



HAL
open science

Contribution à l'étude du comportement thermomécanique d'une résine époxy-amine aux jeunes âges

Jacques Djofack Dongfack

► **To cite this version:**

Jacques Djofack Dongfack. Contribution à l'étude du comportement thermomécanique d'une résine époxy-amine aux jeunes âges. Matériaux. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992. Français. NNT: . tel-00869143

HAL Id: tel-00869143

<https://theses.hal.science/tel-00869143>

Submitted on 2 Oct 2013

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

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

NS 16119 (2)

THESE

présentée par

Jacques DJOFACK DONGFACK

pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE
DES PONTS ET CHAUSSEES**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT
THERMOMECHANIQUE
D'UNE RESINE EPOXY-AMINE AUX JEUNES AGES**

Soutenue le 25 Février 1992
devant le jury composé de :

Mr B. HALPHEN	: Président
Mr J. VERDU	: Rapporteur
Mr C. G'SELL	: Rapporteur
Mr Y. MOUTON	: Examineur
Mr J. RIVIERE	: Examineur
Mr G. RIBES	: Examineur

79385

NS 16119
2 (2)

THESE

présentée par

Jacques DJOFACK DONGFACK

pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE
DES PONTS ET CHAUSSEES**

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT

THERMOMECHANIQUE

D'UNE RESINE EPOXY-AMINE AUX JEUNES AGES



Soutenu le 25 Février 1992
devant le jury composé de :

Mr B. HALPHEN : Président
Mr J. VERDU : Rapporteur
Mr C. G'SELL : Rapporteur
Mr Y. MOUTON : Examineur
Mr J. RIVIERE : Examineur
Mr G. RIBES : Examineur

EN.P.C.



DOC08560

13

1944-24

(S)

1944-24

RESUME

Par une approche physico-chimique, nous étudions le comportement au fluage d'une résine époxy-amine du type DGEBA-TMHDA, en cours de durcissement.

L'étude expérimentale est fondée sur des essais de traction et de fluage effectués sur des éprouvettes ayant vingt heures d'âge, correspondant à la fin du stade d'évolution initiale du réseau réticulé à vingt degrés Celcius. Les mesures de la température de transition vitreuse par calorimétrie différentielle permettent de rendre compte de la formation du réseau macromoléculaire qui s'étale dans le temps.

Nous montrons que le fluage de ces résines à différentes contraintes et différentes températures de sollicitation peut être modélisé par la relation de Williams-Watts et l'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant. Les paramètres du modèle sont représentés par la complaisance instantanée, la complaisance différée, le temps de retard et un exposant qui traduit la largeur du spectre.

Il apparaît à travers l'étude de ces paramètres que l'effet de la contrainte s'exprime bien par la loi d'Eyring et l'effet de la température par la loi d'Arrhénius, dans le domaine vitreux du matériau.

Mots clés : Résine, Epoxy-amine, Fluage, Thermomécanique, Comportement, Physico-chimique, Jeunes âges, Température de transition vitreuse.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur J.F. COSTE, Ingénieur en Chef des Ponts et Chaussées, Directeur, et à Monsieur A. BONNET, Directeur Scientifique.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame N. TCHANG pour tous les efforts qu'elle a déployés sur le plan administratif pour que mon travail se déroule dans de bonnes conditions.

J'adresse mes remerciements à Monsieur R. PERREY, Chef du Service de Chimie au L.C.P.C., pour m'avoir accueilli.

J'exprime tout particulièrement ma reconnaissance envers Monsieur Y. MOUTON, qui a proposé le sujet, et qui n'a cessé de m'encourager et de me prodiguer ses conseils et suggestions tout au long de cette étude.

L'expression de ma reconnaissance va également à Monsieur B. HALPHEN pour l'aide scientifique qu'il m'a apportée, et pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur J. VERDU, Professeur à l'Ecole Nationale des Arts et Métiers à Paris et Monsieur C. G'SELL, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

Je remercie également Messieurs G. RIBES et J. RIVIERE, pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'ai été particulièrement sensible à l'aide précieuse que m'ont apportée Monsieur G. PLATRET et Madame E. VAILHE, pour la réalisation de ce travail.

Enfin, je voudrais remercier tous mes collègues du Service de Chimie pour l'attitude chaleureuse et amicale qu'ils ont eue à mon égard pendant mon séjour au L.C.P.C. .

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1- Les systèmes époxy-amines

- 1.1- Définition
- 1.2- Les constituants des liants époxydes
- 1.3- Mécanisme de réticulation des systèmes époxy-amines
- 1.4- Domaine d'application
- 1.5- Etat de la recherche

2- Caractéristiques générales des résines-époxydes

- 2.1- Phénoménologie de la transition vitreuse
- 2.2- Propriétés volumétriques
- 2.3- Structure physico-chimique des résines époxydes

3- Comportement mécanique des résines-époxydes

- 3.1- Comportement viscoélastique des résines
- 3.2- Fluage et relaxation des polymères
- 3.3- Réponse à une sollicitation quelconque

4- Conclusion

CHAPITRE II: ETUDE EXPERIMENTALE

1- Introduction

2- Température de transition vitreuse

- 2.1- Principe de la calorimétrie différentielle à balayage
- 2.2- Evolution de température de transition vitreuse avec l'âge

3- Traction simple

- 3 1- Dispositif expérimental
- 3 2- Traction à différentes températures

4- Etude du fluage

- 4.1- Dispositif expérimental et principe de l'essai
- 4.2- Fluage à différents niveaux de contraintes
- 4.3- Fluage à différentes températures de sollicitation
- 4.4- Comportement à la décharge
- 4.5- Interprétation à l'aide des mécanismes moléculaires

5- Conclusion

CHAPITRE III: MODELISATION

1- Loi de fluage de la résine époxy-amine

- 1 1- Justification du modèle de fluage choisi
- 1 2- Comparaison des courbes expérimentales et théoriques

2- Paramètres de fluage

- 2 1- La complaisance initiale
- 2 2- La complaisance différée limite
- 2 3- Le temps de retard
- 2 4- Le paramètre de distribution spectrale

3- La vitesse de fluage

4- Perspectives de modélisation du comportement général du matériau

- 4 1- Modèle à un temps de retard
- 4 2- Généralisation

5- Conclusion

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Bien que l'emploi des résines époxydiques dans le domaine de la construction et de la réparation d'ouvrages en béton soit devenu pratique courante, il s'avère le plus souvent que les utilisateurs de ces produits ne disposent pas toujours d'informations suffisamment précises sur les phénomènes mis en jeu, ni sur les résultats qu'ils sont en droit d'attendre.

Dans le cas particulier de l'injection des liants époxydiques dans les fissures pathologiques des structures en béton armé ou précontraint, l'objectif peut être de rétablir le monolithisme de l'ensemble et de restaurer l'étanchéité des éléments endommagés. Cependant, la structure réparée n'a pas toujours les caractéristiques escomptées, car la qualité de l'assemblage dépend notamment de l'état physico-chimique du liant à l'instant des premières sollicitations.

Concrètement, le problème est de savoir comment et au bout de combien de temps la résine injectée va atteindre la cohésion attendue, comment l'adhésion entre les différentes parties va être assurée et quelle sera la durée de l'assemblage réalisé.

Cela étant, il s'avère que la littérature est pauvre sur le sujet.

Toutefois, des éléments de réponses ont été apportés par l'ensemble des travaux de recherches effectués depuis maintenant quelques années au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). En effet, l'étude sur les réparations des structures en béton par injection des résines a été abordée de manière générale par Y. Mouton (1979).

Certains aspects ont été approfondis par la suite par d'autres travaux, à savoir l'influence de la présence d'eau sur la réticulation des liants (Borreill 1983), l'influence de la température sur l'évolution de l'adhésion époxyde-béton (Kaillet 1986), ainsi que l'influence de l'âge sur le comportement mécanique de telles résines (Sadi 1990).

S'inscrivant dans la continuité des études précédentes, l'objet du présent travail est de mieux caractériser le comportement thermomécanique de la résine époxyde à son jeune âge, c'est-à-dire dans les conditions de fonctionnement réel du matériau dans le cadre d'une réparation d'ouvrage. Il s'agit en particulier de quantifier les variations des caractéristiques mécaniques et viscoélastiques du polymère en fonction de son évolution physico-chimique, sous diverses conditions de température et de sollicitation.

Pour ce faire, nous avons considéré une résine commerciale couramment utilisée dans les injections, sur laquelle ont été effectués des essais mécaniques de traction et de fluage, associés à des mesures de température de transition vitreuse. L'analyse des résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation à l'aide des mécanismes moléculaires proposés dans la littérature, nous ont permis d'établir un modèle de loi de fluage du matériau. Cela nous a amené à proposer un axe de recherche pour la modélisation du comportement général du polymère à l'aide d'un modèle rhéologique en accord avec notre démarche théorique et expérimentale, et susceptible d'être amélioré.

Le sujet abordé est très vaste, car il s'agit à plus long terme d'aboutir à l'élaboration des modèles de lois de comportement des résines époxydes utilisables dans des codes de calculs d'éléments réparés ou collés. Nous sommes donc loin de l'avoir épuisé. Néanmoins nous espérons apporter quelques éclaircissements sur les relations entre la structure chimique des résines époxy-amines et leurs propriétés d'usage par le biais de ce travail qui se situe sur le plan théorique à la frontière de la mécanique et de la physico-chimie macromoléculaire.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LES SYSTEMES EPOXY-AMINES

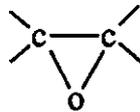
1.1. DEFINITION

Les systèmes époxy-amines font partie de la famille des liants polymères ou résines, c'est à dire des substances organiques susceptibles de passer de l'état liquide à l'état solide par réaction chimique à température ordinaire. Elles sont obtenues à partir du mélange de deux constituants dont l'un est appelé base et l'autre durcisseur.

1.2. LES CONSTITUANTS DES LIANTS EPOXYDES

1.2.1. La base

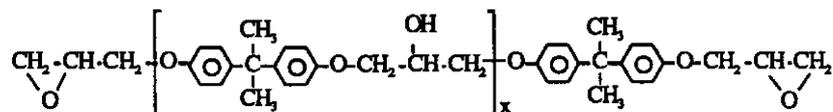
La base est un constituant généralement liquide, caractérisée du point de vue chimique par la présence d'au moins deux cycles époxydes par molécule.



(cycle époxyde)

Les bases époxydes sont caractérisées, au niveau de leur réactivité, par le nombre de cycles époxydes qu'elles comportent par kilogramme ou "indice époxyde".

En génie civil, les résines époxydes les plus utilisées sont des structures aromatiques du type éther diglycidique de bisphénol A (DGEBA) dont la formule chimique est ainsi décrite :



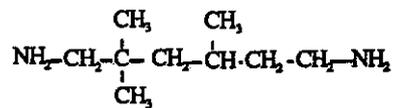
La résine commerciale la plus usuelle de ce type a une masse molaire $M = 380 \text{ g}$, avec $x = 0,14$.

1.2.2. Le durcisseur

Les durcisseurs sont utilisés pour assurer la réticulation des résines époxydes.

En génie civil il s'agit généralement de composés aminés qui permettent le durcissement à froid des résines, jusqu'à des températures minimales d'environ 5°C.

Ci-dessous est représenté un exemple de durcisseur polyamine (triméthyl hexa-méthylène diamine) :



1.3. MECANISME DE RETICULATION DES SYSTEMES EPOXY-AMINES

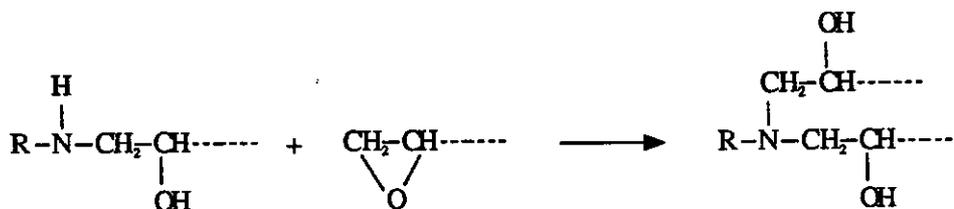
Les systèmes époxy-amines réticulés résultent de la réaction de polyaddition entre une base époxyde et un durcisseur aminé.

Avec une amine primaire le schéma réactionnel peut être décrit par les équations suivantes (Sadi 1990) :

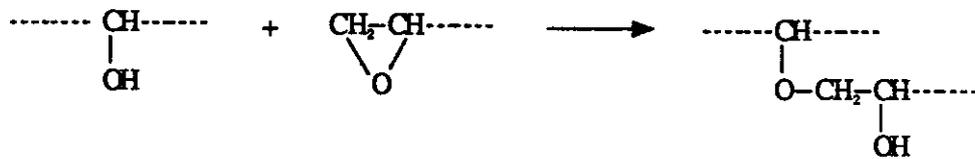
- réaction rapide de l'amine primaire avec le groupement époxyde :



- réaction plus lente de l'amine secondaire obtenue avec un autre groupement époxyde :



- réaction possible mais pratiquement indécélable, entre les fonctions hydroxyles et les groupements époxydes :



Cette réaction est exothermique. Lorsque la conversion des polyépoxydes est suffisamment avancée, la vitesse de la réaction diminue du fait des encombrements stériques.

La réaction introduit dans la structure du produit résultant un groupe hydroxyle (-OH) qui favorisera, par l'apparition d'une certaine polarité et d'une énergie de cohésion supplémentaire, l'adhésion et le mouillage des substrats.

La réticulation du système époxy-amine s'accompagne d'un durcissement progressif du matériau qui passe de l'état liquide à l'état solide, avec notamment un phénomène de retrait dû à un arrangement plus compact des molécules pendant la polymérisation.

1.4. DOMAINE D'APPLICATION

Les résines époxydes sont utilisées avec succès dans l'industrie en général et dans le génie civil en particulier.

En génie civil, les applications concernent trois domaines principaux (Mouton 1979) :

- La réparation d'ouvrages en béton hydraulique fissurés, le ragréage des surfaces, l'assemblage par collage d'éléments préfabriqués en béton.

- La réalisation de revêtements routiers (enrobés spéciaux, enduits superficiels à hautes performances).

- La protection des aciers par peinture et la réalisation d'étanchéités diverses où les propriétés hydrophobes du polymère sont utilisées conjointement à ses propriétés agglomérantes.

1.5. ETAT DE LA RECHERCHE

L'utilisation rationnelle de ces polymères suppose un minimum de connaissances sur leur nature, leur chimie et leur technologie.

Il existe dans la littérature un nombre relativement important de communications sur les réparations de pièces ou de structures en béton et sur le collage acier-béton par les résines époxy-amines. Mais la majorité de ces travaux n'apportent pas d'informations suffisantes sur la caractérisation quantitative du degré de la réparation effectuée et sur les performances effectives de la structure réparée ou collée.

D'où l'importance de bien connaître la cinétique de réticulation du liant dans les conditions réelles afin de mieux prévoir sa réponse aux sollicitations mécaniques ultérieures.

En ce qui concerne l'utilisation des résines dans les industries de pointe, en particulier comme matrice de matériaux composites, les exigences en matière de performances à court et à long terme sont particulièrement élevées. C'est pour cela que depuis ces dernières années, un abondant travail de recherche a été effectué sur la synthèse, la caractérisation structurale et les propriétés de ces polymères. En effet, l'établissement de relations entre la structure chimique des réseaux époxydes et leurs propriétés mécaniques est un élément important pour la connaissance et la prévision ultérieures du comportement de ces types de matériaux.

Dans le cas présent, l'étude est effectuée à l'aide d'une résine époxy-amine d'injection utilisée couramment dans la réparation des structures en béton. Elle est obtenue par le mélange d'une base époxyde (diglycidyléther de bisphénol A noté DGEBA) et d'un durcisseur polyamine (triméthyl hexaméthylène diamine noté TMHDA).

Ce matériau a principalement été étudié par Sadi (1990), dont les travaux sur le fluage isotherme associé à des mesures de température de transition vitreuse ont permis de mettre en évidence le caractère viscoélastique vieillissant de ce type de polymère. Ce vieillissement est attribué à la fois aux réactions de réticulation (vieillissement chimique) et à la réorganisation structurale des macromolécules dans l'état vitreux (vieillissement physique).

Sur la base de ces résultats antérieurs qui constituent le point de départ de notre travail, nous nous proposons d'approfondir la connaissance des relations entre

la structure physico-chimique de cette résine époxy-amine et ses propriétés mécaniques.

2. CARACTERISTIQUES GENERALES DES RESINES EPOXYDES

Les polymères sont constitués de macromolécules de masse élevée, caractérisées par l'assemblage répétitif de motifs chimiques élémentaires (monomères). Ainsi, pour chaque polymère, les propriétés sont étroitement associées aux comportements et interactions des molécules qui le composent (configuration moléculaire, fonction chimique...).

On peut distinguer deux catégories de polymères :

- les thermoplastiques : caractérisés par une structure linéaire, dont l'échauffement donne lieu à un ramollissement réversible, sans transformation chimique (polyéthylène, polyméthylmétacrylate ou PPMA...);

- les thermodurcissables : caractérisés par une structure tridimensionnelle ou réticulée. Leur échauffement donne lieu, après un léger ramollissement à la poursuite des réactions de réticulation. Les résines époxy-amines appartiennent à cette catégorie.

Selon la catégorie du polymère, on peut également distinguer deux états :

- l'état amorphe : le réseau présente une configuration désordonnée dans laquelle les liaisons et les chaînes ont une orientation aléatoire, le plus souvent en pelote statistique .

- l'état cristallin : les chaînes ont tendance à s'ordonner parallèlement les unes aux autres pour former des zones dites cristallites; le réseau présente une certaine régularité structurale.

2.1. PHENOMENOLOGIE DE LA TRANSITION VITREUSE

Tous les polymères amorphes présentent lors d'une élévation de température un changement de comportement, passant d'un état solide à basse température à un état dit caoutchoutique à température élevée. Ce changement se produit dans un domaine étroit de température appelé transition vitreuse.

2.1.1. Manifestations expérimentales

Le phénomène de transition vitreuse peut être mis en évidence par la dépendance en température de certaines caractéristiques physiques telles que le volume spécifique, le module élastique, le coefficient de dilatation etc...

En effet, l'étude de l'évolution du volume spécifique ou volume massique avec la température (cf. figure I-1) révèle un changement de pente de la courbe observée qui correspond à la transition vitreuse caractérisée par une température T_g .

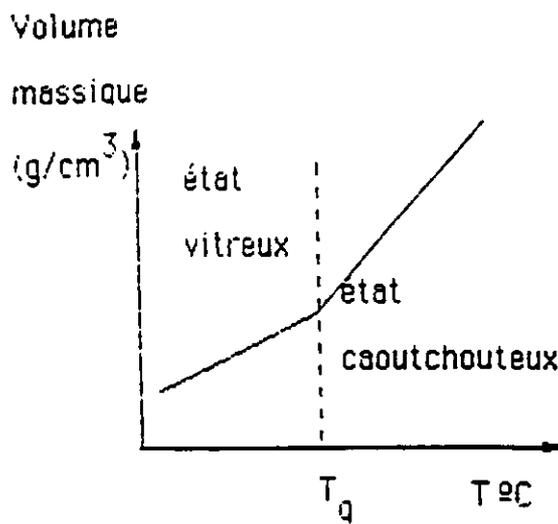


Figure I-1: Evolution du volume massique en fonction de la température (d'après Degembre 1973)

Il est expérimentalement démontré (Monnerie 1986) que cette température de transition vitreuse dépend de la vitesse de réchauffement ou de refroidissement du

matériau dans la zone des basses températures. Une vitesse de refroidissement lente donne une T_g faible. Par conséquent, le volume massique de l'état vitreux ($T < T_g$) dépend de l'histoire thermique du polymère.

Ces constatations ont permis de déduire que l'état vitreux est un état hors équilibre thermodynamique. A température ambiante, les résines époxydes sont à l'état vitreux ; il s'effectue donc au sein de ces matériaux un phénomène de relaxation du volume massique, qui tend progressivement vers le volume d'équilibre thermodynamique à la température considérée .

L'étude de la variation du module élastique lorsque la température de sollicitation augmente a également permis à plusieurs auteurs (Halary 1989) de montrer que celui-ci chute à la température de transition vitreuse; cette chute du module étant d'autant plus faible que le degré de réticulation est élevé.

2.1.2. Mouvements moléculaires et transition vitreuse

Il est actuellement reconnu que les mouvements moléculaires sont responsables du phénomène de la transition vitreuse chez les polymères amorphes.

Aux basses températures, le matériau est à l'état vitreux et la mobilité moléculaire est fortement atténuée par la compacité du matériau. Les forces intermoléculaires s'opposent aux mouvements des groupes atomiques.

Une élévation de température permet de vaincre les potentiels d'interactions intra et intermoléculaires; la dilatation du matériau qui en résulte diminue les contraintes topologiques (possibilité pour un segment de chaîne de se mouvoir sans être gêner par une chaîne voisine).

Lorsque l'on chauffe progressivement un matériau polymère, l'évolution de la mobilité moléculaire se fait par paliers successifs. Chaque mouvement nouveau entraîne une diminution de la rigidité du matériau puisqu'il permet aux chaînes macromoléculaires de se déformer partiellement sous l'effet de la contrainte mécanique. En conséquence les caractéristiques physiques du polymère traduiront ces modifications de mobilité.

Les techniques spectroscopiques telles que la relaxation diélectrique, la relaxation magnétique nucléaire, ont permis d'identifier ces mouvements moléculaires chez les polymères.

Qualitativement, lorsque la température augmente, depuis le zéro absolu, on observe successivement :

- les vibrations intra et intermoléculaires,
- les rotations des groupements atomiques latéraux, qui passent d'une position d'équilibre à l'autre,
- les rotations des groupements plus importants (segments de la chaîne principale) mettant en jeu trois ou quatre atomes de carbone autour d'un axe colinéaire.
- mouvements des portions de chaîne de 20 à 30 atomes à plus haute température, caractérisant la fin de l'état vitreux.

2.2. PROPRIETES VOLUMETRIQUES

2.2.1. La compacité

La compacité peut être définie comme étant le rapport :

$$\rho^* = V_w/V$$

V_w : volume occupé par les atomes et liaisons
 V : volume total

Cette compacité augmente globalement avec le taux de réticulation pour des systèmes stoechiométriques (Dhaoui 1988).

Des investigations menées sur les propriétés volumétriques des résines (Verdu 1991) montrent que la compacité est également sensible à des paramètres comme la composition atomique des constituants et surtout la concentration en liaisons hydrogènes intermoléculaires qui augmentent la cohésion du matériau.

L'accroissement de la cohésion a pour conséquence l'amélioration de certaines caractéristiques mécaniques du polymère en particulier le module élastique et la résistance à la rupture.

2.2.2. La dilatation

L'échauffement d'un polymère entraîne une dilatation du matériau qui est plus ou moins importante, selon que celui-ci se trouve dans l'état vitreux ou l'état caoutchoutique.

Le coefficient de dilatation à l'état vitreux α_g est mesuré dans une gamme de températures comprises entre $(T_g - 100 \text{ K})$ et T_g . Les valeurs de α_g varient généralement entre $1,4 \cdot 10^{-4}$ et $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Le coefficient de dilatation à l'état caoutchoutique α_l est mesuré à des températures $T > T_g$. Les valeurs de α_l sont assez délicates à déterminer en particulier pour les systèmes rigides. Ceci est dû à l'évolution chimique du matériau par post-réticulation.

Les résultats des études dilatométriques (Verdu et al. 1991) montrent clairement que les coefficients α_g et surtout α_l sont des fonctions décroissantes de la densité de réticulation. Cela se traduit notamment sur le plan mécanique par l'observation d'une plus grande déformabilité chez les polymères peu réticulés lorsque l'on élève la température.

2.2.3. Fraction de volume libre à la température de transition vitreuse

Le concept de volume libre a été beaucoup étudié par les spécialistes de la physique macromoléculaire (Doolittle 1954, Ferry 1970), qui définissent le volume libre (v_f) comme le volume disponible pour les mouvements moléculaires (cf figure I-2) :

$$v_f = v - v_o$$

v : volume total

v_o : volume occupé

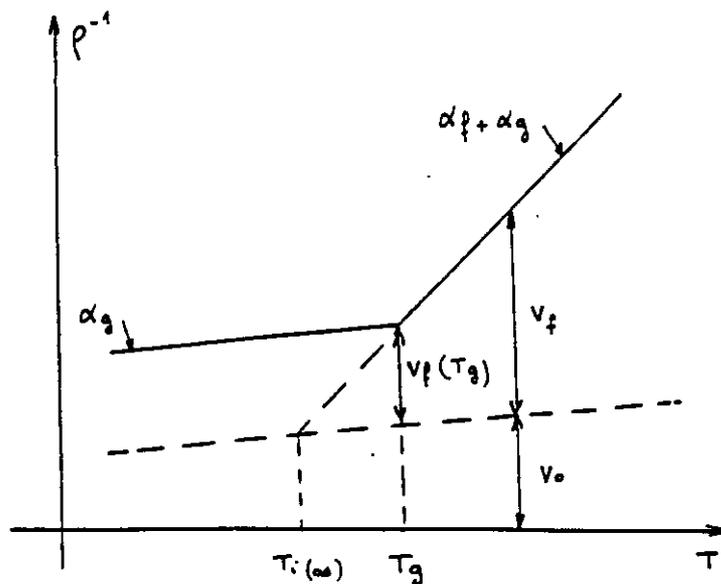


Figure I-2 : Variation du volume libre avec la température (d'après Lataillade 1979)

La fraction de volume libre ($f = v_f/v$) à une température $T > T_g$ est alors définie par :

$$f = f_g + (\alpha_l - \alpha_g) (T - T_g)$$

Avec f_g fraction de volume libre gelée à l'état vitreux ($T < T_g$).

La fraction de volume libre à l'état vitreux f_g est donc la même pour tous les polymères.

En effet, certaines études montrent que f_g varie assez peu pour les polymères linéaires (Sabra 1985). Dans le cas des polymères réticulés comme les résines époxy-amines, il est presque certain que f_g décroît légèrement avec la densité de réticulation.



2.3. STRUCTURE PHYSICO-CHEMIE DES RESINES EPOXYDES

2.3.1. Structure nodulaire des résines époxydes

La structure réelle des polymères réticulés est loin de représenter un réseau tridimensionnel parfait. En effet, il peut exister selon les polymères des zones d'imperfection dans le réseau constituées par des chaînes pendantes, des boucles enchevêtrées ou non, des chaînes libres non reliées au réseau...(cf.figure I-3).

Des observations faites par microscope électronique ont permis à Morgan et O'Neal (1975) de décrire la structure des résines époxydes durcies comme étant de type nodulaire ; constituée par des microgels fortement réticulés distribués dans une matrice plus faiblement réticulée .

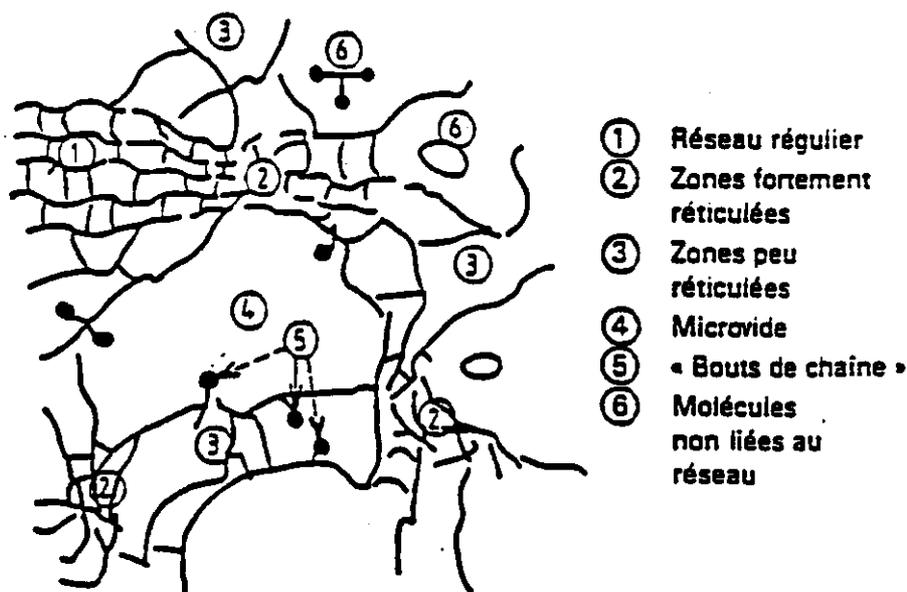


Figure I-3: Défauts typiques des réseaux tridimensionnels (d'après Trotignon et al)

2.3.2. Influence de la structure sur les propriétés mécaniques

La mobilité moléculaire dans un réseau est liée au changement de configuration des molécules (Eyring 1936). Ce phénomène dépend essentiellement de la disponibilité des volumes ou trous de dimensions convenables permettant d'accueillir les molécules. Il est admis que la présence des trous est déterminée par la structure et la morphologie du polymère.

Dans de nombreux cas, les auteurs considèrent les résines époxydes comme un matériau macroscopiquement homogène. Dans ces conditions les paramètres structuraux qui influencent le comportement mécanique du matériau (Halary et al. 1989) sont essentiellement la densité de réticulation, la flexibilité des mailles du réseau et la proportion de volume libre.

Cependant, l'existence d'une morphologie nodulaire ainsi que des conditions de mise en oeuvre difficiles peuvent induire dans certains cas des hétérogénéités importantes. Celles-ci se traduisent par exemple par un élargissement des pics d'amortissement dans le spectre thermomécanique de la résine (Nielsen 1969).

Les zones de faible densité de réticulation et de faible compacité (présence de microvides) seraient, à cause de l'accumulation des contraintes, des domaines préférentiels de déformation du réseau macromoléculaire.

L'hypothèse de l'existence des défauts liés à une hétérogénéité structurale et surtout morphologique a permis aux spécialistes de la mécanique des polymères de comprendre pourquoi la contrainte à la rupture cohésive observée expérimentalement était nettement inférieure à la valeur théorique prédite correspondant au réseau parfait (Pascoe 1986).

2.3.3. Evolution de la structure physico-chimique avec l'âge

Les résines époxydes ont une structure évolutive, si bien que la structure finale du réseau dit stabilisé ne s'établit qu'au bout d'un certain temps de maturation.

Les travaux de Sadi (1990) sur le système époxy-amine (DGEBA-TMHDA) ont montré qu'il existe une corrélation entre la formation du réseau structural et l'évolution de la température de transition vitreuse T_g qui augmente avec le degré de réticulation du matériau.

En effet, pour une réticulation isotherme à 20°C de cette résine, on observe les phénomènes suivants:

- Avant l'âge $t_0 = 20$ h, la T_g croît rapidement, la résine réticulée à 20 °C a un aspect visqueux et le matériau n'est pas suffisamment rigide pour être sollicité mécaniquement.

- A partir de $t_0 = 20$ h, la croissance de la T_g est très lente, le module élastique devient constant. Le réseau tridimensionnel est quasiment formé, par contre il subsiste des réactions chimiques secondaires et on observe une évolution sensible avec l'âge de certaines caractéristiques mécaniques telles que l'augmentation de la contrainte à la rupture et la diminution de la déformabilité au fluage.

- Au bout d'environ 6 mois, la T_g a atteint sa valeur limite et la structure du réseau macromoléculaire est complètement stabilisée : le matériau n'est plus vieillissant et ses caractéristiques mécaniques n'évoluent plus.

Il apparaît donc que l'évolution de la structure du polymère est principalement liée à l'augmentation avec l'âge du degré de réticulation et que cette évolution structurale peut être quantifiée par le paramètre T_g .

3. COMPORTEMENT MECANIQUE DES RESINES EPOXYDES

3.1. COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DES RESINES

Le comportement viscoélastique d'un matériau se traduit par l'influence du temps sur les différents paramètres qui le caractérisent.

Les polymères sont en général décrits comme étant des matériaux viscoélastiques, c'est à dire des matériaux dont le comportement est intermédiaire entre celui d'un solide élastique et celui d'un liquide visqueux.

Le comportement mécanique des polymères dépend de la température, de la vitesse de déformation et de l'intensité de la contrainte appliquée.

Sous contrainte, l'équilibre thermodynamique c'est à dire l'ensemble des configurations les plus probables pour cet état, n'est atteint qu'au bout d'une certaine période de temps, très longue si la température est basse, très courte si la température est élevée .

Les différents types de comportement des matériaux polymères peuvent être décrits simplement, en observant les variations du module de relaxation en fonction de la température (cf figure I-4) ou en fonction du temps de sollicitation (cf figure I-5).

Aux basses températures ou pour des temps courts, le module du polymère est élevé et son comportement est celui d'un solide organique : c'est la zone correspondant à l'état vitreux.

Ensuite apparaît une région où le module chute brutalement : c'est la zone de transition vitreuse.

Enfin à des températures élevées où des temps longs, le module est très faible: c'est l'état caoutchoutique. Pour les polymères amorphes le module finit par s'annuler ; le comportement est alors celui d'un liquide visqueux. La région correspondante est la zone d'écoulement.

Dans l'état vitreux, le comportement du polymère est quasi-élastique; la déformation résulte des variations des interactions entre segments moléculaires et

Figure I-4 : Variation du module de cisaillement en fonction de la température (d'après Froelich 1981)

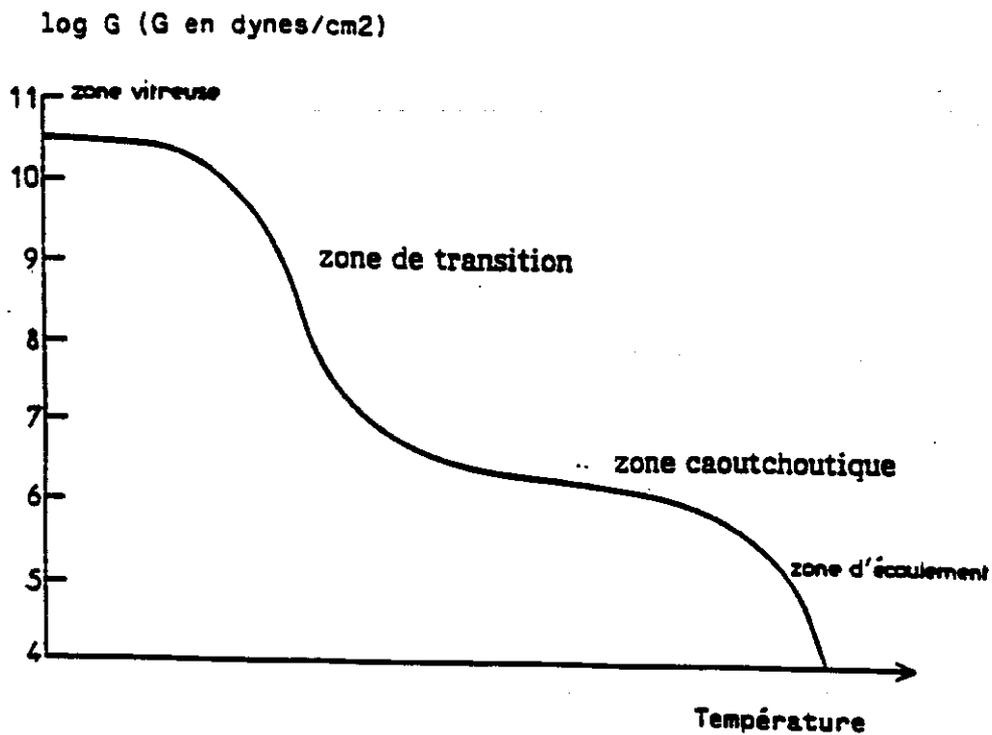
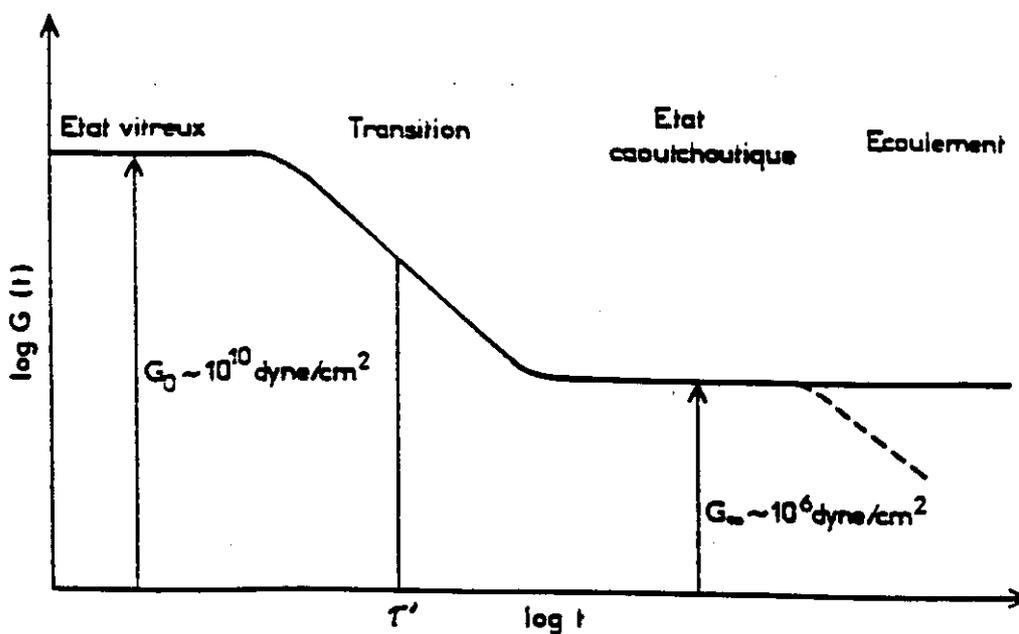


Figure I-5 : Variation du module de cisaillement en fonction du temps d'observation (d'après Froelich 1981)



entre chaînes, ainsi que de la mobilité moléculaire responsable des transitions secondaires. Cette forme d'élasticité est dite enthalpique.

Dans l'état caoutchoutique, le comportement du polymère est également quasi-élastique; mais, les mécanismes de déformation correspondent essentiellement aux variations d'états moléculaires des chaînes (changements de configuration). Cette forme d'élasticité est dite entropique.

Dans la zone de transition vitreuse, le comportement du matériau est régi à la fois par l'élasticité enthalpique, l'élasticité entropique et les phénomènes de viscosité dépendant de la température et du temps de sollicitation. La déformation résulte de la mobilité coopérative des segments de chaîne.

Il apparaît donc que la nature du comportement viscoélastique des polymères est très dépendante de la température de sollicitation.

Dans les études prédictives du comportement des matériaux polymères, l'influence de la température est souvent quantifiée par le facteur (a_{T/T_0}) égal au rapport des temps de relaxation des mouvements moléculaires aux températures T et T_0 :

$$a_{T/T_0} = \tau / \tau_0$$

A titre d'exemple, rappelons la relation empirique donnée par Williams, Landel et Ferry (1970) pour les polymères amorphes :

$$\ln(a_{T/T_0}) = \frac{-C_1 (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

où C_1 et C_2 sont des constantes universelles

T_0 température de référence

Cette relation n'est formellement valable que pour des températures comprises entre T_g et $(T_g + 100^\circ\text{C})$.

Pour des températures inférieures à T_g , le comportement mécanique des polymères serait plutôt mieux décrit par des lois de type Arrhénius :

$$\ln(a_{T/T_0}) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Avec E_a énergie moyenne d'activation du processus moléculaire

R constante des gaz parfaits.

3.2. FLUAGE ET RELAXATION DES POLYMERES

3.2.1. Observations expérimentales

Contrairement aux solides élastiques pour lesquels la réponse à un instant donné ne dépend que de la valeur de la sollicitation au même instant, les résines époxydes et les polymères en général présentent un comportement plus complexe.

Pour ces matériaux, la réponse actuelle dépendra de toute l'histoire antérieure des sollicitations. Autrement dit le matériau conserve une certaine mémoire de son histoire antérieure (Huet 1978).

Pour appréhender le comportement de ces matériaux dits viscoélastiques, bon nombre de chercheurs, que ce soit dans le domaine de la mécanique (Salençon 1983) ou dans le domaine de la physique macromoléculaire préconisent deux expériences fondamentales : le fluage ou la relaxation.

L'expérience de fluage consiste à appliquer sur un matériau un échelon de contrainte que l'on maintient constant. On observe alors l'évolution de la déformation en fonction du temps (cf. figure I-7).

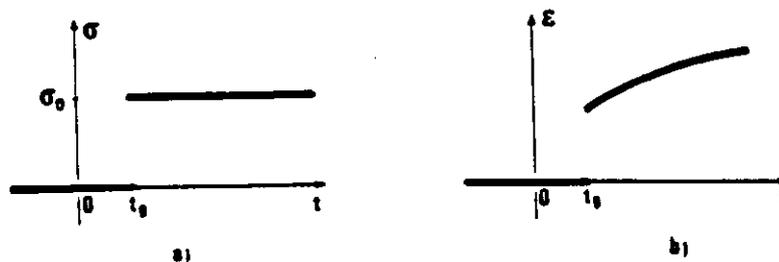


Figure I-7 : Expérience de fluage à l'instant t_0
a) échelon de contrainte
b) réponse en déformation

Dans le cas des polymères, la déformation différée peut être limitée ou non selon que le polymère est réticulé ou linéaire.

La relaxation est l'expérience "duale" du fluage. Elle consiste à appliquer un échelon de déformation constant au matériau. On observe cette fois l'évolution de la

contrainte en fonction du temps (cf. figure I-8).

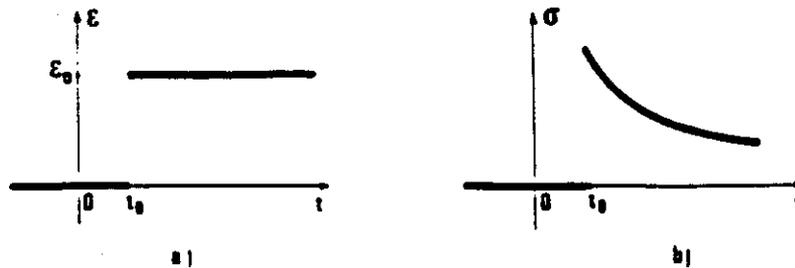


Figure I-8 : Expérience de relaxation à l'instant t_0
a) échelon de déformation
b) réponse en contrainte

Dans le cas des polymères réticulés, la contrainte tend généralement, après une période transitoire, vers une contrainte limite au d'équilibre.

Il est prouvé mathématiquement dans le cadre de la viscoélasticité linéaire non vieillissante, que les fonctions de fluage ($J=\varepsilon/\sigma_0$) et de relaxation ($G=\sigma/\varepsilon_0$) sont liées par la relation :

$$J^* G^* = 1$$

avec J^* et G^* transformées de Carson de J et G (Salençon 1983).

Moyennant que les hypothèses de validité de la relation précédente soient vérifiées, on peut dans certains cas pratiques se limiter à l'étude de l'une des deux fonctions et d'en déduire les propriétés de l'autre.

Les expériences de fluage étant les moins difficiles à réaliser, on constate dans la littérature qu'elles sont les plus employées dans la recherche de la caractérisation du comportement rhéologique des matériaux de construction.

3.2.2. Aperçu de quelques lois de fluage et de relaxation

En général les polymères ne présentent un comportement linéaire que sur une faible gamme de déformation (de l'ordre de 0,5 %). Passé ce seuil, leur comportement devient viscoélastique non linéaire.

Parmi les lois rencontrées dans la littérature, susceptibles d'être appliquées à des polymères telles que les résines époxydes, il faut donc distinguer les modèles linéaires des modèles non linéaires.

3.2.2.1. Les modèles linéaires

D'une façon générale, le comportement d'un matériau est dit viscoélastique linéaire lorsque la déformation peut s'écrire comme une fonction linéaire de l'histoire de la contrainte de sollicitation.

Ceci suppose que le matériau ne subisse pas en fonction du temps des modifications morphologiques.

Dans ces conditions plusieurs modèles décrivent relativement bien le comportement des polymères.

a) Les modèles rhéologiques :

Ce sont des modèles constitués par des associations en série ou en parallèles de cellules de Maxwell et Voigt-Kelvin. Dans cette famille on peut citer :

- Le modèle de Zener :

La fonction fluage ou complaisance de ce modèle s'écrit:

$$J(t) = J_0 + (J_{\infty} - J_0)(1 - e^{-t/\tau})$$

$J = \epsilon/\sigma$ complaisance de fluage

J_0 et J_{∞} complaisance initiale et différée

τ temps de retard

t durée de la sollicitation.

Mais ce modèle ne donne une bonne simulation des courbes expérimentales que dans le cas où le fluage du polymère peut être principalement attribué à un seul mécanisme moléculaire déterminé.

- Le modèle de Kelvin :

$$J(t) = J_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \tau^{-1} L(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\tau$$

$L(\tau)$ est le spectre de retard du polymère.

Parce qu'il utilise une distribution continue de temps de retard, ce modèle donne une meilleure représentation du comportement des polymères.

En effet, les processus moléculaires qui interviennent dans le fluage sont généralement multiples : rotation des segments moléculaires, glissement des chaînes, désenchevêtrements etc..., et à chacun d'eux correspond un temps déterminé de retard.

b) Les modèles moléculaires :

Les relations entre les phénomènes moléculaires et les phénomènes viscoélastiques macroscopiques ont fait l'objet de nombreux travaux (Rouse 1953, Zimm 1956, Grassley 1971). En particulier la notion de temps de relaxation moléculaire a été beaucoup utilisée.

Une des théories les plus élaborées sur le comportement viscoélastique linéaire des matériaux moléculaires est celle de Rouse. Elle repose essentiellement sur l'hypothèse d'une statistique gaussienne définissant la probabilité thermodynamique pour qu'une chaîne moléculaire se trouve dans une certaine configuration.

D'après cette théorie, l'expression du module de relaxation d'un polymère s'écrit :

$$G(t) = G_{\infty} + \frac{\rho RT}{M_n} \sum_{p=1}^m e^{-t/\tau_p}$$

G_{∞} : module relaxé correspondant à l'élasticité caoutchoutique

ρ : masse spécifique du matériau macromoléculaire

M_n : masse moléculaire moyenne des segments compris entre deux points de liaison

m : nombre de sous molécules de la chaîne.

Toutefois, ce modèle reste limité, car la théorie de Rouse ne considère pas la relaxation des segments très courts. Certaines théories comme celles de Zimm (1956) essaient de prendre en compte de tels effets.

Malgré tous les progrès apportés par la description de la viscoélasticité linéaire, celle-ci s'avère très souvent insuffisante pour décrire le comportement en fluage ou en relaxation des polymères; car les processus moléculaires qui interviennent dans ces phénomènes ne sont pas linéaires. En effet bon nombre de chercheurs ont constaté que la relation entre la vitesse de déformation de fluage et la contrainte était plutôt mieux décrite par des lois de type puissance ou sinus hyperbolique que par des lois linéaires.

3.2.2.2 Les modèles non linéaires :

Le caractère non linéaire peut être dû au fait que les déformations ne sont pas infinitésimales ou au fait que le comportement est régi par des mécanismes intrinsèquement non linéaires. On distingue :

a) Les lois empiriques dérivant des courbes expérimentales :

Bien qu'elles aient été établies pour la plupart depuis quelques dizaines d'années, celles-ci restent encore très utiles pour interpréter les résultats expérimentaux du fluage ou de la relaxation des métaux ou des polymères.

D'une façon générale, ces lois expriment la déformation (ϵ) ou la vitesse de déformation ($d\epsilon/dt$), en fonction du temps ou de la contrainte :

- Andrade (1910)

$$\epsilon(t) = \epsilon_0(1+bt^{1/3})e^{kt}$$

- Norton (1929)

$$d\epsilon/dt = B \sigma^m$$

- Soderberg (1936)

$$\epsilon(t) = K(t) (e^{a\sigma} - 1)$$

-Nadai (1938)

$$d\varepsilon/dt = K(t) \text{sh}(b\sigma)$$

Les constantes qui interviennent dans ces relations dépendent de la nature du matériau et de la température.

L'inconvénient majeur de ces lois réside dans le fait qu'elles ne reposent a priori sur aucun fondement physique.

Des études plus récentes effectuées sur les polymères, montrent que leur comportement au fluage est relativement bien décrit par des lois où la dépendance du temps est sous la forme de lois puissance ou exponentielle étirée.

Il s'agit principalement :

- du modèle de fluage parabolique (Findley 1960, Augl 1987)

$$J(t) = J_0 + A (t/\tau)^n$$

- du modèle de Williams-Watts (Matsuoka 1986)

$$J(t) = J_0 \exp(-t/\tau)^n$$

Ces deux modèles ont l'avantage de traduire par l'intermédiaire de quelques paramètres J_0 , τ , n , les modifications des propriétés viscoélastiques du matériau, ainsi que les phénomènes de non linéarité.

b) Les modèles basées sur des lois physiques :

Certaines équations mécaniques donnent une description quantitative, pour un matériau donné, de la relation unique reliant la contrainte, la déformation, le temps et la température. Elles peuvent donc être considérées comme des équations d'état au sens de la thermodynamique.

Dans cette catégorie on peut essentiellement citer Eyring (1936) qui formule à l'aide de la thermodynamique statistique une théorie générale selon laquelle les processus qui interviennent dans l'écoulement d'un matériau à vitesse de déformation constante résultent du fait que les atomes ou les molécules passent transitoirement d'un état d'équilibre à un autre.

Kauzmann (1943) utilise la théorie d'Eyring pour décrire le fluage et montre que la vitesse de déformation peut s'écrire:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\alpha kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{V\sigma}{kT}\right)$$

ΔF^* : variation d'énergie libre d'origine thermique.

k : constante de Boltzmann.

V : volume d'activation.

h : constante de Planck.

R : constante des gaz parfaits.

α : coefficient qui caractérise la diffusion des molécules.

3.3. REPONSE A UNE SOLLICITATION QUELCONQUE

Il est clair que les expériences de fluage et de relaxation permettent de mieux comprendre le comportement d'un matériau présentant des déformations différées. Mais celles-ci ne correspondent qu'à une histoire particulière de la sollicitation (échelon de contrainte ou échelon de déformation) et ne sont pas à proprement parler des lois de comportement. Elles ne peuvent par conséquent décrire complètement le comportement d'un matériau viscoélastique soumis à une histoire de sollicitation quelconque.

Nous n'allons pas citer en détail les lois de comportement général existantes et applicables aux polymères ; mais plutôt évoquer les problèmes liés à leur utilisation pratique tout en soulignant l'intérêt des lois de fluage et de relaxation dans l'élaboration de telles lois de comportement.

Les ouvrages généraux de mécanique (Mandel 1966, Salençon 1983) montrent que la réponse d'un matériau viscoélastique est une fonction (ou plus précisément une fonctionnelle) de l'histoire antérieure des sollicitations.

Dans le cas d'un comportement viscoélastique linéaire, la représentation mathématique de cette fonctionnelle est une intégrale simple et traduit physiquement le principe dit de superposition introduit par Boltzmann (1874) :

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t,\tau) d\sigma(\tau)$$

$J(t,\tau)$ est la fonction fluage du matériau.

Il apparaît donc que la seule connaissance de la fonction fluage permet de prédire le comportement linéaire du matériau pour une histoire de sollicitation quelconque.

L'exploitation dans les calculs pratiques de ce principe de superposition a surtout donné des résultats intéressants dans le cas du béton à l'aide de l'algorithme de Bazant (Huet 1978).

Lorsque le comportement rhéologique du matériau est viscoélastique non linéaire, ce qui est notamment le cas de nombreux polymères au delà d'un certain seuil de déformation, les problèmes se compliquent considérablement, tant sur le plan théorique que pratique.

Il existe cependant un certain nombre de résultats représentant les fonctionnelles non linéaires par des développements en série d'intégrales multiples (Green et Rivlin 1957 ; Coleman 1964). La déformation pour une histoire de la sollicitation s'écrit :

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) = & \int_{-\infty}^t J_1(t-\tau) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau + \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t J_2(t-\tau_1, t-\tau_2) \frac{d\sigma_1}{d\tau_1} \frac{d\sigma_2}{d\tau_2} d\tau_1 d\tau_2 \\ & + \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t J_3(t-\tau_1, t-\tau_2, t-\tau_3) \frac{d\sigma_1}{d\tau_1} \frac{d\sigma_2}{d\tau_2} \frac{d\sigma_3}{d\tau_3} d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 + \dots \end{aligned}$$

Les noyaux $J_1, J_2, J_3 \dots$ de ces intégrales sont des fonctions fluage (ou relaxation) généralisées.

Néanmoins, la caractérisation de ces noyaux exige des plans d'expériences extrêmement lourds et coûteux. Si bien que l'exploitation pratique de ces résultats n'en est qu'au stade de la recherche (Gaucher 1982).

Enfin, dans le cas particulier des polymères, Schapery (1968) a proposé à partir de considérations thermodynamiques, une loi de comportement non linéaire du matériau sous la forme d'une intégrale simple. Cette loi pouvant être entièrement déterminée seulement à partir des essais de fluage ou de relaxation.

4. CONCLUSION

Malgré les progrès effectués sur la connaissance des résines époxy-amines, il apparaît clairement au vu de notre recherche bibliographique que la plupart des chercheurs se sont limités à travailler sur le comportement du matériau dans son état chimiquement stable, c'est-à-dire complètement réticulé.

Le comportement des résines aux jeunes âges, dans les conditions réelles, comme dans le cas des réparations d'ouvrage a donc été peu étudié. Les modèles de lois existants ne sont pas forcément applicables dans ces conditions et ne peuvent être validés qu'a posteriori s'ils sont conformes aux résultats expérimentaux.

Bon nombre d'articles soulignent le caractère non linéaire du comportement de ces polymères généralement mis en évidence par les lois de fluage ou de relaxation. Les tentatives de modélisation par des théories générales ne rendent pas souvent compte des résultats expérimentaux avec beaucoup de succès. A l'inverse, les modèles empiriques ne s'appliquent qu'à des cas très particuliers. Il nous semble donc que la bonne démarche pour aborder le problème de la caractérisation du comportement de ces résines serait une approche phénoménologique qui consiste à interpréter les résultats d'essais expérimentaux à l'aide des mécanismes moléculaires ou des lois physiques existantes.

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE

1 INTRODUCTION

Cette étude expérimentale a pour but d'étudier par une approche physico-chimique le comportement mécanique des résines aux jeunes âges à l'aide du système époxy-amine DGEBA-TMHDA.

Pour ce faire, nous avons d'abord effectué quelques essais de caractérisation physico-chimique : mesure de l'évolution de la température de transition vitreuse du matériau avec l'âge.

Ensuite nous avons fait des essais de traction et de fluage afin de déterminer les caractéristiques mécaniques du polymère et d'ouvrir une voie vers la modélisation du comportement général de la résine sous diverses conditions de température et de sollicitations.

2. TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE

2.1. PRINCIPE DE LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

Le suivi de la cinétique de formation du réseau de la résine est une voie importante pour prédire et comprendre le comportement mécanique de ces polymères.

Des techniques telles que l'analyse par spectrométrie infrarouge permettent de quantifier l'évolution de la disparition des cycles époxydes en fonction du temps (Borreill 1983, Sadi 1990). On peut ainsi déterminer le taux de réticulation du réseau époxyde. Mais ce paramètre physico-chimique est insuffisant pour caractériser la configuration structurale du matériau et surtout sa rigidité.

Pour évaluer l'état structural du matériau, il est plus utile de considérer un autre paramètre qui rend plus précisément compte de la rigidité du réseau macromoléculaire, en l'occurrence la température de transition vitreuse T_g .

Les mesures de la transition vitreuse sont réalisées par la technique de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Lorsque l'on élève progressivement la température d'un matériau, celui-ci peut absorber ou dégager de la chaleur, s'il réagit chimiquement ou s'il subit un changement d'état tel qu'une fusion ou une transition thermodynamique.

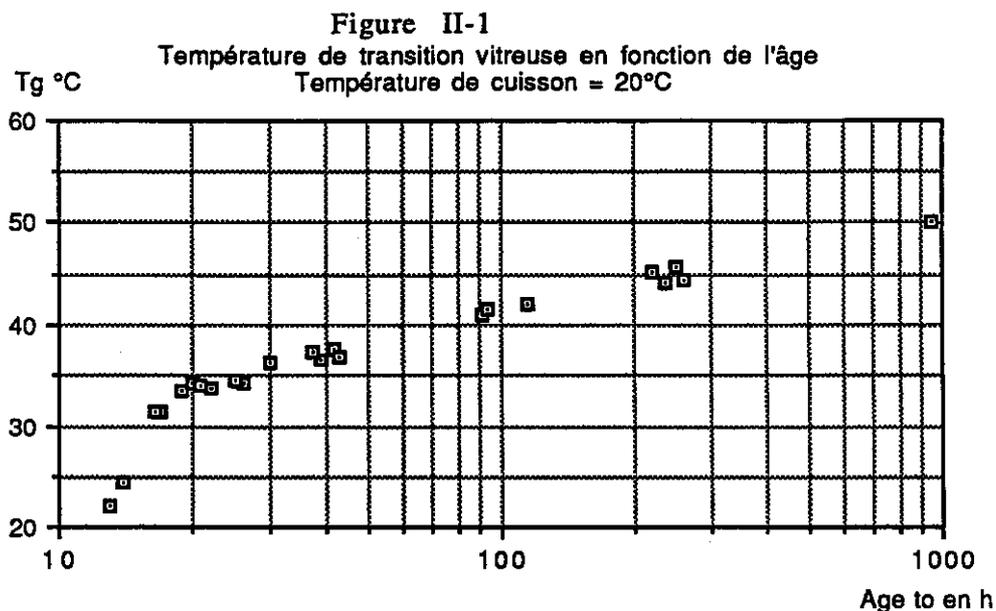
L'analyse thermique différentielle permet de déterminer la différence entre les changements enthalpiques de l'échantillon de mesure et une référence inerte (complètement réticulée) du même matériau, quand ils sont chauffés en même temps.

2.2. EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE AVEC L'AGE

Les mesures de T_g sont effectuées sur des échantillons de résine coulés dans des creusets en aluminium et conservés dans une étuve à 20 °C.

A un âge t_0 donné, on introduit un des échantillons dans le calorimètre différentiel à balayage pour déterminer la T_g du matériau à l'âge considéré.

Sur la figure II-1 nous avons représenté l'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de l'âge t_0 du matériau.



L'observation de cette courbe montre que la T_g augmente assez rapidement pendant les 20 premières heures de la réticulation. Cette phase correspond à la formation du réseau tridimensionnel par établissement des noeuds de réticulation.

Puis l'augmentation de température de transition vitreuse est beaucoup plus faible et elle tend progressivement vers une valeur limite T_{g1} .

Nous avons constaté expérimentalement que pour une réticulation isotherme à 20 °C, la température de transition vitreuse limite T_{g1} était atteinte au bout d'environ 6 mois et qu'elle est voisine de 61°C.

Lorsque la T_g atteint cette valeur, le matériau peut être considéré comme étant chimiquement stable et donc complètement réticulé.

Cette hypothèse a été vérifiée en portant deux échantillons à 120 °C pendant respectivement 4 jours et 7 jours pour activer toutes les réactions chimiques. La mesure de la T_g après ce traitement thermique a donné la même valeur pour les deux échantillons considérées à savoir 61,1 °C.

Sachant que la température de transition vitreuse croît avec le degré de réticulation, les considérations expérimentales précédentes permettent de dire qu'il sera préférable de solliciter le matériau à partir de l'âge pour lequel les réactions chimiques tendent à se stabiliser (ici 20h d'âge pour une réticulation à 20°C):

D'autre part, la connaissance de la T_g permet de prévoir le type de comportement que présentera le matériau dans un domaine de température donné. En effet, la nature de la réponse du polymère est conditionnée par l'écart ($T-T_g$) entre la température de sollicitation (T) et la température de transition vitreuse.

Comme la T_g vaut approximativement 35°C après 20 h de réticulation à 20°C, on peut prévoir que :

- Pour $T \ll 35^\circ\text{C}$, le comportement de la résine sera de type vitreux.
- Pour T voisin de 35°C, la résine manifestera un comportement ductile avec éventuellement un écoulement par perte de cohésion pour T supérieur à 35°C.

3. TRACTION SIMPLE

3.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les essais de traction sont effectués sur des éprouvettes en forme d'haltère du type ISO dont la géométrie et les dimensions sont définies selon les prescriptions de la norme française T 51-034, relative à la détermination des caractéristiques en traction des matières plastiques (cf. figure II-2).

Les éprouvettes sont fabriquées en coulant le mélange constitué par la base époxyde et le durcisseur aminé dans un moule en silastène ; ceci dans les conditions et proportions préconisées par le fournisseur à savoir 77g de base pour 23g de durcisseur. Le mélange est alors conservé jusqu'à l'âge défini pour l'essai dans une étuve dont la température est réglée à $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

L'appareil utilisé pour les essais est une machine de marque ZWICK de puissance 100 KN et de classe A. Elle est munie d'une enceinte thermique dont la température est réglable (cf. figure II-3).

Les vitesses de sollicitation possibles sur cette machine vont de 0,1 mm/min à 1000 mm/min.

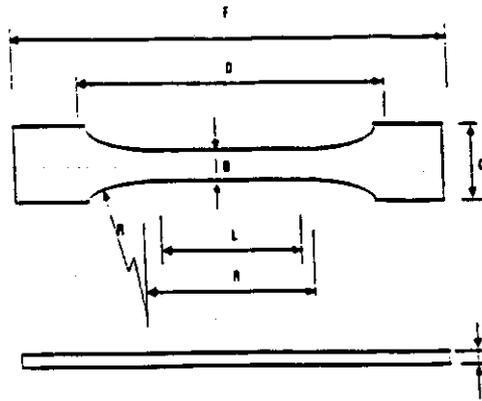
Les déformations de l'éprouvette sont mesurées à l'aide d'un extensomètre dont la longueur de référence est $l_0 = 50$ mm.

Un enregistreur à deux voies (x,y) permet de tracer la courbe effort/déformation.

Un deuxième enregistreur, avec déroulement de papier à différentes vitesses permet de tracer la force ou la déformation en fonction du temps.

En plus des essais de traction, il est possible de réaliser sur cette machine munie de tous ces accessoires, des essais de compression, de flexion et de fluage.

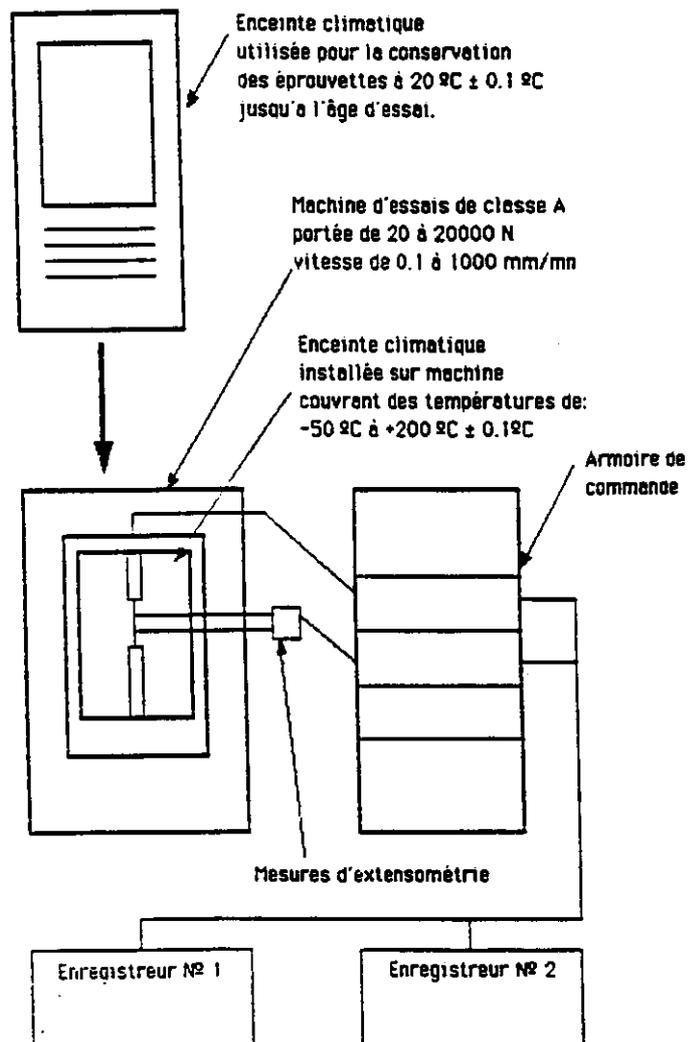
Figure II-2 : Schéma d'une éprouvette type ISO. NF. T. 51-034



- D. Distance initiale entre les mors
- L. Distance entre les repères (extensomètres)
- A. Partie entre les conges.

L	R	B	E	F	C	D	A
(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)
50±0.5	60±0.5	10±0.5	4±0.4	150	20±0.5	115±3	60

Figure II-3 : Schéma de la machine d'essai et des appareils annexes



3.2. TRACTION A DIFFERENTES TEMPERATURES

Les essais de traction sont effectués dans le but de déterminer l'influence de la température de sollicitation sur les caractéristiques mécaniques du matériau tels que le module élastique, la contrainte et la déformation à la rupture.

Les éprouvettes fabriquées et conservées dans une étuve à 20°C jusqu'à l'âge $t_0 = 20$ h, sont alors soumises à l'essai de traction.

Cet âge $t_0 = 20$ h a été choisi parcequ'il correspond au moment où le module élastique se stabilise pour une réticulation isotherme à 20°C.

Pratiquement, cet âge t_0 correspond aussi au moment où le matériau est suffisamment solide pour pouvoir subir des sollicitations mécaniques dans sa phase la plus jeune.

Une fois l'éprouvette fixée dans les mors de la machine de traction, nous avons imposé dans l'enceinte climatique une température de sollicitation dans une gamme de températures comprise entre -10°C et 45°C.

Avant l'exécution de l'essai nous avons attendu à chaque fois pendant 10 min afin que l'équilibre thermique entre le matériau et l'enceinte climatique se fasse. Ceci parce que des études antérieures (Kallel 1989) ont montré que c'est le temps moyen pour lequel l'équilibre thermique est établi sans que les caractéristiques mécaniques du matériau ne soient modifiées par la température.

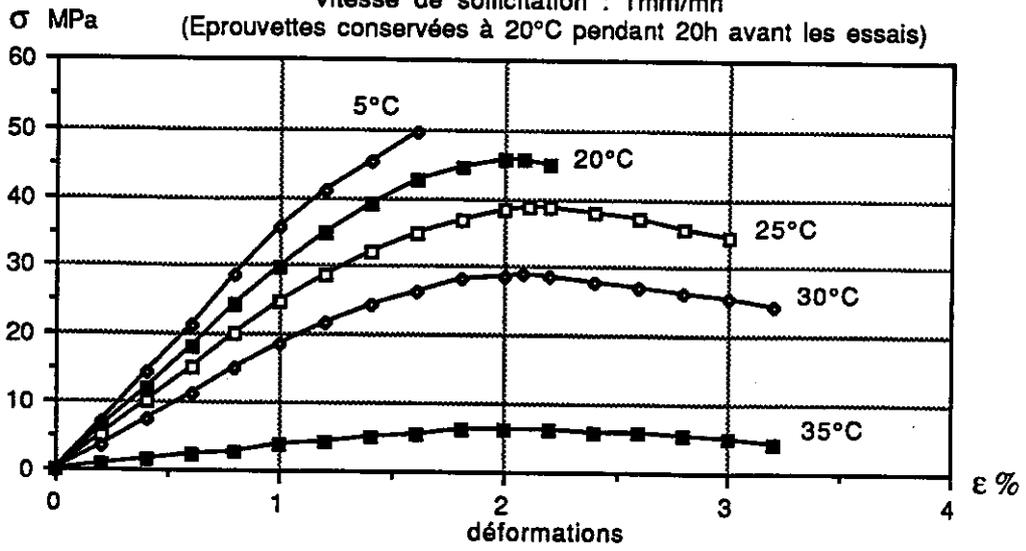
La vitesse de sollicitation a été choisie toujours selon les prescriptions de la norme française : 1 mm/min pour les températures inférieures à 30°C et 5 mm/min pour les températures supérieures.

Sur la figure (II-4) sont représentées les courbes de traction obtenues pour quelques températures de sollicitation.

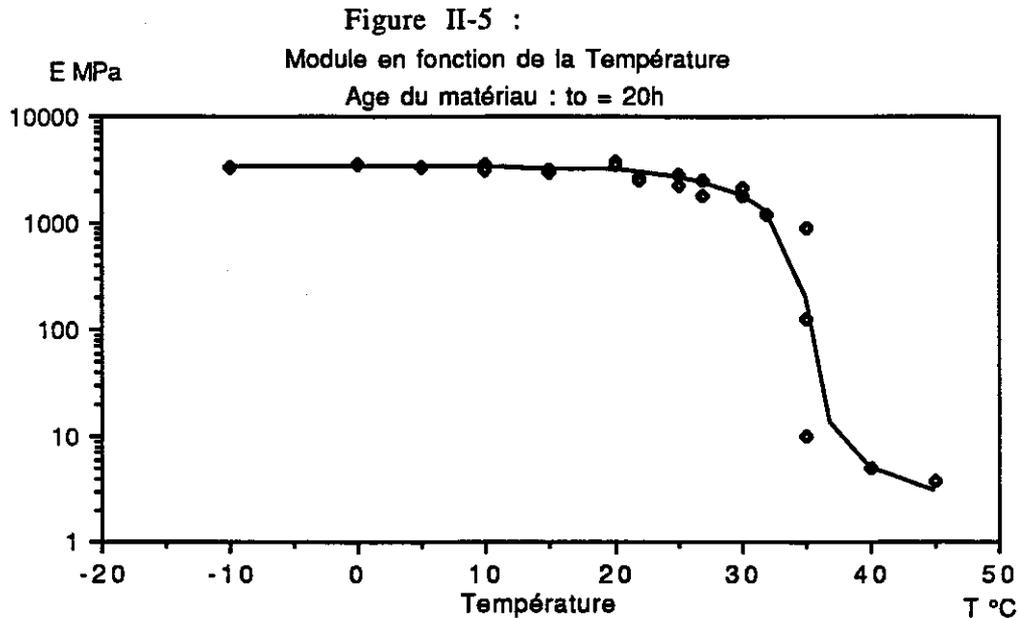
Qualitativement l'influence de la température se traduit par une diminution très nette du module élastique à l'origine et de la contrainte à la rupture, tandis que la déformation à la rupture ou au seuil de l'écoulement plastique reste voisin de 2%.

Figure II-4:

Courbes de traction à diverses températures de sollicitation
vitesse de sollicitation : 1mm/mn
(Eprouvettes conservées à 20°C pendant 20h avant les essais)



L'observation de l'évolution du module élastique (pente à l'origine des courbes de traction) en fonction de la température met en évidence trois zones de comportement distinctes du matériau (cf. figure II-5) :



- en dessous de 25°C, le module est élevé et presque constant et vaut approximativement 3100 MPa. Les ruptures observées sont de type fragile.

- entre 25°C et 40°C c'est la zone de transition vitreuse, qui se caractérise par une chute de module. Il y a apparition d'un comportement de type ductile, la contrainte passe par un maximum qui traduit le début de l'écoulement plastique.

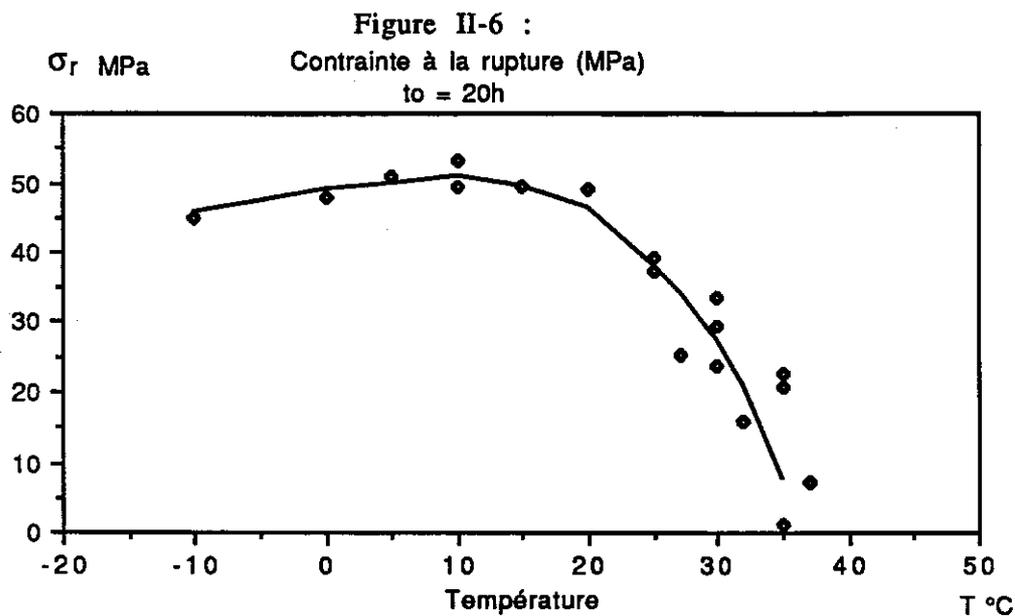
La température de transition vitreuse T_g qui correspond au point d'inflexion de la courbe est d'environ 35°C. On retrouve par ces essais de traction à peu près la même valeur de la T_g que celle obtenue par DSC à l'âge $t_0 = 20h$.

- après 40°C le module tend à se stabiliser autour d'une valeur proche de 5 MPa, mais les mesures à ces températures sont délicates et tellement peu précises qu'il est pratiquement impossible d'affirmer l'existence ou non d'un plateau caoutchoutique, tout au moins pour un matériau aussi jeune.

Il faut souligner que si le module à l'état vitreux est déterminé avec une assez bonne précision (3 %), il n'en est pas de même au voisinage de la température de transition vitreuse où les résultats sont assez dispersés (jusqu'à 25 %).

Sur la figure (II-6), on constate que les contraintes maximales qui valent environ 50 MPa dans le domaine vitreux s'annulent pratiquement à T_g , traduisant ainsi une perte presque totale de la cohésion du matériau au voisinage de la température de transition vitreuse.

L'incertitude sur la contrainte maximale est de l'ordre de 20% aussi bien dans le domaine vitreux qu'au voisinage de T_g .



4. ETUDE DU FLUAGE

4.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PRINCIPE DE L'ESSAI

L'appareil utilisé pour les essais de fluage est le même que celui des essais de traction directe (machine ZWICK).

La contrainte de fluage est imposée en asservissant la machine en force. Celle-ci se bloque automatiquement lorsque la valeur de la force correspondant à la contrainte choisie est atteinte.

Les échantillons sollicités sont également des éprouvettes de résine type ISO, comme pour les essais de traction directe.

Ces essais de fluage (en traction) sont effectués dans le but de déterminer l'influence du niveau de contrainte appliquée et de la température sur le comportement au fluage de la résine époxyde.

Lors de la mise en charge de l'éprouvette, la vitesse de sollicitation est choisie de telle sorte que la contrainte imposée soit atteinte le plus rapidement possible, avec le double souci d'éviter un effet d'inertie important et le phénomène parasite de relaxation. Ces conditions nous ont amenées à fixer cette vitesse de sollicitation à 3,5 mm/mn dans nos essais.

Dans un essai de fluage (cf. figure II-7), la déformation mécanique totale (ϵ) du polymère peut se décomposer en deux termes :

- une déformation initiale (ϵ_0) obtenue à l'instant (t_0) du chargement,
- une déformation différée (ϵ_d) relative à la durée de chargement ($t-t_0$).

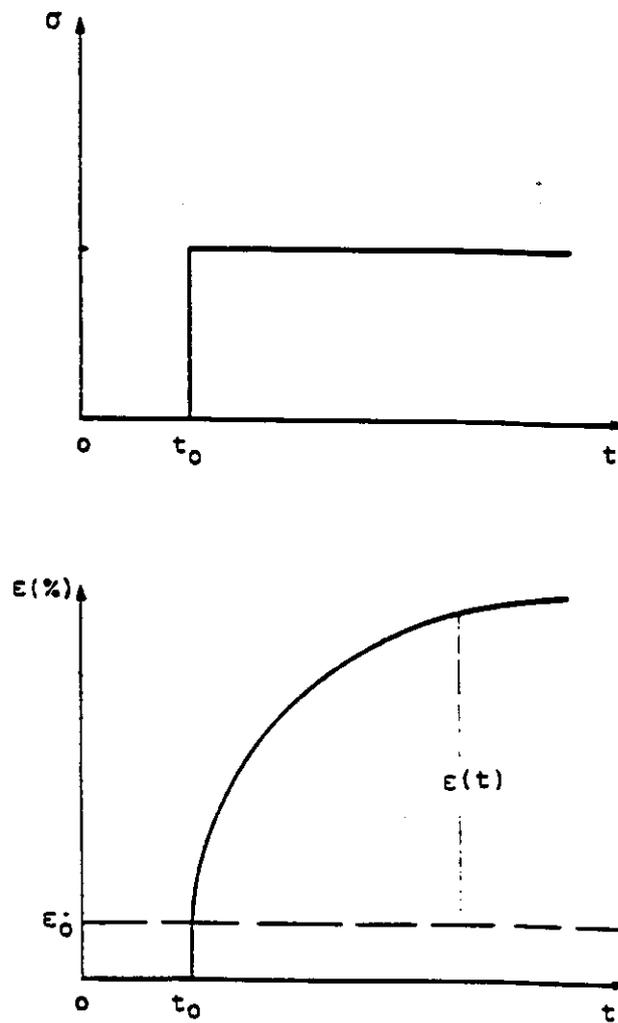
$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_d$$

En introduisant la complaisance de fluage $J = \epsilon / \sigma$, la relation précédente peut également s'écrire :

$$J = J_0 + J_d$$

La forme générale d'une telle courbe est caractérisée par une zone de transition viscoélastique à grande vitesse de déformation, suivie d'une zone où la déformation n'évolue que très lentement en tendant vers une valeur asymptotique.

Figure II-7 : Principe de l'essai de fluage



4.2. FLUAGE A DIFFERENTS NIVEAUX DE CONTRAINTE

Les éprouvettes conservées à 20°C, sont chargées au bout de 20 heures de réticulation.

Le programme de chargement consiste à soumettre une série d'éprouvettes fabriquées dans les conditions précédemment définies à des échelons de contrainte différents : 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 15, et 20 MPa.

La température de sollicitation est maintenue à 20°C pendant toute la durée de ces essais de fluage.

4.2.1. La déformation initiale

La déformation initiale est assez délicate à mesurer. Ceci à cause de l'extrême sensibilité des extensomètres qui enregistrent les moindres perturbations inhérentes au dispositif de mesure : fluctuations électroniques, déplacement relatif des pièces constituant l'arbre de la machine lors de la mise en traction de l'éprouvette.

En toute rigueur, la déformation initiale est la somme d'une déformation élastique (ϵ_e) et d'une déformation plastique (ϵ_p):

$$\epsilon_0 = \epsilon_e + \epsilon_p$$

En appliquant la loi d'élasticité linéaire de Hooke, la déformation élastique s'écrit :

$$\epsilon_e = \sigma/E .$$

Le module élastique du polymère, déterminé par des essais de traction simple est d'environ 3100 MPa à 20°C, pour une éprouvette sollicitée 20 heures après sa fabrication (20h d'âge).

La comparaison entre ces valeurs théoriques de la déformation élastique ϵ_e et les valeurs expérimentales de la déformation initiale ϵ_0 , donne des écarts relatifs qui n'excèdent pas 10% (cf. tableau II-1).

Sachant que ε_0 est mesurée avec une incertitude relative ($\Delta\varepsilon_0/\varepsilon_0$) pouvant aller jusqu'à 10%, il en découle que la déformation plastique initiale ε_p est négligeable, tout au moins pour les niveaux de contraintes appliqués lors de nos essais de fluage.

On peut donc raisonnablement affirmer que la déformation initiale ε_0 est purement élastique et qu'elle est modélisable par la loi de Hooke.

La complaisance initiale est alors indépendante de la contrainte appliquée et est définie par la relation :

$$J_0 = 1/E$$

Tableau II-1 :
Valeurs expérimentales et théoriques de la déformation initiale
T = 20°C ; t₀ = 20h

σ MPa	$10^4 J_0$	ε_0 %	$\Delta\varepsilon_0/\varepsilon_0$ %	$\varepsilon_e = \sigma/E$ %	$(\varepsilon_0 - \varepsilon_e)/\varepsilon_e$ %
2	3,50	0,070	5,7	0,064	9,3
3	3,45	0,104	7,2	0,097	7,2
5	3,50	0,175	5,7	0,161	8,6
6	3,20	0,192	6,2	0,193	1
7	3,42	0,240	8,7	0,226	6,1
9	3,20	0,288	6,2	0,290	1
10	3,50	0,350	8,6	0,322	8,7
12	3,45	0,414	7,5	0,387	6,9
15	3,45	0,510	9,4	0,484	5,3
20	3,50	0,700	9,1	0,645	8,5



4.2.2. La déformation différée

Sur la figure (II-8) sont représentées les variations de la déformation différée $J_d = (\epsilon - \epsilon_0) / \sigma$ du polymère en fonction de la durée de sollicitation $(t - t_0)$, et ce pour différentes valeurs de la contrainte.

Les courbes considérées montrent que la complaisance de fluage n'est pas indépendante de la contrainte appliquée, mais qu'elle croît avec celle-ci. Ce qui signifie rigoureusement que, la résine époxy sollicitée aux jeunes âges est un matériau viscoélastique non linéaire.

D'autre part, la complaisance tend progressivement vers une valeur asymptotique J_∞ qui dépend du niveau de contrainte appliqué.

Il est important de souligner que pour les faibles contraintes, les courbes de fluage mettent en évidence un domaine dans lequel la complaisance est pratiquement indépendante de la contrainte appliquée aux incertitudes de mesure près. Dans ce domaine, le comportement au fluage du polymère peut être considéré comme linéaire avec une approximation convenable.

On constate également sur les courbes de fluage que la déformation asymptotique ϵ_∞ peut atteindre des valeurs proches de 10 % avant qu'il n'y ait rupture du matériau.

La figure (II-9) donne une représentation en échelle bilogarithmique de la déformation (ϵ) en fonction de la durée de chargement $(t - t_0)$. On constate que dans la zone de transition viscoélastique, les courbes considérées peuvent être (pour des temps courts) assimilées à des droites dont la pente augmente légèrement avec la contrainte appliquée.

Figure II-8 :
Influence de la contrainte sur la complaisance de fluage
 $t_0=20h$; $T=20^\circ C$
 $(J-J_0).10E4$ en MPa-1

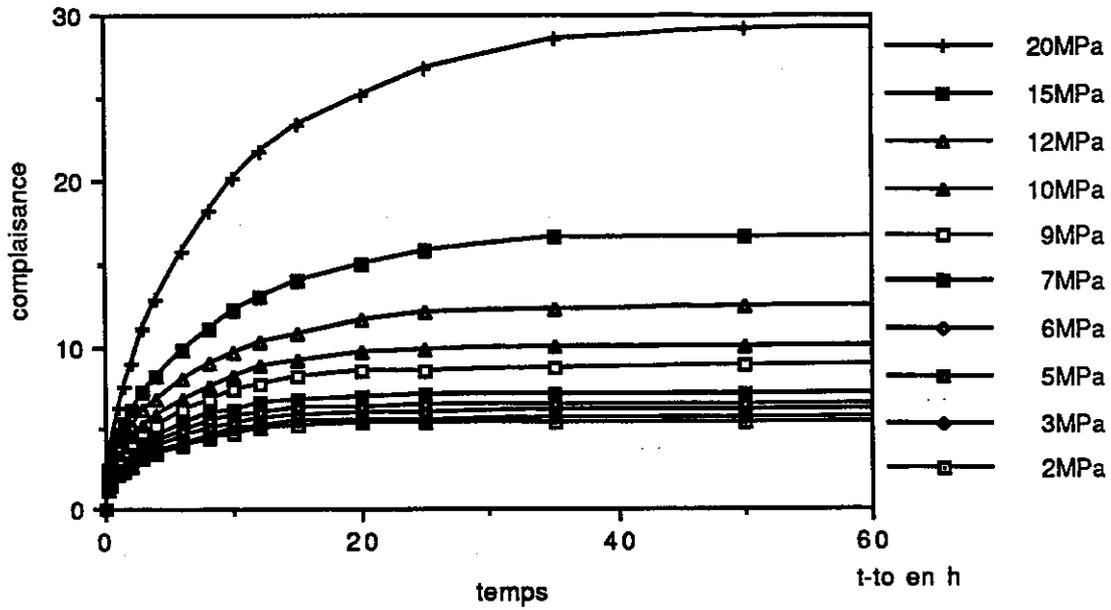
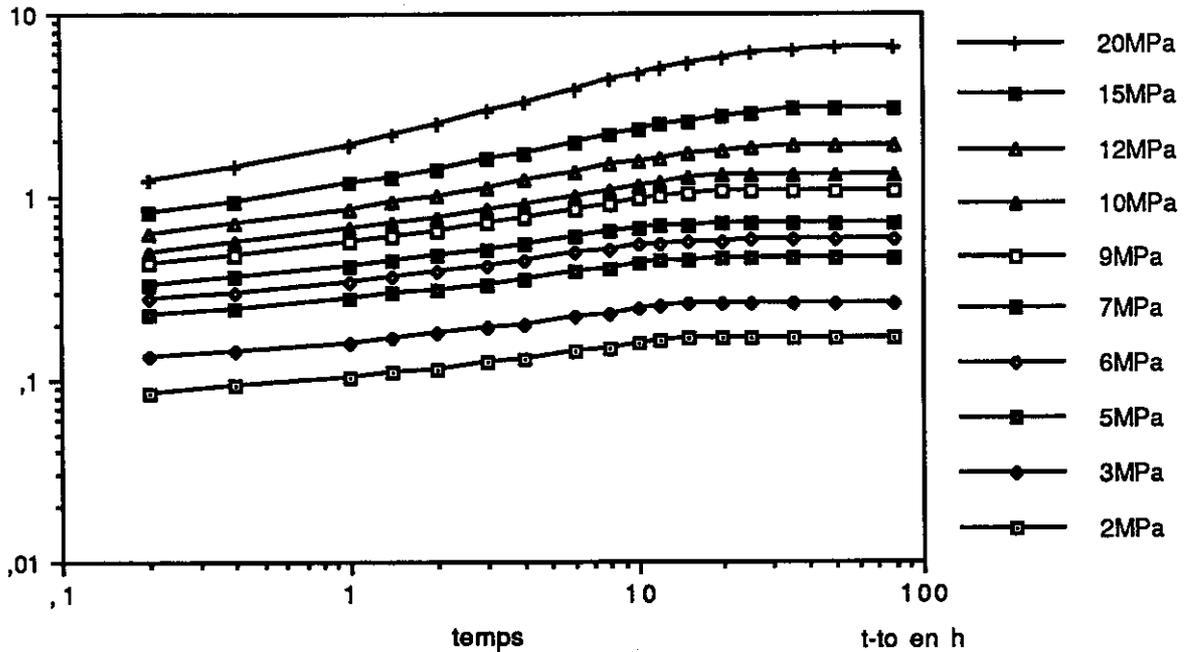
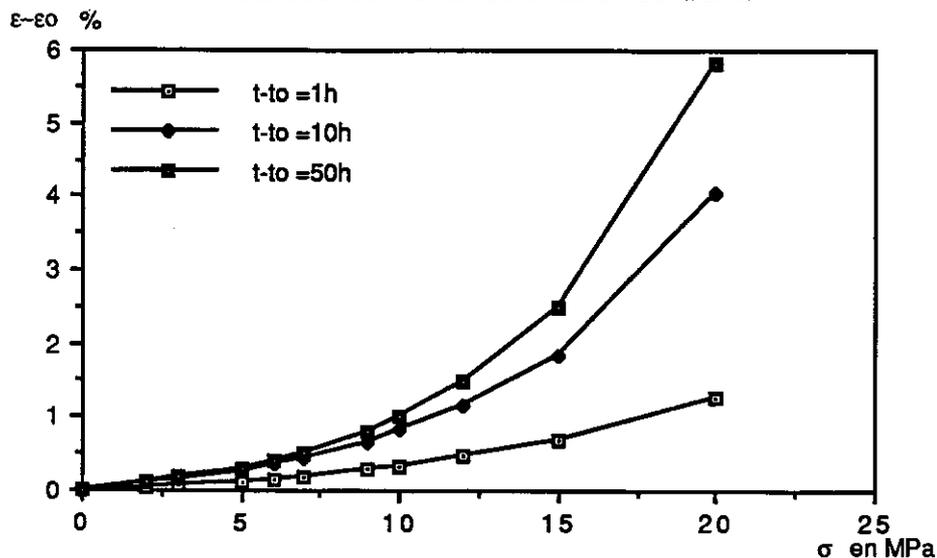


Figure II-9 :
Influence de la contrainte sur la déformation de Fluage (échelle bilogarithmique)
 ϵ %
 $t_0=20h$; $T=20^\circ C$



A partir de ces courbes de fluage à différents niveaux de contrainte, il est possible d'obtenir des courbes déformation-contrainte à un temps d'observation ($t-t_0$) donné, dites courbes isochrones (cf. figure II-10).

Figure II-10:
Courbes isochrones Déformation-Contraite



Sur ce graphique, il apparaît que le domaine de comportement linéaire du matériau est restreint à des déformations qui n'excèdent pas 0,7% ; dans cette zone les courbes isochrones sont assimilables à des segments de droites.

Ces diagrammes permettent également d'évaluer le seuil de contrainte σ_c au delà duquel il y a apparition d'un comportement non linéaire.

En réalité, le passage au comportement non linéaire est graduel et la limite ne peut être spécifiée que de manière arbitraire. Certains auteurs (Yannas 1974) définissent la limite de linéarité comme étant le niveau de contrainte au delà duquel le comportement réel s'écarte du comportement théorique déduit des équations relevant du principe de Boltzmann de plus de 3%.

Dans le cas présent il paraît plus judicieux de définir cette limite comme étant la valeur de contrainte pour laquelle l'écart par rapport au comportement linéaire devient de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la mesure de la déformation.

La limite de linéarité ainsi définie vaut environ 6MPa pour la résine époxy à 20°C et 20h d'âge.

D'une façon générale on peut considérer que cette limite de linéarité σ_c dépend de la température et de l'âge du matériau.

Lorsque la limite (σ_c) est dépassée, la complaisance de fluage augmente très rapidement avec la contrainte appliquée et l'écart par rapport au comportement linéaire est de plus en plus accentué. Cela se traduit sur les courbes de fluage en échelle bilogarithmique par une pente qui croît légèrement dans la zone de transition viscoélastique.

4.3. FLUAGE A DIFFERENTES TEMPERATURES

Les éprouvettes préalablement conservées à 20°C, pendant 20 heures, sont ensuite portées à une température T. On leur applique à cette température de sollicitation, un échelon de contrainte $\sigma = 5$ MPa.

Ces essais de fluage (en traction) sont effectués aux températures de sollicitation suivantes : 5, 10, 15, 20, 21, 23, 25, 26, 27 et 30 °C.

Comme pour le fluage à différentes contraintes, nous allons étudier séparément la déformation initiale et la déformation différée.

4.3.1. Influence de la température sur la déformation initiale

Pour ces essais de fluage à différentes températures dont l'échelon de contrainte est $\sigma = 5$ MPa; la déformation instantanée (ϵ_0) est relativement faible (inférieure à 0,3 %) dans la gamme de température considérée dans nos essais.

Comme l'on reste dans le domaine de déformation linéaire du matériau; la déformation plastique initiale est alors négligeable et la déformation instantanée est assez bien représentée par la loi de Hooke. L'écart relatif $(\epsilon_0 - \epsilon_e) / \epsilon_e$ entre la déformation mesurée et la déformation élastique théorique n'excède pas 11 % (cf. tableau II-2) :

La déformation instantanée s'exprime donc par la relation :

$$\epsilon_0 = \sigma / E(T)$$

E(T) module de Young obtenu par les essais de traction à diverses températures.

Tableau II-2 :
Valeurs expérimentales et théoriques de la déformation initiale
 $\sigma = 5 \text{ MPa}$; $t_0 = 20\text{h}$

T °C	ε_0 %	$\Delta\varepsilon_0/\varepsilon_0$ %	E MPa	$\varepsilon_e = \sigma/E$ %	$(\varepsilon_0 - \varepsilon_e)/\varepsilon_e$ %
5	0,154	6,2	3325	0,150	3
10	0,160	7,5	3260	0,153	5
15	0,161	4,9	3210	0,156	3
20	0,175	5,7	3100	0,161	8,6
21	0,176	6,6	3030	0,165	6,6
23	0,180	7,0	2820	0,177	1,6
25	0,196	9,2	2600	0,192	2
26	0,218	12	2500	0,200	9
27	0,236	11	2350	0,213	11
30	0,301	12,5	1822	0,274	10

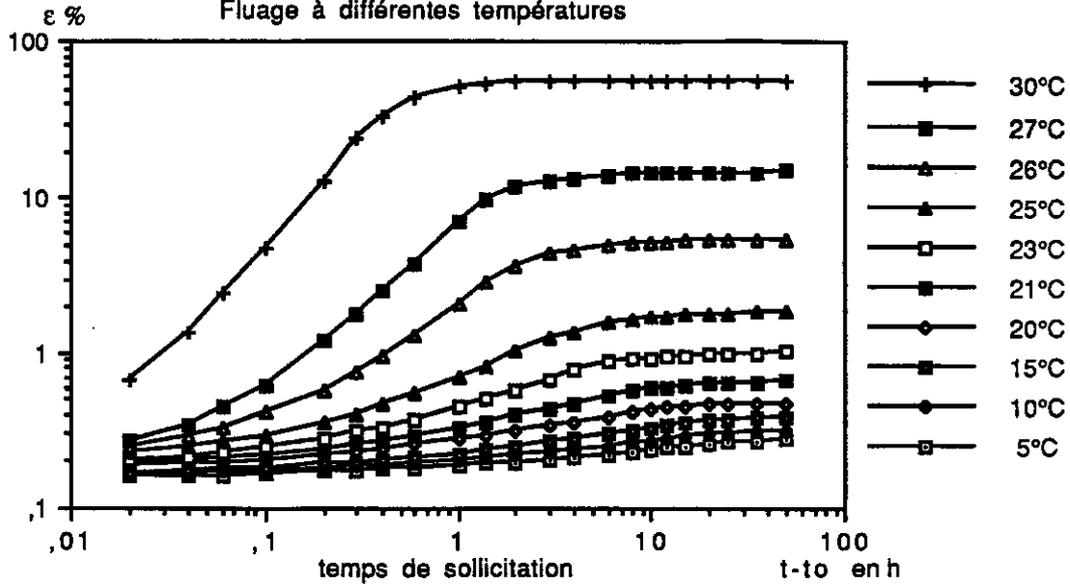
4.3.2. Influence de la température sur la déformation différée

La figure (II-11) montre les courbes de fluage de la résine époxyde, et ce pour diverses valeurs de la température de sollicitation.

D'une façon générale, ces courbes sont caractérisées par :

- une zone de transition viscoélastique, dans laquelle la vitesse de déformation est grande, et qui s'étend sur une gamme de temps d'autant plus courte que la température de sollicitation est élevée.
- une zone d'équilibre où la déformation différée tend vers une valeur asymptotique ε_∞ qui croît avec la température.

Figure II-11 :
Fluage à différentes températures



La pente des courbes de fluage en échelle bilogarithmique est très sensible aux variations de température : elle croît rapidement lorsque celle-ci augmente, surtout lorsque la température de sollicitation (T) se rapproche de la température de transition vitreuse (T_g) du matériau. Rappelons au passage que celle-ci vaut environ 35°C au début de la sollicitation de l'éprouvette (20h d'âge).

Pour des températures de sollicitation inférieures à (20°C), cette pente des courbes de fluage dans la zone de transition viscoélastique, varie très peu et la déformation asymptotique (ϵ_∞) est environ 3 fois supérieure à la déformation initiale (ϵ_0). La résine est dans son état vitreux et les mécanismes de retard s'effectuent à des vitesses très faibles.

Pour des températures supérieures à 20°C, la pente des courbes de fluage augmente très rapidement. L'amplitude des déformations différées est relativement importante. En effet entre 20°C et 30°C la déformation à l'équilibre (ϵ_∞) est environ 3 à 100 fois supérieure à la déformation initiale (ϵ_0).

Ceci s'explique par le fait que la température de sollicitation T est relativement proche de la température de transition vitreuse du matériau. La résine se trouve alors dans un état intermédiaire entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux. Dans ce domaine, les essais de traction simple ont montré qu'il y avait une chute importante du module élastique du matériau.

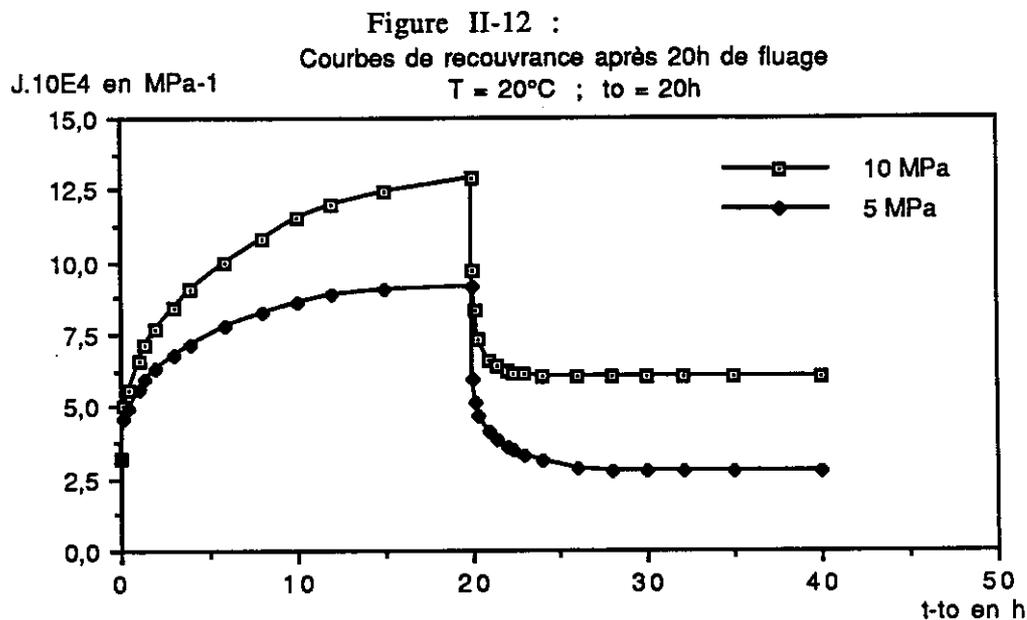
On constate également sur ces courbes de fluage que, plus la température de sollicitation est élevée, plus la déformation asymptotique qui traduit l'état d'équilibre thermodynamique est rapidement atteinte. Les temps de retard sont alors de plus en plus courts.

4.4. COMPORTEMENT A LA DECHARGE

Nous avons effectué quelques essais de recouvrance dans le but de déterminer dans quelle proportion la déformation différée est recouvrable.

Le principe de l'essai est le suivant : après 20 heures de fluage du matériau, on supprime la contrainte et on observe l'évolution de la déformation.

Sur la figure (II-12) nous avons représenté les courbes de recouvrance à 20 °C obtenues pour les échelons de contrainte ($\sigma = 5$ MPa) et ($\sigma = 10$ MPa).



L'observation de ces courbes nous amène à faire deux remarques importantes sur le comportement à la décharge du polymère.

Premièrement la recouvrance instantanée a quasiment la même amplitude que la déformation instantanée (J_0) à la charge. Ce qui laisse penser que les phénomènes de charge et décharge instantanées sont gouvernés par les mêmes mécanismes moléculaires.

Deuxièmement, la déformation différée n'est généralement pas entièrement recouvrable. Il subsiste dans la structure une déformation permanente (ϵ_r) qui semble

se stabiliser au bout d'une dizaine d'heures de décharge. Cette déformation permanente est d'autant plus importante que la contrainte appliquée a été élevée.

Sur le tableau (II-3), on constate que 70% de la déformation différée est recouvrable pour l'essai de recouvrance à 5 MPa contre seulement 53% pour l'essai à 10 MPa.

D'autre part, on remarque sur ce même tableau que la différence ($J_r(o) - J_r$) entre la complaisance juste avant le début de la décharge $J_r(o)$ et la complaisance permanente (J_r) dépend assez peu de la contrainte. Tout se passe donc comme si le comportement du polymère pendant la décharge était viscoélastique linéaire; à condition de ne considérer que la partie recouvrable de la déformation différée.

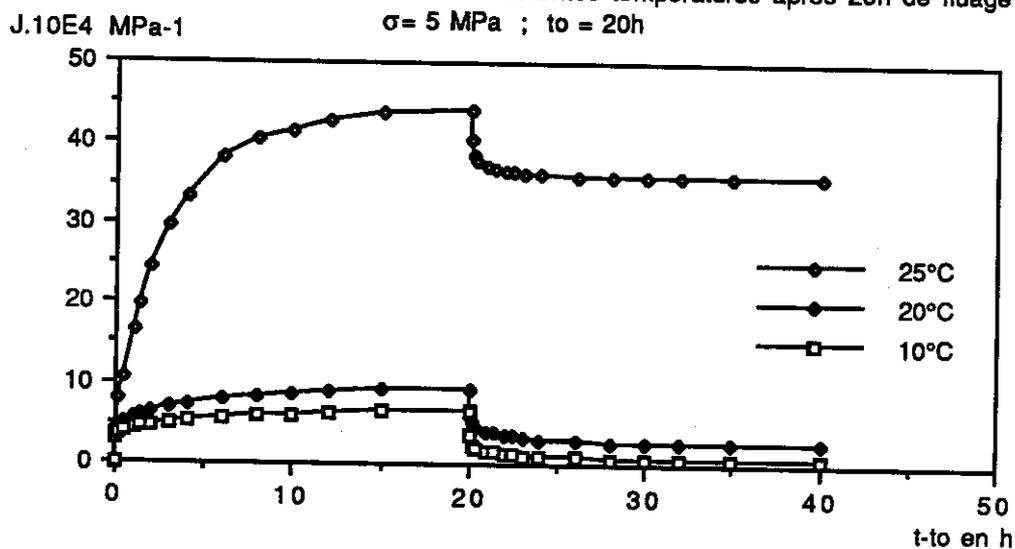
Tableau II-3 : Déformations permanentes à 20°C

σ MPa	$10^4 J_r(o)$	$10^4 J_r$	$10^4 J_r(o) - J_r$	$\epsilon_r(o)$ %	ϵ_r %	$\epsilon_r(o) - \epsilon_r$ %	$1 - \epsilon_r / \epsilon_r(o)$
5	9,18	2,70	6,48	0,46	0,13	0,32	70 %
10	12,90	6,02	6,89	1,29	0,60	0,69	53 %

Sur la figure (II-13) nous avons également représenté les courbes de recouvrance pour diverses températures de sollicitation, la contrainte étant fixée à 5MPa.

Figure II-13 :

Courbes de recouvrance à différentes températures après 20h de fluage
 $\sigma = 5$ MPa ; $t_o = 20$ h



On constate que sur les courbes correspondantes aux températures 20°C et 25°C qu'il subsiste une déformation permanente qui est d'autant plus importante que l'amplitude de déformation au fluage a été élevée.

Par contre pour la courbe à 10°C, pratiquement 94% de la déformation différée est recouvrable (cf. tableau II-4). Ceci probablement parce que à cette température relativement basse, le fluage est essentiellement dû à des mouvements viscoélastiques locaux de faibles amplitudes et par conséquent facilement recouvrables. De plus, les vitesses de réaction chimique sont très faibles et ne peuvent perturber la recouvrance.

Tableau II-4 : Déformations permanentes à diverses températures

T °C	$10^4 J_r(o)$	$10^4 J_r$	$10^4 J_r(o) - J_r$	$\epsilon_r(o)$ %	ϵ_r %	$\epsilon_r(o) - \epsilon_r$ %	$1 - \epsilon_r / \epsilon_r(o)$
10	6,71	0,63	6,09	0,33	0,03	0,31	94 %
20	9,18	2,70	6,48	0,46	0,13	0,32	70 %
25	44,22	35,78	8,44	2,21	1,79	0,42	19 %

Sur le tableau (II-4), on remarque également que la différence des complaisances ($J_r(o) - J_r$) dépend très peu de la température surtout dans le domaine vitreux ($T < 20^\circ\text{C}$). Par conséquent, pour un échelon de contrainte fixé, la réponse du polymère à la décharge semble quasiment la même quelque soit la température (Cette réponse $\epsilon_r(o) - \epsilon_r$ vaut environ 0,3% pour $T=10^\circ\text{C}$ et $T=20^\circ\text{C}$).

Toutefois, il faut souligner que cette partie recouvrable de la déformation différée reste généralement très limitée dans la majorité de nos essais.

A priori, plusieurs causes peuvent être à l'origine de la déformation permanente observée :

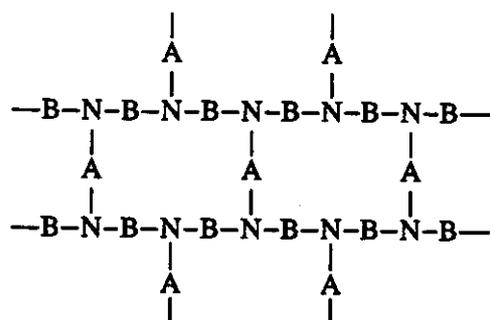
- les réactions secondaires de réticulation qui se sont produites pendant le fluage ont créé des pontages supplémentaires qui empêchent la structure de retrouver son état initial après la décharge.

- la contrainte a induit dans le réseau une configuration particulière et les chaînes moléculaires ne peuvent pas revenir complètement à leur configuration initiale pour des raisons cinétiques, d'autant plus qu'elles ne sont plus aidées dans leur mouvement inverse par la contrainte.

4.5. INTERPRETATION A L'AIDE DES MECANISMES MOLECULAIRES

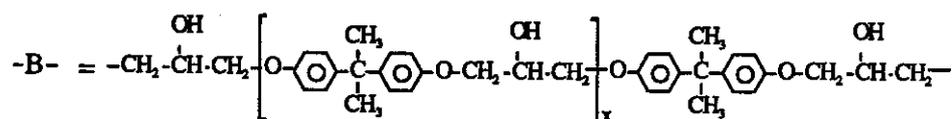
4.5.1. Les mécanismes moléculaires

La structure idéale de la résine époxy-amine, en supposant qu'elle n'est composée que du DGEBA et du TMHDA, et que la réticulation est complète, se présenterait sous la forme d'un réseau tridimensionnel dont la représentation schématique est la suivante :

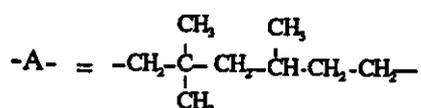


Les noeuds de ce réseau sont constitués par les atomes d'azote (N) issus du durcisseur diaminé.

Les chaînes du réseau sont représentées par les macromolécules ci-dessous :



(provenant de la base époxyde DGEBA)



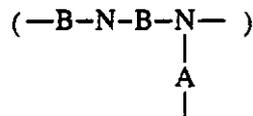
(provenant du durcisseur diaminé TMHDA)

Chacune de ces chaînes du réseau est formée par une succession d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes (segments de la chaîne).

La longueur de ces liaisons et leur agencement spatial dépendent de l'orientation des électrons de valence des atomes constitutifs de la dite liaison. Schématiquement la molécule a la forme de lignes brisées.

Les propriétés mécaniques du réseau macromoléculaire sont souvent reliés au caractéristiques physico-chimiques de la chaîne entre deux noeuds de réticulation (masse entre noeuds, nombre de segments de la chaîne ...).

Dans un réseau comme le nôtre, celles-ci sont généralement calculées en prenant le 1/3 de la valeur des caractéristiques de la chaîne "moyenne":



Sous l'effet de l'agitation thermique certains segments de la chaîne entre deux noeuds de réticulation pourront éventuellement tourner suivant un cône de révolution dont l'axe est le segment voisin. La chaîne peut donc ainsi prendre un grand nombre de conformations.

A titre d'exemple, la figure (II-14) illustre les rotations possibles des segments d'une chaîne de polycarbonate qui possède un groupe bisphénol ou diphenylpropane:



analogue à celui de la macromolécule (-B-) de notre résine époxyde.

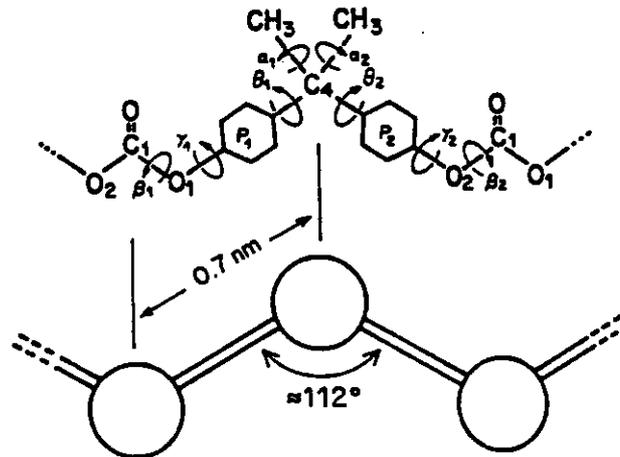


Figure II-14 : schématisation des rotations possibles dans une chaîne de polycarbonate (G'Sell 1985)

L'analyse exhaustive des mouvements segmentaires qui sont effectivement activés dans une chaîne du réseau à une température donnée n'est pas évidente ; d'abord parce que les mouvements possibles sont nombreux, ensuite parce que la présence des atomes des chaînes voisines ne leur permettent pas toujours de disposer d'un volume suffisant pour effectuer ces mouvements.

D'autre part, notre étude est effectuée sur une résine à son jeune âge ; par conséquent il subsiste dans le réseau macromoléculaire des défauts ou imperfections dans les régions à faible taux de réticulation, qui peuvent constituer des zones de déformation préférentielle.

Néanmoins, nous pouvons affirmer grâce aux résultats des études effectuées sur des résines époxydes de structure semblable à la nôtre (Monnerie 1986, Verdu et al 1989) qu'il existe trois principales transitions correspondant à des mouvements conformationnels particuliers :

- la transition (γ) qui est associée aux mouvements des segments provenant de l'amine aliphatique ($-A-$) et qui ont lieu à de très faibles températures (à partir de -125°C): rotation des groupements méthylènes $(-\text{CH}_2-)_n$ avec $n \geq 4$.

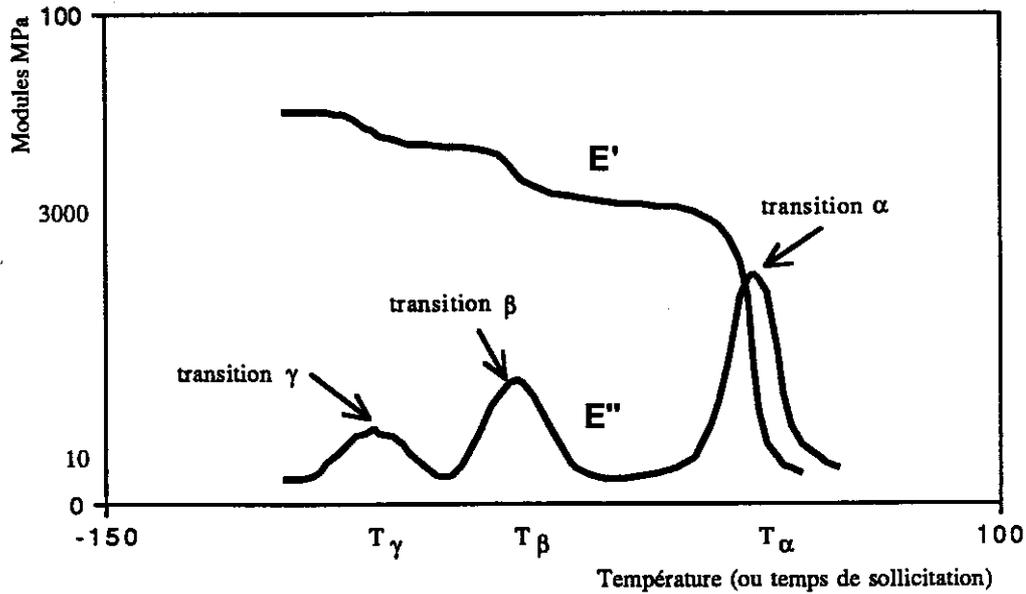
- la transition (β) qui a lieu aux environs de -40°C et dont l'origine est attribuée aux mouvements de rotation de la séquence hydroxyléther $(-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-)$ de la base époxy; ainsi qu'aux mouvements de rotation de chacune des deux séquences du groupe diphénylpropane:



- la transition (α) , qui a lieu à la température de transition vitreuse (environ 35°C) , et qui correspond à la relaxation de toutes les chaînes du réseau. Cette transition correspond à des mouvements coopératifs de grande amplitude pouvant intéresser des portions de chaîne de 10 à 20 atomes.

Lorsque la température (ou la durée de sollicitation) augmente l'apparition de ces transitions modifie les caractéristiques viscoélastiques du matériau. Cela se traduit sur le spectre thermomécanique du polymère par la diminution du module de conservation ou module élastique E' et par la présence d'un pic pour ce qui concerne les variations du module de perte E'' (cf. figure II-15).

Figure II-15 :
Schématisation du spectre thermomécanique des polymères
E' module de conservation
E'' module de perte



Selon la théorie de l'énergie d'activation d'Eyring, les mouvements que nous venons de décrire ne peuvent s'effectuer que si les molécules disposent d'une énergie suffisante pour franchir les barrières de potentiel qui s'opposent à ces dits mouvements.

Comme le réseau macromoléculaire des polymères est formé d'un très grand nombre de chaînes de molécules qui n'ont pas toujours les mêmes caractéristiques, la déformation macroscopique induite par la contrainte, est en réalité la superposition de tous les mouvements segmentaires qui s'effectuent avec des temps de retards différents.

Le comportement d'un polymère ne peut donc être décrit par un temps unique de retard ou de relaxation, mais plutôt par une distribution continue ou spectre de temps de retard ou de relaxation (Williams M.L. 1964).

4.5.2. La déformation initiale

L'étude expérimentale du fluage nous a permis de constater que suite à l'application brusque d'une contrainte, le polymère donne d'abord une réponse initiale élastique (ϵ_0) obéissant à la loi de Hooke ($\sigma = E_0 \epsilon_0$) et que la complaisance initiale correspondante (J_0), quasiment indépendante de la contrainte, ne dépend que de la température de sollicitation.

Cette déformation instantanée traduit la déformation du squelette du réseau lorsque les mécanismes de retard sont gelés. La contrainte induit une modification des angles de liaison et des distances intermoléculaires.

Il est généralement admis que la configuration des chaînes entre noeuds n'est pratiquement pas modifiée au cours de la déformation.

Cette élasticité correspond à la variation de l'énergie interne du matériau. Elle est par conséquent le reflet de toutes les forces inter et intramoléculaires et prédomine surtout aux basses températures (état vitreux) ou pour des temps de sollicitation extrêmement courts comme par exemple l'application brusque de la contrainte dans le cas du fluage.

Le module élastique E_0 et la complaisance instantanée de fluage J_0 ($J_0 = 1/E_0$) sont fortement influencés par la cohésion qui est relativement élevée lorsque le matériau est à l'état vitreux.

Nos essais de fluage et de traction ont été effectués dans la gamme de température comprise entre les transitions β et α . Par conséquent, tant que la température reste dans le domaine vitreux (T inférieur à environ $T_g - 15^\circ\text{C}$) ou que la vitesse de sollicitation est élevée, la valeur du module élastique est relativement grande.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus montrent bien que dans ce domaine, le module élastique instantané est élevé (E_0 est voisin de 3000 MPa) et qu'il ne décroît que très légèrement avec la température conformément à l'allure générale de la courbe (E') de la figure (II-15) précédente. Cette légère décroissance du module est due aux mouvements β qui ont lieu dans ce domaine de température ou de vitesse de sollicitation.

Lorsque la température augmente et s'approche de la T_g les énergies d'interaction des liaisons intermoléculaires diminuent; ce qui entraîne la perte

progressive de la cohésion du matériau. Les mouvements α deviennent alors prédominants. C'est ce qui explique la chute du module élastique (qui tend quasiment à s'annuler dès que la température de sollicitation est supérieure à la température de transition vitreuse T_g) que nous avons constaté expérimentalement aussi bien sur les variations de la complaisance instantanée de fluage J_0 que sur les mesures du module dans les essais de traction à diverses températures.

4.5.3. La déformation différée

Après la réponse élastique ϵ_0 nous avons constaté expérimentalement que le réseau époxyde était le siège d'une déformation différée ($\epsilon - \epsilon_0$) qui augmentait dans le temps pour tendre asymptotiquement vers une valeur limite ($\epsilon_\infty - \epsilon_0$).

Cette aptitude du polymère à donner une réponse différée sous contrainte constante est à proprement parler ce que l'on appelle le fluage du matériau.

Les mécanismes moléculaires qui gouvernent ce phénomène sont en réalité ceux qui sont responsables du caractère viscoélastique du polymère.

Dans notre étude, la résine est sollicitée dans une gamme de température inférieure à la température de transition vitreuse T_g , mais relativement proche de celle-ci. Par conséquent, la déformation différée fera intervenir à la fois l'élasticité enthalpique, l'élasticité entropique et le phénomène de dissipation visqueuse (Tobolsky and Andrews 1945).

L'étude du fluage par l'approche microscopique a permis d'établir qu'en l'absence de toute contrainte, le changement de configuration des molécules suivi du réarrangement local de la structure pouvait se produire sous le simple effet de la température lorsque celle-ci est suffisamment élevée. Mais dans ce cas, le réarrangement structural se fera dans un sens ou dans l'autre, et en définitive la déformation résultante sera nulle.

La présence d'une contrainte crée un travail, provoquant ainsi une dissymétrie des énergies d'interaction qui favorise certaines configurations, celles-ci devenant statistiquement majoritaires dans le réseau. La contrainte détermine alors une déformation relative.

Sur la figure (II-16) schématisant un processus élémentaire de déformation, l'influence de la contrainte sur l'énergie libre favorise l'établissement de la configuration (A') qui correspond à la diffusion des segments dans le sens de la contrainte.

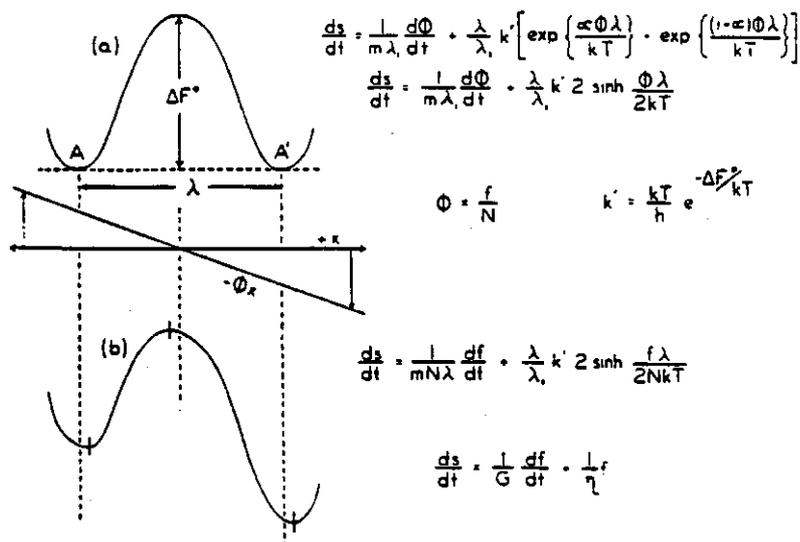


Figure II-16 : Processus élémentaire de déformation
Influence de la contrainte sur l'enthalpie libre
des configurations (A) et (A'). (Tobolsky 1945)

Cette explication selon laquelle la déformation différée serait due à la modification progressive de la forme de la chaîne suite à des mécanismes moléculaires activées par la contrainte ou l'agitation thermique est celle qui est généralement admise chez les polymères.

Dans le réseau époxyde que nous étudions, il est certain que la déformation différée est à la fois due aux effets conjugués de la viscoélasticité et de la plasticité; cette dernière étant à l'origine des déformations permanentes relativement importantes que nous avons observées dans les essais de recouvrance.

En réalité, il est difficile de séparer les effets de la viscoélasticité de ceux de la plasticité. Cependant, on admettra que la partie récupérable de la déformation différée est essentiellement viscoélastique et qu'elle prédomine pour des déformations inférieures à 0,7 %. En effet, les déformations de fluage ou de traction observées expérimentalement sont en grande partie réversibles en dessous de cette limite.

Pour ce qui est de la déformation plastique, elle intervient au delà d'un certain seuil de contrainte ou de déformation et met en jeu des mécanismes moléculaires d'amplitudes plus importantes si bien que la configuration de la chaîne à l'équilibre est très différente de sa configuration initiale. La déformation de fluage n'est plus que partiellement réversible.

Les résultats que nous avons obtenus nous permettent de penser que la plasticité intervient au delà de la contrainte $\sigma = 6$ MPa pour les essais de fluage à 20°C et différents échelons de contraintes, et qu'elle est prédominante au delà de 23°C pour les essais de fluage à diverses températures.

Il est important de souligner que les mécanismes de fluage que nous venons de décrire ne sont pas indéfiniment activés par la présence de la contrainte. En effet, nos essais expérimentaux ont montré que la déformation tend en général vers une valeur limite (ϵ_{∞}) qui dépend de la température et du niveau de contrainte appliquée.

Qualitativement, le phénomène de fluage peut être décrit de la manière suivante :

L'application de la contrainte va créer au sein du matériau un état de déséquilibre thermodynamique par la modification de l'énergie libre et plus particulièrement de l'entropie conformationnelle des chaînes qui diminue.

Il s'ensuit donc une période pendant laquelle les chaînes vont essayer de s'orienter dans la direction de la contrainte en adoptant les configurations étirées (dans le cas du fluage en traction) ; c'est la zone de transition viscoélastique.

Le fluage s'arrête lorsqu'un nouvel équilibre thermodynamique s'est établi au sein de la structure, suite à l'activation de tous les mécanismes de retard possibles pour la température et la contrainte considérées.

La complaisance différée limite à l'équilibre J_{∞} correspond à un module différé $E_{\infty} = 1/J_{\infty}$ dont les valeurs varient approximativement entre 1000 MPa et 300 MPa pour les essais de fluage à différentes contraintes, ou entre 1500 MPa et 10 MPa pour les essais de fluage à diverses températures.

Ces valeurs montrent que le module E_{∞} de la résine se situe dans un domaine proche de la transition (α). En effet, si l'on se réfère au spectre thermomécanique de la figure (II-15), on remarque que le module (E') chute de 3000 MPa à environ 10MPa dans cette zone de transition. Par conséquent, nous pouvons affirmer que ce sont les mouvements coopératifs intéressant plusieurs segments de chaîne qui prédominent dans nos essais de fluage.

4.5.4. La déformation permanente

Au déchargement, le réseau macromoléculaire peut retrouver sa configuration initiale par annulation progressive de la déformation. Les résultats expérimentaux montrent que cette recouvrance totale n'a lieu que lorsque la déformation de fluage est relativement faible (inférieure à 0,7 %) et lorsque le matériau est sollicité dans son état vitreux (T inférieure à 20°C).

Mais, le plus souvent un nouveau réarrangement s'est établi au sein de la structure, il y a alors recouvrance partielle et apparition d'une déformation permanente.

Des études antérieures effectuées sur la même résine (Borreill 1983) ont montré qu'au bout de 20 h de réticulation à 20°C (ce qui est le cas au début de nos essais) pratiquement 85 % des réactions de polymérisation se sont effectuées. Par conséquent, l'influence sur l'existence de la déformation permanente, des liaisons chimiques supplémentaires qui se seraient établies au sein de la structure pendant l'essai n'est sûrement pas prépondérante.

D'autre part, la théorie de la haute élasticité des polymères montre que le rapport de la longueur maximale (l_{\max}) d'une chaîne à sa longueur moyenne (l_m) est dans l'hypothèse d'une répartition statistique gaussienne :

$$\frac{l_{\max}}{l_m} = \sqrt{\frac{\pi}{4}n} ; \quad \text{où } n \text{ est le nombre de segments de la chaîne.}$$

Comme nos essais sont effectués au voisinage de T_g , on peut admettre que les hypothèses précédentes sont applicables en première approximation pour nos réseaux.

Le nombre de segments entre noeuds pour le réseau complètement réticulé vaut approximativement :

$$n = \frac{2n_B + n_A}{3} = \frac{2(11) + 7}{3} = 9,66$$

où n_B et n_A sont les nombres de segments des chaînes du réseau (-B-) et (-A-) définies antérieurement.

Dans ces conditions la déformation maximale vaut :

$$\epsilon_{\max} = \frac{l_{\max} - l_m}{l_m} = 1,75$$

Ce qui signifie que la rupture par allongement maximal ne peut intervenir dans le réseau que pour des déformations voisines de 175 %.

Les déformations dans nos essais sont en général inférieures à 70 %, ce qui veut dire, que la déformation permanente n'est pas due à l'endommagement du matériau par ruptures de chaînes intramoléculaires pendant le chargement.

Ces constatations nous amènent à dire que l'hypothèse la plus plausible de l'origine de la déformation permanente est principalement l'ampleur de la déformation plastique qui fige la structure dans un état déformé.

Le matériau est alors en déséquilibre thermodynamique et il subsiste au sein du réseau après décharge des contraintes résiduelles dues aux interactions intermoléculaires qui entravent le mouvement de retour des chaînes à leur configuration initiale.

Nous avons effectivement constaté expérimentalement qu'une élévation de la température après un essai de recouvrance permettait de récupérer un peu plus la déformation différée en diminuant d'environ 20 % la valeur de la déformation permanente.

5. CONCLUSION

Cette étude expérimentale a permis de mettre en évidence une particularité essentielle des résines époxy-amines aux jeunes âges, à savoir que celles-ci manifestent un écoulement ductile lorsqu'ils sont sollicités au voisinage de la température de transition vitreuse. Cette constatation découle à la fois de l'analyse des résultats des essais de traction et de fluage.

La conséquence de ce phénomène sur le plan mécanique se traduit surtout par la perte de la résistance à la rupture du matériau. Celle-ci pouvant intervenir même pour des niveaux de contrainte relativement faibles.

Le module à l'état caoutchoutique est difficile à définir dans les conditions de nos essais probablement à cause de la réticulation non achevée du matériau étudié; car le module tend quasiment à s'annuler pour des températures de sollicitation supérieures à la température de transition vitreuse T_g .

La bonne concordance entre les valeurs de T_g obtenues par les essais physico-chimiques (DSC) d'une part et les essais de traction d'autre part confère à la température de transition vitreuse un rôle prédictif essentiel pour la compréhension du comportement mécanique du matériau.

Il est également important de noter pour les essais de fluage à 20 °C, le rôle particulier que joue la contrainte seuil $\sigma = 6$ MPa, qui correspond à la fois au début de l'apparition des phénomènes de non linéarité et d'irréversibilité partielle de la déformation différée.

Les variations de la complaisance ou du module du polymère s'expliquent par la présence des mouvements β et α qui s'effectuent pendant les essais de fluage ou de traction.

Enfin, on soulignera que la théorie généralement admise d'Eyring semble donner une explication satisfaisante de l'influence de contrainte sur le processus élémentaire de déformation du polymère.

CHAPITRE III

MODELISATION

1. LOI DE FLUAGE DE LA RESINE EPOXY-AMINE

1.1. JUSTIFICATION DU MODELE DE FLUAGE CHOISI

L'étude expérimentale du fluage a mis en évidence le caractère non linéaire du comportement mécanique de la résine époxyde au-delà d'environ 0,7 % de déformation. Ce résultat étant également confirmé par les essais de traction directe.

L'analyse phénoménologique du fluage permet d'affirmer l'existence d'une distribution de temps de retard ou spectre de retard.

Le modèle théorique permettant de décrire nos résultats expérimentaux doit donc tenir compte de ces deux considérations fondamentales.

D'autre part, l'allure des courbes de fluage montre que lorsque le temps de sollicitation tend vers l'infini, la déformation totale semble tendre vers une valeur finie. Le fluage est donc limité et le comportement à long terme du polymère est de type solide.

Il a été prouvé, soit en utilisant les modèles rhéologiques (Williams M.L. 1964), soit par des considérations thermodynamiques (Biot 1954), que la complaisance d'un tel matériau viscoélastique, dans son domaine de déformation linéaire peut toujours s'écrire :

$$J(t) = J_0 + \int_0^{\infty} \tau^{-1} L(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) d\tau \quad (1) \quad (\text{modèle de Kelvin})$$

$L(\tau)$ spectre de retard

t = durée de la sollicitation.

Dans le cas particulier où on aurait un temps unique de retard τ_m , cette complaisance de fluage s'écrit tout simplement :

$$J(t) = J_0 + (J_\infty - J_0) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) \right) \quad (2)$$

J_0 et J_∞ désignent les complaisances initiale et différée du matériau.

Dans le cas général, le spectre de retard $L(\tau)$ des polymères n'est pas facile à calculer; cependant, certaines formes analytiques plus ou moins complexes sont proposées dans la littérature (Kubat 1986).

Pour rendre compte de manière plus précise des résultats expérimentaux de fluage ou de relaxation, une des méthodes les plus souvent utilisées consiste à remplacer le temps réduit (t/τ_m) du modèle à un seul temps de retard, par le temps réduit à la puissance (n) :

$$J(t) = J_0 + (J_\infty - J_0) \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_m}\right)^n\right) \right) \quad (3)$$

(n) est donc un paramètre empirique lié à la distribution des temps de retard autour de la valeur moyenne τ_m .

Cette loi de fluage est plus connue sous le nom de loi de Williams-Watts (1970).

Dans le domaine de déformation non linéaire du matériau, la loi de Williams-Watts reste applicable et les phénomènes de non linéarité sont pris en compte par les variations éventuelles avec la contrainte des quatre paramètres J_0 , J_∞ , τ_m et n .

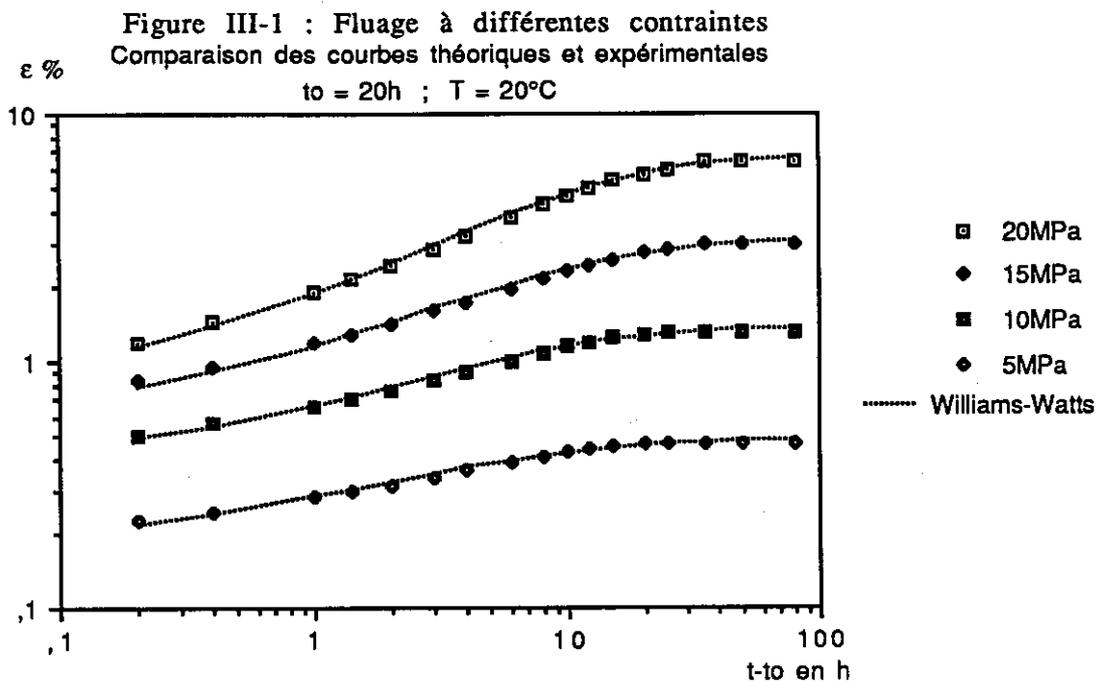
Malgré son caractère empirique ce modèle a été utilisé avec succès pour décrire le fluage et la relaxation d'un certain nombre de polymères (Matsuoka 1986, Vleeshouwers et al. 1989). C'est ce qui justifie le fait que nous l'ayons finalement retenu pour modéliser nos résultats de fluage.

1.2. COMPARAISON DES COURBES EXPERIMENTALES ET THEORIQUES

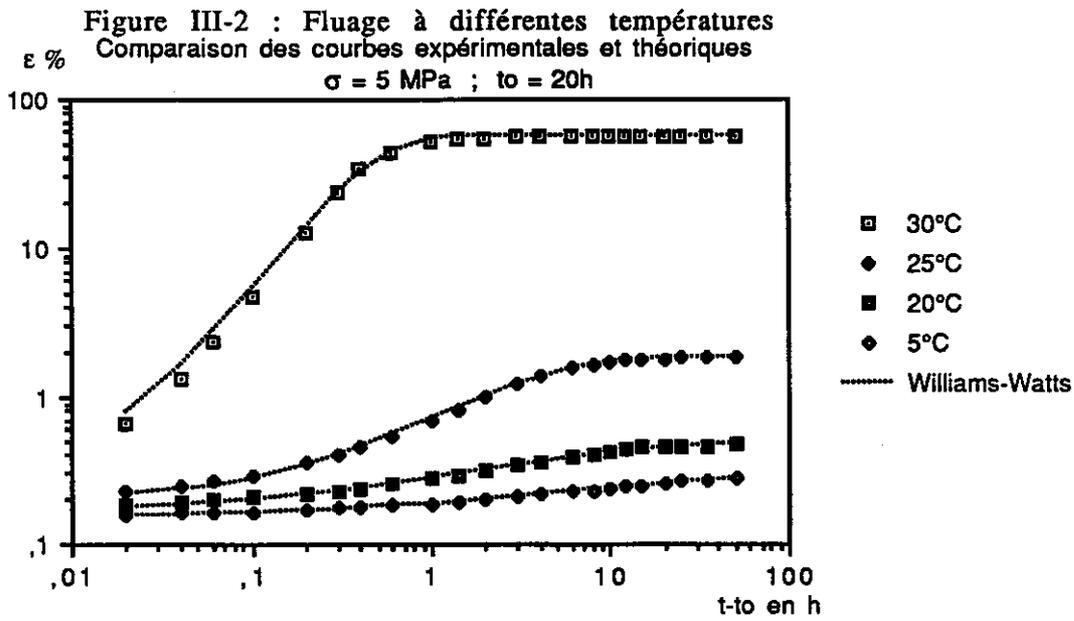
Les quatre paramètres J_0 , J_∞ , τ_m et n de la loi de fluage selon le modèle de Williams-Watts sont calculés à l'aide d'un programme de régression non linéaire appelé BMDP. Le principe du calcul est l'ajustement des paramètres par minimisation de la somme des écarts quadratiques entre les déformations expérimentales et les déformations théoriques.

Nous avons représenté sur la figure (III-1) les courbes de fluage à différents niveaux de contrainte. Ceci pour le modèle de fluage selon la loi de Williams-Watts et les valeurs expérimentales observées.

L'examen de ces courbes montre que le modèle choisi rend bien compte des résultats expérimentaux. Les écarts relatifs que nous avons obtenus entre les valeurs expérimentales et théoriques par le calcul de régression non linéaire n'excèdent pas 6 % ; ce qui paraît convenable lorsque l'on sait que l'incertitude sur les valeurs expérimentales mesurées est de l'ordre de 10 %.



Nous avons également représenté sur la figure (III-2) les courbes de fluage à différentes températures de sollicitation. On constate aussi une bonne concordance entre les valeurs théoriques du modèle Williams-Watts et les valeurs expérimentales. Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 8%, sauf pour la courbe à 30°C où ils atteignent 12%.



2. PARAMETRES DE FLUAGE

Nous venons de voir que le modèle de Williams-Watts sous la forme d'une exponentielle étirée permet d'obtenir une bonne simulation du comportement au fluage des résines époxydes. L'expression analytique de cette loi montre qu'elle est gouvernée par la connaissance de quatre paramètres J_0 , J_∞ , τ_m et n .

J_0 est obtenu seulement à partir des résultats expérimentaux, les trois autres paramètres sont calculés à l'aide du modèle.

Nous allons étudier en détail les paramètres de fluage en insistant sur leur signification physique.

2.1. LA COMPLAISANCE INITIALE (J_0)

La complaisance initiale est l'inverse du module d'Young E_0 ($J_0 = 1/E_0$). Elle traduit la réponse instantanée du squelette du réseau macromoléculaire du polymère qui se comporte comme un solide organique.

La figure (III-3) donne une représentation générale de tous les paramètres de fluage en fonction de la contrainte et de la température de sollicitation.

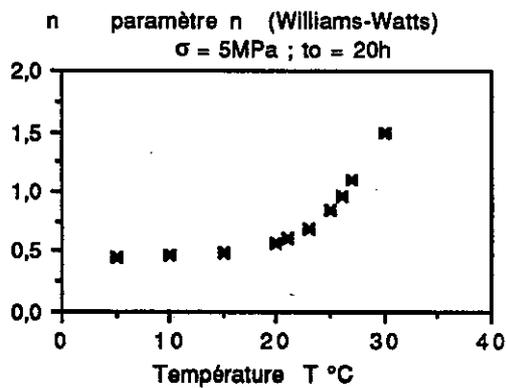
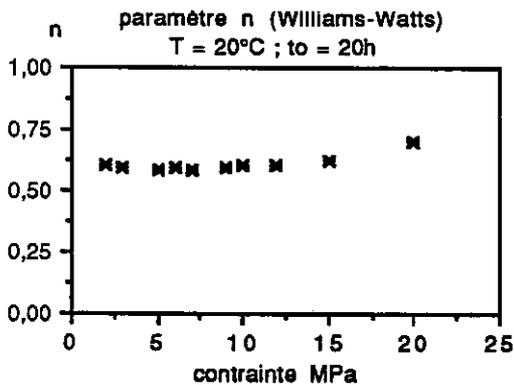
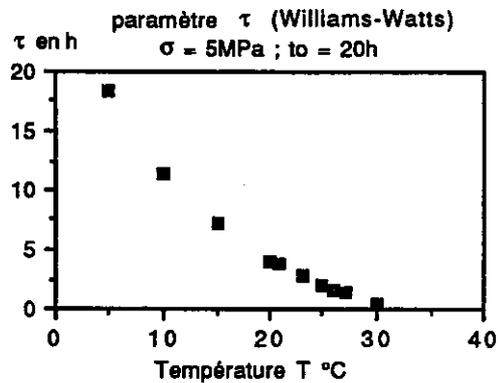
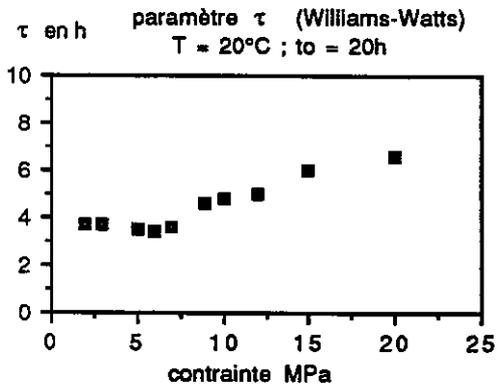
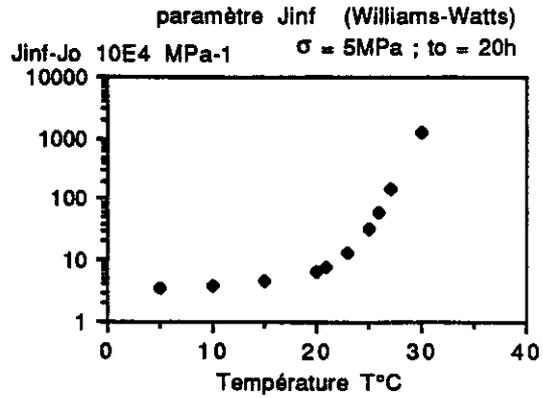
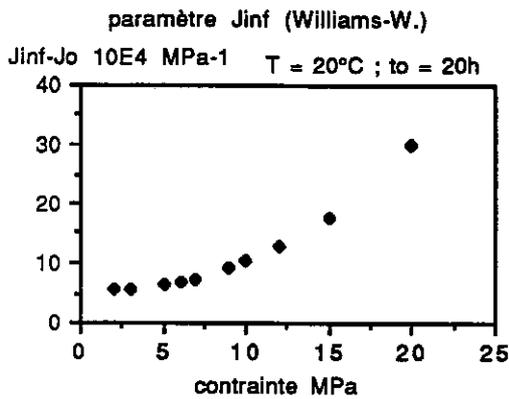
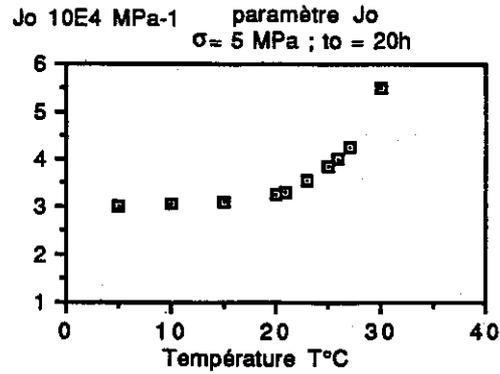
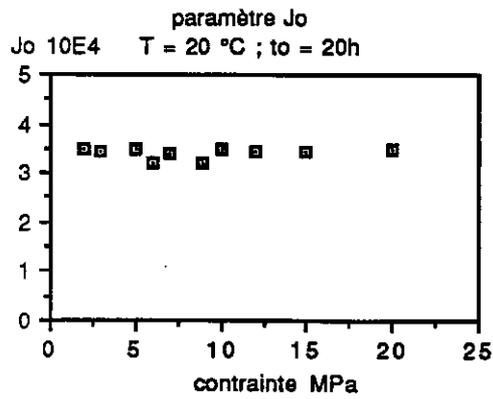
On constate que (J_0) ne dépend pratiquement pas de la contrainte appliquée, mais est très sensible à la température de sollicitation surtout lorsque celle-ci se rapproche de la température de transition vitreuse T_g qui vaut environ 35°C.

2.2. LA COMPLAISANCE DIFFEREE LIMITE (J_∞)

La complaisance différée J_∞ correspond à l'état d'équilibre thermodynamique lorsque les chaînes ont fini de s'orienter dans la direction de la contrainte selon la configuration la plus probable pour la température et la contrainte considérées.

J_∞ traduit donc la réponse différée du matériau après l'activation des mécanismes de retard.

Figure III-3 : Variation des Paramètres de Fluage avec la contrainte et la température



La figure (III-3) montre également les variations du paramètre (J_{∞}) découlant du modèle de Williams-Watts en fonction de la contrainte et en fonction de la température.

Physiquement, les variations de (J_{∞}) sont liées à la diminution de la rigidité du matériau due aux mouvements β et α .

Une analyse plus approfondie des résultats de fluage à 20°C permet de constater que la déformation différée limite (ϵ_{∞}), dépend de la contrainte appliquée selon une loi en sinus hyperbolique (cf. figure III-4), dont la justification relèverait de la théorie de la diffusion sous contrainte d'Eyring.

Pour la complaisance différée limite (J_{∞}), cela se traduit pour des essais isothermes à 20°C par la relation :

$$J_{\infty} - J_0 = \frac{A}{\sigma} \operatorname{sh} \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right) \quad (4)$$

A et σ_c sont des coefficients constants à la température considérée.

$A = 0,376$ et $\sigma_c = 5,76$ MPa à 20°C

L'étude de la complaisance J_{∞} en fonction de la température (cf. figure III-5) montre que celle-ci obéit à une loi de la forme :

$$\ln(J_{\infty} - J_0) = K - \frac{H}{R(T - T_g)} \quad (5)$$

R constante des gaz parfaits, K et H sont des constantes

$K = -0,367$ et $H = 325$ J

Cette loi traduit bien la constatation expérimentale selon laquelle J_{∞} croît très rapidement lorsque la température de sollicitation se rapproche de la température de transition vitreuse T_g .

La relation (5) peut également s'écrire :

$$J_{\infty} - J_0 = (J_{\infty} - J_0)_r \exp \left(- \frac{H}{R} \left(\frac{1}{(T - T_g)} - \frac{1}{(T_r - T_g)} \right) \right) \quad (6)$$

où $(J_{\infty} - J_0)_r$ représente la différence entre la complaisance différée limite et la complaisance instantanée à la température de référence T_r .

Figure III-4 :
 $\epsilon_{inf} - \epsilon_0$ % déformation différée limite en fonction de la contrainte
 (échelle semi-logarithmique) T = 20°C ; t₀ = 20h

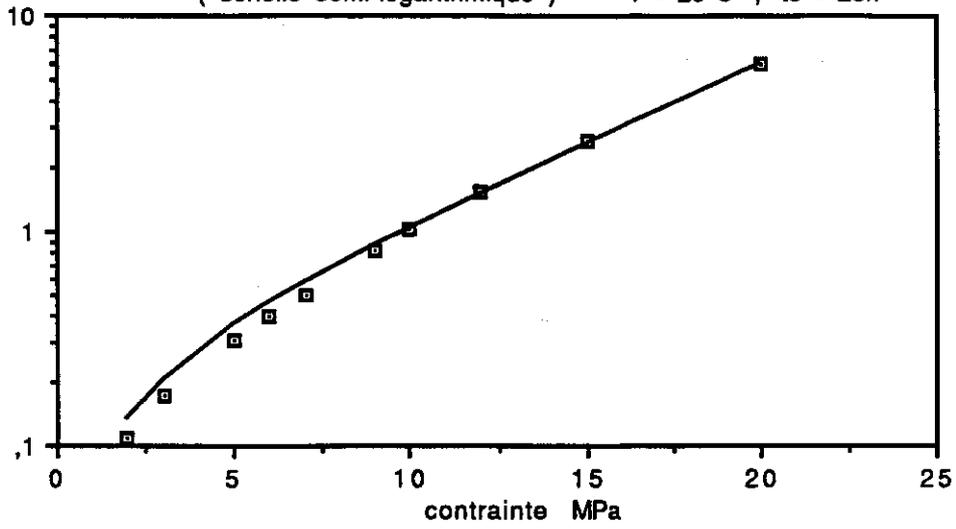
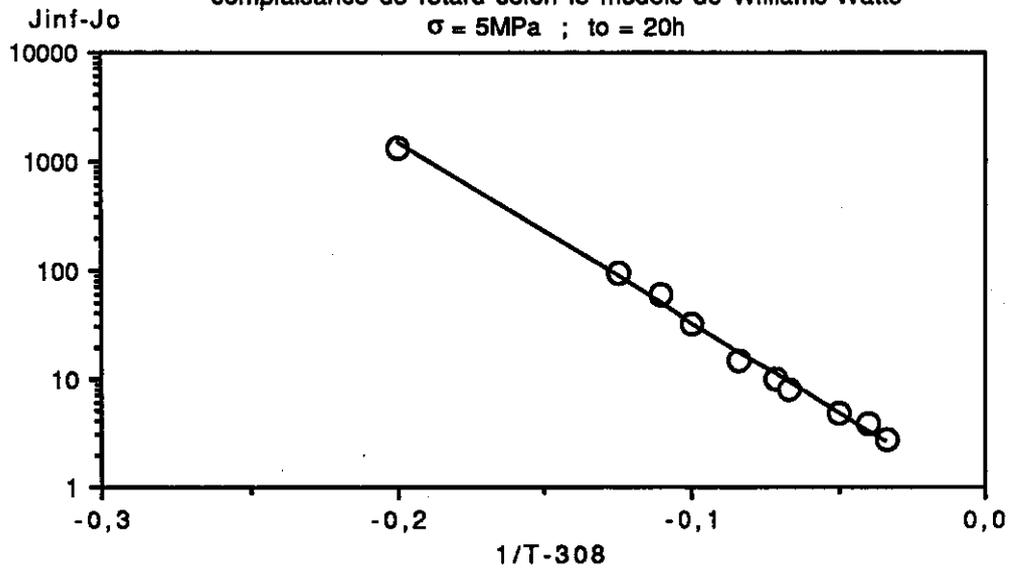


Figure III-5 :
 complaisance de retard selon le modèle de Williams-Watts
 $\sigma = 5\text{MPa}$; t₀ = 20h



Si on choisit comme température de référence $T_r = 20\text{ °C}$ la combinaison des relations (4) et (6) permet d'obtenir l'expression traduisant les variations de la complaisance différée (J_∞) en fonction de la contrainte et de la température :

$$J_\infty - J_0 = \frac{A}{\sigma} \exp\left(-\frac{H}{R} \left(\frac{1}{(T-T_g)} - \frac{1}{(T_r-T_g)}\right)\right) \text{sh}\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right) \quad (7)$$

Cette dernière relation peut avoir une grande importance prédictive pour calculer la déformation limite ($\epsilon_\infty = \sigma J_\infty$) que peut atteindre un polymère à son jeune âge sous contrainte constante à une température quelconque T , si on connaît son comportement au fluage à une température de référence T_r .

2.3. LE TEMPS DE RETARD (τ_m)

(τ_m) représente approximativement le temps moyen de retard du spectre. Plus précisément c'est le temps d'activation du processus moléculaire prépondérant pour un essai de fluage donné. Certaines études sur les polymères amorphes ont montré que ce pic correspond à un maximum dans la représentation du spectre de retard, autrement dit à l'établissement dans le réseau macromoléculaire de la configuration statistique la plus probable (Kubat 1986).

Sur la figure (III-3), on observe sur la courbe décrivant la dépendance du temps de retard (τ_m) en fonction de la contrainte de fluage (σ) que celui-ci est à peu près constant (de l'ordre de 4 h). Malgré une légère augmentation de (τ_m) pour les contraintes supérieures à 10 MPa, on peut néanmoins affirmer que le temps de retard moyen (τ_m) ne dépend pratiquement pas de la contrainte appliquée.

Par contre, la température modifie notablement la distribution des temps de retard. Toujours sur la figure (III-3), on constate nettement la diminution du temps moyen de retard (τ_m), lorsque la température augmente (celui-ci passe de la valeur $\tau_m = 18\text{ h}$ pour l'isotherme 5 °C , à la valeur $\tau_m = 0,5\text{ h}$ pour l'isotherme 30 °C).

Cette diminution du temps de retard avec l'augmentation de la température est évidemment liée à une mobilité accrue des mouvements moléculaires, surtout lorsque la température s'approche de la température de transition vitreuse T_g .

La figure (III-6) donne une représentation du temps de retard (τ_m) obtenue à l'aide du modèle de Williams-Watts en fonction de l'inverse de la température. L'allure de cette courbe prouve que la dépendance de (τ_m) avec la température peut être décrite par la loi d'Arrhénius, dans le domaine vitreux du matériau ($T < 23^\circ\text{C}$).

En effet, le temps de retard s'exprime dans cette zone par la relation :

$$\ln(\tau_m) = B + \frac{Q}{R T} \quad (8)$$

Avec $B = -27,76$; $Q = 71\,064 \text{ J}$ (17 kcal)

Q est l'énergie d'activation apparente, et la valeur trouvée est voisine de celles communément rencontrées chez les polymères du même type.

Pour des températures $T > 23^\circ\text{C}$, il est possible de décrire (τ_m) par la relation empirique suivante obtenue à l'aide de la courbe de la figure (III-7) :

$$\ln(\tau_m) = B' + \frac{Q'}{R(T-T_c)} \quad (9)$$

Avec $B' = 5,28$; $Q' = 896 \text{ J}$ et $T_c = 321 \text{ K}$ (48°C)

Formellement, cette relation (9) traduit le fait que la dépendance du temps de retard avec la température serait une loi de type Vogel. Mais la valeur de T_c trouvée est voisine de la T_g ($T_c = T_g + 15^\circ\text{C}$), et ne correspond pas aux valeurs rencontrées dans la littérature, qui sont plutôt de l'ordre de ($T_g - 50^\circ\text{C}$).

En définitive, le temps moyen de retard dans le domaine vitreux (relation (8)) peut également s'écrire :

$$\tau_m = (\tau_{mr}) \exp\left(\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right) \quad (10)$$

où τ_{mr} est le temps moyen de retard pour un essai de fluage effectué à la température de référence T_r .

Figure III-6 :
 temps de retard selon le modèle de Williams-Watts
 $\sigma = 5\text{MPa}$; $t_0 = 20\text{h}$

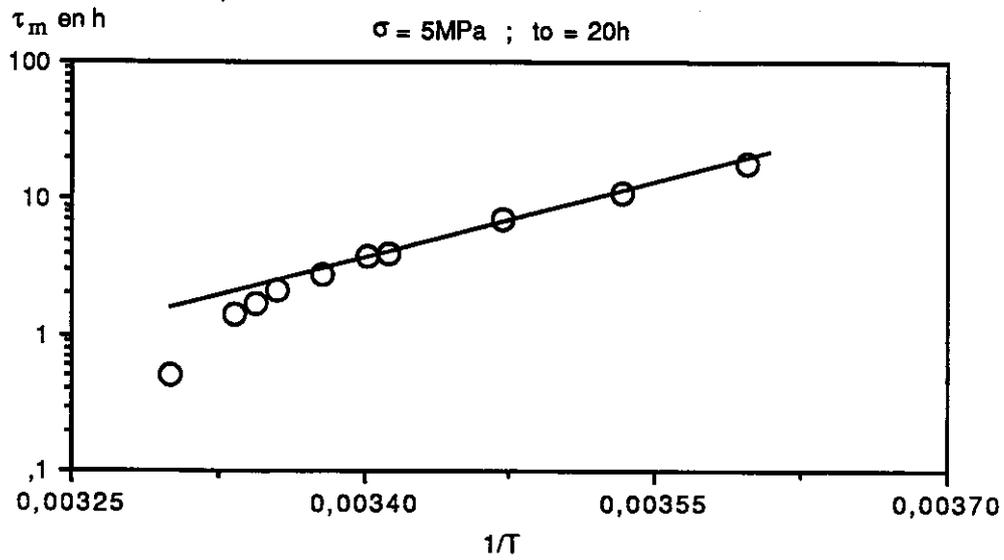
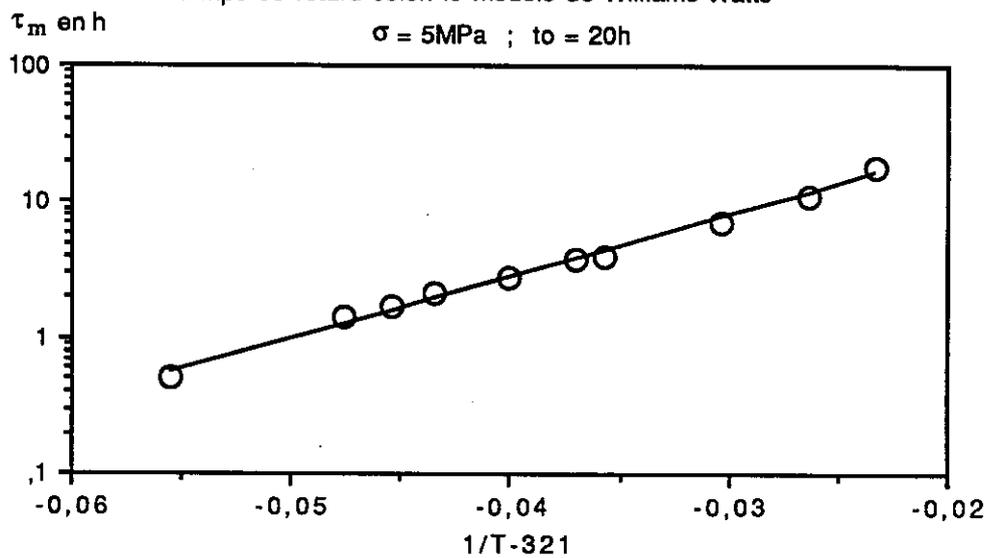


Figure III-7 :
 temps de retard selon le modèle de Williams-Watts
 $\sigma = 5\text{MPa}$; $t_0 = 20\text{h}$



2.4. LE PARAMETRE DE DISTRIBUTION SPECTRALE (n)

Le paramètre (n) introduit dans le modèle de Williams-Watts caractérise le fait que le spectre de retard est continu et que plusieurs processus moléculaires gouvernent le fluage des résines polymères.

Dans la littérature on constate que ce nombre est généralement compris entre 0 et 1 pour les polymères vitreux.

Mais, dans certains cas des valeurs élevées de n (voisin ou même supérieur à 1) sont souvent observées pour des essais de fluage effectués à des températures proches de la température de transition vitreuse du matériau (Matsuoka 1986).

Sur la figure (III-3) on peut constater que ce paramètre (n) ne dépend que très peu de la contrainte appliquée pour des essais de fluage isothermes à 20 °C (n vaut environ 0,6). Par contre il est très sensible à la température et croît lorsque celle-ci augmente.

Pour mieux préciser le rôle de ce paramètre (n) sur la répartition spectrale, nous allons déterminer le spectre de retard $L(\tau)$ du polymère.

Pour cela nous admettrons d'après Ferry (1970), que ce spectre peut se calculer par la formule approchée :

$$L(\tau) = \left(\frac{dJ(t)}{d(\log t)} \right)_{t=\tau} \quad (11)$$

La dérivation selon $\log(t)$ de la relation (3) exprimant la loi de fluage selon Williams-Watts permet d'obtenir le spectre de retard du polymère sous la forme:

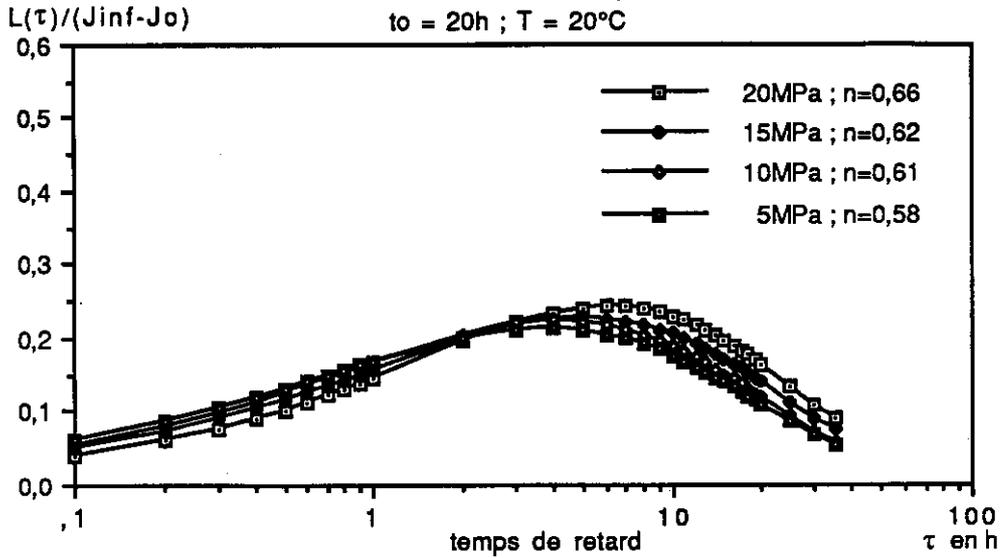
$$L(\tau) = n (J_{\infty} - J_0) \left(\frac{\tau}{\tau_m} \right)^n \exp\left(-\left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)^n\right) \quad (12)$$

La connaissance des quatre paramètres de fluage J_0 , J_{∞} , τ_m et n permet alors de caractériser complètement la fonction spectrale $L(\tau)$.

Le maximum du spectre $L(\tau)$ correspond au temps moyen de retard τ_m .

La figure (III-8) illustre les variations du spectre réduit $L_r(\tau) = L(\tau)/(J_{\infty}-J_0)$ en fonction du temps de retard τ , pour les essais de fluage isotherme à différentes contraintes.

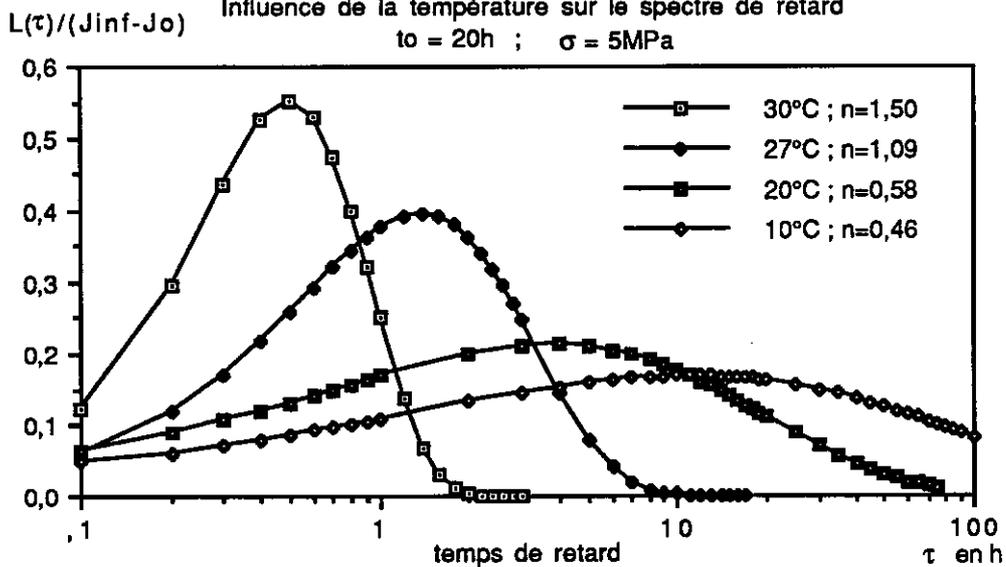
Figure III-8 :
Influence de la contrainte sur le spectre de retard
 $t_0 = 20h$; $T = 20^\circ C$



Comme le paramètre (n) ne dépend que très peu de la contrainte appliquée, on constate bien sur ces courbes qui ont quasiment la même forme, que la répartition spectrale autour de la valeur moyenne τ_m (maximum de la courbe) n'est pas modifiée.

La figure (III-9) illustre également les variations du spectre réduit $L_r(\tau)$ en fonction du temps de retard τ , pour les essais de fluage à diverses températures de sollicitation.

Figure III-9 :
Influence de la température sur le spectre de retard
 $t_0 = 20h$; $\sigma = 5MPa$



Comme le paramètre (n) est très sensible à la température, on constate en effet que la répartition spectrale autour de la valeur moyenne τ_m est modifiée.

Lorsque (n) est faible, le spectre est large. Par contre lorsque (n) est grand, le spectre est étroit.



3. LA VITESSE DE FLUAGE

La déformation de fluage de la résine d'après le modèle de Williams-Watts s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_m}\right)^n\right) \right) \quad (13)$$

La dérivation de cette équation permet d'obtenir la vitesse de fluage du matériau étudié :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{n}{\tau_m} (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0) \left(\frac{t}{\tau_m}\right)^{n-1} \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_m}\right)^n\right) \quad (14)$$

L'étude des paramètres (τ_m) et (n) a montré que ceux-ci ne dépendaient que très peu de la contrainte appliquée. L'expression ci-dessus implique donc que pour des temps de sollicitation (t) fixés, la loi de dépendance avec la contrainte de la vitesse de fluage et de la différence ($\varepsilon_\infty - \varepsilon_0$) est la même.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons représenté sur la figure (III-10) les courbes isochrones de vitesse (à t fixé) dérivant des courbes expérimentales de fluage en fonction de la contrainte. Le calcul montre que la vitesse ($d\varepsilon/dt$) varie avec la contrainte selon une loi analogue à celle d'Eyring :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \operatorname{sh}\left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right) \quad (15)$$

Avec $\sigma_c = 5,7$ MPa à 7% près pour les 3 courbes isochrones considérées.

On retrouve ainsi comme pour ($\varepsilon_\infty - \varepsilon_0$) la même loi de variation en sinus hyperbolique que nous avons déjà établie lors de l'étude du paramètre J_∞ .

Considérons de nouveau l'expression de la vitesse de fluage (relation (14)). Cette formule prévoit que pour des temps d'observation très courts ($t \ll \tau_m$), la vitesse de fluage doit décroître pour ($n < 1$) et croître pour ($n > 1$).

Figure III-10 :

Courbes isochrones Vitesse de fluage - Contrainte
(échelle semilogarithmique)

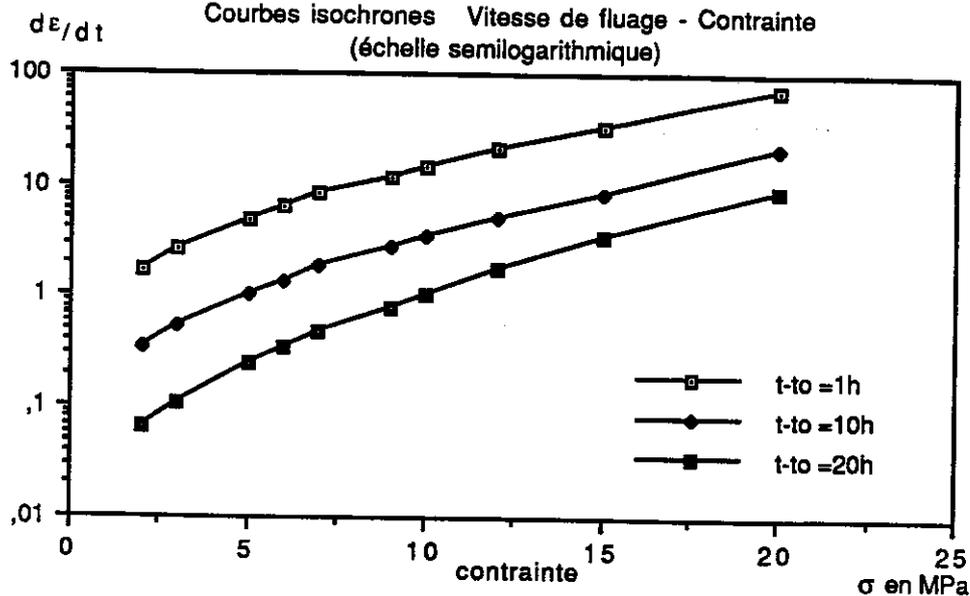


Figure III-11 :

vitesse de fluage à différentes températures
 $\sigma = 5 \text{ MPa}$; $t_0 = 20h$

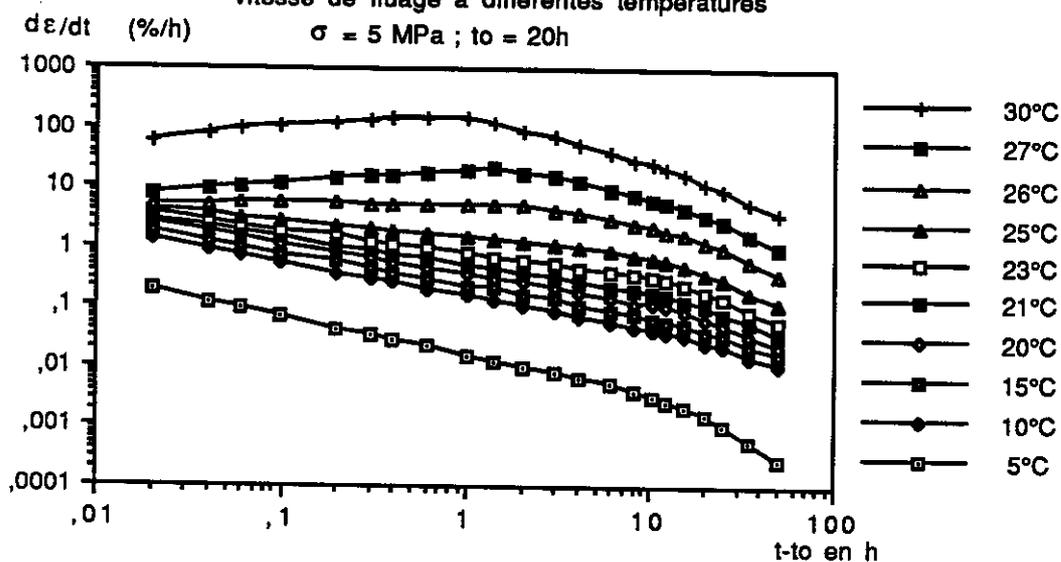


Tableau III-1 :
Paramètre (n) en fonction de la température

T°C	5	10	15	20	21	23	25	26	27	30
n	0,45	0,46	0,49	0,58	0,60	0,69	0,83	0,99	1,09	1,5

En effet sur la figure (III-11) représentant les courbes de vitesse obtenues à l'aide des courbes expérimentales de fluage à différentes températures, on observe bien qu'aux temps de sollicitation courts, la vitesse de fluage décroît pour les essais effectués à des températures inférieures à 26°C (correspondant à $n < 1$; cf. Tableau III-1), et est croissante pour des essais effectués à des températures supérieures ($n > 1$).

Il découle des constatations précédentes que l'expression analytique de la vitesse de fluage obtenue par dérivation de la loi de fluage selon Williams-Watts est bien cohérente avec les résultats expérimentaux obtenus ; ce qui renforce la validité du modèle de fluage utilisé.

4. PERSPECTIVES DE MODELISATION DU COMPORTEMENT GENERAL DU MATERIAU

4.1. MODELE A UN TEMPS DE RETARD

L'étude du fluage de la résine époxyde a permis de montrer que la fonction fluage du matériau est représentable par la loi de Williams-Watts :

$$J(t) = J_0 + (J_\infty - J_0) \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_m}\right)^n\right) \right)$$

Pour $n = 1$ cette fonction fluage est analogue à celle du modèle rhéologique de Zener et permet de décrire le mécanisme de fluage du polymère avec un seul de temps de retard (τ_m)

Cette constatation nous permet de dire que le modèle rhéologique à un seul temps de retard susceptible de décrire la réponse à une sollicitation quelconque, peut être constitué par l'association de deux ressorts qui symbolisent respectivement l'élasticité instantanée et l'élasticité retardée, et d'un amortisseur qui symbolise la viscosité (cf. figure III-12):

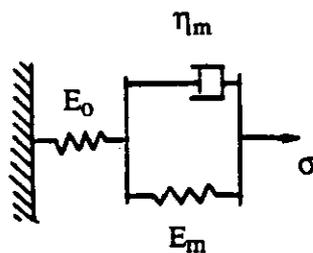


Figure III-12 : Modèle à un temps de retard (de type Zener)

La déformation instantanée est décrite par le ressort Hookéen de raideur E_0 :

$$E_0 = 1/J_0$$

La déformation différée est décrite par l'association en parallèle d'un ressort de module (E_m) et d'un amortisseur de viscosité (η_m) (une telle association en parallèle est plus connue sous nom de cellule de Kelvin-Voigt).

Dans notre cas, les caractéristiques du ressort (E_m) et l'amortisseur (η_m) ne sont pas linéaires. En effet, l'étude du fluage a montré que les processus moléculaires qui régissent la déformation différée sont non linéaires.

Le ressort (E_m) traduit l'orientation des chaînes moléculaires sous l'effet de la contrainte. La caractéristique de ce ressort non linéaire obéit donc à une loi dérivant des théories de l'élasticité entropique :

$$E_m = \frac{1}{J_\infty - J_0}$$

L'amortisseur (η_m) traduit l'influence des forces de viscosité : glissement relatif des chaînes par rupture des liaisons intermoléculaires (Van der Waals) :

$$\eta_m = \tau_m E_m$$

Toutefois, nous savons qu'un tel modèle qui ne considère que le temps moyen (τ_m) du spectre est très limité et ne peut décrire convenablement le comportement du polymère réel.

La preuve en est que dans le cas du fluage, il est indispensable d'introduire dans ce modèle le paramètre (n) pour mieux décrire les résultats expérimentaux. D'où la nécessité de recourir à un modèle plus élaboré faisant intervenir le spectre de retard du polymère.

4.2. GENERALISATION

En réalité, la déformation résultante du polymère est la superposition des déformations de tous les mécanismes élémentaires. Par conséquent, son comportement peut être décrit par un modèle rhéologique constitué par l'association en série d'un ressort et d'une infinité d'éléments de type Kelvin-Voigt :

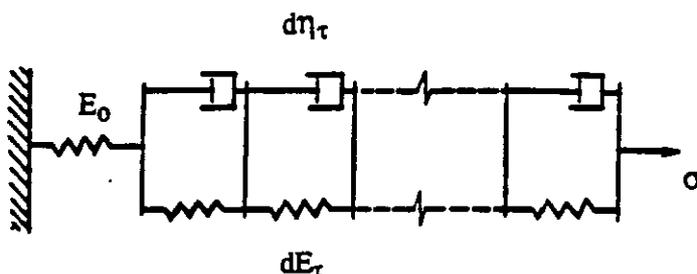


Figure III-13 : Modèle généralisé (de type Kelvin)

L'unique ressort en série de module E_0 , traduit la déformation instantanée résultante.

La complaisance de fluage de ce modèle est donnée par la relation (1) :

$$J(t) = J_0 + \int_0^{\infty} \tau^{-1} L(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) d\tau$$

Avec $L(\tau)$ spectre de retard (défini par la relation 12).

Dans une telle représentation, le temps de retard (τ) peut être pris comme paramètre de classement.

Les éléments de ce modèle continu sont alors associés aux mécanismes moléculaires dont les temps d'activation sont compris entre τ et $\tau+d\tau$.

Dans ces conditions, la contribution à la complaisance de chaque élément est :

$$dJ_{\tau} = \tau^{-1} L(\tau) d\tau$$

Il apparaît donc que la connaissance du spectre de retard $L(\tau)$ obtenu (comme nous l'avons vu dans l'étude des paramètres de fluage) à partir des essais de fluage, pourrait permettre de déterminer les caractéristiques différentielles (dE_τ) et $(d\eta_\tau)$ du modèle rhéologique proposé.

Ainsi la forme des solutions obtenues dans le cadre de la viscoélasticité linéaire serait transposable à notre cas; les phénomènes de non linéarité et les variations éventuelles avec la température ou l'âge étant pris en compte par les paramètres de fluage J_0 , J_∞ , τ_m et n .

Toutefois, il est important de souligner que le modèle proposé est entièrement inspiré des résultats obtenus sur le fluage. Par conséquent, la détermination précise des caractéristiques viscoélastiques différentielles (dE_τ) et $(d\eta_\tau)$ pour obtenir la réponse du polymère à d'autres types de sollicitations nécessiterait, pour être validée, un certain nombre d'investigations supplémentaires qui n'ont pas été envisagées dans le cadre de ce travail, surtout orienté sur l'étude du fluage.

Néanmoins le modèle qualitatif proposé semble être une approche très intéressante pour la modélisation du comportement général des résines époxydes.

5. CONCLUSION

Nous concluons ce chapitre sur la modélisation par quelques remarques :

- Le modèle de fluage selon la loi de Williams-Watts décrit relativement bien le fluage des résines avec une précision généralement inférieure à l'incertitude sur les résultats expérimentaux.

- Les corrélations que nous avons établies entre les paramètres du modèle de fluage, les grandeurs macroscopiques telles que la température de transition vitreuse T_g et les lois physiques qui régissent les mécanismes moléculaires impliqués (Eyring, Arrhénius), peuvent permettre de prévoir comment se modifie la réponse au fluage du matériau sous diverses conditions de température et de sollicitation.

- La loi de fluage selon le modèle de Williams-Watts permet par le biais de ses paramètres, de définir la fonction spectre de retard du polymère étudié. Celle-ci est en principe très utile pour la modélisation du comportement général du matériau.

- L'expression de la vitesse de fluage selon le modèle de Williams-Watts est compatible avec la loi d'Eyring qui traduit la diffusion des segments moléculaires selon la direction de la contrainte.

- Pour ce qui est du modèle rhéologique non linéaire proposé, celui-ci a surtout l'avantage de donner une explication structurelle des phénomènes de viscoélasticité observés lors de nos essais de fluage; car chaque élément du modèle peut être associé à un processus moléculaire.

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de cette étude sur le comportement thermomécanique des résines époxy-amines aux jeunes âges, il convient de souligner certains points qui nous paraissent essentiels.

Tout d'abord, les résines époxy-amines ont une structure évolutive : ainsi la réponse qu'elles donneront à une sollicitation mécanique est dépendante de leur état structural à l'instant considéré.

Dans le cas étudié, le matériau a 20 h d'âge. La constitution du squelette macromoléculaire est pratiquement achevée, mais la résine n'a pas encore la résistance mécanique du matériau parfaitement réticulé. Ceci se manifeste à travers nos essais expérimentaux par l'écoulement du matériau dès qu'on le sollicite à des températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g .

Cette température de transition vitreuse est le paramètre physico-chimique qui rend le mieux compte de l'état structural du matériau. Dans le cas présent la T_g est d'environ 35 °C au début des essais, mais celle-ci croît progressivement vers une valeur limite $T_{g1} = 61$ °C, qui correspond à l'établissement d'un réseau macromoléculaire stabilisé pour lequel les caractéristiques mécaniques sont optimales.

Pour ce qui concerne le comportement mécanique du matériau, les essais de fluage ont mis en évidence le caractère non linéaire des résines aux jeunes âges. Rigoureusement, les modèles linéaires sont donc inadaptés pour quantifier la réponse du matériau.

Le modèle de fluage que nous avons retenu pour décrire nos résultats expérimentaux (Williams-Watts) a l'avantage de traduire par l'intermédiaire de quelques paramètres simples (complaisance instantanée, complaisance différée, temps de retard et distribution du spectre de retard) les phénomènes de non linéarité, ainsi que les modifications éventuelles de cette loi de fluage lorsque la température de sollicitation varie.

Finalement, l'analyse des mécanismes de déformation et les résultats de nos investigations expérimentales sur la traction et le fluage nous amènent à proposer dans le cadre des perspectives de cette étude un modèle rhéologique non linéaire dont les éléments constitutifs traduisent les phénomènes d'élasticité instantanée, d'élasticité différée et de viscosité, inhérents à la résine étudiée.

La loi de fluage et le modèle rhéologique que nous proposons constituent en réalité une étape importante vers la caractérisation d'une loi de comportement général des polymères réticulés.

Enfin, nous sommes convaincus qu'une meilleure compréhension du comportement mécanique des matériaux polymères passe par la collaboration entre les spécialistes de la physico-chimie macromoléculaire et les mécaniciens. En effet, il y a probablement beaucoup à attendre des études sur les modèles qui permettent de relier les propriétés structurales du matériau à son comportement mécanique.

BIBLIOGRAPHIE

AUGL J.M.

Nonlinear creep effects of physical aging, temperature, and moisture of epoxy resin.
Journal of Rheology, 1987, 31(1), 1-36.

BIOT M.A.

Theory of stress-strain relations in anisotropic viscoelasticity and relaxation phenomena
J. Appl. Phys., 1954, 25, 1385-1391

BORREIL J

Etude de la réticulation isotherme en présence et en absence d'eau, de quelques liants époxydiques utilisés pour la réparation des bétons hydrauliques.
Rapport de recherche LPC n°124, 1983.

BOYCE M.C. and ARRUDA E.M.

Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining in anisotropy and localisation of plastic deformation
Proceedings of Plasticity 91, Grenoble, France, 12-16 August 1991

CHARENTENAY F.X.

Rupture viscoélastique, Chapitre 5 dans "Rupture, contrôle, sûreté"
Masounave, Bathias, Dickson, 1985.

COLEMAN B.D.

Thermodynamics of materials with memory
Arch. Rat. Mech. Analysis, vol. 17, 1964

DHAOUI W.

Relations structures-propriétés volumétriques des réticulats époxyde-amine
Thèse, ENSAM, juin 1988

DEGEIMBRE R.

Contribution à l'étude phénoménologique de la cinétique de formation et de la stabilité des réseaux tridimensionnels résultant des réactions entre les résines époxydes et les polyamines.
Thèse, Université de Liege, 1973.

DOOLITTLE A.K.

The technology of solvents and plasticizers
John Wiley and Sons, 1954

EYRING H.

Plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates
Journal of Chemical Physics Viscosity, 1936, vol. 4, p 283

FERRY J.D.

Viscoelastic properties of polymers
John Wiley and Sons, 2nd Ed., 1970

FINDLEY W.N.

Mechanism and mechanics of creep of plastics
S.P.E. Journal (Society of plastics engineers), 1960, Vol.16, N°1, 57-65.

FROELICH D.

Viscoélasticité des polymères dans "Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire"
Groupe Français d'Etude et d'Application des Polymères, vol. 2, Strasbourg, 1981, p 29.

GAUCHER C.

Fluage du béton : Tentative de caractérisation du comportement rhéologique non linéaire dans la représentation par intégrales multiples
Rapport de recherche LPC, N° 108, 1982.

GILBERT D.G., ASHBY M.F., BEAUMONT P.W.R.

Modulus -maps for amorphous polymers
Journal of Materials Science, vol.21, 1986, p.3194-3210

GRASSLEY, WILLIAM W.

Linear viscoelasticity in entangling polymer systems
The Journal of Chemical Physics, vol. 54, n° 12, 1971, p 5143

GREEN A.E. , RIVLIN R.S.

The mechanics of non linear materials with memory
Arch. Rat. Mech. Analysis, vol.1, 1957

G'SELL C.

Plastic deformation of glassy polymers : Constitutive equations and macromolecular mechanisms
Proceedings of the 7th International Conference on the Strength of Metals and Alloys, Montréal, Canada, 12-16 August 1985, vol. 3, p 1943-1982

HUET C.

Comportements viscoélastiques
Cours de Matériaux de Construction, ENPC, chapitre 3, 1978

HALARY J.L., CUKIERMAN S., MONNERIE L.

Relation entre structure chimique et propriétés mécaniques des réseaux époxydes
Bull. Soc. Chim. , Belg., Vol. 98, n°9-10,1989.

HUET C., ACKER P. et BARON J.

Fluage et autres effets rhéologiques différés du béton dans "Le béton hydraulique"
Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1982, p 335-364

KALLEL A.

Contribution à l'étude du comportement thermique et mécanique des résines époxydes
Thèse, Ecole Nationale d'ingénieurs de Tunis, 1989.

KAUZMANN W.

Flow of solid metals from the standpoint of the chemical-rate theory
Am. Inst. Mining Met. Engrs., 143, p 57 (1943)

KUBAT J.

Stress-Relaxation Behavior of Solid Polymers, chapitre 4 in "Failure of Plastic"
Witold Brostow and Roger Corneliusen, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1986, p 60-83

LATAILLADE J.L.

Comportement viscoélastique, Réponse des matériaux viscoélastiques à une sollicitation simple
Université de Bordeaux I, Mécanique des solides, 1979, Tome I.

MANDEL J.

Cours de mécanique des milieux continus
Tome II, mécanique des solides, Gauthier-Villars, 1966, p 792

MANDEL J.

Propriétés mécaniques des matériaux, Rhéologie-Plasticité
Eyrolles 1978, p.10-11

MATSUOKA

Nonlinear viscoelastic stress-strain relationships in polymeric solids, chap. 3 in "Failure of Plastics"

Brostow W. and Corneliusen R.D., Hanser Publishers, New York, 1986.

MONNERIE L.

Glass-Rubber transition : Experimental facts and interpretations dans "Annales des Composites"

AMAC, 1986, 1-2, p 158

MOREL E., BELLENGER V., BOCQUET M., VERDU J.

Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures

Journal of Materials Science, 1989, 24, p 69-75

MORGAN R.J., O'NEAL

The mechanical properties of polymer glasses

Polym. and Plast. Techn. and Eng., 1975, vol 5, N°2, p.173-197

MORGAN C.J., WARD I.M.

The temperature dependence of nonlinear creep and recovery in oriented polypropylene

J. Mech. Phys. Solids, 1971., Vol. 1, 165-178.

NIELSEN L.E.

Creep and dynamic mechanical properties of filled polyethylenes

Transactions of the Society of Rheology, 13:1, p 141-166, 1969

Norme Française homologuée; Plastiques, détermination des caractéristiques en traction; NF T51-034, AFNOR 1981.

PASCOE K.J.

General fracture mechanics, Chap. 7 in "Failure of plastics"

W. Brostow et R.D. Corneliusen, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1986, p 119

ROBERTSON R.E.

Polymer order and polymer density

J. Phys. Chem., 1965, vol.69, n°5, p.1575

ROBERTSON R.E.

Theory for the Plasticity of Glassy Polymers

The Journal of Chemical Physics, vol. 44, n° 10, 1966 p 3950

ROUSE

A theory of linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling Polymers

The Journal of Chemical Physics, vol. 21, n° 7, 1953, p 1272

SABRA A.

Etude des caractéristiques des réseaux époxydes d'enrobage appliqués aux condensateurs pour télécommunications

Thèse d'état, INSA de Lyon, 1985.

SADI A.

Contribution à l'étude du comportement mécanique d'une résine époxy-amine aux jeunes âges : approche physico-chimique
Thèse ENPC, Paris, Mai 1990.

SALENCON J.

Viscoélasticité
Presses de l'ENPC, 1983.

SCHAPERY R.A.

On a thermodynamic Constitutive Theory and its application to various nonlinear materials
Symposium East Kilbride, 1968, Bruno A. Boley Ithaca, USA, P 259-261

SEMIDORT-SIGNORET

Comportement des hauts polymères à grande vitesse de déformation, identification d'effets non linéaires
Thèse, Université de Bordeaux I, 1981.

STRIJK L.C.E.

Physical aging in amorphous polymers and other materials
Elsevier, New York, 1978

THORKILDSEN R.L.

Mechanical behavior Chap.5 in "Engineering design for Plastics"
Reinhold publishing corporation, Eric Baer, 1964.

TOBOLSKY A.V. and ANDREWS R.D.

Systems manifesting superposed Elastic and Viscous Behavior
The Journal of Chemical Physics, vol. 13, n° 1, janvier 1945, p 3-28

TROTIGNON J.P., PIPERAUD M., VERDU J. et DOBRACZYNSKI A.

Précis de matières plastiques
2e édition, AFNOR-Nathan

VAIRON J.P.

Propriétés mécaniques des polymères
Cours de DEA de physico-chimie macromoléculaire, Université P. & M. Curie

VLEESHOUWERS S., JAMIESON A.M., SIMHA R.

Effect of Physical Aging on Tensile stress relaxation and Tensile creep of cured EPON 828/Epoxy Adresives in the linear Viscoelastic Region
Polymer Engineering and Science, 1989, vol. 29, n° 10

WILLIAMS G., WATTS D.C.

Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function
Trans-Faraday Soc., 1970, vol. 66, p 80

WILLIAMS M.L.

Structural analysis of viscoelastic materials
AIAA Journal, 1964, Vol.4, N°5, 785-808.

WON Y.G., GALY J., PASCAULT J.P., VERDU J.

Volumetric properties of epoxy networks cured by cycloaliphatic mono - and diamines
Polymer, 1991, vol. 32, n° 1, p 79-83

YANNAS I.V.

Nonlinear viscosity of solid polymers in uniaxial tensile loading
J. Polymer Sci.: Macromolecular Reviews, Vol. 9, 1974, 163-190

ZIMM

The Journal of Chemical Physics, vol. 24, 1956, p 269



