

N° d'ordre :04/2017-D/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de Physique



THESE

Présentée pour l'obtention du **grade** de **DOCTEUR EN SCIENCES**

En : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux et Composants

Par : SADAT Salima

Sujet

**ETUDE ET MODELISATION DE COMPORTEMENTS PHYSIQUES D'UN MILIEU
COMPOSITE A MATRICE POLYMERE**

Soutenue publiquement, le 15/04/2017 , devant le jury composé de :

M. BRADAI Djamel	Professeur à l'USTHB	Président
M. BELDJOUDI Nadir	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M. BENREKAA Nasser	Professeur à l'USTHB	Co-Directeur de thèse
Mme. ALILI Baya	Professeur à l'USTHB	Examineur
M. EL KEURTI Mohammed	Professeur à l'UMT de SAIDA	Examineur
M. LAMROUS Omar	Professeur à l'UMMTO	Examineur
M. MOKADDEM Allal	Maître de Conférences/A à l'USTO	Invité

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux, au sein du groupe de recherche « DIELECTRIQUES » de la Faculté de Physique de l'USTHB.

Par l'intermédiaire de ces quelques lignes, je tiens à adresser mes sincères remerciements aux Professeur Nadir BELDJOUDI et Professeur Nasser BENREKAA pour m'avoir permise de mener à bien ce travail, ainsi que pour leurs encadrements tout en m'accordant une grande confiance et un environnement de travail favorable. Nous avons animé plusieurs discussions qui m'ont permis d'enrichir mon expérience personnelle et d'aboutir à la finalisation de cette thèse. De plus, je les remercie pour leurs grandes disponibilités et pour leurs conseils avisés.

Je souhaite aussi remercier Monsieur Djamel BRADAI, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Que Madame Baya ALILI, Professeur à l'USTHB, qui a bien voulu juger ce travail, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'adresse également mes remerciements à Omar LAMROUS, Professeur à l'UMMTO, pour avoir bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

Je voudrais aussi remercier Monsieur El KEURTI, Professeur à l'UMT de SAIDA, pour s'être intéressé à ce travail et avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements s'adresse aussi à Monsieur Allel MOKADDEM, Maître de conférences à l'USTO, pour ses conseils et pour son accueil à chaque fois que j'ai sollicité son aide, ainsi que pour ses multiples encouragements, notamment lors de mes premiers pas d'apprentissage de l'outil CASTEM2000. Je souhaite le remercier particulièrement pour l'intérêt qu'il a manifesté en participant en qualité de membre invité à ce jury de thèse.

Merci également à tous ceux qui m'ont aidée et soutenue de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Table des Matières

Table des Matières	3
Liste des symboles	7
Introduction Générale.....	9
Chapitre I : Polymères et composites	13
PARTIE I : Les polymères	13
I- Introduction	13
2- Morphologie et structure des polymères	13
2-1. Structure amorphe	14
2-2. Structure semi-cristalline	14
3- Synthèse des polymères – Réactions de polymérisation	15
3-1. Polymérisation en chaîne ou poly-addition	16
3-1.1 Amorçage	16
3-1.2 Propagation	16
3-1.3 Terminaison	16
3-2. Polymérisation par étape ou polycondensation.....	17
4-Classification des polymères	17
4-1. Thermoplastiques	17
4-2. Thermodurcissables.....	17
4-3. Elastomères	17
5- Transitions et relaxations dans les polymères à l'état solide.....	18
5-1. Les états physiques.....	18
5-1.1 Etat vitreux.....	18
5-1.2 Etat caoutchoutique	18
5-1.3 Etat visqueux.....	18
5-2. Transitions.....	18
5-2.1 Transition vitreuse.....	18
5.2.2 Fusion	20
5.3- Relaxations.....	20
5-3.1 Relaxations en dessous de la température de transition vitreuse.....	21
5-3.2 Relaxations au dessus de la température de transitions vitreuse	22
6- Recuit dans les polymères	22
PARTIE II : Généralités sur les matériaux composites	24

I- Introduction	24
2 -Définitions et constituants	24
2-1 Matrice	26
2-1.1 Matrices organiques (résineuses)	26
2-1.2 Matrices minérales	26
2-2 Renforts	27
3- Propriétés des matériaux composites.....	27
4- Architecture des matériaux composites.....	28
4-1 Matériau composite stratifié.....	28
4-1.1 Constitution d'un stratifié.	28
4-1.2 Présentation des composites stratifiés	29
4-1.3 Désignation d'un composite stratifié	29
4-2 Sandwiches.....	31
5- Principe d'endommagements dans les composites stratifiés.....	31
Chapitre II : Technique expérimentale et matériau	33
1-Introduction	33
2-Méthode des Courants Thermiquement Stimulés.....	33
2-1 Principe de la méthode.....	33
2-2 Résolution des spectres de CTS - Spectres élémentaires	35
2-3 Approche théorique de la méthode des courants thermostimulés	36
2.4-Dépendance en température du temps de relaxation	37
2.4.1-Temps de relaxation en dessous de T_g	37
2-4.2 Temps de relaxation au dessus de T_g	39
2-5 Exploitation des spectres de CTS.....	39
2-5.1 Méthode de la pente initiale (MPI)	39
2-5.2 Méthode d'intégration partielle (MIP)	40
2-5.3 Méthode des demi-hauteurs	41
3- Bancs de mesures et matériau.....	42
4- Cristallisation et transitions thermiques du PET	43
5- Dispositif expérimental de mesures par CTS	44
5-1.1 Cellule de mesure.....	44
5-1.2 Le groupe de pompage	46
5-1.3 Le système de mesure et d'enregistrement	46
Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Interprétation	48
1- Introduction	48
2- Caractérisation de l'échantillon	48

2-1 Spectre global	49
2-2 Pic principal à moyenne température (pic α).....	49
2-3 Structure fine du pic principal.....	50
3- Etude de l'effet du recuit caoutchoutique par CTS	52
3-1 Influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal.....	52
3.2-Calcul du taux de cristallinité χ_c	60
3-3 Calcul du taux de la phase amorphe mobile (χ_{am}).....	63
3-4 Calcul du taux de la phase amorphe rigide (χ_{ar}).....	64
4-Discussion.....	64
5- Etude théorique de la compensation	66
7- Conclusion	75
Chapitre IV : Comportement mécanique des stratifiés et modèle d'endommagement plastique	76
1- Introduction	76
2- Modèles de base.....	76
3- Description du matériau étudié.....	78
3-1 Constituants.....	78
3-2 Caractéristiques du composite utilisé.....	79
4- Relation contrainte-déformation dans le cas des stratifiés	80
5- Comportement non linéaire des composites stratifiés	81
6- Principe de l'endommagement dans les composites	82
7- Endommagement dans les stratifiés.....	83
7-1 Variables d'endommagement	85
7-2 Approche thermodynamique.....	86
8- Cadre général	87
8-1 Modélisation de l'endommagement dans la couche élémentaire.....	89
8-1.1 Hypothèse du modèle.....	89
8-1.2 Modélisation de chaque constituant.....	91
8-1.3 Critère de rupture- Condition d'instabilité.....	92
8-2 Principe de la plasticité	93
8-3 Algorithmes de résolution des problèmes non linéaires.....	94
9- Modèle de plasticité utilisé	95
10- Présentation du code de calcul Castem 2000.....	97
11- Différents types de structures	99
11-1 Eprouvette	100
11-2 Maillage	100

11-3 Formes et types de maillages	101
12- Conclusion	104
Chapitre V : Comparaison entre simulations numériques et expériences.....	105
1- Introduction	105
2- Validation du modèle de plasticité	105
3- Comparaison entre simulations numériques et expériences	107
3-1 Validation des modèles de plasticité	107
3-1.1 Comparaison essai/calcul sur un $[+45^\circ/-45^\circ]_{2s}$, en traction	108
3-1.2 Conclusion	110
3-2 Test sur une éprouvette $[+45^\circ/-45^\circ]$ en traction.....	110
3-2.1 Analyse des résultats obtenus pour les différents modèles sur le maillage à 10 éléments.....	111
3-2.2 Analyse des résultats pour le maillage à 28 éléments et comparaison avec le maillage à 10 éléments.....	115
4- Conclusion	118
Conclusion Générale	120
Références bibliographiques	122

Liste des symboles

ν	Coefficient de Poisson
σ	Contrainte
ε	Déformation
E_1	Module d'Young
E_2	Module d'Young transverse
G_{12}	Module de cisaillement transverse
G_{23}	Module de cisaillement longitudinale
Y_0	Seuil initial de microfissuration de la matrice
Y_c	Résistance à la microfissuration de la matrice
Y'_0	Seuil initial de décohésion fibre-matrice en cisaillement
Y'_c	Résistance à la décohésion fibre-matrice en cisaillement
Y'_r	Seuil de rupture fragile de l'interface en traction transverse
σ_{11}^t	Contraintes en traction transverse
σ_{11}^c	Contraintes en cisaillement transverse
σ_{22}^t	Contraintes en traction longitudinale
σ_{22}^c	Contraintes en cisaillement longitudinale
α	Ecrouissage cinématique
γ	Perte de rigidité longitudinale en compression
ε_{11}^t	Déformations en traction transverse
ε_{11}^c	Déformations en cisaillement transverse
γ_{12}	Déformation en cisaillement
φ	Potentiel de dissipation
C_{ijkl}	Régidité du matériau
A^2	Constante traduisant l'influence de la contrainte transverse par rapport à celle en cisaillement
R_0	Seuil initial de plasticité
α_{plast}	Paramètre d'écrouissage isotrope

β	Paramètre d'écrouissage isotrope
c	Paramètres d'écrouissage cinématique non linéaire
a	Paramètres d'écrouissage cinématique non linéaire
W_e	Energie de déformation élastique
d	Variable d'endommagement
ξ_{11}	Perte de rigidité des fibres en compression
λ	Proportion de chargement
d_{22}	Endommagement transverse
d_{12}	Endommagement en cisaillement

Introduction Générale

Du fait de leur omniprésence dans la vie courante, les polymères ont connu un grand développement. Sur un autre plan et depuis le début des années cinquante, la production des polymères est en continuelle ascension avec une cadence beaucoup plus élevée que celle des autres matériaux. Cette production, sans cesse croissante, résulte d'une utilisation accrue dans le monde moderne dans lequel nous vivons. Les domaines d'utilisation des polymères sont très divers et variés. A titre d'exemple, l'emballage reste le secteur qui consomme le plus de matières plastiques (39%), suivi respectivement de celui du bâtiment, des travaux publics (23%) et des transports (13%) [Amalou, 2006].

Sur le plan morphologique, la structure des polymères est habituellement décrite sur la base du modèle biphasique dans lequel sont présentes conjointement, une phase amorphe, caractérisée par une absence d'ordre et une phase cristalline ordonnée, où les chaînes polymériques sont disposées parallèlement les unes par rapport aux autres. Ces dernières années, la mise en évidence d'un pareil modèle a été rendue possible expérimentalement en faisant subir au matériau un traitement thermique ou bien un étirement mécanique. Ceci a pour effet de modifier l'arrangement moléculaire au sein du polymère et par conséquent, sa cristallinité.

En revanche, de nouveaux matériaux à base de polymères sont apparus, ils sont connus sous le nom de composites, et en raison de l'utilisation accrue des matériaux composites dans les applications industrielles, la production de ces derniers se développe rapidement dans le monde. Ces matériaux associent matière plastique soit des thermoplastiques ou des thermodurcissables et renfort en fibres, généralement de verre ou de carbone. Les composites thermoplastiques sont apparus au début des années quatre-vingt. Plus récents, ils sont aussi plus prometteurs. Cependant, les composites thermodurcissables représentent encore plus les deux tiers du marché.

Depuis une quarantaine d'années, les matériaux composites, reconnus pour leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées (ramenées à leur masse volumique), sont largement privilégiés dans l'industrie aéronautique. Au cours de cette période, les innovations se sont principalement focalisées sur le développement de composites à matrice thermodurcissable

(TD), qui dominent encore aujourd'hui très largement le marché (voir figure 1) [Abisset, 2012].

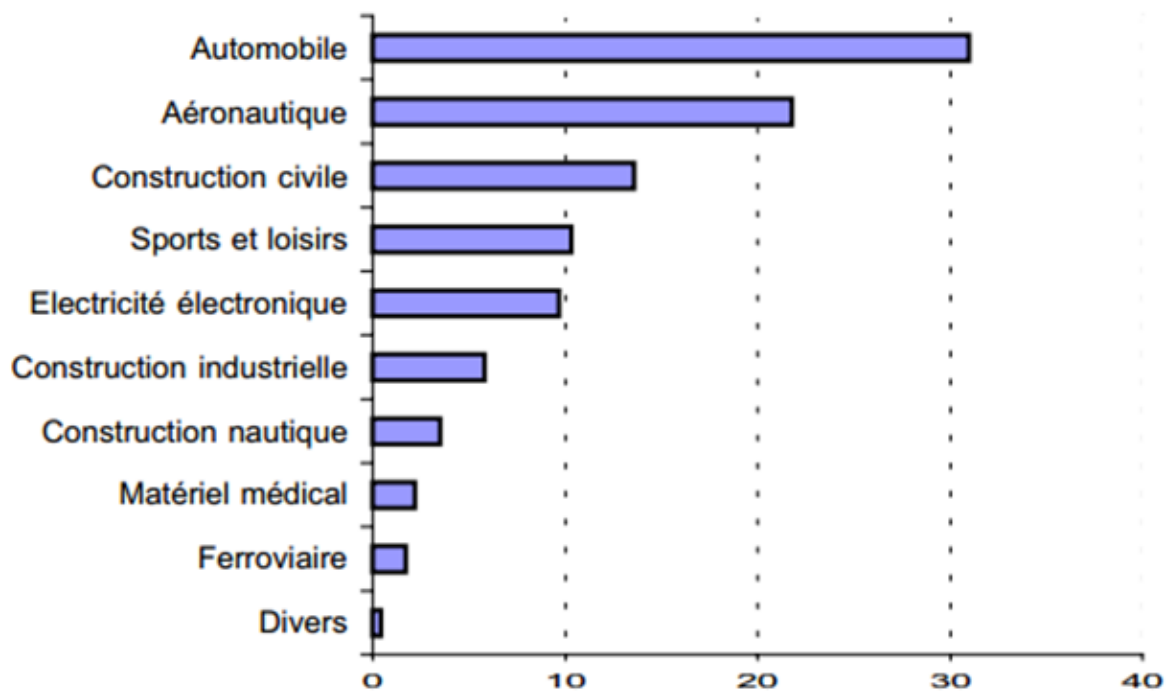


Figure 1. Secteurs utilisateurs des matériaux composites (en valeur, en %)

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse sont scindés en deux parties et sont décrits comme suit:

Première Partie

L'objectif de cette première partie est de faire apparaître le phénomène de compensation qui existedans le cas du polyéthylène téréphtalate (PET). Ce polymère thermoplastique est considéré de nos jours comme l'un des principaux matériaux plastiques compte-tenu de sa large utilisation dans des domaines aussi divers que l'isolation électrique, l'emballage... Il appartient à la famille des thermoplastiques, dont l'état physique et le comportement dépendent énormément de la température. Ce dernier, se trouve dans deux états bien distincts de part et d'autre d'une température propre au matériau appelée température de transition vitreuse.

Une étude, basée sur une «trempe» à différentes températures, a été réalisée au niveau du Laboratoire Physique des Matériaux (LPM) [Sadat et Gourari, 2011] et a permis de déterminer les valeurs de la température de compensation T_c et le taux de compensation τ_c dans le PET. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous subissons à l'échantillon un

traitement thermique consistant en des recuits isothermes où nous avons fait varier la température du recuit. Le but est de faire varier le taux de cristallinité dans le matériau et suivre son évolution en fonction des paramètres caractéristiques du recuit (température et durée). Ce travail est réalisé expérimentalement grâce à une technique expérimentale : la technique des courants thermiquement stimulés (CTS). Cette dernière est basée sur l'enregistrement de courants de dépolarisation et du fait de son haut pouvoir de résolution, elle permet d'accéder au spectre global des relaxations présentes dans le polymère, et d'enregistrer la structure fine pour chaque recuit pour des fenêtres de températures égales à 5°C.

Cette première partie s'achève par la proposition d'une approche théorique, basée sur des lois thermodynamiques et l'analyse de l'effet de la compensation observé par la méthode des courants thermostimulés et la déduction d'une relation théorique entre la température du maximum du pic thermocourant T_m et l'enthalpie d'activation ΔH .

Deuxième Partie

L'objectif de la seconde partie de notre travail de thèse consiste à modéliser le comportement mécanique d'un matériau composite stratifié à matrice polymère appelé "**résine époxy**". Ces dernières sont des matrices pour des composites à hautes performances (construction aéronautique, espace, etc...), renforcées par des fibres de carbone, qui possèdent de très bonnes caractéristiques mécaniques, une excellente tenue en température et en atmosphère non oxydante [Abisset, 2012].

L'une des caractéristiques essentielles du comportement mécanique des matériaux composites stratifiés (résine époxy-fibre de carbone ou le T300/914) [Albouy, 2013] est l'apparition de diverses dégradations bien avant la rupture totale du composite, un **modèle d'endommagements** basé sur le critère de plasticité est adopté pour la modélisation. Ce dernier a été inclus dans le code éléments finis en utilisant le programme « Castem 2000 », cette Méthode des Eléments Finis (MEF ou FEM pour Finite Element Method) est utilisée pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles. Celles-ci, peuvent par exemple, représenter analytiquement le comportement dynamique de certains systèmes physiques (mécaniques, thermodynamiques, acoustiques, etc...).

Cette méthode des éléments finis nous permettra de modéliser l'influence du maillage sur l'analyse des résultats numériques que nous allons comparer avec les données expérimentales

dans le cas d'un empilement constitué de quatre couches selon la structure $[+45^\circ, -45^\circ]_s$ de T300/914, afin de valider le modèle proposé [Boutaous et al, 2006].

Cette thèse est organisée en cinq parties réparties comme suit :

Le premier chapitre décrit d'une part, les polymères, les mécanismes de cristallisation au sein des matériaux polymères et le phénomène du recuit, et d'autre part, il donne un aperçu sur les matériaux composites à matrices polymères. Ce chapitre décrit également, dans la seconde partie, la mise en œuvre des composites ainsi que les différents types d'endommagements.

Le second chapitre présente l'approche théorique de la technique expérimentale utilisée pour réaliser l'étude de la cristallisation du PET. En outre, ce chapitre fournit une description du dispositif expérimental utilisé.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse des différents résultats expérimentaux obtenus par (CTS), ainsi que leur exploitation et interprétation.

Le quatrième chapitre, présente le comportement mécanique des composites stratifiés ainsi que le modèle d'endommagement de plasticité à écrouissage isotrope à cinématique non-linéaire.

Le dernier chapitre détaille la partie modélisation relative à l'endommagement. En outre, il compare les résultats numériques obtenus.

Une conclusion générale ainsi qu'un ensemble de perspectives aux différents travaux menés dans cette thèse clotent ce manuscrit.

Chapitre I : Polymères et composites

PARTIE I : Les polymères

I- Introduction

Les polymères constituent l'une des trois grandes classes de matériaux. Cette classification est basée sur la structure et les liaisons qui font la cohésion du matériau ainsi que son comportement et son domaine d'utilisation. Pour les métaux, nous avons des liaisons métalliques, pour les céramiques et les verres, nous rencontrons des liaisons covalentes et ioniques, quant aux polymères naturels (caoutchouc, cellulose, protéines...) ou synthétiques, avec l'enchaînement covalent, nous pouvons avoir des interactions de type Van der Waals, des liaisons hydrogènes (polyamides) et parfois des interactions ioniques (ionomères).

Les polymères sont des macromolécules obtenues par la condensation successive de "n" petites molécules identiques (monomères) reliées par des liaisons covalentes. La macromolécule peut atteindre des masses molaires élevées (plus de 10⁷g /mole), le nombre de motifs monomères est appelé degré de polymérisation[Champetier et Monnerie, 1969] .

2- Morphologie et structure des polymères

Les polymères à l'état solide ne peuvent pas avoir une structure parfaitement cristalline car la longueur de leurs chaînes macromoléculaires est très grande. Donc, elles ont tendance à se replier sur elles-mêmes, ce qui explique l'existence d'une phase amorphe et d'une phase cristalline.

Les notions de taux de cristallinité en masse χ_c et en volume V_c permettent de qualifier la proportion de phase cristalline dans un polymère. Ces deux grandeurs sont définies comme suit :

$$\chi_c = \frac{M_c}{M} \quad \text{et} \quad V_c = \frac{V_c}{V} \quad (I - 1)$$

Où M_c et V_c sont respectivement, la masse et le volume de la phase cristalline, M la masse et V le volume de tout l'échantillon.

2-1. Structure amorphe

Dans cette structure, les macromolécules sont imbriquées de façon complexe (désordonnée) et leur comportement dépend fortement de la température. A haute température, le polymère atteint le désordre maximal [Teyssède et Lacabanne, 1995]. Si on le refroidit rapidement, on va plus ou moins "figer" l'état structural à haute température et on obtient donc, la structure amorphe sous un état solide.

Le mouvement d'une chaîne quelconque est gêné par la présence de ses voisines, ces contraintes topologiques ont reçu le nom d'enchevêtrement. A haute température, ces enchevêtrements ont une durée de vie très brève et le polymère devient un fluide viscoélastique. Lorsque la température décroît, les enchevêtrements sont plus persistants et le comportement est alors de type caoutchoutique [Zouzou, 2002].

2-2. Structure semi-cristalline

Cette structure est un mélange de deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline constituée de petites lamelles d'épaisseur d'environ 10 nm, orientées au hasard et appelées cristallites. La structure semi cristalline a été toujours interprétée par *le modèle de micelles frangées* [Amalou, 2006], qui suppose que la chaîne macromoléculaire peut exister dans différentes zones cristallines en traversant plusieurs zones amorphes.

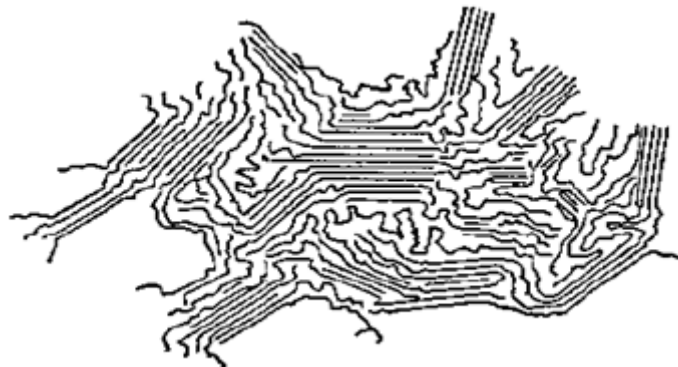


Figure I.1 Modèle de micelles frangées [Amalou, 2006].

La cristallisation des polymères est régie par le phénomène de la nucléation. Ce phénomène consiste en la création d'une phase cristalline dans une phase amorphe. Lors de la cristallisation, les lamelles cristallines vont s'empiler pour former des paquets lamellaires ou *fibrilles*. Les *sphérolites* sont un arrangement radial des fibrilles formées à partir d'une

germination hétérogène, c'est-à-dire, due à des éléments étrangers au polymère. À trois dimensions, un sphérolite a la symétrie sphérique. Il a des propriétés optiques très particulières et présente souvent une extinction sous forme de *croix de malte*. Ces propriétés résultent de la nature diélectrique des polymères, du caractère fortement anisotrope des cristaux polymères et de l'organisation particulière de ces cristaux au sein du sphérolite. La taille d'un *sphérolite* varie de $1\mu\text{m}$ à qq mm [Song, 2001].

Dans ce dernier modèle, les zones amorphes vont se retrouver entre les sphérolites de même que dans les régions interlamellaires et interfibrillaires. Ces régions constituent un lien entre les sphérolites, les fibrilles et les paquets lamellaires.

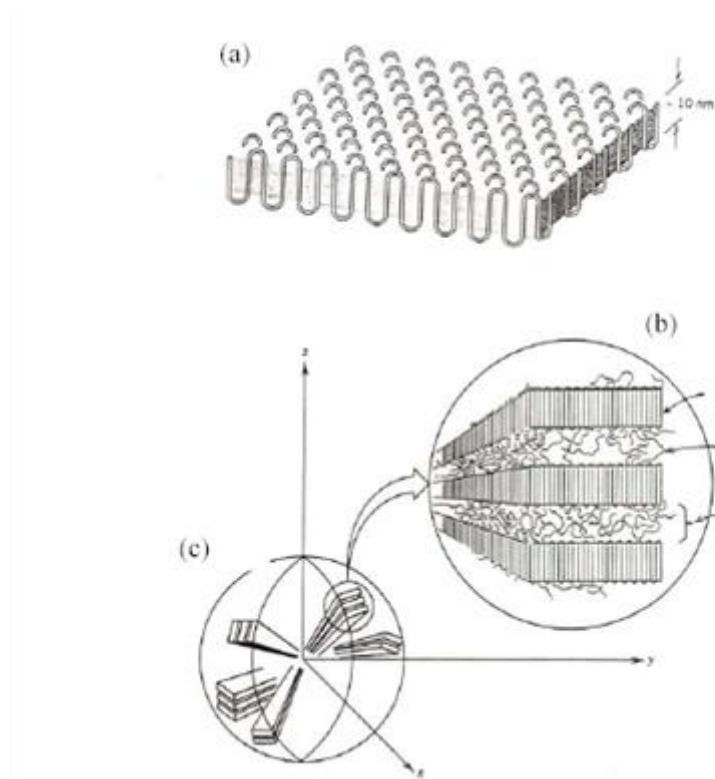


Figure I.2 Schéma représentant : (a) : Structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de la chaîne de polymère, (b) : Empilement des lamelles cristallines, (c) : Vue globale d'un sphérolite [Amalou,2006].

3-Synthèse des polymères – Réactions de polymérisation

La synthèse des polymères ou la production de ces matériaux se fait en reliant des entités chimiques simples (monomères) par des liaisons covalentes, ce sont les réactions de polymérisation. Il existe essentiellement deux classes de réactions de polymérisation [Champetier et monnerie,1969] :

- La polymérisation en chaîne ou poly-addition.
- La polymérisation par étape ou polycondensation.

3-1. Polymérisation en chaîne ou poly-addition

Ces réactions sont les plus utilisées dans la production des matériaux plastiques dans lesquels, les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. Des macromolécules de haut poids moléculaire peuvent se former dès les premiers instants du processus. Le schéma général d'une polymérisation en chaîne est le suivant :

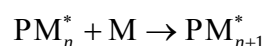
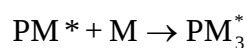
3-1.1 Amorçage

Correspond à la transformation d'un atome monomère en un centre actif primaire P, sous l'effet d'un amorceur A, ou bien sous l'action de la chaleur ou de la lumière.



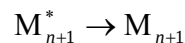
3-1.2 Propagation

C'est l'étape la plus importante au cours de laquelle se forme la macromolécule. Le centre actif nouvellement formé P-M* réagit à son tour avec une autre molécule de monomère M pour transformer le centre actif en une nouvelle unité monomère générée et ainsi de suite.



3-1.3 Terminaison

Elle se produit lors de la désactivation du centre actif et l'arrêt de la croissance de la chaîne.



La polymérisation en chaîne fait intervenir un centre actif qui peut prendre différentes formes, ce qui explique les quatre types de poly-addition qui sont :

- 1- polymérisation radicalaire : dans laquelle le centre actif est un radical libre.
- 2- polymérisation anionique : fait intervenir des espèces réactives nucléophiles.
- 3- polymérisation cationique : dans ce cas, les espèces qui se propagent sont des électrophiles.

- 4- polymérisation par coordination : dans laquelle le centre actif est un complexe de coordination entre le monomère et un atome de métal de transition.

3-2. Polymérisation par étape ou polycondensation

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes. Les polyamides et les polyesters sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation [Etienne et David, 2002].

Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique [Etienne et David, 2002], c'est-à-dire, que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire mais au contraire orientée. C'est la seule façon d'obtenir des polymères semi-cristallins aux propriétés mécaniques particulières. Alors que dans la polymérisation par addition tous les atomes des monomères se retrouvaient dans le polymère, la polymérisation par condensation entraîne des réactions chimiques qui produisent la formation de sous-produit. Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes. Les deux monomères en présence, donnent naissance à une molécule intermédiaire, laquelle constitue l'élément fondamental qui se répète dans la macromolécule.

4-Classification des polymères

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques en trois catégories, à savoir :

4-1. Thermoplastiques : ces matériaux deviennent malléables quand ils sont chauffés sans modification de leur structure chimique.

4-2. Thermodurcissables : ils durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les polymères les plus utilisés dans la production de matériaux composites.

4-3. Elastomères : ils sont déformables de manière réversible.

5-Transitions et relaxations dans les polymères à l'état solide

Les polymères peuvent exister dans un état solide (amorphe ou semi cristallin), ils ne peuvent pas exister sous forme gazeuse car la macromolécule se décompose avant l'évaporation. Une étude approfondie des propriétés de ces matériaux et de leur comportement dans une large gamme de températures a montré que ces derniers, subissent des variations dans certains domaines de température. Ces modifications correspondent à des transitions ou des relaxations dans les matériaux qui sont associées à des changements d'états physiques ou des mouvements moléculaires.

5-1. Les états physiques

Selon la température à laquelle il est soumis, un polymère peut se présenter dans différents états physiques :

5-1.1 Etat vitreux : pour des températures inférieure à la température de transition vitreuse, le polymère se présente sous un état analogue à celui des verres (rigide- fragile), il est caractérisé par une déformation très faible : c'est l'état vitreux [Benrekaa, 2005].

5-1.2 Etat caoutchoutique : sous l'effet de la température, le comportement des polymères est analogue à celui du caoutchouc : la rotation et la translation des chaînes et des segments de chaînes sont possibles et elles ont une très grande influence sur les propriétés du matériau tels que le module d'élasticité est de l'ordre de 10^3Pa à 10^4Pa et la viscosité reste plus faible dans l'état vitreux [Zouzou, 2002].

5-1.3 Etat visqueux : pour des températures supérieure à la température de la transition vitreuse, le polymère se présente sous un état liquide, la largeur de l'intervalle de fusion est différente d'un polymère à un autre et elle dépend des liaisons qui relient les phases amorphe et cristalline [Benrekaa, 2005].

5-2. Transitions

Le passage entre ces différents états physiques fait apparaître des transitions de phases dans les matériaux. Nous allons dans ce qui suit présenter les principales transitions :

5-2.1 Transition vitreuse

Le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique sous l'action de la température et entraînant des variations importantes des propriétés physiques notamment les propriétés

mécaniques (chute du module d'élasticité par exemple comme il apparaît sur la figure I-3) se traduit par la transition vitreuse.

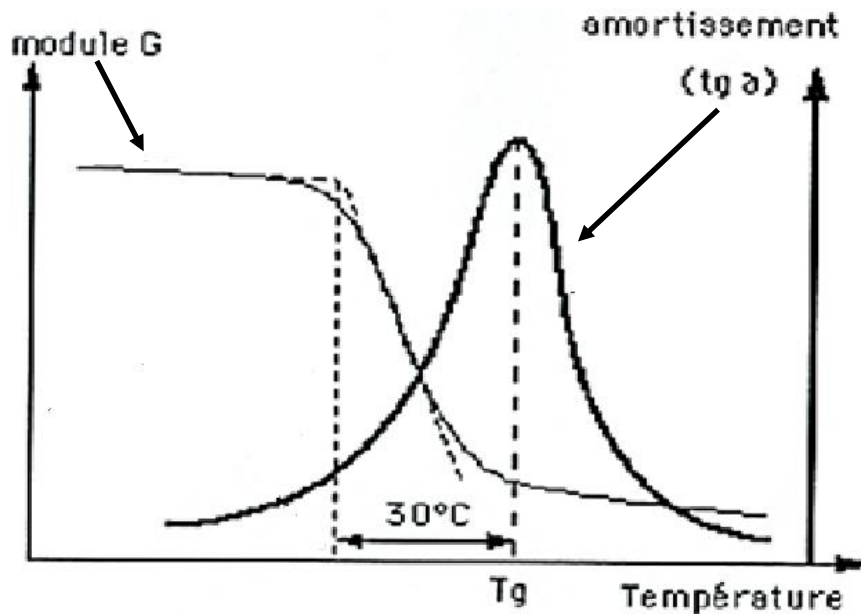


Figure I.3 Influence de la transition vitreuse sur les propriétés physiques du polymère
[Etienne et David, 2002].

Cette dernière est un phénomène réversible et s'observe essentiellement dans les polymères thermoplastiques, et ce, d'autant plus qu'ils sont peu cristallisables. Elle est caractérisée par une température T_g dite de transition vitreuse.

En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique où les mouvements intermoléculaires ou le glissement des chaînes sont bloqués [Chen et Wunderlich, 1988].

Au passage par T_g , la viscosité du matériau varie très rapidement, des éléments de la phase amorphe vont se libérer des contraintes qui servent à déformer les macromolécules. Ces dernières vont faire des rotations autour des liaisons covalentes qui relient les atomes de carbone de cette chaîne macromoléculaire : ce mouvement est dit micro-brownien [Etienne et David, 2002].

D'un point de vue thermodynamique, la transition vitreuse est considérée comme une transition du second ordre au sens d'*Ehrenfest* [Etienne et David, 2002], car au passage par T_g on observe une discontinuité des paramètres thermodynamiques tels que le coefficient de dilatation thermique α et le coefficient de compressibilité isotherme K qui sont des dérivées secondes de l'enthalpie libre G .

Plusieurs facteurs influents sur la température de transition vitreuse, nous citons :

La rigidité de la chaîne polymérique : T_g est plus élevée pour une chaîne rigide que pour une chaîne souple.

La taille des groupements latéraux : des groupements latéraux volumineux vont être des obstacles au glissement des chaînes, et donc, donner un polymère à T_g élevée.

La force des interactions intermoléculaires : des interactions fortes donnent un déplacement de T_g vers les hautes températures.

Il existe d'autres facteurs ayant une influence notable sur la température T_g , citons entre autres, la cristallinité qui fera l'objet de nos travaux expérimentaux.

5.2.2 Fusion

La fusion des polymères est associée au passage à l'état liquide pour les polymères semi cristallins. Elle est caractérisée par une température T_m dite de fusion. Au passage par T_m , un désordre à courte distance apparaît, les molécules peuvent glisser facilement les unes par rapport aux autres. Dans les polymères semi-cristallins, la fusion des zones cristallines se produit à des températures plus élevées que celles des zones amorphes car la température T_m des cristallites dépend de l'épaisseur des lamelles cristallines, ce qui rend ce phénomène étalé sur un large domaine de température. Toutes les fonctions thermodynamiques qui caractérisent l'état du polymère telles que l'enthalpie H , le volume spécifique V ...etc, présentent une discontinuité au voisinage de T_m ce qui permet de classer cette transition en une transition du premier ordre [Champetier et Monnerie, 1969].

5.3- Relaxations

Le mouvement moléculaire dans les polymères provoqué par la variation de la température donne naissance à des phénomènes réversibles appelés relaxations. Elles sont réparties en trois domaines de part et d'autre de la transition vitreuse.

Plusieurs dispositifs expérimentaux permettent de détecter ces relaxations. Elles correspondent à des pics d'absorption dans le cas des pertes diélectriques ou mécaniques ($T_g(\delta) = f(T)$) où δ est l'angle des pertes diélectriques ou mécaniques et T , la température.

Elles correspondent également à des pics asymétriques en mesure de courants thermiquement stimulés (CTS). Ces pics sont désignés par les lettres grecques ρ , α , β , γ dans l'ordre

décroissant des températures selon la nomenclature de *J.Vanturnhout*[Boyer et al,1977][Kattan et al, 2004](figure I-4).

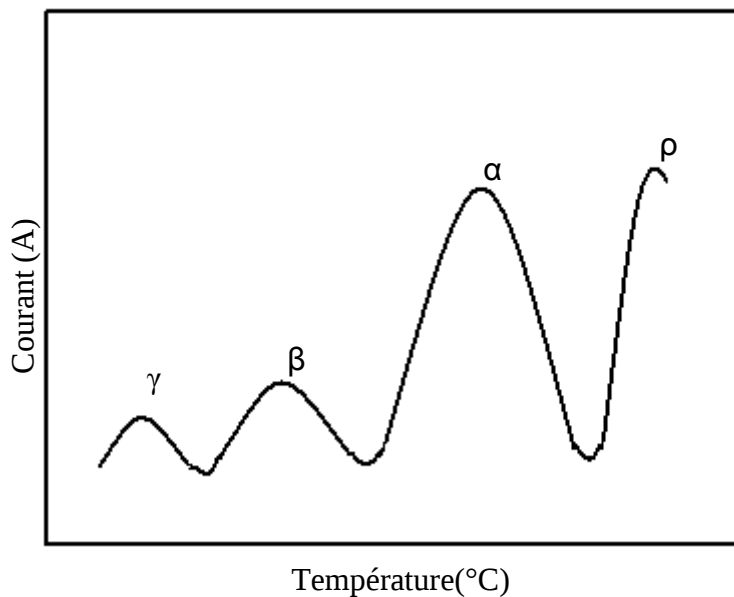


Figure I.4 Principaux pics de relaxation apparaissant dans le cas d'un spectre de courants thermostimulés.

5-3.1 Relaxations en dessous de la température de transition vitreuse

5-3.1.1 Relaxation γ

A des températures très basses, la mobilité des chaînes macromoléculaires est bloquée car la structure est figée sous un état vitreux. Lorsque la température augmente, des petits groupements d'atomes vont se libérer donnant des mouvements simples sans la participation de la chaîne principale.

5-3.1.2 Relaxation β

Toujours dans l'état vitreux, à des températures plus élevées apparaît un processus qui peut résulter de la rotation des groupements latéraux autour de la chaîne principale que l'on pourrait expliquer par le modèle de *Schatzki*[Boyer et al, 1977] équivalent à un mouvement de manivelle mettant en jeu 3 à 4 atomes de Carbone et tournant autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale (figure I-5).

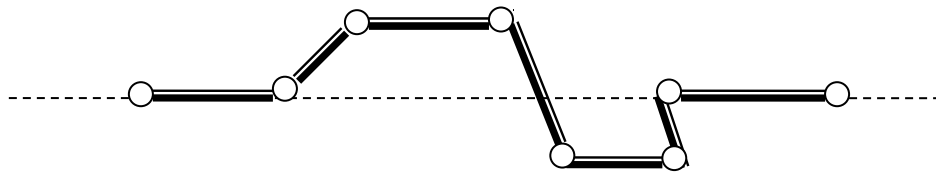


Figure I.5 Modèle de Schatzki (relaxation β).

5-3.2 Relaxations au dessus de la température de transitions vitreuse

5-3.2.1 Relaxation α

Ce processus apparaît à des températures proches de celle de la transition vitreuse. Il est dû à des mouvements importants de la chaîne principale, avec participation d'un grand nombre d'atômes de carbone de la chaîne principale (environ 50 atomes), ce qui explique l'importance de l'amplitude du pic α par rapport à ceux des relaxations β et γ .

5-3.2.2 Relaxation ρ

A des températures très élevées par rapport à T_g , le mouvement macromoléculaire est autorisé car on atteint l'état caoutchoutique, donc, toute la chaîne principale se met en mouvement et le polymère s'approche de l'état liquide. D'après R.F Boyer [Boyer et al, 1977], cette relaxation est associée à la transition liquide- liquide. Pour d'autres auteurs [Kattan et al, 2004] et dans le cas des mesures de courants thermiquement stimulés, elle est associée à une relaxation par charges d'espace.

6- Recuit dans les polymères

Le but principal de l'étude du traitement de recuit dans les polymères est de contrôler l'évolution du taux de cristallinité χ_c pour des recuits successifs à une température de recuit T_r supérieure à celle de la transition vitreuse ($T_r > T_g$).

De ce fait, toutes les transitions physiques vont être affectées par le traitement thermique. La figure I-6 montre, à titre d'exemple [Sadat et Gourari, 2008], l'influence de la température de recuit sur les différentes transitions dans le cas du PET.

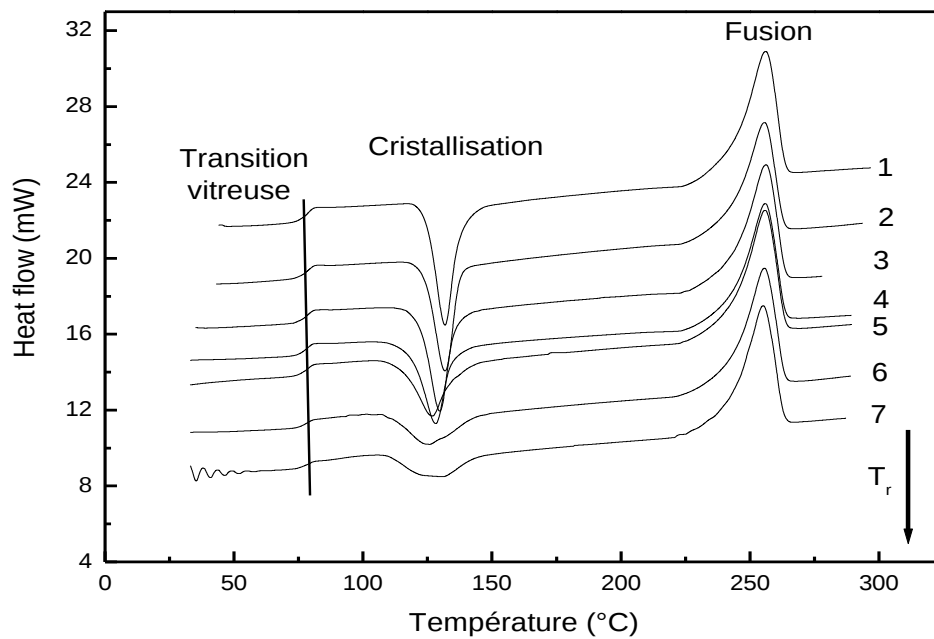


Figure I-6. Influence de la température de recuit sur les différentes transitions présentes dans le PET dans le cas des mesures par DSC [Sadat et Gourari, 2008].

Cette dernière fait apparaître une influence de la température de recuit sur les principaux facteurs caractéristiques du PET. On note une diminution de l'amplitude du saut endothermique au voisinage de T_g ainsi qu'une diminution notable de l'aire sous le pic de cristallisation. Ces thermogrammes montrent aussi un léger décalage de la température de cristallisation. Quant à l'aire sous le pic de fusion, elle ne semble pas affectée par la température de recuit T_r . Toutes ces observations dénotent l'évolution de la cristallinité au sein du matériau sous l'effet des différents traitements thermiques subis par ce dernier.

Ces différentes modifications sont dues essentiellement à des changements conformationnels telle que la naissance de lamelles qui trouvent leur existence soit entre les paquets lamellaires soit à l'intérieur du même paquet, malgré que leurs tailles augmentent en fonction de la température de recuit [Amalou, 2006].

PARTIE II :Généralités sur les matériaux composites

I- Introduction

Les matériaux composites disposent d'atouts par rapport à des produits concurrents. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la fatigue, etc), mais aussi grâce à leurs propriétés chimiques (résistance à la corrosion). Ils renforcent également la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions [Abisset, 2012].

Ces avantages leur ont ouvert des marchés importants dans la construction automobile, l'aéronautique, ou encore le bâtiment. Les voies du développement durable passent désormais par la maîtrise de l'ensemble du cycle du produit, de la conception au recyclage, et par une meilleure caractérisation des produits et de leurs performances.

2 -Définitions et constituants

Un matériau composite est un matériau solide et hétérogène, constitué de l'assemblage de deux matériaux de nature différente, ayant une forte capacité de pénétration, Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. Le tableau I-1 récapitule les avantages et les inconvénients de l'utilisation des matériaux composites [Boutaous, 2006].

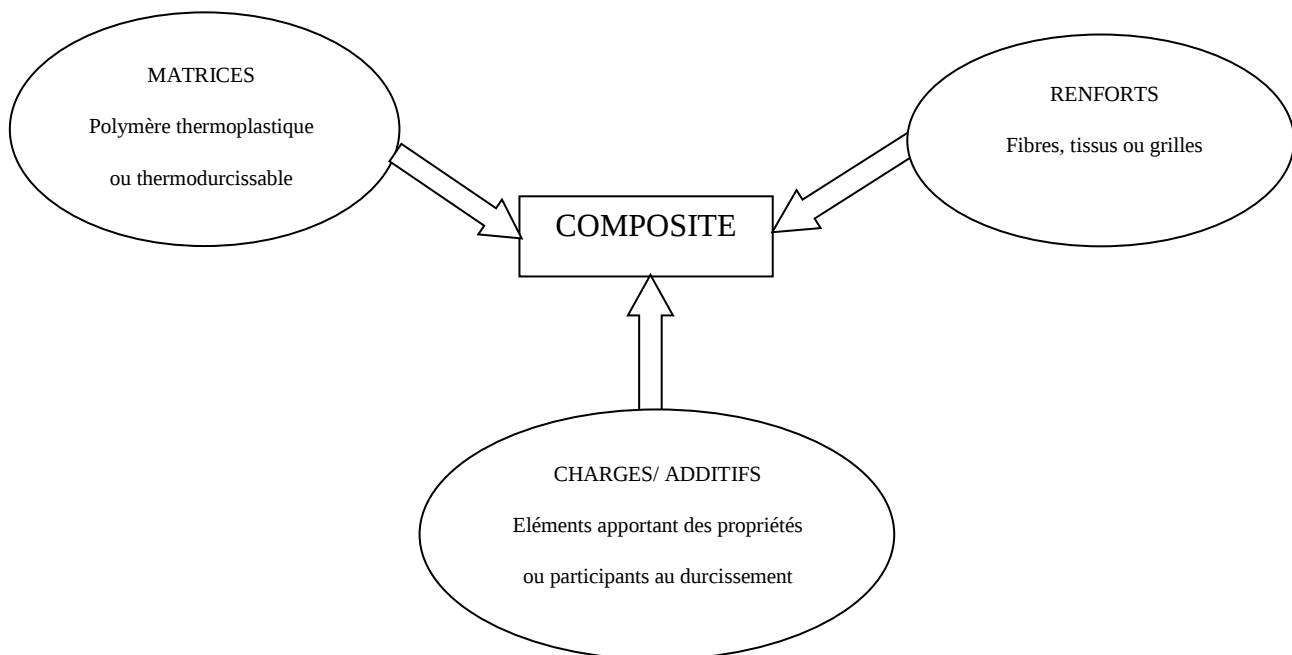
Tableau I-1. Avantages et inconvénients de l'utilisation des matériaux composites.

Avantages	Inconvénients
1. Le gain de masse. 2. Mise en forme de pièces complexes (principe du moulage) et réduction du nombre d'interfaces (boulonnage, rivetage et soudure sur structures métalliques). 3. Grande résistance à la fatigue. 4. Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion (sauf en cas de contact entre de l'aluminium et des fibres de carbone). 5. Insensibles aux produits chimiques, mécaniques comme les graisses, huiles, liquides hydrauliques, peintures, solvants, pétrole.	1. Vieillissement sous l'action de l'eau et de la température. 2. Tenue à l'impact moyen par rapport aux métaux. 3. Meilleure tenue au feu (classement M) que les alliages légers mais émission de fumées (classement F) parfois toxiques pour certaines matrices. 4. Coût parfois prohibitif (temps, coût, études et mise en œuvre), le gain en coût est surtout valable pour des grandes séries 5. Pas de recyclabilité satisfaisante.

Un matériau composite se compose comme suit :

Matrice + renfort+optionnellement : charge et/ou additif.

La figure I-7 résume les différents renforts et matrices qui constituent un composite.

**Figure I.7** Structured'un matériau composite.

2-1 Matrice

Une matrice est une matière homogène, de faible masse volumique, ce qui donne au composite des propriétés spécifiques élevées, elle maintient la disposition géométrique des renforts et elle assure le transfert des sollicitations mécaniques à ces derniers (fibres, billes, microsphères, etc.). Dans les plastiques renforcés, elle est appelée : résine. Il existe deux grandes familles de matrices [Albouy, 2013]:

2-1.1 Matrices organiques (résineuses)

Ce sont des résines polymères ; ces matrices peuvent être :

a-Résines thermoplastiques : il s'agit alors de polymères granulés solides que l'on chauffe pour les ramollir avant de les mettre en forme.

b-Résines thermodurcissables (les plus utilisées) : il s'agit alors de précurseurs liquides qui, après l'ajout d'un catalyseur, réagissent pour former la matrice (c'est la polymérisation), ce qui entraîne une solidification.

2-1.2 Matrices minérales

Ce sont des matrices formées à base de carbure de silicium et de carbone. Elles permettent d'atteindre de hautes températures [Paris, 2011]. Il existe deux types de matrices minérales à savoir:

a- Matrices métalliques : Elles présentent plusieurs propriétés : rigidité et résistance mécanique élevées, fragilisation par le renforcement fibreux, bon comportement à haute température, densité élevée, mise en œuvre difficile. Matériaux utilisés : aluminium et titane.

b- Matrices céramiques : Elles sont particulièrement intéressantes en raison de leur caractère réfractaire. Elles sont utilisées dans des pièces qui doivent subir sans dommage de très hautes températures. Le point faible des céramiques, à savoir leur très faible résistance à la rupture en traction, est partiellement masquée par l'insertion de fibres dans la matrice.

2-2 Renforts

Le renfort est généralement composé de matériau plus dur que la résine ; son rôle principal est d'assurer au matériau une grande résistance surtout à la traction, et qui se présente, généralement, sous forme de fibres :

a-Fibres longues unidirectionnelles (carbone, verre),

b-Fibres longues tissées,

c-Fibres courtes réparties aléatoirement sans directions privilégiées (mat).

En fonction de la forme des renforts, on distingue deux types de composites :

1- Les composites à fibres : constitués de fibres continues ou discontinues (fibres coupées ou courtes). Leur orientation permet de moduler les propriétés mécaniques du matériau et d'obtenir des matériaux isotropes ou anisotropes [Thomas, 2011].

2- Les composites à particules : les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux. Hétérogène et anisotrope.

3-Propriétés des matériaux composites

Selon les types de matrices et de renforts utilisés, un matériau composite possède différentes propriétés comme le montre le tableau I-2.

Tableau I-2 Propriétés des matériaux composites

Constituant du matériau composite	Types de matrices et renforts utilisés	Propriétés du matériau composite
Matrice	Plastique	Durabilité, Légèreté, résilience, faible coût.
Renfort	Fibres de carbone	Rigidité, faible masse volumique, conductibilité électrique.
Matrice	Métallique	Ductilité, conductibilité thermique et électrique, rigidité.
Renfort	Fibres de verre	Rigidité, résistance à la corrosion.
Matrice	Céramique	Durabilité, résistance à la chaleur.
Renfort	Fibres aramides (Kevlar)	Faible masse volumique, résilience.

4- Architecture des matériaux composites

Pratiquement tous les composites sont constitués d'éléments discontinus appelés renforts, noyés dans une phase continue appelée matrice.

Schématiquement, les renforts assurent une part importante de la tenue mécanique (rigidité et résistance) du composite, tandis que la matrice maintient les renforts en position, transfère les efforts entre eux, et assure toutes les autres fonctions techniques.

Il peut par exemple s'agir d'une protection contre diverses agressions (thermiques, chimiques, chocs...), de fonctions esthétiques (couleur, aspect...), de donner sa forme extérieure au produit fini... Les renforts peuvent avoir plusieurs géométries, et les deux constituants peuvent être réalisés dans de nombreux matériaux [Boutaous, 2006].

4-1 Matériau composite stratifié

4-1.1 Constitution d'un stratifié.

Un stratifié est constitué d'un empilement de mono-couches (figure I-13) ayant chacune une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié [Boutaous, 2006]. Le choix de l'empilement et plus particulièrement des orientations permettra d'avoir des propriétés mécaniques spécifiques.

On pourra avoir des stratifiés de types:

- Equilibré : stratifié comportant autant de couches orientées suivant la direction $+q$ que de couches orientées suivant la direction $-q$.
- Symétrique : stratifié comportant des couches disposées symétriquement par rapport à un plan moyen.
- Orthogonal : stratifié comportant autant de couches à 0° que de couches à 90° .

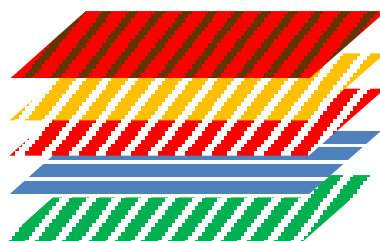


Figure I.8 Plaque stratifiée.

4-1.2 Présentation des composites stratifiés

Les composites stratifiés, auxquels on va intéresser tout au long de ce travail sont constitués par la superposition dans différentes directions de plis élémentaires unidirectionnels renforcés par des fibres (Figure I-8).

La couche élémentaire d'un matériau composite est constituée d'un premier composant continu « la matrice » traversée par un second composant plus résistant, en général sous forme de fibre, constituant le « renfort ». Enfin dans ce pli élémentaire, il existe un troisième élément « l'interface », qui permet de faire la liaison entre le renfort et la matrice (figure I-9) [Hashin, 1983].

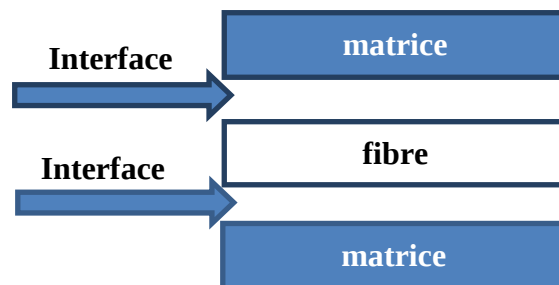


Figure I.9 Volume élémentaire représentatif d'un pli élémentaire unidirectionnel.

Pour ce type de composites, le pourcentage de fibres par rapport à celui de la matrice est très important, car c'est eux qui déterminent les propriétés mécaniques du pli élémentaire.

Pour l'étude des structures composites, trois échelles sont définies [Vechery, 1987]:

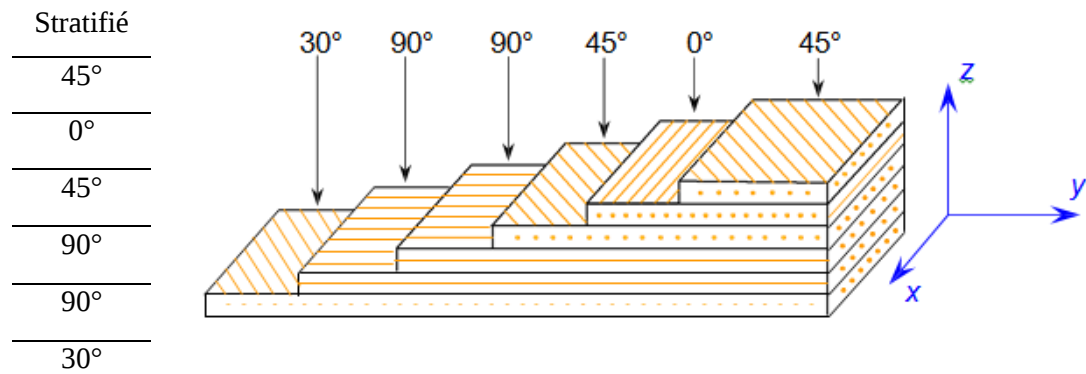
- Echelle micro au niveau des composants du pli élémentaire-fibre-matrice-interface, son objectif est de trouver les constantes élastiques
- Echelle méso au niveau du pli élémentaire
- Echelle macro au niveau du stratifié, son objectif est de fournir les constantes élastiques du composite considéré comme homogène

4-1.3 Désignation d'un composite stratifié

La désignation de ces stratifiés est généralement effectuée selon le code suivant (figure I-10):

1. Chaque couche est désignée par un nombre indiquant la valeur en degrés de l'angle que fait la direction des fibres avec l'axe x de référence.

2. Les couches successives sont séparées par un slash (/) si leurs angles sont différents.
3. Les couches successives de même orientation sont désignées par un indice numérique.
4. Les couches sont nommées successivement en allant d'une face à l'autre.
5. Des crochets (ou parenthèses) indiquent le début et la fin du code.



Désignation [30/90₂/45/0/45]

Figure I.10 Un composite stratifié.

La désignation dépend du système d'axes choisi. Un exemple est donné à la figure I.11. Lorsque des couches sont orientées à des angles égaux en valeurs absolues, mais de signes opposés, les signes + ou – sont utilisés. La convention pour les angles positifs ou négatifs dépend du système d'axes choisi : une inversion peut apparaître suivant le choix effectué. Nous donnons ci-après (figure 1-11) quelques exemples de désignation de stratifiés.

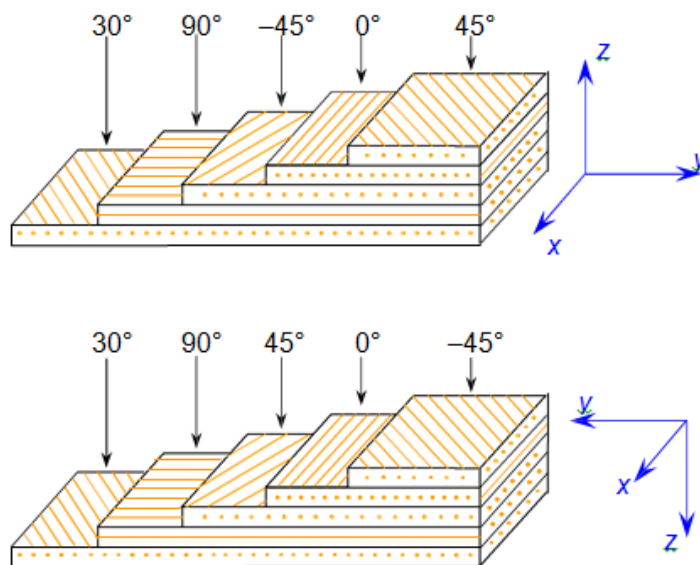


Figure I.11 Convention de signe pour la désignation des stratifiés.

4-2 Sandwiches

Le principe de la technique sandwich consiste à appliquer sur une âme (constituée d'un matériau ou d'une structure légère possédant de bonnes propriétés en compression) deux “feuilles”, appelées peaux, possédant de bonnes caractéristiques en traction. L'objectif d'un tel procédé est de constituer une structure permettant de concilier légèreté et rigidité [Thomas, 2011].

Généralement, le choix des matériaux est fait dans l'objectif initial est d'avoir une masse minimale en tenant compte ensuite, des conditions d'utilisation (conditions thermiques, corrosion, prix, etc...) [Ladeveze et al, 2000].

5- Principe d'endommagements dans les composites stratifiés

L'endommagement d'un matériau est un processus irréversible qui conduit à l'apparition de défauts locaux. Contrairement aux matériaux métalliques, pour lesquels l'endommagement dépend du chargement imposé, les composites présentent toujours les mêmes endommagements [Albouy, 2013].

Du fait de l'hétérogénéité de leur structure, il n'existe pas un mécanisme unique mais plusieurs types de dégradations différentes par leur nature et par leur mode de développement. Ces dégradations apparaissent à différentes échelles (Figure I-12) Ainsi, le tableau I-3 résume ces types d'endommagements [Boutaous, 2006]:

Tableau I-3 Types d'endommagements dans les composites stratifiés.

Fibre	Matrice	Interfaces	
		Inter-ply	Fibre-matrice
Rupture des fibres	Micro-fissuration	Délamination	Décohésion fibre-matrice
	Micro-vide		
	Macro-fissuration		

1. A l'échelle microscopique apparaissent des ruptures d'adhérence entre les fibres et la matrice (décohésion fibres/matrice) ou de porosité;
2. A l'échelle mésoscopique, ou échelle du pli, on observe des fissures intra/laminaires transverses (perpendiculaires à la direction de sollicitation)

ou longitudinales (dans la direction de l'application de l'effort) et des ruptures de fibres au stade ultime de la ruine du matériau;

3. A l'échelle macroscopique, on observe le phénomène de délaminage qui correspond à une séparation locale entre deux couches liée à une concentration importante des contraintes en cisaillement s'amorçant généralement aux bords libres de la structure.

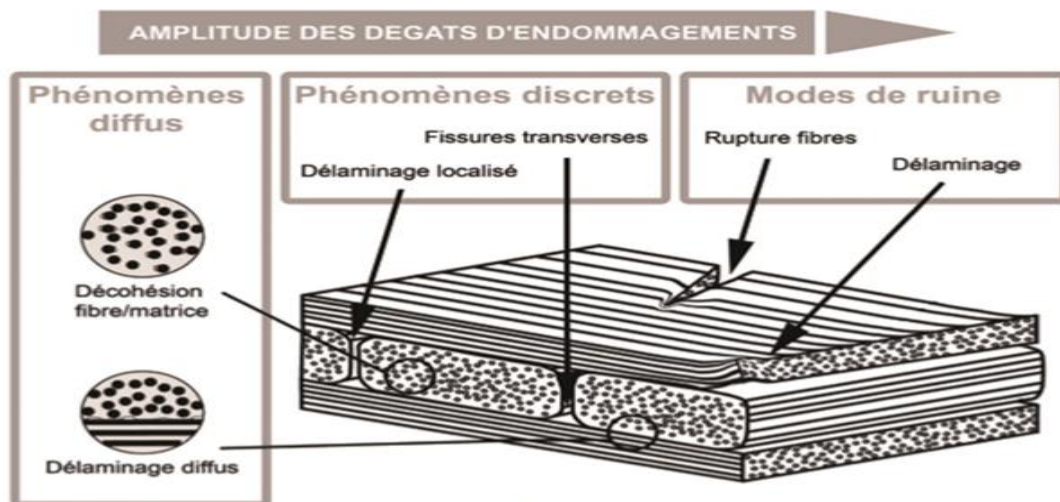


Figure I-12 Principaux endommagements rencontrés dans un matériau composite [Albouy, 2013].

Ces endommagements ne sont pas présents uniformément dans la structure. Ils dépendent du type de sollicitation, mais aussi de l'orientation et de la proportion des renforts [Albouy, 2013].

La détermination de la part de chacune des sollicitations uniaxiales élémentaires (longitudinale, transversale, cisaillement) dans l'endommagement d'un stratifié.

Pour les orientations (entre 0 et 10°), ce sont les contraintes longitudinales qui contribuent fortement à la dégradation alors que pour les orientations (entre 70° et 90°), ce sont les contraintes transversales qui participent davantage. Il est également remarqué que dans les structures $\pm 45^\circ$ ce sont les contraintes en cisaillement qui contribuent fortement à la dégradation.

Chapitre II : Technique expérimentale et matériau

1-Introduction

L'étude des mouvements moléculaires responsables des principales transitions et relaxations dans les polymères nécessite l'utilisation de techniques expérimentales. A cet effet, et pour réaliser notre étude, nous avons fait appel à une technique qui est la méthode des Courants Thermiquement Stimulés (CTS). Cette dernière est basée sur l'enregistrement de courants de dépolarisation qui font apparaître les principales relaxations existant au sein d'un polymère sous forme de pics [Teyssède et Lacabanne, 1995].

2-Méthode des Courants Thermiquement Stimulés

Les propriétés diélectriques des matériaux solides et liquides ont dans un premier temps, été étudiées par des mesures de pertes diélectriques et par des mesures de courant de charge et de décharge. En 1964, *Bucci et Fieschi* [Bucci et Fieschi, 1964] ont proposé la méthode des Courants Thermiquement Stimulés (CTS). Cette dernière donne, dans de nombreux cas, une meilleure précision que celle des méthodes habituelles. L'application de cette méthode a été limitée dans un premier temps, à l'étude des propriétés diélectriques des solides [Lacabanne, 1974], par la suite, elle a trouvé de nombreux domaines d'application comme l'étude des phénomènes de relaxations diélectriques et des défauts ponctuels dans les cristaux ioniques.

2-1 Principe de la méthode

Le schéma de principe de la méthode des courants thermiquement stimulés (CTS) est donné sur la figure II-1.

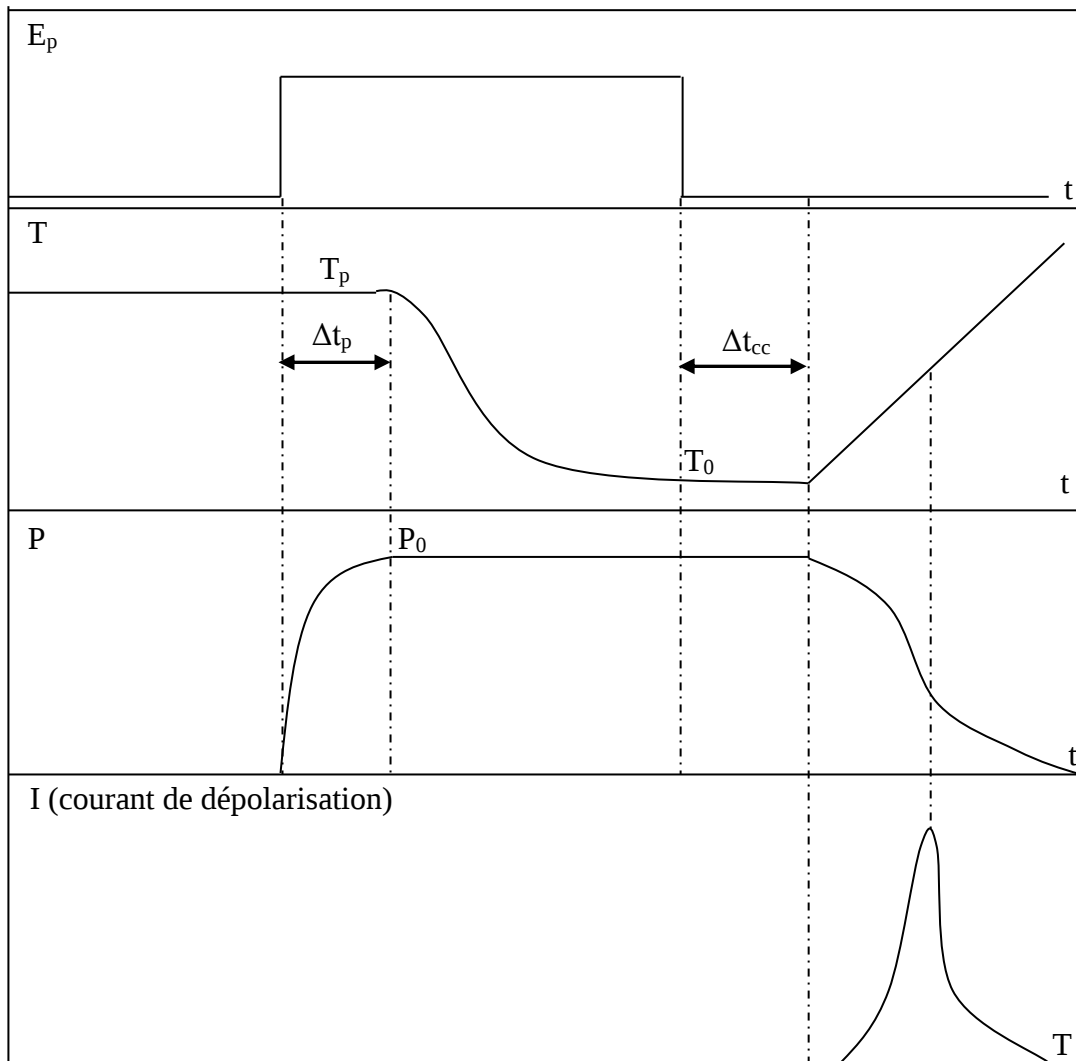


Figure II.1 Schéma de principe de la technique des courants thermostimulés (CTS).

Cette méthode consiste à placer l'échantillon entre les plaques d'un condensateur et à le soumettre à un champ électrique statique $\vec{E}_p$, à la température T_p dite de polarisation. Cette dernière est maintenue pendant un intervalle de temps Δt_p suffisamment long afin de permettre aux dipôles de s'orienter. L'échantillon qui acquiert une polarisation P_0 est ensuite refroidi rapidement en présence du champ électrique jusqu'à une température T_0 très inférieure à la température T_p afin d'éviter toute possibilité de réorientation immédiate des dipôles [Benrekaa, 2005].

Le champ électrique $\vec{E}_p$ est alors supprimé, l'échantillon est court-circuité afin d'éliminer les charges résiduelles, puis connecté à l'entrée d'un électromètre très sensible. Une remontée contrôlée de la température permet alors d'observer le courant de dépolarisation qui traduit le retour à l'équilibre des entités préalablement orientées par le champ électrique.

2-2 Résolution des spectres de CTS - Spectres élémentaires

Les spectres obtenus dans le cas des CTS sont généralement complexes et traduisent une distribution des temps de relaxation. La méthode des polarisations fractionnées, proposée par *Bucci* [Bucci et al, 1966], permet de résoudre expérimentalement ces spectres complexes en spectres élémentaires caractérisés par un temps de relaxation unique. Le principe de cette méthode expérimentale est schématisé dans la figure (II-2).

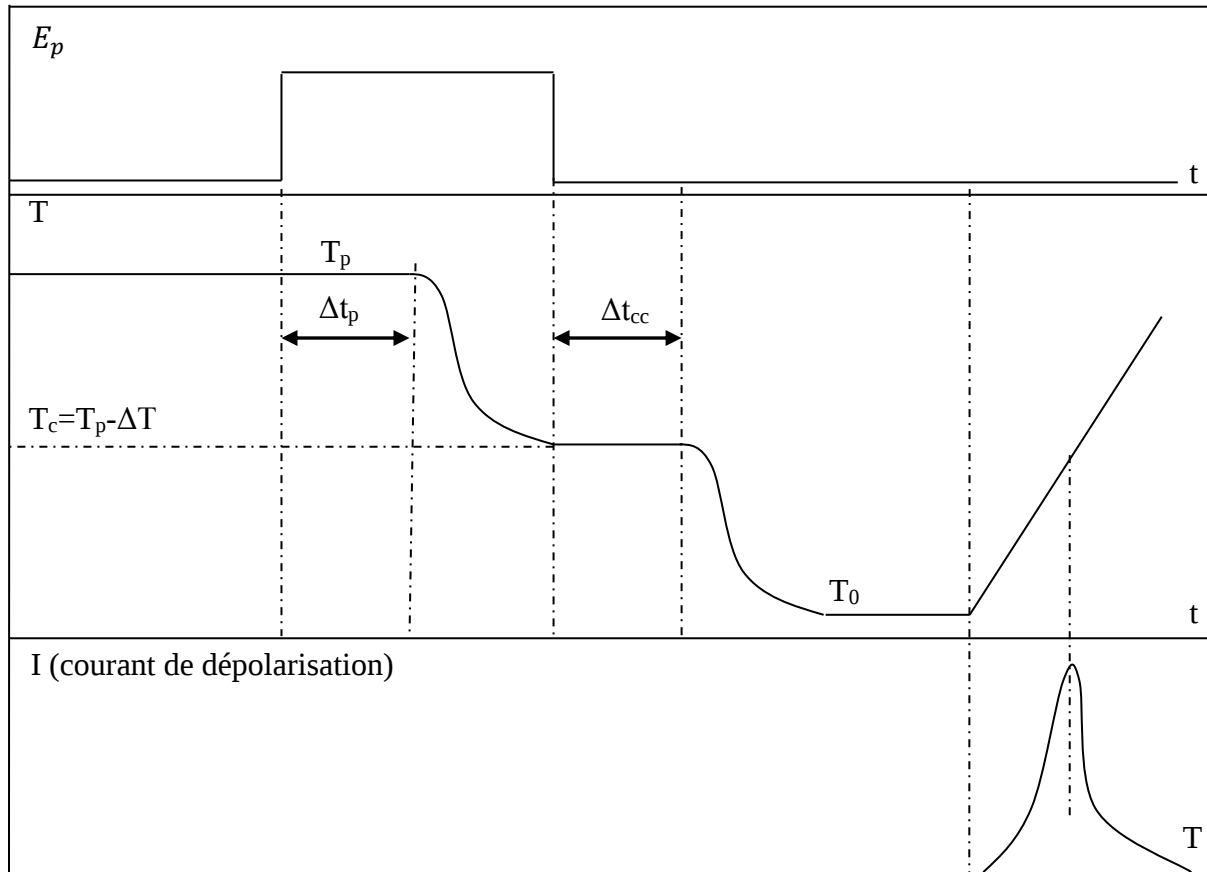


Figure II.2 Principe de la technique des polarisations fractionnées.

Cette méthode consiste à polariser l'échantillon à une température T_p pendant deux minutes. Ainsi, tous les dipôles qui s'orientent en direction du champ électrique auront un temps de relaxation $\tau(T)$ inférieur à $\tau(T_p)$. On refroidit ensuite l'échantillon sous champ électrique jusqu'à la température $T_c = T_p - \Delta T$ où ΔT est appelée fenêtre de polarisation, elle est de l'ordre de 5°C en général.

Le champ électrique est ensuite supprimé et l'échantillon est court-circuité à cette température T_c pendant deux minutes, afin de permettre aux dipôles dont le temps de relaxation $\tau(T)$ est inférieur à $\tau(T_c)$ de revenir à l'équilibre. Ainsi seuls les dipôles ayant un temps de relaxation

$\tau(T)$ compris entre $\tau(T_p)$ et $\tau(T_c)$ seront affectés par le champ électrique E_p . Par la suite, on refroidit le système jusqu'à une température T_0 suffisamment basse pour pouvoir geler les dipôles affectés. Une remontée contrôlée de la température permet alors d'enregistrer le spectre élémentaire du courant relatif à cette fenêtre de polarisation. En déplaçant ainsi la température T_p dans la plage de températures à explorer, on arrive à décomposer le spectre complexe en une série de spectres élémentaires à temps de relaxation unique.

2-3 Approche théorique de la méthode des courants thermostimulés

Les variations, au cours de la remontée en température, de la polarisation se traduisent dans le circuit extérieur par l'apparition d'un courant électrique opposé au courant de polarisation et dont la densité $J(t)$ s'exprime par :

$$J(t) = -\frac{dP}{dt} \quad (\text{II-1})$$

D'autre part, l'évolution de la polarisation $P(t)$ au cours du temps est régie par l'équation différentielle :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(t)} = \varepsilon_0 \chi(T) \frac{E(t)}{\tau(T)} \quad (\text{II-2})$$

Où :

$\chi(T)$: est la susceptibilité électrique.

Le champ électrique dans l'échantillon est nul lorsque les électrodes sont court-circuitées, l'équation (II-2) se réduit alors à :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(t)} = 0 \quad (\text{II-3})$$

Soit :

$$\frac{dP(t)}{P(t)} = -\frac{1}{\tau(T)} dt \quad (\text{II-4})$$

Si l'on prend pour origine des temps l'instant où l'on court-circuite l'échantillon, on a :

$$\text{à } t=0s : \quad T=T_0 \quad \text{et} \quad P=P_0 \quad (\text{II-5})$$

La remontée en température est linéaire de telle sorte que :

$$T = T_0 + bt \quad (\text{II-6})$$

b étant la vitesse de remontée en température.

L'intégration de l'équation (II-4) permet alors d'obtenir l'expression:

$$P(T) = P_0 \exp \left[-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \left(\frac{1}{\tau(T')} \right) dT' \right] \quad (\text{II-7})$$

Si le temps de relaxation varie en fonction de la température suivant une loi d'*Arrhénius* de type:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{II-8})$$

Où :

ΔH : Enthalpie d'activation.

τ_0 : Un facteur préexponentiel.

k_B : est la constante de *Boltzmann*.

L'équation (II-7) devient :

$$P(T) = P_0 \exp\left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T'}\right) dT'\right] \quad (\text{II-9})$$

Le courant de dépolarisation évolue alors en fonction de la température selon l'expression :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T}\right) \exp\left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T'}\right) dT'\right] \quad (\text{II-10})$$

Il apparaît alors sous la forme d'une courbe asymétrique dont le maximum se situe à la température :

$$T_M = \sqrt{\frac{\Delta H \cdot b \cdot \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right)}{k_B}} \quad (\text{II-11})$$

L'aire sous cette courbe représente alors la polarisation à saturation P_0 .

2.4-Dépendance en température du temps de relaxation

Le temps de relaxation τ présente diverses expressions suivant que l'on se situe en dessous ou au dessus de la température de transition vitreuse T_g .

2.4.1-Temps de relaxation en dessous de T_g

2.4.1.1-Théorie des barrières

Basée sur le modèle à deux sites séparés par une barrière d'énergie, cette théorie permet d'aboutir à une expression du temps de relaxation du type :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{II-12})$$

L'analogie de cette expression avec celle proposée par *Arrhenius*, lors de l'étude de l'influence de la température sur la vitesse des réactions chimiques, permet de désigner dans ce cas, le temps de relaxation par « τ de type *Arrhenius* ». Un tracé semi-logarithmique $\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet d'obtenir une droite dont la pente représente l'enthalpie d'activation ΔH .

2.4.1.2- Théorie d'Eyring

Eyring [Eyring, 1936], à partir d'une théorie axée sur les processus d'activation chimique, a obtenu l'expression :

$$\tau(T) = \frac{h}{k_B T} \exp\left(\frac{-\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{II-13})$$

Où h est la constante de *Planck*, ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie apparentes d'activation.

2-4.1.3 Théorie de *Hoffman-Williams et Passaglia*- Phénomène de compensation

Hoffman-Williams et Passaglia [Hoffman et al, 1966], à partir de travaux sur les n-paraffines par relaxation mécanique, ont proposé un modèle qui permet de trouver l'expression suivante du temps de relaxation :

$$\tau(T) = \tau_c \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right) \quad (\text{II-14})$$

τ_c et T_c sont respectivement le temps de compensation et la température de compensation. τ_c est donné par l'expression :

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T_c}\right) \quad (\text{II-15})$$

A la température T_c , tous les temps de relaxation deviennent égaux à τ_c .

Sur un diagramme d'*Arrhenius* ($\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$), le faisceau de droites obtenu converge en un point de coordonnées (τ_c, T_c) . On dit alors, que l'on est en présence d'un phénomène de compensation.

A l'échelle moléculaire, l'apparition d'un pareil phénomène est synonyme de l'existence d'un ordre dans la phase amorphe du matériau.

2-4.2 Temps de relaxation au dessus de T_g

Au dessus de T_g , l'approche est faite sur la base du modèle de *Williams, Landel et Ferry* (WLF) [Lacabanne, 1974]. Dans ce domaine de températures, la hauteur des barrières d'énergie devient une fonction de la température et la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température n'est plus linéaire. Le modèle d'*Arrhenius* n'est plus valable.

Williams, Landel et Ferry ont proposé alors une expression du temps de relaxation sous la forme :

$$\tau(T) = \tau_g \exp\left(\frac{-C_1^g(T - T_g)}{C_2^g + (T - T_g)}\right) \quad (\text{II-16})$$

Où τ_g est un facteur préexponentiel et C_1^g et C_2^g sont des constantes empiriques.

Cette dernière relation peut être mise sous la forme :

$$\tau(T) = \tau_{0v} \exp\left(\frac{1}{\alpha_f(T - T_\infty)}\right) \quad (\text{II-17})$$

appelée équation de *Vögel*.

τ_{0v} est le temps de relaxation caractéristique de *Vögel* et T_∞ une température au dessus de laquelle il y a une redistribution du volume libre. α_f représente le coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre.

2-5 Exploitation des spectres de CTS

L'exploitation d'un pic élémentaire de CTS permet d'aboutir au temps de relaxation τ et à l'enthalpie d'activation ΔH et ce, à partir de plusieurs méthodes. Nous allons citer dans ce qui suit, celles qui sont le plus couramment utilisées.

2-5.1 Méthode de la pente initiale (MPI)

Elle est basée sur le fait qu'aux basses températures, le facteur $\exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T}\right)$ prédomine dans l'équation (II-10) (l'autre terme pouvant être gardé constant) de telle sorte que l'on puisse écrire $J(T)$ sous la forme :

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{II-18})$$

Avec :

$$A = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T'}\right) dT'\right] \quad (\text{II-19})$$

Ceci permet d'écrire :

$$\ln J(T) = \ln A - \frac{\Delta H}{k_B T} = C - \frac{\Delta H}{k_B T} \quad (\text{II-20})$$

La courbe représentative de la fonction $\ln J(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est alors une droite de pente $\left(\frac{-\Delta H}{k_B}\right)$ de laquelle on déduit l'enthalpie d'activation ΔH .

2-5.2 Méthode d'intégration partielle (MIP)

Cette méthode a été proposée par *Bucci, Fieschi* et *Guidi* [Bucci et al, 1966], elle est la plus utilisée pour l'exploitation des résultats car elle a l'avantage de ne pas nécessiter une remontée linéaire en température.

Des relations (II-1) et (II-3) on déduit le temps de relaxation par l'équation:

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{J(T)} \quad (\text{II-21})$$

La polarisation étant donnée par :

$$P = \frac{1}{b} \int_T^\infty J(T') dT' \quad (\text{II-22})$$

On obtient alors :

$$\tau(T) = \frac{\int_T^\infty J(T') dT'}{bJ(T)} \quad (\text{II-23})$$

L'intégrale au numérateur est donnée par la mesure de l'aire sous le pic de thermocourants (figure II-3). Si l'on suppose d'un autre côté que le temps de relaxation suit une loi

d'*Arrhénius* (II-8), la fonction $\ln \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sera représentée par une droite de pente $\left(\frac{\Delta H}{k_B}\right)$

de laquelle on tire ΔH , l'ordonnée à l'origine, donne le facteur préexponentiel τ_0 .

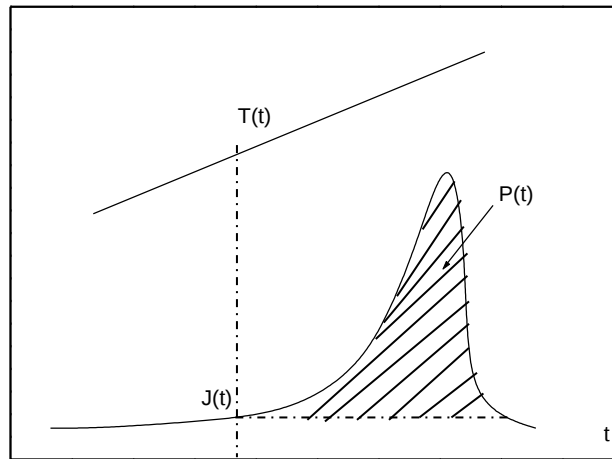


Figure II.3 Exploitation d'un pic élémentaire de CTS par la méthode d'intégration partielle.

2-5.3 Méthode des demi-hauteurs

Cette méthode a été proposée par *Grossweiner* [Iacabanne, 1974]. Elle permet d'obtenir rapidement une valeur approximative de l'enthalpie d'activation si l'on connaît avec précision la température T_M du maximum et les températures T_1 et T_2 à la mi-hauteur du pic (figure II-4). Cette méthode reste cependant peu précise. La relation empirique proposée par cet auteur donne:

$$\Delta H = 1.51 k_B \left(\frac{T_1 T_m}{T_m - T_1} \right) \quad \text{Pour: } \Delta H \gg k_B T \quad (\text{II-24})$$

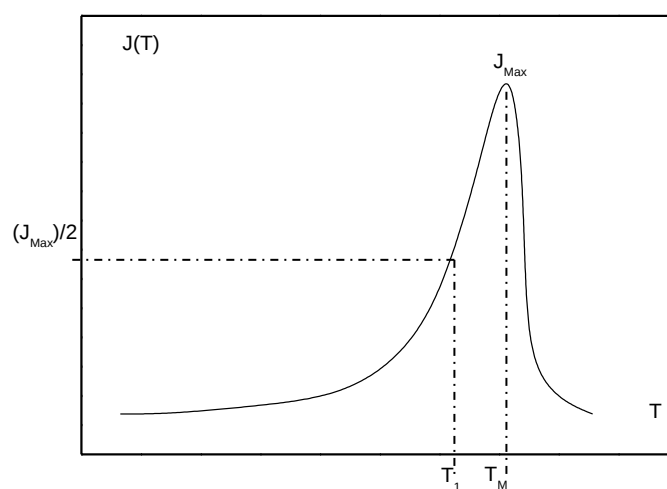


Figure II.4 Méthode des demi-hauteurs.

3- Bancs de mesures et matériau

Depuis plusieurs années, le polyéthylène téréphtalate (PET) s'est imposé sur le marché de l'emballage. En même temps, un effort très important a été consenti dans le domaine scientifique afin d'étudier ce polymère. Dans ce contexte, notre travail a consisté en l'étude de l'influence de la température sur le comportement et la morphologie d'un film transparent de PET commercialisé par « Dupont Teijin Films ». Il se présente sous forme de films minces d'une épaisseur moyenne de 50 μm .

Ce matériau est un thermoplastique linéaire, il appartient à la famille des polyesters aromatiques. Il présente une instabilité plastique à des températures proches de celle de la température de transition vitreuse ($T_g=79^\circ\text{C}$). Il présente aussi une transition α aux alentours de 82°C et une transition ρ à des températures élevées ($T=120^\circ\text{C}$). Le PET cristallise à partir de 115°C et sa fusion est obtenue à des températures comprises entre $T_m=255^\circ\text{C}$ et $T_m=265^\circ\text{C}$.

Comme tout polymère, le PET est une macromolécule constituée de petits monomères qui sont les motifs de répétition formés d'un noyau phényle, responsable de la rigidité de la chaîne macromoléculaire, associé de chaque côté à un radical carboxyle ($-\text{COO}-$). Ce dernier est relié à son tour à un radical éthyle (CH_2-CH_2) responsable de la flexibilité de cette même chaîne (figure III-5).

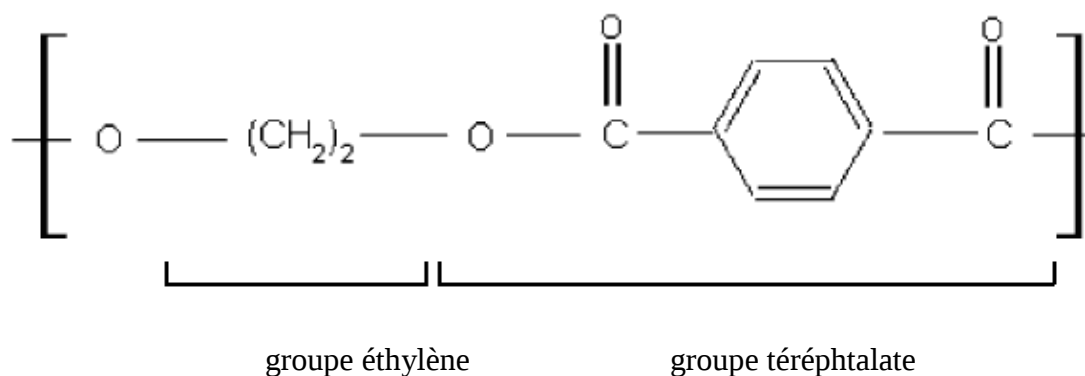


Figure II.5 Unité de répétition du PET.

Les principales caractéristiques physiques du PET sont rassemblées dans le tableau II-1 [Amalou, 2006].

Tableau II.1 Quelques grandeurs caractéristiques du PET.

Permittivité relative ($f < 10^6$ Hz)	$3 < \epsilon_r < 3.2$
Chaleur spécifique volumique	$1.74 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$
Contrainte au seuil d'écoulement	80Mpa
Température de transition vitreuse	75-80°C
Température de fusion	256°C
Indice de réfraction	1.64
Masse volumique	$1.30\text{-}1.45 \text{ g/cm}^3$
Résistivité électrique	$10^8 \Omega \cdot \text{cm}$
Module de traction	2000 Mpa
Module de Young	$3.40 \cdot 10^9 \text{ Pa}$
Absorption d'eau 24h	< 0.5%
Tension de claquage	180kV/cm

4-Cristallisation et transitions thermiques du PET

Les transitions thermiques telles que la fusion et la cristallisation font l'objet de plusieurs recherches récentes [Canadas et al, 2000] [Cagiao et al, 1993].

Le PET a une température de fusion (T_m) élevée comprise entre 255 et 265°C à cause de la présence du noyau benzénique qui est responsable de la rigidité du polymère. Un recuit caoutchoutique peut le rendre assez cristallin. La température de transition vitreuse T_g varie entre 75 et 82°C.

Durant l'analyse thermique du PET, plusieurs phénomènes intéressants vont apparaître comme toutes les transitions de phases qui existent et qui sont attribuées à la réorganisation morphologique et structurale. Parmi ces phénomènes, on note la cristallisation du PET qui peut être induite par refroidissement à partir de l'état fondu de même que par chauffage (cristallisation à froid) ou par étirement à partir de l'état vitreux.

En effet, selon le traitement thermique qu'il subit, ce polymère peut être obtenu dans un état totalement amorphe (refroidissement rapide à partir de l'état fondu) comme il peut se présenter dans un état semi-cristallin et atteindre des taux de cristallinité assez élevés [Canetti et Bertini, 2007].

5-Dispositif expérimental de mesures par CTS

Le banc de mesures par CTS est un dispositif expérimental utilisé essentiellement pour détecter les différentes relaxations et transitions qui existent dans les polymères.

Il nous a permis de mettre en évidence le mode de relaxation α qui existe dans le PET après avoir fait subir à l'échantillon des recuits caoutchoutiques pendant des durées différentes. Ce dispositif comprend trois parties :

- La cellule de mesure.
- Le groupe de pompage.
- Le système de mesure et d'enregistrement.

5-1.1 Cellule de mesure

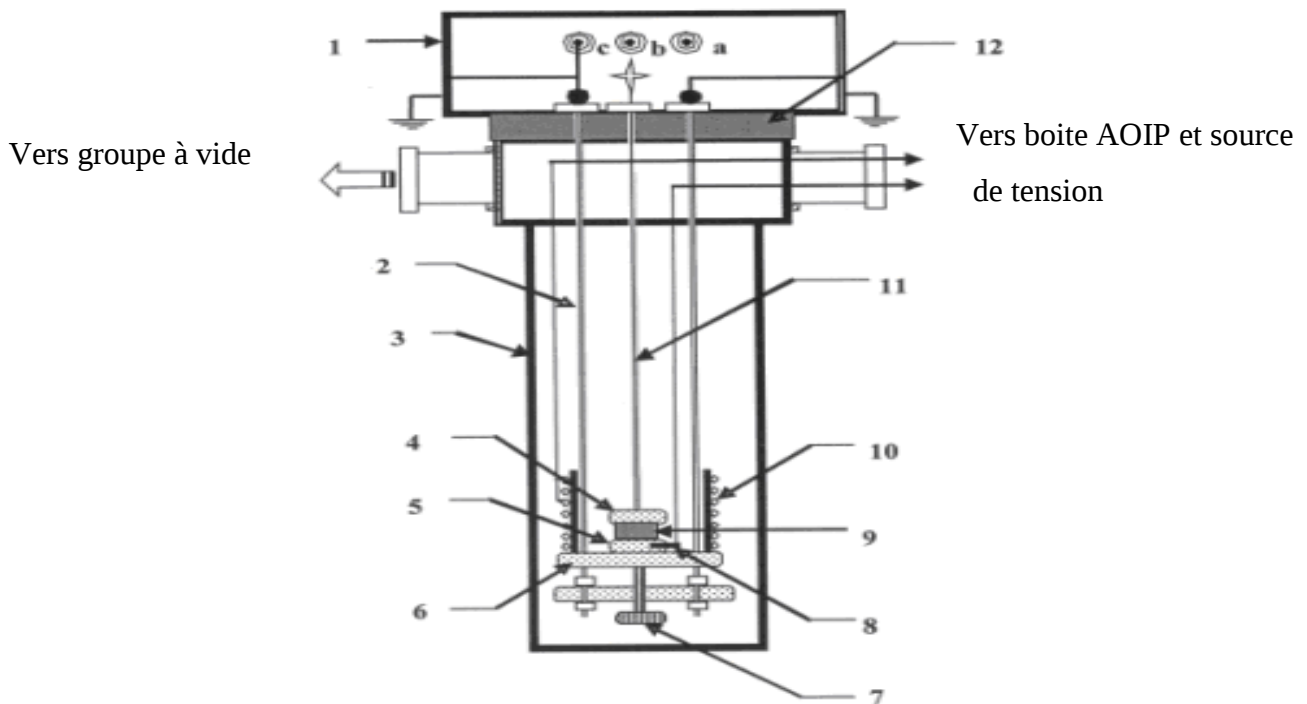
La cellule de mesure (figure II-6) est un cylindre creux, en acier inoxydable. Elle présente trois passages : le premier contient deux vannes, dont l'une est destinée à faire le vide et l'autre sert à injecter le gaz sec (Azote). Le deuxième passage sert à alimenter le système de chauffage par l'intermédiaire d'une source de tension alternative (48V) qui permet d'avoir des remontées contrôlées en température. Quand au troisième passage, il sert à relier la cellule au système de mesure et d'acquisition.

L'échantillon à étudier est placé entre deux plaques circulaires identiques de diamètre 14mm, horizontales et qui constituent les électrodes d'un condensateur plan. Le contact échantillon – électrodes est assuré par une vis qui se serre avec une pression constante durant toutes les manipulations. Ce système est maintenu en place grâce à des tiges rigides qui servent aussi d'amenées de courant électrique. L'isolation de ces tiges est assurée au moyen de téflon qui a aussi pour effet de supprimer les dépolarisations parasites [Benrekaa, 2005].

Une sonde en platine de type Pt100 est insérée dans l'électrode de masse, à travers un trou qui la met en position proche de l'échantillon. Son rôle est de mesurer la température de l'échantillon avec une grande précision. Quant à l'électrode de mesure, elle peut être connectée à trois positions qui sont :

- (a) Position qui permet la polarisation de l'échantillon par un champ électrique.
- (b) Position qui permet de mesurer le courant de dépolarisation à travers un électromètre sensible.
- (c) Position qui permet de court-circuiter l'échantillon.

La variation de la température de l'échantillon est assurée au moyen d'une résistance chauffante « thermocoax » de $30\ \Omega$, enroulée en spirale sur un cylindre métallique qui entoure le système électrodes-échantillon. Elle permet d'obtenir un flux uniforme de chaleur autour de l'échantillon. Le refroidissement de l'échantillon est obtenu en plongeant la cellule dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide.



1. Blindage électrostatique (cage de Faraday)
2. Tige en acier reliée à la masse
3. Enceinte de mesure
4. Electrode de mesure
5. Electrode de masse
6. Support mobile
7. Vis de serrage
8. Sonde de température (Pt100)
9. Echantillon
10. Thermocoax
11. Tige rigide de mesure
12. Téflon

Figure II.6 Coupe longitudinale de la cellule de mesure.

5-1.2 Le groupe de pompage

Le groupe de pompage (figure II-7) est relié à la cellule de mesure à travers l'un des passages qu'elle contient par le biais d'un tuyau métallique flexible (tombac) afin d'éviter les transmissions de vibrations mécaniques. Ce groupe permet de faire un dégazage et d'éliminer toute trace de vapeur d'eau et d'impuretés qui peuvent fausser les mesures. Il est constitué d'une pompe primaire à palettes de type Alcatel couplée à une pompe secondaire à diffusion d'huile qui permettent d'obtenir un vide assez poussé de l'ordre de 10^{-5} mbar. Le corps de cette dernière est refroidi à l'aide d'une circulation d'eau afin d'éviter toute remontée d'huile vers la cellule. Pour effectuer toutes les opérations de pompage, nous disposons d'un ensemble de vannes. La mesure de la pression à l'intérieur de la cellule de mesure se fait avec des manomètres à sortie analogique.

5-1.3 Le système de mesure et d'enregistrement

Les différentes opérations de polarisation, dépolarisation et enregistrement sont effectuées au moyen des appareils suivants :

Une source de tension HEWLETT PACKARD de type HP 712C, couvrant la gamme (0-600V) servant à polariser les échantillons à étudier.

Un électromètre KEITHLEY 610C de sensibilité limite 10^{-14} A qui enregistre le courant de dépolarisation.

Une sonde (Pt 100) branchée sur un thermomètre digital (TN2AS) qui permet de lire la température et possède une sortie analogique pour assurer l'enregistrement.

Une table traçante, de type SEFRAM, à laquelle sont reliées les sorties analogiques du thermomètre digital et de l'électromètre afin d'enregistrer le courant de dépolarisation en fonction de la température.

Le système de mesure et tous les branchements électriques sont représentés sur la figure II-8.

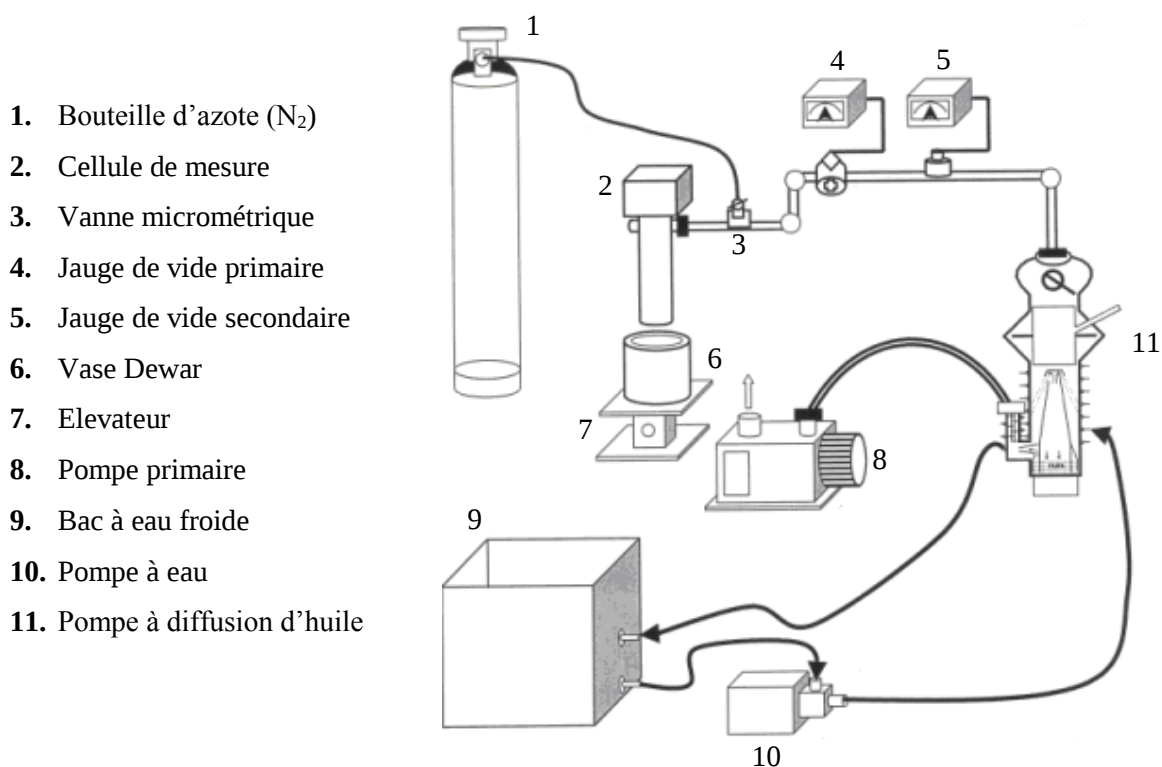


Figure II.7 Groupe de pompage.

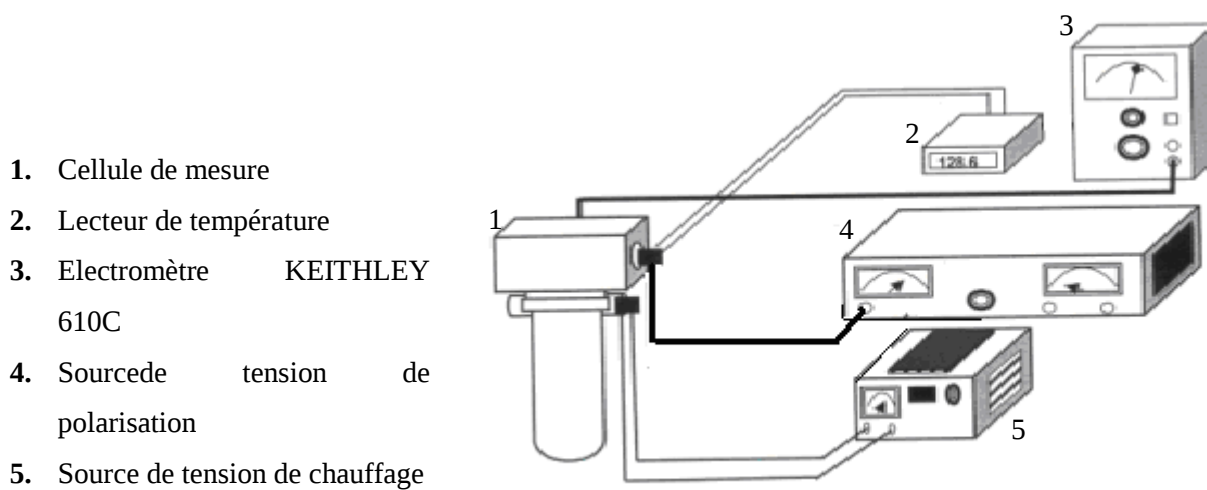


Figure II.8 Système de mesure et d'enregistrement.

Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Interprétation

1- Introduction

L'étude des polymères par la méthode des courants thermiquement simulés (CTS) permet de faire apparaître toutes les relaxations qui existent au sein de l'échantillon à étudier. Ainsi, dans le cas du polyéthylène téréphtalate (PET), le spectre CTS fait apparaître, au dessus de la température ambiante, deux principales manifestations [Hodge et Berens, 1982], et [Benrekaa et al 2004] : la première se manifeste sous la forme d'un pic de grande intensité au voisinage de la température de transition vitreuse (80°C) et la deuxième à des températures plus élevées aux environs de 120°C.

A basses températures apparaît un pic très large qui s'étend sur un large domaine (-150°C, -20°C), de très faible amplitude et dont le maximum se situe à -60 °C.

Le but du travail expérimental que nous avons effectué par CTS a été d'étudier l'influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation α situé au voisinage de la température de transition vitreuse T_g du PET. L'exploitation des différents spectres obtenus nous a permis de déterminer le taux de phase cristalline χ_c et de suivre son évolution en fonction de la durée Δt_r du recuit. Le calcul du taux de phase amorphe mobile (χ_{am}) nous a permis de traiter le comportement du matériau sur la base du modèle triphasique.

2- Caractérisation de l'échantillon

L'échantillon à étudier, qui se présente sous la forme d'un disque mince de diamètre égal à 13mm, est placé entre les deux électrodes. Un serrage de ces dernières permet d'assurer un bon contact et d'éliminer toute lame d'air pouvant fausser les mesures. Par la suite et grâce au système de pompage, un vide poussé est effectué permettant ainsi d'avoir un bon dégazage au sein de la cellule de mesure. De l'azote gazeux est ensuite injecté sous une pression de 500 torrs. Une fois toutes ces opérations réalisées, un cycle de CTS est effectué.

L'étude du PET amorphe s'est faite en trois étapes : la première a consisté à mettre en évidence les différentes relaxations qui peuvent exister dans ce polymère dans une gamme de températures qui s'étend de 0 à 140°C. Nous nous sommes intéressés en second lieu à la structure fine du mode de relaxation principal (mode α). Enfin, une étude de l'effet du recuit caoutchoutique sur ce mode pour différentes durées de recuit a été réalisée.

2-1 Spectre global

Le spectre global représenté sur la Figure III-1 est obtenu après polarisation de l'échantillon pendant deux minutes à la température $T_p=125^\circ\text{C}$ sous un champ électrique $E_p=16.10^5 \text{ V/m}$. Une fois la durée de polarisation écoulée, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température $T_0=0^\circ\text{C}$ avec une vitesse de refroidissement $c=-10^\circ\text{C/mn}$. A cette température, le champ électrique est supprimé et l'échantillon est court-circuité, pendant une durée $\Delta t_{cc} = 2 \text{ mn}$, afin d'éliminer les courants résiduels. Une remontée de la température à la vitesse $b=7^\circ\text{C/mn}$ permet alors l'enregistrement du spectre complexe. Ce dernier fait apparaître un pic à $T_{M1}=79^\circ\text{C}$ suivi d'un deuxième à la température $T_{M2}=126^\circ\text{C}$.

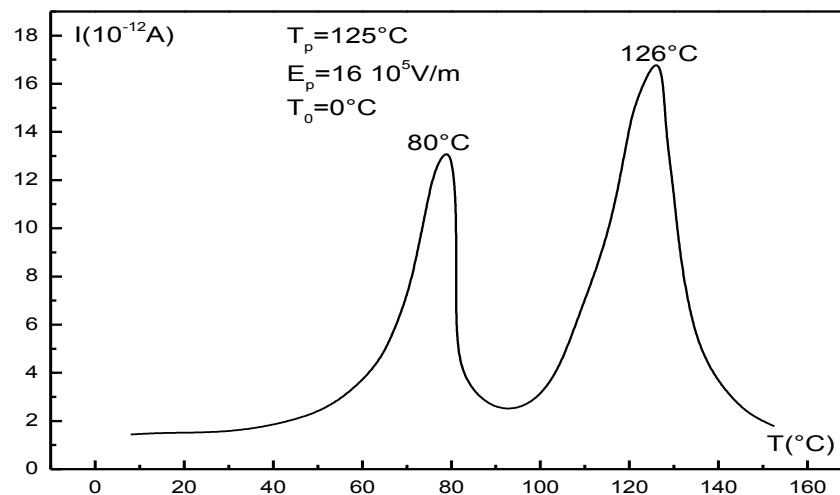


Figure III.1 Spectre global de CTS du PET de référence.

2-2 Pic principal à moyenne température (pic α)

Il est obtenu en effectuant le même cycle CTS décrit précédemment à la seule différence que cette fois-ci, la gamme de températures est comprise entre 0°C et 100°C ($T_p=100^\circ\text{C}$, $T_{cc}=0^\circ\text{C}$). De ce fait, on élimine le mode observé à haute température sur la Figure III-1. On observe alors la présence d'un seul mode de relaxation. Il se présente sous la forme d'un pic intense, asymétrique, dont la position du maximum en courant se situe à $T_{\max}=82^\circ\text{C}$, coïncidant ainsi avec le maximum observé sur le spectre global de la Figure III-1. Ce mode de relaxation, au vu de son importante intensité en courant, sera appelé par la suite pic principal (Figure III-2) et correspond au mode de relaxation α .

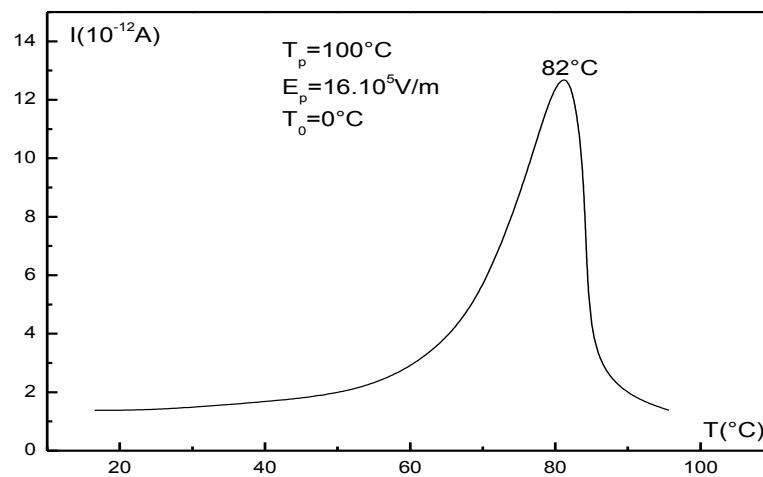


Figure III.2 Pic principal de CTS du PET de référence.

Ce mode est associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse, détectée dans tous les polymères amorphes [Boyer et al 1977]. Cette transition est attribuée à des mouvements coopératifs mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de la chaîne principale (une cinquantaine d'atomes de carbone).

2-3 Structure fine du pic principal

La résolution du pic principal de la Figure III-2 en spectres élémentaires a été effectuée en utilisant la technique des polarisations fractionnées décrite en chapitre II. Afin, d'obtenir des spectres à temps de relaxation unique, une fenêtre de polarisation de l'ordre de $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$ a été adoptée (Figure III-3).

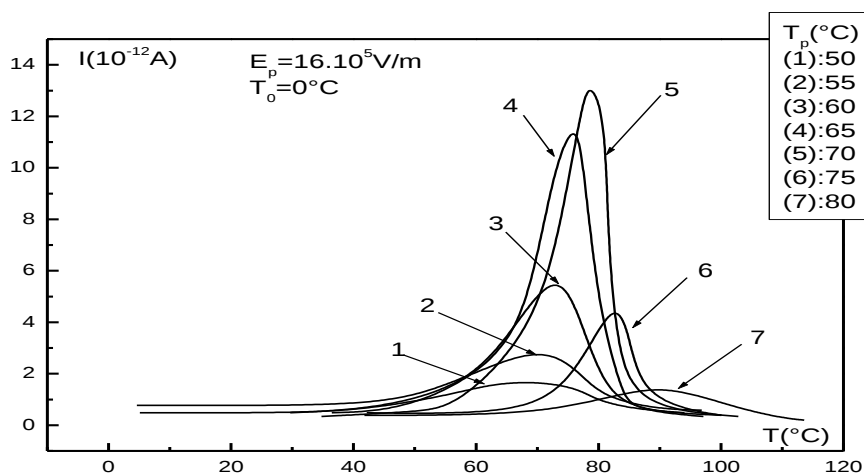


Figure III.3 Spectres élémentaires de CTS du PET de référence.

On constate sur cette dernière figure, l'apparition d'une distribution de spectres autour de 80°C et dont l'enveloppe reproduit fidèlement la forme du pic principal de la Figure III-2. L'exploitation de ces pics a permis de tracer le diagramme d'Arrhenius de la Figure III-4. On constate sur ce dernier que les processus qui se manifestent à des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g sont bien représentés par des droites.

Ceci permet de conclure qu'en dessous de la température de transition vitreuse, le temps de relaxation obéit à une loi d'Arrhenius. L'ensemble des droites converge vers un même point de coordonnées: $\tau_c=12.45$ (s) et $T_c=85.52$ °C. Cette convergence est caractéristique de l'existence d'un phénomène de compensation. Les paramètres τ_c et T_c seront appelés respectivement temps de compensation et température de compensation.

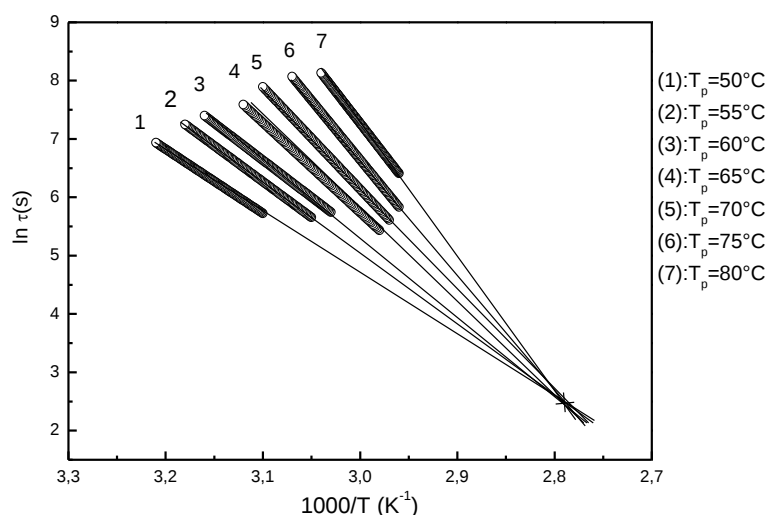


Figure III-4: Diagramme d'Arrhenius du PET amorphe relatif au mode de relaxation principal.

Le tableau III-1 rassemble l'ensemble des paramètres caractéristiques de chaque spectre élémentaire. Ces derniers ont été déterminés par la méthode d'intégration partielle des pics (MIP) que nous avons détaillée au chapitre II. Cette méthode est la plus précise et la plus mentionnée dans la littérature.

Tableau III.1 Paramètres associés aux spectres élémentaires du pic principal α obtenus par la méthode d'intégration partielle (MIP).

T_p (°C)	T_{max} (°C)	P_0 (10^{-5} C/m ²)	ΔH (ev)	ΔS (10^{-3} ev/K)	I_{max} (10^{-12} A)	τ_0 (s)
50	68.06	1.92	0.94	0.2	4.72	$4.72 \cdot 10^{-13}$
55	70.24	2.05	1.05	0.75	5.61	$1.59 \cdot 10^{-14}$
60	73.06	2.14	1.09	1.08	8.04	$5.86 \cdot 10^{-15}$
65	75.94	2.49	1.32	1.22	12.22	$2.65 \cdot 10^{-18}$
70	78.76	2.80	1.51	1.57	13.13	$6.26 \cdot 10^{-21}$
75	82.67	2.71	1.75	2.33	6.98	$2.46 \cdot 10^{-24}$
80	90.88	1.71	1.85	3.62	4.6	$1.26 \cdot 10^{-25}$

3- Etude de l'effet du recuit caoutchoutique par CTS

3-1 Influence du recuit caoutchoutique sur le mode de relaxation principal

Dans le cadre de notre travail, nous avons effectué des recuits isothermes sur des échantillons de PET initialement amorphes. La stabilisation de ces derniers à la même température $T_r=100^\circ\text{C}$ et à différentes durées de recuits Δt_r a donné lieu à une série d'échantillons recuits que nous avons désignés comme suit : le premier échantillon recuit à $\Delta t_r = 5 \text{ mn}$ est désigné par PET₅, le deuxième appelé PET₁₀ est recuit pendant une durée $\Delta t_r = 10 \text{ mn}$ un autre recuit pendant une durée $\Delta t_r = 1 \text{ h} 30$ appelé PET_{1h30}, et ainsi de suite, jusqu'au PET_{4h}, recuit pendant une durée $\Delta t_r = 4 \text{ h}$. Chaque échantillon portera pour désignation sa durée de recuit. Une fois que cette dernière est écoulée, on refroidit lentement le matériau afin de permettre à ce dernier de se stabiliser. L'échantillon est ensuite porté à une température $T_p=100^\circ\text{C}$ où l'on appliquera un cycle de CTS classique. En maintenant les mêmes conditions de polarisation pour chaque recuit ($E_p=16 \cdot 10^5 \text{ V/m}$, $\Delta t_{cc} = \Delta t_p = 2 \text{ mn}$, $T_r=100^\circ\text{C}$, vitesse de remontée en température de 7°C/mn , $T_{cc}=0^\circ\text{C}$), nous avons enregistré les différents spectres de CTS relatifs à chaque Δt_r dont une sélection est reproduite sur les figures III-5 à III-10.

L'effet du recuit sur le mode α apparaît de manière significative à partir d'une durée de recuit $\Delta t_r = 1 \text{ h} 30$ (Figure III-5). On remarque ainsi, l'apparition d'un deuxième pic de faible intensité à des températures supérieures à celle du mode principal α . Par la suite et pour des

durées de recuit Δt_r plus élevées, ce mode se divisera en deux modes notés α_1 et α_2 et d'intensités en courant désignées par I_{M1} et I_{M2} . Le premier est attribué à la manifestation de la phase amorphe mobile que nous désignerons par « vraie phase amorphe » et le deuxième est associé à une phase amorphe intercrystalline ou phase amorphe rigide. Cette dernière évolue en intensité au détriment de la première phase au fil des différents recuits. Ceci apparaît clairement sur les spectres des figures III-6 à III-9. Nous notons sur ces dernières que la plus importante évolution de l'intensité en courant du mode α_2 est obtenue pour des durées de recuit allant de 20mn à 1h 30. Nous remarquons enfin qu'au delà de $\Delta t_r = 1h30$ le mode α_2 se manifeste sous forme d'épaulement (figures III-5 et III-6).

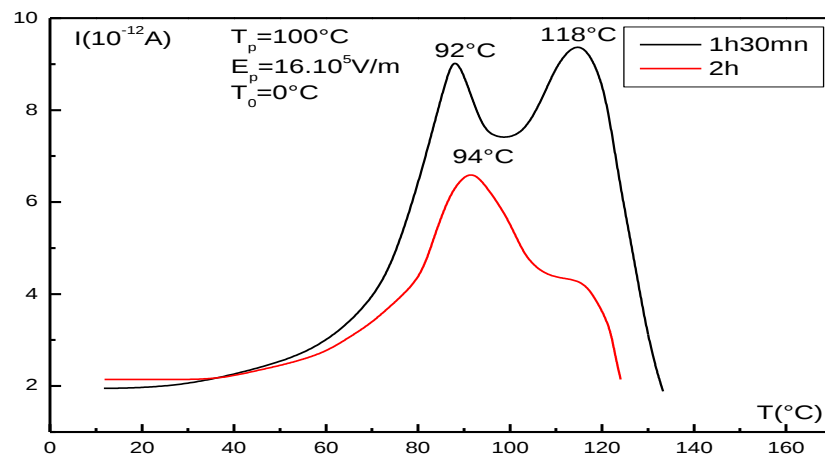


Figure III.5 Influence du recuit caoutchoutique sur le mode principal α du PET pour des durées de recuit $\Delta t_r = 1h30mn$ et 2h.

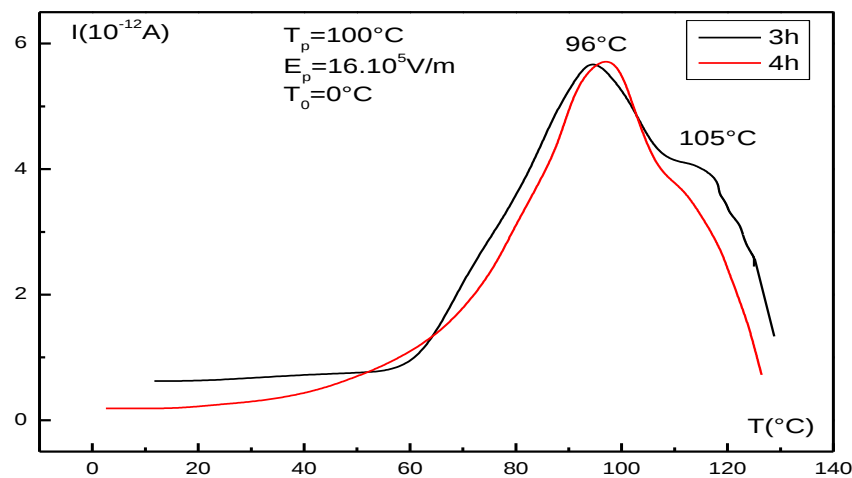


Figure III.6 Influence du recuit caoutchoutique sur le mode principal α du PET pour des durées de recuit $\Delta t_r = 3h$ et 4h.

La décomposition du spectre complexe en spectres élémentaires, pour chaque recuit, par la méthode des polarisations fractionnées est reproduite sur les figures III-7 à III-10. On note sur ces figures qu'au fur et à mesure que la durée des recuits augmente, l'intensité en courant de chaque série de pics élémentaires diminue avec une translation vers les hautes températures.

On note que pour des durées de recuit comprises entre $\Delta t_r=45\text{mn}$ et $\Delta t_r=1\text{h}30\text{mn}$, les pics élémentaires sont distribués sur une large gamme de températures (figure III-7). Ceci est dû au fait de l'existence des deux modes de relaxation α_1 et α_2 . Par la suite, et pour des durées de recuit Δt_r comprises entre 2h et 4h on observe un resserrement de la distribution des spectres élémentaires du fait du passage du mode α_2 d'un pic résolu vers un épaulement

(figures III-8

à

III-10).

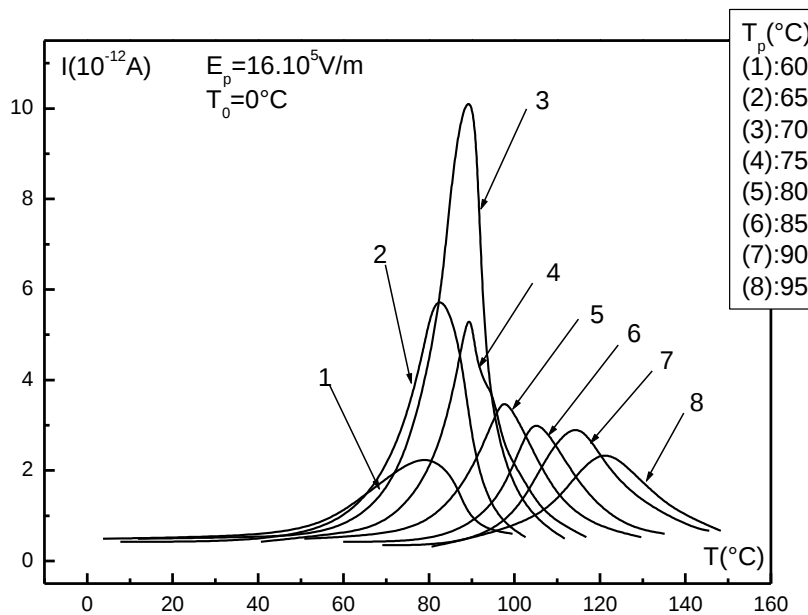


Figure III.7 Spectres élémentaires de CTS du PET1h30.

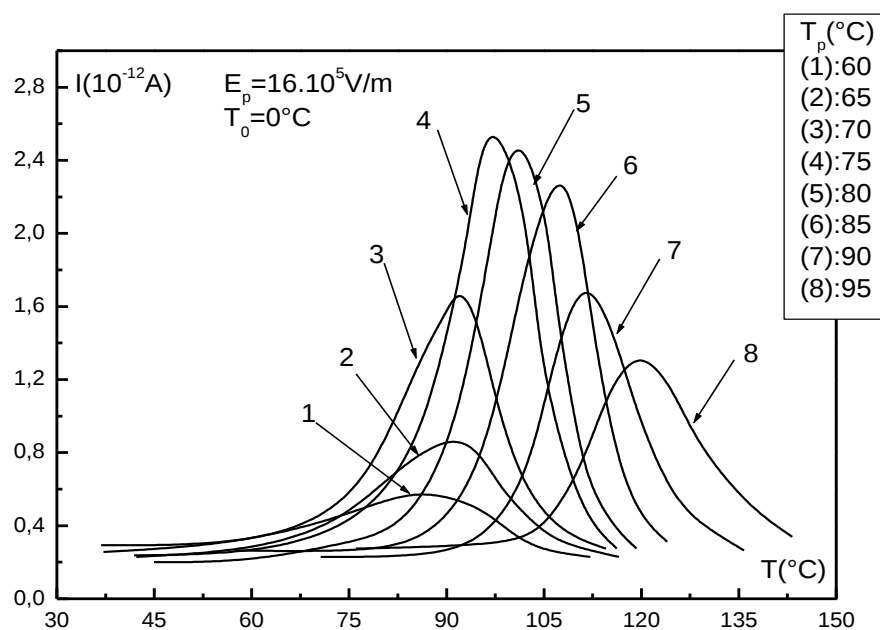


Figure III.8 Spectres élémentaires de CTS du PET_{2h}.

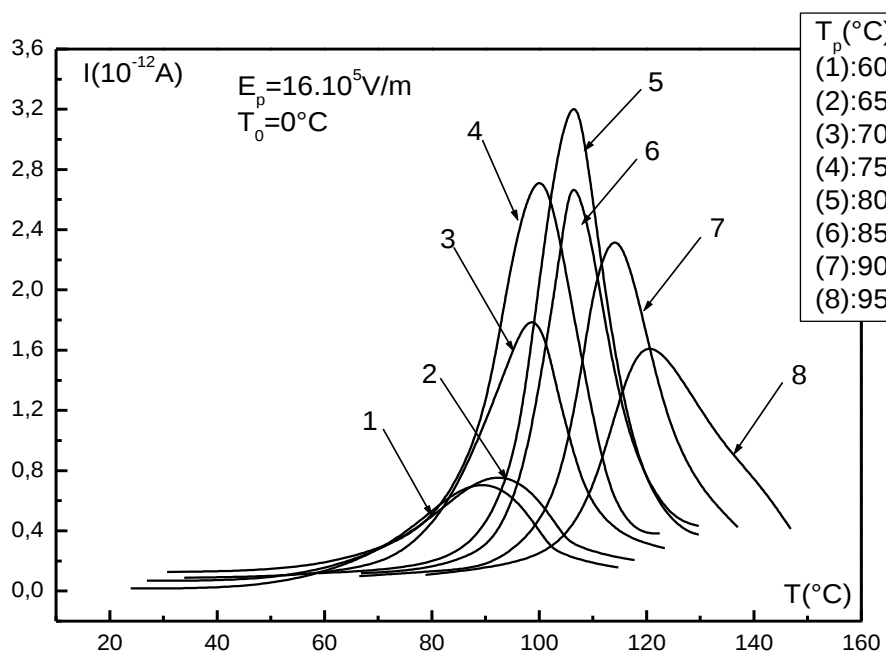


Figure III.9 Spectres élémentaires de CTS du PET_{3h}.

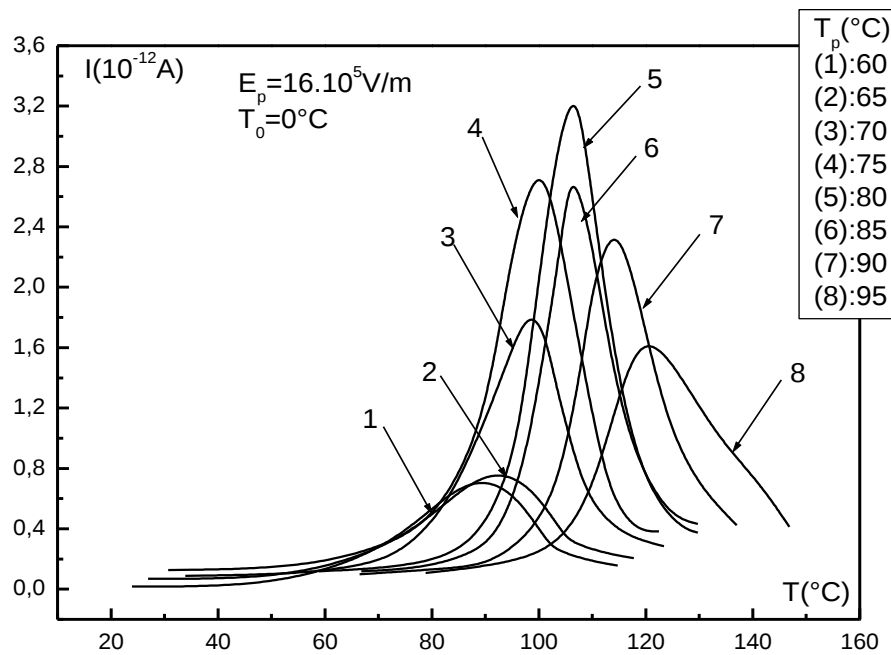


Figure III.10 Spectres élémentaires de CTS du PET_{4h}.

L'exploitation des spectres élémentaires précédents par la méthode d'intégration partielle des pics (MIP), nous a permis de tracer les diagrammes d'Arrhénius correspondants. Ces derniers sont reproduits sur les figures III-11 à III-14. Il est intéressant de remarquer sur celles-ci qu'au vu de la linéarité des tracés, le temps de relaxation est régi par une loi d'Arrhénius. L'ensemble des tracés fait apparaître aussi un phénomène de compensation. En effet, l'ensemble des droites obtenues pour chaque diagramme d'Arrhénius converge en un point de coordonnées τ_c et T_c (paramètres de compensation).

On note aussi sur ces tracés, l'apparition du processus ne répondant pas à la loi d'Arrhénius. Ainsi, la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température n'est plus linéaire. Ceci peut être interprété sur la base d'une loi de *Vögel* (paragraphe 2.4.2 chapitre II). Ainsi, au-delà de la température de transition vitreuse T_g , la hauteur des barrières d'énergie potentielle devient fonction de la température. Le temps de relaxation n'est alors plus régi par une loi d'Arrhénius.

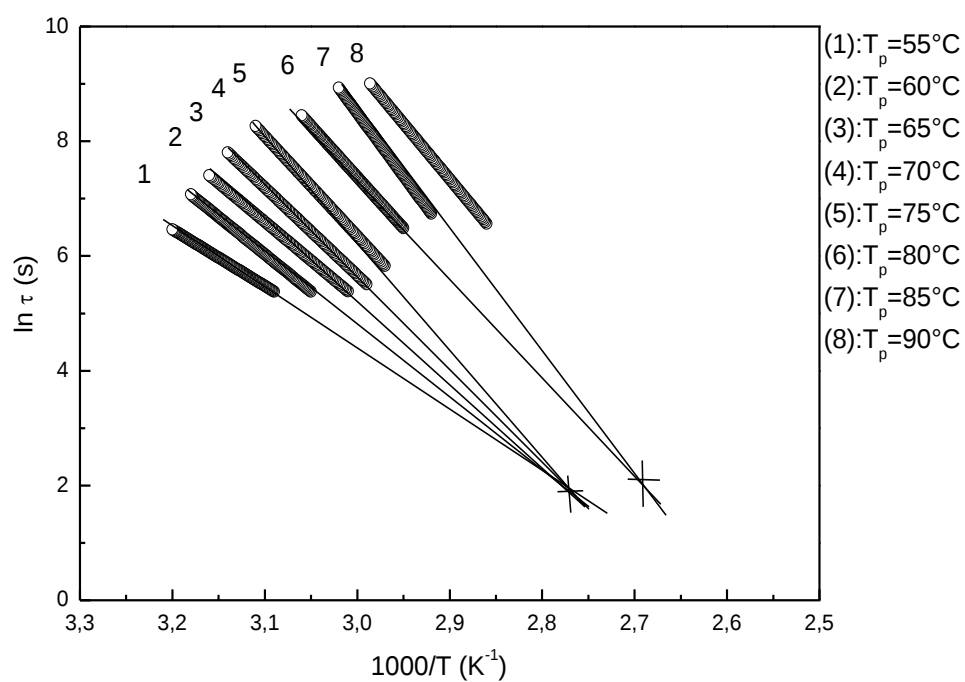


Figure III-11: Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{1h30}.

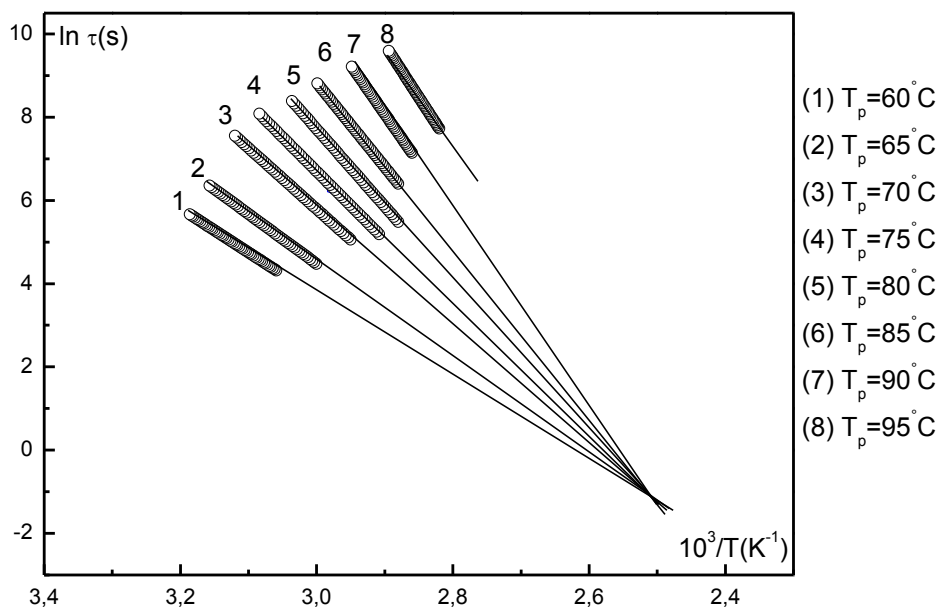


Figure III.12 Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{2h}.

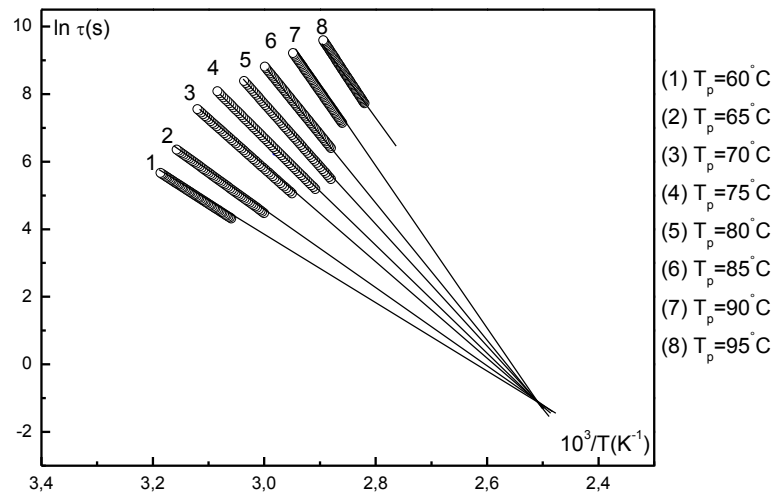


Figure III.13 Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{3h}.

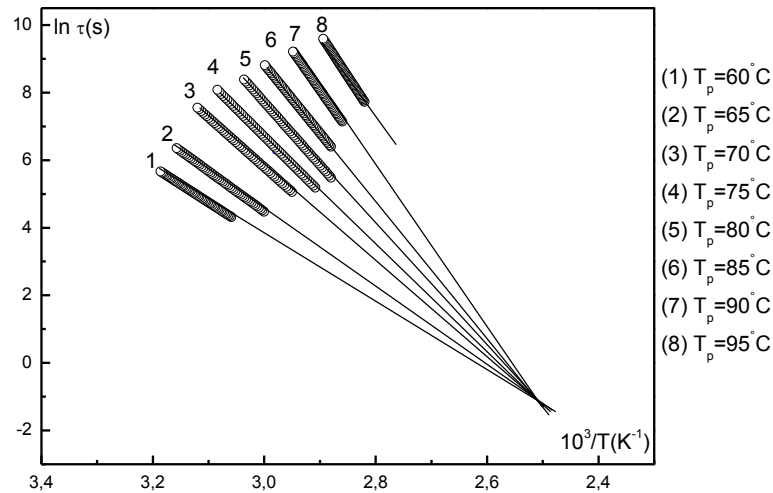


Figure III.14 Diagramme d'Arrhenius relatif au PET_{4h}.

La série de tracés précédents nous a permis d'accéder aux paramètres caractéristiques de chaque spectre élémentaire tels que la température de maximum $T_{\max}$, l'enthalpie d'activation $\Delta H(T_g)$ au voisinage de T_g , le facteur préexponentiel τ_0 , les paramètres de compensation τ_c et T_c , etc. Nous avons par la suite, étudié leur évolution en fonction de la durée de recuit Δt_r . Les courbes obtenues sont reproduites sur les figures III-15, III-16 et III-17.

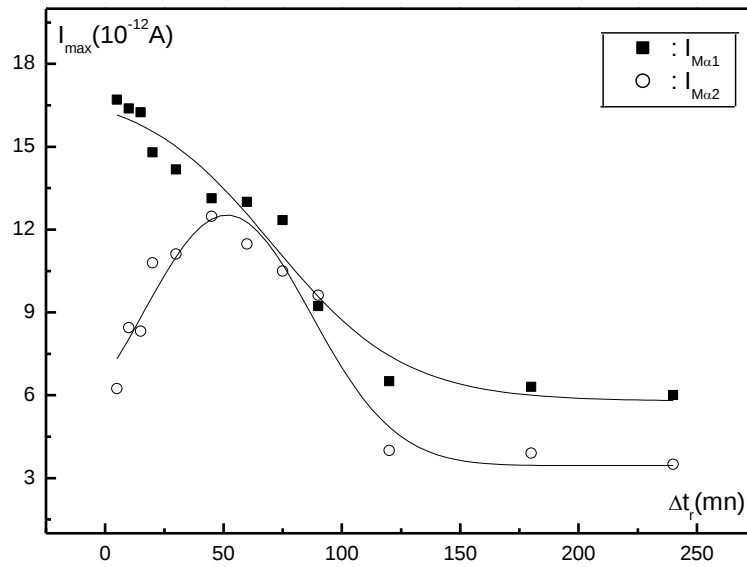


Figure III-15: Evolution de $I_{M\alpha 1}$ et $I_{M\alpha 2}$ en fonction de la durée de recuit Δt_r .

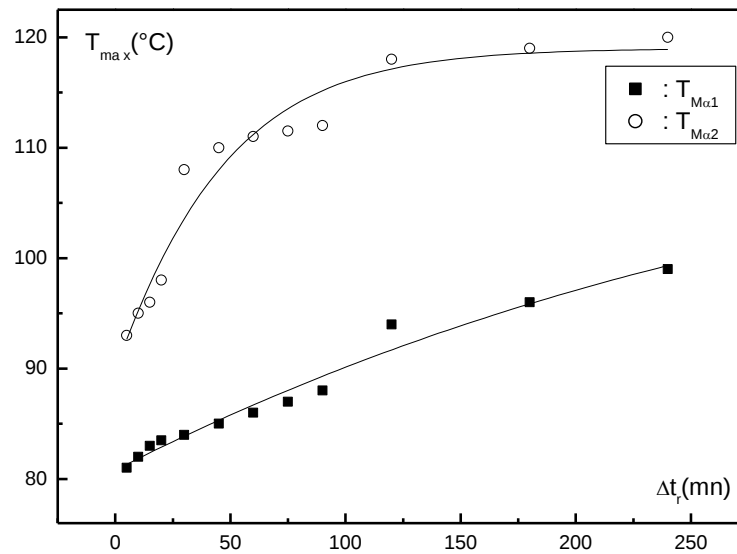


Figure III.16 Evolution de $T_{M\alpha 1}$ et $T_{M\alpha 2}$ en fonction de la durée de recuit Δt_r .

La Figure III-15 fait apparaître trois zones de variation des deux intensités en courant ($I_{M\alpha 1}$, $I_{M\alpha 2}$) des pics α_1 et α_2 . La première zone, comprise entre $\Delta t_r = 5$ mn et $\Delta t_r = 50$ mn, montre une diminution de $I_{M\alpha 1}$ et une augmentation $I_{M\alpha 2}$. Pour une durée Δt_r de l'ordre de 50 mn $I_{M\alpha 2}$ passe par une valeur maximale voisine de $12 \cdot 10^{-12}$ A. Au-delà de cette durée, les deux intensités diminuent (deuxième zone). Par la suite, et pour des durées comprises entre 2 h et 4 h, $I_{M\alpha 1}$ et $I_{M\alpha 2}$ se stabilisent autour des valeurs respectives $6 \cdot 10^{-12}$ A et $3 \cdot 10^{-12}$ A et

n'évoluent plus. Ceci reflète les observations faites sur les spectres complexes des figures III-5 à III-10.

La Figure III-16 montre une augmentation des températures maximales des deux modes α_1 et α_2 , $T_{M\alpha_2}$ restant toujours supérieur à $T_{M\alpha_1}$. $T_{M\alpha_2}$ se stabilise autour de 118°C à partir d'une durée $\Delta t_r = 2h$ alors que $T_{M\alpha_1}$ ne présente pas de palier et continue à augmenter.

Nous avons illustré sur la Figure III-17, la variation de l'enthalpie d'activation $\Delta H(T_g)$ au maximum du pic α pour chaque recuit en fonction de sa durée Δt_r . On remarque d'après ce graphe, une décroissance rapide de cette grandeur pour des durées de recuit allant de $\Delta t_r = 10mn$ jusqu'à $\Delta t_r = 2h$. A partir de cette durée, $\Delta H(T_g)$ semble se stabiliser autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 0,9 eV. Ainsi, l'effet du recuit caoutchoutique se traduit par une diminution de l'enthalpie d'activation au voisinage de T_g .

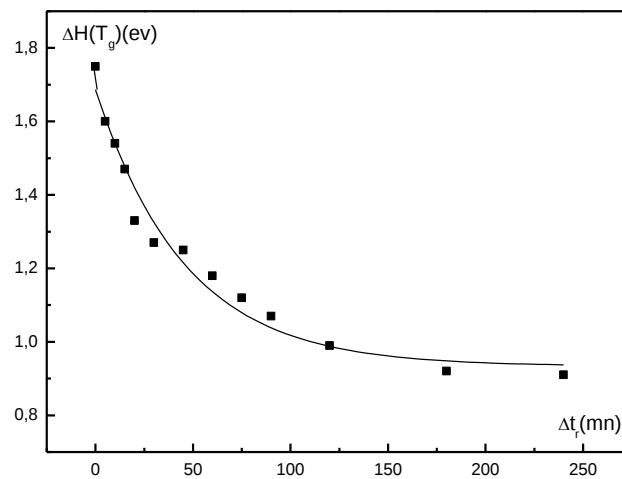


Figure III.17 Evolution de l'enthalpie d'activation ΔH au voisinage de T_g en fonction de la durée de recuit Δt_r .

3.2-Calcul du taux de cristallinité χ_c

Le taux de cristallinité des échantillons de PET après recuit a été déterminé dans ce cas en utilisant la relation suivante [Lacabanne, 1974]:

$$\chi_c(\%) = 100 \times \frac{T_c - T_g}{T_c} \quad (\text{III} - 1)$$

T_c et T_g sont respectivement les températures de compensation et de transition vitreuse déduites des spectres complexes de CTS obtenus pour des échantillons recuits. Cette dernière proposée initialement par *A. Bernès* dans le cas de mesures par CTS, sous la forme de l'équation (III-1) ci-dessus.

Le tableau ci-dessous récapitule l'ensemble des valeurs de T_c , τ_c et χ_c pour chaque recuit.

Tableau III-2 : Paramètres de compensation et taux de cristallinité.

Δt_r (mn)	T_c (°C)	τ_c (s)	χ_c (%)
Non recuit	85.52	12.45	6.45
5	86.16	14.15	7.15
10	86.55	11.02	7.64
15	87.59	7.38	8.66
20	88.89	6.05	8.87
30	90.47	4.05	9
45	93.14	2.71	9.81
60	95.84	1.64	10.37
75	98.58	1.22	11.75
90	101.37	0.67	13.19
120	111.45	0.54	15.66
180	123.66	0.36	20.75
240	126.84	0.3	21.94

Les variations de ces paramètres en fonction de la durée du recuit sont représentées sur les figures III-18, III-19 et III-20 ci-dessous.

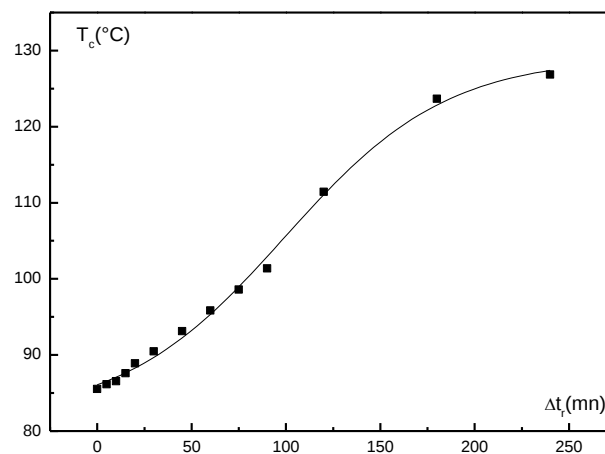


Figure III.18 Variation de la température de compensation en fonction de la durée de recuit.

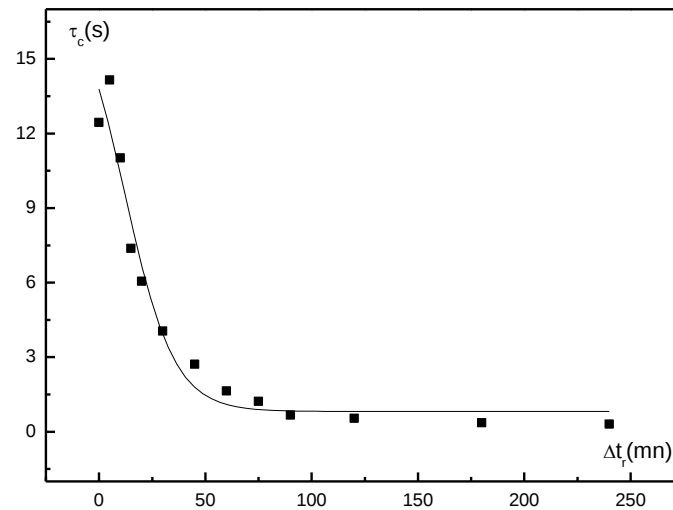


Figure III.19 Variation du temps de compensation en fonction de la durée de recuit.

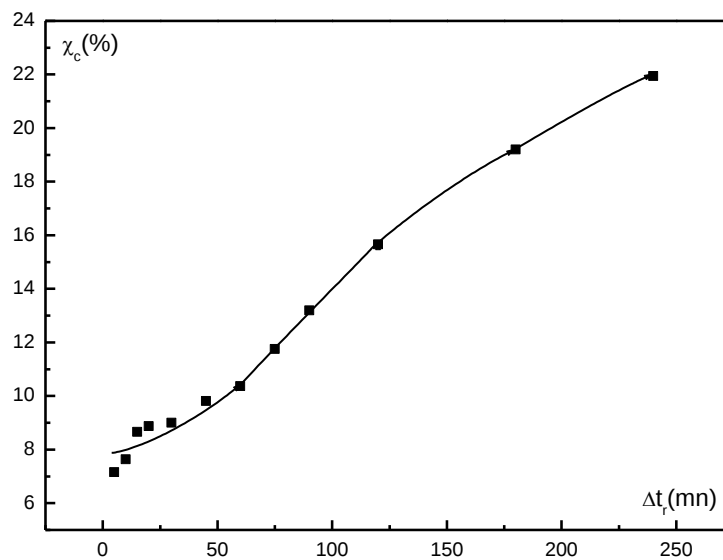


Figure III.20 Variation du taux de cristallinité χ_c en fonction de la durée de recuit Δt_r .

Le graphe de la Figure III-18 fait apparaître une augmentation de la température de compensation. Ainsi, une valeur de l'ordre de $T_c = 127^\circ\text{C}$ est atteinte pour $\Delta t_r = 4\text{h}$. Au-delà de cette durée, T_c semble se stabiliser. D'un autre côté, on note sur le tracé de la Figure III-19 une diminution du temps de compensation τ_c en fonction de la durée de recuit. A partir de $\Delta t_r = 1\text{h}30$ ce paramètre reste centré autour d'une valeur moyenne de l'ordre de $\tau_c = 0.75\text{s}$. Quant au taux de phase cristalline χ_c , la Figure III-20 montre une augmentation monotone. Pour $\Delta t_r = 4\text{h}$, χ_c atteint la valeur 22%. On note sur ce tracé, l'absence de saturation, ce qui

laisse supposer que le taux de phase cristalline évolue pour des durées de recuit supérieures à 4h.

3-3 Calcul du taux de la phase amorphe mobile (χ_{am})

Pour déterminer le taux de la phase amorphe mobile, nous avons utilisé l'expression suivante proposée par *Kattan* [Kattan et al, 2002]:

$$\chi_{am}(\%) = 100 \cdot \frac{P_0}{P_{0max}} \quad (III-2)$$

Où P_{0max} : polarisation à saturation du matériau amorphe. Dans le cas de notre travail, P_{0max} représente l'aire sous le pic de relaxation principale α de l'échantillon de référence.

P_0 : polarisation à saturation du matériau recuit. Dans le cadre de cette étude, nous avons associé P_0 à l'aire sous le pic caractéristique du mode α_1 (figures III-5 à III-9) et associé à la phase amorphe mobile ou « vraie phase amorphe ». Afin de séparer les deux modes α_1 et α_2 nous avons effectué une déconvolution des spectres globaux des figures précédentes en les traitant sur la base de gaussiennes.

L'évolution de χ_{am} ainsi déterminée en fonction de χ_c est illustrée sur le graphe de la Figure III-21, où l'on note une décroissance de ce paramètre.

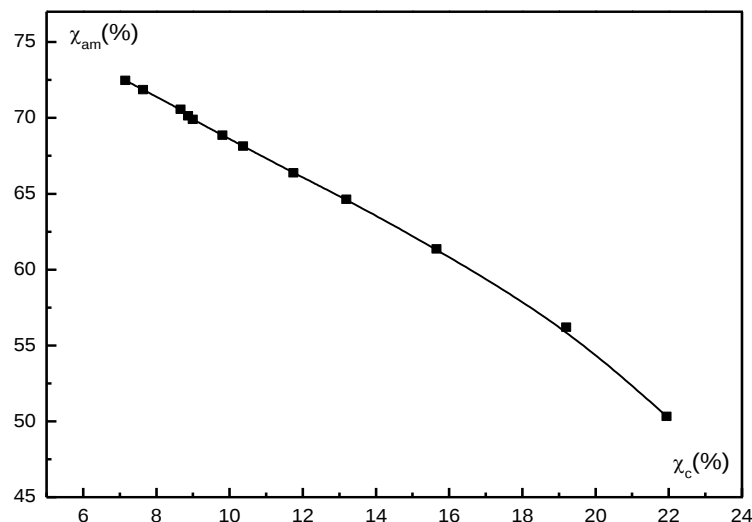


Figure III.21 Variation du taux de la phase amorphe mobile en fonction du taux de cristallinité.

Le graphe obtenu montre aussi que le tracé s'écarte de la droite d'équation $\chi_{am} = 100 - \chi_c$. Ceci laisse supposer l'existence d'une troisième phase dénommée phase amorphe rigide. Ainsi, les traitements thermiques effectués sur le PET montrent que ce matériau peut être traité sur la base du modèle triphasique.

3-4 Calcul du taux de la phase amorphe rigide (χ_{ar})

Le taux de phase amorphe rigide est estimé à partir de l'équation $\chi_{ar} = 100 - (\chi_c + \chi_{am})$ [Sadat et Gourari, 2011].

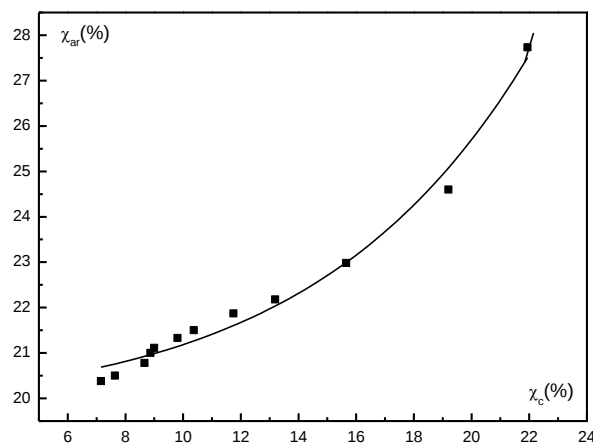


Figure III-22 Variation du taux de phase amorphe rigide en fonction du taux de cristallinité.

La variation du taux de la phase amorphe rigide en fonction du taux de phase cristalline est représentée par une courbe monotone comme il apparaît sur la Figure III-22. Ainsi, une valeur $\chi_{ar}=27,5\%$ est atteinte lorsque le taux de phase cristalline χ_c avoisine les 22%. Il est intéressant de signaler que ce travail que nous avons réalisé par CTS a permis d'estimer, pour la première fois au sein de notre laboratoire (LPM), les taux de phase amorphe mobile et rigide par le biais de cette technique expérimentale.

4-Discussion

L'étude de l'effet du recuit isotherme que nous avons effectué par CTS a montré clairement l'influence de ce traitement thermique sur le mode de relaxation principal α . Les résultats ont fait apparaître l'existence de deux modes α_1 et α_2 sur le même spectre après recuit [Armoult et al, 2007] [Sadat et Gourari, 2011]. Le deuxième mode qui se manifeste au niveau des spectres complexes apparaît aussi sur les spectres élémentaires. Il se traduit au niveau des diagrammes

d'Arrhenius par l'apparition d'un deuxième phénomène de compensation pour des durées de recuit comprises entre 15mn et 1h30mn comme il apparaît sur la figure III-11.

Plusieurs paramètres caractéristiques de la relaxation ont été déduits suite à l'exploitation des résultats obtenus par CTS. Leurs évolutions en fonction de la durée du recuit Δt_r ont été représentées sur les figures III-15 à III-20.

La Figure III-15 traduisant les variations $I_{M\alpha1} = f(\Delta t_r)$ et $I_{M\alpha2} = f(\Delta t_r)$ montre que pour des durées de recuit inférieures à 30mn, l'intensité en courant $I_{M\alpha1}$ du premier mode et sa position en température $T_{M\alpha1}$ restent assez proches de celles enregistrées pour le PET amorphe (de référence) non recuit. Plusieurs auteurs [Bacharan,1999][Colomer, et al, 1998] ont trouvé le même résultat et l'ont expliqué par le fait qu'à ce stade, il n'y a aucun changement notable au niveau de la structure (courtes durées de recuit). Pour des durées de recuit supérieures à 5mn, l'intensité $I_{M\alpha2}$ du mode correspondant à la phase paracristalline augmente et passe par un maximum pour Δt_r voisin de 1 heure. Ceci est dû au fait que la phase amorphe tend à disparaître partiellement cédant la place à une nouvelle phase qui évolue en fonction de la durée du recuit. Au-delà de $\Delta t_r = 2h$, les intensités $I_{M\alpha1}$ et $I_{M\alpha2}$ n'évoluent plus comme le montre la Figure III-15.

La Figure III-16 caractérisant les variations de $T_{M\alpha1}$ et $T_{M\alpha2}$ en fonction de Δt_r montre que $T_{M\alpha2}$ augmente. Par la suite, et pour des durées de recuit Δt_r supérieures à 2h, $T_{M\alpha2}$ reste voisine de la valeur de 118°C. Ceci est dû au phénomène de cristallisation qui explique l'existence de deux zones amorphes : une zone amorphe intersphérolitique et une autre intrasphérolitique entre lamelles cristallines.

La Figure III-17 qui représente la variation de l'enthalpie d'activation $\Delta H(T_g)$ au voisinage de T_g en fonction de la durée du recuit, fait apparaître une diminution de l'enthalpie lorsque la durée de recuit augmente. Ceci est en accord avec les résultats d'autres auteurs [Benrekaa,2005] qui supposent que cette décroissance est due essentiellement à la diminution de la taille et du nombre des entités relaxantes au fur et à mesure que le phénomène de cristallisation prend place au sein du matériau. Concernant le taux de phase cristalline χ_c , la Figure III-20 montre l'augmentation de ce dernier avec Δt_r avec toutefois l'absence d'un phénomène de saturation. Des durées de recuit supérieures à 4h auraient permis d'observer le

phénomène de saturation. On aurait pu aussi atteindre des valeurs de χ_c plus élevées en fixant la température de recuit T_r à une valeur supérieure à 100°C.

Les variations de χ_{am} et χ_{ar} en fonction de Δt_r (figures III-19 et III-20) font apparaître des variations inverses de ces deux paramètres. Ceci apparaît de manière très nette lorsque le taux de phase cristalline χ_c excède la valeur 10%. Il y a ainsi, naissance d'une phase amorphe rigide au détriment d'une phase amorphe mobile [Sadat et Gourari, 2011].

5- Etude théorique de la compensation

Le phénomène de compensation détecté dans les polymères par la méthode des courants thermo-stimulés, est défini par une relation linéaire entre les paramètres d'activation ΔH et ΔS dans la théorie d'Eyring [Neagu et al, 2003], ou par une relation quadratique entre l'enthalpie d'activation et la température du maximum du pic du thermo-courant T_m [Moura Ramos et al, 1997].

Par ailleurs, le logarithme de temps de relaxation peut présenter une dépendance linéaire en fonction de l'inverse de la température, appelée loi d'Arrhenius.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{III} - 3)$$

Avec

τ_0 : facteur pré-exponentiel.

k_B : constante de Boltzmann.

ΔH : enthalpie d'activation.

La figure III-3 décrit la variation de $\ln(\tau)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour un échantillon de PET semi-cristallin.

L'équation (III-1) est obtenue en utilisant la théorie des barrières dans le cas des états activés, ou deux états activés sont assimilés à deux dipôles d'orientations différentes, et on considère que les forces d'interaction entre ces dipôles et ses plus proches voisins peuvent être représentés par une variation d'enthalpie libre ΔG , dont les positions d'équilibre correspondent aux minima des évolutions de ΔG .

Souvent, les droites d'Arrhenius convergent vers un point de coordonnées τ_c et $\frac{1}{T_c}$ comme le montre la figure (III-3).

La loi régissant ce phénomène est dite loi de compensation donnant lieu à l'équation suivante :

$$\tau(T) = \tau_c \exp \left[\frac{\Delta H}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \right] \quad (\text{III} - 4)$$

Cette équation est identique à celle proposée par J.D.Hoffman, G.Williams et E.Passaglia [Hoffman et al, 1966]. Ce comportement est souvent observé dans le domaine des basses températures ($T < T_g$). Dans ces conditions, les entités de petites dimensions sont sollicitées.

La variation de la polarisation au cours de la remontée en température se traduit par l'apparition d'un courant opposé au courant de polarisation, dont la densité s'exprime par :

$$J(T) = - \frac{dP}{dt} \quad (\text{III} - 5)$$

En l'absence de champs électrique, l'évolution de la polarisation est régie par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(t)} = 0 \quad (\text{III} - 6)$$

Lorsque la remontée de température est linéaire : $T = T_0 + bt$ (b étant la vitesse de remonter en température), l'intégration de l'équation (III-6) donne :

$$P(T) = P_0 \exp \left[- \frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{1}{\tau(T')} dT' \right] \quad (\text{III} - 7)$$

Où :

P_0 : polarisation d'équilibre.

T_0 : température initiale.

$$b = \frac{dT}{dt}$$

Le courant de dépolarisation évolue alors en fonction de la température selon l'expression :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left(- \frac{\Delta H}{k_B T} \right) \exp \left[- \frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{\Delta H}{k_B T'} \right) dT' \right] \quad (\text{III} - 8)$$

Il apparaît alors, que la forme d'une courbe asymétrique dont le maximum se situe à la température :

$$T_m = \sqrt{\frac{\Delta H b \tau_0}{k_B} \exp \left(\frac{\Delta H}{k_B T} \right)} \quad (\text{III} - 9)$$

De l'équation (7) on peut déduire l'expression de τ_0 .

$$\tau_0 = \frac{k_B T m^2}{b \Delta H} \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (\text{III} - 10)$$

D'après l'équation (8) et lorsque ΔH augmente, c'est-à-dire, le segment d'une chaîne mobile devient plus long, le facteur pré-exponentiel diminue. Cette réduction est compensée par l'augmentation de la valeur de $\exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T}\right)$, donc, l'équation (III-10) de τ_0 en fonction de T et ΔH décrit, le phénomène de compensation.

E.Eyring est parmi les auteurs ayant adoptés cette théorie, ce dernier propose que l'unité relaxante, lors de son retour à l'état d'équilibre, est amenée à franchir une barrière de potentiel :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III} - 11)$$

L'enthalpie et l'entropie d'activation d'un système activé sont reliées au volume d'activation comme suit :

$$\Delta H_a = \frac{\Delta V}{K\beta} \quad (\text{III} - 12)$$

$$\Delta S_a = \frac{\alpha \Delta V}{\beta} \quad (\text{III} - 13)$$

Avec :

K : Constante reliée aux vibrations interchaines.

β : Coefficient de compressibilité isotherme.

α : Coefficient de dilatation thermique.

D'après ces équations, ces deux grandeurs ΔH et ΔS , sont reliées linéairement

$$\Delta S = K\alpha\Delta H \quad (\text{III} - 14)$$

Et donc :

$$T_c = \frac{1}{K\alpha} \quad (\text{III} - 15)$$

Cette loi est similaire à la loi de compensation, et l'équation (2) d'Eyring peut alors s'exprimer selon la formule suivante :

$$\tau(T) = \tau_c \exp\left[\frac{\Delta H}{k_B} \left(\frac{1}{T} - K\alpha\right)\right] \quad (\text{III} - 16)$$

De l'équation (III-15) on peut conclure, d'une part, que la température de compensation est l'une des caractéristiques des matériaux, elle dépend de la nature (amorphe ou cristallin) de l'échantillon à étudier, et du type du traitement thermique (recuit ou trempe) que subit ce dernier au cours d'une étude expérimentale, Et d'autre part, elle est définie comme la pente de

la droite du graphe de compensation ΔS en fonction de ΔH (équation III-14) [Neagu et al, 2006].

Certains auteurs pensent que T_c est la température à laquelle toutes les relaxations impliquées dans le processus se produit avec le même temps de relaxation τ_c . Néanmoins, cette suggestion a été réfutée sur la base de preuves expérimentales.

D'autres auteurs estiment que T_c et T_g sont liés à l'inverse du coefficient de dilatation thermique α (équation III-15). Cette dépendance ne peut jamais être interpréter en terme des caractéristiques moléculaires des chaînes polymériques, car T_c n'apparaît pas sur le diagramme de changement de phases des matériaux polymères [Moura Ramos et al, 1997].

Par contre, l'enthalpie d'activation ΔH atteint des valeurs maximales à des températures proches de T_g , si on considère que T_g est très proche de la température du maximum du pic élémentaire T_m qui a la plus grande amplitude, mais aussi ΔH à des valeurs significatives à des températures proches de T_c .

L'étude de la dépendance entre ΔH et T_m , est la possibilité d'observer le point de compensation par la théorie d'Eyring, est obtenu par simulation numérique dans la partie qui suit.

6- Résultats théoriques et expérimentaux

L'objectif de cette partie est de trouver le même point de compensation (τ_c et T_c) par deux méthodes :

(i) La première méthode est basée sur des résultats expérimentaux ou on va tracer les variations de l'enthalpie d'activation en fonction de la température du maximum du pic élémentaire enregistré par CTS, pour des échantillons de PET recuits à des durées comprises entre $t_r=1h$ et $t_r=4h$, avec t_r durée du recuit, en fixant la température de recuit, $T_r=100^\circ C$ pour chaque durée, la vitesse de chauffage est constante pour toutes les analyses utilisées par CTS ($b=7^\circ C/minute$).

La série des droites d'Arrhenius (figures III-11, III-12, II-13 et III-14) tracées à partir des pics élémentaires de CTS, va converger vers un point commun d'abscisse ($\ln \tau_c, \frac{1}{T_c}$), et la pente, de ces droites donne la valeur de ΔH .

(ii) Dans la seconde méthode, on propose une formule théorique pour trouver les variations de l'enthalpie d'activation en fonction du T_m , en se basant sur les équations développées dans la partie (II) de ce travail.

Ces deux méthodes exploitent les mêmes valeurs de τ_c et T_c . Ces derniers sont considérés comme des paramètres constants pour la même série de droites d'Ahrrenius.

T_m et ΔH sont des variables.

Pour $T=T_c$, l'équation (III-4) devient :

$$\tau_c = \frac{k_B T_m^2}{b \Delta H} \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T_m}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{k_B T_c}\right) \quad (\text{III} - 17)$$

La première tâche consiste à vérifier l'existence d'un point de compensation, c'est-à-dire, l'existence de τ_c et T_c à partir des équations développées précédemment.

En se basant sur la relation quadratique entre l'énergie d'activation et la température du maximum du pic élémentaire enregistré par CTS.

$$\Delta H = A T_m^2 \quad (\text{III} - 18)$$

(A constante positive)

En remplaçant dans l'équation (III-17), on trouve :

$$\tau_c = \frac{k_B}{bA} \exp\left(-\frac{AT_m}{k_B}\right) \exp\left(\frac{AT_m^2}{k_B T_c}\right) \quad (\text{III} - 19)$$

Pour trouver l'expression de T_c , on calcule le logarithme de l'équation (III-19)

$$\ln \tau_c = \ln \frac{k_B}{Ab} - \frac{AT_m}{k_B} + \frac{AT_m^2}{k_B T_c} \quad (\text{III} - 20)$$

Et donc :

$$T_c = \frac{1}{\frac{1}{T_m} + \frac{k_B}{AT_m^2} \ln \frac{Ab\tau_c}{k_B}} \quad (\text{III} - 21)$$

De ce fait, les deux paramètres τ_c et T_c existent, et ΔH varie d'une façon significative lorsque T_m augmente.

Pour trouver ΔH en fonction de T_m théoriquement, on utilise dans notre simulation, la relation suivante :

$$\tau_c = \frac{k_B T_m^2}{b} \frac{1}{\Delta H \exp \left[\left(\frac{1}{k_B T_m} - \frac{1}{k_B T_c} \right) \Delta H \right]} \quad (\text{III} - 22)$$

Soit :

$$X = \left[\left(\frac{1}{k_B T_m} - \frac{1}{k_B T_c} \right) \Delta H \right] \quad (\text{III} - 23)$$

$$\Delta H = \frac{k_B X}{\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_c}} \quad (\text{III} - 24)$$

Si on remplace cette expression dans l'équation (III-22) on trouve :

$$X \exp(X) = \frac{T_m^2}{b \tau_c} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (\text{III} - 25)$$

Dans cette équation T_m , T_c et τ_c sont des paramètres variables connus à partir des données expérimentales, donc, pour le même point de compensation, τ_c et T_c sont constantes pour plusieurs valeurs de T_m , donc, X varie en fonction de T_m .

Pour cette raison, le tracé de la fonction $Y(X) = X \exp(X)$ par MATLAB simuling entre deux points ($Y_{\min}$ et $Y_{\max}$) et pour deux valeurs de T_m (température du maximum du premier et du dernier pics élémentaires) ainsi que pour le même point de compensation, on aura les valeurs de X par le biais de la digitalisation de chaque point du tracé, et par conséquence, les valeurs de l'enthalpie ΔH correspondantes.

Les graphes des figures (III-23), (III-24) et (III-25) représentent les variations théoriques et expérimentales de l'énergie d'activation en fonction de la température T_m du maximum du pic, pour des valeurs de T_c et τ_c différentes qui sont respectivement comme suit :

Figure (III-23) $\tau_c = 0.54s$ et $T_c = 384.6K$, les valeurs de ΔH sont comprises

entre 0.8 ev et 2.3 ev.

Figure (III-24) $\tau_c = 0.36s$ et $T_c = 396.2K$, les valeurs de ΔH sont comprises

entre 0.9 ev et 2 ev.

Figure (III-25) $\tau_c = 0.3s$ et $T_c = 400K$, les valeurs de ΔH sont comprises

entre 0.3 ev et 2.5 ev.

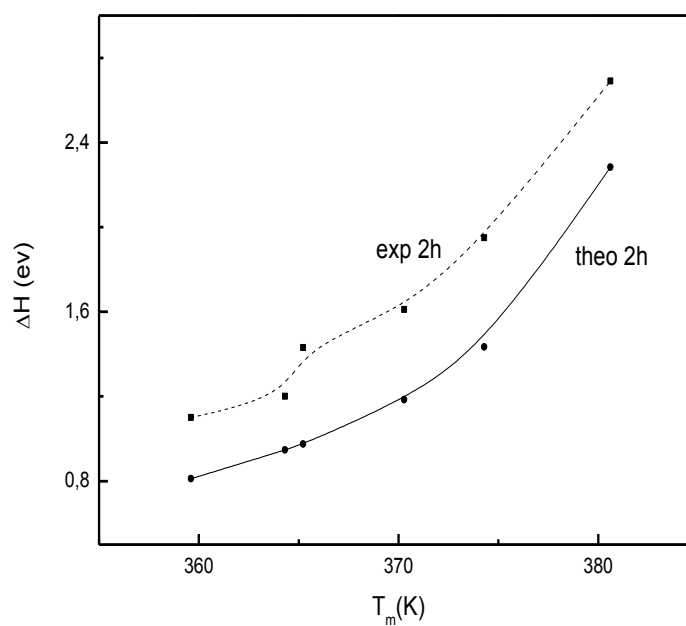


Figure III-23 Représentations théorique et expérimentale de l'enthalpie d'activation en fonction du maximum du pic élémentaire pour $\tau_c = 0.54s$ et $T_c = 384.6K$.

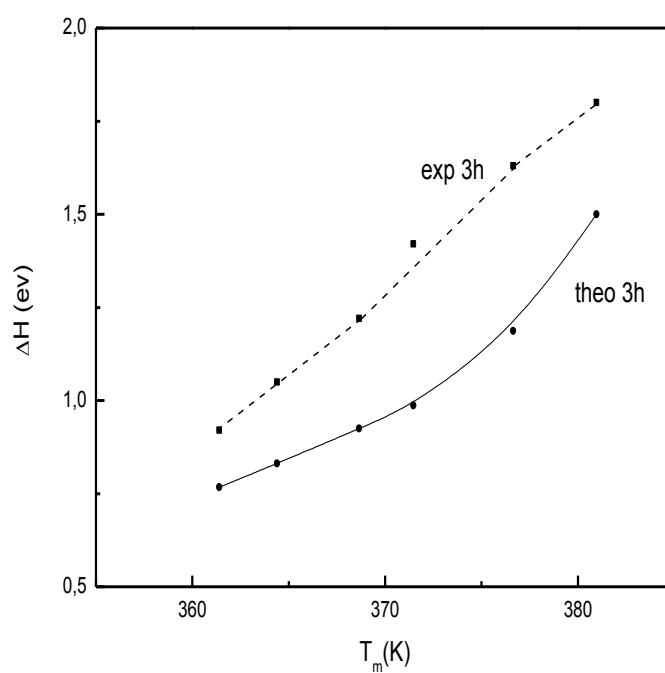


Figure III-24 Représentations théorique et expérimentale de l'enthalpie d'activation en fonction du maximum du pic élémentaire pour $\tau_c = 0.36s$ et $T_c = 396.2K$.

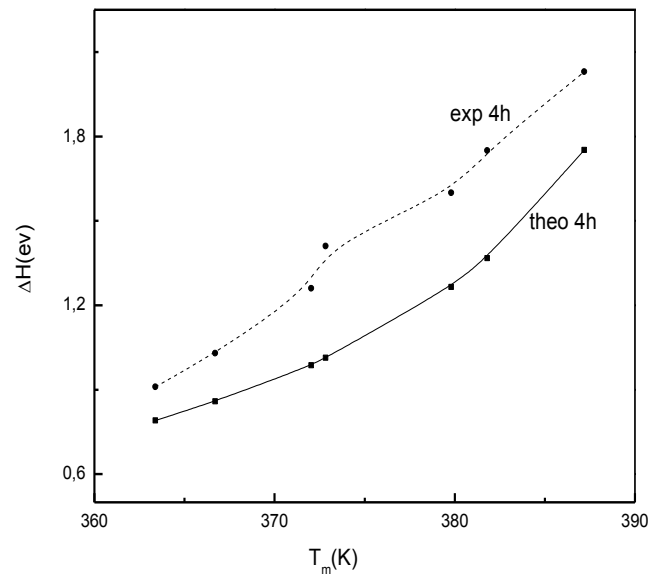


Figure III-25 Représentations théorique et expérimentale de l'enthalpie d'activation en fonction du maximum du pic élémentaire pour $\tau_c = 0.3s$ et $T_c = 400K$.

Les points de ces graphes correspondent aux différentes relaxations du matériau à étudier (PET), ou en observe une augmentation de ΔH en fonction de T_m . Cette variation peut s'expliquer par le fait que ΔH est lié au changement d'états physiques au cours des recuits qu'a subit l'échantillon lors de l'étude expérimentale. Lorsque ce dernier devient plus cristallin, son architecture devient plus ordonnée, celle-ci se traduit, soit par l'augmentation de la valeur de la température de la transition vitreuse T_g [Neagu et al, 2003], soit par l'augmentation du taux de cristallinité χ_c , ou bien par l'augmentation de l'entropie du système après avoir effectué les traitements de recuits.

Pour confirmer l'existence d'un état ordonné dans le PET recuit, on va exploiter, les graphes de la figure (III-26) qui représentent les variations de l'entropie d'activation ΔS en fonction de ΔH pour les différentes valeurs de T_c et τ_c citées sur les figures (III-23) (III-24) et (III-25).

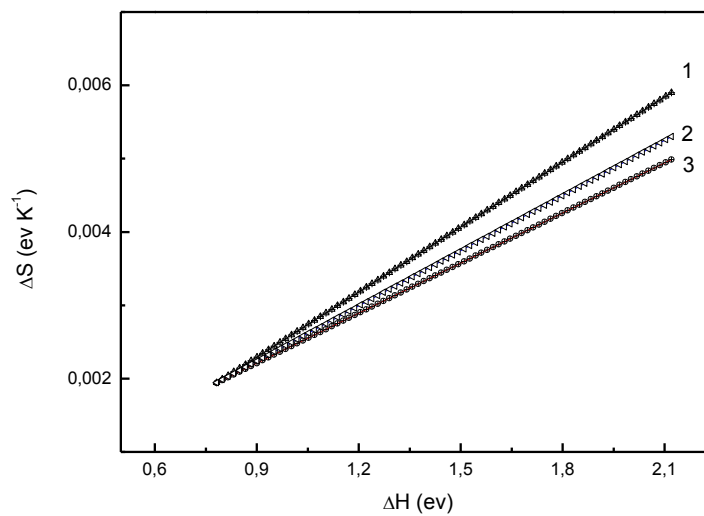


Figure III-26: Représentation de l'entropie d'activation en fonction de l'enthalpie d'activation, (1) pour $\tau_c = 0.54s$ et $T_c = 384.6K$, (2) pour $\tau_c = 0.36s$ et $T_c = 396.2K$ et (3) pour $\tau_c = 0.3s$ et $T_c = 400K$.

Les graphes sont des droites, c'est-à-dire, lorsqu'on a une augmentation de ΔH , ceci implique automatiquement une augmentation de ΔS , donc, ces deux fonctions sont liées, c'est-à-dire, il suffit d'avoir la variation de l'une des fonctions, en fonction de la température pour en déduire directement la variation de l'autre. Ce qui explique l'augmentation de ΔH même pour des valeurs de $T > T_g$.

D'autre part, l'augmentation de l'entropie implique l'augmentation de l'enthalpie dans notre matériau. Cela signifie que l'échantillon devient plus cristallin, ce qui confirme l'augmentation des taux de cristallinité au cours des recuits isothermes.

D'après les différents tests expérimentaux réalisés dans le cadre de ce travail, et d'après les graphes précédents, on remarque que les variations théoriques et expérimentales de l'énergie d'activation ΔH donnent la même allure (ΔH augmente en fonction de T_m), ce qui confirme que l'équation (III-25) proposée dans le cadre de notre travail de simulation est cohérente avec le travail expérimental réalisé.

7- Conclusion

Dans la méthode des courants thermiquement stimulés, l'enregistrement des pics élémentaires pour un traitement thermique effectué sur un échantillon de PET amorphe, nous a permis de tracer les droites d'Arrhénius. Ces dernières convergent vers le même point d'abscisse τ_c et T_c qui sont des constantes pour le même processus thermique.

Les paramètres du pic élémentaire tels que (ΔH , T_m , τ_c et T_c) ne peuvent pas être déterminés indépendamment, le calcul de ΔH en fonction de T_m pour les mêmes valeurs de τ_c et T_c , montre clairement que cette fonction augmente d'une façon significative pour le même traitement thermique, et donc, il y a une relation quadratique entre ΔH et T_m .

La recherche de la signification physique du point de compensation basé sur des lois thermodynamiques, confirme, d'une part, que la température T_c est une constante qui dépend de la mobilité moléculaire des chaînes polymériques. Et d'autre part, que les paramètres d'activations ΔH et ΔS , sont liés à la température de compensation T_c et qui représente l'inverse de la pente de la droite du diagramme d'Eyring (ΔS en fonction de ΔH). Cette relation nous a permis de conclure, que lorsque ΔS augmente, cela signifie que l'échantillon sous l'effet de la température devient plus cristallin, et de ce fait, on a augmentation du taux de cristallinité.

En utilisant les valeurs de T_c et τ_c calculées à partir des diagrammes d'Arrhénius et la relation quadratique entre ΔH et T_m , nous avons proposé une formule théorique qui confirme que le point de compensation existe dans le cas où ΔH est une fonction monotone croissante en fonction de T_m .

Chapitre IV : Comportement mécanique des stratifiés et modèle d'endommagement plastique

1-Introduction

Le comportement des structures composites n'est linéaire qu'en première approximation. En effet, de nombreux endommagements intervenant avant la rupture totale du composite modifient son comportement et le rendent souvent non linéaire. L'une des principales causes du comportement non linéaire des stratifiés est l'apparition de micro-fissurations de la matrice. Cet endommagement peut apparaître très tôt lors de l'historique du chargement sans pour autant entraîner une rupture de la structure [Ladevèze et al, 2000].

L'étude de l'endommagement des stratifiés a fait l'objet de nombreux travaux depuis environ 20 ans [Allix et al, 1998], [Girard et Louis, 1993]. Le besoin d'optimiser le dimensionnement des structures composites a poussé la recherche de modèles plus réalistes du comportement expérimental des stratifiés.

Lorsqu'un composite est soumis à une sollicitation mécanique, les contraintes sont transmises de la matrice à la fibre par l'intermédiaire de l'interface. Le transfert de charge entre les deux composants est le principal objectif du renforcement des matrices fragiles par des fibres. Il dépend fortement du degré de contact et des forces de cohésion à l'interface. L'amplitude de ce transfert et les propriétés finales du composite dépendent essentiellement de la nature de cette interface et de la qualité d'adhésion fibre-matrice.

Pour obtenir des composites ayant une rigidité ou résistance à la rupture très élevées, les fibres doivent être fortement liées à la matrice. C'est ainsi que dans la plupart des modèles, la liaison est supposée parfaite.

2- Modèles de base

Le modèle élastoplastique endommageable de la couche élémentaire présenté dans ce chapitre est basé sur les modèles développés par [Gilletta et al, 1986] et [Le Dantec, 1989] [Le Dantec, 1991], [Le Dantec, 1993].

Il s'est avéré nécessaire d'élaborer un nouveau modèle plus complet incluant la plasticité à écrouissage cinématique non linéaire, et un comportement des fibres linéaires élastiques fragiles en traction et non linéaire élastique fragile en compression. De plus, les modèles décrits par les auteurs cités plus haut ont été reformulés de façon à en simplifier l'application pratique.

En effet, les deux modèles sont formulés en contraintes, ce qui implique que leur mise en œuvre dans un code d'élément finis utilisant la méthode des déplacements conduit à un modèle numérique relativement complexe.

En particulier dans ces modèles, la formulation de l'évolution de l'énergie de déformation W_e et de la résistance du matériau Y en fonction des endommagements d est implicite puisque l'on a :

$$W_e = f(\sigma), \quad Y = g(\sigma, d), \quad \text{ord} = l(Y), \quad d'_{\text{oud}} = l(d, \sigma)(IV - 1)$$

De plus, il subsiste des indéterminations théoriques lorsque les divers endommagements atteignent la valeur "1". Il est à noter également que le modèle de [Gilletta et al, 1986] conduit à des matrices de rigidités structurales non symétriques, ce qui peut conduire à des résolutions numériques coûteuses en temps de calcul et en occupation mémoire.

Le modèle développé par [Boutaous, 2006] décrit, l'évolution des endommagements qui est formulée de manière explicite, puisque l'on a $d=l(\epsilon)$; le problème de singularité pour " $d=1$ " ne se pose donc plus. De plus, ce modèle décrit en déformation respecte la symétrie des matrices de rigidités associées aux formes incrémentales des lois de comportement.

Par ailleurs, ce modèle tient compte d'un plus grand nombre de phénomènes physiques pouvant se produire dans les composites stratifiés. Ainsi, une variables " ξ_{11} " rendant compte de la chute non linéaire du module longitudinal en compression et de la rupture fragile en traction est introduite dans la modélisation de l'endommagement. Outre le comportement des fibres, le modèle tient compte également du caractère plastique de la matrice au travers d'un modèle de plasticité à écrouissage isotrope et /ou cinématique non linéaire couplée à l'endommagement.

La figure IV-1 représente les repères de la couche élémentaire (repère d'orthotropie) et du composite stratifié.

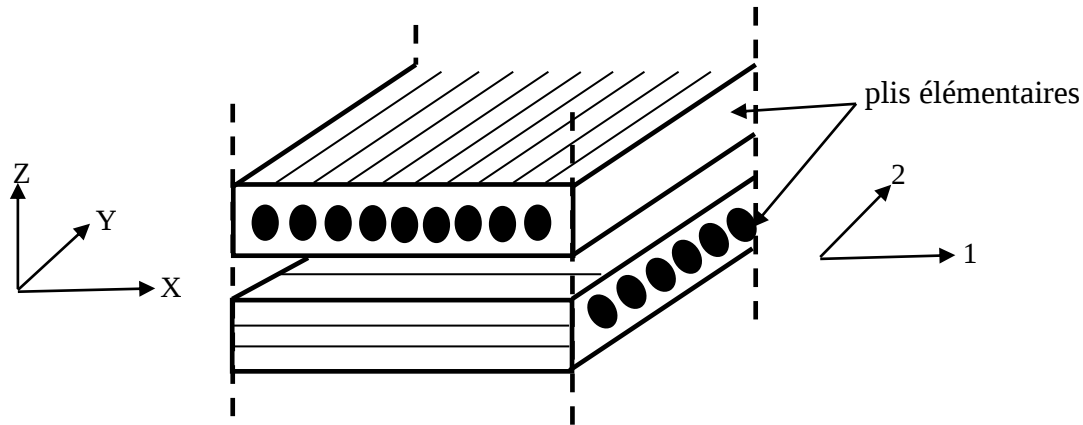


Figure IV.1: Repères de la couche élémentaire et de la structure

3-Description du matériau étudié

Le matériau qui a fait l'objet de cette étude est un composite Hautes Performances, c'est à dire un composite à matrice thermdurcissable, utilisé dans l'industrie aéronautique. C'est une fibre de carbone/ résine époxy, Il s'agit plus particulièrement de la référence T300/914[Albouy, 2013]. Un Composite unidirectionnelles (UD) pré-imprégné. Le pré-imprégné est une association de fibres et de résine thermdurcissable dans un état de pré-polymérisation adapté à la mise en œuvre (stockage, manipulation, drapage).

3-1 Constituants

Suivant les conditions de fabrication, on distingue trois catégories de fibres de carbone :

- Fibres haute résistance (HR),
- Fibres à module intermédiaire (IM),
- Fibres à haut module (HM).

Les fibres T300 sont obtenues à partir d'un précurseur organique polyacrilonytrile (PAN) grâce à des traitements thermiques : oxydation à 300°C et carbonisation à 1100°C. Une graphitisation à 2600°C entraîne une réorientation des réseaux hexagonaux et permet d'augmenter la rigidité des fibres. On obtient ainsi, des fibres à haut module (HM). Les fibres de carbone sont soumises à un traitement de surface afin d'augmenter leur rugosité, ce qui améliore les propriétés d'adhérence fibre/matrice époxy. Elles sont également soumises à un procédé d'ensimage textilo-plastique ayant pour but de faciliter l'accrochage de la matrice organique, la protection des fibres contre l'abrasion ainsi que l'agglomération des filaments (5,5 à 7 μm) constituant la dimension du fil de base.

En ce qui concerne la matrice, il s'agit d'une résine époxyde type thermodurcissable. Dans son état de prépolymère, la résine est formée d'un mélange de monomères époxydes. Malgré sa nature thermodurcissable, la matrice époxy contient également plusieurs composés thermoplastiques. Ceux-ci ont pour rôle d'ajuster la viscosité de la résine pendant la phase d'imprégnation et d'augmenter la ténacité du matériau final. Enfin, la réticulation 3D du réseau époxy est obtenue grâce à un durcisseur chimique. Grâce à sa température de transition vitreuse T_g de 190°C, la résine epoxy 914 est fréquemment utilisée dans le domaine aéronautique pour des structures ayant à résister aux hautes températures.

3-2 Caractéristiques du composite utilisé

Différentes caractéristiques	T300/914
ν : coefficient de Poisson. E_1 : module d'Young. E_2 : module d'Young transverse. G_{12} : module de cisaillement transverse. G_{23} : module de cisaillement longitudinale.	0,33 $0,148 \cdot 10^{12}$ (Pa) $0,108 \cdot 10^{11}$ (Pa) $0,58 \cdot 10^{10}$ (Pa) $0,36 \cdot 10^{10}$ (Pa)
Y_0 : seuil initial de microfissuration de la matrice. Y_c : résistance à la microfissuration de la matrice. Y'_0 : seuil initial de décohésion fibre-matrice en cisaillement. Y'_c : résistance à la décohésion fibre-matrice en cisaillement. Y'_r : seuil de rupture fragile de l'interface en traction transverse. σ_{11}^t σ_{11}^c σ_{22}^t σ_{22}^c σ_{12}^r } Les contraintes en cisaillement et en traction.	$300 \text{ (Pa}^{1/2}\text{)}$ $3600 \text{ (Pa}^{1/2}\text{)}$ $0 \text{ (Pa}^{1/2}\text{)}$ $7500 \text{ (Pa}^{1/2}\text{)}$ $450 \text{ (Pa}^{1/2}\text{)}$ $0,15 \cdot 10^{10}$ (Pa) $0,15 \cdot 10^{10}$ (Pa) $0,55 \cdot 10^8$ (Pa) $0,205 \cdot 10^8$ (Pa) $0,105 \cdot 10^8$ (Pa)
α : écrouissage cinématique. γ : perte de rigidité longitudinale en compression. ε_{11}^t ε_{11}^c } les déformations en cisaillement et en traction	1 22,4 0,011 0,011
A^2 : une constante traduisant l'influence de la contrainte transverse par rapport à celle en cisaillement. R_0 : seuil initial de plasticité. α_{plast} : paramètre d'écrouissage isotrope. β : paramètre d'écrouissage isotrope. c : paramètres d'écrouissage cinématique non linéaire. a : paramètres d'écrouissage cinématique non linéaire.	0,38 $40 \cdot 10^6$ (Pa) 0,481 $636 \cdot 10^6$ (Pa) $1,054 \cdot 10^{10}$ (Pa) 275,834

Une fois que le modèle est implanté dans le code de calcul par élément finis, que toutes les caractéristiques mécaniques et géométriques de divers matériaux et de différentes structures sont connues, il ne reste plus qu'à effectuer des simulations numériques et confronter les résultats obtenus avec des résultats d'essais qui sont à notre disposition.

4-Relation contrainte-déformation dans le cas des stratifiés

Plusieurs auteurs [Kamimura et al, 1984], [Jones, 1975], [Vechery et al, 1987] ont présenté la relation contrainte-déformation dans le cas des matériaux composites orthotropes et anisotropes.

Ils ont montré qu'au niveau « micro », les fibres et la matrice ont un comportement homogène élastique isotrope. Donc la couche élémentaire résultante est orthotrope au niveau « méso ».

Les relations contrainte-déformation s'écrivent :

$$\sigma = Q\varepsilon \quad \text{ou} \quad \varepsilon = S\sigma \quad (\text{IV} - 2)$$

Avec :

Q : matrice de raideur,

S : matrice de souplesse.

Pour un matériau orthotrope en contraintes planes, les matrices s'expriment dans les axes orthotropes par :

$$\sigma_{33} = 0, \quad \tau_{23} = 0, \quad \tau_{13} = 0, \quad (\text{IV} - 3)$$

$$\varepsilon_{33} = S_{13}\sigma_1 + S_{23}\sigma_2, \quad \gamma_{23} = \gamma_{13} = 0, \quad (\text{IV} - 4)$$

$$\text{Avec:} \quad S_{11} = \frac{1}{E_1}, \quad S_{22} = \frac{1}{E_2}, \quad \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{IV} - 5),$$

$$S_{12} = \frac{-\nu_{12}}{E_1} = \frac{-\nu_{21}}{E_2}, \quad \gamma_{ij} = 2 \varepsilon_{ij}, \quad (\text{IV} - 6)$$

$$\text{Ou :} \quad \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix}, \quad (\text{IV} - 7)$$

$$Q_{11} = \frac{E_1}{1-\nu_{12}\nu_{21}}, \quad Q_{22} = \frac{E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}}, \quad Q_{12} = \frac{\nu_{12}E_1}{1-\nu_{12}\nu_{21}} = \frac{\nu_{21}E_2}{1-\nu_{12}\nu_{21}}, \quad (\text{IV} - 8)$$

Ces matrices dépendent alors des modules élastiques des différents constituants.

$$S_{ij} = S_{ij}(E_f, E_m, G_f, G_m, \nu_f, \nu_m, \nu_f, \nu_m) \quad (\text{IV} - 9)$$

ν : fraction volumique,

E : module d'Young,

G : module de cisaillement,

ν : coefficient de poisson,

f : pour fibre,

m : pour matrice,

En général, E_f apporte une grande contribution à E_1 , et E_m à E_2 et G_{12} .

La théorie classique des laminés est utilisée pour décrire le comportement mécanique au niveau du composite stratifié [Jones, 1975], [Vechery et al, 1987].

5- Comportement non linéaire des composites stratifiés

On distingue deux types de comportement non linéaire :

- Les non linéarités géométriques sont dues aux déplacements et aux rotations des substances.
- Les non linéarités matérielles sont dues aux lois de comportement qui sont expliqués par la matrice et l'interface fibres-matrice [Gilletta, 1985], [Le Dantec, 1989].

Le comportement des composites unidirectionnels est essentiellement régi par le comportement des fibres en traction longitudinale et par celui de la résine en traction transverse, les composites résines époxy-fibres de carbone présentent une non linéarité en traction transverse et donc, la non linéarité dépend de l'orientation d'application de la force par rapport à la direction des fibres [Jones et Morgan, 1977].

Le degré de non linéarité varie pour chaque composite, si une ou plusieurs couches élémentaires ont un comportement non linéaire (relation contrainte-déformation), alors le stratifié présente lui aussi un comportement non linéaire.

Pour expliquer ce comportement non linéaire, on va traiter un exemple d'un stratifié en cisaillement [HAH93], on définit une fonction d'énergie de déformation par unité de volume, la loi de comportement est donnée par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (\text{IV} - 10)$$

S'il est admis que la relation contrainte-déformation est linéaire en chargement uni-axiale pour les directions longitudinale et transversale, mais non linéaire en cisaillement, la fonction d'énergie de déformation ne sera plus simplement quadratique par rapport à ses arguments, mais, il faudra introduire une constante additive du quatrième ordre, pour tenir compte de cette non linéarité, ainsi un modèle d'élasticité non linéaire est obtenu.

L'énergie de déformation s'écrit alors :

$$W^* = \frac{1}{2} S_{11} \sigma_1^2 + \frac{1}{2} S_{22} \sigma_2^2 + S_{12} \sigma_1 \sigma_2 + \frac{1}{2} S_{66} \sigma_{12}^2 + \frac{1}{4} S_{66} \sigma_{12}^4 \quad (\text{IV} - 11)$$

Et la loi de comportement est donnée par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W^*}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad (\text{IV} - 12)$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} + S_{66} \sigma_{12}^2 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{IV} - 13)$$

6- Principe de l'endommagement dans les composites

L'endommagement est le responsable des phénomènes conduisant à la rupture par perte progressive de rigidité du matériau, il affecte de façon définitive, l'ensemble des propriétés physiques [Aytac et al, 1982].

L'endommagement d'un matériau élastique provient de modifications irréversibles au niveau de la microstructure. Il se traduit par une variation des propriétés élastiques au niveau macroscopique (assouplissement du matériau, diminution du module d'Young).

Pour LADEVEZE [Ladeveze, 1988], l'endommagement désigne la dégradation plus ou moins progressive d'un matériau due à l'apparition et au développement de microfissures.

La mécanique de l'endommagement modélise ces phénomènes à l'échelle du calcul des structures. Pour les composites, il n'existe pas un seul mais plusieurs mécanismes

d'endommagements, ils sont fortement anisotropiques. L'idée est que la détérioration d'un matériau peut être décrite par ses effets sur les caractéristiques élastiques. Les variations de rigidité élastique sont les indicateurs du niveau d'endommagement au sein du matériau.

Pour [Lemaitre et Chaboche, 1988], la théorie de l'endommagement décrit l'évolution des phénomènes entre l'état vierge et l'amorçage de la fissure macroscopique. L'endommagement macrofragile peut être provoqué par des sollicitations monotones sans déformations irréversibles appréciables.

7-Endommagement dans les stratifiés

Le premier dommage dans les composites se produit dans la matrice et dans les plis orthogonaux à la sollicitation. Cependant, pour ce type de matériaux, l'endommagement apparaît à trois échelles différentes. En effet, d'après [Lemaitre et Chaboche, 1988], et HASHIN [Hashin, 1983], l'endommagement est du :

A l'échelle micro:

- Microfissuration de la matrice parallèlement aux fibres,
- Décohésion fibre-matrice,
- Rupture des fibres.

A l'échelle méso:

- Rupture transverse,
- Rupture longitudinale,
- Endommagement qui provoque la redistribution des contraintes et des déformations.

A l'échelle macro:

- Décohésion inter laminaire (délaminage),
- Ruine totale du stratifié.

D'après [F.K.Chang et K.Y.Chang, 1987], avec de l'accroissement de la charge, la structure s'endommage, ce qui provoque la dégradation des propriétés mécaniques. Quand l'endommagement apparaît, les contraintes et les déformations sont redistribuées dans le laminé, par la suite, une réduction des propriétés mécaniques est obtenue. En plus, les contraintes diminuent dans la zone endommagée et elles augmentent dans les zones voisines

de l'endommagement. De plus, l'endommagement peut se propager à travers tout le laminé si on atteint la charge ultime.

Le processus d'endommagement en traction monotone est donné chronologiquement par : l'apparition et le développement de fissures dans la matrice ou aux interfaces dans les couches les plus désorientées par rapport à la direction de l'effort. Cela est dû au fait que dans ces plis, la matrice moins résistante que les fibres est la plus sollicitée.

Il y a donc, perte de propriétés mécaniques transversales aux fibres avec ou sans délaminage.

Les efforts peuvent être repris par les fibres intactes, directement si elles sont dans la direction de la charge, indirectement par un mécanisme additionnel de transmission.

D'après [Devries et al, 1989], pour le cas particulier d'un composite unidirectionnel soumis à une sollicitation de traction uniaxiale dans le sens des fibres, il y a en général :

- rupture des fibres: amorçage à partir d'un défaut, si la liaison fibre-matrice est faible, il s'amorce un décollement de l'interface (rupture interfaciale). Si la fibre se rompt dans une zone où la matrice est déjà fissurée, il peut y avoir propagation transverse de la fissure,
- rupture de la matrice : initiation sur un défaut puis propagation. Quand la fissure atteint l'interface fibre-matrice, il peut y avoir rupture de la fibre rencontrée, si la contrainte en fond de fissure est importante. Lors de cette rencontre, il peut y avoir un changement de direction de propagation de la fissure dans la matrice.
- dégradation de l'interface, qui est la conséquence d'une surcontrainte de cisaillement ou de traction ou d'une combinaison des deux. La décohésion de l'interface accompagne généralement la rupture d'une fibre ou la propagation d'une fissure dans la matrice.

[Bathias et Lai,1986], a montré que l'endommagement par délaminage inter-laminaire se traduit par une décohésion plane interfaciale produisant un dédoublement du composite dans son épaisseur. Ce type de dommage se propage par un front sous sollicitation de traction ou de cisaillement. Une augmentation du rapport de charge entraîne une accélération du délaminage marquée surtout dans le domaine des fortes contraintes.

A l'échelle microscopique locale, le délaminage ne diffère pas en traction et en cisaillement. Il résulte d'un endommagement préalable de la résine en avant du front entraînant d'abord la formation de fissures intralaminaires.

Pour [Costa, 1987], le délaminage peut apparaître à cause de la présence de contraintes normales transverses ou d'imperfections dans le collage entre deux couches. Il apparaît aux interfaces entre les plis dont la désorientation relative est la plus forte et qui sont les plus voisins de $+45^\circ$ ou -45° . Ce phénomène peut cependant être maîtrisé dans une certaine mesure en choisissant les séquences d'empilement de manière à ne pas dépasser certaines des valeurs critiques pour les contraintes normales et de cisaillement à l'interface entre les plis.

7-1 Variables d'endommagement

[Kachanov, 1986] a été le premier à introduire la notion de variable interne d'endommagement pour traduire la perte de rigidité dans les matériaux isotropes.

Cette idée a été ensuite étendue aux cas de matériaux anisotropes par CORDEBOIS et [Cordebois et Sidoroff, 1982].

[Marigo, 1981] définit l'état d'endommagement local par un modèle fini de variables internes :

$$d = (d_\alpha), \quad \alpha = 1, \dots, n.$$

[Lemaitre et Chaboche, 1988] considèrent un solide endommagé dans lequel un élément de volume fini d'une taille suffisamment grande par rapport aux hétérogénéités est défini comme suit:

- S : aire du Volume élémentaire représentatif repéré par sa normale $\vec{n}$.

- S_e : aire résistante effective.

$$(S_e < S) \text{ et } S_d : \text{aire endommagée } S_d = S - S_e \quad (\text{IV} - 14)$$

La mesure mécanique de l'endommagement local relativement à $\vec{n}$ est alors caractérisée par :

$$d_n = \frac{S_d}{S} \quad (\text{IV} - 15)$$

D'où:

- si $d_n = 0$; le matériau se trouve dans un état vierge ou non endommagé,
- si $d_n = 1$; l'élément de volume est rompu en deux parties selon le plan de normal $\vec{n}$,
- $0 < d_n < 1$; d_n caractérise l'état d'endommagement.

D'après [Marigo, 1981], une fois l'état d'endommagement défini, le comportement élastique macroscopique du matériau endommagé peut être calculé en fonction de d_n par l'intermédiaire de la rigidité.

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}(d_n). \quad (\text{IV} - 16)$$

La question qui se pose alors est de savoir quand et comment évolue l'endommagement. Pour cela, une approche thermodynamique va être adoptée.

7-2 Approche thermodynamique

On se place dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, où les phénomènes d'origines thermiques sont négligés. Ceci permet de formuler rigoureusement les lois de comportement qui vont être développées dans la suite de ce travail.

Le postulat d'existence d'un potentiel thermodynamique permet de définir les variables associées aux variables internes, choisies en fonction des phénomènes à modéliser. Le potentiel thermodynamique choisi est la densité d'énergie libre " $\rho\psi$ " dépendant des variables internes:

- ε^e ; tenseur des déformations élastiques,

- d_i ; variables d'endommagement.

$$\rho\psi = \rho\psi(\varepsilon^e, d_i) = \frac{1}{2} C(d_i) \varepsilon^e \varepsilon^e; \quad (\text{IV} - 17)$$

D'où la définition des variables σ et Y_{di} associées respectivement aux variables internes ε^e et d_i :

$$\sigma(\varepsilon^e, d_i) = \frac{\partial \psi}{\partial \varepsilon^e}, \quad (\text{IV} - 18)$$

$$- Y_{d_i}(\varepsilon^e, d_i) = \frac{\partial \psi}{\partial d_i}. \quad (\text{IV} - 19)$$

Pour définir complètement une loi de comportement, il faut se donner un potentiel de dissipation " φ ", fonction convexe des variables associées, permettant d'exprimer les lois complémentaires décrivant l'évolution des variables internes telle que:

$$\varphi \geq 0 \quad \text{et} \quad \varphi(0) = 0. \quad (\text{IV} - 20)$$

L'application des deux premiers principes de la thermodynamique conduit à l'inégalité de CLAUSIUS-DUHEM:

$$\varphi = Y\dot{d} \geq 0 \quad (\text{IV} - 21)$$

Ce qui impose que l'endommagement provoque un assouplissement du matériau.

Vérification de l'admissibilité thermodynamique du modèle

Pour qu'un modèle soit admissible au sens des modèles standards, la thermodynamique impose au potentiel de dissipation d'être positif. Cela est assuré en écrivant que " $\dot{d}$ " appartient au sous différentiel " Φ_d " avec " Φ_d " fonction indicatrice du convexe d'élasticité définie par:

$$\Phi_d(x) = 0 \quad \text{si } x \in \text{auconvexe},$$

$$\Phi_d(x) = \infty \quad \text{si } x \notin \text{auconvexe}.$$

Dans le cadre des modèles standards généralisés, en utilisant la loi de la normalité, la loi complémentaire est obtenue comme suit:

Soit " f_d " la fonction seuil définissant le domaine de non endommagement, alors il existe un multiplicateur " $\dot{\lambda}$ " tel que:

$$\dot{d} = \dot{\lambda} \frac{\partial f_d}{\partial Y}. \quad (\text{IV} - 22)$$

8- Cadre général

Le modèle présenté est développé dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles ou les phénomènes thermiques sont négligés, et sous l'hypothèse des contraintes planes généralisées ($\sigma_{33} = 0$); il est formulé en déformations.

Les matériaux composites stratifiés constitués de plis unidirectionnels étant transversalement isotropes par rapport à la direction des fibres [Ladeveze et al, 2000], l'énergie volumique de déformation élastique qui est prise comme potentiel thermodynamique est donné par:

$$2W_e = \frac{\sigma_{11}^2}{E_{11}} + \frac{\sigma_{22}^2}{E_{22}} - \frac{2\nu_{12}\sigma_{11}\sigma_{22}}{E_{11}} + \frac{\sigma_{12}^2}{G_{12}} + \frac{\sigma_{13}^2}{G_{13}} + \frac{\sigma_{23}^2}{G_{23}}, \quad (\text{IV} - 23)$$

$$\text{Avec:} \quad \frac{\nu_{12}}{E_{11}} = \frac{\nu_{21}}{E_{22}}.$$

D'où, la loi du comportement élastique (expression de déformations en fonction des contraintes):

$$\varepsilon_{ij}^e = - \frac{\partial W_e}{\partial \sigma_{ij}} , \quad (\text{IV} - 24)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{11}^e = \frac{1}{E_{11}}(\sigma_{11} - \nu_{12}\sigma_{22}) \\ \varepsilon_{22}^e = \frac{1}{E_{22}}(\sigma_{22} - \nu_{21}\sigma_{11}) \\ \varepsilon_{12}^e = \frac{\sigma_{12}}{2G_{12}}, \quad \varepsilon_{13}^e = \frac{\sigma_{13}}{2G_{13}}, \quad \varepsilon_{23}^e = \frac{\sigma_{23}}{2G_{23}} \end{array} \right. , \quad (\text{IV} - 25)$$

Par inversion de cette loi, les contraintes s'expriment en fonction des déformations comme suit:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{11} = C_{11}(\varepsilon_{11} + \nu_{21}\varepsilon_{22}) \\ \sigma_{22} = C_{22}(\varepsilon_{22} + \nu_{12}\varepsilon_{11}) \\ \sigma_{12} = G_{12}\gamma_{12}, \quad \sigma_{13} = G_{13}\gamma_{13}, \quad \sigma_{23} = G_{23}\gamma_{23} \end{array} \right. \quad (\text{IV} - 26)$$

avec:

$$C_{11} = \frac{E_{11}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} , \quad C_{22} = \frac{E_{22}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} , \quad (\text{IV} - 27)$$

$$\gamma_{12} = 2\varepsilon_{12} , \quad \gamma_{13} = 2\varepsilon_{13} , \quad \gamma_{23} = 2\varepsilon_{23} .$$

L'énergie volumique de déformation élastique (IV-23) en fonction des déformations, s'écrit:

$$2W_e = \sigma_{11}\varepsilon_{11} + \sigma_{22}\varepsilon_{22} + \sigma_{12}\gamma_{12} + \sigma_{13}\gamma_{13} + \sigma_{23}\gamma_{23} . \quad (\text{IV} - 28)$$

$$= C_{11}\varepsilon_{11}^2 + 2\nu_{12}\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + C_{22}\varepsilon_{22}^2 + G_{12}\gamma_{12}^2 + G_{13}\gamma_{13}^2 + G_{23}\gamma_{23}^2 .$$

En tenant compte des relations de symétrie provenant de l'existence d'un potentiel thermodynamique, on a nécessairement:

$$\frac{C_{11}}{C_{12}} = \frac{E_{11}}{E_{22}} = \frac{\nu_{12}}{\nu_{21}} , \quad \text{il vient : } \nu_{21}C_{11} = \nu_{12}C_{22} .$$

Et suivant la définition de C_{11} , on remarque que:

$$C_{11}(1 - \nu_{12}\nu_{21}) = E_{11} \Rightarrow C_{11} = E_{11} + \nu_{12}\nu_{21}E_{11} = E_{11} + \nu_{12}^2C_{22} .$$

Sous cette forme, la valeur de la contrainte $\sigma_{22} = C_{22}(\varepsilon_{22} + \nu_{12}\varepsilon_{11})$ apparaît clairement:

L'énergie de déformation élastique (IV-28) peut donc, s'écrire maintenant:

$$\begin{aligned}
2W_e &= E_{11}\varepsilon_{11}^2 + \nu_{12}^2\varepsilon_{11}^2 + 2\nu_{12}C_{22}\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + C_{22}\varepsilon_{22}^2 + G_{12}\gamma_{12}^2 + G_{13}\gamma_{13}^2 + G_{23}\gamma_{23}^2. \quad (\text{IV} - 29) \\
&= E_{11}\varepsilon_{11}^2 + C_{22}(\varepsilon_{22} + \nu_{12}\varepsilon_{11})^2 + G_{12}\gamma_{12}^2 + G_{13}\gamma_{13}^2 + G_{23}\gamma_{23}^2.
\end{aligned}$$

Quant à la loi du comportement élastoplastique de la couche élémentaire, elle sera décomposée en déformation élastique et déformation plastique selon la forme classique:

$$\begin{cases} \varepsilon_{11} = \frac{\sigma_{11}}{E_{11}} + \frac{\nu_{12}\sigma_{22}}{E_{22}} + \varepsilon_{11}^P \\ \varepsilon_{22} = -\frac{\nu_{12}\sigma_{11}}{E_{11}} + \frac{\sigma_{22}}{E_{22}} + \varepsilon_{22}^P \\ \varepsilon_{12} = \frac{\sigma_{12}}{2G_{12}} + \varepsilon_{12}^P \end{cases} \quad (\text{IV} - 30)$$

Le modèle élaboré décrivant le comportement endommageable d'une couche élémentaire sera maintenant présenté.

8-1 Modélisation de l'endommagement dans la couche élémentaire

8-1.1 Hypothèse du modèle

Au niveau méso, le modèle construit se base sur les caractéristiques des dégradations au niveau micro.

D'après [Herakovitch, 2000], il a été observé que l'endommagement apparaît sous forme de fissures situées dans la matrice et disposées parallèlement aux fibres. L'endommagement est supposé ne se produire qu'en cisaillement et traction transverse. En effet, en compression transverse, les fissures tendent à se refermer, et ne créent pas d'endommagements supplémentaires.

De plus, dans le sens des fibres, il se produit une chute du module longitudinal en compression dû au flambage localisé des fibres.

Au niveau de la couche élémentaire, les modules G_{12} et G_{22} sont affectés par deux variables d'endommagement d_{12} et d_{22} , et le module E_{11} est affecté par une variable " ξ_{11} " traduisant la perte de rigidité des fibres en compression longitudinale et la rupture fragile en traction dans le sens des fibres.

Il vient alors pour les modules élastiques du matériau:

$$\begin{cases} E_{11} = E_{11}^0(1 - \xi_{11}) \\ C_{22} = C_{22}^0(1 - d_{22}) \quad \text{si } \varepsilon_{22} + \nu_{12}\varepsilon_{11} > 0 \\ C_{22} = C_{22}^0 \text{ si } \varepsilon_{22} + \nu_{12}\varepsilon_{11} \leq 0 \\ G_{12} = C_{12}^0(1 - d_{12}). \end{cases} \quad (\text{IV} - 31)$$

Où l'indice "0" dénote l'état vierge du matériau, et par manque d'informations expérimentales sur les autres modules ceux-ci sont supposés ne pas s'endommager.

$$D'ou \nu_{12} = \nu_{12}^0, \quad G_{13} = G_{13}^0, \quad G_{23} = G_{23}^0.$$

Remarque 1

Dans un tel matériau initialement isotrope transverse $G_{12}^0 = G_{13}^0$ ne reste pas nécessairement à isotrope transversale $G_{12}^0 \neq G_{13}^0$.

Remarque 2

Le module E_{22} et le coefficient de Poisson ν_{21} sont eux aussi affectés par l'endommagement. Cependant, soit d'' , la variable affectant E_{22} , c'est à dire :

$$E_{22} = E_{22}^0(1 - d''),$$

Il vient que:

$$\nu_{21} = \nu_{12} \frac{E_{22}}{E_{11}} = \nu_{12}^0 \frac{E_{22}^0(1 - d'')}{E_{11}^0} = \nu_{21}^0(1 - d''), \quad (\text{IV} - 32)$$

d_{22} et d sont donc liées par la relation existant entre C_{22} et E_{22} , ce qui permet d'expliciter d_{22} en fonction de d'' .

$$\Rightarrow d_{22} = \frac{d''}{1 - \nu_{12}^0 \nu_{21}^0 (1 - d'')}. \quad (\text{IV} - 33)$$

L'erreur relative commise en remplaçant d'' par d_{22} est alors:

$$\frac{d_{22} - d''}{d''} = \frac{\nu_{12}^0 \nu_{21}^0 (1 - d'')}{1 - \nu_{12}^0 \nu_{21}^0 (1 - d'')} \quad (\text{IV} - 34)$$

Elle est maximale sur $[0, 1]$ en $d''=0$ et décroît jusqu'à 0 en $d''=1$.

La valeur maximale est égale à : $\frac{\nu_{12}^0 \nu_{21}^0}{1 - \nu_{12}^0 \nu_{21}^0}$ qui reste faible tant que: $\nu_{12}^0 \nu_{21}^0 \leq 1$, ce qui est vérifié pour les matériaux étudiés.

Les variables d'' et d_{22} sont donc, sensiblement identiques.

9-1.2 Modélisation de chaque constituant

Le modèle élaboré tient compte des différents phénomènes se produisant au niveau de chaque composant (au niveau micro).

En effet, l'endommagement de la matrice par microfissuration en traction transverse, ainsi que la dégradation subie par l'interface fibre-matrice en cisaillement et en traction transverse, et enfin, le comportement non linéaire des fibres en compression longitudinale, fragile en traction dans la direction des fibres, sont modélisés respectivement par les variables internes D_{12} , D_{22} , δ_{12} , δ_{22} , ξ_{11} .

La matrice

La matrice possède un comportement endommageable aussi bien en traction transverse qu'en cisaillement. Deux variables internes sont donc définies.

- D_{12} associe au module de cisaillement G_{12}^m ,
- D_{22} associée au module transverse G_{12}^m .

L'énergie volumique de déformation élastique de la matrice s'écrit:

$$2W_e^m = E_{11}^m \varepsilon_{11}^2 + C_{22}^m (\varepsilon_{22} + \nu_{12}^m \varepsilon_{11})_-^2 + C_{22}^m (1 - D_{22}) (\varepsilon_{22} + \nu_{12}^m \varepsilon_{11})_+^2 + G_{12}^m (1 - D_{12}) \gamma_{12}^2. \quad (\text{IV} - 35)$$

Les forces thermodynamiques associées aux variables internes sont calculées comme suit:

$$\begin{cases} Y_{D_{12}} = -\frac{\partial W_e^m}{\partial D_{12}} = \frac{1}{2} G_{12}^m \gamma_{12}^2, \\ Y_{D_{22}} = -\frac{\partial W_e^m}{\partial D_{22}} = \frac{1}{2} C_{22}^m (\varepsilon_{22} + \nu_{12}^m \varepsilon_{11})_+^2 \end{cases} \quad (\text{IV} - 36)$$

Pour le type d'endommagement étudié, la quantité représentative de l'état de contrainte au sein du matériau qui semble le mieux adapté, est une forme de taux de restitution d'énergie

$G=G_I+G_{II}$. Il y a de plus, un couplage entre D_{12} et D_{22} . Le domaine de non endommagement pourra donc être caractérisé par la variable d'évolution $Y_{eq} = \sqrt{Y_{D_{12}} + b Y_{D_{22}}}$

La fonction critère "g" définissant le domaine de non endommagement sera alors donnée par:

$$g(Y_{eq}, e) = Y_{eq} - e \quad \text{avec: } e \text{ la fonction seuil}$$

Les lois complémentaires dans le cadre des modèles standards s'écriront donc:

$$\begin{aligned} \dot{D}_{12} &= \dot{\lambda}_D \frac{\partial g}{\partial Y_{D_{12}}} = \frac{1}{2Y_{eq}} \dot{\lambda}_D, \\ \dot{D}_{22} &= \dot{\lambda}_D \frac{\partial g}{\partial Y_{D_{22}}} = \frac{1}{2Y_{eq}} \dot{\lambda}_D. \end{aligned} \quad (IV - 37)$$

Et les lois d'évolution des endommagements de la matrice sont données par:

$$\begin{cases} D_{12} = f_m(Y_{eq}) \\ D_{22} = b f_m(Y_{eq}) \text{ avec } \underline{Y_{eq}} = \sup_{\tau \leq t} (Y_{eq}). \end{cases} \quad (IV - 38)$$

où le terme "sup" traduit l'irréversibilité de l'endommagement.

9-1.3 Critère de rupture- Condition d'instabilité

La rupture de la couche élémentaire se traduit par une condition d'instabilité sur le comportement tangent. Pour cela, il faut dériver la loi élastique endommageable et obtenir ainsi, la loi incrémentale. Le critère de rupture sera atteint lorsque le déterminant de la matrice incrémentale change de signe (devient singulière).

Il est possible de donner une approche plus physique en précisant qu'il y a instabilité quand il apparaît un maximum sur la courbe contrainte déformation.

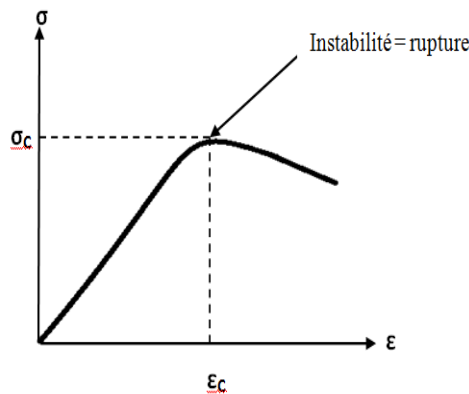


Figure IV-2 Condition d'instabilité.

Pour avoir le critère de rupture, il faut donc calculer la condition d'instabilité donnée par:

$$\det_{\tilde{\sigma} \rightarrow \infty}(K_{tg}) = 0 \quad (\text{IV} - 39)$$

Pour la rupture des stratifiés, il est aussi possible de chercher une condition d'instabilité globale. La rupture du stratifié apparaît lorsque l'instabilité est atteinte, ou lorsque toutes les couches élémentaires ont rompu.

8-2 Principe de la plasticité

D'après [Lemaitre et Chaboche, 1988], la théorie de la plasticité est la théorie mathématique des déformations irréversibles indépendantes du temps. Pour les matériaux composites, la plasticité se développe essentiellement au niveau des matrices qui ont un comportement ductile. La théorie de la plasticité est utilisée pour le calcul des déformations permanentes dans les structures. Pour [Courbon, 2000], les déformations permanentes sont définies par le fait que lorsque les forces appliquées sont supprimées, la structure ne revient pas à son état naturel. Une courbe élastoplastique se présente sous la forme suivante:

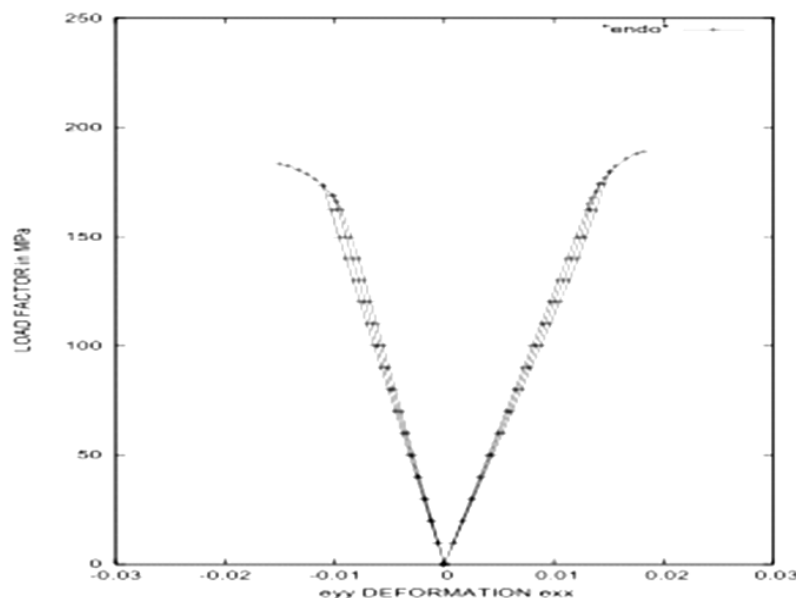


Figure IV-3 Charge et décharge avec modèle d'endommagement sur un $[+45^\circ/-45^\circ]_{2s}$ en traction [Boutaous, 2006].

Quelques définitions

- La limite d'élasticité σ_s est la contrainte au dessus de laquelle apparaissent des déformations irréversibles, et l'écoulement plastique ne peut avoir lieu que si ce seuil de plasticité est atteint $\sigma = \sigma_s$.

- L'écrouissage dû à l'écoulement plastique se manifeste par le fait que la limite d'élasticité augmente au cours de l'écoulement,
- La généralisation du seuil de plasticité aux cas tridimensionnels est le critère de plasticité. Le critère de plasticité est la condition que doit satisfaire le tenseur des contraintes en un point de la structure pour qu'une déformation plastique soit susceptible de se produire en ce point.
- Pour les composites, les critères utilisés sont les critères anisotropes de type Hill ou Tsai ou Tsai-Wu.

8-3 Algorithmes de résolution des problèmes non linéaires

En général, les problèmes traités sont fortement non linéaires. Ils sont résolus en cherchant les déplacements de la structure pour des facteurs de charges donnés. Pour résoudre ces problèmes, il faut procéder par incrément de charge, de sorte que chaque incrément conduit à un problème faiblement linéaire. Ce problème est résolu dans le cadre d'une formulation lagrangienne, i.e. les déplacements, les déformations et les contraintes sont définis sur un état de référence. La résolution se fait par une méthode d'éléments finis: les équations d'équilibre sont discrétisées. Pour résoudre le problème discrétisé, il est nécessaire de procéder par linéarisations successives en calculant les matrices de rigidités tangentes. La méthode utilisée est celle de Newton-Raphson.

Dans les problèmes non linéaires, la solution n'est pas unique. Le système discret est gouverné par un ensemble d'équations algébriques qui sont de la forme:

$$\psi(X) = F(X) - \lambda P = 0 \quad (\text{IV} - 40)$$

Avec:

- P: forces extérieures appliquées.
- F: vecteur de forces nodales internes dépendant non linéairement de X.
- X: vecteur des déplacements nodaux.

Après avoir obtenu une solution approchée $X=X_n$, il est alors possible d'avoir une meilleure approximation en utilisant un développement de Taylor tronqué:

$$\psi(X_{n+1}) = F(X_n) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial X} \right)_n \Delta X = 0 \quad (\text{IV} - 41)$$

$$\text{Avec: } X_{n+1} = X_n + \Delta X \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial X} \right)_n = K_{tg} = \frac{\partial F}{\partial X}$$

D'où la nouvelle approximation de X_{n+1} est obtenu en calculant :

$$\Delta X = -\left(K_{tg}\right)^{-1} (F(X_n) - \lambda P) \quad (\text{IV} - 42)$$

Dans ce processus, il est nécessaire d'écrire à chaque pas un nouveau système d'équations linéaires pour obtenir ΔX .

Pour éviter d'avoir à factoriser à chaque itération pas un nouveau système d'équations, la méthode choisie est celle de Newton-Raphson modifiée, on effectue l'approximation

$(K_{tg}^n) = (K_{tg}^{n0})$ qui est constante, et l'algorithme devient:

$$\Delta X = -\left(K_{tg}^0\right)^{-1} (F(X_n) - \lambda P). \quad (\text{IV} - 43)$$

Présentation de l'algorithme

- Calcul de $F(X_n)$ forces externes et de la matrice de rigidité tangente $K_{tg}(X_n)$ en fonction des déplacements X_n .
- Itérations de Newton.
- Calcul du résidu des forces internes $F(X) - \lambda P$.
- Test sur le critère de convergence $\|F(X_n) - \lambda P\| \leq \varepsilon \|P\|$
- Résolution du problème linéarisé $[K_{tg}(X_n)]\{\Delta X\} = \{\lambda P - F(X_n)\}$
- Nouvelle approximation de la solution $X_{n+1} = X_n + \Delta X$.
- Boucle sur les itérations (K_{tg} constant).
- Boucle sur les linéarisations (calcul de K_{tg}).
- Boucle sur les incréments donnés.

9- Modèle de plasticité utilisé

Dans les composites, la plasticité est due à la matrice et à l'interface fibre-matrice, l'écoulement est bloqué dans le sens des fibres. Le critère de plasticité ne fait intervenir que les quantités de cisaillement et transverse.

La partition de déformation se traduit par : $\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^p$

$$\dot{\varepsilon}_{11}^p = 0$$

Le critère de plasticité s'écrit :

$$f(\sigma, X, R) = \sqrt{H(1 - d_{12}) \left[\frac{\sigma_{12} - X_{12}}{1 - d_{12}} \right]^2 + A^2 H(1 - d_{22}) \left[\frac{\sigma_{22} - X_{22}}{1 - d_{22}} \right]^2} - R - R_0 \quad (\text{IV} - 44)$$

L'introduction des termes $H(1 - d)$ permet d'éviter les singularités lorsque l'endommagement atteint la valeur « 1 », car dans ce cas, il y a rupture.

$$H(1 - d_{12}) = 0 \quad \text{si } d_{12} = 0 \quad \text{sinon } H(1 - d_{12}) = 1,$$

$$H(1 - d_{22}) = 0 \quad \text{si } d_{22} = 0 \quad \text{sinon } H(1 - d_{22}) = 1.$$

Les lois de normalité sont données par :

$$\dot{\varepsilon}_{22}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma_{22}} = \frac{\dot{\lambda}}{f + R + R_0} A^2 \frac{\sigma_{22} - X_{22}}{(1 - d_{22})^2} \quad (\text{IV} - 45)$$

$$\dot{\varepsilon}_{12}^p = \dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma_{12}} = \frac{\dot{\lambda}}{f + R + R_0} \frac{\sigma_{12} - X_{12}}{(1 - d_{12})^2}, \quad (\text{IV} - 46)$$

$$\dot{p} = -\dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial R} = \dot{\lambda}, \quad (\text{IV} - 47)$$

$$\dot{\alpha}_{22} = -\dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial X_{22}} = \dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma_{22}} = \dot{\varepsilon}_{22}^p, \quad (\text{IV} - 48)$$

$$\dot{\alpha}_{12} = -\dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial X_{12}} = \dot{\lambda} \frac{\partial f}{\partial \sigma_{12}} = \dot{\varepsilon}_{12}^p, \quad (\text{IV} - 49)$$

Et les lois complémentaires sont :

$$\dot{X}_{22} = c \dot{\alpha}_{22} - a X_{22} \dot{p} = c \dot{\varepsilon}_{22}^p - a X_{22} \dot{p} \quad (\text{IV} - 50)$$

$$\dot{X}_{12} = c \dot{\alpha}_{12} - a X_{12} \dot{p} = c \dot{\varepsilon}_{12}^p - a X_{12} \dot{p}, \quad (\text{IV} - 51)$$

Pour obtenir les « X », termes d'écrouissage cinématique non linéaire, il faut appliquer une méthode d'intégration, $R = \beta p^\alpha$ (l'écrouissage isotrope) et $X_{ij} = c \alpha_{ij}$.

Avec : c, a, α et β , les caractéristiques du matériau utilisé à identifier.

Enfin, pour déterminer $\dot{\lambda}$ le multiplicateur plastique, il faut résoudre $f = \dot{f} = 0$

$$f + \frac{\partial f}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial f}{\partial R} dR + \frac{\partial f}{\partial X} dX = 0, \quad (\text{IV} - 52)$$

$$\Rightarrow f + \frac{\partial f}{\partial \sigma} \Lambda d\varepsilon^e + \frac{\partial f}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial \alpha} d\alpha = 0,$$

La loi d'élasticité s'écrit : $\sigma = \Lambda(\varepsilon^e)$, avec Λ une fonction donnée.

$$\Rightarrow f - \frac{\partial f}{\partial \sigma} \Lambda \frac{\partial f}{\partial \sigma} d\lambda - \frac{\partial R}{\partial p} d\lambda + \frac{\partial f}{\partial X} \left(c \frac{\partial f}{\partial \sigma} - aX \right) d\lambda = 0 \quad (\text{IV} - 53)$$

D'où finalement,

$$d\lambda = \frac{f}{\frac{\partial f}{\partial \sigma} \Lambda \frac{\partial f}{\partial \sigma} - \frac{\partial R}{\partial p} + \frac{\partial f}{\partial X} \left(c \frac{\partial f}{\partial \sigma} - aX \right)}, \quad (\text{IV} - 54)$$

Pour identifier les constantes c et a (paramètres d'écrouissage cinématique non linéaire) du modèle à écrouissage cinématique non linéaire présenté au paragraphe précédent, et α , β (paramètre d'écrouissage isotrope), un essai de traction sur un stratifié T300/914 à $[+45^\circ / -45^\circ]_{2s}$ a été étudié.

10- Présentation du code de calcul Castem 2000

Le code de calcul Castem 2000 développé par le C.E.A (Commissariat français à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives) est un code éléments finis en déplacements traitant des problèmes non linéaires. Pour résoudre un problème par l'incrémental de ce code, il est nécessaire tout d'abord de discrétiser les équations du problème. La résolution de ces problèmes non linéaires se fait par des linéarisations successives en appliquant la méthode de Newton-Raphson.

Castem 2000 est le noyau de calcul. Il peut être interfacé avec un pré-processeur comme le mailleur GMSH et un tracteur de courbes grâce à un post processeur du type PREGRAPH permettant de former les fichiers d'évolution de toutes les quantités mécaniques $(\sigma, \varepsilon, d, \gamma_e, \gamma_p)$ aussi bien aux nœuds qu'aux points de Gauss, afin de suivre des courbes d'évolution.

Les diverses possibilités de Castem 2000

Castem 2000 permet d'effectuer des calculs

-Tridimensionnel.

- Axisymétrique.

- Bidimensionnel.

Pour ces calculs, plusieurs types de chargements sont applicables dans le code i.e.

- Les forces sont données par noeuds.

- Les forces sont discrétisées comme pour des pressions suiveuses par exemple.

- Les chargements non proportionnels du type $\lambda P + Q$.

- Dans Castem 2000 plusieurs modèles de comportement ont été introduits.

Il est évidemment possible d'effectuer des calculs élastiques pour des matériaux isotropes ou isotropes transverses. De plus, des modèles d'endommagements et de plasticités ont été programmés. En effet, dans le code, il existe:

- Le modèle d'endommagement (Gilletta).

- Le modèle d'endommagement (G.C.M).

- Le modèle complet tenant compte de l'endommagement et de la plasticité.

Pour ce dernier modèle et en ce qui concerne la plasticité, deux méthodes d'intégration ont été implantées:

- Méthode d'Euler.

- Méthode de Runge-Kutta.

Pour effectuer ces calculs, plusieurs types de pilotage et de paramétrisation ont été introduits.

En effet, il est possible de piloter le calcul par:

- Incrément constants (il faut donner le nombre d'incréments et la valeur de l'incrément).

- Incréments donnés un par un (pilotage manuel).

- Pilotage automatique (en donnant le pas maximum, le pas minimum et le pas initial).

Trois types de paramétrisations ont été élaborés:

- Charge.

- Déplacement.

- Abscisse curviligne.

Les trois types de pilotages décrits ci-dessus, peuvent s'appliquer aux paramétrisations en charge et en déplacement. En revanche, si la paramétrisation choisie est celle en abscisse curviligne, il faut alors procéder par pilotage automatique.

En ce qui concerne la résolution par la méthode de Newton, il est possible d'évaluer la matrice K_{tg} soit:

- Au point d'équilibre.
- Au prédicteur.
- A chaque itération.

De plus, il existe dans Castem 2000, un grand choix d'éléments finis. En effet, le code peut utiliser:

1- Des prismes:

- Linéaires
- quadratiques.
- cubiques.

2- Des parallélépipèdes:

- linéaires.
- quadratiques.
- cubiques.

3- Des éléments de type barre.

Enfin, Castem 2000 permet de sauvegarder les contraintes, les déformations élastiques et plastiques, les déplacements, ainsi que les endommagements aux points de Gauss ou aux noeuds, et ce, pour tout le processus de chargement. Toutes ces sauvegardes permettent aussi de reprendre un calcul après un premier chargement, en connaissant l'état de la structure calculée à un instant donné.

11-Différents types de structures

Pour les plaques rectangulaires et en forme d'éprouvettes, le matériau constitutif de chaque pli est un composite à fibres de carbone T300 et à matrice résine BSL 914. Pour chacune de ces structures, compte tenu des conditions de symétrie sur les plans $x=0$ et $y=0$, les calculs ont été effectués en modélisant seulement le quart de la plaque.

11-1 Eprouvette

Une plaque isotrope transverse en forme d'éprouvette a été testée. Pour cette plaque deux maillages ont été élaborés.

Un maillage de 10 éléments triangulaires à 6 nœuds, et un maillage plus fin de 28 éléments eux aussi triangulaires à 6 nœuds.

Ces plaques ont des séquences d'empilement $[+45^\circ / -45^\circ]_s$ et elles ont été soumises à des tractions uniformes de densité 5.10^{-1} N/m^2 .

Leurs caractéristiques géométriques sont les suivantes:

épaisseur	Largeur	Longueur
5.10^{-5} m	10.10^{-3} m	45.10^{-3} m

11-2 Maillage

La méthode des éléments finis (MÉF) permet de résoudre de manière discrète et approchée les équations aux dérivées partielles pour des conditions aux limites données. Ces équations décrivent le comportement physique du système, il s'agit par exemple, des lois d'élasticité pour un problème de résistance des matériaux.

La discrétisation consiste à découper un domaine D (une portion de l'espace) et définir une fonction U sur D , qui est une solution de l'équation aux dérivées partielles (ÉDP), c'est-à-dire, à chercher une solution du problème sur un domaine polygonal ou polyédrique par morceaux.

Une fois la géométrie approchée, il faut choisir un espace d'approximation de la solution du problème, dans la MÉF, cet espace est défini à l'aide du maillage du domaine (ce qui explique aussi pourquoi il est nécessaire d'approcher la géométrie). Le maillage du domaine permet d'en définir un pavage dont les pavés sont les éléments finis.

La géométrie idéale et continue est remplacée par une géométrie discrète, et les valeurs sont interpolées entre des points ; plus les points sont espacés, plus la fonction d'interpolation risque de s'écarter de la réalité, mais à l'inverse, un maillage trop fin conduit à des temps de calcul extrêmement longs et nécessite des ressources informatiques (en particulier mémoire vive) importante, il faut donc trouver un compromis entre coût du calcul et précision des résultats.

Pour l'explication, nous développons ici la méthode des éléments finis en deux dimensions à valeurs réelles. On suppose que les équations étudiées sont des équations différentielles d'ordre deux.

La méthode est généralisable à des cadres d'espaces de dimensions différentes ou pour des équations aux dérivées partielles d'ordre supérieur :

on traite ici le cas d'une solution réelle à une ÉDP ; les cas où la dimension de la solution serait plus grande se traitent de façon similaire mais nécessitent des écritures plus complètes ; les cas les plus couramment rencontrés sont la dimension 1 (comme ici), 2 ou 3 (pour des problèmes de mécanique), 6 ou 12 (pour des problèmes d'électromagnétisme respectivement réels ou complexes)

La dépendance au maillage est un phénomène qui a été très étudié depuis l'apparition des premiers modèles avec des lois de comportement adoucissantes. Cette dépendance se manifeste de deux façons différentes:

Une dépendance de la réponse par rapport à la taille de l'élément fini.

Une dépendance de la forme de la zone endommagée par rapport à la forme de la maille.

11-3 Formes et types de maillages

Les principaux types d'éléments utilisés sont:

En 2D:

- triangles
 - triangles de degré 1, (triangles à 3 nœuds, fonctions linéaires).
 - triangles de degré 2 (triangles à 6 nœuds, polynômes de degré 2).
- quadrilatères
 - quadrilatères de degré 1 (carrés à quatre nœuds, fonctions linéaires).
 - quadrilatères de degré 2 (carrés à 8 ou 9 nœuds, polynômes de degré 2).

En 3D :

- tétraèdres
 - tétraèdres de degré 1, (quatre nœuds, fonctions linéaires)².
 - tétraèdres de degré 2, (dix nœuds, polynômes de degré 2)³.
- hexaèdres
 - hexaèdres de degré 1, (huit nœuds, fonctions linéaires).
 - hexaèdres de degré 2, (vingt nœuds, polynômes de degré 2).
 - hexaèdres triquadratique, (vingt-sept nœuds, polynômes de degré 2).

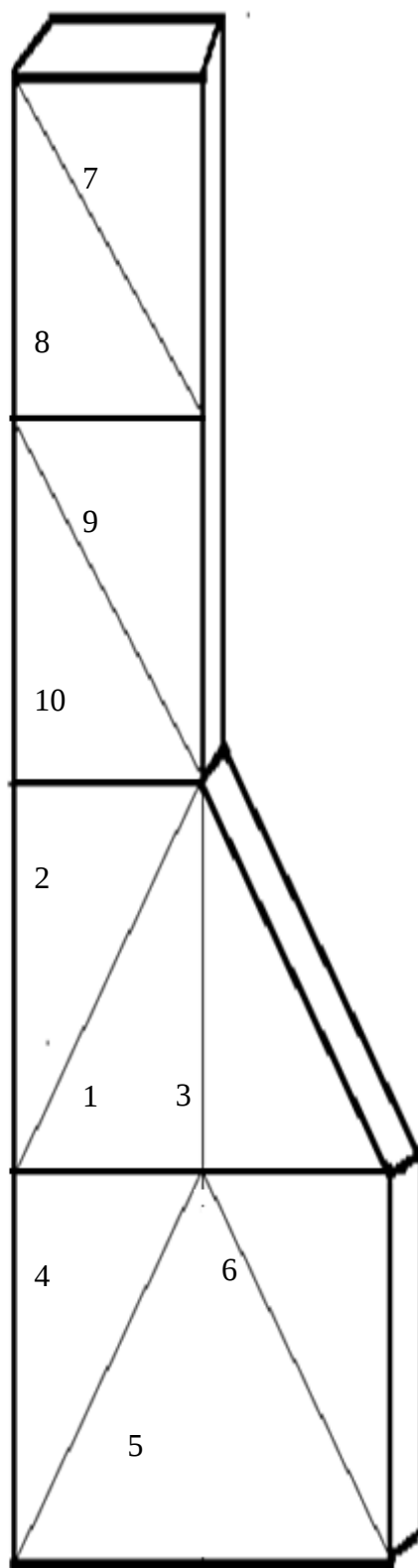


Figure IV-4Maillage de 10 éléments d'un échantillon de T300/914.

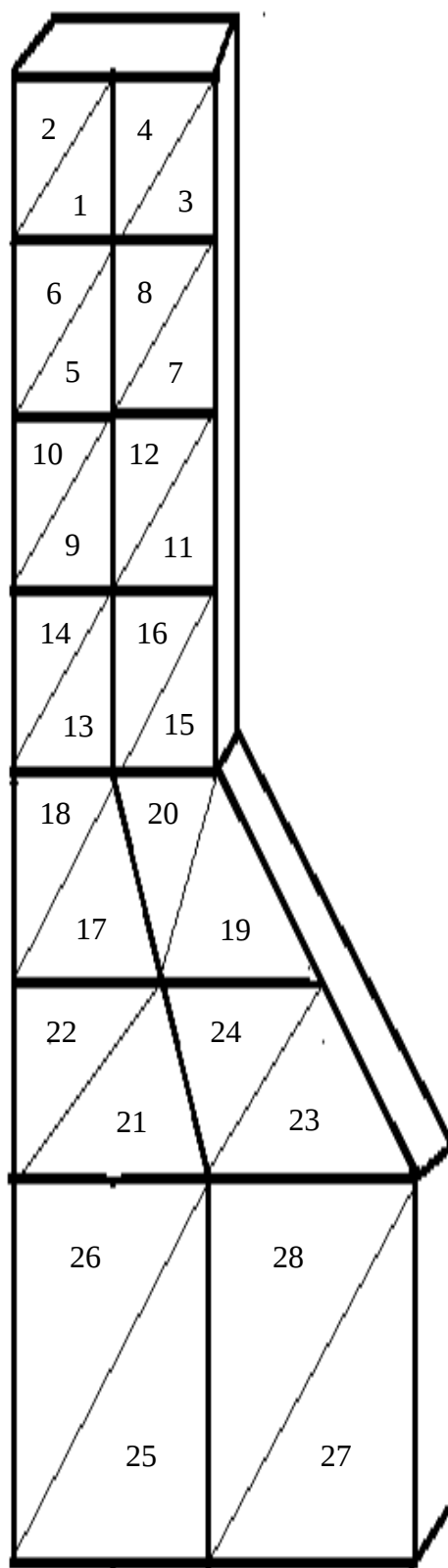


Figure IV.5 Maillage de 28 éléments d'un échantillon de T300/914.

12-Conclusion

L'analyse du résultat expérimental présenté au paragraphe IV-8-2 confirme la présence d'endommagement au sein des structures composites stratifiées. En effet, l'introduction du modèle d'endommagement rend bien compte de la perte de rigidité du matériau apparaissant dans l'expérience au travers des variations de pente et du caractère non linéaire du comportement de ces structures.

Cependant, le fait que dans toutes les simulations quand va effectuer, le comportement est plus rigide que lors de l'essai, et que les déformations résiduelles sont inexistantes, laisse à penser que l'endommagement développé au sein de ces matériaux ne peut pas être étudié uniquement dans le cadre de l'élasticité. Il serait donc intéressant afin de mieux rendre compte du comportement réel des composites stratifiées, et en particulier de l'existence des déformations résiduelles de modéliser la plasticité dans les composites.

Chapitre V : Comparaison entre simulations numériques et expériences

1- Introduction

Pour une meilleure fiabilité de la structure en matériaux composites, nous nous intéressons dans cette partie à la simulation du comportement mécanique de ces derniers. Parmi les caractéristiques essentielles de ce comportement, l'émergence et l'évolution des différents endommagements avant la rupture complète du composite.

Le développement du modèle d'endommagement des matériaux composites renforcés par des fibres, implique la prise en compte de leur réponse mécanique avant le début des dommages, la prédiction des dommages initiaux et la modélisation du comportement post-échec [Chen et al. (2012)]. Le dommage mécanique continu (MDP) fournit un cadre traitable pour le développement de la modélisation des dommages, ainsi que la dégradation de la rigidité. Elle est appliquée au niveau des stratifiés et reflète les modes de défaillance correspondants.

Physiquement, la non-linéarité et les déformations irréversibles de composites renforcés de fibres proviennent de divers mécanismes, tels que la non-linéarité de chacun des constituants individuels, des dommages résultant de l'accumulation de fibres ou de fissurations de la matrice, et l'interface fibre-matrice (pli) [Chen-JF et al. (2012)], [Vyas-GM et al. (2011)], [Kashtalyan-M et Sontis (2013)].

Ici, nous nous intéressons à l'influence du maillage à la fois sur l'analyse et les résultats numériques que nous allons comparer avec les données expérimentales, dans le cas d'un empilement constitué de 4 couches selon la séquence de structures composites et de conclure le meilleur maillage pour notre modèle. La structure a été maillée en 10 et 28 éléments triangulaires avec 6 nœuds par élément. Plusieurs calculs numériques et modèles ont été réalisés à l'aide de ces deux mailles. Ces échantillons composites ont été soumis à une contrainte de traction uniforme de 510^{-7} Mpa.

2- Validation du modèle de plasticité

Afin de vérifier expérimentalement la validité de ce modèle d'endommagement de la couche élémentaire, nous avons effectué un calcul numérique de notre modèle d'endommagements en

utilisant le code éléments finis sur "CASTEM 2000", nos résultats sont sur la figure V-1 (b). Nous avons une plaque transversale rectangulaire et isotrope T300 / 914, de huit couches selon la séquence d'empilement $[+45^\circ/-45^\circ]_{2s}$, de dimension $(1 \times 1.2 \times 2.4)$ mm. Nous avons testé un quart de la plaque (grille de quatre éléments quadratiques rectangulaires avec 16 nœuds), en essai de traction uniforme uniaxiale, la densité est de 12.10^{-6} MPa .

Selon la courbe expérimentale de la figure V-1 (a), la structure présente un comportement non-linéaire (relation contrainte-déformation). Certaines contraintes résiduelles et la variation de la pente de la courbe lors de la charge et la décharge qui apparaissent, indiquent une perte de la rigidité des structures. Nous notons que notre modélisation du modèle d'endommagement est capable de reproduire partiellement le comportement de non-linéarité ainsi que la perte de rigidité du matériel; même si elle est moins rigide dans les tests expérimentaux que dans notre modélisation (figure V-1(b)).

L'analyse et la comparaison des résultats numériques et expérimentaux confirment la présence de dommages dans la structure des composites stratifiés. Cependant, le fait que dans les simulations effectuées, le comportement est plus rigide, et les contraintes résiduelles sont inexistantes, ce qui confirme que les endommagements développés dans ce matériau ne peuvent pas être étudiés dans le cadre de l'élasticité. Il serait donc intéressant, pour mieux tenir compte du comportement réel des matériaux composites stratifiés, et notamment de l'existence de ces déformations résiduelles de modéliser la plasticité dans les composites.

D'autre part, notre approche d'endommagement élastique à elle seule ne décrit pas les contraintes résiduelles qui sont totalement absentes dans la courbe de modélisation numérique. Nous rappelons que l'introduction de la plasticité a montré et a révélé le comportement réel de structure stratifiée, en particulier la T300 / 914, elle a pris en compte les déformations résiduelles et de la pente de l'hystérésis.

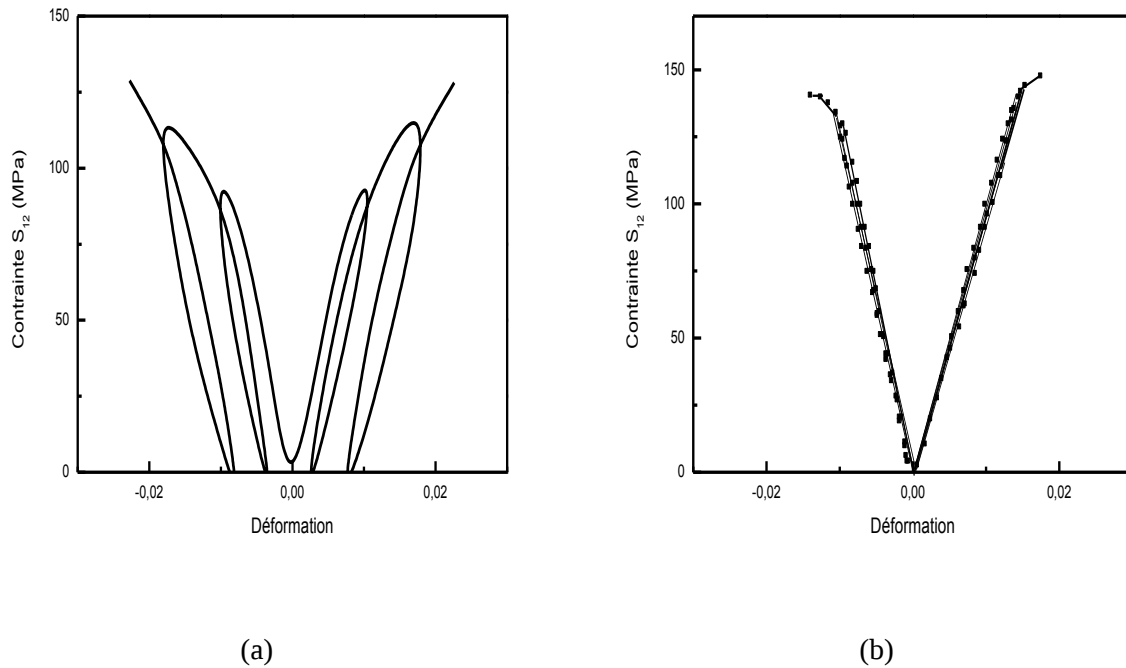


Figure V.1(a)Expérimental; (b) les courbes de contrainte-déformation numériques (test de traction).

3- Comparaison entre simulations numériques et expériences

3-1 Validation des modèles de plasticité

Une fois les paramètres α , β , c et a des modèles de plasticité à écrouissage isotrope et cinématique non linéaire identifiés, les deux modèles proposés auparavant ont été programmés dans le code de calcul (Castem 2000). Les paramètres α , β , c , ont été identifiés sur le matériau composite à fibres de carbone T300 et à matrice résine BSL914. Les valeurs obtenues lors de cette identification sont les suivantes:

α	β	c	a
0.481	636.10^6Pa	$1.054.10^{10} \text{Pa}$	275.834

Afin de montrer que les valeurs identifiées sont des valeurs réalistes, et que les modèles de plasticité implantés donnent une bonne approximation du comportement des composites stratifiés, une validation va être présentée en comparant les résultats de calcul et les résultats expérimentaux d'empilement $[+45^\circ/-45^\circ]_{2s}$. Toutes ces structures sont soumises à une traction uniaxiale.

3-1.1 Comparaison essai/calcul sur un $[+45^\circ/-45^\circ]_{2s}$, en traction

Un premier calcul à été effectué sur une plaque rectangulaire de dimension $(0.5 \times 10 \times 45)$ mm à $[+45^\circ/-45^\circ]_{2s}$, ayant servi à identifier les paramètres d'écrouissage.

Les résultats expérimentaux, ainsi que les résultats obtenus par le modèle d'endommagement couplés à la plasticité à écrouissage cinématique non linéaire sont reportés sur la figure V-2.

En analysant ces résultats, on constate que les courbes obtenues par les modèles combinant l'endommagement et la plasticité coïncident relativement bien avec l'expérience. De plus, il à été montré dans la première partie de ce chapitre, que lorsqu'une succession de montées en charges et de décharges est appliquée à cette plaque en prenant le modèle à écrouissage isotrope, les résultats obtenus rendaient compte du comportement expérimental (Figure V-1(a)), bien que les déformations résiduelles obtenues ne soient pas très bonnes.

Un calcul de décharges et de charges avec le modèle à durcissement isotrope à été aussi réalisé. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-3. En comparant ces résultats avec l'expérience, il est intéressant de noter que les déformations résiduelles coïncident beaucoup mieux avec les déformations expérimentales. De plus, commencent à apparaître, des boucles d'hystérésis, qui étaient jusqu'à maintenant inexistantes. Cependant, ces boucles n'ont pas la même amplitude que celles de l'expérience.

Au vu de ces résultats, il est possible de dire que les paramètres identifiés ont des valeurs réalistes, et que les modèles de plasticité élaborés rendent bien compte du comportement réel des structures composites stratifiés étudiées.

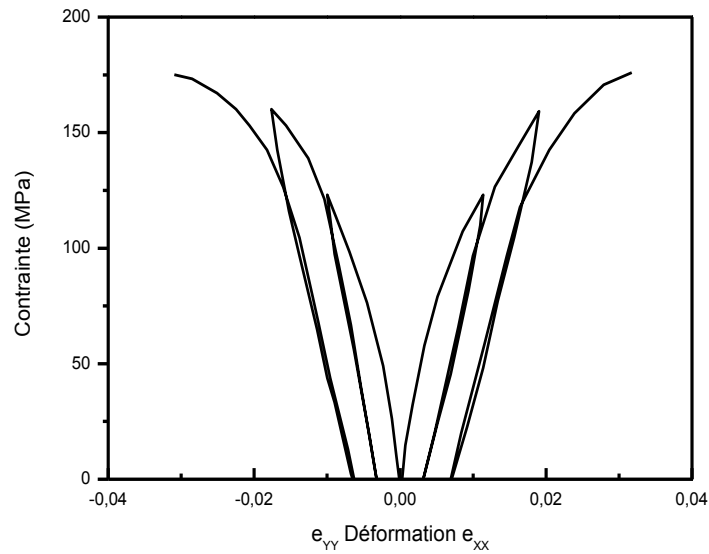


Figure V.2 Charge et décharge sur un T300/914 $[+45^{\circ}/-45^{\circ}]_{2s}$ en traction :durcissement cinématique non linéaire.

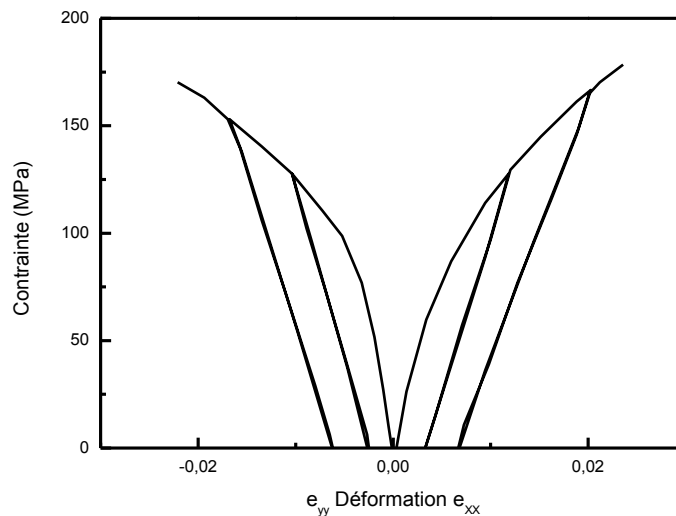


Figure V.3 Charge et décharge sur un T300/914 $[+45^{\circ}/-45^{\circ}]_{2s}$ en traction :durcissement isotrope.

Dans les deux cas, les modèles qui incluent la plasticité donnent des résultats plus proches des résultats expérimentaux que ceux du modèle ne tenant compte que de l'endommagement.

Pour ce qui est de la plasticité, il semblerait dans ces deux essais, que l'écrouissage isotrope donne des résultats sensiblement meilleurs que l'écrouissage cinématique non linéaire. Cependant, ce dernier donne des résultats tout à fait satisfaisants.

Cela, peut s'expliquer par le fait que la plasticité se développe moins dans ces deux derniers essais à cause de l'orientation des plis. En effet, le comportement de ces deux empilements est essentiellement régi par le comportement des fibres, lequel est purement élastique.

3-1.2 Conclusion

Les résultats acquis légitiment l'introduction des modèles d'endommagement couplés à la plasticité pour l'étude des stratifiés composites.

Quant aux choix de l'écouissage, il dépend des résultats que l'on souhaite obtenir. En effet, il semble que pour des cas de chargements monotones, l'écouissage isotrope est le plus approprié.

Par contre, s'il s'agit d'effectuer des cycles de charges et décharges, l'écouissage cinématique non linéaire est le mieux adapté pour rendre compte du comportement réel des structures composites.

En effet, ce n'est qu'avec l'écouissage cinématique non linéaire qu'il apparaît des déformations résiduelles accompagnées des boucles d'hystérésis.

Enfin, les paramètres a , c , β et α identifiés théoriquement semblent tout à fait réalistes et les modèles élaborés sont bien adaptés à la description du comportement de composite étudié.

3-2 Test sur une éprouvette [+45°/-45°]en traction

Une plaque de la même forme que celle utilisée dans la première partie de ce chapitre, constituée par la superposition de quatre plis élémentaires unidirectionnels, a été modélisée. Un premier maillage de 10 éléments triangulaires, puis un maillage plus fin à 28 éléments triangulaires ont été élaborés (figures IV-4 et IV-5). Pour ces deux maillages plusieurs calculs tenant compte de différents modèles ont été effectués. Pour tous ces calculs, le matériau utilisé est un composite à fibre de carbone et résine époxy (T300/914) dont toutes les caractéristiques sont présentées au chapitre IV. Ces échantillons ont été soumis à une contrainte uniforme de 5.10^{-7} Mpa.

Nous voulions contrôler la charge et la décharge en traction dans le cas du modèle de plasticité à écouissage cinématique non linéaire, pour les deux maillages (10 et 28).

S_{12} est équivalente à une contrainte de cisaillement parce que nous avons appliqué une charge dans la direction X sur des plaques de deux dimensions et nous avons eu trois contraintes:

-- S_{11} : Longitudinal

-- S_{22} : Transverse

-- S_{12} : Contrainte de cisaillement

-- $\varepsilon_{11}^t \varepsilon_{22}^t$: Déformation vrais en traction suivant les deux axes X et Y du pli élémentaire

Les valeurs de contrainte sont les valeurs qui sont plus proches de l'expérimental.

3-2.1 Analyse des résultats obtenus pour les différents modèles sur le maillage à 10 éléments.

Le calcul élastique (figure V-6) est très éloigné de la solution expérimentale.

Le calcul avec le modèle d'endommagement (figure V-7) rend bien compte de la non linéarité du comportement. Lors des montées en charges et des décharges, une variation de la pente est visible, mais cette pente revient toujours à une déformation nulle, ce qui prouve la présence d'endommagement mais qui ne correspond pas à l'expérience. De plus, le calcul avec endommagement donne un comportement plus rigide que l'expérience, mais cependant moins rigide que le calcul élastique.

Dans ce cas, aucune rupture n'est atteinte.

ξ_{11} est nul partout, ce qui montre que les fibres ne travaillent qu'en traction.

En analysant les évolutions des endommagements (figure V-10) en cisaillement et en traction transverse, on remarque qu'ils sont uniformes dans l'épaisseur de la plaque, et qu'ils sont plus élevées au centre de la plaque. De plus, l'endommagement en cisaillement est supérieur celui en traction transverse.

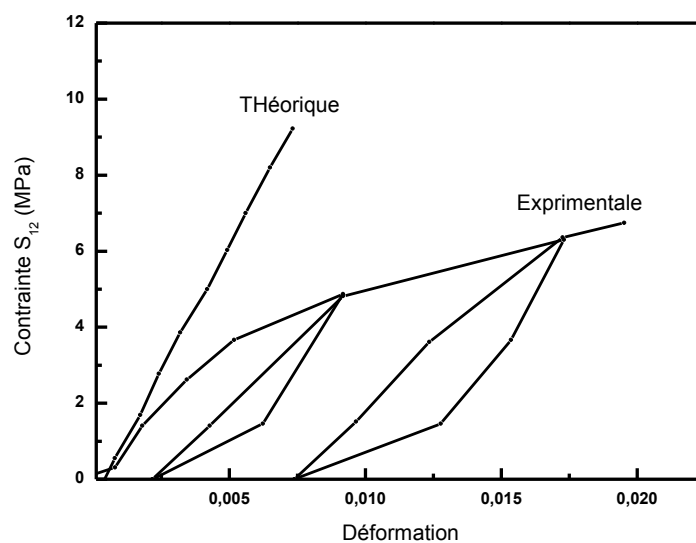


Figure V.6 Eprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction: Maillage 10 éléments charge et décharge-Modèle élastique.

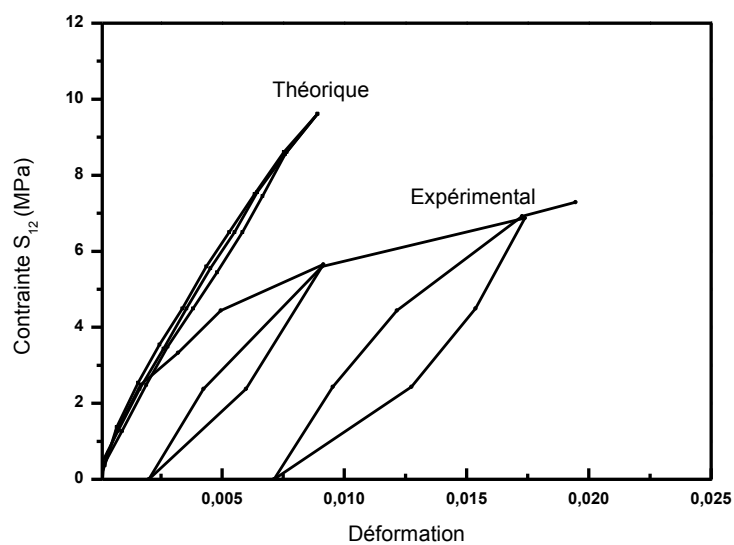


Figure V.7 Eprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction: Maillage 10 éléments charge et décharge-Modèle isotrope.

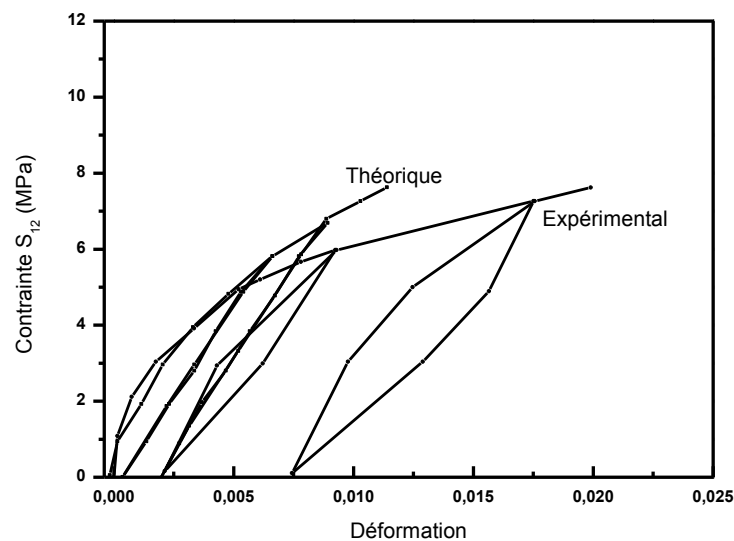


Figure V.8 Eprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction: Maillage 10 éléments charge et décharge-
Modèle avec plasticité à écrouissage isotrope.

Cependant, leurs valeurs restent inférieures à 0.4 (figure IV-8), ce qui montre que l'endommagement n'est pas le seul phénomène important dans le comportement de cette plaque. Mais d'autres phénomènes agissent également sur la dégradation de ce composite.

Le calcul avec le modèle d'endommagement couplé au modèle à écrouissage isotrope est présenté sur la figure V-8.

Ce calcul concorde assez bien avec l'expérience pour ce qui est de l'évolution des déformations lors d'une montée en charge monotone. Ces résultats sont en effet, meilleurs que ceux du modèle avec endommagement seul. Les endommagements ont des valeurs légèrement inférieures aux valeurs obtenues avec endommagement seul. Les fibres ne travaillent qu'en traction, et comme il n'y a pas d'écoulement plastique dans leur direction, elles n'ont aucune influence sur les résultats des calculs.

Lors des décharges, on remarque qu'il y a une variation de la pente indiquant la présence d'endommagement, de plus, il apparait des déformations résiduelles, ce qui prouve qu'il y a développement de plasticité. Cependant, ces déformations résiduelles sont très inférieures aux déformations résiduelles expérimentales, et de plus, il n'apparait aucune boucle d'hystérésis. La plasticité apparait à un niveau de contraintes plus élevé par le calcul expérimental, la plasticité débute vers 3 daN alors que par le calcul elle n'est détectée que vers 4 daN. Avant cette contrainte, la plaque a un comportement purement élastique endommageable.

La figure V-9 présente les résultats du calcul effectué avec le modèle d'endommagement couplé à la plasticité à écrouissage cinématique non linéaire.

Les résultats obtenus avec ce modèle sont ceux qui approchent le mieux, les résultats expérimentaux. En effet, le comportement décrit est moins rigide que celui des autres modèles.

On remarque une variation des pentes lors des décharges indiquant le développement d'endommagement. Les endommagements sont identiques à ceux du modèle de plasticité isotrope et sensiblement inférieures aux résultats avec le modèle d'endommagement seul.

Il apparaît, des déformations résiduelles plus importantes qu'avec le modèle de plasticité isotrope, bien qu'elles restent toujours nettement moins élevées que les déformations résiduelles expérimentales. Il commence aussi à apparaître un léger écart entre les valeurs des déformations obtenues lors des charges et des décharges, ce qui pourrait faire apparaître des boucles d'hystérésis. Cependant, la plasticité apparaît à un niveau de contrainte plus élevé pour le calcul que pour l'expérience.

Ce dernier modèle semble donc être, celui qui décrit le mieux la réalité du comportement de cette plaque.

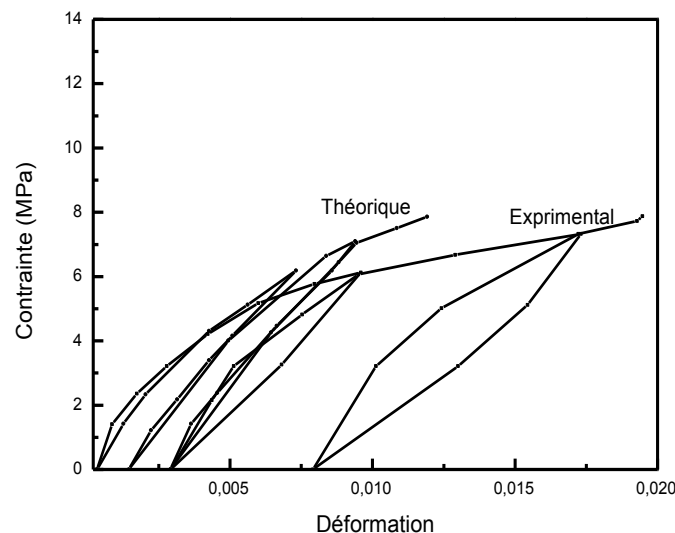


Figure V.9 Eprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction: Maillage 10 éléments charge et décharge-
Modèle d'endommagements couplé au plasticité à écrouissage cinématique non linéaire.

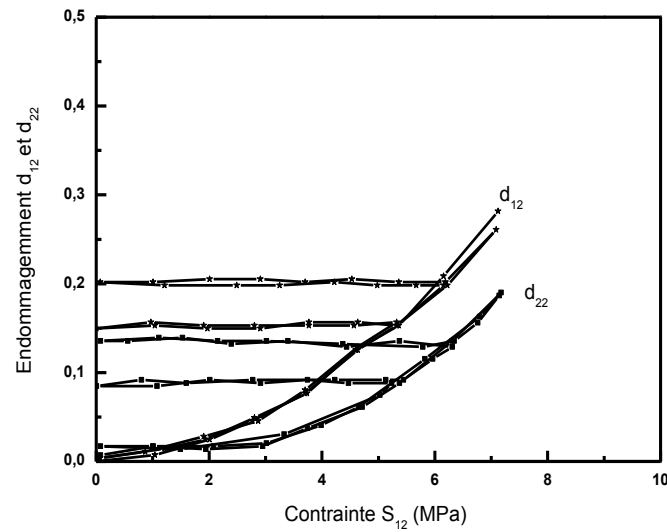


Figure V.10 Variables d'endommagement, éprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction: Maillage 10 éléments charge et décharge.

Il est à remarquer qu'aussi bien la plasticité que les divers endommagements débutent tous, et pour tous les modèles, au centre de la plaque. De plus, toutes les couches élémentaires de cette plaque ont exactement le même comportement.

Dans tous les modèles, aucun critère de rupture n'est atteint. Les fibres n'ont aucune influence sur le comportement de cette plaque. En effet, pour ce type de stratifié, les plis travaillent essentiellement en cisaillement et c'est donc, le comportement de la matrice qui régit le comportement global de cette structure [Sadat et al, 2016].

3-2.2 Analyse des résultats pour le maillage à 28 éléments et comparaison avec le maillage à 10 éléments

Pour tous les modèles, les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux obtenus pour le maillage à 10 éléments. Ces résultats sont présentés sur les figures V-11 à V-15.

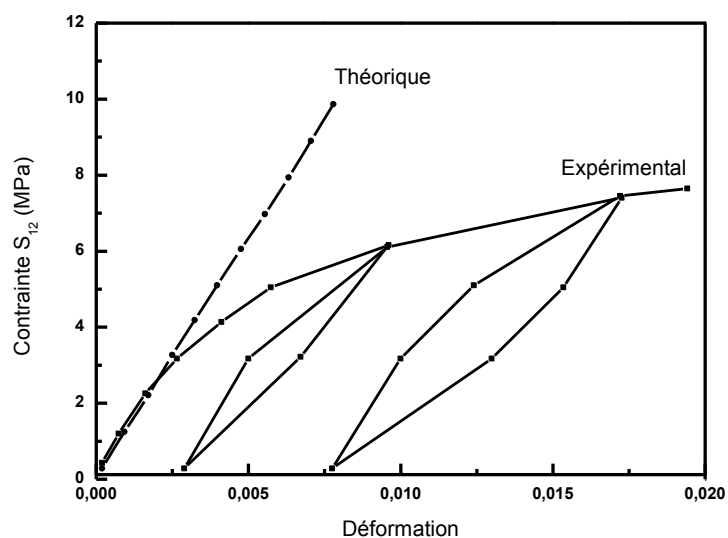


Figure V.11 Eprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction:Maillage 28 éléments charge et décharge-
Modèle élastique.

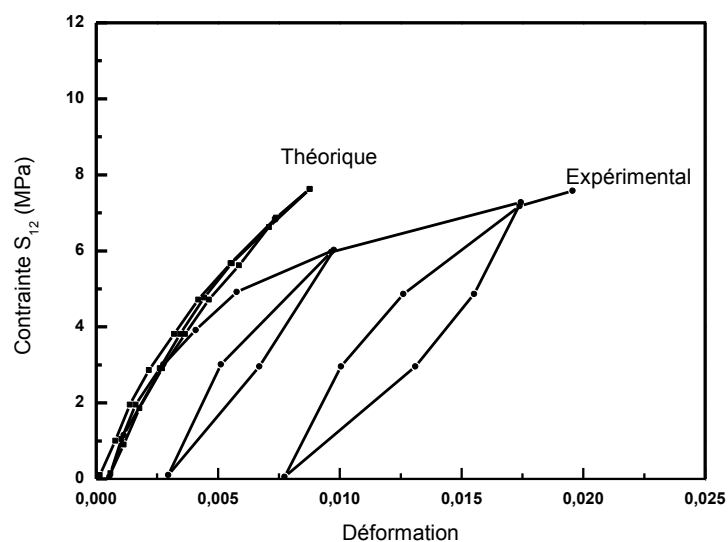


Figure V.12 Eprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction:Maillage 28 éléments charge et décharge-
Modèle avec plasticité à écrouissage isotrope.

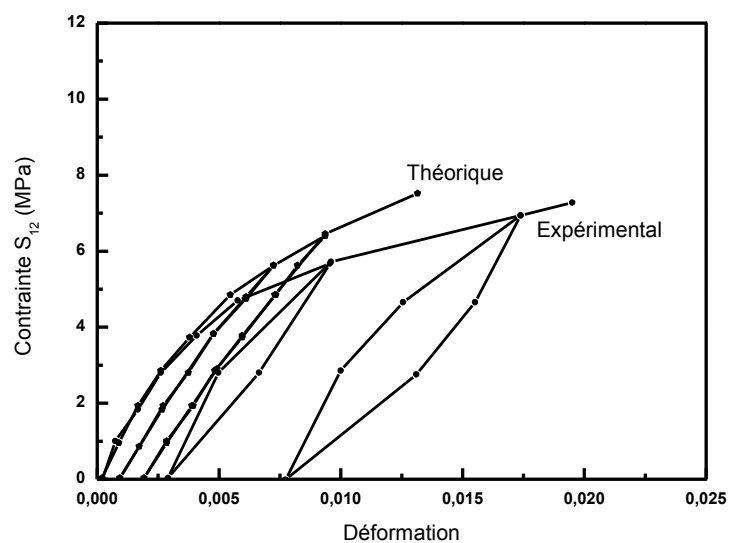


Figure V.13 Eprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction: Maillage 28 éléments charge et décharge-
Modèle avec plasticité à écrouissage isotrope.

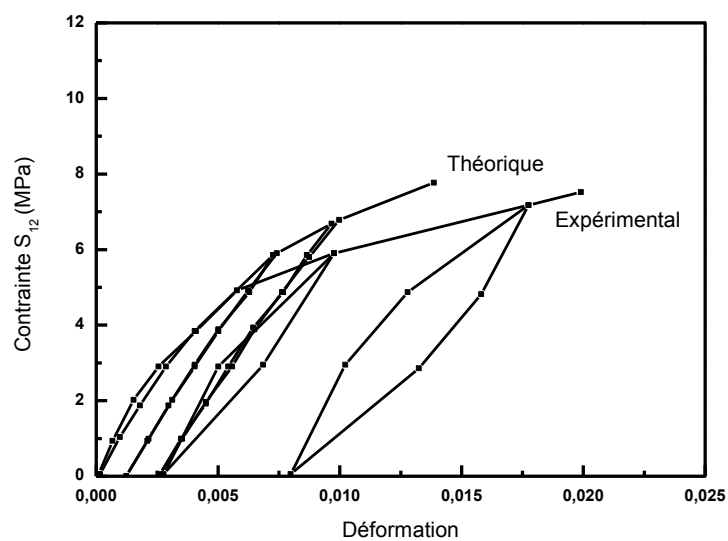


Figure V.14 Eprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction: Maillage 28 éléments charge et décharge-
Modèle avec plasticité à écrouissage cinématique non linéaire.

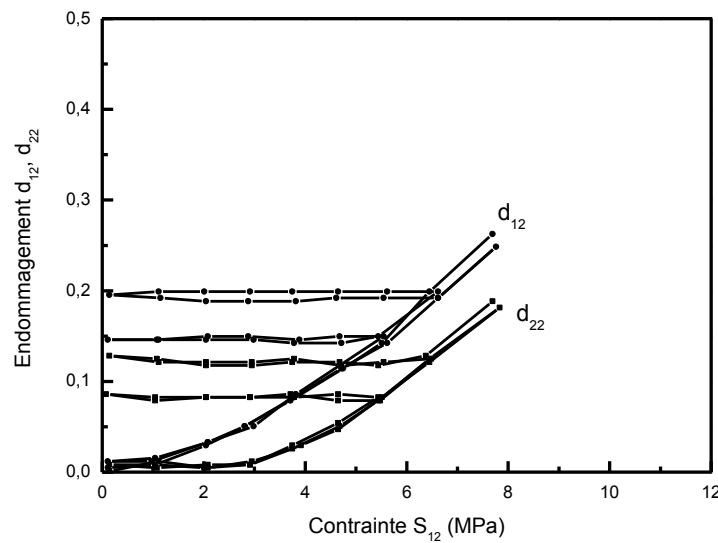


Figure V.15 Variables d'endommagement, éprouvette T300 [+45°/-45°]s en traction: Maillage 28 éléments charge et décharge.

Les endommagements sont eux aussi légèrement plus importants que pour le maillage à 10 éléments, et il y a toujours un développement plus important de l'endommagement en cisaillement qu'en traction transverse.

De même qu'avec le premier maillage, les fibres n'interviennent pas dans le comportement de cette plaque. Le centre de la plaque est toujours la partie la plus sollicitée aussi par l'endommagement que par la plasticité. Celle-ci apparait encore avec un léger retard par rapport à l'expérience bien que l'écart tende à se réduire avec ce maillage plus fin [Sadat et al, 2016].

Globalement, le comportement est le même pour les deux maillages.

4-Conclusion

Pour la validation des modèles de plasticité applicables à toute définition de plis, les résultats obtenus ne sont pas sensibles à la taille des maillages et ils sont très satisfaisants, car il est à noter que, dans le cas d'empilements de 4 et 8 plis [+45°/-45°]_{2s}, ce modèle fonctionne avec différents éléments et reproduit assez bien les résultats expérimentaux menés par [Boutaous et al, 2006] et [Mokaddem et al, 2013].

De plus, nous pouvons dire que le modèle, qui comprend toutes les dégradations couplées est le modèle de plasticité à écrouissage cinématique non linéaire, qui reproduit assez bien le comportement réel du composite stratifié.

En effet, nous avons étudié deux maillages différents pour la structure composite et nous avons constaté que le maillage n'a aucune influence sur le comportement global de l'échantillon soumis à l'essai de traction uniaxiale.

Ainsi, nous pouvons effectuer des calculs sur des modèles en utilisant seulement quelques éléments dans le maillage. Par conséquent, nous confirmons notre modélisation, que la plasticité peut décrire les structures composites pour tout type d'empilement et pour différentes maillages pour $[+45^\circ/-45^\circ]_s$.

Conclusion Générale

Ce chapitre conclut nos travaux sur l'étude et la modélisation de comportements physiques de milieu composite à matrice polymère. Nous récapitulons, dans un premier temps, notre contribution puis nous présentons quelques perspectives.

Nous utilisons ces dernières années de nouvelles classes de matériaux possédant des propriétés spécifiques plus élevées, telles que les polymères et les composites à matrice polymère. Ces matériaux proposent de nombreux avantages comparés aux matériaux dits traditionnels. Suivant les applications auxquelles ils sont destinés, leurs performances mécaniques et chimiques permettent de répondre à des contraintes techniques plus complexes. Ces matériaux légers peuvent intégrer de la technologie et offrir une grande liberté de forme. Les matériaux composites offrent de nombreuses perspectives pour l'avenir, et ce dans des divers secteurs d'activités.

Dans la première partie de ce travail, nous avons abordé l'étude de l'effet du recuit caoutchoutique sur un polymère amorphe qui est le polyéthylène téréphtalate (PET). Ce dernier est un thermoplastique qui présente des changements d'états physiques au voisinage de la température de transition vitreuse. L'étude a été effectuée à partir d'une technique expérimentale permettant des mesures électriques.

La méthode des courants thermiquement simulés (CTS), nous a permis de mettre en évidence le phénomène de compensation détecté dans les polymères à partir des diagrammes d'Arrhenius.

Ce phénomène est défini théoriquement par une relation linéaire entre les paramètres d'activation ΔH et ΔS dans la théorie d'Eyring [Neagu et al, 2003], ou par une relation quadratique d'ordre 2 entre l'enthalpie d'activation et la température du maximum du pic du thermo-courant T_m .

L'analyse de la structure fine du mode principal α a montré que les temps de relaxation obéissent à une loi d'Arrhenius. Nous avons noté aussi, la présence d'un phénomène de compensation qui traduit l'existence d'un mouvement coopératif au sein de la phase amorphe mobile [Sadat et Gourari, 2011].

La deuxième partie quant à elle, à été consacrée à la modélisation d'endommagements basée sur un critère de plasticité d'un composite stratifié (T300/914) par la méthode des éléments finis. Pour la validation de ce modèle, on a fait l'étude de l'influence des deux maillages (10 et 28 éléments) sur le T300/914 pour un modèle $[+45^\circ, -45^\circ]_s$ en essais de traction.

L'analyse des résultats numériques, nous a permis de vérifier que le modèle de plasticité à écrouissage cinématique non linéaire reproduit assez bien les données expérimentales [Sadat et al, 2016].

De plus, nous avons constaté que les deux maillages réalisés (10 et 28 éléments) n'influent pas sur la réponse mécanique de la T300/914.

Perspectives

Les différents résultats obtenus (expérimentaux ou numériques) offrent de nombreuses perspectives à la suite de ces travaux:

1- Etudes thermique et mécanique d'un composite à matrice biopolymère tel que le polylactique acide PLA. Ces polymères biosourcés présentent souvent des propriétés mécaniques insuffisantes et nécessitent des renforts. Comme ils sont semi-cristallin, le renfort par des fibres naturelles est idéal, car il augmente le taux de matière biosourcée du matériau.

2- Etude de la biodégradation des matériaux composites à matrice biopolymère: consiste à la décomposition du matériau, elle se fait de plusieurs manières physiques:

- photodégradation,
- contraintes,
- thermodégradation.

3- Le développement d'un modèle numérique de comportements spécifique aux matériaux biocomposites, prenant en compte leur endommagement progressif, en traction et en cisaillement.

Références bibliographiques

- [Abisset, 2012] E.Abisset. Thèse de Doctorat. Ecole Normale Supérieure de Cachan. Un mésomodèle d'endommagements des composites stratifiés pour le virtualtesting : identification et validation. **(2012)**.
- [Amalou, 2006] Z.Amalou, "Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides". Thèse de doctorat, Université libre de Bruxelles **(2006)**.
- [Albouy, 2013] W.Albouy, De la contribution de la visco-élasto-plasticité au comportement en fatigue de composites à matrice thermoplastique et thermodurcissable. Thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen **(2013)**.
- [Arnoult et al. 2007] M.Arnoult, E.Dargent, J.F. Mano, Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA. Polymer, vol 48,p1012 **(2007)**.
- [Bacharan, 1999] C.Bacharan, Etude de la Relaxation Structurale du polyethyleneterephthalate) par analyse enthalpique différentielle et courants thermostimulés Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse **(1999)**.
- [Benrekaa et al. 2004] N. Benrekaa, A. Gourari, M. Bendaoud, AitHamouda. Analysis of thermally stimulated current and effect of rubbery annealing around glass-rubber transition temperature in polyethylene terephthalate Thermochimica Acta, vol 413, p39-46 **(2004)**.
- [Benrekaa, 2005] N.Benrekaa, Thèse de doctorat. Etude des propriétés physico-thermiques des polymères et du vieillissement physique par des méthodes thermiquement stimulées. Application au Polyéthylène Terephthalate. USTHB, Alger **(2005)**.

- [Boutaous, 2006] Boutaous, A. Modélisation du comportement d'un stratifié composite au niveau des boucles d'hystérésis, Thèse de Doctorat, USTO-MB, 27–104. **(2006).**
- [Boutaous et al. 2006] Boutaous, A., Peseux, B., Gornet, L and Belaidi, A. [2006] "A new modeling of plasticity coupled with the damage and identification for carbon fiber composites laminates," *J. Compos. Struct.* **74**, 1–9.**(2006).**
- [Boyer et al. 1977] R.F. Boyer, J. Wiley et Sons, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, "Transitions and relaxations", vol 2, p 765 **(1977).**
- [Bucci et Fieschi, 1964] C. Bucci et R. Fieschi, Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators. *Phys. Rev. Letter*, vol 12, p 16 **(1964).**
- [Bucci et al. 1966] C. Bucci, R. Fieschi et G. Guidi, Ionic Thermocurrents in Dielectrics *Phys. Rev*, vol 148 , p 816 **(1966).**
- [Cagiao et al. 1993] M.E. Cagiao, F.J. Balta Calleja, C. Vanderdonckt, H. Zachmann, Study of the morphology of semicrystalline poly(ethylene terephthalate) by hydrolysis etching. *Polymer*, vol 34, p 2024 **(1993).**
- [Canadas et al. 2000] J.C. Canadas, J.A. Diego, J. Sellarès, M. Mudarra, J. Belana, Cold crystallization effects in free charge relaxation in PET and PEN. *Polymer*, vol 41, p 8393-8400 **(2000).**
- [Canetti et Bertini, 2007] M. Canetti, F. Bertini, Supramolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites. *Composites Science and Technology*, vol 67, p 3151-3157 **(2007).**
- [Champetier et Monnerie 1969] G. Champetier, L. Monnerie, « Introduction à la chimie macromoléculaire », Masson et C^{ie} **(1969).**
- [Chen et Wunderlich, 1988] S.Z.D. Chen, B. Wunderlich. Glass transition and melting behavior of poly(ethylene 2, 6-naphthalenedicarboxylate). *Macromolecules*, vol 21, p 789-797 **(1988).**

- [Chen et al. 2012] Chen, J. F., Morozov, E. V. and Shankar, K. [2012] “A combined elastoplastic damage model for progressive failure analysis of composite materials and structures,” *J. Compos. Struct.* **94**, 3478–3489.(2012).
- [Colomer et al. 1998] P. Colomer, S. Montserrat, J. Belana, Relaxations in semicrystalline polyethyleneterephthalate using thermally stimulated currents. *Journal of Material Science*, vol 33, p 1921-1926 (1998).
- [Etienne et David, 2002] S. Etienne, L. David, « Introduction à la physique des polymères », Dunod(2002).
- [Eyring, 1936] E. Eyring, Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *J. Chem. phys*, vol 4, p 283 (1936).
- [Feng et al 2014] Feng, S., Cui, X. and Li, G. [2014] “Thermo-mechanical analyses of composite structures using face-based smoothed finite element method,” *Int. J. Appl. Mech.* **6**(2), 1450020. Doi: 10.1142/S1758825114500203.(2014).
- [Feng et al 2014] Feng, S., Cui, X. and Li, G. [2014] “Thermo-mechanical analysis of composite pressure vessels using edge-based smoothed finite element method,” *Int. J. Comput. Meth.* **11**(6), 1350089. Doi: 10.1142/S0219876213500898.(2014).
- [Geuzaine et Remacle 2003] Geuzaine, C. and Remacle, J. F. [2003] “A *finite Element Mesh Generator with Builtin Pre- and Post-Processing Facilities*,” Edition 1.12. Available at <http://www.geuz.org/gmsh>.(2003).
- [Hodge et Berens, 1982] I.M. Hodge, A.R. Berens, Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 2. Mathematical modeling. *Macromolecules*, vol 15, p 762-770(1982).
- [Hoffman et al. 1966] J.D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, Analysis of the α , β , and γ relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: Dielectric and mechanical properties. *J. polym. Sci, Part C*, V14(1). P 173-235(1966).

- Kashtalyan et Soutis, 2013] Kashtalyan, M. and Soutis, C. “Predicting residual stiffness of cracked composite laminates subjected to multi-axial inplane loading,” *J. Compos. Mater.* **47**, 2553–2573.(2013)
- [Kattan et al. 2002] M. Kattan, E. Dargent, J. Grenet, Three phase model in drawn thermoplastic polyesters: comparison of differential scanning calorimetry and thermally stimulated depolarisation current experiments. *Polymer*, vol 43, p1399-1405 (2002).
- [Kattan et al. 2004] M. Kattan, E. Dargent, J. Grenet, Relaxations IN amorphous and semi-crystalline polyesters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol 76, Issue 2, P 379-394(2004).
- [Lacabanne, 1974] C. Lacabanne, Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des polysulfonamides. Thèse de docteur es-sciences, Toulouse (1974).
- [Ladeveze, 1988] Ladeveze, P, sur la modélisation et le calcul des structures composites. *J.N.C.6*, P 697-712(1988).
- [Ladeveze et al. 2000] Ladeveze, P., Allix, O., Deu, J.-F. and Leveque, D. “A mesomodel for localisation and damage computation in laminates,” *Comput. Meth. Appl. Mech. Eng.* **183**, 105–120. (2000).
- [Lichun et Qing, 2013] Lichun, B. and Qing, W . “Influence of the particle size and volume fraction on micro-damage of the composites,” *J. Archive Appl. Mech.* **83**, 445–454. (2013).
- [Mokaddem et al. 2012] Mokaddem, A., Alami, M. and Boutaous, A. [2012] “A study by a genetic algorithm for optimizing the arrangement of fibers on damage to the fiber–matrix interface of composite material,” *J. Textile Institute* **103**, 1376–1382. (2012).
- [Mokaddem et al. 2013] Mokaddem, A., Alami, M. and Boutaous, A. “Stability condition for the evaluation of damage in three-point bending of a laminated composite,” *J. Steel Compos Struct.* **15**, 203–220. (2013).

- [Mokaddem et al. 2014] Mokaddem, A., Alami, M., Doumi, B. and Boutaous, A. “Prediction by a genetic algorithm of the fiber matrix interface damage for composite material. Part 1: Study of shear damage to two composites T300/914 and Peek/APC2,” *J. Strength Mater.* **46**, 543–547(**2014**).
- [MouraRamos et al. 1997] Joaquim J. MouraRamosand Joao F. Manoand Bryan B. Sauer. Some comments on the significance of thecompensation effect observed in thermallysimulatedcurrentexperiments. *Polymers Vol. 38 No 5*, pp 1081-1089. (**1997**).
- [Murray et Schwer, 1990] Murray, Y. and Schwer, L. “Implementation and verification of fibre composites damage models,” *AMD ASME* **167**, 21–30.(**1990**).
- [Neagu et al. 2003] E.R. Neagu, R. Neagu. Comments on the compensation effect observed in thermally simulated depolarization current analysis. *Thermochimica Acta. Vol 395*, pp 183-189. (**2003**).
- [Neagu et al. 2006] R.M. Neagu, E.R. Neagu. The distribution of the relaxation times and the thermally simulated depolarization currents. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol, 8, No 3*, p949-955. (**2006**).
- [Paris, 2011] C.Paris, Thèse de Doctorat. Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable,Université de Toulouse (**2011**).
- [Sadat et Gourari, 2008] S. Sadat, A. Gourari, *Algerian Journal of Advanced Materials*, vol 5, p 293-296(**2008**).
- [Sadat et Gourari, 2011] S.Sadat et A.Gourari. Influence of Rubber Annealing on Behavior of the Three-Phase Model in PET Study by the Thermally Stimulated Current (TSC) Method. *Int. Journal of PolymerAnalysis and Characterization. Vol 16(8)*, p591-601. (**2011**).
- [Sadat et al. 2016] S. Sadat, A. Mokaddem, B. Doumi, N. Benrekaa, A. Boutaous, N. Beldjoudi. A Study of the Effect of Finite Element Meshing in the

- Modeling of Elastoplastic Degradation of Composite Laminates. International Journal of Computational Methods. Vol 14(1). **(2016)**.
- [Song, 2001] M. Song, Rigid amorphous phase and low temperature melting endotherm of poly(ethylene terephthalate) studied by modulated differential scanning calorimetry. Journal of applied Polymer Science, vol 81, p 2779-2785 **(2001)**.
- [Teyssède et Lacabanne, 1995] G Teyssède and C Lacabanne. Some considerations about the analysis of thermostimulated depolarization peaks. J. Phys. D : Phys. Vol 28, p 1478-1487. **(1995)**.
- [Thomas, 2011] CThomas, Thèse de Doctorat, Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV, l'École nationale supérieure des mines de Paris **(2011)**.
- [Varna et Talreja, 2012] Varna, J. and Talreja, R. "Integration of macro- and microdamage mechanics for the performance evaluation of composite materials," *J. Mech. Compos. Mater.* **48**, 145–160. **(2012)**.
- [Vechery et al. 1987] Vechery, G., Hamelin, P., Massard, T. and Aivazzadeh, S. Revue des Composites et Matériaux Avancés. Edition Hermes Paris, 6–185. **(1987)**.
- [Viktorova et al. 2013] Viktorova, I., Dandurand, B., Alekseeva, S. and Fronya, M. "Modeling the creep of polymer-based nanocomposites by using an alternative nonlinear optimization approach," *J. Mech. Compos. Mater.* **48**, 693–704. **(2013)**.
- [Vyas, 2011] Vyas, G. M., Pinho, S. T. and Robinson, P. "Constitutive modelling of fiberreinforced composites with unidirectional plies using a plasticity-based approach," *J. Compos. Sci. Technol.* **71**, 1068–1074. **(2011)**.
- [Zouzou, 2002] N. Zouzou, Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse **(2002)**.