors de leur position d'équilibre, à cet instant apparaissent alors des forces de rappel élastique (force rétraction) qui s'opposent à la déformation. Pour distinguer les différents phénomènes lors de la déformation élastique, il est utile de prendre en considération les paramètres thermodynamiques mis à jeu telles que l'énergie interne et l'entropie, permettant d'expliquer ce comportement particulier des polymères

Soit un solide incompressible de longueur l (et de section A) soumis à une force f de traction uni-axiale, le solide subira un accroissement de sa longueur sous l'action de f .

Notant sa déformation élémentaire par, ce processus peut être interprété à travers la première et la deuxième loi de la thermodynamique. En effet, cette déformation issue de l'application de la force entrainera une variation de l'énergie interne, ce qui permet d'écrire [20] :

$$dU = dq + dW \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où dq :est La quantité de la chaleur absorbée par le système pendant la déformation.

dW : Représente le travail effectué par le système.

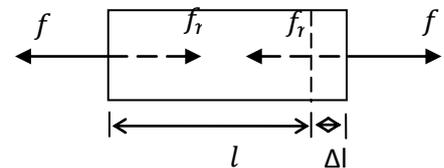


Figure II.1 éprouvette déformée

Par la supposition que ce processus est réversible, et selon la deuxième loi de la thermodynamique, la chaleur échangée par le système dq est reliée à la variation d'entropie par la relation suivante : $dq = TdS \dots\dots\dots(\text{II.2})$

Le travail dW fourni au système par la force f peut être décomposé en deux composantes, le travail effectué par les forces de rétraction élastique internes f_r , et le travail de la pression hydrostatique P .

$$dW = f_r dl - PdV \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

L'injection de l'expression de la quantité de chaleur et du travail dans l'équation II.1 de la variation de l'énergie interne au cours de la déformation réversible devient :

$$dU = TdS + f_r dl - pdV \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Par ailleurs, l'énergie libre de Helmholtz est donnée par la relation suivante [3] :

$$F = U - TS \dots\dots\dots(\text{II.5a})$$

Après sa différentiation, elle devient : $dF = dU - TdS - SdT \dots(\text{II.5b})$

En portant (II.4) dans (II.5b), vient,

$$dF = -SdT - PdV + f_r dl \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Cette dernière expression exprime l'énergie libre du système en fonction de S, T, P, V, f_r et l. Maintenant en supposant que la déformation élastique s'effectue à température et à volume constants, l'expression (II.6) prend la forme suivante :

$$f_r dl = dF \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Ce qui revient à écrire : $f_r = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \dots\dots\dots(\text{II.8})$

En prenant en considération (2.5), V et T étant constants, on a :

$$f_r = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,V} \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

Laquelle, peut être réécrite sous forme : $f_r = f_{r,i} + f_{r,e} \dots\dots\dots(\text{II.10})$

Il en résulte que la force de rétraction élastique du polymère, à température et à volume constants, est égale à la variation de l'énergie libre du système par unité de l'extension du matériau selon l'équation 2.8. Aussi, La force de rétraction élastique peut être interprétée par deux contributions de nature différentes, d'une part une force de rétraction enthalpique $f_{r,i}$, et d'autre part une force de rétraction entropique $f_{r,e}$

Cela revient à dire que l'énergie mécanique apportée au système par une force externe, peut être stockée sous forme d'une augmentation de l'énergie interne par la variation des distances interatomiques ou des angles de valence, ou sous forme d'une diminution de l'entropie du système qui va de pair avec une augmentation de l'ordre de la disposition des macromolécules.

Il est à noter par ailleurs que réellement et pour tous les matériaux à l'exception des élastomères parfaits, le volume d'un matériau augmente légèrement lorsqu'il est soumis à une extension, mais comme cette variation de volume est très petite, l'expression (II.9) reste valable en première approximation pour tous les matériaux et spécialement pour tous les polymères [20].

II.1.1. Effet de la température sur la force de rétraction entropique :

Compte tenu de l'équation (II.6), et sous l'hypothèse d'une déformation s'opérant à volume constant, l'équation (II.6) devient : $dF = f_r dl - SdT$(II.12)

Comme F est fonction à deux variables T et l , sa différentiation s'écrit,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T dl + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l dT$$
.....(II.13)

Par identification des équations (II.12) et (II.13), il vient :

$$f_r = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \text{ et } -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l$$
.....(II.14)

D'autre part, car l'énergie libre F est une fonction d'état avec comme variables T et l, elle doit vérifier la condition d'une fonction différentielle total exacte, ce qui permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T\right)_l$$
.....(II.15)

En faisant considérant l'équation (2.6) on obtient :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial f_r}{\partial T}\right)_{V,l}$$
.....(II.16)

On obtient finalement pour l'expression de f_r la relation suivante :

$$f_r = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{l,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial f_r}{\partial T}\right)_{l,V}$$
(II.17)

Cette relation illustre que la force de rétraction interne est fonction de la température d'une part, d'autre part, la force de rétraction est la cause de deux contributions à savoir la variation de l'énergie interne et la variation de l'entropie du matériau.

En effet, cette analyse thermodynamique de la déformation élastique nous conduit à considérer les deux cas limites du comportement d'un matériau : le cristal idéal et l'élastomère parfait.

Pour le premier cas, parce que suite à une déformation élastique, l'ordre dans la disposition des atomes est quasiment maintenu, donc l'entropie du matériau ne change pas, la conséquence est que la force de rétraction demeure quasi-constante par rapport à une variation de la température. La force de rétraction a ainsi une origine énergétique ou enthalpique. Pour le cas d'un élastomère, la force de rétraction augmente proportionnellement à la température absolue T , car elle est d'origine quasi-exclusivement entropique lié à la structure et à la disposition des macromolécules comme il sera illustré dans ce qui va suivre (paragraphe II.22).

II.2 Liens entre les grandeurs thermodynamiques et les phénomènes se manifestant à l'échelle atomique durant la déformation [8].

II.2 a) Cas des solides à élasticité enthalpique

Il s'agit des matériaux métalliques et céramiques ainsi que les polymères à l'état vitreux. Dans ce cas, la force de rétraction élastique résulte d'un déplacement minime des atomes du solide de leur position d'équilibre. L'énergie de cohésion entre les atomes de ces solides est très élevée, le module d'élasticité est grand et le domaine élastique réversible (l'étendue de la déformation élastique) est très limité. Une petite déformation induit une augmentation importante de l'énergie interne, par ailleurs l'entropie n'est pratiquement pas modifiée puisque les atomes s'écartent peu de leur position d'équilibre et garde la même disposition de l'équilibre.

II.2 b) Cas des solides à élasticité entropique (élastomères)

Ces solides sont en fait constitués de très longues chaînes macromoléculaires à des températures supérieures à la température de transition vitreuse. Elles sont reliées entre elles par de faibles forces de cohésion intermoléculaire secondaire (de type Van DerWaals). De plus, elles sont reliées entre elles par des liaisons pontales de type covalentes peu nombreuses (de l'ordre d'une unité pontale pour 100 unités structurales). Ceci donne un réseau tridimensionnel assurant la réversibilité totale de la déformation. La cohésion entre ces

chaînes est donc très faible car de type secondaire. Les forces de rétraction sont dues aux mouvements browniens des macromolécules et augmentent avec la température comme il sera présenté dans le paragraphe suivant. Ceci explique pourquoi la force de rétraction varie significativement avec la température. Les élastomères sont très déformables et sont caractérisés par des modules d'élasticité (d'origine entropique) relativement bas (de l'ordre de 1 à 10Mpa).

II.2 c) Les polymères semi-cristallins

Ces polymères sont caractérisés par une structure biphasée, une phase amorphe dans laquelle est dispersée une phase cristalline. Si la phase amorphe est vitreuse, le module d'élasticité de ces matériaux est du même ordre de grandeur que celui des verres organiques ($E \sim 2$ à 3GPa). Par contre, si celle-ci est caoutchouteuse, la valeur du module d'élasticité varie entre $0,2$ et $1,5\text{GPa}$ en fonction du taux de cristallinité. Dans cette classe de matériaux, la force de rétraction élastique peut simultanément avoir une composante enthalpique et une composante entropique.

II.3 Approche statistique macromoléculaire

Dans ce paragraphe il sera question d'exposer la spécificité et l'originalité de la déformation au niveau macromolécules dans les polymères amorphe. L'approche utilisée est de nature statistique des changements s'opérant dans la structure moléculaire suite à une déformation subit par un échantillon [2]. En effet, la structure des polymères est la conséquence directe de la flexibilité de leurs chaînes moléculaire. À l'état solide, les diverses chaînes possèdent individuellement une conformation analogue à une pelote statistique, et elles s'imbriquent fortement les unes dans les autres. L'analyse des conformations que peut prendre une molécule au cours du temps se fait par des moyens statistiques (modèles théoriques) sur l'ensemble des segments élémentaires constituant la chaîne entière. Parmi ces modèles on trouve :

- modèle de l'enchaînement à articulation souple,
- modèle de la rotation libre,
- modèle de la rotation gênée.

Dans le cadre du modèle à articulation souple, soit une chaîne macromoléculaire composée de segments rigides articulés, les uns par rapport aux autres, par des rotules. À la

manière d'une chaîne d'arpenteur, deux segments adjacents peuvent prendre toutes les positions dans l'espace grâce à l'articulation les liant mutuellement.

Soit une chaîne composée de N segments de liaison carbone-carbone de longueurs identiques a , C_0 étant l'atome d'origine : appelons a_x le module de projection d'un segment de longueur a sur l'axe ox , la probabilité de présence de l'atome C_N sur le segment de droite de coordonnées $(x, x + dx)$ est donnée par l'expression[3] :

$$P_N(x) = \left(\frac{1}{2\pi Na^2}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{2Na^2}\right) \dots\dots\dots(\text{II.18})$$

Dans l'espace à trois dimensions, la probabilité de trouver l'atome C_N dans un élément de volume dv au point de coordonnées x, y, z , et à une distance r de l'atome C_0 pris comme point d'origine, prend la forme suivante :

$$P_N(x, y, z) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3(x^2+y^2+z^2)}{2Na^2}\right) = \left(\frac{3}{2\pi Na^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Na^2}\right) \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

Le membre de droite de cette expression est appelé densité volumique de probabilité :

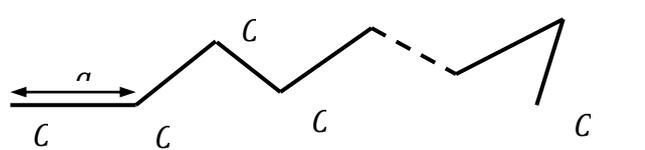


Figure II.2 : Chaîne macromoléculaire

C'est une fonction de distribution Gaussienne. La quantité $P(r)dr$ est la probabilité de trouver l'extrémité de la chaîne, dans l'épaisseur (dr) d'une sphère de rayon r ($\text{volume } dv = 4\pi r^2 dr$, avec $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$) et dans n'importe quelle direction, c'est donc la probabilité d'avoir les deux extrémités de la chaîne séparées d'une distance r (figure II.3) :

La méthode la plus courante pour réaliser une approche statistique consiste à calculer tout d'abord le travail de déformation d'une chaîne individuelle par l'intermédiaire de la variation de l'entropie, ensuite à généraliser le calcul un à réseau tridimensionnel. L'équation II.19 étant définie sous l'hypothèse que la fonction de distribution est gaussienne (Figure II.4). Par ailleurs, la relation de Boltzmann reliant l'entropie S au nombre de complexion Ω est de la forme : $S = k \ln(\Omega) \dots\dots\dots(\text{II.20})$

Où : k représente la constante de Boltzmann ,

Ω – nombre de complexions (nombre de conformation que peu adopter la chaîne)

La statistique de Boltzmann, définit l'entropie d'un système à l'état d'équilibre comme étant proportionnelle à la probabilité $p(r)$. L'entropie de conformation S d'une chaîne individuelle peut s'écrire alors :

$$S = \text{cste} - k \left(\frac{3r^2}{2Na^2} \right) \dots \dots \dots (\text{II.20})$$

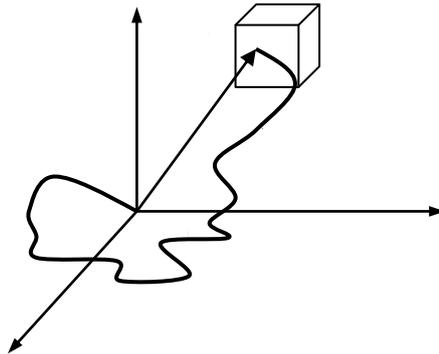


Figure II.3 chaîne macromoléculaire dans l'espace.

En considérant que
 la variation de l'énergie interne relative aux interactions à distance entre maillons ne contribue à l'énergie de déformation que d'une manière négligeable. L'expression du travail requis pour éloigner les deux extrémités de la chaîne d'une distance dr se réduit à la contribution entropique et s'écrit alors,

$$\frac{dw}{dr} = -T \frac{ds}{dr} \dots \dots \dots (\text{II.21})$$

En introduisant la valeur de S donnée par la relation (II.20) et en tenant compte que le

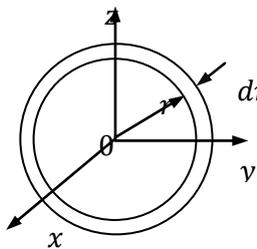


Figure II.4 Référentiels utilisés

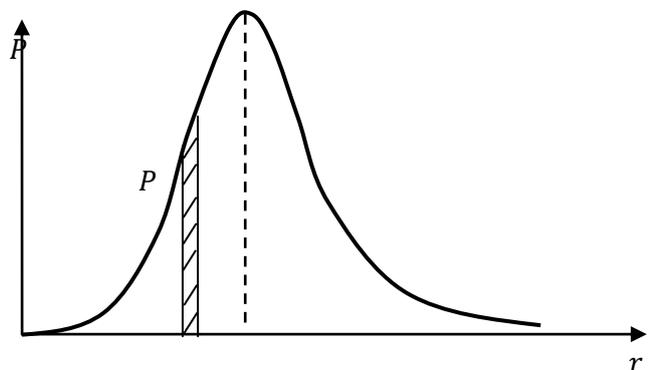


Figure II.5 Fonction de distribution gaussienne radiale

travail dw fourni par le force f pour réaliser un déplacement dr est donnée par la relation $dw = fdr$, il s'ensuit que :

$$f = \left(\frac{3kT}{Na^2}\right) r \dots\dots\dots(\text{II.22})$$

Représente la force de rétraction qu'il faut exercer sur les deux bouts d'une chaîne macromoléculaire afin de les maintenir à une distance r .

En admettant que la chaîne individuelle subit une déformation affine (fig. II.5), Le travail w_m de la force f nécessaire pour provoquer une déformation de cette chaîne est donné par l'intégrale des forces appliquées d'un bout à l'autre de cette chaîne, soit :

$$w_m = \int_{x_0}^{\gamma_1 x_0} f_x dx + \int_{y_0}^{\gamma_2 y_0} f_y dy + \int_{z_0}^{\gamma_3 z_0} f_z dz \dots(\text{II.23})$$

Compte tenu de (2.22) les projections sur les axes x, y, z s'écrivent :

$$f_x = \left(\frac{3kT}{Na^2}\right) x, f_y = \left(\frac{3kT}{Na^2}\right) y, f_z = \left(\frac{3kT}{Na^2}\right) z..(\text{II.24})$$

En introduisant ces dernières expressions dans (2.23) et en intégrant, on obtient l'expression définitive du travail d'une chaîne macromoléculaire w_m

$$w_m = \left(\frac{3kT}{2Na^2}\right) [(\gamma_1^2 - 1)x_0^2 + (\gamma_2^2 - 1)y_0^2 + (\gamma_3^2 - 1)z_0^2] (\text{II.25})$$

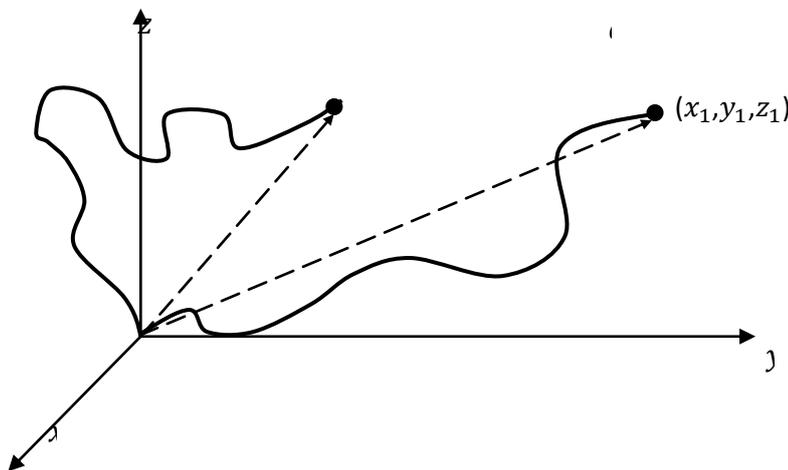


Figure II.6 déformation affine d'une chaîne macromoléculaire

Avec : $x = \gamma_1 x_0, y = \gamma_2 y_0, z = \gamma_3 z_0 \dots\dots\dots(\text{II.25a})$

Ce calcul peut être étendu à un réseau tridimensionnel. Soit n est le nombre de chaînes par unité de volume d'un matériau caoutchoutique, compte tenu de (II.25), le travail de déformation par unité de volume w_v s'écrit [21]:

$$w_v = \left(\frac{3kT}{2Na^2}\right) [(\gamma_1^2 - 1) \sum_1^n x_0^2 + (\gamma_2^2 - 1) \sum_1^n y_0^2 + (\gamma_3^2 - 1) \sum_1^n z_0^2] \text{ ..(II.26)}$$

Il peut être montré que cette expression peut se réécrite encore sous la forme

$$w_v = \frac{nkT}{2} [\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 - 3] \text{(II.27)}$$

Dans cette relation on peut montrer que $G = nkT$, G étant le module de cisaillement .il n'est pas difficile de constater que celui-ci augmente avec la température (origine entropique), linéairement avec la densité de segments élastiques. Il est intéressant de calculer la force requise pour déformer un élastomère dans le cas d'un essai de traction simple. Compte tenu des notations (II.25a), on peut exprimer la conservation du volume à l'aide de la relation suivante : $\gamma_1\gamma_2\gamma_3 = 1$ (II.28)

En tenant compte de cette relation et en admettant que le réseau est étiré dans une seule direction x on obtient : $\gamma_1 = \gamma$ et $\gamma_2 = \gamma_3 = \sqrt{\frac{1}{\gamma}}$ (II.29)

L'expression du travail (II.27) devient : $w_v = \frac{nkT}{2} \left[\gamma^2 + \frac{2}{\gamma} - 3\right]$(II.30)

II.4 Mécanisme de la déformation plastique dans les polymères semi-cristallins

Les mécanismes de déformations dans les polymères semi-cristallins sont étroitement liés à la présence de deux phases amorphe et cristalline. Dans ces matériaux, la phase amorphe est dispersée et allongée entre les phases cristallines [21-22].La déformation plastique des matériaux polymères implique la déformation, le déplacement et la réorientation des différents éléments structuraux: segments de chaîne et lamelles cristallines [23].

Dans cette partie, nous décrivons les mécanismes de la déformation plastique dans des polymères semi-cristallins en considérant successivement les phases amorphe et cristalline.

II.4.1 Déformation de la phase amorphe

Le rôle mécanique de la phase amorphe d'un polymère à l'état vitreux ou caoutchoutique, se réduit à la transmission des contraintes d'une cristallite à l'autre par l'intermédiaire de molécules liantes. Ces chaînes lient, tout comme les ponts de réticulation physique, et confèrent à l'état amorphe une certaine résistance.

En outre les macromolécules constituant la phase amorphe liées sont à l'origine de la création de la force de retour vers l'état initial [24]. Deux types de déformation sont à distinguer dans la phase amorphe: Le cisaillement inter-lamellaire et la séparation inter-lamellaire) [24-25-26].

- Le cisaillement inter-lamellaire : est caractérisé par un mouvement des lamelles cristallines causant le cisaillement simple de la phase amorphe figure (2.2c).
- Séparation inter-lamellaire : la séparation inter-lamellaire est due à une composante de tension ou compression entre deux lamelles cristallines. La séparation des lamelles conduit à la variation de la densité de La phase amorphe qui peut conduire à la cavitation figure (2.2b)

II.4.2 Déformation de la phase cristalline

Comme tout cristal, un cristal polymères peut se déformer selon les mécanismes cristallographiques suivants : glissement, maclage ou transformation martensitique, qui ne détruisent pas l'ordre cristallin.

Par contre, pour des fortes déformations, les cristaux lamellaires se détruisent en se fragmentant en blocs cristallins plus petits qui sont reliés à la phase amorphe par des macromolécules étirées résultant à une structure fibrillaire.

Les glissements dans les cristaux des polymères semi cristallins dépendent des liaisons de **Van der Waals** entre les chaînes macromoléculaires et le plan de glissement dans ces cristaux qui doit contenir la direction des macromolécules.

Deux types de glissement sont alors possibles dans ce plan [25-26-28-29-30-31] à savoir:

- Le glissement dans la direction des chaînes des lamelles cristallines,
- Le glissement perpendiculaire aux chaînes de ces lamelles.

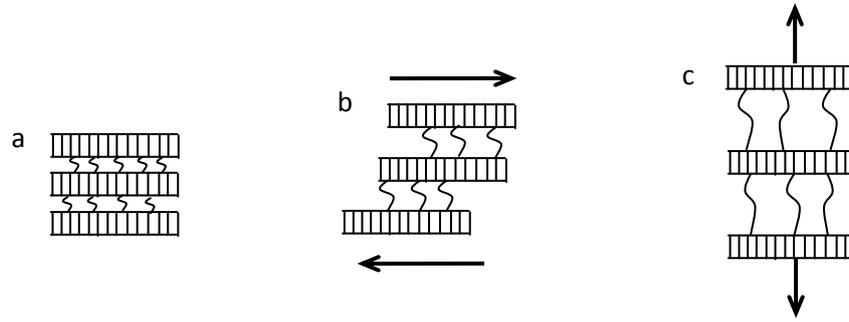


Figure : II.7 Mécanisme de déformation inter-lamellaire, a) état non déformé, b) glissement inter-lamellaire et c) séparation inter-lamellaire

II.5 Les facteurs influençant les déformations

La température et la microstructure sont deux facteurs majeurs influençant les propriétés mécaniques des matériaux. La notion de haute ou de basse température est un concept directement lié au point de fusion et à la vitesse de réorganisation des atomes induite par l'agitation thermique.

À haute température, des déformations mécaniques importantes peuvent être induites par des faibles contraintes. Celles-ci résultent d'une déformation dépendante du temps. Ce comportement, appelé viscoélastique, est intermédiaire entre celui du solide élastique et celui du liquide visqueux. Se rencontre dans beaucoup de thermoplastiques à des températures voisines ou supérieures à celle du T_g . Le fluage des métaux constitue un autre exemple de comportement viscoélastique. Il n'intervient en général qu'à des températures élevées ($> 0,5 T_m$). Comme nous venons de le signaler, le concept de basse température tel que nous l'envisageons est spécifique aux matériaux. Une basse température est une température à laquelle le mouvement des atomes par diffusion est infiniment lent. À l'opposé, à haute température, la diffusion se fait rapidement, ce qui favorise la déformation plastique. Fréquemment, dans les conditions de haute température, les propriétés mécaniques varient avec le temps d'application des contraintes et ces matériaux acquièrent alors un comportement viscoélastique.

Ces concepts ne sont pas directement liés à l'échelle absolue des températures car la notion de haute ou de basse température varie d'un matériau à un autre. Ainsi, à 150 °C, un acier ou une porcelaine industrielle sont à basse température parce que les mouvements de diffusion ne sont pas excités alors qu'à cette température, la plupart des polymères sont déjà à haute température parce que les mouvements de diffusion sont considérables.

À basse température, une déformation ε dépend de la seule contrainte σ : $\varepsilon = f(\sigma)$

Par contre, pour les températures élevées, la déformation ε dépend non seulement de la contrainte σ , mais également de la température T et du temps t : et le matériau devient viscoélastique: $\varepsilon = f(\sigma, t, T)$

La température du début de diffusion varie pour les différents matériaux. En première approximation, on admet pour cette température a une valeur $T \approx 0,5 T_m$. Plus précisément, cette limite est atteinte pour $T = 0,3$ à $0,4 T_m$ dans le cas des métaux. Pour les céramiques, elle varie plutôt entre $0,4$ et $0,5 T_m$, alors qu'elle est comprise entre $0,5$ et $0,6 T_m$ pour les polymères. La limite entre les basses et les hautes températures dépend aussi de la contrainte et de sa durée d'application [7].

II.6 Approche énergétique

Cette approche a été utilisée initialement pour l'écoulement des liquides. Il est traité ici la déformation plastique comme étant un processus thermiquement activé. L'approche est basée sur le glissement d'une portion de chaîne ou d'un segment d'une macromolécule, d'une position stable à une autre position. Le déplacement d'un segment nécessite le passage par un état activé, donc le franchissement d'une barrière d'énergie intermoléculaire ΔG [8].

Dans un polymère en équilibre thermodynamique, les segments de macromolécules vibrent autour de leur position d'équilibre avec une fréquence propre (puits de potentiel de Van der Waals), sous l'effet de la température, les segments peuvent sauter par activation thermiques, d'une position à une autre avec une fréquence ν qui obéit à une loi d'Arrhenius :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \dots \dots \dots (II.31)$$

Dans cette relation, ν_0 est la fréquence élémentaire de vibration d'un segment de molécule et ΔG est la barrière d'énergie à franchir entre deux positions voisines d'équilibres, appelée l'énergie d'activation. En l'absence de contrainte extérieure, ces déplacements auront lieu dans des directions opposées avec la même probabilité et donc ne produiront pas de déformation globale macroscopique.

Par contre, sous une contrainte appliquée et notamment au seuil de plasticité σ_y une contrainte de cisaillement τ_c qui est égale à $\sigma_y/2$, favorise un déplacement dans le sens d'action de cette contrainte et produisant un travail $\sigma_c \cdot V^*$. En effet, cette contrainte fait

diminuer la valeur de l'énergie d'activation ΔG nécessaire pour franchir la barrière dans cette direction.

Donc un déplacement en sens inverse requiert un travail supplémentaire $\sigma_c \cdot V^*$. La grandeur V^* est appelée le volume d'activation apparent.

En effet, si l'on suppose que le segment mobile de la macromolécule a une surface effective A^* , ce dernier est soumis à une force de glissement de $\sigma_c \cdot A^*$ provenant du cisaillement σ_c . Cette force déplace de «b» le segment pour lui permettre de franchir le col d'énergie ΔG . Elle effectue donc un travail qui vaut $\sigma_c \cdot A^* \cdot b = \sigma_c \cdot V^*$, avec $V^* = A^* \cdot b$ le volume d'activation apparent.

La fréquence de saut de la barrière de potentiel dans le sens de la contrainte σ_c vaut :

$$\nu = \nu_0 \exp - \left(\frac{\Delta G - \sigma_c V^*}{KT} \right) \dots \dots \dots (II.32)$$

La fréquence de saut en sens inverse est plus faible, car la barrière énergétique à franchir est plus haute :

$$\nu = \nu_0 \exp - \left(\frac{\Delta G + \sigma_c V^*}{KT} \right) \dots \dots \dots (II.33)$$

La vitesse de déformation résultante, du polymère $\dot{\epsilon}$ est proportionnelle à la différence des deux fréquences précédentes, ϵ_0 étant une constante, c'est-à-dire la déformation de cisaillement élémentaire due au glissement du segment de molécule :

$$\dot{\epsilon} = \epsilon_0 \nu_0 \exp - \left(\frac{\Delta G}{KT} \right) \left[\exp \left(\frac{\sigma_c V^*}{KT} \right) - \exp \left(\frac{-\sigma_c V^*}{KT} \right) \right] \dots (II.34)$$

Puisque $\sigma_c = \sigma_y / 2$, on obtient le seuil de plasticité σ_y par la formule implicite suivante (En posant $\epsilon_0 \nu_0 = \dot{\epsilon}_0$) :

$$\dot{\epsilon} = 2 \dot{\epsilon}_0 \exp \left(- \frac{\Delta G}{KT} \right) \cdot \text{sh} \left(\frac{\sigma_y V^*}{2KT} \right) \dots \dots \dots (II.35)$$

Cette équation permet d'évaluer le seuil de plasticité σ_y en fonction de la vitesse de déformation pour diverses températures.

Ce modèle décrit assez bien dans certains cas le comportement des polymères amorphes

- a) A faible contrainte, il exprime le caractère visqueux à des fortes températures
 - Pour $T > T_g$ on retrouve le comportement newtonien (vitesse de déformation proportionnelle à la contrainte) et on observe une viscosité obéissant à la loi d'Arrhenius conforme à l'expérience dans beaucoup de cas.
 - La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ est liée à la contrainte appliquée σ (en faisant l'approximation $\text{sh} x \cong x$) par :

$$\dot{\epsilon} = c^{te} \frac{V^*}{KT} \sigma \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right) \dots\dots\dots(\text{II.36})$$

Ou $\sigma = \eta \dot{\epsilon}$ avec la viscosité définie par : $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{KT}\right)$

(Avec $\eta_0 = c^{te} \frac{KT}{V^*}$)

b) À forte contrainte, le modèle donne l'expression du seuil σ_y de la déformation plastique en fonction de la vitesse $\dot{\epsilon}$

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\sigma_y V^*}{2KT}\right) \dots\dots\dots(\text{II.37})$$

$\dot{\epsilon}_0$ est une constante indépendante de la température, alors le seuil de plasticité s'exprime

de façon explicite : $\frac{\sigma_y}{T} = \frac{2K}{V^*} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0}\right) + \frac{2\Delta G}{TV^*} \dots\dots\dots(\text{II.38})$

Référence du chapitre II

[19] : Besson, J., & Billon, N. (2006). Matériaux pour l'ingénieur. Presses des MINES.

[20] : Mercier, J. P., Zambelli, G., & Kurz, W. (1999). Introduction à la science des matériaux (Vol. 1). PPUR presses polytechniques.

[21]: Bartczak, Z., Galeski, A., Argon, A. S., & Cohen, R. E. (1996). On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers. Polymer, 37(11), 2113-2123.

- [22]: Lin, L., & Argon, A. S. (1994). Rate mechanism of plasticity in the crystalline components of semicrystalline nylon 6. *Macromolecules*, 27(23), 6903-6914.
- [23] :Vigier G., Tatibouet J., Benatmane A., Vassoille R.(1992) “Amorphous phase evolution during cristallization”, *Colloid Polym. Sci.*, vol. 270, p.1182-1187.
- [24]: Bowden, P. B., & Young, R. J. (1974). Deformation mechanisms in crystalline polymers. *Journal of Materials Science*, 9(12), 2034-2051.
- [25]: G'sell, C., & Dahoun, A. (1994). Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation. *Materials Science and Engineering: A*, 175(1), 183-199.
- [26]: Haudin, J. M., & G'sell, C. (1995). Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi cristallins. Introduction à la mécanique des polymères, 1ère édition, G'Sell, C. et Haudin, JM, France, 251-273.
- [27]: Peterlin, A. (1971). Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of materials science*, 6(6), 490-508. (Peterlin1971)
- [28]: Michler, G. H., & Godehardt, R. (2000). Deformation Mechanisms of Semi-Crystalline Polymers on the Submicron Scale. *Crystal Research and Technology*, 35(607), 863-875.
- [29] : G'sell, C. (1988). Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides. *Revue de physique appliquée*, 23(6), 1085-1101.
- [30]: Haudin, J. M., Escaig, B., & G'sell, C. (1982). Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials. *Les Editions de Physique, Les Ulis*, 291.
- [31]: Lee, B. J., Parks, D. M., & Ahzi, S. (1993). Micromechanical modeling of large plastic deformation and texture evolution in semi-crystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(10), 1651-1687.

Chapitre III: *Comportement en fluage des polymères
thermoplastiques*

Chapitre III: Comportement en Fluage des polymères thermoplastiques

Au delà du comportement mécanique instantané, l'étude de comportement à long terme revêt un intérêt majeur dès lors que les pièces sont soumises à un chargement permanent pendant de longues périodes. Dans ce cas apparaît en effet le fluage caractérisé par l'évolution de la déformation avec le temps. Ce phénomène est amplifié lorsque la température environnante est élevée. Après un rappel des principales notions relatives au fluage et des modèles analytiques disponibles pour décrire ce phénomène, cette partie se focalisera sur le comportement en fluage des polymères thermoplastique [32].

III.1. Concepts fondamentaux du fluage

III.1.1 Définition

Le fluage est un mode de déformation macroscopique qui résulte de l'application d'une contrainte et d'une température constantes et de la mesure de l'évolution de la

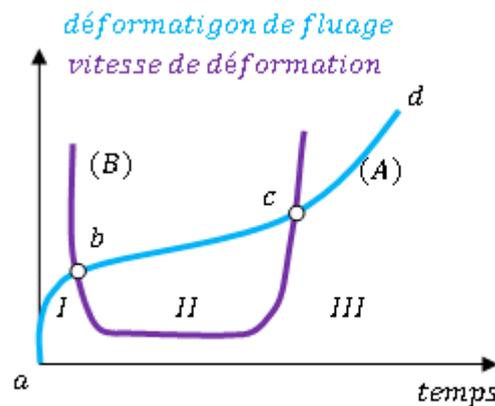


Figure III.1: Allure générale d'une courbe de fluage

(A) – Evolution de la déformation ; (B) – vitesse de déformation

déformation en fonction du temps. Pour prendre en compte le facteur temps, on procédera à des essais de fluage qui consistent à maintenir la contrainte constante sur l'éprouvette de déformation. En pratique un essai de fluage consiste à maintenir une éprouvette à haute température sous charge constante (et non sous contrainte constante), et à mesurer la déformation en fonction du temps. Le grand intérêt de ce type d'essai est sa simplicité. Selon les applications, les durées d'essai peuvent varier de quelques dizaines d'heures à plusieurs années. En revanche, lorsque le fluage se poursuit de façon prolongée, il conduit généralement à la rupture du matériau [33]. L'allure générale d'une courbe de fluage est présentée à la figure III.1, cette courbe de fluage permet généralement de différencier trois stades de fluage avant la rupture [34].

On distingue trois stades :

III.1.A. Le *stade primaire* (I)

Cette zone s'étend sur un intervalle de temps d'autant plus réduit que les conditions de sollicitation sont sévères. C'est une phase d'accommodation de la contrainte. Elle est caractérisée par une diminution continue de la vitesse de fluage. Elle correspond à une réorganisation du matériau (alignement des segments des chaînes, orientation de la structure macromoléculaire) suite à l'application de la charge.

B - Le *stade secondaire* (II) où *stade de la stabilisation de la déformation*.

C'est le deuxième stade du fluage est la zone la plus étendue, il est caractérisé par une vitesse de fluage constante et minimale c'est une phase de stabilité. La vitesse de fluage est une grandeur thermo-mécaniquement activée, et peut s'exprimer comme suit [35]:

$$\frac{\partial \varepsilon(\sigma, T)}{\partial t} = A \{ \sin(\alpha \sigma)^n \} e^{-\frac{Q}{RT}} \dots \dots \dots (III.1)$$

Avec : A, α , n : sont des constantes

σ - contrainte, Q- énergie d'activation, R qui est la constante des gaz parfait et T la température prise en compte.

- Pour les faibles niveaux de contrainte, on peut écrire : $A \sin(\alpha \sigma)^n \approx B \sigma^n$
- Pour les contraintes élevées : $A \sin(\alpha \sigma)^n \approx C e^{(\alpha \sigma)^n}$

Il est établi que les mécanismes se produisant dans la zone II contrôlent le fluage, l'endommagement et la rupture en fluage. On peut ainsi relier la vitesse de fluage au " temps critique " (temps de passage de la zone II à la zone III), ce dernier caractérisant la durée de vie du matériau sollicité.

III. 1. C. Le *stade tertiaire* (III)

Ce troisième stade du fluage est souvent caractérisé par une phase d'endommagement. On observe une augmentation brutale et continue de la vitesse de fluage à partir un temps critique défini ci-dessus, qui conduit à la rupture finale du matériau.

III.2. Comportements Viscoélastiques :

Les matériaux polymères présentent, sur une gamme de température large, un comportement viscoélastique, ce qui sous entend que la réponse à une sollicitation mécanique est intermédiaire entre celle d'un solide élastique et celle d'un milieu visqueux newtonien.

Dans le cas d'un solide élastique aux basses températures de l'état vitreux ou aux vitesses de sollicitation élevées, la réponse obéit à la loi de Hooke, qui s'écrit de la façon suivante [36]: $\sigma = E\varepsilon$(III.2)

E étant le module élastique.

En ce qui concerne le fluide visqueux, la réponse est définie par la loi de Newton :

$$\sigma = \mu \dot{\varepsilon} \dots\dots\dots(III.3)$$

Où μ est le coefficient de viscosité.

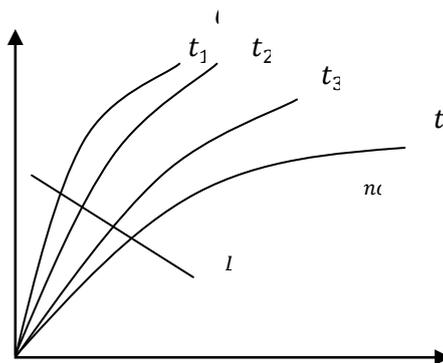


Figure III. 2 Courbe isochrones en fluage avec mise en évidence du comportement viscoélastique non linéaire.

III.2.1 Viscoélasticité linéaire et non linéaire.

Un matériau est dit "viscoélastique linéaire" lorsque son comportement satisfait à la propriété d'homogénéité, et au principe de superposition de Boltzmann. C'est-à-dire que la déformation est directement proportionnelle à la contrainte appliquée et les effets de différentes contraintes s'additionnent.

Si la déformation n'évolue pas proportionnellement avec la contrainte, le matériau a un comportement viscoélastique non linéaire, mis en évidence expérimentalement en traçant les courbes isochrones (relation contrainte déformation à un temps après l'application de la charge (figure III.2).

En règle générale, pour tous les matériaux composites à matrice organique, pour des niveaux de charge faibles et des temps de sollicitation courts, un comportement viscoélastique linéaire est observé, alors que pour des niveaux de charge plus élevés et des temps de sollicitation longs le comportement viscoélastique est non linéaire [1].

III.3. Comportement non linéaire en fluage sous un chargement constant

Dans le domaine du fluage, divers modèles sont utilisés dans la littérature par différents chercheurs pour décrire un comportement viscoélastique linéaires ou non linéaire [33] et les premières tentatives dans la modélisation du comportement viscoélastique des matériaux ont porté sur des métaux. Parmi les premiers travaux, on peut citer ceux de Kohlrausch [37] où il donne en 1845 une expression pour la souplesse en fluage

$$J(t) = J_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \dots \dots \dots (III.4)$$

Où τ est une constante caractéristique de temps, et β paramètre variant de zéro à un (0 - 1)

Williams et Watts [38] proposent une autre forme de loi ressemblant à la précédente pour représenter la relaxation diélectrique des matériaux. Au lieu d'utiliser la formulation de Kohlrausch qui est en exponentielle étendue, ils utilisent une forme équivalente avec une distribution de temps de relaxation suivant la relation :

$$J(t) = J_0 \sum_{j=1}^r \exp \left[- \frac{t}{\tau_j} \right] \dots \dots \dots (III.5)$$

Où τ_j : constante de temps du processus j

Avec le temps, il apparait clair que le caractère non linéaire de la réponse viscoélastique s'est imposé par le fait des limites rencontrées avec les théories linéaires dans la représentation de la réponse réelle des matériaux. En effet, pour des matériaux techniques,

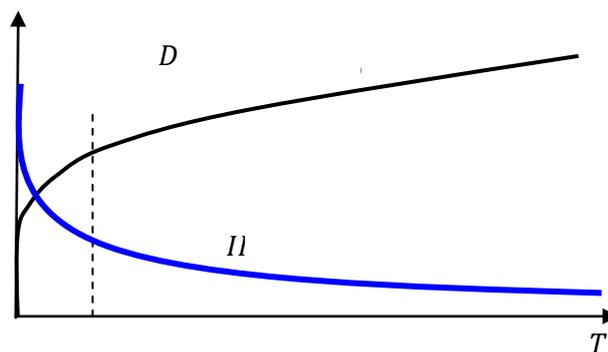
avec des niveaux de contrainte élevés ou à de très longues périodes de sollicitation ou encore à de hautes températures apparaît des comportements non linéaires considérables.

Andrade [39] en 1910 fait des travaux sur l'écoulement visqueux des métaux mis en évidence quelques années auparavant par Trouton et Rankine [40] d'une part et Phillips [41] de l'autre part. Sur la base de ces travaux Andrade a véritablement posé les fondements de l'étude scientifique de l'écoulement visqueux. Il montre que le fluage à charge constante conduisait à l'apparition de trois stades (figure III.1).

Par contre, si l'on maintient la contrainte constante, on obtient à la suite du fluage primaire un écoulement dont la vitesse tend à devenir constante pour les temps longs (figure III.3).

Cela indique que la manifestation du fluage tertiaire serait simplement due au fait que la contrainte vraie varie au cours du temps lorsque la charge est maintenue constante à cause de la variation de la section de l'échantillon. Ceci veut dire que les conditions expérimentales du fluage sont extrêmement difficiles à respecter. D'autre part la réponse à la question de l'existence d'un fluage tertiaire en contrainte vraie n'a pas reçu de réponse sur le plan expérimental à cause de sa difficulté de réalisation [42].

Andrade [43] chercha donc une expression qui donne une vitesse constante quand t tend vers l'infini et qui rende compte de la diminution de vitesse pendant le stade primaire, il



proposa une loi empirique sous la forme suivante :

$$l = l_0 \left(1 + \beta t^{\frac{1}{3}} \right) \exp(kt) \dots \dots \dots (III.6)$$

Avec l : longueur de l'éprouvette au temps t

l_0 : Extension initiale instantanée lors de l'application de la charge

β : Constante

K : Constante qui représente la vitesse de déformation.

Cottrell et Aytekin [44] ont trouvé que la loi d'Andrade rend parfaitement compte du fluage à contrainte constante du zinc polycristallin et monocristallin. Ils ont utilisé la loi sous la forme maintenant la plus répandue dans la littérature :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \ln \left(1 + \beta t^{\frac{1}{3}} \right) + kt \dots \dots \dots (III.7)$$

Où ε_0 représente la déformation élastique instantanée.

La vitesse de déformation s'écrit alors :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\beta}{3 \cdot \left(1 + \beta t^{\frac{1}{3}} \right) \cdot t^{\frac{2}{3}}} + k \dots \dots \dots (III.8)$$

Kovcs [45] en 1955 a fait des analyses fines sur des données expérimentales et a attribué la non-linéarité apparente à deux contributions :

- La multiplicité des processus de réorganisation interne qui peut se manifester par des effets de mémoire spectaculaires, même si chacun des processus est intrinsèquement linéaire. En négligeant ce caractère, une modélisation peut attribuer la complexité du comportement à d'autres paramètres.
- La non-linéarité intrinsèque qui est souvent considérée à elle seule pour analyser le fluage. C'est pour cela que la modélisation rencontre une certaine complexité.

Van Holde [46] note en 1957 que le fluage de certains matériaux organiques peut être décrit par différentes formes de la loi d'Andrade dans le cas de faibles déformations. Pour rendre compte des expériences de fluage d'un polymère pur faiblement déformé il propose la

forme : $\varepsilon = \varepsilon_0 + \beta' t^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (III.9)$

Plazek [47] a proposé Une autre version modifiée de la loi d'Andrade. Celui-là constate que la loi d'Andrade représente bien les données expérimentales des polymères et des verres pour les temps courts. Par contre, elle devient limitée aux temps longs. Il apporte une modification sur la forme de la loi pour rendre compte de la viscoélasticité retardée :

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = J(t) = J_0 + J_g \psi(t) + \beta \cdot t^{1/3} + \frac{t}{\eta} \dots \dots \dots (III.10)$$

Où : J_0 : est la souplesse vitreuse caractérisant la contribution instantanée de la déformation

J_g et β : constantes

η : viscosité.

$\psi(t)$: fonction normalisée représentant l'élasticité retardée $\psi(t=0)=0$ et $\psi(t \rightarrow \infty)=1$. Elle décrit la dépendance avec la déformation recouvrable.

En 1965, il étudie le comportement de fluage en torsion sur les échantillons en polystyrène (amorphe) au voisinage de la température de transition vitreuse [48], il a utilisé cette loi pour représenter ces expériences à différentes températures, et en a proposé une

autre pour la souplesse : $J(t) = J_0 + J_e \psi(t) + \frac{t}{\eta} \dots \dots \dots (III.11)$

Il utilise une représentation en échelle de temps réduit (t/a_T où $a_T = \eta(T)/\eta(T_0)$) afin de tenir compte de l'évolution de la température et d'utiliser le principe de superposition temps température pour construire la courbe maîtresse aux températures élevées. D'autres lois empiriques semblables à la forme d'Andrade sont proposées.

Généralement ces lois comportent et superposent trois termes. Le premier terme croît moins vite que le temps, le second proportionnel au temps et le troisième terme croît plus vite que le temps [49]. Parmi ces lois, on peut citer la forme empirique de Graham dont la forme est [49] :

$$\varepsilon(t) = C_1 \cdot \sigma^{\beta_1} \cdot [t \cdot (T' - T)^{-A}]^{1/3} + C_2 \cdot \sigma^{\beta_2} \cdot [t \cdot (T' - T)^{-A}] + (C_3 \cdot \sigma^{\beta_3} + C_4 \cdot \sigma^{\beta_4}) \cdot [t \cdot (T' - T)^{-A}]^3 \quad (III.12)$$

$C_1, C_2, C_3, C_4, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_1, T'$ et A sont des constantes ajustables.

Turner [50] a proposé une autre forme qui est donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0(\sigma) + f(\sigma)t^\beta \dots \dots \dots (III.13)$$

Findley [51]. Proposa une loi sous forme de puissance qui ne présente que deux paramètres. Pour un essai de fluage et relaxation de comportement viscoélastique linéaire, elle s'écrit sous la forme suivante : $\varepsilon(t) = r_0 \cdot t^n$ (III.14)

Où $\varepsilon(t)$: est la déformation de fluage.

r_0 : le coefficient de la loi de puissance

n : l'exposant de la loi de puissance

C'est la forme la plus répandue dans les formulations empiriques. Cependant, la loi de puissance dans sa forme simple n'est pas adéquate pour les matériaux de comportement non linéaire.

Afin de mieux représenter la réponse réelle du matériau, cette loi est ajustée dans quelques travaux. Ainsi, des versions modifiées de cette loi sont proposées, parmi celles-ci, on peut citer la forme de Nutting [52] : $\varepsilon(t) = k \cdot \sigma^n \cdot t^n$ (III.15)

Sous cette forme la contrainte est affectée d'une puissance n supérieur à l'entraînant une sensibilité de la souplesse à la contrainte et faisant apparaître le caractère non linéaire dans le comportement du matériau. La réponse du matériau dépend à la fois de la contrainte et du niveau de contrainte. Remarquons que cette représentation ressemble à la forme proposée par Turner [50] plus haut.

Au début des années soixante Schapery a présenté une autre approche basée sur des principes thermodynamiques [53]. Il reprend l'expression du principe de superposition de Boltzmann en y ajoutant des paramètres de non linéarité (g_0, g_1, g_2 et a_σ) ayant une origine thermodynamique [53-54.55].

Lou et al. [56] ont utilisé cette théorie dans la représentation du fluage et la recouvrance d'un composite époxy renforcé avec des fibres de verre. Pour une déformation en fluage l'équation prend la forme (III.16) :

$$\varepsilon(t) = g_0 \cdot j_0 \cdot \sigma + g_1 \cdot g_2 \cdot \Delta J \cdot (t/a_\sigma)^n \text{(III.16)}$$

Où : $g_0 g_1 g_2$: sont des fonctions introduisant la non linéarité en contrainte

J_0 : la souplesse transitoire

ΔJ : la souplesse transitoire (retardée)

Ayant utilisé le formalisme proposé par Tisza [5] reliant la réponse à la perturbation par le biais de la matrice de stabilité dans le cadre de la thermodynamique de l'équilibre. Ayadi [58] a proposé une approche théorique dans laquelle il utilise l'outil numérique pour représenter le comportement de fluage/recouvrance de quelques polymères. Par la suite, il a proposé un modèle sous forme incrémentale pour les essais de fluage/recouvrance

$$\dot{\varepsilon}(t) = \sum \dot{\varepsilon}_j(t) = (J^u \cdot \dot{\sigma}) - \sum_{j=1}^r \left[\frac{\varepsilon_j^{tr}(t) - \varepsilon_j^r}{\exp\left(\frac{k(\varepsilon - \varepsilon^r)}{R.T}\right) \tau_j^{u \rightarrow r}} \right] - \sum_{j=1}^r \left[\frac{\varepsilon_j^{tr}(t) - \varepsilon_j^u}{\exp\left(\frac{k(\varepsilon - \varepsilon^u)}{R.T}\right) \tau_j^{u \leftarrow r}} \right] - \sum_{j=1}^r \left[\frac{\varepsilon_j^u - \varepsilon_j^r}{\exp\left(\frac{k(\varepsilon - \varepsilon^r)}{R.T}\right) \tau_j^{u \leftarrow r}} \right] \quad (III.17)$$

j : correspond au $j^{ième}$ processus.

Les indices r, u et tr correspondent à l'état relaxé, non relaxé et transitoire, respectivement.

Eyring [16] formule à l'aide de la thermodynamique statistique une théorie générale selon laquelle les processus intervenant dans l'écoulement d'un matériau à vitesse de déformation constante résultent du fait que les atomes ou les molécules passent transitoirement d'un état d'équilibre à une autre. Son approche traite la déformation plastique comme un processus thermiquement activé, il permet de calculer le seuil de plasticité σ_y , il est basé sur le glissement d'une portion de chaîne ou de segment de macromolécule, d'une position stable à une autre.

Kauzmann [59] utilise la théorie d'Eyring pour décrire le fluage et montre que la vitesse de déformation peut s'écrire:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) sh\left(\frac{V^* \sigma}{KT}\right) \dots \dots \dots (III.18)$$

- K : constante de Boltzmann
- ΔG : variation d'énergie libre d'origine thermique
- V^* : volume d'activation
- R : constante de gaz
- T : température
- σ : contrainte
- γ_0 : glissement correspondant au déplacement de la position 1 à la position 2

Il existe d'autres théories tentant de relier la déformation plastique aux caractéristiques moléculaires des chaînes et leurs conformations.

Robertson [60] , associe la déformation plastique à la différence d'énergie entre les conformations « cis » et « trans » des segments des chaînes moléculaires, et fait appel aux barrières énergétiques de rotation intramoléculaires : La configuration cis a une énergie plus élevée que la configuration trans (figure III.4). La configuration d'équilibre correspond au minimum d'énergie, il propose l'équation suivante :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(T_f)}{RT}\right) f(\sigma) \dots \dots \dots (III.19)$$

Comme le fait remarquer Bauwens [61] il semble que les deux théories soient complémentaires, la déformation plastique étant contrôlé par l'un ou l'autre approche, suivant le niveau de contrainte mis en jeu et la température. L'écoulement plastique se produit alors suivant le mécanisme nécessitant la contrainte la plus faible à la température considérée.

Les propriétés mécaniques des polymères ont une double dépendance à la durée de sollicitation d'une part et à la température d'autre part [7]. H. Leaderman [62] fut le premier à suggérer que dans un matériau viscoélastique il existe une équivalence entre le temps de sollicitation et la température. En effet, il a constaté que le comportement d'un matériau viscoélastique à température élevée pour des temps de sollicitation courts est équivalent à celui du même matériau à basse température, mais pour des temps plus longs. On parle de principe d'équivalence temps-température ou de principe de superposition temps température.

Aux basses fréquences et aux températures élevées, les mouvements moléculaires qui contribuent à la transition sont libres, tandis qu'aux fréquences élevées et aux basses températures ils sont figés. La méthode la plus simple pour mettre en évidence le principe de cette équivalence entre le temps et la température consiste à construire ce qu'on appelle des courbes maîtresses.

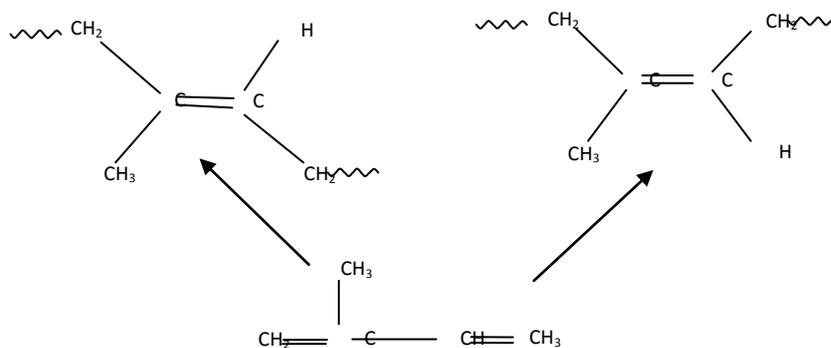


Figure III.4 isomérisation configurationnelle Cis- Trans

A partir de mesures de module apparent dans un essai de relaxation $E_0(t, T_0)$ dans des conditions isothermes, on peut alors tracer l'évolution du module en fonction du temps pour différentes températures (Figure III.5).

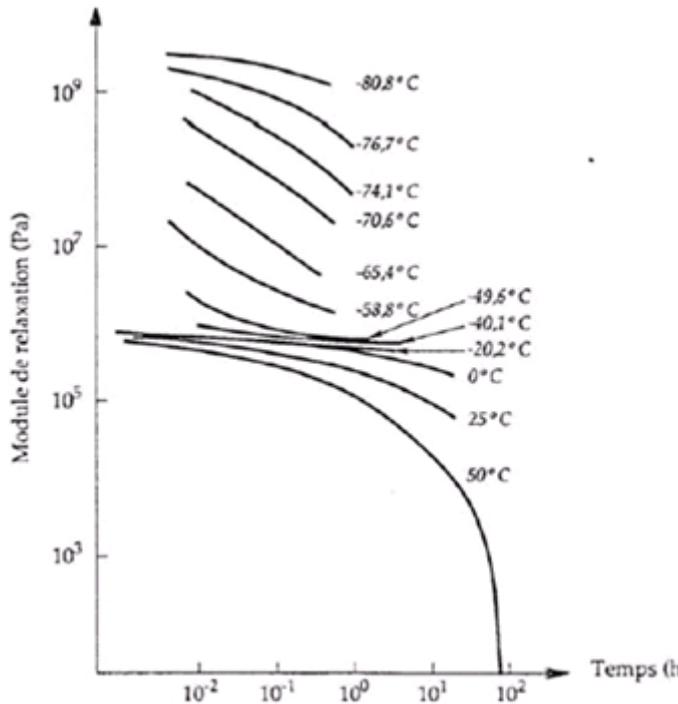


Figure III.5 : variation de E_0 en fonction du temps pour différentes température pour les polyisobutène extraite de Oudit 1994 et tobolsky 1995.

En choisissant une température de référence (T_0), on peut alors construire une courbe entière par translations et superpositions successives de tous les segments de courbe obtenus à différentes températures. On appelle la courbe ainsi constituée la courbe maîtresse (fig. III.6 et. La figure III.7).

Pour chaque translation le long de l'axe du temps d'un segment de courbe, on peut mesurer l'écart de temps pour une température donnée T par rapport à la température de référence T_0

on appelle cette valeur le facteur de translation a_{T, T_0}

$$E_0(T, t) = E_0\left(T, \frac{t}{a_{T, T_0}}\right) \dots \dots \dots (III.20)$$

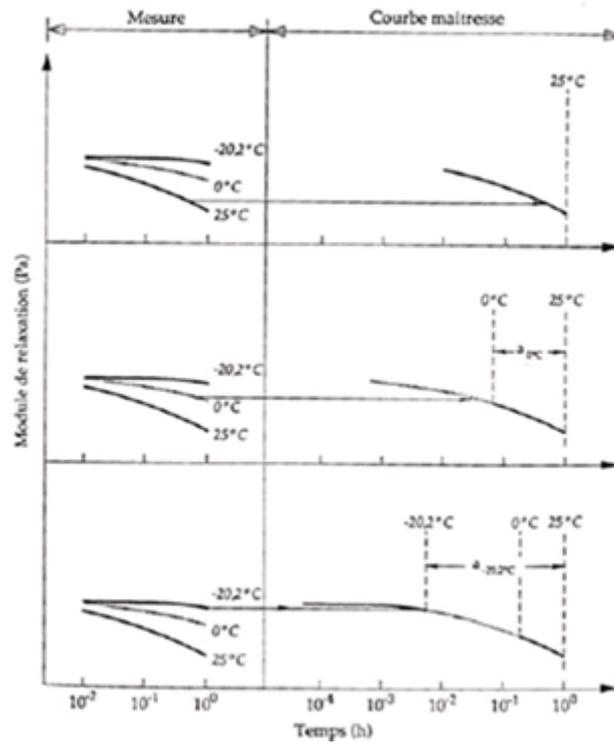


Figure III.6 : construction de courbes maîtresses à partir de données précédentes pour une température de référence $T_0 = 25\text{ °C}$ (1994) Oudit

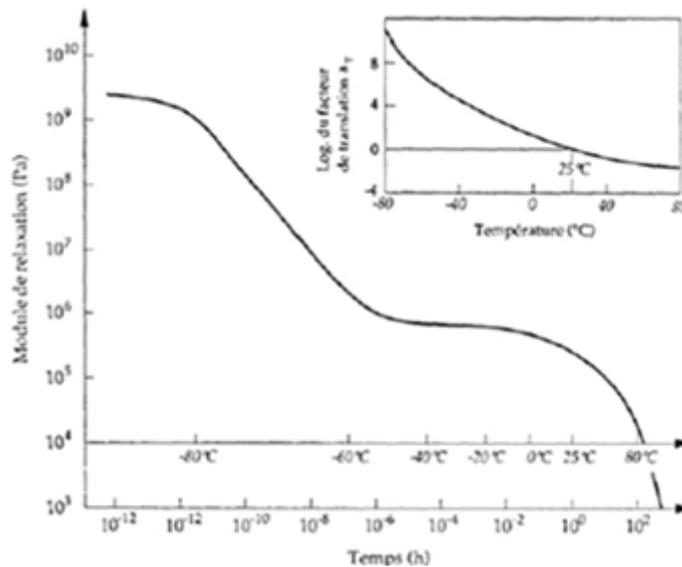


Figure III.7 : construction de courbes maîtresses à partir de données précédentes en tenant compte de la variation du facteur de translation en fonction de la température (1994) Oudit

Toutefois, la relation n'est pas tout à fait correcte, car il faut tenir compte des variations du volume de l'échantillon avec la température et de l'influence de cette dernière sur l'enthalpie libre du système. On obtient alors :

$$E_0(T, t) = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} E_0 \left(T, \frac{T}{a_{T,T_0}} \right) \dots \dots \dots (III.21)$$

Où $\rho(T)$ et $\rho(T_0)$: sont représentent respectivement les masses volumiques pour une température donnée T et une température de référence T0. Cette correction est classiquement effectuée pour les polymères amorphes.

Plusieurs lois peuvent être utilisées pour représenter cette relation entre le temps et la température.

On distingue souvent la loi d'Arrhenius et la loi WLF.

La loi d'Arrhenius porte le nom de celui qui l'a énoncé, Svante August Arrhenius. Elle peut

s'écrire de la manière suivante: $\ln a_{T,T_0} = \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (III.22)$

Où ΔH_a est l'énergie d'activation apparente

En 1955, L.M. Williams, R.F.Landel, et J.D.Ferry publient un article (Williams *et al.*, 1955) [63] qui montre que, si la température de référence est judicieusement choisie, il est possible d'obtenir une courbe de forme identique pour un grand nombre de polymères donnant la variation de a_{T,T_0} , en fonction de T-To. Cette relation est connue sous le nom d'équation *W.L.F.*

$$\log a_{T,T_0} = - \frac{C_1^0(T-T_0)}{C_2^0+T-T_0} \dots \dots \dots (III.23)$$

Où C_1^0, C_2^0 sont deux constantes qui dépendent de la température de référence et de la nature du polymère.

Darlington et Turner 1978 [64] confirment que La superposition temps-contrainte est analogue à la superposition temps-température. En effet, le comportement d'un matériau viscoélastique à contrainte élevée pour des temps de sollicitation courts est équivalent à celui du même matériau à faible contrainte, mais pour des temps plus longs, Le facteur de translation peut être lié à la contrainte appliquée par l'équation suivante, qui est similaire à

l'équation WLF $\text{Log} a_\sigma = \frac{-C_1(\sigma-\sigma_r)}{C_2+(\sigma-\sigma_r)} \dots \dots \dots (III.24)$

III. 4. Modèles rhéologiques

Les modèles rhéologiques constituent une représentation imagée des propriétés mécaniques unidimensionnelles d'un corps, grâce à la seule combinaison d'éléments simples qui sont le ressort et l'amortisseur (tableau III.1).

Le ressort modélise le comportement du solide élastique et répond à la loi de Hooke. L'amortisseur modélise le comportement du liquide et répond à la loi de Newton [65].

Comme les polymères présentent ces deux aspects, on utilise généralement des combinaisons de ces deux éléments pour décrire leur réponse mécanique. Deux modèles élémentaires, représentés en figure III.8, sont particulièrement utilisés : celui de Maxwell (composé d'un ressort et d'un amortisseur montés en série, adapté pour décrire les essais de relaxation de contrainte), et celui de Kelvin-Voigt (représenté par un ressort et un amortisseur montés en parallèle, plus adapté au fluage).

Pour prédire à la fois les deux types de comportements (de fluage et de relaxation), on est alors amené à combiner ces deux modèles élémentaires. Mentionnons que la combinaison, en série, d'un élément de Maxwell et d'un élément de Kelvin-Voigt (modèle de Bürger, figure III.8 (e)), permet de prendre en compte les trois composantes, élastique, anélastique et viscoplastique de la déformation [66].

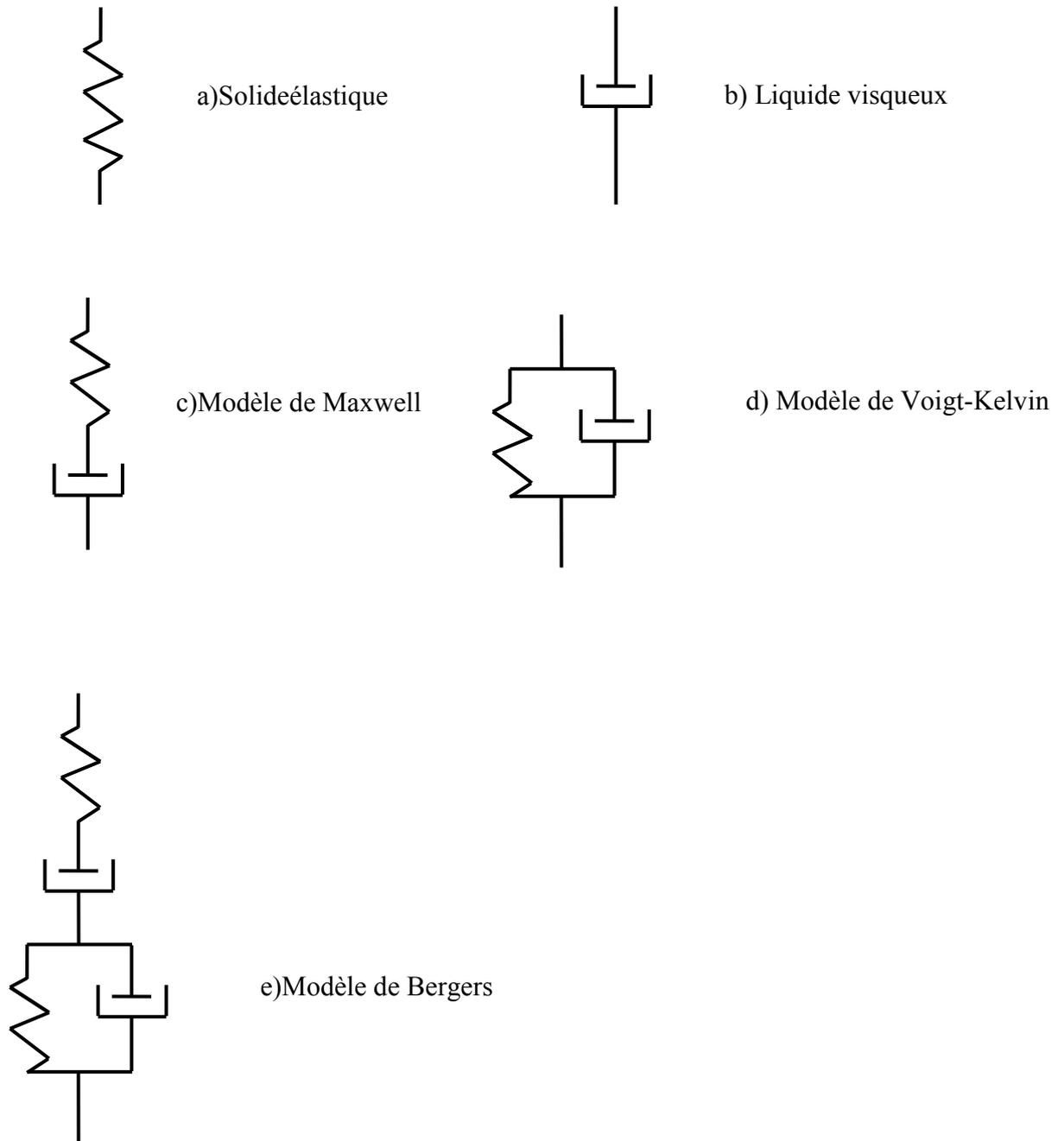


Figure.III.8 : Solide élastique Modèles rhéologiques

Référence :

[32] : Dasappa, P. (2009). Constitutive Modelling of Creep in a Long Fiber Random Glass Mat Thermoplastic Composite

- [33]: Hadid, M., Rechak, S., & Zouani, A. (2002). Empirical nonlinear viscoelastic model for injection molded thermoplastic composite. *Polymer composites*, 23(5), 771-778.
- [34]: Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons.
- [35]: Findley, W. N., & Davis, F. A. (2013). *Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials*. Courier Corporation
- [36]: Ward, I. M., & Pinnock, P. R. (1966). The mechanical properties of solid polymers. *British Journal of Applied Physics*, 17(1), 3-32.
- [37]: Kohlrausch, R. (1847). Ueber das Dellmann'sche elektrometer. *Annalen der Physik*, 148(11), 353-405.
- [38]: Williams, G., & Watts, D. C. (1970). Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society*, 66, 80-85.
- [39]: Andrade, E. D. C. (1910). On the viscous flow in metals, and allied phenomena. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1-12.
- [40]: Trouton, & Rankine, A. O. (1904). LII. On the stretching and torsion of lead wire beyond the elastic limit. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 8(46), 538-556.
- [41]: Phillips, P. (1903). The Slow Stretch in Indiarubber, Glass, and Metal Wires when subjected to a Constant Pull. *Proceedings of the Physical Society of London*, 19(1), 491.
- [42]: Poirier, J. P. (1976). *Plasticité à haute température des solides cristallins*. Ed. Eyrolles.
- [43]: Andrade, E. D. C. (1914). The flow in metals under large constant stresses. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 329-342.
- [44]: Cottrell, A. H., & Aytakin, V. (1950). The flow of zinc under constant stress. *Journal of the Institute of Metals*, 77(5), 389.

- [45] : Kovacs, A. J. (1955). Contribution à l'étude de l'évolution isotherme du volume des hauts polymères (Doctoral dissertation, SIDI).
- [46]: Van Holde, K. (1957). A study of the creep of nitrocellulose. *Journal of Polymer Science*, 24(107), 417-427.
- [47]: Plazek, D. J. (1960). Dynamic mechanical and creep properties of a 23% cellulose nitrate solution, Andrade creep in polymeric systems. *Journal of Colloid Science*, 15(1), 50-75.
- [48]: Plazek, D. J. (1965). Temperature dependence of the viscoelastic behavior of polystyrene. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(10), 3480-3487.
- [49]: Kennedy, A. J. (1963). PROCESSES OF CREEP AND FATIGUE IN METALS.
- [50]: Turner, S. (1966). The strain response of plastics to complex stress histories. *Polymer Engineering & Science*, 6(4), 306-316.
- [51]: Findley, W. N., & Lai, J. S. Y. (1967). A modified superposition principle applied to creep of nonlinear viscoelastic material under abrupt changes in state of combined stress. *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)*, 11(3), 361-380.
- [52]: Nutting, P. G. (1921). A new general law of deformation. *Journal of the Franklin Institute*, 191(5), 679-685.
- [53]: Schapery, R. A. (1964). Application of thermodynamics to thermomechanical, fracture, and birefringent phenomena in viscoelastic media. *Journal of Applied Physics*, 35(5), 1451-1465.
- [54]: Schapery, R. A. (1966). A theory of non-linear thermoviscoelasticity based on irreversible thermodynamics. American Society of Mechanical Engineers.
- [55]: Schapery, R. A. (1966). An engineering theory of nonlinear viscoelasticity with applications. *International Journal of Solids and Structures*, 2(3), 407-425.
- [56] : Lou, Y. C., & Schapery, R. A. (1971). Viscoelastic characterization of a nonlinear fiber-reinforced plastic. *Journal of Composite Materials*, 5(2), 208-234.

[57]: Tisza, L. (1966). Generalized thermodynamics (p. 16). Cambridge, MA: MIT press.

[58] : Ayadi, Z. (1995). Contribution à la modélisation du comportement mécanique de polymères à partir d'une approche thermodynamique de la relaxation des milieux continus. Application aux expériences de fluage/recouvrance (Doctoral dissertation).

[59]: Kauzmann, W. (1941). Flow of solid metals from the standpoint of the chemical-rate theory. Trans. AIME, 143, 57-83.

[60]: Robertson, R. E. (1966). Theory for the plasticity of glassy polymers. The Journal of Chemical Physics, 44(10), 3950-3956.

[61]: Bauwens, J. C., BauwensCrowet, C., & Homes, G. (1969). Tensile yield-stress behavior of poly (vinyl chloride) and polycarbonate in the glass transition region. J. Polym. Sci. A, 2(7), 1745-1754.

[62]: Leaderman, H. (1941). Textile materials and the time factor I. Mechanical behavior of textile fibers and plastics. Textile Research Journal, 11(4), 171-193.

[63]: Williams, M. L., Landel, R. F., & Ferry, J. D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. Journal of the American Chemical society, 77(14), 3701-3707.

[64]: Darlington, M. W., & Turner, S. (1978). Creep of thermoplastics. Creep of engineering materials, 197-214.

[65] Lemaitre, J., Chaboche, J. L., Benallal, A., & Desmorat, R. (2009). Mécanique des matériaux solides-3eme édition. Dunod.

[66]: Findley, W. N., & Davis, F. A. (2013). Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials. Courier Corporation.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV : Présentation du matériau étudié

&

Les techniques expérimentales utilisées

Chapitre IV : Présentation du matériau étudié et utilisé.

IV.1. Le matériau :

Le matériau sujet dans le présent travail est un thermoplastique technique, il s'agit d'un polyamide 6 'PA6' de marque commerciale TECAMID 6 fourni sous forme de feuilles épaisses de 07 mm extrudées. Il fait partie de la famille des thermoplastiques, il est semi cristallin, sa couleur est blanche semi opaque (figure IV.01).

Dans notre thèse, nous avons utilisé le polyamide PA66 qui n'est qu'un thermoplastique semi-cristallin commercial d'usage industriel

Les échantillons de dimension (400X600) mm sont découpés à partir de ces feuilles et sont stockés dans une atmosphère à 20% d'humidité durant au moins un mois.

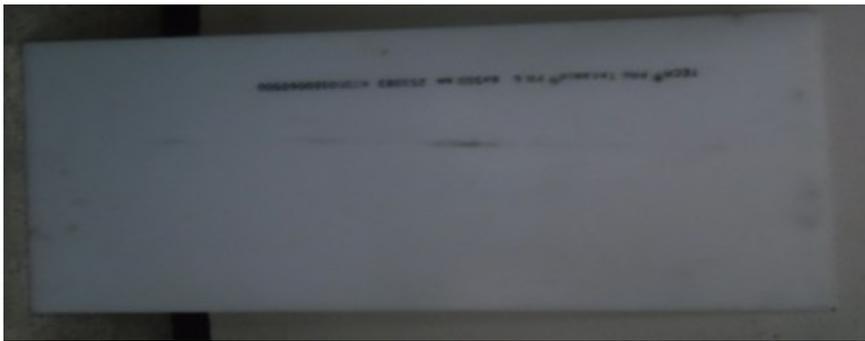


Figure IV.01 : plaque de polyamide sous sa forme commerciale.

Le Tableau IV.01 regroupe les valeurs usuelles des propriétés physiques du polyamide PA 6 concerné.

Tableau IV. 01 : caractéristique physiques et mécaniques du PA6

E (GPa)	ν	λ th (W/m/K)	ρ (g/cm ³)	T de fusion (C°)	Cp (J/K.kg)	Absorption d'eau (%)
3.3	0.35-0.41	0.25	1.14exper	220 expre	1670	8.5

IV.2 Techniques expérimentales utilisées

Dans cette partie de ce travail, le but est de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'étude de notre matériau dans le cadre de cette recherche ; à

savoir: les essais de tractions et les essais de fluages.

IV.2.1. Présentation schématique des éprouvettes de tractions étudiées

La Figure IV.02 montre clairement les dimensions normalisées de nos éprouvettes.

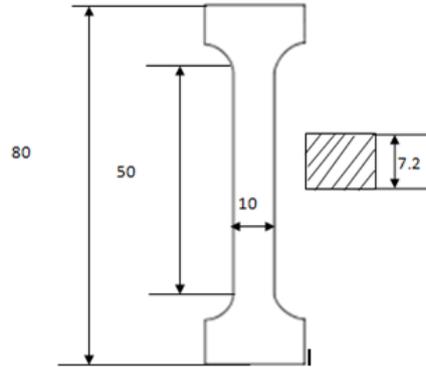


Figure IV. 02 : Schéma de la plaque spécifiant les dimensions normalisées des éprouvettes.

IV.2.2. Présentation des éprouvettes étudiées

Les éprouvettes étudiées le long de toutes les expérimentations engagées dans ce présent manuscrit ont été réalisées selon la nomenclature ISO, voir figure03, elles sont découpées à partir de feuilles et stockés dans une atmosphère à 20% d'humidité durant au moins un mois.



Figure IV.03 : Photo de la plaque découpée pour nos éprouvettes

IV.3. Usinage des éprouvettes de traction:

IV.3.1. Usinage :

L'usinage pour la réalisation des éprouvettes a lieu au sein de l'atelier de mécanique, précisément dans le laboratoire de Commande numérique sur une fraiseuse à commande numérique de type EMCO F1.

Le programme CNC des éprouvettes donnant la forme recherchée est comme suit :

Numéro de séquence	Type de fonction	X	Y	Z	Vitesse de la broche
00	M03				
01	G01	0	0	-2,00	50
02	G01	44,89	0,00	0,00	50
03	G03	13,61	-5,00	0,00	50
04	M99	13,61	16,03	0,00	
05	G01	80,00	0,00	0,00	50
06	G03	13,61	5,00	0,00	50
07	M99	0,00	21,03	0,00	
08	G01	44,89	0,00	0,00	50
09	G01	0,00	-25,00	0,00	
10	G01	-44,89	0,00	0,00	50
11	G03	-13,61	5,00	0,00	50
12	M99	13,61	16,03	0,00	
13	G01	-80,00	0,00	0,00	50
14	G03	-13,61	-5,00	0,00	
15	M99	0,00	21,03	0,00	
16	G01	-44,89	0,00	0,00	50
17	G01	0,00	25,00	0,00	50
18	G01	0,00	0,00	2,00	50
19	M30				

IV.4. Essai mécaniques :(Traction, Fluage et essai SSM) :

Les Essais réalisés sont :

1. Il est commencé par l'essai de traction qui présente plus d'un intérêt dans le travail entrepris. Il permet entre autre de déterminer la partie linéaire de la courbe de traction. A cause de la souplesse du matériau, il permet aussi d'estimer les effets de mâchoires (ou le glissement des mâchoires au démarrage de l'essai), donc il permet de déterminer le vrai point de départ de la courbe contrainte / déformation.
2. Il est réalisé aussi des essais de fluage classique de durée de trois et de durée six jours à température 27°C.
3. En fin, il est réalisé des essais de fluage à contrainte étagées 'SSM' (selon la technique isostress stepped method). Selon notre stratégie de travail on a choisie trois programmes de chargement de fluage avec différentes intensités de saut de contraintes (1,5 MPa, 2,5 MPa et 4 MPa) et avec différents temps de séjour de fluage (02 heures et 05 heures). La température de l'essai est de 300 °K et l'humidité est de 20%.

IV.5. Préparation des éprouvettes pour les essais :

IV.5.a. Essais de traction :

La disposition proposée pour l'essai de traction de nos éprouvettes qui seront soumises à un effort lors de l'essai de traction jusqu'à rupture. Les essais sont le moyen à travers lequel on expertise le matériau afin de comprendre les phénomènes physiques qui régissent le comportement d'un matériau. Ces essais sont donc assez importants et doivent être menés de manière rigoureuse afin d'obtenir des résultats expérimentales pouvant refléter au mieux le comportement du matériau.

Nous savons que les conditions expérimentales (ex. température, humidité) ainsi que la qualité du montage peuvent influencer grandement les résultats. Tous les essais expérimentaux quels qu'ils soient sont régis par des normes (ex. ASTM, ISO) dépendant des usagers, ces normes donnent les directives nécessaires pour mener à bien le protocole expérimental d'exécution de l'essai.

Nos essais sont effectués sur des matériaux polymères à température ambiante et à pression constante, les normes utilisées sont ceux ASTM.

Cependant il faut savoir qu'en traction, une vitesse de déformation de 05 mm/min est conseillée. On pourra facilement calculer le taux de déformation correspondant connaissant les dimensions des éprouvettes. Avec les courbes contrainte-déformation obtenues, on sera déterminer le module de Young ainsi que en mesure le coefficient de Poisson ν .

IV.5.b. Exemple de protocole de déroulement de l'essai de traction

Les essais sont menés à vitesses constantes, l'exploitation de l'essai doit rendre compte de la réponse globale de la structure de l'éprouvette en ce sens les représentations (forces / allongements) ou (contraintes / déformations) nominales sont utilisées, donc il ya lieu de définir d'autres définitions opérationnelles pour le dépouillement d'un essai de traction à commencer par la définition du **Volume Élémentaire Représentatif (VER)**.

On note d'après la Figure IV.4. L comme la longueur courante du VER et S sa section

On écrit ainsi Selon Cauchy la vraie contrainte notée σ_{vr} comme

$$\sigma_{vr} = \frac{F}{S} \dots\dots\dots 1$$

Et par définition a déformation nominale notée ϵ_n comme

$$\epsilon_n = \frac{(l-l_0)}{l_0} \dots\dots\dots 2$$

Et selon la définition de Hencky la déformation vraie comme

$$\epsilon_{vr} = \int_0^l \frac{dl}{l} = [\ln l]_0^l = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln(1 + \epsilon_n) \dots\dots\dots 3$$

Le volume VRE reste constant, il ne change pas au cours du temps dans la partie calibrée, VRE avant la déformation est égale VRE après la déformation

$$S * l = S_0 L_0 \dots\dots\dots 4$$

$$S = \frac{S_0 L_0}{L} \dots\dots\dots 5$$

$$\sigma_{vr} = \frac{F}{S} * \frac{S_0}{S_0} = \frac{F}{S_0} * \frac{S_0}{S} \dots\dots\dots 6$$

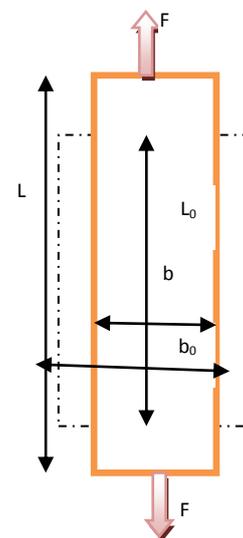


Figure I V.4 allongement en traction

D'après les équations 3 et 4, On trouve :

$$\frac{S_0}{S} = (1 + \varepsilon_n) \dots \dots \dots 7$$

On remplaçant la valeur de S_0 de l'équation 7 dans l'équation 6, on trouve

$$\sigma_{vr} = \sigma_n(1 + \varepsilon_n) \dots \dots \dots 8$$

A. Détermination du coefficient de poisson :

Durant l'essai, l'allongement de l'éprouvette se passe dans le sens de la traction c'est-à-dire le long de la longueur L, il entraîne une augmentation de son volume si la déformation est élastique donc il y a une compensation partielle de cette augmentation de volume par contraction latérale de l'éprouvette dans le sens de largeur b, on peut dire suivant les directions perpendiculaires à la axe de traction

La déformation relative dans les directions y et z s'écrit :

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{z_0} \dots \dots \dots 9$$

Ainsi, on définit le coefficient de Poisson comme étant le rapport de la déformation relative transversale et longitudinale.

$$\text{Donc : } \Delta = \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} \dots \dots \dots 10$$

$$V_0 = x_0 * y_0 * z_0 \dots \dots \dots 11$$

$$\text{Et } \Delta = \frac{x*y*z - x_0*y_0*z_0}{x_0*y_0*z_0} \dots \dots \dots 12$$

On néglige les termes infiniment petits égaux ou supérieurs d'ordre 2, donc on a :

$$V = x_0 \left(1 + \frac{\Delta x}{x_0}\right) y_0 \left(1 + \frac{\Delta y}{y_0}\right) z_0 \left(1 + \frac{\Delta z}{z_0}\right) \dots \dots \dots 13$$

Et en remplaçant les équations 11 et 13 dans l'équation 12

$$\Delta = \frac{\Delta x}{x_0} + \frac{\Delta y}{y_0} + \frac{\Delta z}{z_0}, \quad \frac{\Delta x}{x_0} = \varepsilon_x \text{ et } \frac{\Delta y}{y_0} = \varepsilon_y \text{ et } \frac{\Delta z}{z_0} = \varepsilon_z \quad \text{et } \nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}$$

$$\text{Soit } \Delta = \varepsilon_x(1 - 2\nu)$$

B. Essai de vidéo traction et mesure de la déformation

Les essais de traction pour les petites déformations sont effectués sur la machine de traction INSTRON TYPE 5969 équipée d'un système de mesure de déformation avec et sans contact ce dernier est appelé vidéo traction Figure IV.6.

Le principe du système se base sur l'utilisation d'une camera LVDT monté sur un PC et positionnée sur un pied, un logiciel informatique permettent les traitements en temps réel de l'image, cette méthode permet d'imposer une déformation et une vitesse de déformation axiale et de la mesurer en temps réels les déformations transversales grâce à un marquage de la surface de l'éprouvette à testée voir figure. (F).

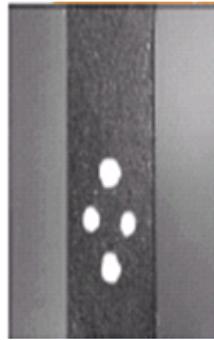


Figure IV.6. Les taches disposées sur l'échantillon

Dans notre cas, c'est la méthode des quatre taches qui a été retenue, ou deux d'entre elles sont alignées selon l'axe **1** et les autres selon la direction transversale, les déformations et les contraintes varies sont estimées au cours de la sollicitation dans la partie utile correspondant à un volume élémentaires représentatif de façon que la striction y soit contenue, les taches sont disposées sur la surface.

L'analyse géométrique de la position de ces taches consiste à repérer la position de leur barycentre, et d'enregistrée la variation de leur distances relatives, le logiciel de traitement d'image estime au cours de l'essai la déformation axiale et la déformation transverse selon l'axe **2**, et enregistre en même temps la force appliquée pour déterminer la contrainte axiale afin d'estimer les déformations axiales (direction de l'axe **1** sens de la traction) et transverse (directions **2** et **3**) et par suite la déformations volumique et la contrainte.

Le système vidéo-traction permet de mesurer les déformations partielles dans les directions :

$$\varepsilon_{11} = \ln \frac{AB}{A_0B_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{22} = \ln \frac{CD}{C_0D_0}$$

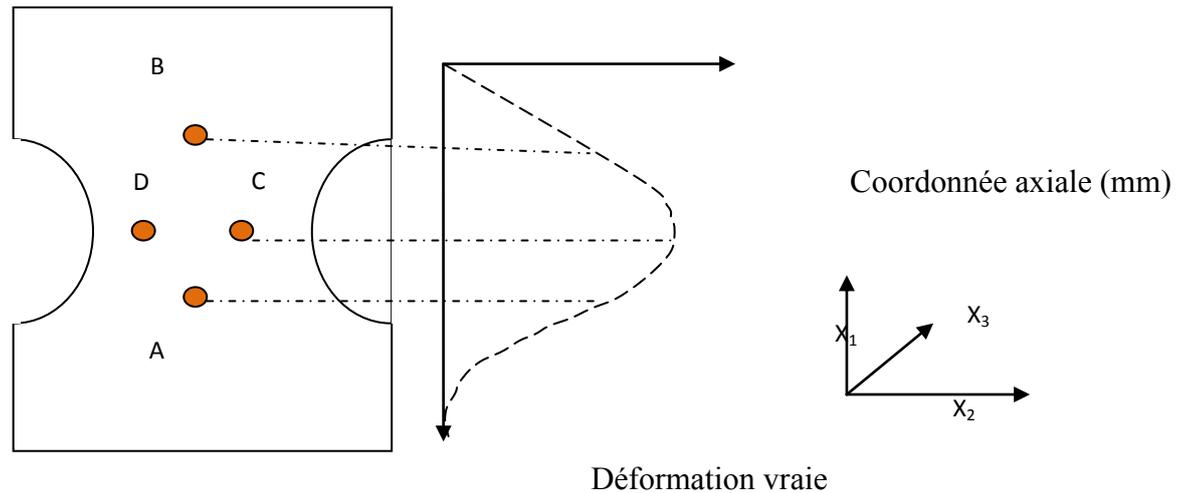


Figure IV.7. Interprétation schématique de la méthode de Gsell. Les lettres indices 0 représentent les positions

C. Avant déformation

L'estimation de la déformation axiale ε_{11} et transversale est réalisée à l'aide d'une interpolation polynomiale faite au niveau de la zone utile par Gsell figure (F) elle donne :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0 * e^{2\varepsilon_{11}}} \text{ avec } \nu = -\frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_{11}}$$

IV.6. Essais de Fluage :

Les matériaux thermoplastiques sont largement utilisés dans les composantes des structures qui sont soumises à des niveaux de charge élevés. En raison de la faible cohésion entre les molécules des polymères thermoplastiques, les matériaux sollicités admettent le glissement des segments de polymère et présentent un comportement viscoélastique important, même à des températures ambiantes et sous des niveaux de contrainte modérés.

En outre, l'augmentation de la température de fonctionnement ou des niveaux de contrainte provoque rapidement le comportement viscoélastique non-linéaire. Dans ce contexte un test de fluage prévu est effectué dans le but de caractériser le comportement du matériau sous une charge constante. Le taux de déformation de fluage est en fonction des propriétés des matériaux, du temps d'exposition, de la température d'exposition et des charges appliquées.

Afin de prévoir le comportement du matériau lors du test de fluage à long terme, il est nécessaire de prendre une très longue durée d'essai de laboratoire. L'application de la superposition du principe temps-température ou du principe contrainte-température donne la capacité de prédire la performance des matériaux à très long terme juste par la conduction d'essai de fluage pour des périodes raisonnables.

IV.6.a. Principe de superposition Temps-Température

Leaderman [1] a été parmi les premiers à souligner qu'une partie de la courbe de fluage à la température T_r obtenue est identique à une courbe de fluage obtenue à la température T_i , si toutes les valeurs de temps T_i sont multipliés par un facteur constant, cela signifie que les courbes de fluage à des températures T_i sont identiques à une partie correspondante de la courbe de fluage à une température T_r mais avec un décalage d'origine de l'axe des temps. Mathématiquement cette idée est exprimée par l'équation suivante:

$$\varepsilon(T_r, t) = \varepsilon(T, t \cdot a_T) \quad (1)$$

Ou :

T_r : Température de reference

T : Température d'essai

a_T : Facteur de translation de la température

Tobolsky et al. [2] étaient le premiers à l'utiliser le principe de la superposition temps-température dans la construction de la courbe maitresse qui représente le module de relaxation du fluage sur une longue période de temps. En outre, **Plazek** [3] a analysé la dépendance de la température de fluage en terme de volume libre. Il a proposé une relation de module de relaxation E_T pour la température T et le module de relaxation pour la température de référence T_r de la manière suivante :

$$\frac{T_{pr}}{T_r \rho} E_T(t \cdot a_T) = E_{T_r}(t) \quad (2)$$

La quantité a_T est en fonction de la température et d'après l'équation (1), elle est égal l'unité à la température de référence.

La quantité ρ_r et ρ sont relativement les masses volumiques des matériaux aux températures T_r et T .

Le rapport ρ_r / ρ permet de prendre en compte la variation de la masse volumique du polymère provoqué par la variation de la température. Et donc le rapport T_r / T , permet l'ajustement de l'aspect cinétique du processus de fluage.

Il est supposé bien sûr que le matériau ne modifie pas sa structure au cours du temps, de telle sorte que le principe de superposition temps-température (TTS) reste applicable.

IV.6.a.1 Principe de superposition temps –contrainte

D'une manière analogue au principe de superposition temps-température, le principe de superposition temps-contrainte (TSSP) est énoncé, cette approche est utilisée pour construire les courbes maîtresses de fluage. Le TSSP suppose que l'addition de la contrainte fournit de l'énergie au matériau testée de façon analogue que l'effet de la chaleur. Mathématiquement le TSSP peut être exprimée comme suit:

$$\varepsilon(\sigma_1, t) = \varepsilon(\sigma_2, t \cdot a_\sigma) \quad (3)$$

Ou : σ_1, σ_2 : sont respectivement les contrainte de fluage.

a_σ : facteur de décalage de temps.

Le TSSP a déjà été utilisée [4-9] pour prédire le fluage à long terme des matériaux viscoélastiques. Luo et al. [4] à utiliser la TTSP sur un thermoplastique qui est le PMA commercial, il construit la courbe de complaisance de fluage pour une durée de 290 jours sur la base des courbes de fluage obtenus pour une durée de 4000 secondes et sous différents niveaux de contrainte.

Les auteurs ont vérifié que les facteurs de décalage temps-température dépendent des contraintes des chargements appliqués et les facteurs de décalage temps - contrainte sont en fonction des températures. **Jazouli** et al. [5] ont évalués le fluage à long terme non-linéaire d'un polycarbonate dans une chambre de température au cours d'un essai de fluage de complaisance durant une heures de temps pour neuf niveaux de contraintes différentes.

Qaiser et al. [6] à généré une courbe de fluage pour une durée de temps prolongée pour un polycarbonate amorphe à partir des courbes de fluage à court terme obtenus à différents niveaux de contrainte. En outre, ils ont vérifié les effets du vieillissement physique sur la courbe maitresse. **Hadid** et al. [7] ont étudié le fluage non linéaire d'un polyamide renforcé de fibres de verre par l'utilisation d'un modèle empirique de fluage amélioré pour construire la courbe maitresse [7-8].

Compte tenu d'un nano-composite à matrice polyamide, **Starkova** et al. [9] ont pu construire une courbe maitresse pour des périodes 60 fois plus que la durée du temps de test. En outre, il convient de mentionner que le facteur de décalage en temps de contrainte peut être interprété comme la transition de la durée des tests de laboratoire au temps intrinsèque du matériau. Dans la construction de la courbe maitresse de fluage, **Hadid** et al. [7] ont trouvé une relation exponentielle entre le facteur de contrainte et la contrainte de fluage appliquée :

$$\log(a_\sigma) = b \cdot a \quad (4)$$

Cependant, **Jazouli** et al. [5] et **Qaiser** et al. [6] ont proposés une autre expression pour le facteur de contrainte en utilisant l'approche de volume libre, l'expression suppose une relation exponentielle en termes de contrainte est :

$$\log(a_\sigma) = \frac{c_1 + (\sigma - \sigma_r)}{(c_2 + \sigma - \sigma_r)} \quad (5)$$

Ou : C1 et C2 sont des constantes de matériau

En résumé, les travaux mentionnés ci-dessus [4-9] constituent des exemples de l'utilisation du principe classique de superposition temps-contrainte pour différents types de matériaux, de polymères purs, de polymères renforcés et des nano-composites. Ceci confirme l'intérêt et la nécessité de l'outil de superposition dans la prédiction du comportement des matériaux viscoélastiques à très long terme.

IV.6.a.2. Méthode isotherme étagé SIM.

La méthode isotherme étagée (SIM) est une variante dérivée de la méthode classique TTSP. La méthode SIM a été proposée pour la première fois par **Thornton** et al. [10]. Elle a été utilisée pour prédire le comportement du fluage à long terme de géogrilles utilisés dans les applications de renforcement des sols, plus tard, **Alwis** [11, 12] a utilisé cette technique pour le fluage des fils Kevlar 49.

Dans les essais de TTSP, un seul échantillon est soumis à une charge constante à une certaine température, la courbe de déformation de fluage est généralement une fonction logarithmique du temps. Des expériences similaires sont réalisées sur plusieurs échantillons à différentes températures. Une température de référence est choisie, en appliquant le principe de superposition, l'ensemble des courbes individuelles sont décalées le long de l'axe de temps, ensuite, une courbe maîtresse de fluage est construite à la température de référence.

Contrairement à la TTSP, la méthode SIM implique le chargement d'un seul échantillon à une contrainte donnée, alors que la température d'essai augmente par palier. Sur chaque palier la température est maintenue constante, alors une courbe de fluage est obtenues par palier, ces courbes sont par la suite traitées et transformées pour aboutir à plusieurs courbes de fluages correspondant à chaque niveau de température correspondant. Enfin, une courbe maîtresse de fluage, à la température de référence, se voit alors construite de manière analogue à la méthode de TTSP.

Plusieurs auteurs ont utilisé la technique SIM pour prédire le fluage à long terme ainsi que le temps de rupture en fluage [13-20]. L'exploitation de la méthode SIM a été surtout utilisée sur des fils techniques, qui sont caractérisés par un grand rapport de leurs surfaces sur leurs épaisseurs. Ceci a l'avantage d'un chauffage très rapide de l'ensemble de l'échantillon. Mais lorsqu'il s'agit d'échantillons avec une certaine épaisseur il se pose alors la préoccupation du chauffage rapide et uniforme sur tout l'échantillon.

IV.6.a.3. Méthode iso-contrainte étagé SSM.

Plus récemment, quelques études [21-22] ont proposé une autre la méthode appelée la méthode iso-contrainte étagées (SSM), cette technique est similaire à la méthode SIM. L'approche adoptée pour les essais SSM, mais l'accélération du fluage est obtenue en gardant la température constante et en augmentant le niveau de contrainte par palier.

L'augmentation de la contrainte fournit de l'énergie au matériau testé de façon similaire au procédé SIM qui fournit de l'énergie sous forme de chaleur. Comparé à la méthode SIM, la méthode SSM présente l'avantage étant donné qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des températures élevées, les propriétés chimiques des matériaux testés ne sont pas affectées et surtout d'éviter le problème de la lenteur et de la non uniformité d'échauffement des échantillons à épaisseurs importante.

En effet, le procédé SIM lorsqu'il s'agit d'échantillons épais est confronté aux problèmes de la mauvaise conductivité thermique des polymères lors de l'augmentation la température en palier, une période de chauffage est alors nécessaire pour avoir une température uniforme dans tout l'échantillon, ceci qui entraîne une phase de transition avec des conditions de fluage incontrôlables et plutôt variables. La méthode SSM impose sa supériorité, parce que en chaque point de l'échantillon et à tout moment, il est imposé le même état de contrainte. Les quelques travaux antérieurs portant sur la technique SSM [21-22] ont considéré que les fibres techniques admettent un comportement viscoplastique relativement faible. Au contraire, dans le présent travail, il est prévu, un comportement viscoplastique plus prononcé lié à la nature du polymère thermoplastique, l'exemple du (polyamide). En effet, la courbe contrainte / déformation de traction représenté sur La figure 1 montre une petite zone élastique suivie par une partie non linéaire étendue.

Le travail discute et analyse en détail les étapes de traitement des données d'essais brutes obtenues [18-22], pour produire la courbe maitresse de fluage selon la méthode SSM ou bien la méthode SIM. Les sections qui suivent vont illustrer les étapes du processus de traitement de données de la méthode SSM.

Aussi sa validité pour les échantillons de polyamide qui ont une épaisseur conséquente qui sera vérifiée. Une Courbe maitresse obtenue avec la Méthode SSM sera comparée à celle obtenue avec la Méthode classique TSSP.

La disposition proposée pour l'essai de fluage de nos éprouvettes qui sont soumises à un effort lors de l'essai de traction jusqu'à rupture.

Précédemment, nous avons vu que sur la machine de fluage et celle de l'essai de traction, les éprouvettes sont supposées soumises au même niveau de contrainte. Chaque essai peu duré un temps bien déterminé, à savoir 02 heures, 05 heures ,10 heures, ou même 72

heures.

Avant de placer les éprouvettes entre les mâchoires, les dimensions de chacune d'elles sont mesurées (longueur L , largeur b et épaisseur h), à partir de la l'épaisseur et la largeur il est déduit la section S , avec la force appliquée il est obtenu la contrainte, celle-ci est enregistré avec tous les résultats de l'essai dans un fichier.

Les valeurs numériques des résultats sont ensuite traitées avec un tableur (Excel) pour déduire l'allure de la courbe à étudier (les déformations par rapport au temps). La courbe de l'exemple traite la déformation enregistrée au cours du temps de trois éprouvettes qui sont soumises à une contrainte de valeur 07 MPa.

IV.7. Equipement utilisé pour l'essai de traction

Dans ce qui suit, une présentation des paramètres techniques qui concerne la machine de traction utilisée lors de notre expérimentation. (Figure IV.8). Elle est de marque **INSTRON5969** dotée d'une cellule de 10 KN. La déformation par fluage est mesurée avec un extensomètre à pince et le logiciel de commande et d'acquisition de données de la machine permet la réalisation des séquences de chargement complexes, qui sont adaptés et nécessaires pour les tests de SSM.



Figure IV.8 : Machine de traction INSTRON 6959.

IV.7.a Extensomètre : Accessoire accompagnant joint à la machine venant se lier à l'éprouvette durant l'essai de traction. Figure IV.9 et Figure IV.10.



Figure IV.9 : Extensomètre placé sur l'échantillon à tester.



Figure IV.10 : dispositif de positionnement de l'extensomètre.

IV.7.b. Enregistrement par vidéo traction au cours de l'essai :

Cette accessoire accompagnant la machine est connecté à celle-ci. Il suit la déformation de l'éprouvette durant l'essai de traction, ceci permet l'enregistrement direct des données de l'essai Figure IV.11



Figure IV.11 : dispositif d'enregistrement des données de l'essai par vidéo-traction.

Référence

- [67]: Tobolsky, A. V., & Andrews, R. D. (1945). Systems manifesting superposed elastic and viscous behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 13(1), 3-27.
- [68]: Luo, W. B., Wang, C. H., & Zhao, R. G. (2007, June). Application of time-temperature-stress superposition principle to nonlinear creep of poly (methyl methacrylate). In *Key Engineering Materials* (Vol. 340, pp. 1091-1096).
- [69] : Jazouli, S., Luo, W., Bremand, F., & Vu-Khanh, T. (2005). Application of time–stress equivalence to nonlinear creep of polycarbonate. *Polymer testing*, 24(4), 463-467.
- [70]: Qaiser, A. A., & Price, J. (2011). Estimation of long-term creep behavior of polycarbonate by stress-time superposition and effects of physical aging. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 15(1), 41-50.
- [71]: Hadid, M., Rechak, S., & Tati, A. (2004). Long-term bending creep behavior prediction of injection molded composite using stress–time correspondence principle. *Materials Science and Engineering: A*, 385(1), 54-58.
- [72]: Starkova, O., Yang, J., & Zhang, Z. (2007). Application of time–stress superposition to nonlinear creep of polyamide 66 filled with nanoparticles of various sizes. *Composites Science and Technology*, 67(13), 2691-2698.
- [73]: Alwis, K. G. N. C., & Burgoyne, C. J. (2003, July). Accelerated techniques to predict the stress-rupture behaviour of aramid fibres. In *Fibre-reinforced Polymer Reinforcement for Concrete Structures: Pceedings of the 6th International Symposium on FRP Reinforcement for Concrete Structures (FRPRCS-6)* (Vol. 1, pp. 111-120). World Scientific.
- [74] : Alwis, K. G. N. C. (2003). Accelerated testing for long-term stress-rupture behaviour of aramid fibres (Doctoral dissertation, University of Cambridge).
- [75] : Greenwood, J. H., & Voskamp, W. (2000, October). Predicting the long-term strength of a geogrid using the stepped isothermal method. In *Second European Geosynthetics Conference* (Vol. 1, pp. 329-331).

[76]: Giannopoulos, I. P., & Burgoyne, C. J. (2009). Stepped isostress method for aramid fibres. In 9th International Conference on Fiber Reinforced Polymers for Reinforced Concrete Structures (FRPRCS-9), Sydney, Australia.

[77]: Giannopoulos, I. P., & Burgoyne, C. J. (2011). Prediction of the long-term behaviour of high modulus fibres using the stepped isostress method (SSM). *Journal of materials science*, 46(24), 7660-7671.

[78]: Giannopoulos, I. P., & Burgoyne, C. J. (2012). “Accelerated and real time creep and creep rupture results for aramid fibers”. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(5), 3856-3870.

[79]: Yeo, S. S., & Hsuan, Y. G. (2010). Evaluation of creep behavior of high density polyethylene and polyethylene-terephthalate geogrids. *Geotextiles and Geomembranes*, 28(5), 409-421.

Chapitre V: *Résultats et Interprétations*

Chapitre V : Résultats et Interprétations

Introduction

Dans ce chapitre, sera présenté les résultats des essais de traction de fluage classique et des essais SSM des éprouvettes de PA6.

V.1. Modèle d'éprouvette pour essai de traction :

Dans ce qui suit, on présente l'évolution de quelque paramètre mécanique en fonction du test de traction.

A signaler que le modèle de l'éprouvette utilisée est normalisée selon la norme ASTM d'après et la Norme EN10002-1)

L'essai se fait avec une vitesse de 05 mm/secondes.

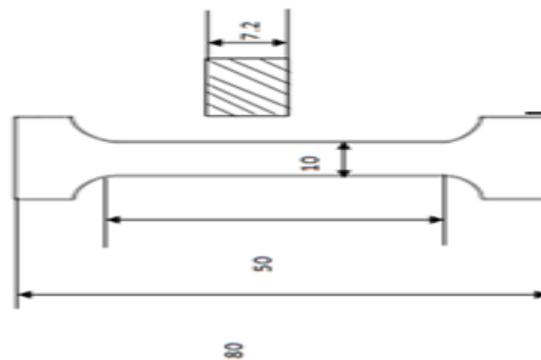


Figure V.1 : modèle de l'éprouvette du matériau utilisé.

V. 1. Condition de l'essai de traction

Du fait que le polyamide a une certaine souplesse, les mâchoires ont un effet significatif sur la réponse enregistrée des éprouvettes. C'est pourquoi les essais de traction sont nécessaires et sont effectués pour déterminer avec précision la déformation initiale qui permet l'élimination du glissement initial de la déformation enregistrée, cette précaution est d'une extrême importance dans les essais de fluage. La figure V.01 illustre l'allure de la courbe des contraintes de traction / déformation du matériau.

Cela permet de déterminer le point de départ vraie, la partie linéaire de la courbe et les niveaux de contraintes qui seront considérés dans les essais de fluage.

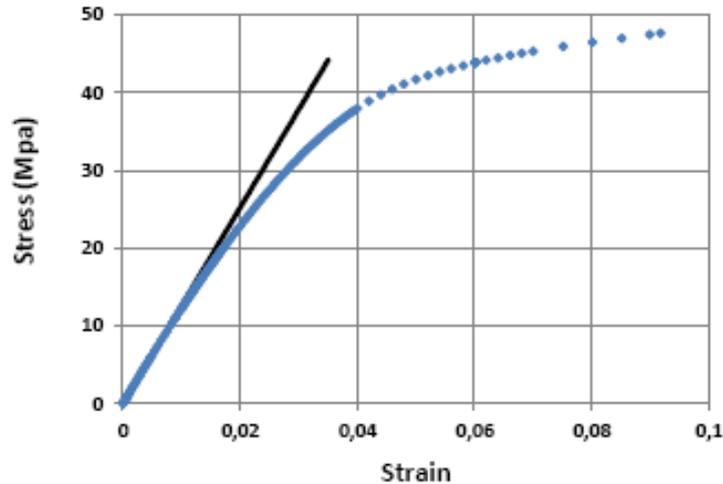


Figure V.01: Courbe de traction

V.1.a. Essais de fluage :

Deux essais de fluage classiques d'une durée de quelques jours sont effectués sur la même machine d'essai.

- ✓ Le premier essai est effectué sur une durée de 06 jours sous un niveau de contrainte de 2,5 MPa.
- ✓ Le second est effectué pendant 3 jours sous un niveau de contrainte de 5 MPa.

Ces deux tests sont relativement longs, elle sont utilisée afin de construire la courbe maîtresse de fluage selon le mode opératoire conventionnel TSSP.

La courbe obtenue est ensuite comparée par rapport à celle obtenue avec la nouvelle méthode SSM. Pour compenser le saut dans la déformation de fluage entre deux courbes consécutives, la dernière partie de la courbe de fluage obtenue à 2,5 MPa est extrapolé par une fonction de la loi de puissance afin de faire la correspondre avec le début de la courbe de fluage obtenue à 5 MPa. Cela permet de compléter l'écart entre la déformation de fluage entre les deux niveaux de contrainte, au cours de la construction de la courbe de maitresse un guide est propose pour un meilleur ajustement de la courbe maitresse sur la base des données réelles du test.

V.1.b. Le test de fluage SSM :

La figure V.02 illustre la séquence de chargement des échantillons pour la méthode de test SSM. Cette séquence est caractérisé par un saut de contrainte par paliers σ_i et un temps

de séjour t_A . Trois programmes d'essais différents avec la configuration correspondante sont indiqués dans le tableau V.1. La première configuration a six paliers avec un incrément de contrainte de 2,5 MPa et un temps de séjour de 05 heures à chaque niveau de charge. La seconde configuration comporte 05 niveaux de chargement avec une plus faible contrainte d'incrément de 1.5MPa, mais avec le même temps de séjour. La dernière configuration a un temps de séjour de 02 heures pour chaque niveau de charge et un saut de contrainte de plus grande intensité qui est de 4 MPa. La figure 3 montre une courbe typique de fluage SSM.

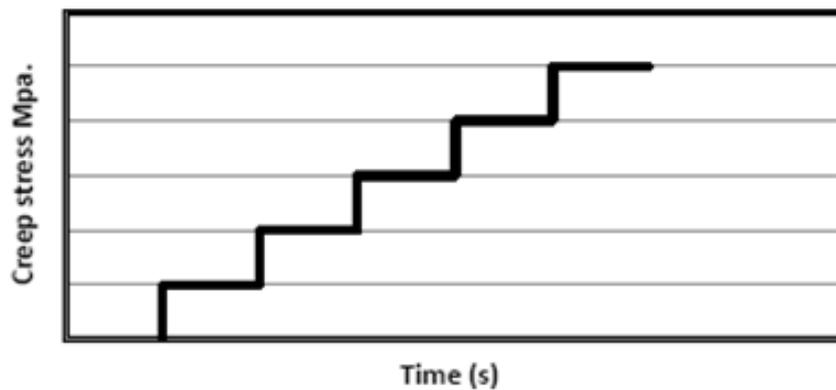


Figure V.02: courbe de fluage du matériau utilisé.

Tableau V.1 : différents paramètres de test de l'essai de fluage SSM.

Contraintes(MPa)	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
Temps Dwell (s)	18000	18000	18000	18000	18000	18000
Contraintes(MPa)	2.5	4.0	5.5	7.0	8.5	
Temps Dwell (s)	18000	18000	18000	18000	18000	
Contraintes(MPa)	2.5	6.0	10.0	14.0	18.0	
Temps Dwell (s)	7200	7200	7200	7200	7200	

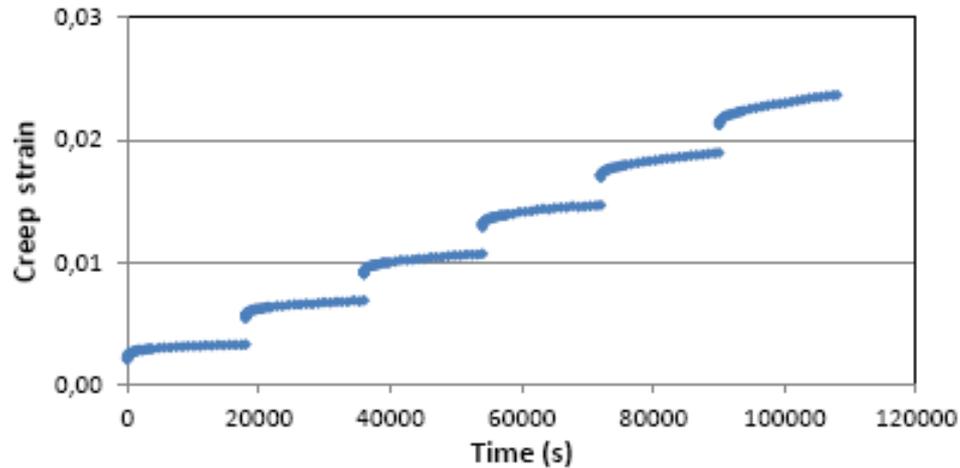


Figure V.03: courbe de fluage SSM du matériau utilisé.

V.1.c. Traitement de données selon la Méthode SSM

Les données brutes des essais de la méthode SSM obtenues doivent être traitées selon un processus spécifique sur quatre étapes :

- a) L'ajustement initial vertical,
- b) Déplacement vertical,
- c) Remise à l'échelle,
- d) Ajustement horizontal.

(a) L'ajustement vertical initial

En raison de la souplesse du polyamide, il est pratiquement inévitable d'avoir un certain glissement des mâchoires lors du chargement des échantillons [19-22], ce glissement fausse les valeurs de la déformation enregistré du matériau. Pour cette raison, cette étape initiale d'ajustement vertical, illustré à la Fig. 4a, est absolument nécessaire, car elle permet la détermination du véritable point de départ de chaque courbe. Cela permet aussi de régler toutes les courbes de fluage par rapport à une référence commune avant toute autre manipulation de données.

(b) le décalage verticales des courbes

La Figure 3 montre qu'il y a un saut pour chaque saut de contrainte, ceci est accompagné par un saut immédiat de la déformation instantanée dû à l'élasticité du matériau.

Etant donné que le saut de contrainte est presque instantané, il est supposé qu'il n'y a pas de déformation de fluage pendant ce saut. Sur la base de cette hypothèse, un déplacement vertical est réalisé afin de rejoindre le début de la courbe actuelle, à la fin de la courbe précédente. Ce décalage correspond à l'élimination de la composante élastique de la déformation enregistrée, comme il est illustré sur la Figure V.4b. Par conséquent, après ce traitement, les courbes obtenues concernent uniquement la déformation de fluage.

(c) La Remise à l'échelle

Le but de l'opération de mise à l'échelle est le passage d'une série de courbes de fluage résultant d'un chargement séquentiel par paliers d'un échantillon unique et pendant des temps de séjour connu, à un ensemble de courbes de fluage indépendantes sous des niveaux de contrainte correspondantes, comme le montre la figure V.4c .

Ces courbes vont être utilisées de la même manière que le principe de superposition classique pour la construction de la courbe maîtresse de fluage. L'idée de la remise à l'échelle est basée sur le principe de superposition de Boltzmann. Elle concerne tous les niveaux de chargement à l'exception de la contrainte de référence, qui correspond généralement au premier palier.

En effet, pour avoir des courbes de fluage selon un niveau de contrainte donné, il faut se rappeler que le fluage dans chaque palier est l'accumulation des déformations de fluage résultant de la contrainte appliquée dans ce palier mais aussi des déformations de fluage des paliers précédents. Pour exprimer le fluage d'un palier donné, uniquement sous l'effet de sa contrainte, il faut déterminer, l'instant de départ de chargement, en supposant que le test a été effectué sous la même contrainte mais sur un échantillon préalablement non chargé.

L'estimation de la valeur de mise à l'échelle est obtenue selon le procédé suivant: on considère un palier de fluage donnée, le fluage primaire est éliminé de la courbe, Il est utilisé une fonction de puissance afin d'extrapoler la courbe de fluage, cette fonction permet l'estimation de l'instant de départ du fluage virtuel (uniquement sous la présente contrainte), mais sur un échantillon préalablement non chargé avec la supposition du déroulement du même mécanisme de fluage. Ayant cette estimation du temps de remise à l'échelle, il est nécessaire de procéder de manière itérative à un petit réajustement de cette valeur de la remise à l'échelle (du temps obtenu).

(d) déplacement horizontal

À la suite de l'opération de la remise à l'échelle, un ensemble de courbes de fluage indépendantes menées sous différents niveaux de contrainte sont obtenus. A ce stade, on procède exactement comme dans le procédé classique TSSP. Ensuite, la construction de la courbe de maitresse nécessite certains décalages horizontaux le long de l'axe des temps des courbes de fluage remises à l'échelle [4-7]. La valeur du facteur de décalage horizontal est une fonction du niveau de la contrainte. La Figure 4d illustre la courbe maîtresse qui est le résultat final obtenu après ce processus.

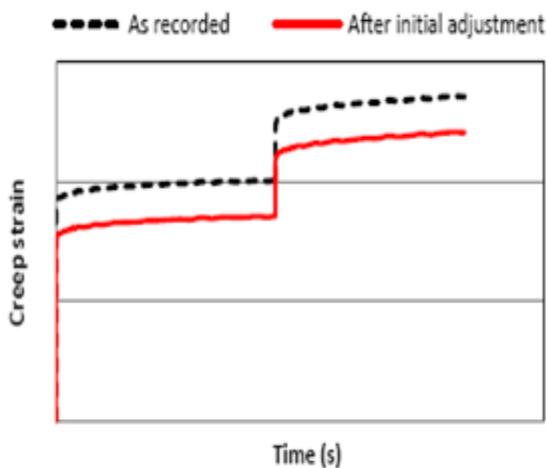


Figure V.4a: ajustement vertical initial

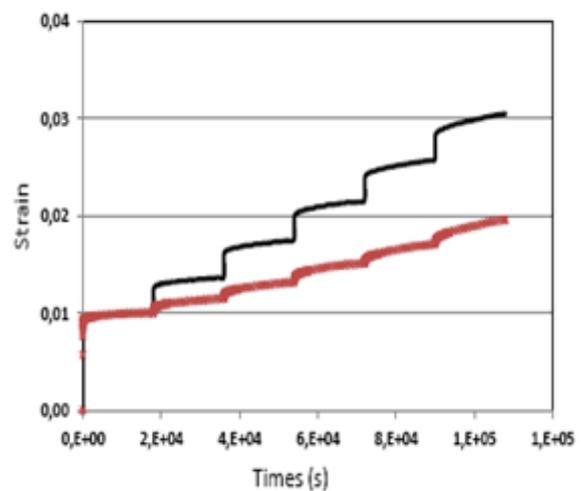


Figure V.4b: verticale extension

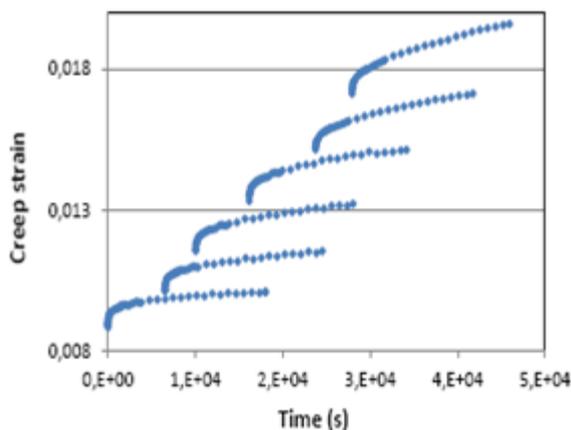


Figure V.4c: rééchelonnement de la courbe de fluage

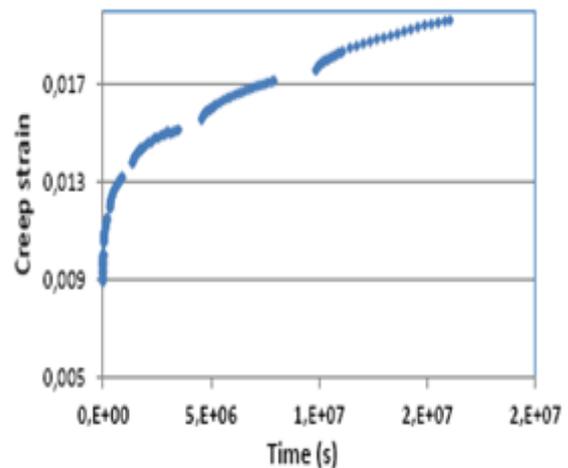


Figure V.4d : horizontal extension

V.2. Validation de la procédure SSM pour les échantillons du polyamide épais

L'évaluation et la validation de cette procédure concerne deux aspects: le premier est sa confrontation à la méthode de TTSP classique, et le second, est sa robustesse aux différents programmes de chargement et des temps de séjour (tableau 1). En effet, il est prévu, que la variation dans le temps de séjour ou la modification de la valeur de l'incrément de la contrainte n'affectent pas la courbe maîtresse de fluage. La figure 5 illustre la courbe de référence SSM construite à partir des trois programmes différents, rapportés dans le tableau 1. La figure 6 illustre la courbe maîtresse construite par les méthodes SSM et TSSP respectivement des contraintes de référence 2,5MPa

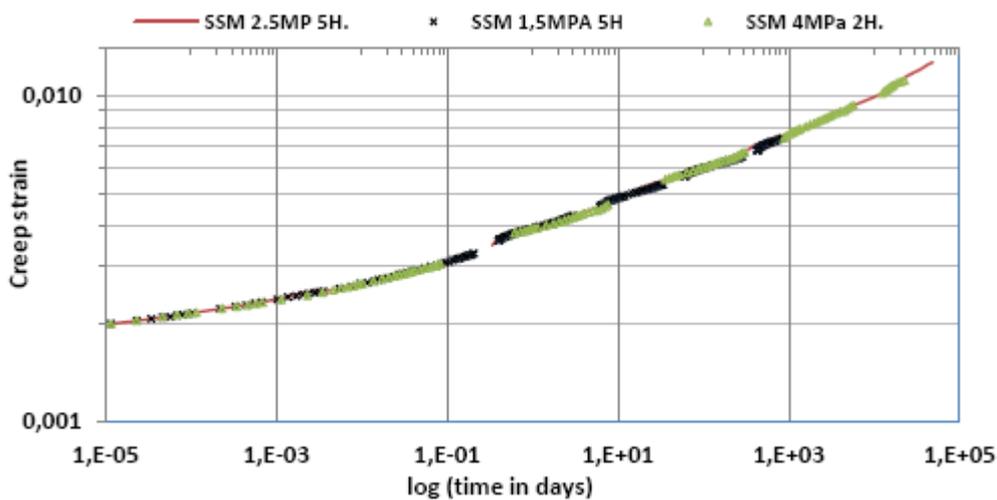


Figure V.5: Courbes maîtresses des différents paramètres d'essais SSM ref 2.5 MPa

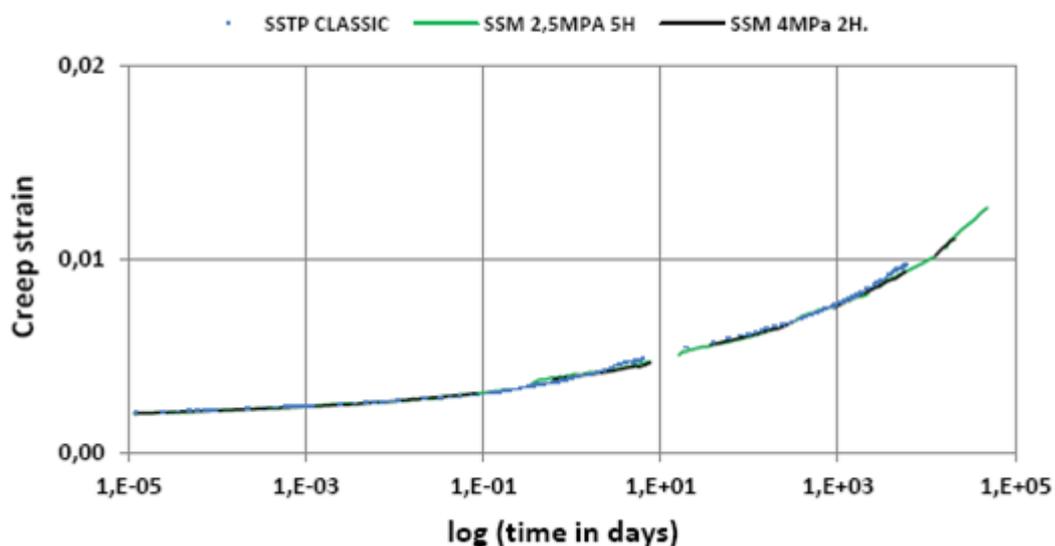


Figure V. 6: Courbes maîtresses construites selon les méthodes SSM et TSSP.

V.3. Interprétation:

L'objectif de la présente recherche est d'évaluer, pour un spécimen thermoplastique épais, la capacité de la méthode SSM dans la prédiction de son fluage à long terme. Les courbes maîtresses de fluage représentées dans les figures.5 et V.6 ont été construites s'étendant sur des dizaines d'années. Une excellente adaptation est obtenue entre les courbes construites selon la méthode classique TSSP et celles qui sont construites selon la méthode SSM. De plus, une courbe maîtresse unique a été obtenue en utilisant la méthode SSM avec différents programmes d'essais.

L'utilisation de la méthode SSM permet de réduire le nombre des échantillons testés requises pour la construction de la même courbe maîtresse. Un petit nombre d'échantillons testés, résulte en un moins de diffusions dans les données à cause de la réduction dans la variabilité des échantillons et aussi dû à la réduction des erreurs du manipulateur éventuelles.

Cependant, lorsqu'il s'agit de l'Méthode SSM, on est confronté à quelques problèmes liés à deux aspects :

- La manipulation et le traitement des données brutes des essais SSM.
 - L'effet de la valeur du saut de la contrainte et du temps de séjour sur les données de fluage obtenues.
 -
1. La question liée à la dernière étape dans la construction d'une courbe maîtresse illustrée dans la figure 4d, qui est le résultat du décalage horizontal et du raccordement des courbes de fluage remisent à l'échelle de la Fig. 4c. Certains auteurs [20-22] ont utilisé, une fonction polynomiale du troisième ordre, pour lier en douceur le début d'une courbe à l'extrémité de la courbe précédente. De plus, pour calculer le temps de départ Virtuelle et pour relier les courbes de la Fig. 4c (dans le cas de la méthode SIM), Achereiner et al. [19] ont tenté de lier deux paliers consécutifs de courbes de fluage, en cherchant de manière itérative, la même vitesse de fluage du début d'une courbe et la fin de la courbe précédente.
 2. Par ailleurs, il est à noter que les travaux portant sur la méthode SIM ou la méthode de SSM, n'ont pas mentionné le rôle de la phase de fluage primaire et son effet sur le traitement des courbes de fluage SSM. En fait, les courbes de fluage polyamide ont un stade de fluage primaire important, cela ne devrait pas être inclus dans la construction

de la courbe de maîtresse, puisqu'il correspond à la réponse du matériau à très court terme. Pour la méthode SIM le problème du fluage primaire peut être pire, du fait de la non- uniforme de la température à l'intérieur de l'échantillon et au cours de l'augmentation de la température par étapes. Actuellement, il n'existe pas de traitements systématiques disponibles des données SSM pour la construction de la courbe de maîtresse. Plus de travaux sont alors nécessaires pour atteindre cet objectif. La construction des courbes maîtresses sur les figures. V.5 et V.6 est basés sur une approche graphique et empirique. Cette approche doit assurer la cohérence dans l'évolution de la forme de chaque courbe de référence et entre les différentes courbes maîtresses générées par différentes conditions d'essai. Il est clair que l'approche empirique adoptée comporte des éléments de subjectivité, mais elle a le mérite avant l'émergence et perfectionnement d'une approche plus automatisée et systématique.

En ce qui concerne les manipulations graphiques, il est constaté que l'étape la plus critique est l'opération de mise à l'échelle montrée sur la figure. V.4c.

Il est à noter que la construction de la courbe de maîtresse reflète le passage de la déformation par fluage mesurée par rapport à l'échelle de temps de laboratoire à l'échelle de temps intrinsèque au matériau, ou à l'échelle 'le temps matériau. Les deux opérations qui permettent cette transition sont la mise à l'échelle et le décalage l'horizontale

L'opération de mise à l'échelle peut être interprétée comme une initialisation et une synchronisation par rapport au temps matériau des courbes individuelles, obtenues à chaque niveau de contrainte.

Cependant, l'opération de déplacement horizontal reflète la superposition temps/ contrainte dans cette l'échelle. En effet, une erreur dans l'opération de mise à l'échelle est équivalent à une perte dans l'échelle «temps matériau», et se traduira par une aberration et probablement dans une impossibilité de réaliser correctement l'étape suivante, qui est le décalage horizontal des courbes individuelles.

Le dernier point à discuter concerne le facteur de décalage de contrainte changement. La figure V.7 montre la courbe donnant la variation du facteur de décalage de différentes conditions d'essai en fonction de la contrainte de fluage. On constate que la tendance de son évolution suit une fonction de puissance. L'évolution du facteur de décalage qui est lié à la

vitesse du fluage avec la contrainte. Il peut être représenté par deux modèles, à savoir le modèle modifié de Williams - Landel -Ferry donnée dans l'équation. 5 ou le modèle Eyring donnée dans l'équation. 6. Ce dernier est plus approprié pour le cas présent, étant donné que la température de fluage est inférieure à la température de transition V_{treuse} . Étant donné que le polyamide 6 est un polymère semi-cristallin, il est plus approprié d'utiliser le modèle Eyring [21-23] :

$$\log(a_{\sigma}) = \log\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_r}\right) = \frac{V^*}{2.30kT}(\sigma - \sigma_r) \quad (6)$$

L'alignement des facteurs de décalage, résultant de l'ensemble des conditions d'essai différentes, sur la courbe avec une faible dispersion constitue une preuve de la robustesse de la méthode SSM utilisé pour la construction de la courbe maitresse. La courbe prouve aussi que la modification des paramètres de test SSM n'a pas d'effet significatif contrairement à ce qui a été rapporté dans d'autres travaux [10, 19]. La nouveauté dans le dernier résultat est la tendance de la courbe du facteur de décalage de la Fig. 7 qui suivent une fonction de puissance. Des études antérieures [21,22] ont trouvé que la variation du facteur de changement de la Vitesse logarithmique en fonction de la contrainte suit une fonction linéaire. Étant donné que le volume d'activation varie linéairement en fonction de la contrainte de fluage [21-23], une tendance parabolique du facteur de décalage représenté sur la Fig. 7 est plus compatible avec le modèle Eyring donnée par l'équation. 6.

En effet, pour chaque augmentation de la contrainte de fluage affecte le volume d'activation et crée une nouvelle configuration des chaînes moléculaires. La configuration des chaînes actuelle est affectée par tous les paliers de fluages précédents. Il est clair que le processus de fluage d'un matériau préalablement tendues occupe un volume d'activation supérieure à un matériau non chargée, ce qui est cohérent avec le fait que les molécules de polymère sont étirées en continu

Au cours du fluage. C'est ce qui explique la variation du volume d'activation et par conséquent la relation non linéaire du logarithme du facteur de décalage en fonction de la contrainte. Enfin, à partir de la courbe de la Fig. 7, il peut être conclu que les facteurs de décalage de différents paramètres de test se trouvent sur la même courbe, ce qui signifie que pour chaque niveau de contrainte, le même mécanisme de fluage se produit indépendamment

de la séquence de chargement. Ce résultat constitue une autre validation de la technique de la nouvelle technique SSM.

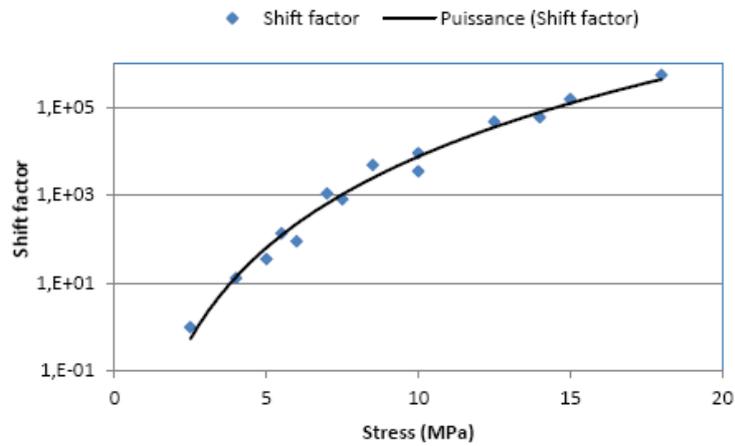


Figure V.7 : facteur de contrainte horizontale

Référence

[80] : Achereiner, F., Engelsing, K., Bastian, M., & Heidemeyer, P. (2013). Accelerated creep testing of polymers using the stepped isothermal method. *Polymer Testing*, 32(3), 447-454.

[81]: Ward, I. M., & Sweeney, J. (2004). *Mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons.

Conclusion générale & Perspectives

Conclusion générale

Les polymères ou plus communément les plastiques (qui est plutôt l'appellation commerciale de certains polymères) représentent une classe de matériaux extrêmement importante. En effet, ils se sont imposés il y a près d'un siècle, et leur volume d'utilisation par rapport aux matériaux classiques s'est développé avec une très grande allure dans tous les domaines de notre vie. Leur importance est tributaire à leurs propriétés spécifiques et à leurs rôles fonctionnels irremplaçables par les autres classes de matériaux. Cependant, au niveau du comportement mécanique les polymères représentent des particularités parmi lesquelles on peut citer leurs aspects visqueux à l'état solide et même à la température ambiante qui est en générale leurs températures d'utilisation. Il s'agit dans ce cas de viscoélasticité ou même de viscoplasticité. Ceci est la conséquence de leurs températures de fusion qui sont relativement basses en comparaison aux métaux et aux céramiques. Ceci impose le perfectionnement de modèles rhéologiques performants qui prédisent le plus fidèlement possible le comportement du matériau selon la sollicitation imposée.

Le caractère viscoélastique se manifeste sous des sollicitations dynamiques ou statiques. Ce travail investigate le comportement en fluage de polymères. Le fluage est par définition la déformation d'un matériau en fonction du temps sous un chargement constant. En effet, sous une sollicitation constante un polymère continue à se déformer au cours du temps, et pour des périodes très longues ces déformations peuvent dépasser les limites de conception autorisées ou même aboutir à une rupture sous des contraintes bien en dessous de la contrainte ultime du matériau.

La problématique dans la prédiction du comportement d'un matériau viscoélastique à très long terme est la non disponibilité d'approches théoriques simple est performante. C'est la raison pour laquelle qu'actuellement les approches empiriques sont les moyens adoptés dans cette prédiction. Cependant, ces dernières nécessitent un temps d'essais extrêmement long ou carrément des temps d'essai impraticables. L'issue de cette problématique réside dans l'utilisation des techniques de correspondances temps-température ou temps-contrainte. En d'autre terme, un essai de fluage d'un certain matériau pour une durée donnée sous une contrainte donnée et à une température donnée correspond à un fluage sous la même contrainte pour un temps plus long s'il est réalisé à une température plus élevée et avec la même durée d'essai. Ce qui vient d'être dit est la correspondance temps-température, de façon similaire il reste vrai pour le principe de correspondance temps-contrainte. Après le principe de correspondance vient le principe de superpositions. En effet, il est démontré qu'en réalisant

des essais de fluage sous différents niveaux de contraintes ou sous différentes températures, il est possible de construire une courbe maitresse. La courbe maitresse se construit pour une sollicitation et une température donnée. Il est trouvé que toutes les courbes de fluage réalisées sous des sollicitations ou des températures différentes se superposent pour aboutir à une seule courbe mais pour un temps de fluage beaucoup plus élevé au temps de fluage des essais réalisés au laboratoire. Cela nécessite bien sûr des manipulations qui sont essentiellement des translations relatives des différentes courbes obtenues. L'idée à retenir de ce qui a précédé est qu'il faut réaliser qu'il y a une échelle de temps de laboratoire et une échelle de temps propre au matériau!

Le fondement d'une très récente (quelque années seulement) variante de ces techniques a été proposée et qui est appelée SSM : la méthode de contraintes étagées. Sa particularité est la suivante ; au lieu de réaliser un essai de fluage par spécimen, ce dernier est le sujet d'une série de fluage par une augmentation étagée de la contrainte de fluage par un certain nombre de sauts. Pour chaque saut la contrainte est maintenue pour un certain temps. Il est obtenu par conséquent plusieurs courbes de fluage successives pour le même spécimen. La contribution importante de cette recherche consiste au raffinement et à la validation de cette technique. Les quelques travaux précédents et qui ont été réalisés sur des fils de polymères géotechniques destinés à une utilisation en génie civil pour le renforcement des sols. Il a été constaté dans ces travaux une carence subtile dans les techniques expérimentales et une incohérence dans quelques paramètres de validation avec les modèles existants.

La nouvelle technique SSM consiste donc à imposer au spécimen testé des paliers de contraintes, au cours de chaque palier une contrainte constante est maintenue pendant une période donnée au cours de laquelle un certain fluage est enregistré. Les données obtenues nécessitent un traitement spécifique afin de construire la courbe maitresse. À savoir on doit procéder à quatre manipulations qui sont : l'ajustement vertical initial, le décalage vertical, rééchelonnement des courbes de fluage et enfin le décalage horizontal.

Le matériau considéré est un polyamide 6 commercial acquis sous forme de feuille épaisse extrudé. Des échantillons ont été prélevés pour réaliser des essais de fluage.

Plusieurs essais ont été réalisés et qui sont :

- Des essais de traction pour déterminer la limite de résistance du matériau et afin de déterminer les niveaux de contrainte de fluage à considérer.

- Des essais de fluage classique afin de construire la courbe maitresse selon la méthode classique TSSP afin de la confronter à la nouvelle méthode SSM.
- Des essais de fluage selon la méthode SSM par le choix de trois programmes de chargement en faisant varier le couple ; la valeur du saut de contrainte et la durée du maintien du palier respectivement.

Pour chaque programme de chargement la courbe maitresse a été construite pour une contrainte de référence choisie.

La validation de la technique s'est faite par la parfaite superposition des trois courbes maitresses et cela malgré la différence des programmes de chargement de la technique SSM. Mais aussi par la parfaite corrélation avec la courbe maitresse obtenue par la méthode classique TSSP.

La validation de cette méthode est réalisée aussi et pour la première fois au niveau de l'évolution du facteur de décalage horizontal par rapport à la contrainte de fluage. En effet, la courbe donnant cette évolution est cohérente avec le modèle d'Eyring qui fait intervenir le volume d'activation du matériau.

D'autre part, il est trouvé lors de la manipulation des courbes SSM que l'étape de rééchelonnement des courbes de fluage est l'étape la plus critique et décisif dans le traitement des données brutes.

En fin, il peut être dit que la méthode SSM utilise moins d'échantillons et prévient la dispersion des résultats expérimentaux due à des erreurs de l'opérateur et surtout à la variabilité des échantillons. Cependant, les différentes étapes de traitement des données de la méthode SSM sont actuellement obtenus graphiquement et de manière empirique. Plus de recherche est nécessaire pour développer une approche plus automatisée et plus systématique.

Le présent travail a permis certainement une contribution dans le raffinement de la méthode SSM, mais plus de travail reste encore à réaliser comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent.