

N° d'ordre : 10/2012-M/G.M

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : **GENIE MECANIQUE**

Spécialité : **Mécanique et Fatigue des Matériaux**

Par : Mansour BOUDJELID

Sujet:

**Adaptation du Modèle de Défauts Quasi-Ponctuels à la
Modélisation du Comportement Plastique des Polymères**

Soutenu publiquement le 20/05/2012, devant le jury composé de :

Mr A. AHMED BENYAHAI	Professeur, à l'USTHB	Président
Mr N.OUALI	Professeur, à l'USTHB	Directeur de mémoire
Mr M. BELOUHRANI	Professeur, à BRD. (EM-ANP)	Examineur
Mr. K.AZOUAOUI	Professeur, à l'USTHB	Examineur
Mr A. MESBAH	M. de conférences/A, à l'USTHB	Examineur

A mes parents qui ont sacrifiés leurs vies pour donner sens à la mienne.

A mes frères et sœurs: AHMED, ABDELKHADER, KHALED. FARIDA. NADJAT.

Et à tous ceux que j'aime.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de mécanique avancée, sous la direction de Monsieur Nourdine OUALI, professeur à l'université de l'USTHB.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'elle n'a cessée de me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.

Mes vifs remerciements vont à Mr A. AHMED BENYAHAI, professeur à l'université de l'USTHB, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Messieurs M. BELOUHRANI Professeur, à BRD. (EM-ANP), K.AZOUAOUI professeur, à l'USTHB et A. MESBAH Maître de conférences/A, à l'USTHB; de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je ne saurais remercier toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont supporté, encouragé, aidé tout au long de cette année. Elles sont trop nombreuses ! Mais j'estime essentielle de dire un grand merci à tous les membres de l'équipe actuelle du groupe LMA.

Je sais que j'oublie des gens. Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de ce manuscrit, je ne peux pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Je les remercie tous et je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

ملخص:

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات الامتبلورة تضبطها ظواهر استرخاء تخضع بشدة للحرارة و سرعة التشويه. أيضا، السلوك المرن اللزج اللدن غير الخطي لهذه المواد لا يمكن أن يتم بنماذج الظواهر إلا على مجالات دراسة محددة. النموذج المقترح، المسمى نموذج العيوب شبه النقطية الذي طوره بيريز وآخرون، يؤسس قانون سلوك ميكانيكي مستند على وصف الظواهر على المستوى المجهرى، هي المسؤولة عن تشوه العيانية. قانون السلوك الناتج يسمح بمحاكاة رد فعل المادة على محفز ميكانيكي في شروط تجريبية مختلفة (درجة الحرارة، جهد، وسرعة التشويه). المعايير المشاركة لها معنى فيزيائي ويمكن ايجادها تجريبيا من خلال اختبارات معيارية (القياس الطيفي الميكانيكي، الضغط احادي المحور). ويتضح جدوى هذا النهج في حالة PMMA لأنواع مختلفة من الاختبارات (شد، ضغط، وتشويه مستوي بالضغط).

Résumé :

Les propriétés mécaniques des matériaux polymères amorphes sont gouvernées par des phénomènes relaxationnels qui dépendent fortement de la température et de la vitesse de déformation. Aussi, le comportement élasto-viscoplastique non linéaire de ces matériaux ne peut être rendu par des modèles phénoménologiques que sur des domaines d'étude restreints. Le modèle proposé, dit modèle des défauts quasi ponctuels développé par Pérez et al., établit une loi de comportement mécanique reposant sur la description des phénomènes qui, à l'échelle microscopique, sont responsables de la déformation macroscopique. La loi de comportement résultant permet de simuler la réponse du matériau à un stimulus mécanique dans des conditions expérimentales diverses (température, contrainte et vitesse de déformation). Les paramètres impliqués ont une signification physique et sont déterminables expérimentalement au moyen d'essais standards (spectrométrie mécanique, compression uniaxiale). La faisabilité de cette démarche est illustrée dans le cas du PMMA pour différents types d'essais (traction, compression et bipoinçonnement).

Abstract:

Mechanical properties of amorphous polymers are controlled by relaxationnal phenomena which strongly depend on temperature and strain rate. Then, the description using phenomenological models of the non-linear elasto viscoplastic behavior of such materials fits only for a restricted field of study. The model presented here, called Quasi Point Defect theory developed by Perez et al, establishes a constitutive equation based on the description of phenomena, which at microscopic scale, are responsible of the macroscopic deformation. The resulting equation allows to reproduce the response of the material to a mechanical stimulus under various experimental conditions in terms of temperature, stress and strain rate. The parameters implied have a physical signification and are evaluated experimentally using standard tests (dynamic mechanical analysis and uniaxial compression tests). The feasibility of the method is illustrated in the case of PMMA in different types of tests (tensile, compressive and plane-strain compression).

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.	Introduction : qu'est-ce qu'un polymère ?	4
	La transition vitreuse	5
I.2.	Comportement mécanique : généralités	5
I.2.1.	<i>Domaine linéaire</i>	6
a.	Equivalence temps-température	8
b.	La relaxation secondaire β	8
c.	La relaxation principale α	9
I.2.2.	<i>Domaine non linéaire</i>	10
a.	Composantes anélastiques et viscoplastiques	11
b.	Modifications microstructurales [12]	11
c.	Activation thermomécanique	12
d.	Effet de la température, de la vitesse de déformation et de la pression	12
e.	Déformation hétérogène	13
I.3.	Modélisation de la déformation des polymères	13
I.3.1.	<i>Modèles phénoménologiques</i>	13
a.	Formalisme de la viscoélasticité linéaire	13
b.	Modèles rhéologiques	14
I.3.2.	<i>Modèles physiques</i>	15
a.	Domaine linéaire	15
b.	Domaine non linéaire	16
I.4.	Essais mécaniques à vitesse de déformation imposée	18
I.5.	Relaxation de la contrainte	18
I.5.	Conclusion	20

CHAPITRE II : MODELE DE DEFAUTS QUASI PONCTUELS

COMPORTEMENT LINEAIRE

II.	Théorie moléculaire de la déformation non élastique des systèmes polymères amorphes	22
II.1.	Rappel du modèle de « défauts quasi ponctuels » : cas de hautes températures-faibles contraintes ($\sigma < 10^4 - 10^6 Pa$) (domaine linéaire).	22
a.	Notion de défauts « quasi ponctuels » (dqp)	22

b. Microdomaines cisailles (MDC).....	24
<i>Expansion et coalescence des MDC</i>	24
CONCLUSION	35

CHAPITRE III : MODELE DE DEFAUTS QUASI PONCTUELS

COMPORTEMENT NON LINEAIRE

III. Extension du modèle de « Défauts quasi-ponctuels » au cas des basses températures -fortes contraintes ($\sigma > 106\text{Pa}$) comportement non linéaire :	37
III.1 Activation thermomécanique et paramètres d'activation.	37
III. 2 Déformation non élastique.	41
III.3 Essais mécaniques à vitesse de déformation imposée.	44
<i>III.3. 1 Considérations générales</i>	44
<i>III.3.2 Déformation anélastique</i>	45
<i>III.3.3 Concentration de défauts</i>	48
<i>III.3.4 Déformation viscoplastique et effets de corrélation</i>	50
CONCLUSION	52

CHAPITRE IV : RESULTAT ET DISCUSSION

IV.1. Interprétation et discussion des résultats des essais mécaniques de plasticité.	54
IV.2. Essais de compression.	54
IV.3. Résultats de la simulation et discussion.	56
<i>Résultats de simulation comparés aux courbes expérimentales [47] sur les valeurs de pic de contrainte</i> :	58
IV.4. Conséquences de la modélisation et paramètres d'activation.....	58
IV.5. Relaxation et anti-relaxation de la contrainte (Annexe A).....	68
IV.6. Conclusion :.....	71

CONCLUSION GENERALE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Fig. I.1 : Motif élémentaire d'une chaîne de polyacrylate de butyle	4
Fig. I.2 : Variation schématique du volume spécifique V , ou de l'enthalpie H ou de l'entropie S , d'un polymère en fonction de la température.....	4
Fig. I.3 : évolution de la complaisance pendant un test de fluage. J_{el} : Complaisance élastique, J_{an} : complaisance anélastique, J_{vp} : complaisance viscoplastique.....	7
Fig. I.4 : Comportement typique d'un polymère amorphe lors d'un essai isochrone de spectrométrie mécanique.	8
Fig. I.5 : Principe de construction des courbes maitresses (a) Spectres isothermes de G' au voisinage de la relaxation α . (b) Courbe maitresse par décalage des spectres expérimentaux. (c) Représentation des facteurs de décalage en fonction de $1/T$ des relaxations β et α	9
Fig. I.6 : (a) Comportement typique d'un polymère amorphe lors d'un essai à vitesse de déformation constante effectué à $T < T_g$;	10
Fig. I.7 : (a) Modèle de Maxwell. (b) Modèle de Voigt. (c) Modèle de Bürger.....	15
Figure I.8 : Variation de la contrainte appliquée au cours d'un essai de relaxation de la contrainte appliquée	19

CHAPITRE II : MODELE DQP COMPORTEMENT LINEAIRE

Figure II.1 : Représentation schématique(A) d'une unité structurale et de ses premières voisines avec formation de défaut quasi ponctuel (Polyèdre de Voronoï d'une unité structurale). (B) de l'enthalpie d'interaction entre une unité structurale et ses premières voisines	22
Figure II.2 : variation schématique de l'enthalpie de configuration avec la température	23
Figure II.3 : Représentation schématique (a) de la nucléation (b) de l'expansion (c) de la coalescence des micro-domaines cisailés	26
Figure II.3 : schéma représente l'effet du cisaillement sur l'allongement local de la macromoléculaire.	31
Figure II.4 : modèle rhéologique correspondant au comportement des polymères amorphes à travers les relaxations α et β suivies l'écoulement des chaînes	34
Figure II.5 : Représentation schématique du module dynamique de polymères amorphes dans le diagramme de COLE-COLE ; on a aux valeurs décroissante de G' , la relaxation β , puis la relaxation α et enfin l'écoulement des chaînes	34

CHAPITRE III : MODELE DE DQP COMPORTEMENT NON LINEAIRE

Figure III.14 : Schéma représentant les deux puits de potentiel A et B, séparés par la barrière à franchir U_β (ligne continue), et effet de l'application de la contrainte sur le profil énergétique (ligne interrompue).....	37
Figure III. 2 : Profil énergétique et la force de réaction correspondante qui s'exerce sur l'entité mobile, avec illustration de l'énergie thermique ΔH_a permettant de conduire cette entité au delà de la barrière d'énergie.	38

Figure III. 3 : Différents profils de force : triangulaire ; (b) : force échelon ; (c) : parabolique	40
---	----

CHAPITRE IV : RESULTAT ET DISCUSSION

Figure. IV.1 : organigramme du programme de simulation	56
Figure IV.2 : Effet de la température sur le comportement plastique en compression :	57
Figure IV.3 : Effet de la vitesse de déformation sur le comportement plastique en compression	57
Figure IV.4 : évolution au cours de la simulation d'un essai de compression à $T=293K$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5}s^{-1}$ de la : (a) contrainte ; (b) déformation totale ; (c) déformation élastique ; (d) déformation anélastique ; (e) déformation viscoplastique.	59
Figure IV.5 : Evolution au cours d'un cisaillement à vitesse de cisaillement locale constante;	60
Figure IV.6 : Evolution en fonction du temps de la : (a) : contrainte ; (b) déformation totale ; (c) déformation élastique ; (d) : déformation anélastique ; (e) déformation viscoplastique.	61
Figure IV.7 : Variation comparée au cours d'un essai de compression calculé à $T = 293 K$, $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5}s^{-1}$ (courbe a) du volume d'activation apparent (courbe b) et de la concentration de défauts quasi-ponctuels (courbe c).	62
Figure IV.8 : Variation de la contrainte et du volume d'activation opérationnel avec la déformation [G'SELL85].	62
Figure IV.9 : Variation des valeurs stationnaires : (a) $C_d(stat)$; (b) $V_{ap}(stat)$; (c) $\Delta H_{ap}(stat)$ avec la température.	64
Figure IV.10 : Comparaison entre les valeurs calculées de $V_{ap}(stat)$ et $\Delta H_{ap}(stat)$ (respectivement courbe a et courbe c) avec les valeurs expérimentales obtenues (respectivement courbe b et courbe d).	65
Figure IV.11 : Variation de la contrainte d'écoulement plastique avec la température	66
Figure IV.12 : Résultats de la simulation d'un essai de relaxation de la contrainte en compression à $T = 310 K$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5}s^{-1}$.	67
Figure IV.13 : Idem que figure IV.12, mais après le pic de contrainte K	67
Figure IV.14 : Figure IV.14 : Résultat de la simulation d'un essai relaxation de la contrainte en compression avant le pic de contrainte à $T = 310 K$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5}s^{-1}$	68
Figure IV. 15 : Figure IV. 15 : Résultat de la simulation d'un essai relaxation de la contrainte en compression après le pic de contrainte à $T = 310 K$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5}s^{-1}$	68
Figure IV. 16 : Résultat de la simulation d'un essai d'anti-relaxation de la contrainte en compression à $T = 222 K$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5}s^{-1}$.	68
Figure IV.17 : Idem que figure IV.17, mais à $T=343 K$	69

INTRODUCTION GENERALE

En raison des progrès dans le domaine de la chimie macromoléculaire, les bases des techniques modernes de mélangeage et de mise en forme de pièces mécaniques en matériaux polymères ont été développées. Ce qui permet à ces matériaux polymères qu'ils soient monophasés ou polyphasés, une utilisation dans les différents domaines de l'industrie sans cesse grandissante.

La durabilité des pièces fabriquées dans ces matériaux est affectée par les sollicitations d'origines mécanique et thermique. C'est pourquoi, il est très utile de disposer et de maîtriser des outils physiques permettant de simuler le comportement mécanique à ces différentes sollicitations et de mettre en évidence les mécanismes permettant la déformation non élastique dans ces matériaux polymères. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de magister intitulé : **adaptation du modèle de défauts quasi ponctuels à la modélisation du comportement plastique des polymères,**

Cette étude s'articule autour de **quatre chapitres** :

Après une introduction, le **premier chapitre** objet de l'étude bibliographique réalisée a permis de se familiariser avec le modèle des défauts quasi ponctuels et d'identifier les paramètres ayant une influence majeure sur le comportement mécanique des matériaux polymères .

Les paramètres relèves dans la littérature sont d'une part, la vitesse de sollicitation la température et d'autre part, la nature du matériau polymère et ses paramètres thermodynamiques.

Suivant l'intensité de la sollicitation le modèle de défauts quasi ponctuels, initialement développé pour l'étude du comportement linéaire objet du **deuxième Chapitre**, a été étendu au cas du comportement non linéaire suite à l'application de fortes contraintes, grandes déformations, objet du **troisième chapitre**.

Les résultats de la simulation confrontés aux résultats expérimentaux trouvés dans la littérature, entre autres, les résultats relatifs aux courbes de :

- Contrainte – déformation à vitesse imposée et à différentes températures ;
- Contrainte – déformation à température constante et à différentes vitesses de déformation ;
- Relaxation de la contrainte ;
- Anti-relaxation de la contrainte

sont exposés dans le quatrième chapitre où nous pouvons aussi suivre les évolutions le long de la courbe Contrainte-déformation de :

- La déformation élastique, viscoélastique et totale ;
- La concentration des défauts quasi-ponctuels ;
- Volume d'activation apparent.

Enfin, une conclusion générale regroupe les principaux résultats dans ce travail, résultats utiles d'une part à la compréhension des mécanismes responsable de la déformation non élastique et à l'amélioration de la tenue de pièces en service d'autre part.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

Nous rappellerons dans ce chapitre le comportement mécanique spécifique des matériaux polymères; nous présenterons ensuite différentes approches phénoménologiques ou physiques proposées pour décrire les comportements linéaire et non linéaire.

I.1. Introduction : qu'est-ce qu'un polymère ?

Une chaîne de polymère est une molécule organique constituée de la répétition d'un grand nombre de motifs appelés unités de répétition. Par exemple, le motif constitutif du polyacrylate de butyle (PABu) est représenté sur la fig. I.1. Le nombre n de motifs est appelé degré de polymérisation (Dp).

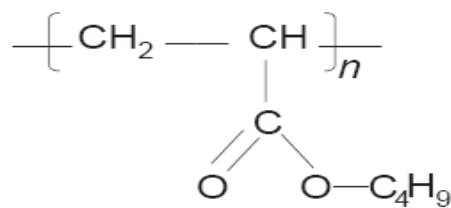


Fig. I.1 : Motif élémentaire d'une chaîne de polyacrylate de butyle

Lorsque la chaîne est constituée à partir d'un seul monomère, on parle d'homopolymère; pour plusieurs types de monomères, on parle de copolymère, qui seront dits statistiques ou séquencés, selon l'arrangement des monomères.

L'arrangement des chaînes macromoléculaires au sein du matériau peut être soit totalement désordonné (les chaînes, sous forme de pelote statistique, s'enchevêtrent) et le polymère est dit amorphe, soit partiellement ordonné en domaines cristallins, le polymère étant alors dit semi-cristallin. Dans tous les cas, la présence de zones amorphes est à l'origine de propriétés physiques particulières, dont l'une est la transition vitreuse.

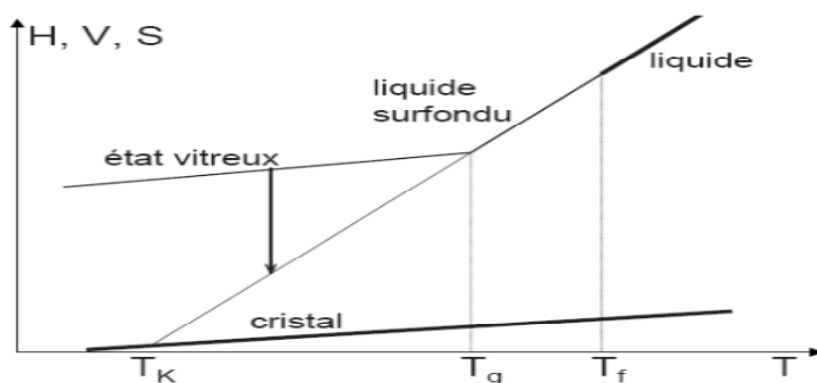


Fig.I.2 : Variation schématique du volume spécifique V , ou de l'enthalpie H ou de l'entropie S , d'un polymère en fonction de la température. La flèche illustre le vieillissement physique [56].

La transition vitreuse

Lorsque l'on refroidit un polymère depuis l'état liquide, la thermodynamique indique que le liquide doit cristalliser à la température de fusion T_f . Si la vitesse de refroidissement est trop rapide pour permettre la cristallisation (Dans l'hypothèse où les éléments de symétrie à l'échelle de l'unité de répétition rendent cette cristallisation concevable), il conserve son état liquide bien en dessous de T_f (État liquide surfondu en équilibre métastable si la cristallisation est possible ou stable si la cristallisation est impossible) jusqu'à une température T_g à partir de laquelle la mobilité moléculaire n'est plus suffisante pour permettre au système de rester dans cet état : à cette température T_g , dite de « transition vitreuse », le système passe dans un état hors équilibre, l'état vitreux (voir fig. I.2). La viscosité augmente alors rapidement de plusieurs ordres de grandeur.

A T_g , le temps caractéristique de réorganisation structurale est comparable au temps expérimental ; en dessous de T_g , le temps caractéristique de la mobilité moléculaire est long, et le matériau évolue très lentement vers son état d'équilibre : c'est le vieillissement physique. Ce dernier a des effets importants sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères en dessous de T_g [1]. Lorsqu'il est négligeable, à l'échelle de temps de l'expérience, l'état vitreux du polymère est qualifié d'état **isoconfigurationnel**.

La transition vitreuse est un phénomène cinétique, qui dépend de l'échelle de temps employée pour la mesurer. Cette transition n'est pas au sens strict du terme une transition de phase (et diffère donc d'une transition du second ordre) : l'état d'équilibre, vers lequel tend le système, est le même de part et d'autre de la transition (liquide surfondu).

La température de transition vitreuse, qui dépend de la vitesse de refroidissement, se mesure souvent par calorimétrie différentielle lors d'un balayage en température : elle se manifeste par une diminution de la pente de l'enthalpie (fig.I.2), et un saut de chaleur spécifique.

I.2. Comportement mécanique : généralités

Les polymères répondent à une sollicitation mécanique en manifestant une déformation viscoélastique : la déformation présente une composante élastique instantanée proportionnelle à la contrainte appliquée ($\varepsilon = J\sigma$ où J est la complaisance), et une composante visqueuse dépendant du temps d'application de la contrainte ($\dot{\varepsilon} = \sigma/\eta$ où η est la viscosité). La composante non élastique peut être partiellement recouvrable après suppression de la contrainte.

Aux faibles contraintes, le comportement du matériau est linéaire : les complaisances et modules ne dépendent pas du niveau de contrainte appliquée. Aux fortes contraintes, le comportement devient non linéaire : ces grandeurs dépendent de la contrainte. Dans ce paragraphe, nous décrirons successivement les domaines linéaires et non linéaires des polymères amorphes.

I.2.1. Domaine linéaire

Dans ce domaine, les complaisances $J(t)$ ou les modules $G(t)$ mesurés dépendent uniquement du temps d'application de la contrainte. Le principe de superposition de Boltzmann s'applique en première approximation : la réponse d'une somme de stimulus est égale à la somme des réponses à chaque stimulus.

Le comportement aux faibles contraintes peut être étudié par deux types d'essais :

Par des essais statiques, tel que le fluage et la relaxation de contrainte qui consistent à soumettre l'échantillon respectivement à une contrainte ou à une déformation constante. On suit alors l'évolution du module $G(t)$ ou de la complaisance $J(t)$.

Par des essais dynamiques, dans lesquels l'échantillon est sollicité périodiquement. Ces essais permettent de définir $G^*(i\omega)$ et $J^*(i\omega)$, grandeurs complexes.

Les réponses aux deux types d'essai sont en principe équivalentes puisqu'elles peuvent se déduire l'une de l'autre par transformée de Fourier [2].

La figure I.3 montre l'évolution de la complaisance lors d'un essai de fluage [56]. La suppression de la contrainte appliquée permet de distinguer plusieurs composantes : tant que la déformation reste faible (quelques pour cent), le polymère présente une composante élastique (partie recouvrable instantanément) et une composante anélastique (partie recouvrée au cours du temps) ; dans les systèmes non cristallins, cette composante anélastique peut être très supérieure à la composante élastique. Pour des taux de déformations plus élevées, une troisième composante apparaît, viscoplastique, qui n'est pas recouvrable (ou dans des temps bien supérieurs à ceux ayant conduit à son apparition).

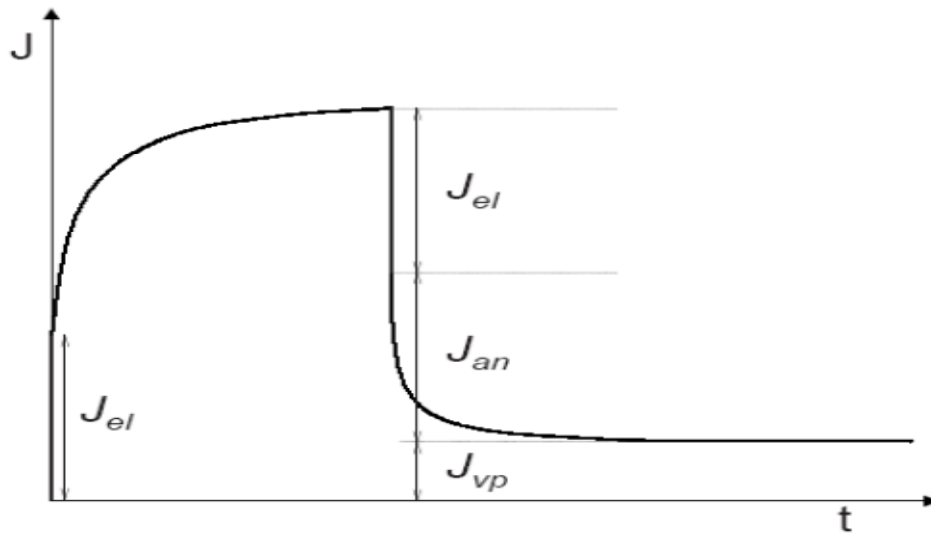


Fig. I.3 : évolution de la complaisance pendant un test de fluage. J_{el} : complaisance élastique, J_{an} : complaisance anélastique, J_{vp} : complaisance viscoplastique [56].

La figure I.4 montre le comportement typique d'un polymère amorphe thermoplastique lors d'un essai isochrone (Rampe de température à fréquence de sollicitation constante) de spectrométrie mécanique. Dans ce type d'essai, l'échantillon est soumis à un stimulus sinusoïdal (par ex.: contrainte $\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t)$). Sa réponse est également sinusoïdale mais déphasée d'un angle Φ ($\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t - \Phi)$), ce qui, traduit en terme de module, peut s'écrire sous forme complexe $G = G' + iG''$, où G' et G'' correspondent aux énergies élastiques respectivement stockée et dissipée lors de la déformation cyclique du polymère. Ces essais sont particulièrement intéressants pour étudier les relaxations des polymères : elles sont caractérisées par un pic de frottement intérieur $\tan\Phi = G'/iG''$, et une diminution du module G' .

On distingue 4 zones dans la figure I.4 :

A l'état vitreux (zone A), la cohésion du polymère est assurée par des liaisons faibles intermoléculaires (essentiellement de Van de Waals), qui lui confèrent un module élastique de quelques GPa. Dans cette zone, des relaxations secondaires peuvent avoir lieu (appelées β , γ ,...).

Dans la zone B, on observe la relaxation principale ou α qui est associée à la transition vitreuse. Le module chute alors de plus de trois décades et $\tan\Phi$ atteint un maximum (sous réserve que Dp soit suffisamment grand).

A l'état liquide caoutchoutique (zone C), la tenue mécanique du polymère est due aux enchevêtrements des chaînes macromoléculaires. Le module est donné par $G = NkT$ (avec N

nombre d'enchevêtrements/m³) selon la théorie classique de l'élasticité entropique ; il est de l'ordre de quelques MPa et reste sensiblement constant.

Dans la zone D, les chaînes se désenchevêtrent et le polymère s'écoule comme un fluide (ce phénomène a été décrit par de Gennes [3] et Doi et Edwards [4]).

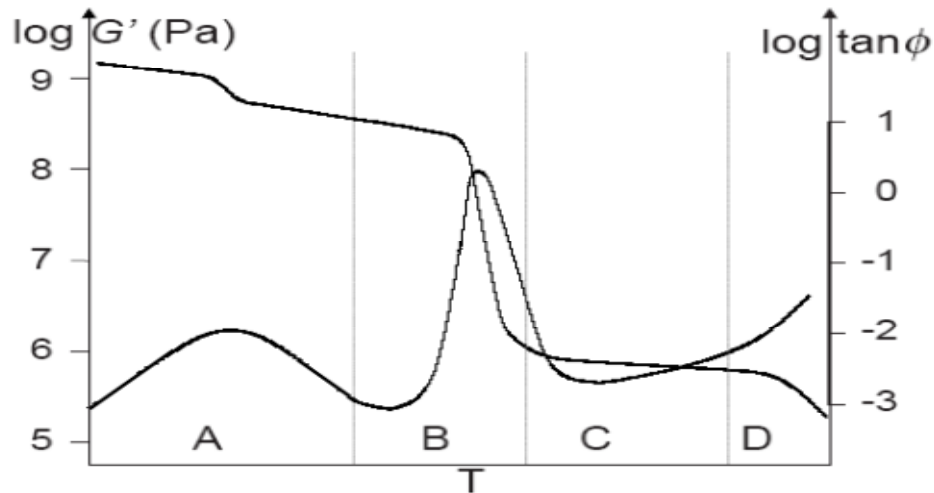


Fig. I.4 : Comportement typique d'un polymère amorphe lors d'un essai isochrone de spectrométrie mécanique. A : transitions secondaires, B : transition vitreuse, C : plateau caoutchoutique, D : écoulement liquide [56].

a. Equivalence temps-température

Les processus relaxationnels sont thermiquement activés : l'augmentation de la température permet de les observer à des temps plus courts lors d'essais statiques, ou à des fréquences plus élevées lors d'essais dynamiques. On parle de simplicité thermorhéologique lorsque la température ne change que la position fréquentielle ou temporelle d'une relaxation sans affecter son allure. Il est alors possible de construire une courbe maîtresse à une température de référence T_0 choisie, en superposant des courbes isothermes obtenues à différentes températures T_i , par glissement selon l'axe des fréquences (ou des temps) : c'est l'équivalence temps-température. On élargit ainsi la fenêtre expérimentale (voir figures I.5 (a) et (b)). Le tracé, dans un diagramme d'Arrhenius, des facteurs de décalage offre alors un outil efficace de caractérisation des relaxations (cf fig. I.5 (c)).

b. La relaxation secondaire β

La relaxation β est la relaxation sous vitreuse la plus importante, commune à tous les polymères amorphes, mais qui peut être quelquefois cachée par la relaxation α . Elle est généralement bien décrite par une loi d'Arrhenius $\tau_\beta = \tau_{\beta 0} \exp(U_\beta/kT)$ où U_β , l'enthalpie d'activation est environ 50-80 kJ/mol et $\tau_{\beta 0}$, le temps préexponentiel, est proche du temps de

Debye. En fait cette relaxation est très étalée, ce qui implique des temps relaxationnels distribués sur plusieurs décades. Cette distribution provient d'une distribution de l'enthalpie et/ou de l'entropie d'activation [5, 6, 7].

On admet généralement que les mouvements moléculaires mis en œuvre dans ce type de relaxation correspondent à des mouvements réorientationnels intramoléculaires assez localisés, impliquant la chaîne principale et/ou les groupements latéraux.

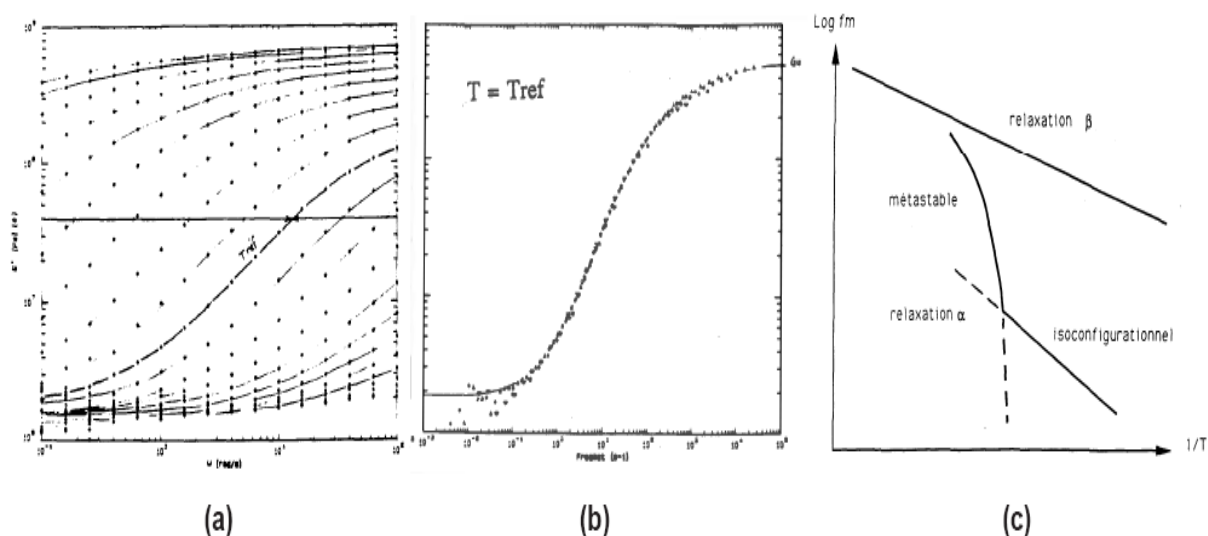


Fig. I.5: Principe de construction des courbes maîtresses (a) Spectres isothermes de G' au voisinage de la relaxation α . (b) Courbe maîtresse par décalage des spectres expérimentaux. (c) Représentation des facteurs de décalage en fonction de $1/T$ des relaxations β et α [56].

Schatzi [8] a proposé un mouvement de type manivelle de la chaîne principale impliquant 4 à 7 unités de répétition, et conduisant à un changement conformationnel de la portion de chaîne concernée. Certains auteurs suggèrent que les mouvements à l'origine de la relaxation β sont légèrement coopératifs (travaux de Menegotto et al [9] sur le PET). La relaxation β est principalement contrôlée par des forces intramoléculaires et de façon secondaire par des forces intermoléculaires.

c. La relaxation principale α

La relaxation α est associée à la transition vitreuse. Il est cependant important de distinguer la température T_α où est observé le maximum de dissipation lors d'un essai dynamique et T_g , température mesurée en calorimétrie : T_α dépend de la fréquence du stimulus alors que T_g dépend de la vitesse de variation de température dT/dt .

Comme illustré sur la figure I.5 (c), on distingue deux zones de part et d'autre de T_g dans l'évolution des facteurs de glissement :

- à l'état isoconfigurationnel ($T < T_g$), le facteur de décalage obéit à une loi Arménienne avec une énergie d'activation apparente très élevée (200-300 kJ/mol), et un terme préexponentiel très court ($< 10^{-30}$ s) [10].
- à l'état liquide caoutchoutique ($T > T_g$), le facteur de décalage dépend énormément de la température. Il est généralement décrit par la loi empirique de Williams-Landel-Ferry:

$$\log a_T = \log\left(\frac{\tau(T)}{\tau(T_g)}\right) = \frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T+T_g)} \quad (I.1)$$

Où C_1 et C_2 initialement considérées comme constantes universelles ($C_1 = 17.44$ et $C_2 = 51.6$ K), dépendent en fait de la nature du matériau [11].

Il est maintenant communément admis que les mouvements moléculaires à l'origine de la relaxation α sont collectifs : ils nécessitent la coopérativité d'un grand nombre d'unités structurales.

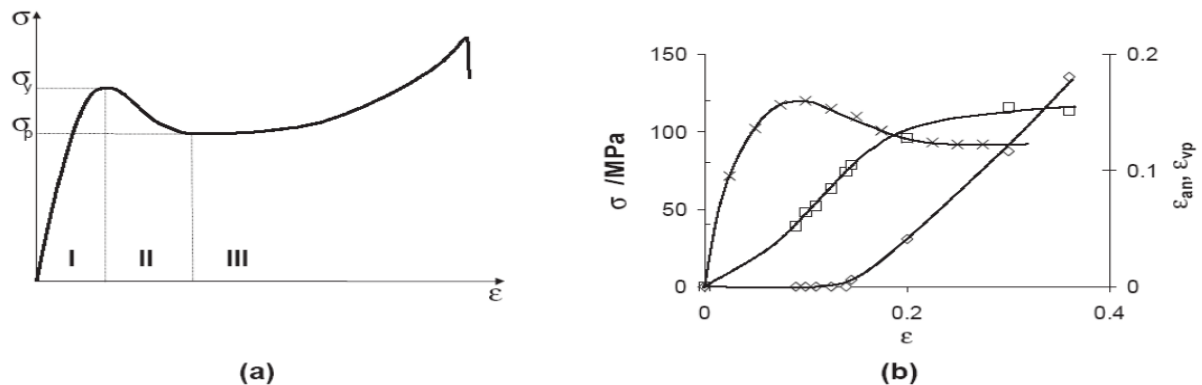


Fig. I.6 : (a) Comportement typique d'un polymère amorphe lors d'un essai à vitesse de déformation constante effectuée à $T < T_g$; σ_y : contrainte maximale, σ_p : contrainte d'écoulement plastique. (b) Composante anélastique (\square) et composante viscoplastique (\diamond) lors d'un essai de compression (\times) du PMMA (293 K, $\dot{\epsilon} = 2 * 10^{-3} s^{-1}$) [12].

I.2.2. Domaine non linéaire

Lorsque la contrainte appliquée augmente, le comportement du matériau devient non linéaire avec la contrainte : par exemple, les complaisances $J(t)$ observées en fluage augmentent progressivement. Certains travaux indiquent que la transition du domaine linéaire au domaine non linéaire se produit autour de 1% de déformation [11].

Le non linéarité est particulièrement visible sur les courbes de contrainte-déformation obtenues à vitesse de déformation imposée. La figure I.6 (a) présente une courbe de compression typique d'un polymère à l'état vitreux. On distingue 3 domaines : dans la zone I, la contrainte augmente d'abord linéairement avec la déformation, puis atteint un maximum à σ_y ou « yield stress » ; elle redescend ensuite à une valeur minimum d'écoulement plastique σ_p (Zone II), ce qui forme un pic de contrainte ; dans la zone III, la contrainte reste sensiblement égale à σ_p . Une consolidation est enfin observée avant rupture de l'échantillon, en raison de l'allongement des chaînes.

a. Composantes anélastiques et viscoplastiques

Le suivi du recouvrement de la déformation résiduelle après un essai mécanique, en fonction du temps [12] ou de la température [13], permet de distinguer deux composantes non élastiques de la déformation :

La première composante se recouvre aux temps courts (ou à $T < T_g$), sur une très large plage de temps (sur des temps s'étalant de 1 à 1010 s dans le cas du PMMA). Cette première composante est qualifiée d'**anélastique**.

La deuxième composante se recouvre aux temps longs (ou à $T > T_g$), en raison des forces de rappel entropique, et sur une plage de temps très étroite (2 décades dans le cas du PMMA). Cette deuxième composante, est qualifiée de viscoplastique, car elle n'est pas recouvrable dans un temps comparable à celui de l'essai mécanique.

En arrêtant un essai de compression en plusieurs endroits, et en choisissant un traitement thermique approprié, on peut donc suivre l'évolution des composantes anélastiques et viscoplastiques pendant l'essai : la figure I.6 (b) montre que la composante anélastique apparaît dès le début de l'essai, et augmente jusqu'au plateau de contrainte σ_p où elle atteint une valeur stationnaire. La forte augmentation de la déformation anélastique dans la zone I (avec une vitesse qui devient supérieure à la vitesse de déformation imposée), se trouve donc à l'origine du pic de contrainte. La composante viscoplastique se développe aux alentours du seuil de contrainte σ_y et devient égale à la déformation imposée dans le plateau de contrainte : dans cette zone, le régime est stationnaire.

b. Modifications microstructurales [12]

Les travaux de Quinson ont montré que la composante anélastique est responsable d'une augmentation de la mobilité moléculaire, observée dans la partie basse de la relaxation

α en spectrométrie mécanique, et d'une légère densification. Plus récemment, des mesures par SAXS ont mis en évidence une augmentation de la densité électronique dans du PMMA déformé [14]. La déformation anélastique correspond également à un stockage d'énergie, mesurable en DSC. Tous ces effets sont réversibles après recouvrement de la déformation anélastique à $T < T_g$.

Par contre, la déformation viscoplastique n'a d'effet ni sur la mobilité moléculaire, ni sur le niveau d'énergie du matériau, ni sur la densité. Par ailleurs, des mesures calorimétriques permettent de mettre en évidence une dissipation de l'énergie lors de la déformation viscoplastique [15].

c. Activation thermomécanique

En fait, le comportement du matériau devient non linéaire car la mobilité moléculaire augmente avec la contrainte : les temps anélastiques et viscoplastiques, qui sont observés dans le régime linéaire à haute température (autour de T_α), deviennent comparables aux temps expérimentaux sous l'effet de la contrainte. Ceci a été observé par Quinson [12], par des essais d'anti-relaxation de contrainte.

d. Effet de la température, de la vitesse de déformation et de la pression

Le comportement aux grandes déformations est très sensible à de nombreux paramètres, parmi lesquels la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$, la température T , la pression hydrostatique P . L'état microstructural du matériau (vieillesse physique) a également un effet dans les zones I et II.

A basse température, le polymère est fragile, il se rompt par propagation de fissure. A partir d'une température critique de transition ductile-fragile, la déformation plastique se développe et l'on observe une courbe telle que celle présentée en fig. I.6 (a). Quand la température augmente, le module d'Young, la contrainte d'écoulement et l'amplitude du pic de contrainte ($\sigma_y - \sigma_p$) diminuent (voir expériences sur le PMMA [16]). Au passage de la transition vitreuse, le comportement du polymère se transforme progressivement en un comportement caoutchoutique.

La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ influence également la valeur de la contrainte d'écoulement plastique et l'amplitude du crochet de traction, et ce d'autant plus que la température est proche de T_g [17] : ces caractéristiques augmentent quand $\dot{\epsilon}$ augmente.

Enfin, le comportement des polymères dépend de la pression hydrostatique. Par exemple, les contraintes d'écoulement plastique sont plus élevées en compression qu'en traction : la pression a pour effet de diminuer la mobilité moléculaire, et donc d'augmenter les niveaux de contrainte [18]. En conséquence, certains auteurs ont proposé des modifications des critères de plasticité habituels de Tresca [19] et de Von Mises [20], prenant en compte la pression hydrostatique.

e. Déformation hétérogène

Les polymères ne se déforment de manière homogène que dans un domaine temps température étroit ($T > 0.7 T_g$). Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine d'une déformation hétérogène : la striction, observée particulièrement en traction (déformation localisée autour d'un défaut, qui s'étend peu à peu à tout l'échantillon), la déformation par bandes de cisaillement, observée généralement à basse température [21], ou encore la formation de craquelures, qui est particulièrement sensible à l'environnement atmosphérique [22].

I.3. Modélisation de la déformation des polymères

Pour rendre compte du comportement mécanique des polymères, deux familles d'approches ont été proposées. La première est purement phénoménologique et repose sur la théorie de la viscoélasticité linéaire. La deuxième prend en compte les mécanismes agissant à l'échelle moléculaire, moyennant quelques simplifications pour aboutir aux lois de comportement. Quelques approches seront présentées dans ce paragraphe.

I.3.1. Modèles phénoménologiques

a. Formalisme de la viscoélasticité linéaire

Les formulations de la viscoélasticité linéaire sont basées sur des relations intégrales, dérivant du principe de superposition de Boltzmann qui stipule que les effets viscoélastiques linéaires sont additifs (comme dans le cas de l'élasticité). Ainsi, la déformation uniaxiale $\varepsilon(t)$ s'exprime comme la somme intégrale des déformations associées à chaque incrément de contrainte $d\sigma$ [2, 18, 23, 24] :

$$\varepsilon(t) = J_I \sigma(t) + \int_{-\infty}^t J(t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (I.2)$$

Où $J(t)$ est la fonction de fluage du matériau dont J_I est la valeur instantanée ou « non relaxée ». Alternativement, la contrainte $\sigma(t)$ peut s'exprimer en fonction de la déformation $\varepsilon(t)$ selon :

$$\sigma(t) = G_C \varepsilon(t) + \int_{-\infty}^t G(t - \tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (I.3)$$

Où $G(t)$ est la fonction de relaxation de contrainte du matériau et G_C est sa valeur d'équilibre ou « relaxée ». Les données issues de tests de relaxation de contrainte $G(t)$ et de fluage $J(t)$ sont reliées entre elles par $\int_{-\infty}^t G(\tau) J(t - \tau) d\tau = t$. Cette relation peut être réécrite en utilisant les transformées de Fourier (opérateur($i\omega$)) : $\bar{J}(i\omega)\bar{G}(i\omega) = 1/(i\omega)^2$. On peut établir des relations équivalentes dans le domaine fréquentiel en utilisant la transformation de Fourier ; les relations I.2 et I.3 deviennent alors :

$$\bar{\sigma}(i\omega) = i\omega \bar{G}(i\omega) \bar{\varepsilon}(i\omega) \quad \text{ou} \quad \sigma^*(i\omega) = G^*(i\omega) \varepsilon^*(i\omega) \quad (I.4)$$

$$\bar{\varepsilon}(i\omega) = i\omega \bar{J}(i\omega) \bar{\sigma}(i\omega) \quad \text{ou} \quad \varepsilon^*(i\omega) = J^*(i\omega) \sigma^*(i\omega)$$

Dans cette dernière écriture, la déformation et la contrainte sont notées sous forme complexe $\varepsilon^*(i\omega)$ et $\sigma^*(i\omega)$; on voit que dans ce cas, la relation entre la complaisance complexe et le module complexe est simplement : $J^*(i\omega) = G^*(i\omega)^{-1}$.

b. Modèles rhéologiques

Les formulations intégrales I.2 et I.3 peuvent s'écrire, dans certains cas (Lorsque les fonctions de relaxation et de fluage s'écrivent sous forme discrète [24]), sous une forme différentielle :

$$a_n \frac{\partial^n \sigma}{\partial t^n} + a_{n-1} \frac{\partial^{n-1} \sigma}{\partial t^{n-1}} + \dots + a_0 \sigma = b_n \frac{\partial^n \varepsilon}{\partial t^n} + b_{n-1} \frac{\partial^{n-1} \varepsilon}{\partial t^{n-1}} + \dots + b_0 \varepsilon \quad (I.5)$$

Où les paramètres a_i et b_i sont propres à chaque matériau. Cette équation est souvent utilisée, ou du moins dans une forme simplifiée, car elle peut être représentée par des modèles rhéologiques.

Les modèles rhéologiques les plus simples (à un seul paramètre), sont le ressort qui présente une force variant linéairement avec le déplacement (comportement solide élastique) et l'amortisseur, qui développe une force linéairement proportionnelle à la vitesse de déformation (comportement liquide). Comme les polymères présentent ces deux aspects, on utilise généralement des combinaisons des ces deux éléments pour décrire leur réponse mécanique. Deux modèles élémentaires, représentés en figure I.7, sont particulièrement utilisés : celui de Maxwell (association en série, adapté pour décrire les essais de relaxation de contrainte), et celui de Voigt (association 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 notamment que la combinaison, en

série, d'un élément de Maxwell et d'un élément de Voigt (modèle de Bürger, figure I.7 (c)), permet de prendre en compte les trois composantes, élastique, anélastique et viscoplastique de la déformation.

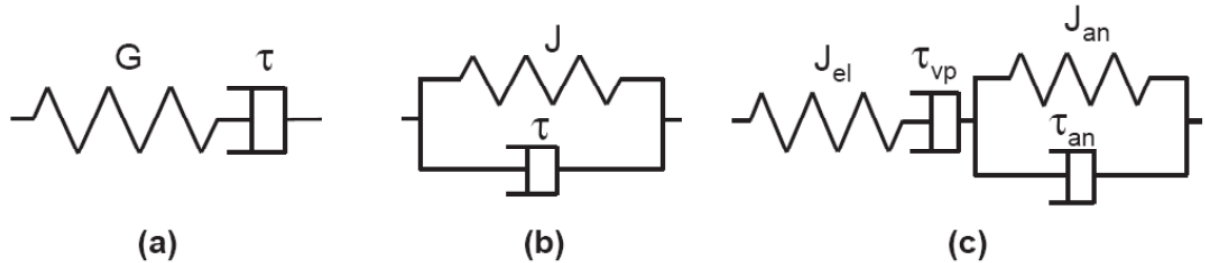


Fig. I.7 : Modèle rhéologique (a) Modèle de Maxwell. (b) Modèle de Voigt.
(c) Modèle de Bürger [56].

I.3.2. Modèles physiques

a. Domaine linéaire

Plusieurs théories, décrites en détail dans la thèse de Faivre [25], ont été proposées pour décrire la mobilité moléculaire au passage de la transition vitreuse. Nous ne mentionnerons ici que les plus citées (le modèle des défauts quasi ponctuels est traité à part dans le chapitre suivant) :

Un des concepts qui a été très utilisé est le concept de volume libre introduit initialement par Doolittle en 1950. Cohen et Turnbull ont proposé en 1959 une théorie selon laquelle les mouvements moléculaires se font par redistribution de ce volume libre, sans franchissement de barrière énergétique. Malgré une large diffusion de cette théorie (et plusieurs extensions), de nombreuses réserves ont été émises, tant expérimentales que théoriques [26] ; citons notamment, qu'en dessous de T_g , le volume libre étant constant, il est supposé que la mobilité moléculaire est indépendante de la température, ce qui est démenti par l'expérience. Il en ressort que ce concept est plus adapté à des températures $T > T_g + 50$.

Dans leur **théorie des fluctuations d'entropie**, Adams et Gibbs [27] décrivent la mobilité moléculaire comme résultant de mouvements coopératifs et thermiquement activés d'unités structurales. Ce concept est aujourd'hui communément admis. Les calculs statistiques développés par les auteurs impliquent un comportement arrhenien des temps de relaxation en dessous de T_g , avec toutefois une énergie d'activation très différente de celle observée expérimentalement.

Le modèle des effets couple proposé par Ngai [28, 29] il y a 20 ans, est très répandu car il ramène à l'exponentielle étendue de Kohlrausch-Williams-Watts. Ngai suppose que la mobilité moléculaire se fait par mouvements couplés d'espèces primitives ayant un temps caractéristique τ_0 . En dessous d'un temps caractéristique t_c (de l'ordre de 10^{-12} s), la fonction de relaxation temporelle $\phi(t)$ est une exponentielle simple $\phi(t) = \exp(-\frac{t}{\tau})$ (il n'y a pas de couplage), alors qu'au dessus de t_c , la fonction de relaxation est similaire à la fonction KWW :

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{1-n}\right] \quad (I.6)$$

Dans laquelle n est le paramètre de couplage. La continuité temporelle des deux fonctions permet d'exprimer le temps de relaxation caractéristique τ en fonction du temps primitif τ_0 .

$$\tau = t_c \left(\frac{\tau_0}{t_c}\right)^{\frac{1}{1-n}} \quad (I.7)$$

Cette expression permet donc de rendre compte du comportement non arrhenien des temps de relaxation α au dessus de T_g . Elle est analogue à celle du modèle des défauts quasi ponctuel (voir chapitre 3). Cependant, contrairement au modèle DQP, le temps primitif τ_0 n'est pas identifié à τ_β , le temps caractéristique de la relaxation β , même s'ils présentent de très fortes ressemblances sur un grand nombre de systèmes vitrifiables [30, 31]. De plus, ce modèle ne prend pas en compte explicitement l'état structural.

b. Domaine non linéaire

Les différents modèles physiques proposés pour décrire le domaine non linéaire ont été présentés en détail dans les thèses de Ladouce [21] et de Quinson [12] :

La plus ancienne théorie est celle d'Eyring, proposée pour décrire l'écoulement des liquides. Le mouvement transrationnel se fait par sauts, thermomécaniquement activés, de segments moléculaires au-dessus d'une barrière énergétique. Cette approche a ensuite été étendue par divers auteurs (Ree, [32]) pour faire intervenir plusieurs types de mouvements moléculaires, associés souvent aux différentes relaxations α et β . Ces auteurs parviennent à rendre compte des effets de température et de la vitesse.

Dans le modèle de Robertson [33], la déformation se fait par augmentation des conformations cis, de haute énergie, au détriment des conformations trans, de basse énergie, sous l'application de la contrainte. L'état microstructural du polymère est alors celui que l'on trouverait à l'état fondu à une température Θ_s supérieure à T_g , et croissante avec le niveau de contrainte. La vitesse de cisaillement est déduite du calcul de la viscosité à partir d'une loi de

type WLF. De fait, cette approche ne tient compte que des interactions intramoléculaires ; elle n'est donc applicable qu'aux températures proches de la transition vitreuse.

Le modèle d'Argon [34] prend en compte les forces intermoléculaires. La chaîne de polymère est assimilée à un tube dont le volume est lié à celui de la chaîne. Ce tube se déforme par nucléation de paires de des inclinaisons, gênée par les forces intermoléculaires. Le recouvrement de la déformation est possible tant qu'il n'y a pas de recombinaison de paires de signes opposées, à l'origine de la déformation plastique. Ce modèle s'est avéré être bien adapté aux températures inférieures à T_g .

Bowden et Raha [35] furent les premiers à décrire la déformation plastique comme la nucléation et la croissance de boucles de dislocations. Comme le prédit la théorie des dislocations, tant que leur rayon est faible, le retour vers un état non activé est possible; au delà d'un rayon critique, il y a déformation plastique. Ce modèle rend bien compte des effets de température et de vitesse, ainsi que de l'adoucissement. Cependant, dans ce modèle, l'énergie d'activation théorique est très supérieure à celle de la relaxation α mesurée en spectrométrie mécanique. Toutefois, c'est à partir de ces travaux que l'existence de dislocations à l'origine de la déformation dans les polymères, a été bien acceptée.

Li [36] a montré que ce sont des dislocations de Somigliana : elles sont sessiles et le vecteur de Bürger varie le long de la dislocation selon l'arrangement local.

Les concepts de métallurgie physique ont été alors appliqués aux polymères. On peut mentionner notamment Escaig et Lefebvre [37] qui développent une analyse thermodynamique de la plasticité (mesures de l'enthalpie d'activation et du volume d'activation).

G'sell et Jonas [38] décrivent également la déformation en termes de nucléation et croissance de défauts ou « ondes de plasticité ». Ils distinguent les trois composantes de la déformation ; la composante anélastique est donnée par un modèle de Voigt, et la composante plastique résulte de la propagation, sous l'effet d'une contrainte effective, des ondes de plasticité (caractérisées par une vitesse de propagation v_0 , une longueur par unité de volume ρ et un volume d'activation V_a). La contrainte effective est égale à la contrainte appliquée diminuée d'une contrainte interne d'origine entropique. Ce modèle permet de bien reproduire l'allure des courbes $\sigma = f(\varepsilon)$, l'effet de la vitesse et de la température, mais il inclut de nombreuses lois phénoménologiques. De plus, il permet le recouvrement de la déformation plastique à l'état vitreux.

I.4. Essais mécaniques à vitesse de déformation imposée.

Lors d'un essai mécanique effectué sur une machine de rigidité R_m , à une vitesse de déplacement imposée V_t , sur un échantillon de longueur L_0 , de section S_0 et de module élastique G , la contrainte σ (de cisaillement) et la déformation ε (de cisaillement) suivent [39]:

$$V_t = \frac{d\sigma}{dt} \frac{S_0}{R} + \frac{d\sigma}{dt} \frac{L_0}{G} + \left(\frac{d\varepsilon_{\text{anelastique}}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{\text{viscoplastique}}}{dt} \right) L_0 \quad (I.8)$$

d'où

$$d\sigma = R \left[V_t - \frac{d\varepsilon_{\text{anelastique}}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{\text{viscoplastique}}}{dt} \right] L_0 dt \quad (I.9)$$

où R est la rigidité de l'ensemble machine-échantillon donnée par :

$$R = \left(\frac{S_0}{R_m} + \frac{L_0}{G} \right)^{-1}$$

I.5. Relaxation de la contrainte.

Les essais de relaxation de la contrainte sont généralement utilisés en vue de deux objectifs :

1 - Déterminer une loi de comportement afin, par exemple, d'estimer l'évolution éventuelle de la microstructure, donc de tester la stabilité des contraintes internes.

2 - Dans le cas des études de plasticité, détermination du paramètre "volume d'activation".

Il est donc fondé d'analyser plus précisément ce type de test lorsqu'il est appliqué aux polymères amorphes solides dans une large plage de température.

Les expériences de relaxation de la contrainte sont faites au cours d'essais mécaniques (traction, compression bipoinçonnement) à vitesse de déformation $d\varepsilon/dt$ imposée et constante. A l'arrêt de la sollicitation (qui revient à stopper la traverse mobile de la machine de traction-compression), la condition $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$; on observe alors une décroissance de la contrainte (à partir d'une valeur σ_0) en fonction du temps (figure I.8).

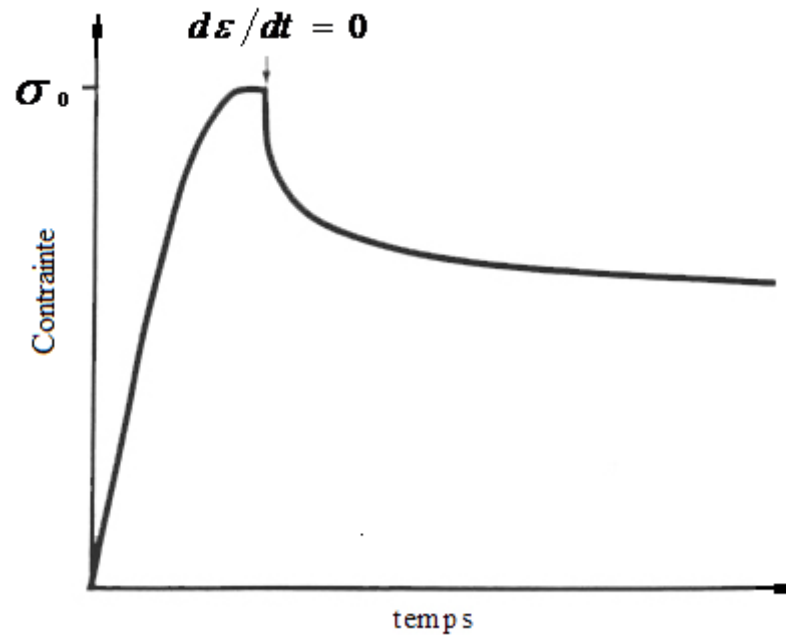


figure I.8 : Variation de la contrainte appliquée au cours d'un essai de relaxation de la contrainte appliquée.

Le schéma général d'interprétation repose sur l'expression indiquant qu'au moment de la relaxation de la contrainte, la vitesse de déformation $d\epsilon/dt$ est nulle :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_{\text{anélastique}}}{dt} + \frac{d\epsilon_{\text{viscoplastique}}}{dt} = 0 \quad (\text{I.10})$$

$$\frac{d\epsilon_{\text{élastique}}}{dt} = \frac{d\sigma/dt}{dM}$$

ce qui revient à écrire :

$$\frac{d\sigma}{dt} = -M \cdot \left(\frac{d\epsilon_{\text{non élastique}}}{dt} \right)$$

où

M : module élastique du système machine-éprouvette.

L'intégration de cette équation peut être faite différemment suivant la nature de la déformation non élastique (donc des conditions expérimentales : température et contrainte) et trois cas sont distingués :

- La déformation non élastique se réduit à la déformation viscoplastique (déformation plastique thermomécaniquement activée) :

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{KT}{V_a} \ln\left(1 + \frac{t}{t_p}\right) \quad (\text{I.11})$$

avec

$$t_p = \frac{KT}{M \cdot V_a \cdot \left(\frac{d\epsilon_{\text{viscoplastique}}}{dt} \right)_{t=0}}$$

Cette relation a été établie par GUIU et PRATT [56] pour décrire les essais de relaxation de la contrainte dans les métaux en association avec leur plasticité.

3- La déformation non élastique est de nature anélastique (modèle de VOIGT-KELVIN généralisé) :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sum_i g_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{I.12})$$

avec, g_i : points statique et $\sum_i g_i = 1$ et $\tau_i = \frac{\eta_i}{M}$

Très souvent dans la pratique, la déformation non élastique est à la fois anélastique et viscoplastique : il est alors difficile de discerner les deux composantes et l'analyse devient plus complexe.

Naturellement, seul le premier cas peut conduire à la détermination du volume d'activation.

On constate ainsi qu'on ne peut utiliser le test de relaxation de la contrainte pour déterminer un volume d'activation significatif qu'avec la plus grande prudence.

I.6. Conclusion

Après avoir rappelé quelques généralités sur les polymères amorphes, nous avons présenté dans ce chapitre leur comportement mécanique, dans les domaines linéaire et non linéaire. A la base de ce comportement, on retrouve les relaxations caractéristiques des polymères (α et β) et le rôle très important de la température (transition vitreuse). Par la suite, les trois composantes de la déformation des polymères (élastique, anélastique et viscoplastique) ont été présentées. Différents modèles décrivant les domaines linéaires et/ou non linéaire ont été rappelés. Dans le domaine linéaire, le concept de mouvements coopératifs est largement utilisé, et permet de décrire la relaxation α . Dans le domaine non linéaire, la plasticité des polymères est expliquée par la propagation de défauts (dislocations).

Chapitre II :
Modèle de Défauts Quasi Ponctuels
Comportement Linéaire

II. Théorie moléculaire de la déformation non élastique des systèmes polymères amorphes

II.1. Rappel du modèle de « défauts quasi ponctuels » : cas de hautes températures-faibles contraintes ($\sigma < (10^4 - 10^6) Pa$) (domaine linéaire).

Dans le but de décrire le comportement macroscopique résultant des mouvements moléculaires au niveau local, une théorie a été développée par [40, 41, 42, 26] dans le cas de faibles contraintes en tenant compte de la linéarité entre la contrainte et la déformation (la contrainte et la déformation sont considérées uniformes).

a. Notion de défauts « quasi ponctuels » (dqp).

Le matériau amorphe est considéré comme un arrangement désordonné d'unités structurales (portions de chaîne macromoléculaire), reliées entre elles par des forces inter et intramoléculaires. Ces unités structurales présentent une énergie potentielle d'interaction qui dépend de la taille de la cellule de Voronoï les délimitant (fig. II.1 (A) et (B)). En considérant les fluctuations spatiales de densité inhérentes aux systèmes non cristallins comme des fluctuations d'énergie d'interaction, Perez et al. Proposent de classer les unités structurales en deux catégories : celles pour lesquelles l'énergie d'interaction est maximum (puits de potentiel de la fig. II.1 (B)), et celles présentant une enthalpie de liaison plus faible que la moyenne (incrément ΔH_f sur la fig. II.1(B)) et un excès d'entropie. Ces sites sont appelés **défauts quasi ponctuels** (ou QPD).

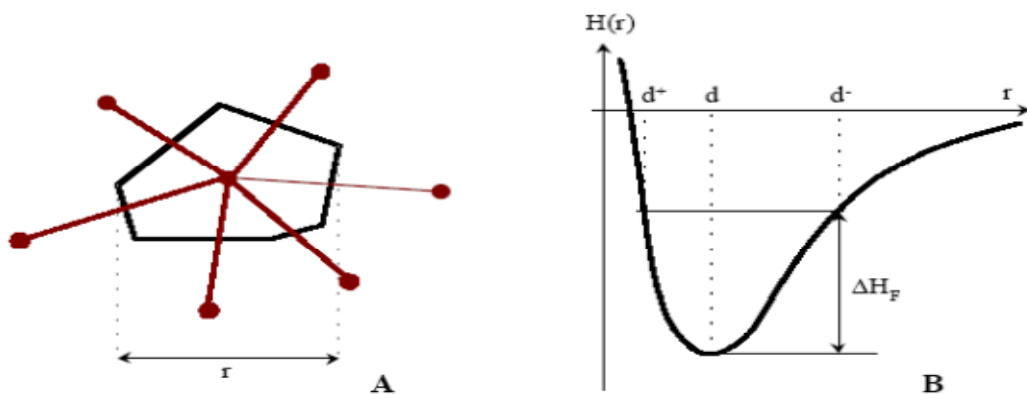


Figure II.1 : Représentation schématique

(A) d'une unité structurale et de ses premières voisines avec formation de défaut quasi ponctuel (Polyèdre de Voronoï d'une unité structurale).

(B) de l'enthalpie d'interaction entre une unité structurale et ses premières voisines [56].

Au-dessus de T_g , le système étant à l'équilibre, la concentration C_d en défauts peut être calculée par la statistique de Boltzman:

$$C_d(T) = 1/(1 + \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{K}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{KT}\right)) \quad (\text{II.1})$$

où ΔS_f et ΔH_f sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation des défauts : qu'on peut évaluer à partir de données calorimétriques. En effet, si l'on considère la variation de l'enthalpie de configuration H en fonction de la température T (figure II.), l'expérience montre que la courbe correspondant au liquide surfondu est pratiquement linéaire et que son prolongement jusqu'à un état d'enthalpie de configuration nulle correspond à une température T_1 telle que : $1.2 \leq T_g \leq T_1$ [38]. A partir de ce fait expérimental, nous pouvons écrire :

$$\Delta H(T) = \Delta C_p(T - T_1) \quad (\text{II.2a})$$

ΔC_p : étant la différence entre la chaleur spécifique de l'état liquide C_{pL} et la chaleur spécifique de l'état vitreux C_{pV} .

Par ailleurs

$$\Delta H(T) = N_A \Delta C_p(T) H(T) \quad (\text{II.2b})$$

Le calcul de $C_d(T_g)$ à partir des expressions (II.1), (II.2a) et (II.2b), avec (dans le PMMA) $T_1/T_g \approx 3/4$ [38], permet d'évaluer les grandeurs cherchées ΔS_f et ΔH_f :

$$\Delta H_f = 4KT_g + \frac{\Delta C_p.T_g}{4N_A} \quad (\text{II.3a})$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_g} - K \cdot \ln\left[\frac{4N_A \Delta H_f}{\Delta C_p.T_g} - 1\right] \quad (\text{II.3b})$$

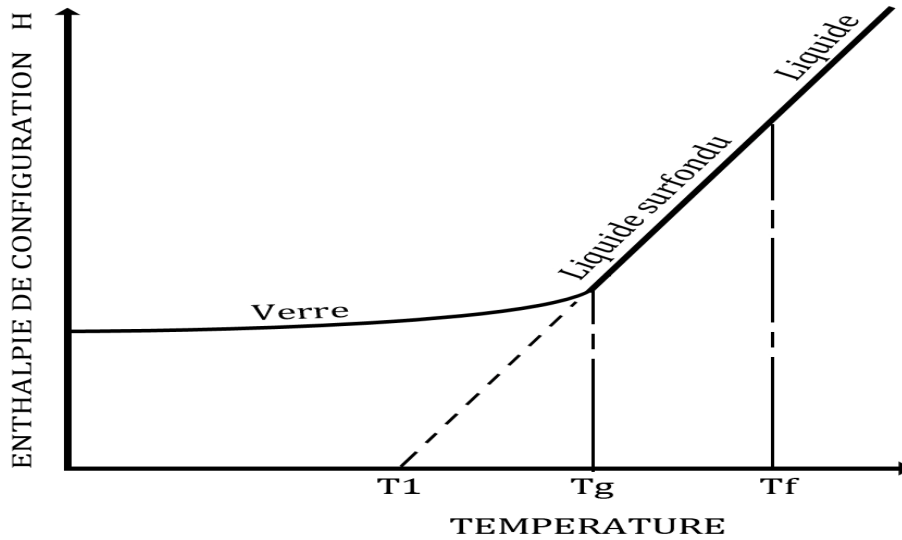


Figure II.2 : variation schématique de l'enthalpie de configuration avec la température.

Au-dessous de T_g , le système est figé, et la concentration en défauts est voisine de la concentration d'équilibre à T_g . Elle évolue lentement lors du vieillissement physique.

b. Microdomaines cisailles (MDC).

L'application d'une contrainte produit dans certaines de ces zones de grande mobilité un cisaillement localisé. La zone cisailée est appelée un microdomaine cisailé ou MDC. La limite entre cette zone cisailée et le reste du matériau non cisailé est assimilable à une boucle de dislocation. La déformation macroscopique, qui est la somme des déformations microscopiques est associée à l'augmentation de l'aire (nucléation) des MDC. Lorsque la sollicitation est supprimée, il y a réversibilité de cette déformation (on reste dans le domaine d'anélasticité).

Expansion et coalescence des MDC

Si la contrainte est appliquée pendant un temps plus long, des réarrangements successifs se produisent et le MDC s'étend jusqu'à ce que les limites de deux MDC se rejoignent, il y a annihilation des lignes bordant les MDC (annulant l'énergie élastique). La déformation résultante est alors irréversible (à l'effet caoutchoutique près), même après suppression de la contrainte appliquée : le système passe dans le domaine de la viscoplasticité. L'expansion des MDC se fait avec des mouvements moléculaires hiérarchiquement corrélés [40, 41] dans le sens où le mouvement de certaines unités structurales ne peut avoir lieu qu'avec une configuration précise de l'état microstructural obtenue par les mouvements plus rapides d'autres unités structurales.

Dans ce modèle, cet effet est traduit par un temps caractéristique du mouvement moléculaire :

$$\tau_{1max} = \tau_{mol} = \left[\frac{\tau_\beta}{t_0^{1-\chi}} \right]^{1/\chi} \quad (II.4)$$

τ_β : est le temps élémentaire caractéristique de la relaxation β .

t_0 : traduit l'importance des phénomènes lents en regard des phénomènes rapides : plus les premiers interviennent de manière conséquente, plus la relaxation se produit sur une échelle de temps grandes, c'est-à-dire plus la valeur de τ_{1max} est élevée et donc, t_0 est faible.

χ : est le paramètre de corrélation compris entre 0 et 1 ($0 < \chi < 1$)

$\chi = 0$: Degré de corrélation maximal (cristal parfait) ;

$\chi = 1$: Degré de corrélation nul (gaz parfait).

Ce paramètre traduit donc l'aptitude que présente le matériau à changer de configuration vers les MDC. Cette réorganisation étant d'autant plus facile que le nombre de défauts élevé (χ varie dans le même sens que C_d).

Voyons maintenant plus en détail, cette théorie, en commençant par préciser ce à quoi correspond le temps élémentaires τ_β .

Dans l'optique où (hypothèse b) les mouvements locaux qui se traduisent au sein des défauts constituent une étape obligée dans le processus de déformation à la transition vitreuse. Si les unités structurales ne peuvent occuper que deux positions stables (ou puits de potentiel) avec saut de barrière énergétique ΔH_f , le temps τ_β caractérisant la relaxation β vaut :

$$\tau_\beta = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_a}{KT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\beta}{KT}\right) \quad (\text{II.5})$$

τ_0 : Est un temps de vibration.

Par ailleurs, il est probable que la hauteur de barrière U_β ne peut avoir une valeur unique dans la matière désordonnée que forment les polymères amorphes (les sites ne sont pas strictement identiques, U_β est plutôt distribué). Une façon simple de rendre compte de ce constat consiste à associer aux sites de types j un temps caractéristique $\tau_{\beta j}$ tel que :

$$\tau_{\beta j} = \exp\left(\frac{U_{\beta j}}{KT}\right) \quad (\text{II.6})$$

La complaisance totale associée à cette relaxation est donnée par :

$$J_\beta(t) = \frac{A_\beta \left[\sum_j g_j \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\beta j}}\right) \right] \right]}{\sum_j g_j} \quad (\text{II.7})$$

avec

$$A_\beta = \frac{\alpha \varepsilon_\beta f V_\beta C_d}{KT}$$

α : Constante ;

ε_β : Incrément de déformation en cisaillement ;

V_β : Couplage entre la contrainte et la configuration associé au cisaillement ε_β ;

C_d : Concentration de défaut ;

f : Facteur de SCHMID permettant de passer de la contrainte normale appliquée à sa composante de cisaillement dans la surface contenant la déformation en cisaillement ;

g_j : Fonction de distribution du temps caractéristique τ_β ; gaussienne avec B largeur de la gaussienne :

$$g_j = \frac{1}{B\sqrt{\pi}} \exp - \left[\frac{\left[\ln\left(\frac{\tau_{\beta j}}{\tau_\beta}\right) \right]^2}{B^2} \right] \quad (\text{II.8a})$$

Dans le but d'exprimer la complaisance harmonique, la transformée de Fourier conduit à [41] :

$$j_\beta^*(i\omega) = A_\beta \frac{\sum_j \left[\frac{g_j}{1+i\omega\tau_{\beta j}} \right]}{\sum_j g_j} \quad (\text{II.8b})$$

Cette relation traduit la contribution de la relaxation secondaire β à la complaisance complexe du système.

On considère maintenant les effets de la contrainte appliquée pendant un temps $t > \tau_\beta$:

Selon l'hypothèse b, se crée autour de certains défauts un microdomaine cisailé dont la taille augmente avec le temps [43, 44] ; le cisaillement s'est produit (figure II.3) Le long de la surface S et les mouvements moléculaires corrélés ont eu lieu à l'intérieur du volume de matière limité par la surface Σ . la courbe C définie par l'intersection de Σ et S, sépare l'aire S_1 où le cisaillement a eu lieu de la partie non cisailée de S.

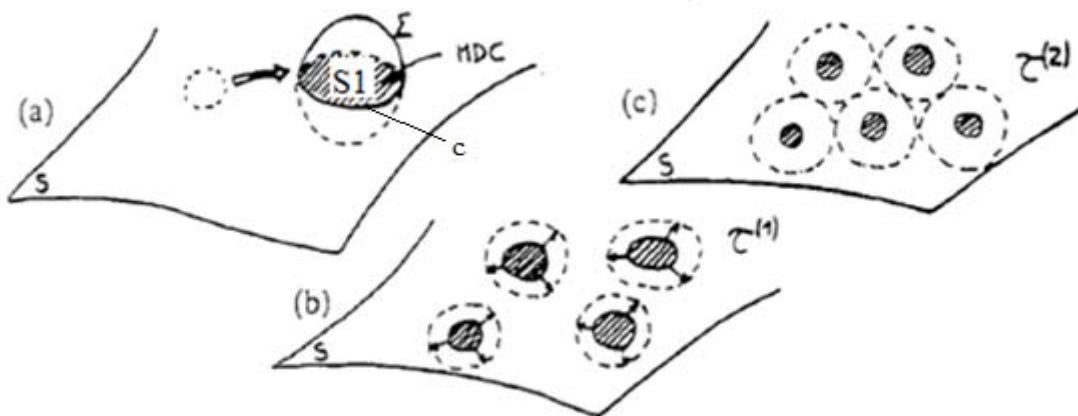


Figure II.3 : Représentation schématique (a) de la nucléation (b) de l'expansion (c) de la coalescence des micro-domaines cisailés [12]

Au sens de la mécanique des milieux continus, la ligne fermée C ligne de singularité de contrainte, est une boucle de dislocation du type SOMOLINGA : le mouvement de C est non conservatif.

1. tant que les MDC gardent leur identité, l'énergie élastique est répartie le long des boucles C et si la contrainte est supprimée la déformation locale tend à s'annuler : il s'agit là d'un mécanisme anélastique (recouvrable, processus 1, temps caractéristique τ_1).
2. si le temps d'application de la contrainte est assez long $t > \tau_1$, pour que les MDC se rejoignent (perte d'identité des boucles C), l'énergie élastique des lignes entourant les MDC entraînent l'annulation de la contrainte interne de cisaillement. A partir de ce moment, la déformation devient non recouvrable même après suppression de la contrainte appliquée au système : il s'agit d'un mécanisme viscoplastique (non recouvrable, processus 2, temps caractéristique τ_2 .

Par ailleurs, si après expansion des MDC et annihilation des boucles C, le défaut quasi-ponctuel initial est toujours capable de générer d'autres MDC [43], le comportement dynamique des défauts peut-être décrit par :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{n(t)-n(\infty)}{\tau_1} + \frac{n(0)-n(t)}{\tau_2} \quad (\text{II.9})$$

Avec, $n(t)$ le nombre de défauts non cisailés au temps t après le début de l'application de la contrainte ; $n(0)$ et $n(\infty)$ représentent le nombre de défauts non activés en équilibre avec la contrainte appliquée respectivement à $t=0$ et t infini.

Cette équation permet d'une manière générale la description de la déformation non élastique des polymères amorphes solides.

Sa résolution demande que soient précisés les temps τ_1, τ_2 : tant que les boucles C ne sont pas rejointes, il est toujours possible d'observer la recouvrance de la déformation lors de la suppression de la contrainte ; cela implique que l'anélasticité résulte non seulement de la déformation des MDC, mais aussi de leur expansion pour autant que cette dernière ne va pas jusqu'à la rencontre de boucles C voisines. Par voie de conséquence le processus 1 s'étale sur une échelle de temps comprise entre τ_β et τ_{1max} avec $\tau_{1max} = \tau_2$.

L'analyse des effets de corrélation hiérarchisés [57], conduit à exprimer le temps caractéristique du processus 1 et $\tau_\beta < \tau_1(t) < \tau_{1max}$ avec :

$$\tau_1(t) = \tau_\beta \left(\frac{t}{t_0} \right)^{1-\chi} \quad (\text{II.10})$$

D'autre part, τ_{1max} défini ci-dessus comme se rapporte à la durée maximale du processus 1, est comparable à τ_2 puisque la fin du processus 1 est imposée par le phénomène de jonction des MDS.

L'équation différentielle (II.9) s'écrit alors :

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \frac{n(t)-n(\infty)}{\tau_1(t)} + \frac{n(0)-n(t)}{\tau_{1max}} \quad (\text{II.11})$$

Sa résolution analytique n'est possible que moyennant l'approximation suivante : les processus 1 et 2 s'excluent l'un l'autre ; le premier étant prépondérant pour un temps expérimental $t < \tau_{1max}$, le deuxième étant prépondérant pour un temps expérimental $t > \tau_{1max}$. Dans ce cas, les deux termes peuvent être traités séparément :

a – aux temps $\tau_\beta < t < \tau_{1max}$, le dernier de l'équation (II.11) peut être négligé et cette équation se réduit à :

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \frac{n(t)-n(\infty)}{\tau_1(t)} \quad (\text{II.12})$$

Conduisant, après intégration à :

$$n(t) = n(\infty) + \Delta N \exp \left[- \frac{1}{\chi} \left(\frac{t}{\tau_{1max}} \right)^\chi \right] \quad (\text{II.13})$$

avec

$$\Delta N = n(0) - n(\infty) = \frac{N_0}{2} \sigma \frac{V_{an}}{KT}$$

Où, N_0 est le nombre de défauts par unité de volume et, V_{an} est un coefficient de la dimension d'un volume exprimant le couplage, entre la contrainte et l'excitation des défauts quasi-ponctuels conduisant à la formation des MDC.

Ainsi, la formation d'un MCD suivie de son expansion entraîne la formation d'un cisaillement local ε_0 se rapportant à un volume de matière V_0 ; il en résulte une déformation macroscopique qui est, dans le volume macroscopique de matière V_{tot} , égal à $\varepsilon_{an} = \varepsilon_0 V_0 / V_{tot}$. La prise en compte de la vitesse de nucléation des MDC dans le volume V_{tot} donne accès à la vitesse de déformation anélastique :

$$\frac{d\varepsilon_{an}}{dt} = \left[\frac{\varepsilon_0 V_0}{V_{tot}} \right] \cdot \frac{n(t) - n(\infty)}{\tau_1(t)} \cdot V_{tot} \quad (\text{II.14})$$

Conduisant avec la relation (2.13) à l'expression de la complaisance anélastique :

$$J_{an}(t) = A_{an} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{rm}} \right)^\chi \right] \right\} \quad (\text{II.15})$$

avec

$$\tau_{rm} = \left[\chi \left(\frac{\tau_\beta}{t_0^{1-\chi}} \right) \right]^{1/\chi} = \chi^{1/\chi} \cdot \tau_{1max}$$

et

$$A_{an} = \frac{\alpha \varepsilon_0 f V_{an} C_d}{KT}$$

b – pour les temps plus longs ($t > \tau_{1max}$), $n(t)$ tend vers $n(\infty)$: le premier terme du membre de droite de l'équation différentielle générale peut alors être négligé et cette équation se réduit alors à :

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{n(0) - n(\infty)}{\tau_{1max}} \quad (\text{II.16})$$

Dans le volume V_{tot} , pour chaque MDC dont l'expansion a pu se conclure par l'annihilation des boucles C correspondantes, nous avons une déformation macroscopique de nature viscoplastique donnée par :

$$\varepsilon_{vp} = S_1 \frac{\langle b \rangle}{V_{tot}} \quad (\text{II.17a})$$

S_1 étant l'aire de la boucle C au moment de son annihilation ;

$\langle b \rangle$ est la valeur moyenne du vecteur de cisaillement le long de C.

La vitesse de déformation viscoplastique est donc donnée par :

$$\frac{d\varepsilon_{vp}}{dt} = \frac{S_1 \langle b \rangle}{\tau_{1max}} \frac{dn(t)}{dt} \quad (\text{II.17b})$$

Donnant avec l'équation différentielle (II.16)

$$\frac{d\varepsilon_{vp}}{dt} = \frac{S_1 \langle b \rangle \Delta N}{\tau_{1max}} = \varepsilon_1 V_1 \frac{\Delta N}{\tau_{1max}} \quad (\text{II.17c})$$

avec

ε_1 : Déformation viscoplastique locale due à un défaut, contenue dans un volume V_1 .

(ε_1, V_1) Peut être supérieur mais n'est jamais très différent de (ε_0, V_0) ; d'où l'équivalence entre ces deux quantités. La complaisance viscoplastique s'écrit donc :

$$J_{vp}(t) = A_{an} \frac{t}{\tau_{1max}} \quad (\text{II.18})$$

Par ailleurs, il faut préciser comment se présentent les effets de corrélation dans les polymères amorphes solides : la diffusion des segments est modifiée par leur situation conformationnelle et il est clair qu'une fois que le processus 2 (déformation irréversible) est amorcé, le processus 1 opère dans des conditions différentes. La figure II.3 explique ce qu'il en est : après chaque expansion d'un MDC et annihilation de la boucle C l'entourant, la déformation produite entraîne une orientation moléculaire locale (chargement conformationnel) et les effets de corrélation en sont forcément affectés ; l'allongement des chaînes impose des effets de corrélation à plus longue distance (diminution de χ). [45] a proposé une loi de variation du paramètre χ avec le temps au cours de la déformation de la forme :

$$\chi(t) = \chi_0 \left[1 - a \frac{t - \tau_{1max}}{\tau_{1max}} \right] \quad \text{Avec } 0 < a \ll 1 \quad (\text{II.19})$$

τ_{1max} (équation 2.4) devient dépendant du temps :

$$\tau_{1max}(t) = \left[\frac{\tau_\beta}{t_0^{1-\chi(t)}} \right]^{1/\chi(t)} \quad (\text{II.20})$$

En explicitant la relation (II.19) dans l'expression (II.19) dans (II.20) :

$$\tau_{1max}(t) = \tau_{1max} \chi' \cdot t^{1-\chi'} \quad (\text{II.21})$$

avec

$$\chi' = 1 - a \ln\left(\frac{\tau_{1max}}{t_0}\right), \text{ soit } 0 \ll \chi' < 1 \quad (\text{II.22})$$

Sens physique du paramètre χ' :

La valeur χ' est reliée à l'amplitude de la décroissance de $\chi(t)$ depuis sa valeur initiale χ_0 :

- $\chi' = 1$ indique que $\chi(t) = \chi_0$ c'est-à-dire que $\tau_{1max}(t)$ est constant et reste égale à τ_{1max} . Quelle que soit l'amplitude de la déformation en cisaillement le processus 1 se produit en impliquant les mêmes mécanismes hiérarchiquement corrélés (cas des verres moléculaires).

- $\chi' < 1$ indique que $\tau_{1max}(t) > \tau_{1max}$ est fonction croissante du temps, c'est-à-dire que $\chi(t)$ décroît pour des temps supérieurs à τ_{1max} (donc à partir du premier incrément de déformation non recouvrable) : cas des polymères amorphes (cf. figure II.3)

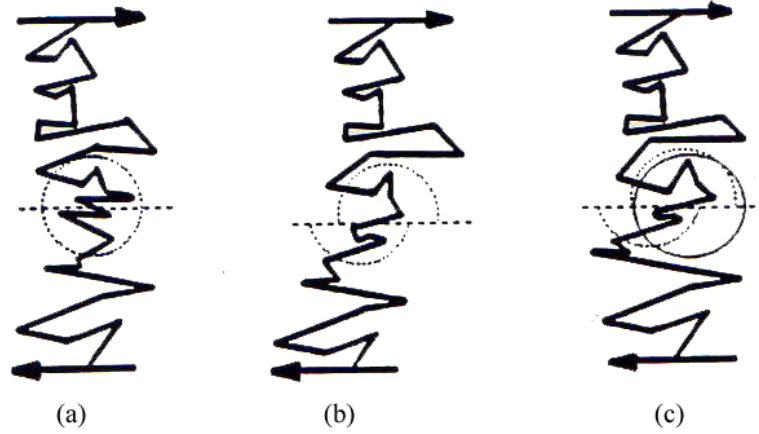


Figure II.3 : schéma représente l'effet du cisaillement sur l'allongement local de la macromoléculaire. (a) : dqp avant cisaillement ; (b) : formation du MDC ;(c) : le MDC suivant se forme avec une orientation locale plus marquée qu'en (a), impliquant une valeur plus faible de χ [45].

Ce résultat implique une reprise de l'intégration de l'équation II.16 :

$$J_{vp}(t) = A_{vp} \left[\frac{1}{\chi'} \cdot \left(\frac{t}{\tau_{1max}} \right)^{\chi'} \right] \quad (\text{II.23})$$

avec

$$A_{vp} = \frac{A_{an}}{\chi'} \cdot \chi^{\chi'/\chi}$$

et

$$\tau_{rm} = \chi^{1/\chi} \cdot \tau_{1max}$$

La somme des complaisances anélastique (équation II.15) et viscoplastique (équation II.23) à laquelle s'ajoute la complaisance élastique $1/G_I$, conduit à l'expression de la complaisance :

$$J_{\alpha}(t) = \frac{1}{G_I} + A_{an} \left[1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{rm}} \right)^{\chi} \right] \right] + A_{vp} \left(\frac{t}{\tau_{rm}} \right)^{\chi'} \quad (\text{II.24})$$

Suivant l'approximation selon laquelle l'effet anélastique recouvrable est négligeable devant l'effet viscoplastique, lorsque t devient comparable à τ_{1max} :

$$1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{rm}}\right)^\chi\right] \approx \left(\frac{t}{\tau_{rm}}\right)^\chi$$

soit

$$J_\alpha(t) = \frac{1}{G_I} \left[1 + A_{an} G_I \left(\frac{t}{\tau_{rm}}\right)^\chi + A_{vp} G_I \left(\frac{t}{\tau_{rm}}\right)^{\chi'} \right] \quad (\text{II.25})$$

La transformée de fourrier de cette expression donne accès à la réponse fréquentielle, ainsi :

$$J_\alpha^*(i\omega) = \frac{1}{G_I} \left[1 + A_{an} G_I (i\omega\tau_{rm})^{-\chi} + A_{vp} G_I (i\omega\tau_{rm})^{-\chi'} \right] \quad (\text{II.26})$$

$$J_\alpha^*(i\omega) = [G_\alpha^*(i\omega)]^{-1}$$

Cette expression peut être écrite sous une forme telle que l'unique temps de relaxation puisse être comparé facilement avec un temps expérimental typique : τ_{rm} temps de relaxation mécanique défini par [48, 58] :

$$\frac{dG''}{d\omega} = 0 \text{ Correspondant à } \omega\tau_{rm} = 1$$

L'équation II.26 s'écrit alors sous la forme :

$$G_\alpha^*(i\omega) = \frac{G_I}{1 + (i\omega\tau_{rm})^{-\chi} + C(i\omega\tau_{rm})^{-\chi'}} \quad (\text{II.27})$$

avec

$$\tau_{rm} = \left[\frac{A_{an} G_I}{\chi} \right]^{-1/\chi} \cdot \tau_{mol}$$

et

$$C = \frac{\chi^{\chi'/\chi}}{\chi'} [A_{an} \cdot G_I]^{(\chi - \chi')/\chi}$$

Aux températures supérieures à T_g , il y a lieu de tenir compte de l'effet d'élasticité entropique et de l'écoulement des chaînes (plateau caoutchoutique et zone terminale).

Pour tenir compte de l'élasticité caoutchoutique : il suffit d'exprimer que le module passe de G_I à G_c lors de la relaxation α , la relation II.27 s'écrit alors :

$$G_\alpha^*(i\omega) = G_c + \frac{G_I}{1 + (i\omega\tau_{rm})^{-\chi} + C(i\omega\tau_{rm})^{-\chi'}} \quad (\text{II.28})$$

Pour l'écoulement des chaînes, le modèle de reptation introduit par [46] et développé par [4] permet de rendre compte de cet effet, de façon à compléter l'expression II.28.

Dans ces conditions, le comportement du module de cisaillement lié à l'élasticité caoutchoutique, est donnée par :

$$G_c(t) = G_c \cdot \sum_q \frac{8}{\pi^2 q^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Eq}}\right) \quad (\text{II.29})$$

avec

\sum_q : Somme sur q entier impair.

$$\tau_{Eq} = \frac{L_2 \cdot \zeta \cdot n_e}{p^2 \cdot q^2 \cdot K.T}$$

$$G_c = nKT$$

n : Nombre de points d'enchevêtrement par unité de volume.

ζ : Coefficient de frottement moléculaire.

L : Longueur des chaînes polymères.

n_e : Nombre d'enchevêtrement par chaîne.

La transformée de Fourier de l'équation (II.29), en tenant compte de l'effet de la polymolécularité, conduit à la réponse fréquentielle :

$$G_c^*(i\omega) = G_c \frac{\sum_j \frac{g_j(i\omega\tau_{Ej})}{1+i\omega\tau_{Ej}}}{\sum_j g_j} \quad (\text{II.30})$$

Avec

g_j : Fonction de distribution de type gaussienne.

Finalement, le comportement mécanique dynamique totale est décrit, en combinant les trois formalismes donnés par les relations II.8b, II.II6 et II.30 suivant le schéma de la figure II.4 [26, 41], par :

$$G^*(i\omega) = [J_\beta^*(i\omega) + J_\alpha^*(i\omega)]^{-1} + G_c^*(i\omega) \quad (\text{II.31})$$

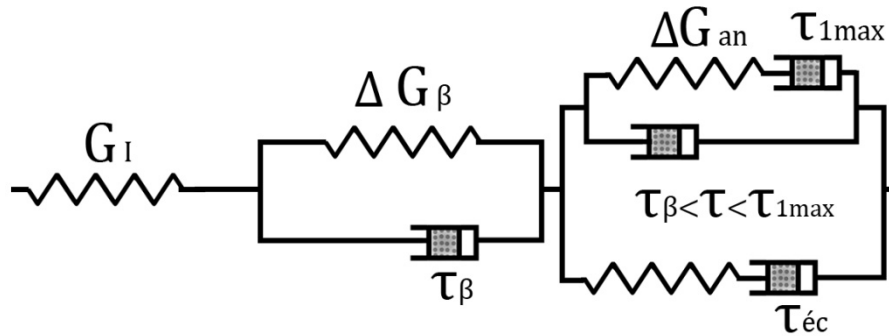


Figure II.4 : modèle rhéologique correspondant au comportement des polymères amorphes à travers les relaxations α et β suivies l'écoulement des chaînes [26].

La figure II.5 représente G'' en fonction de G' (diagramme de COLE-COLE), tel qu'il peut être calculé dans le cas d'un polymère amorphe, à partir de l'expression II.31. Elle montre, à valeur élevée de G' , la relaxation secondaire (associée aux mouvements élémentaires), puis la relaxation principale (associée à la transition vitreuse) et à valeur faible de G' , le plateau entropique (caractérisé par G_c) et l'écoulement des chaînes G'' tendent vers 0).

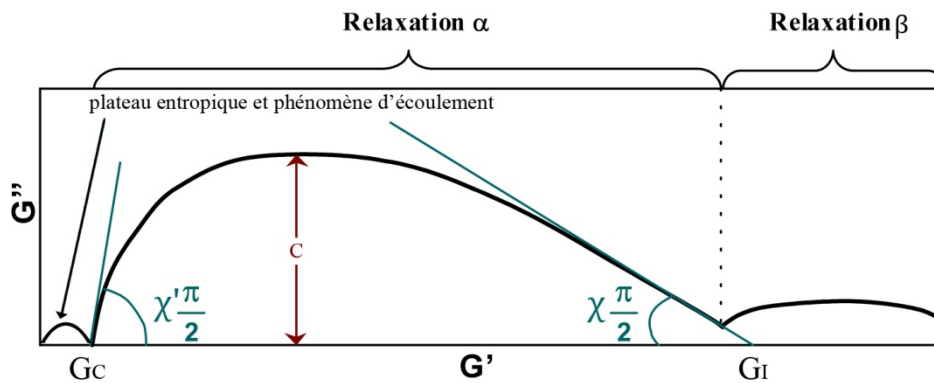


Figure II.5 : Représentation schématique du module dynamique de polymères amorphes dans le diagramme de COLE-COLE ; on a aux valeurs décroissantes de G' , la relaxation β , puis la relaxation α et enfin l'écoulement des chaînes [47].

Les valeurs de G_I et G_c sont obtenues par extrapolation de la courbe jusqu'à l'axe des réels G' , de part et d'autre de la portion correspondant à la relaxation principale;

χ et χ' sont aussi déterminés sur ce diagramme tracé dans un "Plan Cartésien" : la valeur des angles des tangentes à la courbe avec l'axe G' [48] de part et d'autre de la relaxation α vaut respectivement $\chi(\pi/2)$ au voisinage de $G' = G_I$ et $\chi'(\pi/2)$ (au voisinage de $G' = G_c$).

L'incertitude dans la détermination des valeurs de G_I, G_c, χ et χ' peut être importante à cause de la présence de la relaxation β et du plateau caoutchoutique ; néanmoins, ces valeurs peuvent être réajustées à partir des courbes maîtresses en G' et $tg\phi$ issues de mesures isothermes de part et d'autre de la température de transition vitreuse :

- G_I est donné par la valeur limite de $G'(\omega)$ quant ω tend vers l'infini ;
- G_c est donné par le point d'inflexion de $G'(\omega)$ au plateau caoutchoutique ;
- Le pic de $tg\varphi$ est un indicateur extrêmement sensible pour déduire une valeur précise de χ' ;
- C , fonction de la concentration de défauts quasi-ponctuels, est relié à la valeur maximale de G'' qui est d'autant plus élevée que C est plus faible ;
- Enfin, τ_{rm} et τ_E correspondent respectivement au maximum de la courbe-maîtresse en G'' et à la fin du plateau caoutchoutique (courbe-maîtresse en G'').

CONCLUSION :

Le modèle de défauts quasi-ponctuels que l'on vient de rappeler permet de prévoir le comportement mécanique dynamique de système polymères amorphes en dessous et au voisinage de la température de transition vitreuse, puisqu'il conduit à l'expression du module complexe de cisaillement,

$$G^* = f(i\omega, T)$$

qu'il sera facile de confronter à l'expérience puisque le dispositif expérimental permet la mesure directe de $G^* = f(i\omega, T)$, tant en conditions isotherme qu'isochrone[47].

Chapitre III :
Modèle de Défauts Quasi Ponctuels
Comportement Non Linéaire

III. Extension du modèle de « Défauts quasi-ponctuels » au cas des basses températures - fortes contraintes ($\sigma > 106\text{Pa}$) comportement non linéaire :

Modèle unitaire.

Modèle unitaire Aux basses températures, la description de la distribution des "défauts quasi-ponctuels" entre l'état activé et l'état non activé sous l'effet de la seule activation thermique ne convient plus.

En effet, lorsque la température est abaissée au dessous d'une valeur proche de la température τ_β où est observée la relaxation " β ", la rotation des unités structurales (mouvement manivelle) à laquelle correspond le temps caractéristique $\tau_\beta = \tau_0 \exp(U_\beta/kT)$ ne peut plus se développer, du moins pendant la durée d'expérience. Pour que cette rotation puisse se produire à ces températures, il faut que la contrainte soit élevée : l'activation des sites devient alors fortement assistée par la contrainte.

La description la plus simple de ce phénomène repose sur l'idée d'activation thermomécanique.

III.1 : Activation thermomécanique et paramètres d'activation.

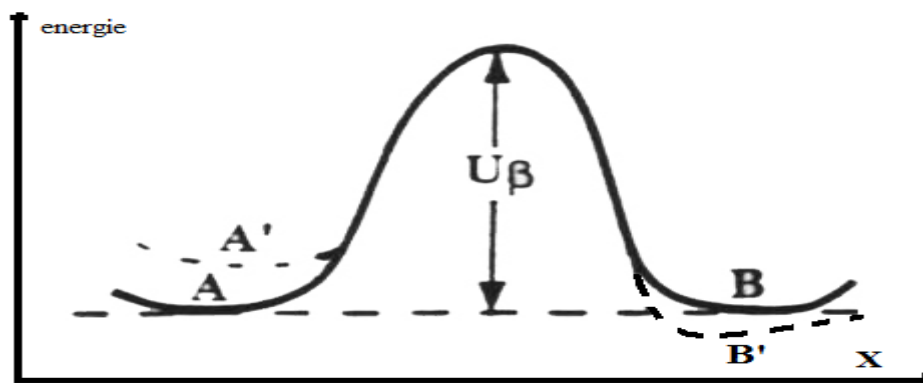


Figure III.1 : Schéma représentant les deux puits de potentiel A et B, séparés par la barrière à franchir U_β (ligne continue), et effet de l'application de la contrainte sur le profil énergétique (ligne interrompue).

Lorsqu'on soumet ce système à un stimulus contrainte, le point figuratif A de la configuration se déplace pour atteindre la position d'équilibre A' (figure III. 1, courbe en traits interrompus), obtenue pour une valeur de X telle que la force F_r réagissant sur le système (figure III. 2), définie comme suit :

$$F_r = \frac{dU}{dX} \quad (\text{III.1})$$

est égale à la force F_a résultant du stimulus. F_a étant naturellement proportionnelle à la contrainte appliquée, on peut l'écrire sous la forme :

$$F_a = A_a \cdot \sigma \quad (\text{III.2})$$

avec

A_a : Constante de proportionnalité (de la dimension d'une aire)

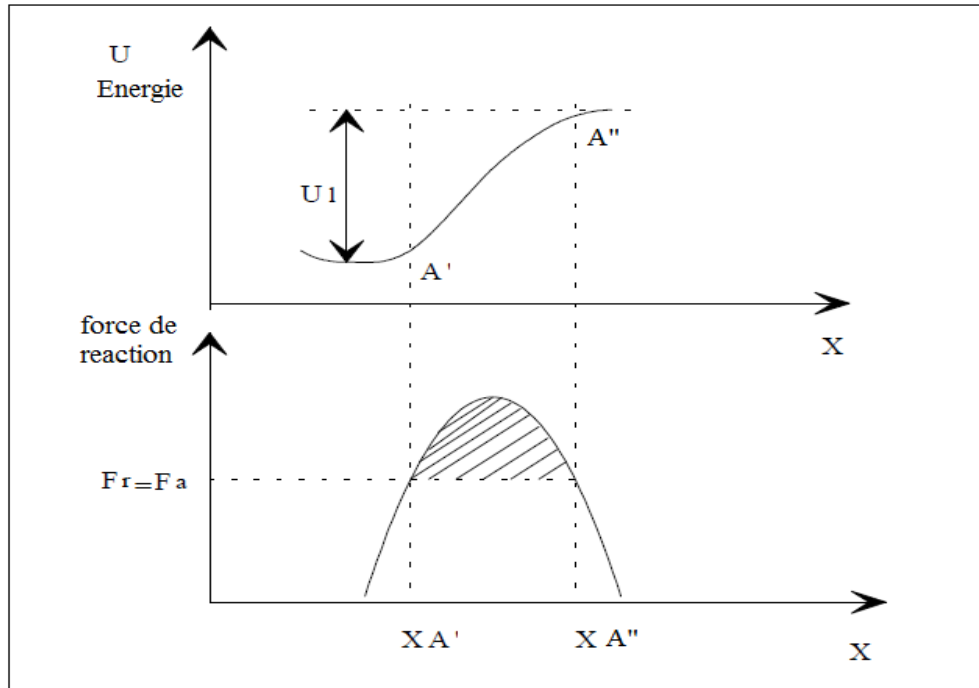


Figure III. 2: Profil énergétique et la force de réaction correspondante qui s'exerce sur l'entité mobile, avec illustration de l'énergie thermique ΔH_a permettant de conduire cette entité au delà de la barrière d'énergie.

Si en plus de l'énergie d'origine mécanique due à la force F_a , on apporte suffisamment d'énergie thermique (fluctuation thermique) système, ce dernier passe de la configuration A' à la configuration A'' . En d'autres termes, la quantité d'énergie thermique ΔH_a nécessaire et suffisante pour faire passer le système de la configuration A' à la configuration B' (figure III.1) est donnée par l'aire hachurée (figure III.2) :

$$\Delta H_a = \int_{X A'}^{X A''} (F_r - F_a) dX \quad (\text{III.3})$$

Conduisant à :

$$\Delta H_a = \Delta H_r - \sigma V_a \quad (\text{III.4})$$

où,

ΔH_r représente le travail contre la force de réaction pendant l'activation thermique :

$$\Delta H_r = \int_{XA'}^{XA''} F_r dX \quad (\text{III.5})$$

et

$\sigma \cdot V_a$: Travail de la contrainte appliquée durant l'activation thermique :

$$\sigma \cdot V_a = \sigma \cdot A_a (XA'' - XA') \quad (\text{III.6})$$

à partir de ces définitions, on peut constater :

- Pour une température tendant vers zéro, ΔH_r et V_a (et donc ΔH_a) tendent aussi vers zéro : le franchissement de la barrière d'énergie résulte alors d'un processus exclusivement mécanique ;

- Pour les températures et les contraintes pour lesquelles le franchissement de la barrière d'énergie peut-être uniquement thermique, ΔH_r tend vers U_β et $\sigma \cdot V_a / KT$ devient très inférieur à 1 ;

- Pour des températures intermédiaires, on est typiquement dans la situation où le franchissement de la barrière résulte à la fois d'un processus thermique et mécanique, permettant l'initiation de mouvements moléculaires et par conséquent l'établissement du processus de déformation.

L'énergie d'activation relative au processus thermique comme on l'a déjà vu, est ΔH_a qu'il s'agit à présent de définir.

Perez et al [40,41], a été développé une approche simplifiée qui consiste à décrire la courbe $Fr(X)$ par une fonction simple. Dans le cas où $F_r(X)$ est approchée par une fonction triangulaire (figure III. 3, courbe a), on a :

$$U_\beta = F_0 \cdot X_0 \quad (\text{III.7})$$

et

$$\Delta H_a = (F_0 - \sigma A_a)(X_0 - X') \quad (\text{III.8})$$

de la linéarisation de la fonction découle l'égalité suivante :

$$\frac{X_0 - X'}{X_0} = \frac{F_0 - \sigma A_a}{F_0} \quad (\text{III.9})$$

d'où on calcule :

$$\Delta H_a = U_\beta \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 \quad (\text{III.10})$$

avec

$\sigma_0 = F_0/A_a$: Valeur de la contrainte qui, à 0 K permet à elle seule le franchissement de la barrière.

Si on approche $F_r(X)$ par une fonction rectangulaire (figure III. 3, courbe b), ΔH_a sera donnée par :

$$\Delta H_a = U_\beta \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) \quad (\text{III.11})$$

Qu'on peut identifier à l'équation empirique

$$\Delta H_a = U_\beta - \sigma V_a \quad (\text{III.12})$$

avec

$$V_a = \frac{U_\beta}{\sigma_0}$$

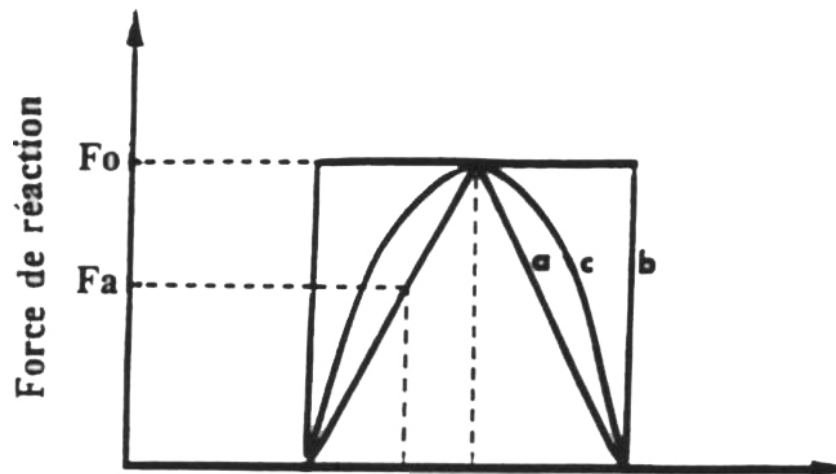


Figure III. 3 : Différents profils de force :

(a) : triangulaire ; (b) : force échelon ; (c) : parabolique.

La forme la plus réaliste est comprise entre les deux cas limites que nous venons d'évoquer, c'est pourquoi nous proposons de considérer une force de réaction de profil parabolique (figure III. 3 courbe c), correspondant à une barrière énergétique périodique pratiquement sinusoïdale (figure III. 2). On calcule alors les expressions :

$$\Delta H_a = U_\beta \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{3/2} \quad (\text{III.13})$$

$$V_a = \frac{\partial \Delta H_a}{\partial \sigma} = \frac{3}{2} \frac{U_\beta}{\sigma_0} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{1/2} \quad (\text{III.14})$$

Finalement, le temps caractéristique τ_β (équation II.5) sera donné dans les conditions d'activation thermomécanique par :

$$\tau_\beta(\sigma) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\beta \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{3/2}}{KT}\right) \quad (\text{III.15})$$

L'application de ce type d'analyse à la description de la déformation non élastique des polymères amorphes solides dans les conditions de basses températures, nécessite alors d'envisager une équation identique à l'équation II.14 avec toutefois une modification importante dans la détermination des temps $\tau_1(t)$ et τ_{1max} , du fait qu'ils deviennent fortement dépendants de la contrainte puisque, comme nous venons de voir, le franchissement de la barrière énergétique aux basses températures est assisté de manière très marqué par la contrainte : ce qui revient à remplacer τ_β dans les expressions II.10 et II.11 donnant $\tau_1(t)$ et τ_{1max} par $\tau_\beta(\sigma)$:

$$\tau_1(t, \sigma) = \tau_\beta(\sigma) \left(\frac{t}{t_0}\right)^{1-\chi} \quad (\text{III.16})$$

$$\tau_{1max}(\sigma) = \left[\frac{\tau_\beta(\sigma)}{t_0^{1-\chi}}\right]^{1/\chi} \quad (\text{III.17})$$

III. 2 : Déformation non élastique.

Un calcul analogue à celui rappelé dans le paragraphe II.1 de la présente partie donne alors :

$$J_{an}(t, \sigma) = A_{an} \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{rm}(\sigma)}\right)^\chi\right]\right] \quad (\text{III.18})$$

et

$$J_{vp}(t, \sigma) = A_{vp} \left(\frac{t}{\tau_{rm}(\sigma)}\right)^{\chi'} \quad (\text{III.19})$$

avec toutefois, un changement dans le calcul de ΔN (équation II. 13) et à posteriori dans celui de A_{an} (équation II. 15), du fait que l'approximation dite des contraintes faibles ($\sigma.V \ll KT$) n'est plus vérifiée dans la mesure où, nous nous intéressons ici à la déformation basse

température, demandant des contraintes élevées : en effet, dans la formule II.13, intervient, en toute rigueur, une fonction $f(\sigma)$ permettant la détermination du nombre de sites activé suivant la contrainte appliquée :

$$\Delta N = n(0) - n(\infty) = \frac{N_0}{2} f(\sigma) \quad (\text{III.20})$$

avec

$$f(\sigma) = \frac{1 - \exp\left(-\frac{\sigma V_{an}}{KT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\sigma V_{an}}{KT}\right)} \quad (\text{III.21})$$

Aux fortes contraintes, la simplification consistant à assimiler $f(\sigma)$ à $\sigma V_{an}/KT$ n'est plus légitime et l'on doit envisager un effet de saturation sur le nombre de sites qui participent à la déformation : à la limite, ΔN tend vers $N_0/2$ puisque $f(\sigma)$ tend vers 1. On aboutit donc à une expression du paramètre A_{an} en fonction de la contrainte appliquée, différente de celle indiquée dans la relation II. 15 :

$$A_{an} = \frac{N_0}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot V_0 \cdot \frac{f(\sigma)}{\sigma} \quad (\text{III.22})$$

Par ailleurs, la propagation et l'annihilation des boucles entourant les Mdc (figure II. 2) ne peut se faire sans création de désordre dans l'arrangement des unités structurales, c'est-à-dire sans création de défauts quasi-ponctuels puisque la seule diffusion ne suffit plus pour assurer le mouvement des défauts. Autrement dit, l'expansion des Mdc se produit grâce à l'avancée des défauts linéaires les entourant, soit par nucléation de défauts vers leur front d'avancée, soit par la formation de défauts à l'arrière de leur partie sessile. L'image la plus simple que l'on peut donner d'un tel mécanisme se conçoit dans le cadre de la physique des dislocations (solides cristallins) et qui correspond à la montée de boucles de dislocations par mise en jeu de défauts de type lacunaire ou interstitiel. En outre, si la densité de défauts quasi-ponctuels devient bien plus élevée que la valeur à l'équilibre, la mobilité moléculaire, même à température relativement basse, peut devenir suffisamment importante pour qu'interviennent, localement, les phénomènes de relaxation structurale. Ce qui pourrait se traduire par une dépendance vis à vis du temps et de la déformation viscoplastique des paramètres structuraux A_{an} et A_{vp} . Les expressions III.18 et III.19 s'écrivent alors comme suit :

$$J_{an}(t, \sigma) = A_{an}(t, \varepsilon_{vp}) \left[1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{rm}(\sigma)} \right)^X \right] \right] \quad (\text{III.23})$$

et

$$J_{vp}(t, \sigma) = A_{vp}(t, \varepsilon_{vp}) \left(\frac{t}{\tau_{rm}(\sigma)} \right)^{\chi'} \quad (\text{III.24})$$

Sur ces bases, la déformation des polymères amorphes solides peut être décrite en tenant compte des composantes suivantes :

La déformation élastique :

$$\varepsilon_{el} = \frac{\sigma}{G_I} \quad (\text{III.25})$$

Une déformation donnant lieu à un fluage primaire :

$$\varepsilon_{an}(t, \sigma) = A_{an}(t, \varepsilon_{vp}) \cdot \sigma \cdot \left[1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{rm}(\sigma)} \right)^{\chi} \right] \right] \quad (\text{III.26})$$

et

$$\varepsilon_{vp}(t, \sigma) = A_{vp}(t, \varepsilon_{vp}) \cdot \sigma \cdot \left(\frac{t}{\tau_{rm}(\sigma)} \right)^{\chi'} \quad (\text{III.27})$$

Cependant, pour que la description soit complète, il nous faut, tenir compte de l'effet entropique lié à l'allongement des chaînes macromoléculaires ; une façon simple de le faire consiste à introduire une contrainte interne σ_i dès qu'une déformation viscoplastique apparaît. Dans le terme décrivant cette composante de la déformation, il faut donc remplacer σ par σ_{eff} (contrainte effective) donné par :

$$\sigma_{eff} = \sigma - \sigma_i \quad (\text{III.28})$$

avec

$$\sigma_i = N_e \cdot KT \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (\text{III.29})$$

où

N_e : Nombre d'enchevêtrements par unité de volume.

λ : Allongement ; $\lambda = L/L_0$

Par ailleurs, on peut vérifier que les relations III.23 et III.24 se ramènent aux expressions II.15 et II.23 lorsque σ devient très inférieur à σ_0 et la température suffisamment élevée pour que l'on puisse considérer que les processus purement diffusionnels sont prédominants : les paramètres $A_{an}(t, \varepsilon_{vp})$ et $A_{vp}(t, \varepsilon_{vp})$ tendent alors respectivement vers A_{an} et A_{vp} .

III.3: Essais mécaniques à vitesse de déformation imposée.**III.3. 1 : Considérations générales.**

Nous avons rappelé dans le paragraphe I.4 de la première partie, la relation reliant incréments de contrainte $\Delta\sigma$ et incréments de temps Δt par un facteur qui tient compte de la rigidité de la machine plus échantillon, de la géométrie de l'éprouvette, de la vitesse de la traverse mobile de la machine de traction-compression et de la vitesse de déformation non élastique de l'échantillon (équation I.9). Sa résolution par incrémentation du temps, suppose connue la loi de déformation non élastique ; en principe, les équations III.25, III.26, III.27 et I.9 nous donnent ces lois mais comme nous l'avons déjà signalé en conclusion de la première partie plusieurs difficultés apparaissent du fait que :

- les équations III.25 - III.27 font intervenir d'une part des facteurs puissance non entière de t , ce qui rend difficile le calcul numérique des dérivées de ε_{an} et de ε_{vp} pour chaque incrémentation de t , et d'autre part des exponentielles étendues, demandant que l'origine de l'échelle de temps soit clairement définie (moment où le stimulus contrainte est appliqué). Pour une expérience de fluage cette définition est simple. Dans le cas des essais de plasticité effectués à vitesse de déformation $d\varepsilon/dt$ imposée et constante, la contrainte varie et l'utilisation des exponentielles étendues devient malaisée.

De plus :

- ce type d'essais est généralement fait avec des contraintes élevées correspondant à un comportement non linéaire du solide étudié (première partie, paragraphe I.2.2): le principe de superposition de BOLTZMANN ne s'applique donc pas.

- Dans la relation III.29, σ_i augmente avec la déformation : entraînant ainsi un effet supplémentaire de non linéarité.

Dans ces conditions, nous allons envisager un calcul simplifié effectué à partir des équations III.25 - III.27 et I.9 pour obtenir, par "méthode numérique", les courbes théoriques :

- Contrainte – Temps.

où

- Contrainte – Déformation.

Pour cela, il nous faut envisager une approche permettant :

-la séparation des composantes anélastique et viscoplastique de la déformation puisque nous avons admis que seule cette dernière peut entraîner un changement microstructural (création de défauts) ;

-la mise en évidence d'un effet de recouvrance de la déformation lorsque la contrainte diminue : la relation 1.9 nous indique que se trouvent reliés incréments de contrainte et incréments de déformation, il semble donc approprié d'exprimer la déformation, et plus particulièrement la composante recouvrable (déformation anélastique), en fonction d'une contrainte de réaction σ_r ;

-L'élimination des défauts par relaxation structurale du fait de l'augmentation de la mobilité moléculaire due à la formation de défauts quasi-ponctuels accompagnant la déformation viscoplastique.

Ainsi, nous consacrons les paragraphes qui suivent à la traduction de toutes ces considérations :

III.3.2 : Déformation anélastique.

Nous avons vu dans la première partie paragraphe I.2.2 que cette composante de la déformation donne lieu à recouvrance quand la contrainte est supprimée : en effet quand on relâche cette dernière, il subsiste dans le matériau déformé une contrainte de réaction σ_r (l'effet entropique lié à la distribution des sites de nucléation des Mdc entre états activés et non activés) qu'est à l'origine de cette recouvrance et qu'il s'agit maintenant de définir.

Pour cela, et en regard de la démarche décrivant le solide linéaire idéal, nous pouvons exprimer la contrainte de réaction σ_r par une relation faisant intervenir le nombre de sites susceptibles de générer une déformation anélastique par formation de micro-domaines cisailés :

$$\sigma_r = \sigma \frac{n(0)-n(t)}{n(0)-n(\infty)} \quad (\text{III.30})$$

On remarque que, quand t tend vers l'infini, la contrainte de réaction σ_r devient égale à la contrainte appliquée σ : il en résulte que la déformation anélastique ε_{an} atteint une valeur qui reste constante avec le temps.

Ainsi, on peut tirer $[n(t) - n(0)]$ de la relation III.30 puis en combinant l'expression obtenue avec les équations II.14 et III.20, on a :

$$\frac{d\varepsilon_{an}}{dt} = A \cdot f(\sigma) \frac{1-\sigma_r}{\tau_1(t)} \quad (\text{III.31})$$

avec

$$A = \varepsilon_0 \cdot V_0 \cdot \frac{N_0}{2} \quad (\text{III.32})$$

et

$$f(\sigma) = th\left(\frac{\sigma \cdot V_{an}}{2KT}\right) \quad (\text{III.33})$$

d'autre part, en dérivant la relation III.30, on obtient :

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = -\frac{\sigma}{\Delta N} \cdot \frac{dn(t)}{dt} \quad (\text{III.34})$$

qui conduit, avec les relations II. 12 et III.30, à :

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = \frac{\sigma - \sigma_r}{\tau_1(t)} \quad (\text{III.35})$$

L'ensemble des équations III.31 et III.35, est équivalent à l'expression III.23, mais leurs formes sont mieux adaptées au calcul de la variation de la contrainte $\Delta\sigma$.

Seulement, pour des raisons de calcul reposant sur la méthode des différences finies, on est amené à reconsidérer la définition du temps caractéristique $\tau_1(t)$. Une façon de le faire, consiste à distribuer uniformément ce temps τ_1 , entre $\tau_\beta(\sigma)$ et $\tau_{1max}(\sigma)$ et, la population de défauts quasi-ponctuels parmi un nombre discret de familles de défauts. A chaque famille i correspond donc un temps caractéristique τ_{1i} variant arithmétiquement entre $\tau_\beta(\sigma)$ et $\tau_{1max}(\sigma)$ sur une échelle logarithmique :

$$\tau_{1i} = \exp[\ln(\tau_\beta(\sigma)) + \Delta\tau_1 \cdot i] \quad (\text{III.36})$$

avec

i variant de 0 à i_{max}

et

$$\Delta\tau_1 = \frac{\ln[\tau_{1max}(\sigma)] - \ln[\tau_\beta(\sigma)]}{i_{max} + 1} \quad (\text{III.37})$$

Du reste, une alternative au calcul du facteur A donné par la relation III.32 peut s'envisager en considérant la variation $\Delta G'$ de la partie réelle G' du module dynamique G^* dans la zone correspondant à la déformation anélastique (c'est-à-dire la zone comprise entre la

relaxation β et la relaxation α), accessible rappelons-le par mesures isochrones en spectrométrie mécanique dynamique.

Dans ces conditions (régime de déformation linéaire), la déformation anélastique $\Delta\varepsilon_{an}$ peut être évaluée expérimentalement par :

$$\Delta\varepsilon_{an} = \varepsilon(\infty) - \varepsilon(0) = \Delta \left(\frac{\sigma}{G'} \right) = \frac{\sigma}{G_2} - \frac{\sigma}{G_1} = \frac{G_1 - G_2}{G_1 \cdot G_2} \cdot \sigma \quad (\text{III.38})$$

G_1 : représente la valeur de G' mesurée à la température T_β correspondant, dans un diagramme $tg\varphi$ en fonction de la température, au maximum du pic de la relaxation β ;

G_2 : Représente la valeur de G' mesurée à une température T_2 correspondant au début de la zone de dispersion de G' liée à la relaxation α .

Dans le cas des essais de plasticité, l'expression III.38 n'est plus applicable compte tenu des effets de non linéarité induit par la contrainte (régime de déformation non linéaire).

Pour remédier à cette limite, qui va à rencontre de notre souci de présenter un formalisme unitaire, permettant de décrire les deux cas, nous proposons alors de modifier l'expression III.38.

$$\Delta\varepsilon_{an} = \frac{G_1 - G_2}{G_1 \cdot G_2} \cdot f(\sigma) \cdot \frac{2KT}{V_{an}} \quad (\text{III.39})$$

En effet aux faibles contraintes, $f(\sigma)$ (équation III.33) tend vers $\sigma \cdot V_{an}/2KT$ et le produit $f(\sigma) \cdot 2KT/V_{an}$ tend vers σ .

Par ailleurs $\Delta\varepsilon_{an}$ peut être donnée par :

$$\Delta\varepsilon_{an} = \varepsilon_0 \cdot V_0 \cdot [n(0) - n(\infty)] \quad (\text{III.40})$$

Ce qui donne avec les équations III.20 et III.32 :

$$\Delta\varepsilon_{an} = A \cdot f(\sigma) \quad (\text{III.41})$$

Finalement, par identification des relations III.40 et III.41, la constante A intervenant dans l'expression III.31 s'écrit :

$$A = \frac{G_1 - G_2}{G_1 \cdot G_2} \cdot \frac{2KT}{V_{an}} \quad (\text{III.42})$$

III.3.3 : Concentration de défauts.

La déformation plastique basse température, comme nous l'avons indiquée, donne naissance au sein du matériau à deux processus en compétition :

Le premier processus provoque une augmentation de la concentration de défauts, de ΔCd^+ par rapport à la valeur d'équilibre à T_g ($Cd(equil)_{Tg}$) existante dans le matériau avant déformation. Cette augmentation est bien entendu proportionnelle à la déformation viscoplastique ε_{vp} ceci peut s'écrire comme suit :

$$\Delta Cd^+ = B. \Delta \varepsilon_{vp} \quad (\text{III.43})$$

B: Coefficient de proportionnalité.

Par ailleurs et toujours dans l'optique de pouvoir décrire la déformation basse température et la déformation haute température, par un même formalisme, il est judicieux de définir le coefficient de proportionnalité B par une fonction intégrant le fait que vers les hautes températures la propagation des lignes de dislocation bordant les Mdc se fait uniquement par diffusion des défauts quasi-ponctuels et la déformation viscoplastique n'entraîne plus l'augmentation de la concentration de défauts. On peut écrire :

$$B = B_0. \Delta \varepsilon_{vp}. \left[1 - \frac{\tau_{1max}(\sigma)}{\tau_{1max}(0)} \right] \quad (\text{III.44})$$

On remarque bien que le coefficient de proportionnalité B diminue quand la température augmente puisque σ tend vers zéro et $\tau_{1max}(\sigma)$ augmente pour tendre vers $\tau_{1max}(\sigma)$ ce Qui donne donc :

$$\Delta Cd^+ = B_0. \Delta \varepsilon_{vp}. \left[1 - \frac{\tau_{1max}(\sigma)}{\tau_{1max}(0)} \right] \quad (\text{III.45})$$

Le deuxième processus provoque l'élimination des défauts par relaxation structurale, favorisée par la grande mobilité moléculaire résultant du premier processus. Tentant ainsi de ramener la concentration de défauts du système vers sa valeur d'équilibre $Cd(equil)_T$ (donnée par la relation II. 1) à la température T de l'essai. Parallèlement, on sait qu'un processus de relaxation quel qu'il soit, se produisant dans un système hors d'équilibre, fait que toute propriété X évolue vers sa valeur d'équilibre $X(\infty)$ suivant l'équation générale suivante [41] :

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{X(t)-X(\infty)}{\tau_r(t)} \quad (\text{III.46})$$

Sur cette base, la cinétique de diminution de la concentration de défauts ΔCd^- , s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\Delta Cd^-}{\Delta t} = -\frac{Cd - Cd(\text{equil})_T}{\tau_{rs}} \quad (\text{III.47})$$

où

τ_{rs} est le temps caractéristique de la relaxation structurale, qu'il faut préciser : si l'élimination des défauts ne se produisait que par diffusion thermique, on aurait :

$$\tau_{rs} = \frac{I_m^2}{D} = \left(\frac{I_m}{\lambda}\right)^2 \cdot \tau_{mol} \quad (\text{III.48})$$

avec

D : coefficient de diffusion ;

I_m : Distance moyenne entre défauts ;

λ : Dimension de l'unité structurale ;

τ_{mol} : Donné par la relation II.4.

Par ailleurs, si l'on considère le cas d'un maillage cubique dans lequel on fait occuper un des sommets de chaque cube de volume $(I_m)^3$ par un défaut de volume $(\lambda)^3$ (défauts supposés uniformément répartis), on a :

$$Cd = \left(\frac{I_m}{\lambda}\right)^3 \quad (\text{III.49})$$

d'où

$$\tau_{rs} = Cd^{-2/3} \cdot \tau_{mol} \quad (\text{III.50})$$

Mais on doit aussi considérer le transport de défauts associé au déplacement des lignes de dislocation entourant les Mdc, du moins lorsque ce déplacement est irréversible, c'est-à-dire associé à la déformation viscoplastique ε_{vp} . Dans ces conditions, il est judicieux d'introduire un coefficient de diffusion "effectif" défini par :

$$D_{eff} = D + D_\varepsilon \quad (\text{III.51})$$

avec

D_ε : Coefficient de diffusion dû à la déformation viscoplastique (proportionnel à $d\varepsilon_{vp}/dt$).

La combinaison des expressions III.50 et III.51 donne :

$$\tau_{rs} = 2 \frac{Cd^{-2/3}}{\left[\frac{1}{\tau_{mol}} + \frac{1}{\tau_{1\max}(\sigma)} \right]} = 2 \frac{Cd^{-2/3}}{\left[\frac{1}{\tau_{1\max}(0)} + \frac{1}{\tau_{1\max}(\sigma)} \right]} \quad (\text{III.52})$$

La constante B_1 est trouvée égale à 1 en exprimant que vers les hautes températures, σ tend vers zéro, τ_{rs} tend vers $[Cd^{-2/3} \cdot \tau_{mol}]$ (Relaxation structurale purement thermique). On a donc finalement :

$$\frac{\Delta Cd^-}{\Delta t} = -[Cd - Cd(equil)_T] \cdot \frac{Cd^{-2/3}}{2} \cdot \left[\frac{1}{\tau_{1\max}(0)} + \frac{1}{\tau_{1\max}(\sigma)} \right] \quad (\text{III.53})$$

La variation globale de Cd est calculée à partir des relations III.45 et III.53 et pour l'incrément de temps Δt , on a l'incrément de concentration de défauts quasi-ponctuels ΔCd :

$$\Delta Cd = \left\{ B_0 \cdot \frac{\Delta \varepsilon_{vp}}{\Delta t} \cdot \left[1 - \frac{\tau_{1\max}(\sigma)}{\tau_{1\max}(0)} \right] - [Cd - Cd(equil)_T] \frac{Cd^{-2/3}}{2} \cdot \left[\frac{1}{\tau_{1\max}(0)} + \frac{1}{\tau_{1\max}(\sigma)} \right] \right\} \Delta t \quad (\text{III.54})$$

III.3.4 : Déformation viscoplastique et effets de corrélation.

Nous allons suivre pour calculer cette composante de la déformation, une démarche équivalente à celle qui nous a permis de calculer la composante anélastique. Pour cela, nous partons de la relation suivante donnant la déformation viscoplastique en fonction du nombre de sites activés :

$$\varepsilon_{vp} = -\varepsilon_1 \cdot V_1 \cdot [n(0) - n(t)] \quad (\text{III.55})$$

La dérivée de cette relation donne :

$$\frac{d\varepsilon_{vp}}{dt} = \varepsilon_1 \cdot V_1 \cdot \frac{dn(t)}{dt} \quad (\text{III.56})$$

Ce qui donne avec la relation II. 16 :

$$\frac{d\varepsilon_{vp}}{dt} = \varepsilon_1 \cdot V_1 \cdot \frac{n(0) - n(t)}{\tau_{1\max}(\sigma)} \quad (\text{III.57})$$

On aboutit finalement en combinant les équations III.20 et III.57 à :

$$\frac{d\varepsilon_{vp}}{dt} = A_2 \cdot \frac{f(\sigma)}{\tau_{1\max}(\sigma)} \quad (\text{III.58})$$

où

$\tau_{1\max}(\sigma)$ représente le temps caractéristique du phénomène de coalescence des Mdc pour lequel la notion du temps moyen suffit pour rendre compte de la déformation viscoplastique ;

et

$A_2 = \varepsilon_2 \cdot V_2 \cdot \frac{N_0}{2} = A_0 \cdot Cd$ puisque $N_0 \cdot V_2$ est proportionnel à Cd .

Par ailleurs, qu'en est-il des effets de corrélation?. Nous avons vu que dans le cas de la déformation haute température, la déformation viscoplastique entraîne un changement du facteur de corrélation χ suivant la loi de diminution proposée par CAVAILLE (relation II. 19), du fait de l'allongement des chaînes.

Dans le cas de la déformation basse température, on a vu que la déformation viscoplastique s'accompagne d'une augmentation de la concentration de défauts entraînant une augmentation du facteur de corrélation χ . En même temps, cette composante de la déformation induit deux effets qui eux ont tendance à diminuer χ :

- Un allongement de chaînes plus accentué renforçant davantage les effets de corrélation à plus longue distance ;
- Un phénomène de relaxation structurale du fait de l'augmentation de la mobilité moléculaire.

Perez et al [40,41] ont proposé donc compte tenu de toutes ces considérations la loi de variation suivante :

$$\chi = a_0(1 - a_1 \varepsilon_{vp}) \cdot Cd \quad (\text{III.59a})$$

Le paramètre a_0 peut être évalué en exprimant le fait qu'avant le premier incrément de déformation viscoplastique ($\varepsilon_{vp} = 0$), la concentration de défauts quasi-ponctuels Cd dans le matériau est celle qui subsiste à l'équilibre thermodynamique à T_g ($Cd = Cd(equil)_{T_g}$) et $\chi = \chi_0$ (valeur déterminée en spectrométrie mécanique dynamique et donnée par le tableau II. 1) :

$$a_0 = \frac{\chi_0}{Cd(equil)_{T_g}} \quad (\text{III.59b})$$

Mentionnons à cet égard que la loi (III.59 a) est extrêmement simplifiée. En fait, il faudrait envisager une variation plus rapide de χ avec Cd mais les calculs utilisés ici en restent à l'étape semi-quantitative.

Au contraire, le paramètre a_1 est un coefficient ajustable qui indique une diminution de χ (c'est-à-dire une augmentation des effets de corrélation) quand se développe la déformation viscoplastique : a_1 traduit donc l'orientation des chaînes macromoléculaires au cours de la déformation.

Conclusion :

Le modèle unitaire qu'on vient d'expliquer prend ses bases dans le modèle de défauts quasi-ponctuels rappelé au chapitre II.1 de la présente partie.

Il a été développé dans le but de rendre compte du comportement aux grandes déformations aussi bien à basse température qu'à haute température : d'où l'appellation "unitaire".

Chapitre IV : résultats et discussion

IV.1. Interprétation et discussion des résultats des essais mécaniques de plasticité.

L'interprétation et la discussion de nos résultats se feront principalement sur la base du programme de simulation numérique, qui s'appuie sur la relation I.16 et sur tous les points du modèle unitaire exposé ci-dessus ; la figure IV.1: représente de manière simplifiée l'organigramme correspondant à cette simulation.

En utilisant la valeur des divers paramètres, ce programme de simulation permet le calcul:

- a. Des courbes « Contrainte - Déformation » pour différentes températures (vitesse de traverse constante) ;
- b. des courbes « Contrainte - Déformation » pour différentes vitesses de traverse (température constante) ;
- c. des courbes de « relaxation de la contrainte appliquée » ;
- d. des courbes « d'anti-relaxation de la contrainte »;

Précisons que la contrainte σ calculée à l'aide de ce programme désigne la composante de cisaillement et il faut, bien entendu, tenir compte du facteur de SCHMID f dans le cas de simulations autres que celles effectués en cisaillement :

$$\sigma_{comp} = \frac{\sigma_{cis}}{f}$$

Avec

σ_{comp} : Contrainte de compression

σ_{cis} : Contrainte de cisaillement

IV.2. Essais de compression.

Paramètres de calcul : le modèle de défauts quasi-ponctuels utilise les paramètres déterminables par l'expérience donnés en tableaux IV.1 et IV.2 [47].

Tableau. IV.1 : Paramètres caractéristiques du PMMA.

L_0/m	12.10^{-3}
S_0/m^2	$50,5.10^{-6}$
$R/N.m^{-1}$	4.10^6
G/Pa	$2,5.10^9$
G_1/Pa	$1,9.10^9$
G_2/Pa	$0,8.10^9$
Tg/K	380
$U_\beta/J.mole^{-1}$	77185
τ_0/s	$5,2.10^{-16}$
t_0/s	$5,9.10^{-8}$
$\Delta C_p/J.mol^{-1}K^{-1}$	29,3
$\Delta H_F/ J.mol^{-1}$	15416
$\Delta S_F/ K$	3,36
V_{an}/nm^3	0,15
f	0,5
σ_0 /Pa	360.10^6
a_0	1,6589

Tableau. IV.2 : Paramètres ajustables.

a_1	0,4
A_0	0,235
B_0	1,2

Initialisation des constantes	
Entrer V_0 et T	
Calcul des paramètres	
$t=0$	
Simulation numérique	
$\chi = a_0(1 - a_1 \varepsilon_{vp}) \cdot Cd$	(III.59a)
$\tau_\beta(\sigma) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\beta(1-\frac{\sigma}{\sigma_0})^{3/2}}{KT}\right)$	(III.15)
$\tau_{1max} = \tau_{mol} = \left[\frac{\tau_\beta}{t_0^{1-\chi}}\right]^{1/\chi}$	(III.17)
$\frac{d\varepsilon_{an}}{dt} = A \cdot f(\sigma) \frac{1-\frac{\sigma}{\sigma_r}}{\tau_1(t)}$	(III.31)
$\frac{d\varepsilon_{vp}}{dt} = A_0 \cdot Cd \cdot \frac{f(\sigma)}{\tau_{1max}(\sigma)}$	(III.58)
$\Delta Cd = \left\{ B_0 \cdot \frac{\Delta \varepsilon_{vp}}{\Delta t} \cdot \left[1 - \frac{\tau_{1max}(\sigma)}{\tau_{1max}(0)} \right] - [Cd - Cd(equil)_T] \frac{Cd^{-2/3}}{2} \cdot \left[\frac{1}{\tau_{1max}(0)} + \frac{1}{\tau_{1max}(\sigma)} \right] \right\} \Delta t$	(III.54)
$d\sigma = R[V_t - \frac{d\varepsilon_{anélastique}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{viscoplastique}}{dt}]L_0 dt$	(I.9)
Incrémentation $\sigma = \sigma + \Delta\sigma$ $\varepsilon_{an} = \varepsilon_{an} + \Delta\varepsilon_{an}$ $\varepsilon_{vp} = \varepsilon_{vp} + \Delta\varepsilon_{vp}$ $Cd = Cd + \Delta Cd$ $t = t + \Delta t$	
Création de fichier et tracé de courbes	
fin	

Figure. IV.1: organigramme du programme de simulation

IV.3. Résultats de la simulation et discussion.

Les figures IV.2 et IV.3 montrent qu'il est possible de calculer les courbes " $\sigma - \varepsilon$ " pour différentes températures ou différentes vitesses.

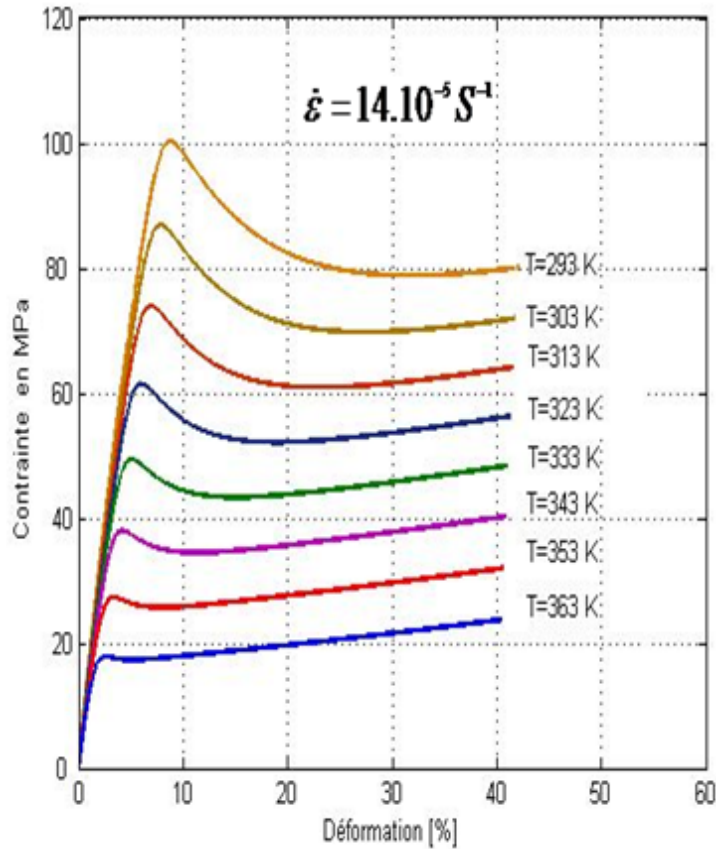


Figure IV.2 : Effet de la température sur le comportement plastique en compression : résultats des simulations à $T=(293-303-313-323-333-343-353-363)$ K et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5} s^{-1}$.

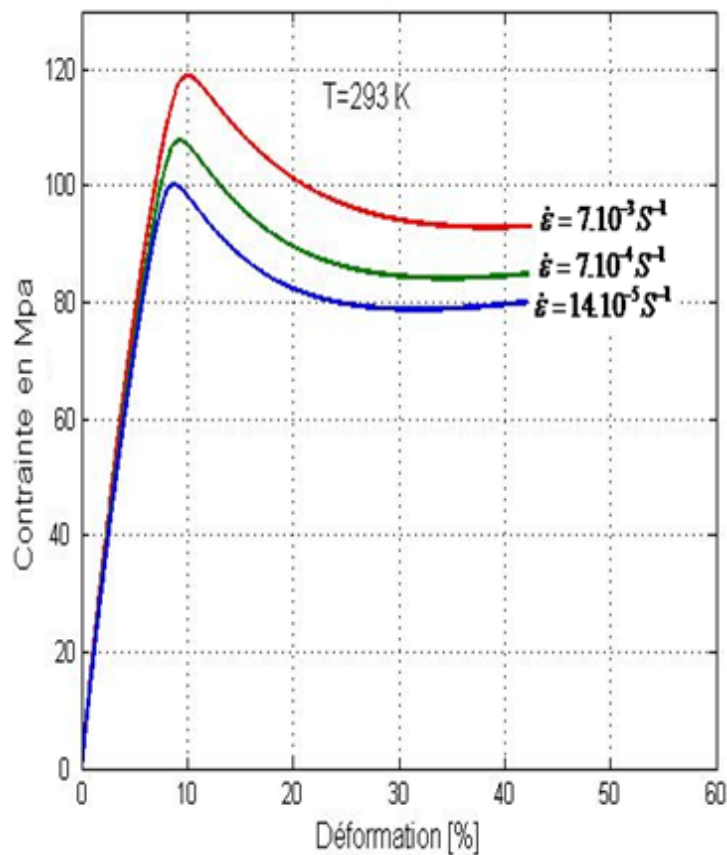


Figure IV.3 : Effet de la vitesse de déformation sur le comportement plastique en compression : résultats des simulations à $\dot{\epsilon}=(7.10^{-3}-7.10^{-4}-14.10^{-5}) s^{-1}$ et à $T=293$ K.

Résultats de simulation comparés aux courbes expérimentales [47] sur les valeurs de pic de contrainte :
Tableau. IV.2 : Comparaison sur les valeurs de σ_{Pic} .

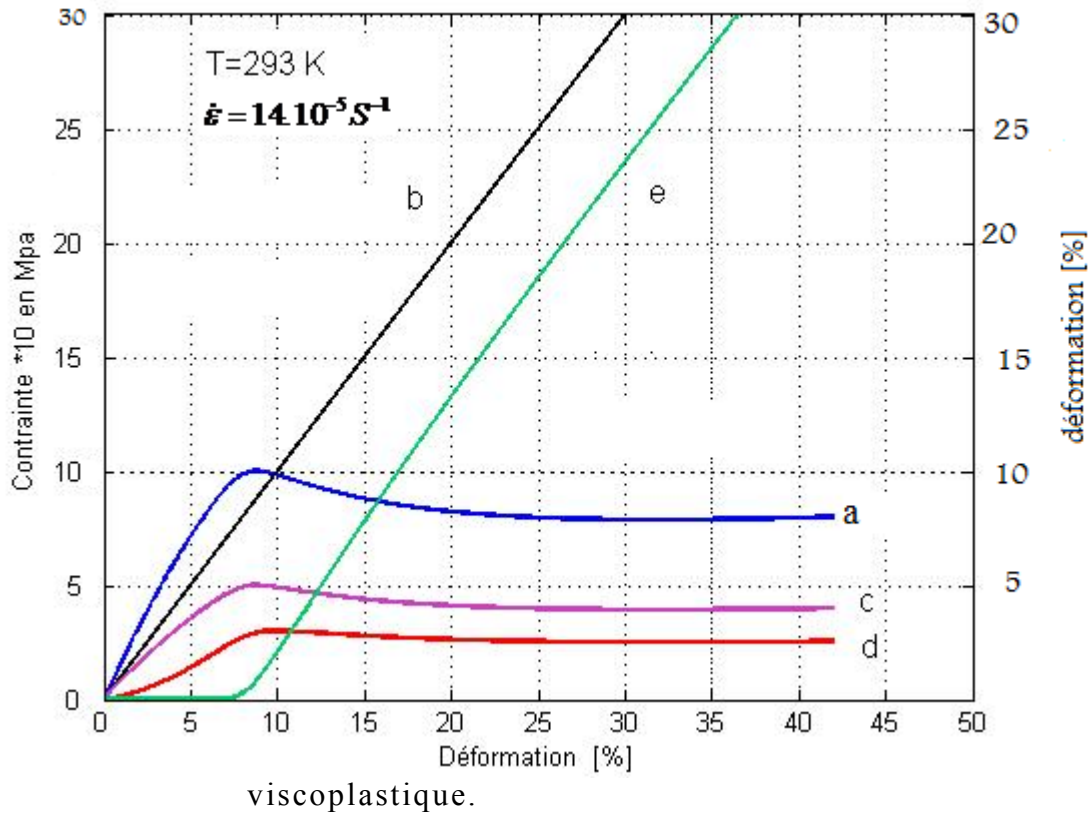
Température en K	293	303	313	323	333	343	353	363
σ_{Pic} calculée en Mpa	100	87.05	74.37	61.25	50	39.21	27.5	18.11
Déformation calculée en [%]	9	8	7	6	5	4	3	2
σ_{Pic} expérimentale en Mpa	98.23	84.11	72.5	61.3	51	39.5	29.5	20
Déformation expérimentale en [%]	11	9	8	7.4	6.5	5.5	4	3

Ces valeurs illustrent bien la cohérence de l'analyse utilisée et ces courbes contrainte-déformation est bien comparable à celle des courbes expérimentales [47].

IV.4. Conséquences de la modélisation et paramètres d'activation.

Il est bien évidemment nécessaire d'examiner de manière plus détaillée les conséquences de cette modélisation de nos essais de plasticité :

Considérons, à titre d'exemple la courbe "Contrainte-Déformation" calculée à $T = 293K$ et $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5}s^{-1}$ (figure IV.4 courbe a) ; nous pouvons suivre le long de cet enregistrement, l'évolution des déformations élastique (courbe c), anélastique (courbe d) et viscoplastique (courbe e) composant la déformation totale (courbe b). On remarque que la déformation élastique est directement proportionnelle à la contrainte appliquée ; la déformation anélastique augmente graduellement pour atteindre une valeur limite dès l'apparition du pic de contrainte ; au delà de ce pic, la déformation est essentiellement viscoplastique (on rentre dans le régime de déformation viscoplastique).



de
la:
ion
ion

Le schéma de la figure IV.5 [50] calculé dans le cas d'un essai de cisaillement à l'aide du modèle de dislocations proposé par G'SELL et al [17, 49] confirment ces tendances, si ce n'est que γ_I^{PL} représente par rapport à nos calculs la somme des composantes anélastique et viscoplastique du cisaillement.

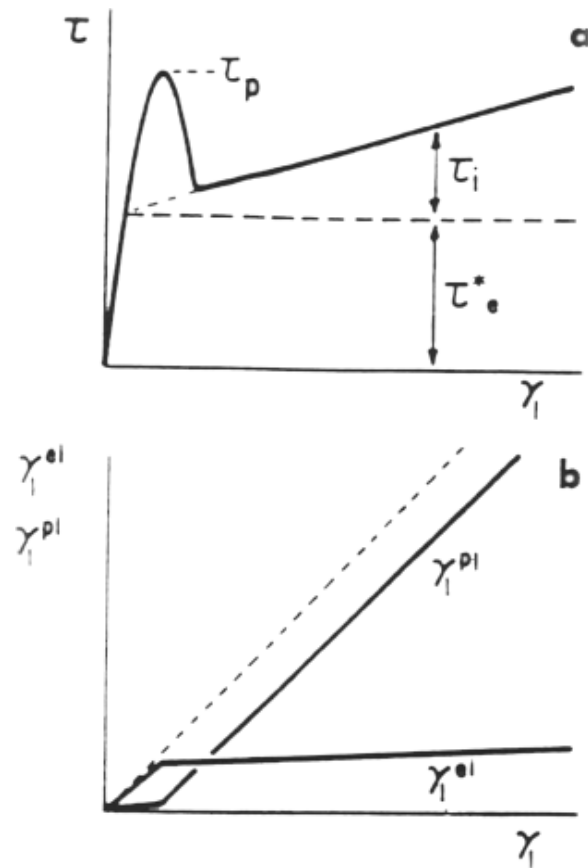


Figure IV.5: Evolution au cours d'un cisaillement à vitesse de cisaillement locale constante [51] ;

- (a) : de la cission totale.
- (b) : des composantes de la déformation.

La variation de ces différentes grandeurs au cours de l'essai est illustrée en figure IV.6: dans ce cas, la variable temps est choisie pour abscisse de façon à approcher les courbes expérimentales.

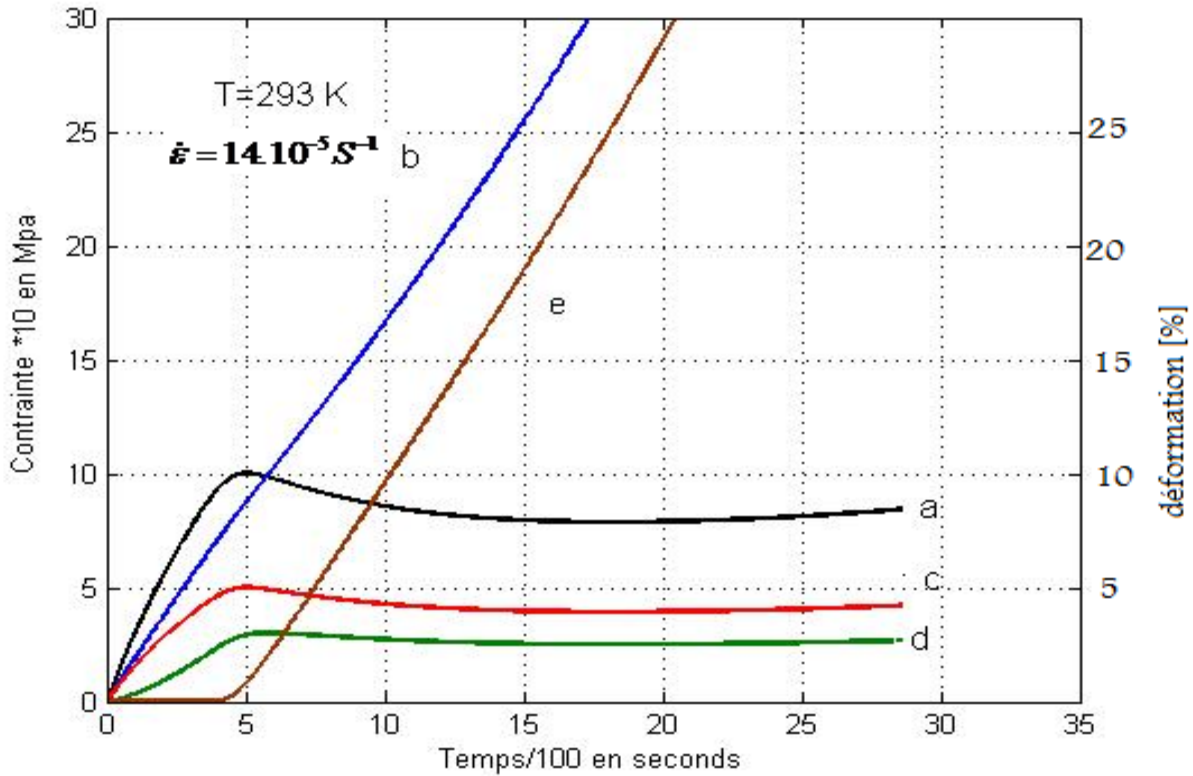


Figure IV.6: évolution Evolution en fonction du temps de la : (a) : contrainte ; (b) déformation totale ; (c) déformation élastique ; (d) : déformation anélastique ; (e) déformation viscoplastique.

b- Nous allons, maintenant, déterminer, sur des courbes "Contrainte-Déformation" calculées les principales grandeurs intervenant habituellement dans l'analyse thermodynamique de la plasticité, à savoir le volume d'activation V_a et l'enthalpie d'activation ΔH_a . Pour cela, nous adopterons une démarche qui consiste à dériver des valeurs apparentes de ces grandeurs reliant la vitesse de déformation, la contrainte appliquée et la température à partir de simulations où l'on s'efforce de maintenir la structure constante ; Les relations utilisées sont généralement définies sous la forme suivante [52]:

$$V_{ap} = KT \cdot \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)}{\partial \sigma} \right] \quad (\text{IV.1})$$

$$\Delta H_a = KT^2 \cdot \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)}{\partial T} \right] = -T \cdot V_{ap} \left[\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right] \quad (\text{I.V.2})$$

Ainsi, nous pouvons observer sur la figure IV.7, courbe b, la variation du volume d'activation apparent V_{ap} calculée à l'aide de la relation IV.1, le long de la courbe "Contrainte - Déformation" (figure IV.7, courbe a) simulée à $T = 293\text{K}$ et $\dot{\varepsilon} = 14 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$; cette variation appelle les commentaires suivants : V_{ap} décroît depuis des valeurs infinies dans le domaine

élastique (la courbe " $\sigma - \varepsilon$ " ne dépend pas de la vitesse de déformation) passe par un minimum dans le stade transitoire, puis augmente pour se stabiliser quand on parvient au régime d'écoulement plastique stationnaire.

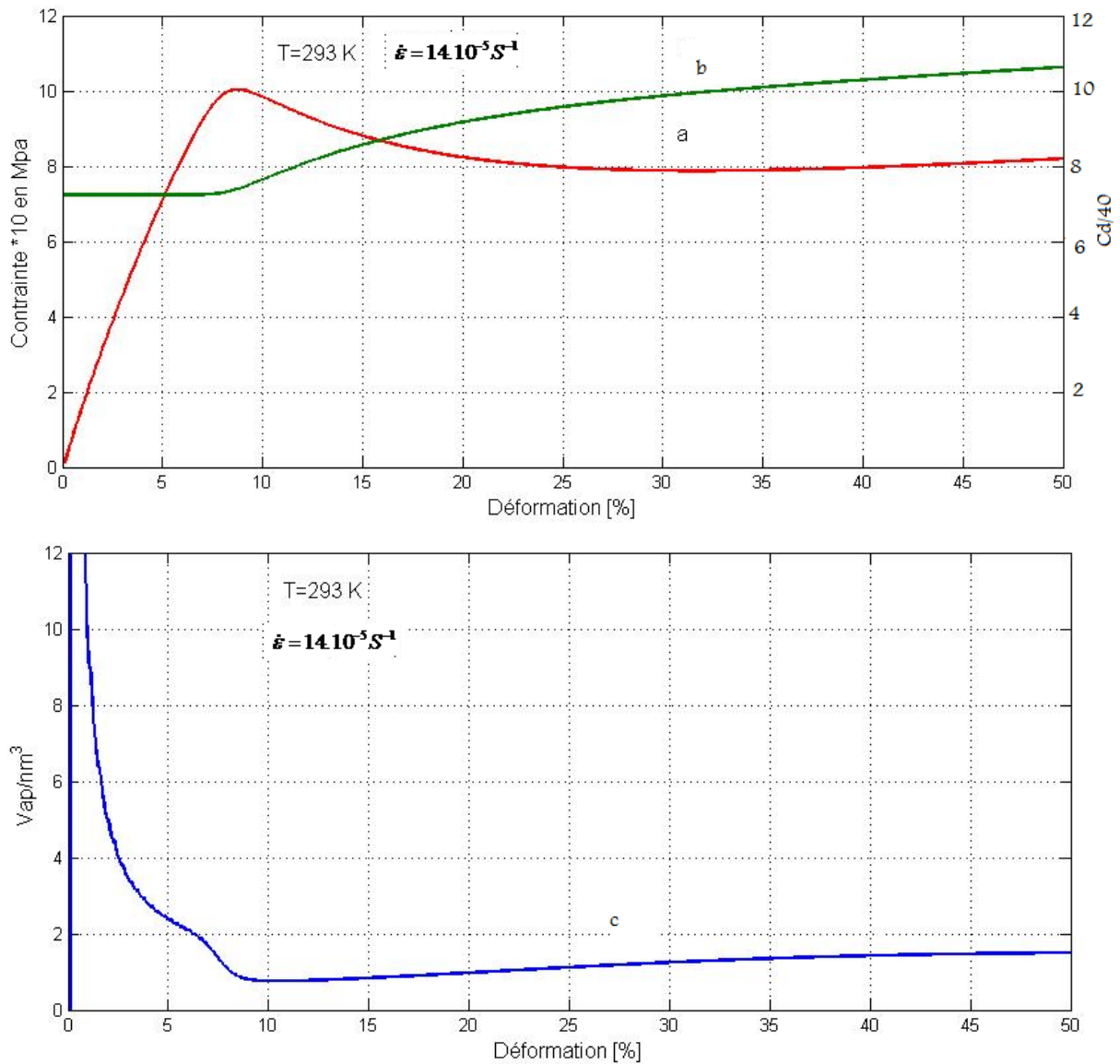


Figure IV.7 : Variation comparée au cours d'un essai de compression calculé à $T = 293 \text{ K}$, $\dot{\varepsilon} = 14.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (courbe a) du volume d'activation apparent (courbe c) et de la concentration de défauts quasi-ponctuels (courbe b).

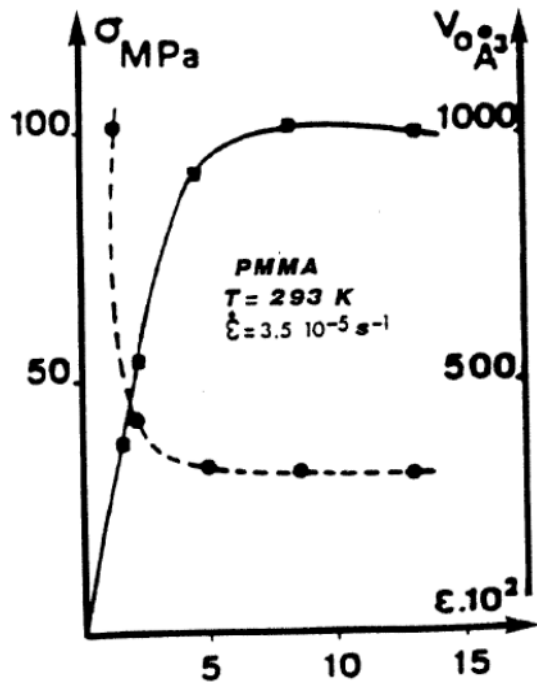


Figure IV.8 : Variation de la contrainte et du volume d'activation opérationnel avec la déformation [49].

Il est aussi très intéressant de tracer, sur la figure IV.7 la variation de la concentration de défauts quasi-punctuels C_d en fonction de la déformation (figure IV.7, courbe c) : on remarque que C_d reste constant puis, à l'approche du crochet de compression, augmente alors de manière très sensible pour atteindre une valeur finie (à l'effet de consolidation près) dans le régime d'écoulement plastique stationnaire. Autrement dit, V_{ap} se stabilise de manière parallèle à C_d .

Par ailleurs, la courbe c de la figure IV.7 justifie bien la description phénoménologique proposée par [49] de la partie transitoire des courbes "Contrainte - Déformation" (pic de contrainte) en terme de multiplication de défauts.

c- Calculons ensuite V_{ap} et C_d au plateau d'écoulement plastique et plus précisément au point de la courbe "Contrainte - Déformation" où la contrainte passe par un minimum situé entre la diminution liée au pic de contrainte et l'augmentation caractéristique de l'effet de durcissement. Ces deux grandeurs correspondent donc à un état stationnaire ; on convient de les noter respectivement dans ce qui suit par $C_{d(stat)}$ et $V_{ap(stat)}$.

Ainsi, la courbe b de la figure IV.9 montre la variation de $C_{d(stat)}$ et de $V_{ap(stat)}$ en fonction de la température.

Aussi, a-t-on calculé, à partir des résultats de la figure IV.9, courbe b et à l'aide de la relation IV.2, la variation de $\Delta H_{ap(stat)}$ (figure IV.11, courbe c) avec la température. On

constate que $\Delta H_{ap}(\text{stat})$ présente dans le domaine de température (0 - 265) K, une variation linéaire puis augmente ensuite rapidement : ce constat nous conduit à considérer que l'analyse thermodynamique de la déformation plastique ne s'applique que dans la partie linéaire de la courbe, au delà, cette analyse ne s'applique plus car la microstructure n'est plus constante et l'on envisage alors un processus diffusionnel différent du franchissement thermomécanique des obstacles par des entités mobiles. Pour vérifier ce point, nous avons tracé sur la figure IV.11 la valeur stationnaire $C_d(\text{stat})$ qui s'établit pendant l'écoulement plastique (courbe a). On observe que la concentration de défauts en régime stationnaire $C_d(\text{stat})$, présente une valeur supérieure à 0,3 dans le domaine de température allant de 0 à 265 K, au delà de cet intervalle, $C_d(\text{stat})$ chute jusqu'à 0,18 à $T = 363$ K.

Ceci veut dire que la compétition entre production de défauts quasi-ponctuels par déformation plastique et leur élimination par relaxation structurale est insensible à la température jusqu'à 265 K puis évolue à l'avantage de l'élimination de défauts aux températures supérieures. A la limite, on retrouverait la valeur à l'équilibre thermodynamique à T_g ($C_d[\text{équil}]_{T_g}$) soit, dans le cas de nos calculs $C_d(\text{equil})_{T_g} = 0,18$. Il y a donc bien deux régimes de déformation :

- L'un pendant lequel la microstructure $C_d(\text{stat})$ ne varie pas avec la température ;
- l'autre au cours duquel s'établit un état microstructural stationnaire dont les caractéristiques dépendent de la température (c'est-à-dire de la contrainte).

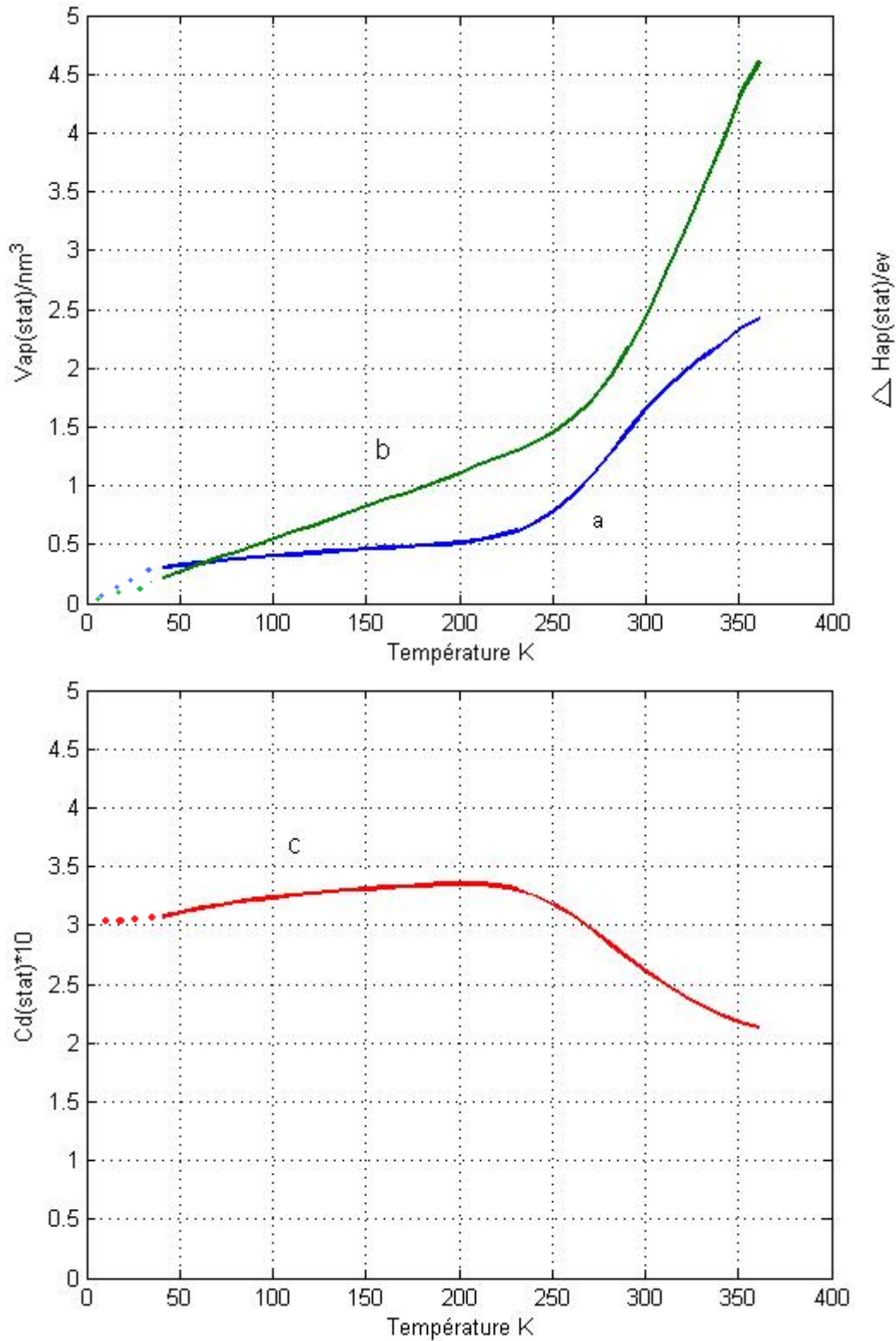
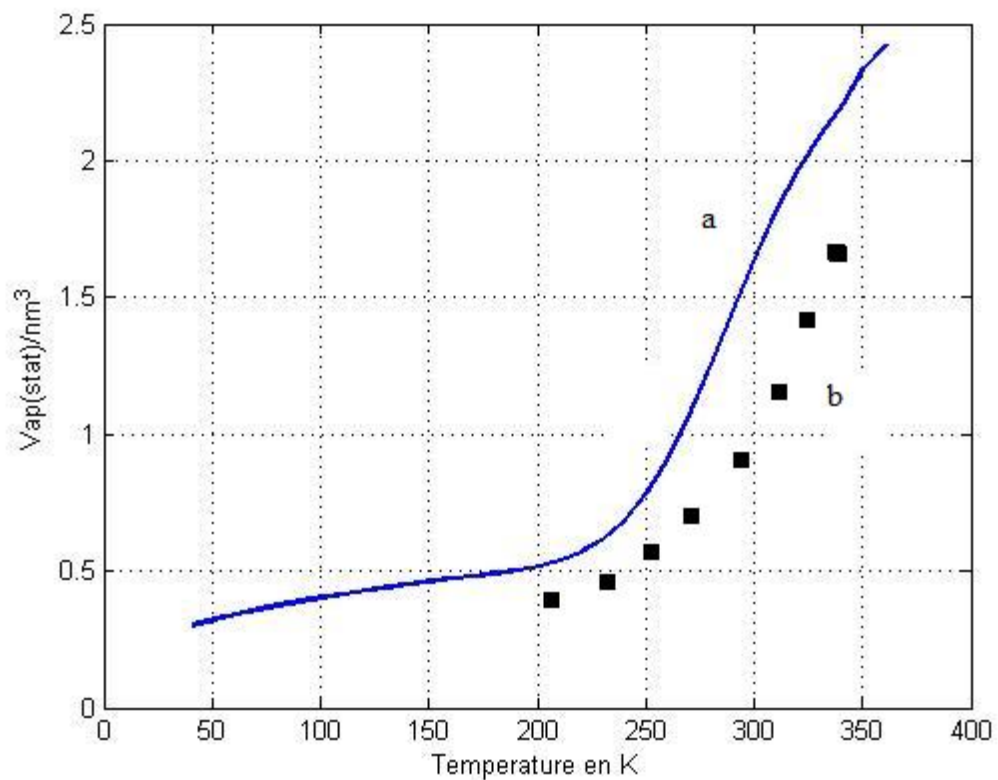


Figure IV.9 : Variation des valeurs stationnaires : (a) $V_{ap}(stat)$; (b) $\Delta H_{ap}(stat)$ avec la température ; (c) $C_d(stat)$

Avant de passer à la suite de la présentation, il nous semble très intéressant de voir comment se situent les résultats de nos calculs pour $V_{ap}(stat)$, $\Delta H_{ap}(stat)$ et $\sigma(stat)$ (contrainte d'écoulement plastique) par rapport à ceux mentionnés dans la littérature :

- la figure IV.10 montre que les variations de $V_{ap}(stat)$ (courbe a) et de $\Delta H_{ap}(stat)$ (courbe c) avec la température sont tout à fait comparables à celles obtenues expérimentalement par [52] (respectivement courbe b et courbe d) sur du PMMA dont les caractéristiques sont :
 - masse moléculaire en nombre $M_n=97\ 400$ g/mole ;
 - polymolécularité=2,29 ;
 - température de transition vitreuse $T_g=383$ K.



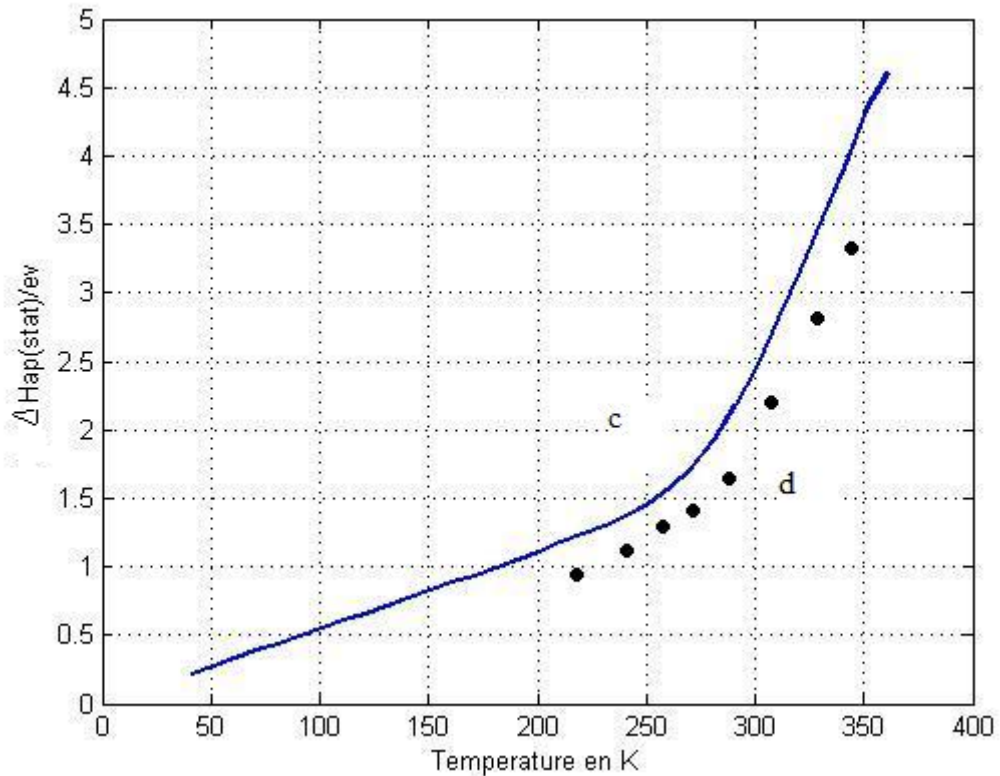


Figure IV.10 : Comparaison entre les valeurs calculées de $Vap(stat)$ et $\Delta H_{ap}(stat)$ (respectivement courbe a et courbe c) avec les valeurs expérimentales obtenues par [52] (respectivement courbe b et courbe d).

- La figure IV.11, montre que la variation de la contrainte d'écoulement plastique calculé $\sigma(stat)$ est en bon accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux [47].

L'extrapolation du rapport $\sigma(stat) / G$ jusqu'à la valeur $(T/T_g) = 0$ (partie de la courbe en trait interrompus) s'est faite sur la base de l'estimation suivant laquelle la valeur de la contrainte d'écoulement plastique en compression à $T = 0$ K est proche de G/π (G est le module de cisaillement à $T = 0$ K) ; soit, avec $G = 2500$ MPa, $\sigma_{0comp} \approx 720$ MPa

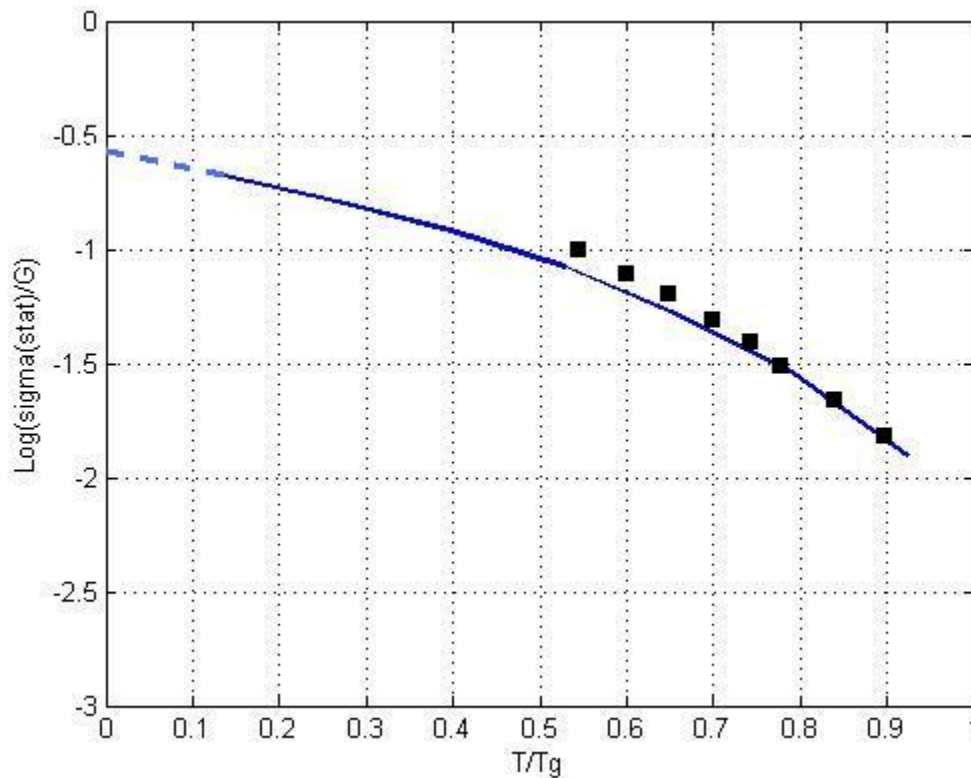


Figure IV.11: Variation de la contrainte d'écoulement plastique avec la température :

- ■ ; d'après résultats de compression [47].
- ——— ; résultats calculés.

Nous avons vu que la simulation utilisée ici permet de mettre en évidence deux régimes de déformation à partir du même cadre théorique et avec un seul ensemble de paramètres physiques clairement définis (tableau IV.1 et IV.2). La température critique T_c à laquelle s'effectue le changement de régime (265 K environ : voir figure IV.9, là encore valeur similaire à celle observée expérimentalement par [52] a été souvent identifiée dans la littérature [53, 54] à la température du pied basse température du pic β de frottement interne. Toutefois, ce lien n'est pas aisé à définir puisque la loi reliant T_β à la fréquence de mesure (spectrométrie mécanique dynamique) est de nature différente de celle reliant la température séparant les deux régimes de déformation et la vitesse de déformation, puisque cette dernière implique l'intervention de la contrainte.

IV.5. Relaxation et anti-relaxation de la contrainte.

Cas de la compression :

En utilisant le même programme de simulation, nous avons obtenus diverses courbes de relaxation et d'anti-relaxation de contrainte :

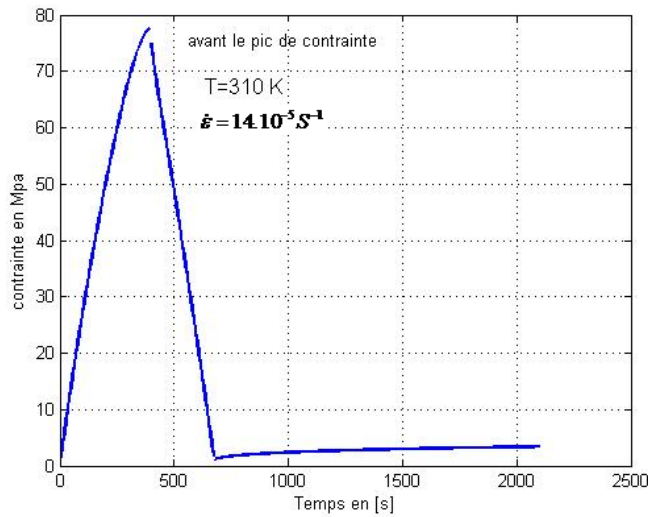


Figure IV.12 : Résultats de la simulation d'un essai d'anti-relaxation de la contrainte en compression avant le pic de contrainte à $T = 310 \text{ K}$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

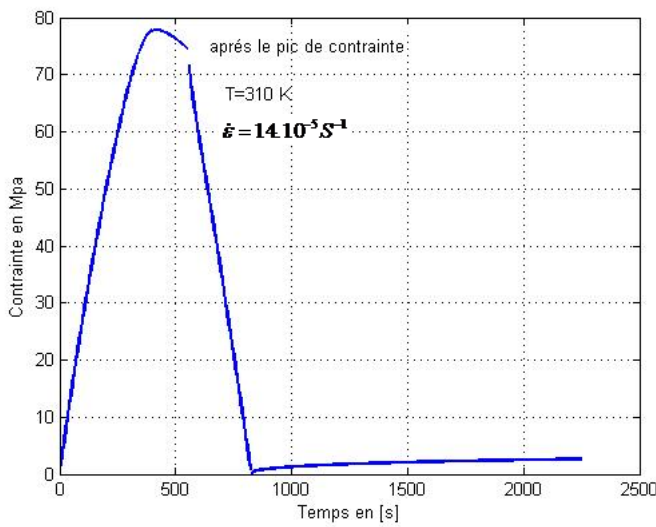


Figure IV.13 : Résultats de la simulation d'un essai relaxation de la contrainte en compression avant le pic de contrainte à $T = 310 \text{ K}$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

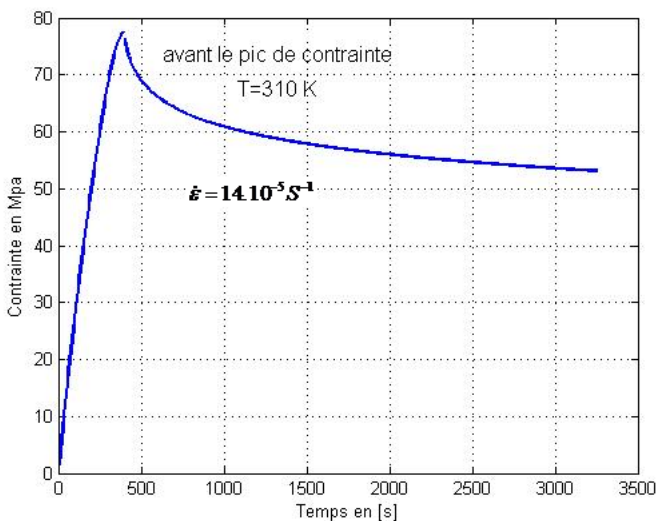


Figure IV.14 : Résultat de la simulation d'un essai relaxation de la contrainte en compression avant le pic de contrainte à $T = 310 \text{ K}$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

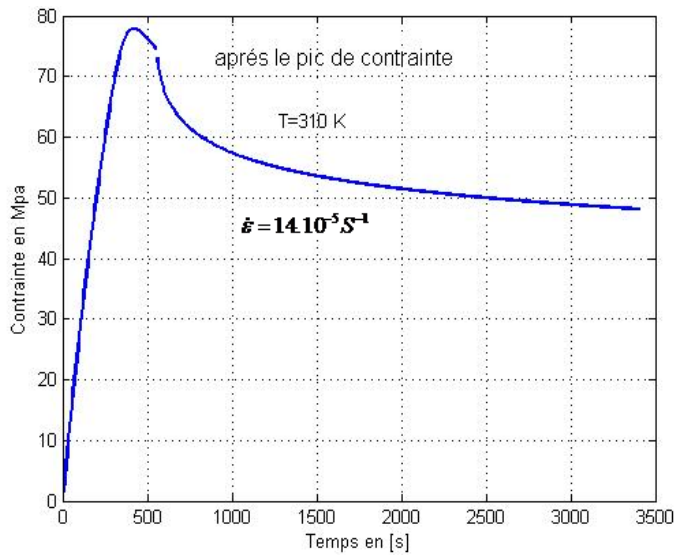


Figure IV. 15 : Résultat de la simulation d'un essai relaxation de la contrainte en compression après le pic de contrainte à $T = 310 \text{ K}$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5} S^{-1}$.

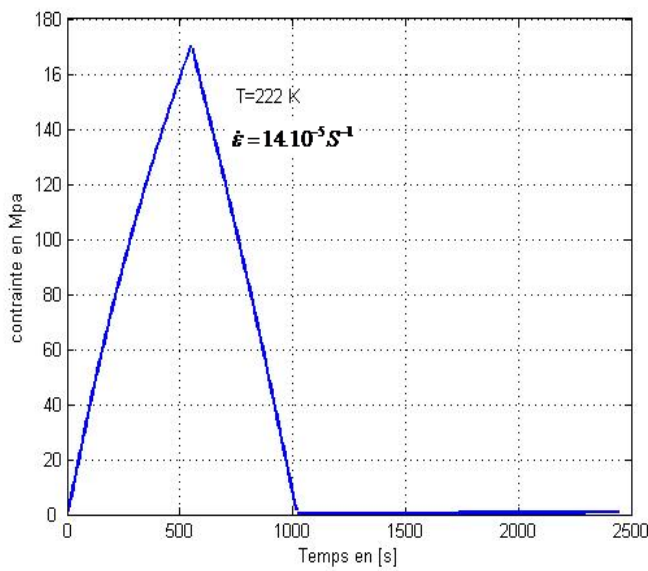


Figure IV. 16 : Résultat de la simulation d'un essai d'anti-relaxation de la contrainte en compression à $T = 222 \text{ K}$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5} S^{-1}$.

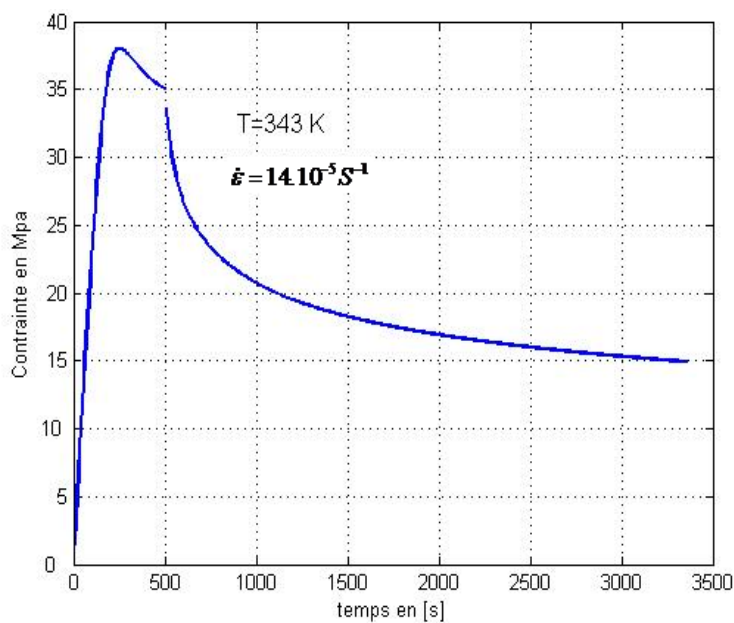


Figure IV.17: Résultat de la simulation d'un essai relaxation de la contrainte en compression après le pic de contrainte à $T = 343\text{K}$ et à $\dot{\epsilon} = 14.10^{-5} S^{-1}$.

A $T = 310\text{K}$, on peut vérifier, après décharge totale que l'antirelaxation de la contrainte (figures IV.12, IV.13) a des caractéristiques comparables à celle de la relaxation de la contrainte (figures IV.14, IV.15) confirmant bien que, dans la partie de la courbe "Contrainte - Déformation" précédant le pic de contrainte, cette relaxation de la contrainte est due, à la déformation anélastique ;

A basse température ($T = 222\text{K}$), on peut constater (figures IV.16) qu'il n'y a pas d'intervention de l'anélasticité puisque, après décharge complète, on n'observe pratiquement pas d'anti-relaxation de la contrainte : dans ce cas, la relaxation de la contrainte résulte principalement de la déformation viscoplastique thermomécaniquement activée ;

Enfin, à haute température ($T = 343\text{ K}$), la relaxation de la contrainte appliquée se poursuit jusqu'à ce que celle ci atteigne une valeur nulle (figures IV.17) : cette relaxation de la contrainte résulte donc de l'écoulement visqueux (quasiment newtonien) de la matière.

Il apparait que la plus grande prudence est nécessaire dans l'utilisation des courbes de relaxation de la contrainte pour déterminer un "volume d'activation".

IV.6. Conclusion :

Le modèle présenté repose sur un schéma conceptuel qui est capable d'interpréter les différentes manifestations du comportement macroscopique des polymères amorphes à partir des mouvements qui se produisent à l'échelle moléculaire. Il est donc en mesure de décrire tout type d'expérience thermomécanique avec des paramètres spécifiques au matériau étudié.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

La théorie moléculaire basée sur le concept de « défauts quasi ponctuels » développée par PEREZ et al, nous a permis de décrire de façon satisfaisante le comportement mécanique observé en dessous et au voisinage de la température de transition vitreuse, tant en condition isotherme qu'isochrone en faisant intervenir que des paramètres dont la signification physique est clairement établie .

L'extension faite de cette théorie au cas de la plasticité, a permis de rendre compte avec un formalisme unique (modèle unitaire des aspects expérimentaux de la déformation non élastique aussi bien à la basse température qu'à haute température (jusque vers T_g).

A l'aide de ce modèle unitaire, nous avons pu simuler et expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux :

- La partie transitoire des courbes « $\sigma - \varepsilon$ » (pic de contraintes) Apparaît effectivement liée à la multiplication des défauts ;
- L'écoulement plastique apparaît correspondre à un régime stationnaire pour lequel création et annihilation de défaut quasi ponctuel s'équilibre ;
- La notion de mouvement moléculaire élémentaire de la chaîne principale, thermomécaniquement active, conduit à des expressions donnant le volume d'activation apparent et l'enthalpie d'activation apparente dont la signification physique est claire ;
- L'hypothèse correspondant à l'origine de la relaxation « β » conduit à des valeurs théoriques de ces grandeurs thermodynamiques compatibles avec les valeurs expérimentales ;
- La valeur déduite pour le volume d'activation thermique vrai, renforce l'idée suivant laquelle l'événement élémentaire à l'origine de la déformation non élastique est localisé à l'échelle des unités de répétition ;
- En fin nous avons pu vérifier aussi que l'application de formalisme des GUIU et PRATT pour déterminer le volume d'activation, n'est correcte que dans les conditions de basse température où :
 - La relaxation de la contrainte appliquée résulte principalement de la déformation viscoplastique thermomécaniquement activée

- L'essai de relaxation de la contrainte appliquée est effectuée dans le régime de déformation stationnaire (C_d : Constante)

Dans tous les autres cas, le volume d'activation qu'on pourra déterminer à l'aide de ce formalisme, n'as pas de signification physique en temps que paramètre d'activation, puisqu'il englobe l'effet :

- De la contrainte
- De la variation de la microstructure

Référence Bibliographique

- [1] : Ladouce L. Déformation non-élastique homogène et hétérogène du poly (éthylène téréphtalate) amorphe et semi-cristallin. Thèse : INSA Lyon, 1995. 223p.
- [2]: Christensen R. M. et Lo K. H. Solution for effective shear properties in three phases sphere and cylinder models. *J. Mech. Phys. Solids*, 1979, vol 27, p 315–330.
- [3]: Degennes P. G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979. 324p.
- [4]: Doi M. et Edwards S. F. Dynamics of concentrated polymer systems: 1- Brownian motion in the equilibrium state. 2- Molecular motion under flow. 3- The constitutive equation. *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 1978, vol 74, n±2, p 1789–1832.
- [5]: Starkweather H. W. Aspects of simple, non cooperative relaxations. *Polymer.*, 1991, vol 32, n±13, p 2443–2448.
- [6]: Muzeau E., Perez J. et Johari G.P. Mechanical spectrometry of the β relaxation in poly (methyl methacrylate). *Macromolecules*. 1991, vol 24, p 4713–4723.
- [7]: Flores R. et Perez J. Mechanical spectroscopy of the β relaxation in poly (vinyl chloride). *Macromolecules.*, 1995, vol 28, p 7171–7179.
- [8] : Schatzi T. F. Molecular interpretation of the transition in polyethylene and related compounds. *Meeting of the Am. Chem. Soc. Div, Polymer Chem., Polymer Preprints, Atlantic City*, 1965, vol 6, p 646–651.
- [9] : Menegotto J., Demont Ph. et Lacabanne C. Secondary dielectric β relaxation in amorphous poly(ethylene terephtalate) : combined thermally stimulated and isothermal depolarization current investigations. *Polymer*. 2001, vol 42, p 4375–4383.
- [10] : Abbes K., Vigier G. et Cavaille J.-Y. Isoconfigurational state dependent molecular mobility in the glass temperature range. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1998, vol 235-237, p 286–292.
- [11] : Halary J.-L. Traitement pratique des résultats des essais de viscoélasticité. *Introduction a la mécanique des polymères*. Edited by e J.-M. Haudin C. G'sell. Vandoeuvre lès Nancy: INPL, 1995, p 169–189.
- [12] : Quinson R. Caractérisation et modélisation de la déformation non élastique des polymères amorphes à l'état solide. Thèse : INSA Lyon, 1995. 252p.
- [13] : Oleinik E. F. Plastic deformation and mobility in glassy polymers. *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 1989, vol 80, p 140–150.
- [14] : Gauthier C., Pelletier J. M, David L., Vigier G. et Perez J. Relaxation of non-crystalline solids under mechanical stress. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2000, vol 274, p 181–187.
- [15] : Oleinik E. F., Salamaitina O. B., Rudnev S. N. et Shenogin S. V. A new approach to treating plastic strain in glassy polymers. *Polym. Sci.*, 1993, vol 35, n±11, p 1532–1558.
- [16]: Ouali N., Mangion M.B et Perez J. Experimental and theoretical analysis of both the small- and the large- stress mechanical response of poly(methyl methacrylate). *Philos. Mag., A*, 1993, vol 67, n±4, p 827–848.
- [17] : G'sell C. Lois de comportement mécanique des polymères solides. *Introduction a la mécanique des polymères*. Edited by e J.-M. Haudin C. G'sell. Vandoeuvre lès Nancy: INPL, 1995, p 141–168.
- [18]: Ward I. M. *Mechanical properties of solid polymers*. Chichester: Wiley, deuxième édition, 1983. 475p.
- [19]: Bowden P. B. et Raha S. The plastic flow of isotropic polymers. *J. Mater. Sci.*, 1972, vol 7, p 52–63.

Référence Bibliographie

- [20]: STERNSTEIN S. S. et ONGCHIN L. Yield criteria for plastic deformation of glassy high polymers in general stress fields. *Polym. Prep. Amer. Chem. Soc. Polym. Chem.*, 1969, vol 10, p 1117–1124.
- [21]: Ladouce L. *Déformation non-élastique homogène et hétérogène du poly(éthylène téréphtalate) amorphe et semi-cristallin*. Thèse : INSA Lyon, 1995. 223p.
- [22]: Schirrer R. Les craquelures dans les polymères. *Introduction a la mécanique des polymères*. Edited by e J.-M. Haudin C. G'sell. Vandoeuvre lès Nancy: INPL, 1995, p 395–411.
- [23]: Lakes R. S. *Viscoelastic solids*. Boca Raton: CRC Press, 1999. 476p.
- [24]: Lockett F. J. *Nonlinear viscoelastic solids*. London: Academic Press, 1972. 194p.
- [25]: Faivre A. *Etude des phénomènes de relaxation associés à la transition vitreuse*. Thèse : INSA Lyon, 1997. 230p.
- [26] : Perez J. Physique et mécanique des polymères amorphes. Paris: Tec et Doc, 1992. 384p.
- [27]: Adams G. et Gibbs J. H. On the temperature dependance of cooperative relaxation in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, 1965, vol 43, p 139–146.
- [28]: Ngai K. L. Dynamics and thermodynamic properties of glass forming substances. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2000, vol 275, p 7–51.
- [29]: Ngai K. L. Short-time and long-time relaxation dynamics of glass-forming substances: a coupling model perspective. *J. Phys., Condens. Matter.* 2000, vol 12, n^o29, p 6437–6451.
- [30]: Ngai K. L. Correlation between the secondary τ relaxation time at T_g with the Kohlraush exponent of the primary τ relaxation or the fragility of glass forming materials. *Phys. Rev., E*, 1998, vol 57, n^o6, p 7346–7349.
- [31]: Ngai K. L. Correlation between τ -relaxation and τ -relaxation in the family of poly (n-butyl methacrylate-stat-styrene) random copolymers. *Macromolecules*. 1999, vol 32, n^o21, p 7140–7146.
- [32]: Roetling J. A. Yield stress behaviour of PMMA. *Polymer*. 1965, vol 6, p 311–317.
- [33]: Robertson R. E. Theory for the plasticity of glassy polymers. *J. Chem. Phys.*, 1966, n^o3950-3956.
- [34]: Argon A .S. A theory for the low-temperature plastic deformation of glassy polymers. *Phil. Mag.*, 1973, vol 28, p 839.
- [35]: Bowden P. B. et Raha S. A molecular model for yield and flow in amorphous glassy polymers making use of a dislocation analogue. *Phil. Mag.*, 1975, vol 21, p 149.
- [36]: Li J. M. C. et Gilman J. J. Dislocation loops in polymers. *Journal of applied physics*, 1970, vol 11, n^o11, p 4248–4256.
- [37]: Lefebvre J. M. et Escaig B. Plastic deformation of glassy amorphous polymers : influence of strain rate. *J. Mater. Sci.*, 1985, vol 20, p 438–448.
- [38]: G'sell C. et Jonas J. J. Yield and transient effects during the plastic deformation of solid polymers. *J. Mater. Sci.*, 1981, vol 16, p 1956–1974.
- [39]: Mangion M.B., Cavaille J.-Y. ET Perez J. A molecular theory of the sub- T_g plastic mechanical response of amorphous polymers. *Philos. Mag.*, 1992, vol 66, n^o5, p 773–796.7
- [40] : Perez J., Study of polymer materials by mechanical spectroscopy methods. *Polymer Science*, ser. B, 1988, vol.40, p.17-46.
- [41] : Cavaille J.Y, Perez J. et Johari G. P. Molecular theory for the rheology of glasses and polymers. *Phys. Rev., B, Condens. Matter.*, 1989, vol 39, n^o4, p 2411–2422.
- [42] : Cavaille J.Y., Vassoille R. et Thollet G. Structural morphology of poly(styrene) - poly(butyl acrylate) polymer-polymer composites studied by dynamic mechanical measurements. *Colloid Polym. Sci.*, 1991, vol 269, p 248–258.

Référence Bibliographie

- [43] : Perez J., homogene flow and anelastic/ plastic deformation of metallic glasses. *Acta. Mat.Sci.*, 1984, vol. 32, N°12, P.2163-2173.
- [44] : Perez J., Cavaille, J.Y, ETIENNE, S., FOUQUET, F. viscoelastic and plastic behavior of metallic and other glasses near the glass transition. *J. de phys. (Fr)*, 1980, supplément au N°8, Vol. 41, p. 850-853.
- [45] : Cavaille J.Y, étude par spectrométrie mécanique de la mobilité moléculaire dans des alliages de polymères non cristallins de compatibilité différente, Thèse de docteur d'état Es-sciences : institut national des sciences appliquées de Lyon, 1987, P. 303.
- [46] : Degennes P. G. Reptation of polymer chains in presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.*, 1971, vol 55, n°2, p 572-579.
- [47] : Ouali N. Etude de la déformation non élastique (faible et forte Contrainte) de polymères amorphes monophasés et polyphasés base PMMA. Thèse : INSA Lyon, 1992. 237p.
- [48] : Decroix J. Y., constitution à l'étude des propriétés viscoélastique et électriques de quelques polyoléfines : recherche d'un modèle analogique thèse de docteur d'état : université Claude Bernard Lyon I, 1974, 154P
- [49] : G'SELL, C., COPEZ, A. J. Plastic bending in glassy polycarbonate under plane simple shear .*J. Mater .Sci.*,1985, Vol.20,P.3462-3478
- [50] : EL BARI, H. étude des mécanismes de la déformation élastique en cisaillement simple des polymères vitreux. Thèse de docteur d'état : université de Nancy, 1987,219p
- [51] : MUSER, M. étude de la relaxation structurale des polymères amorphes. Rapport de DEA : Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1989,50p
- [52] : LEFEBVRE, J.M. sur la déformation non élastique des polymères amorphes à l'état vitreux. thèse de docteur en sciences physiques : université des sciences et techniques de lille, 1982, 159 p.
- [53] : ESCIAG, B. défauts et déformation des solides amorphes. In : *Dislocations et déformation plastique* .Paris : les éditions de physique, 1979, P.261-285
- [54] : PORZUCEK, K. approche métallurgique de la déformation non élastique de mélanges à base polypropylène renforcés élastomère. Thèse de docteur : université des sciences et techniques de Lille Flandres Artois, 1988,158p.
- [55] : GUIU, F and PATT, P.L. stress relaxation and the plastique deformation. *Phys. Status. Solidi.*, 1964, Vol. 6, P.111-120
- [56] : Chabert E. Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation. Thèse INSA de Lyon, 2002. 218p.
- [57] : Perez, J. internal friction and rheological behavior of glasses near Tg. *J. de Phys.(Fr)*, 1985,supplément N°12,Vol.46,C10, P.427-437
- [58] : Decroix J. Y., PILOZ, A., Douillard, A., MAY, J.F., VALLET, G.A Mathematical Model For Viscoplastic Behavior Of Poly -A- Olefins: Application to some Polyolefin Blends and to Copolymers Hexane-1- Propene .*Eur. Poly. J.*, 1975, Vol,11 p.625-579