

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE AMAR THELIDJI – LAGHOUAT



FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE
OPTION : science des matériaux

MEMOIRE DE MAGISTER

THEME :

Etude rhéologique de la relaxation de contrainte d'un film plastique (PEBD)

présentée et soutenue publiquement par
BENMOUIZA Mohamed Said

Devant membres du Jury composé de :

- Mr.Sebaa Mohamed	Professeur	-Université de Laghouat	Président
- Mr.Allaoui Omar	Maitre de conférence	- Université de Laghouat	Examineur
- Mr.Yousfi Ahmed	Maitre de conférence	- Université de Laghouat	Examineur
- Mr.Chabira Salem	Maitre de conférence	- Université de Laghouat	Rapporteur

PROMOTION 2012

Je dédie ce travail à

mes parents

mes frères et sœurs

à tous mes amis.

ملخص:

هذا العمل يتناول دراسة استرخاء اجهاد الشد لغشاء البوليثيلين المستخدم كبيوت بلاستيكية فلاحية. فأتثناء استخدامه يخضع للتأثيرات و الضغوط الميكانيكية المختلفة مثل الرياح والامطار التي قد تكون مسئولة عن تمزقه بسبب التعب، و يمكن ان يكون بسبب تأثير وزنه لأنها مشدودة على جوانب البيت الفلاحي الذي يؤدي مع مرور الوقت الى ظاهرة التأثير الحراري.

و تجربة التأثير الحراري طويلة الأمد وصعبة التنفيذ كما أن هناك أسلوب آخر مشابه على حد سواء وأقل استهلاكاً للوقت وهي تجربة الاسترخاء. في الواقع هذه التقنية، لها نفس ميزة تجربة التأثير الحراري من حيث تحديد خصائص معينة من المواد اللزجة. عن طريق تجزئة غشاء البوليثيلين الى عينات متساوية الحجم ومختلفة من حيث جهة القطع بالنسبة الى اتجاه شد الغشاء ثم نقوم بتعريض كل عينة لإجهاد أولي.

كذلك يسمح منحني الاضمحلال بتحديد خصائص محددة لهذه المادة اللزجة مثل (وقت الاسترخاء، ومعامل اللزوجة،طويلة الاسترخاء الخ...).والمطبقة على كل عينات الغشاء حيث يصبح من الممكن تحديد خصائص التناظر او لا تناظر. النتائج المحصل عليها من خلال هذه التقنية تسمح بتسليط الضوء على تأثير بنية للمادة في التغيرات الميكانيكية نتيجة الاجهادات المختلفة.

كلمات المفتاح: غشاء البوليثيلين، البيوت البلاستيكية، البوليثيلين منخفض الكثافة، استرخاء الاجهاد،

اللزوجة

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de la relaxation de contrainte de film en polyéthylène utilisé comme couverture de serre agricole. Dans son milieu d'utilisation le film est soumis à de nombreuses sollicitations mécaniques telles que le vent de sable la pluie etc. pouvant être responsable de sa rupture par fatigue. Parfois, son propre poids du fait que le film pende de chaque coté de la serre, conduit la région qui est au sommet à être confronté à un phénomène de fluage.

Le fluage expérimental est long et difficile à mettre en œuvre aussi existe-t-il une autre technique qui lui est semblable et à la fois moins consommatrice en temps, c'est la relaxation de contrainte. En effet cette technique permet au même titre que le fluage expérimental de déterminer certaines propriétés viscoélastiques du matériau. Une éprouvette découpée dans une direction donnée du plan du film est soumis à une contrainte initiale. Aussi la courbe de décroissance permet de déterminer les grandeurs viscoélastiques propre au matériau telles que (le temps de relaxation, la viscosité, le module de relaxation, etc....). Réalisé dans toutes les directions du plan du film il devient possible de déterminer le caractère isotropique ou anisotropique de ce dernier. Les résultats obtenus grâce à cette technique de mesure permettent de mettre en évidence l'effet de la structure morphologique du matériau sur sa réponse mécanique soumis à une telle sollicitation.

Mots clés : film en polyéthylène, serre agricole, PEbd, relaxation de contrainte, viscoélasticité.

Abstract:

This work deals with the study of the stress relaxation of a polyethylene film used as greenhouse covering. In its operating environment the film is subjected to many kinds of mechanical stresses such as sand wind, rain etc. which can be responsible of its fatigue failure. Sometimes, its own weight, because the film hangs on both sides of the greenhouse, makes the area which is on the top to be subjected to a creep effect.

The experimental creep being too long and difficult to be performed, there is another technique which is similar and less time consuming. This is stress relaxation. In fact, this technique as for creep can be used to determine some viscoelastic proprieties of the materiel.

Specimens cut from different directions of the film plane are subjected to an initial stress; the following of its decay with time generates curves allowing the determination of some viscoelastic properties of the material such as the relaxation time, the apparent viscosity, and the relaxation modulus, etc...

Carried out in all directions of the film plane, this makes possible to determine the isotropic or the anisotropic character of this latter.

The results obtained with this technique of measurement allowed highlighting the effect of the morphological structure of the materiel on its mechanical response subjected to such solicitations.

Keywords: polythene film, agricultural greenhouse, LDPE, stress relaxation, viscoelasticity.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier en premier lieu, le bon Dieu, le tout puissant le très miséricordieux, de m'avoir donné autant de courage, de patience et de volonté pour atteindre ce but.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Mécanique (lme)

Je voudrais remercier très sincèrement Monsieur Chabira Salem Fouad, Maître de conférences de m'avoir encadré pendant toutes ces années de thèse et pour son suivi, ses conseils, sa disponibilité, sa sympathie et son aide précieuse.

Je remercie Monsieur Sebaa Mohamed Professeur au département de mécanique, responsable de l'équipe de recherche «Rhéologie des films minces et environnement», pour ces conseils et les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eu au cours de ces années de travail et surtout pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie Docteur Benchatti de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie également Docteur Allaoui Omar d'avoir accepté d'examiner mon mémoire et d'être membre de mon jury de thèse. Je le remercie également pour son aide et ses encouragements.

Je suis très honoré que Docteur Yousfi Ahmed est accepté d'examiner mon mémoire et d'être membre du jury.

Je tiens à remercier cordialement tous mes collègues de ma promotion.

Je remercie tous ceux qui ont participé de loin ou de près à ce travail.

Ce travail a beaucoup enrichi ma vie professionnel tant de point de vue scientifique, pédagogique, qu'humain. Que tous ceux et celles qui ont participé d'une façon ou d'une autre à son accomplissement trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'espère n'avoir oublié personne, sinon que ceux-là m'en excusent. Une fois de plus un grand merci à tous.

Table des matières

Notations utilisées	8
---------------------	---

Introduction	10
--------------	----

CHAPITRE I

I. Les polymères	12
------------------	----

I-1. Introduction	12
-------------------	----

I-2. Structure Chimique	13
-------------------------	----

I-3. Les molécules des polymères	14
----------------------------------	----

I-4. Structure physique	16
-------------------------	----

I-4-1. Conformation	16
---------------------	----

I-4-2. Phases cristallines	16
----------------------------	----

I-4-3. Phases amorphes	16
------------------------	----

I-5. Comportement thermique des polymères	17
---	----

a- Etat amorphe	17
-----------------	----

b- Etat cristallin	17
--------------------	----

c- Polymères semi-cristallins	19
-------------------------------	----

I-6. Les microstructures des polymères	20
--	----

I-6-1. Les polymères amorphes	20
-------------------------------	----

a- polymères thermoplastiques	20
-------------------------------	----

b- Polymères thermodurcissables	20
---------------------------------	----

c- Polymères élastomères	20
--------------------------	----

I-6-2. Les polymères semi-cristallins	20
---------------------------------------	----

TABLE DES MATIERES

II. Le polyéthylène	22
II-1. Le polyéthylène	22
II-2. Les films de polyéthylène	25
III. Introduction à la rhéologie	27
III-1. Notion de viscoélasticité	27
III-2. Fluage et relaxation	28
III-2-1. Fluage	28
III-2-2. Relaxation	28
III-3. Modèles rhéologiques	29
III-3-1. Modèles mécanique simple	29
III-3-1-1. Modèle de Maxwell	32
Modèle de maxwell généralisé	34
- Equation de comportement	34
- Le spectre des temps de relaxation	35
III-3-1-2. Modèle de Kelvin-Voigt	36
III-3-1-3. Modèle de Burger	38
III-3-1-4. Modèle de Zener	40

CHAPITRE II

I. Technique expérimental et expérimentation	43
I.1 Echantillonnage	43
I.2 Moyens Expérimentaux	44
II- Temps de relaxation	44
III .Coefficient de corrélation et coefficient de détermination	47

TABLE DES MATIERES

III-1. Coefficient de corrélation linéaire	47
III-1-1. Propriétés du coefficient de corrélation linéaire.....	48
III-2. Le coefficient de détermination	49
III-2-1. Propriétés du coefficient de détermination	49
 Chapitre III	
I. Résultats et discussions	50
I.1 Contraintes et vitesses de relaxation.....	50
I-2. Modules et viscosités apparentes.....	56
I-3. Modules de relaxation	58
I-4. Contrainte interne.....	60
I-5. Utilisation du modèle Zener comme loi de comportement.....	62
I-5-1. Calcul des valeurs E_1 et E_2	62
I-5-2. Représentation graphique de la relaxation de contrainte du modèle de Zener et comparaison avec les courbes expérimentales	64
Conclusion	68
Références bibliographiques	70
Annexe	72

Notations utilisées

M_n .	Masse moléculaire en nombre
(PVC).	Polychlorure de vinyle
(PE),	Polyéthylène
(PP).	Polypropylène
(PTFE).	Polytétrafluoroéthylène, (le téflon)
(PS).	Polystyrène
(PMMA).	Polyméthacrylate de méthyle
(PET).	Polytéréphtalate d'éthylène
(PEBD).	Polyéthylène basse densité
(PEBDL).	Polyéthylène basse densité linéaire
(PEMD) .	Polyéthylène moyenne densité
(PEHD) .	Polyéthylène haut densité
(UHMWPE).	Polyéthylène à poids moléculaire ultra-haut
f .	Fonctionnalité moyenne
T_g .	Transition de vitreuse
σ .	Contrainte appliquée
σ_0 .	Contrainte initial
σ_1 .	Contrainte de ressort
σ_2 .	Contrainte d'amortisseur
σ_i .	Contrainte interne
ε .	Déformation
ε_0 .	Déformation initial
ε_r .	Déformation résiduelle

NOTATIONS UTILISEES

$\dot{\epsilon}$	Vitesse de déformation
ϵ_1	Déformation de ressort
ϵ_2	Déformation d'amortisseur
ϵ_3	Déformations élémentaires d'un modèle de Kelvin-Voigt dans le modèle de Burger
t	Temps
t_0	Temps initial
$(E_N; \eta_N)$	Groupe d'éléments de maxwell en parallèle
(N)	Nombre d'éléments soumis à une expérience de relaxation de contrainte.
E	Module d'Young
E_i	Module d'élasticité élémentaire dans le modèle de maxwell généralisé
$E1$	Module d'élasticité du premier ressort du modèle de Zener
$E2$	Module d'élasticité du deuxième ressort du modèle de Zener
E_r	Module de relaxation
η	Viscosité du matériau
η_i	Viscosité élémentaire dans le modèle de maxwell généralisé
η_1	Viscosité du premier piston dans le modèle de Burger
η_2	Viscosité du deuxième piston dans le modèle de Burger
τ	Temps de relaxation
τ_i	Temps de relaxation élémentaire dans le modèle de maxwell généralisé
$R(t)$	Fonction de relaxation du modèle de maxwell généralisé
$E_D(\tau)$	Distribution des temps de relaxation
$H(\tau)$	Spectre de temps de relaxation
r	Coefficient de corrélation
$r^2, (R^2)$	Coefficient de détermination

Introduction :

Au cours de la dernière moitié du siècle dernier, le développement de l'industrie des matières plastiques a été très important, au point de dépasser celui de l'acier. Actuellement, en volume physique, la production annuelle mondiale a dépassé celle des métaux. C'est pourquoi, le comportement de ces matériaux a suscité et suscite encore un intérêt certain dans le monde de la recherche. Les domaines d'applications des polymères sont très variés. L'emballage (alimentaire ou à usage ménager) fait partie de la plus grande consommation des matières plastiques. Viennent ensuite le bâtiment, l'automobile, l'électroménager, le marché du textile et l'électricité. D'autres domaines beaucoup plus exigeants tels que la médecine et l'aéronautique voient également leur intérêt pour les polymères s'accroître.

Parmi ces différents polymères le polyéthylène est celui qui connaît le plus grand nombre d'application dans tous les domaines industriels et commerciaux et par conséquent la plus grande production industrielle.

Le polyéthylène est en réalité un terme générique regroupant essentiellement trois grandes familles répartis selon leur masse volumique à l'état solide. Cette classification permet d'avoir une idée de la structure moléculaire des chaînes et donc de leurs propriétés macroscopiques et des moyens à mettre en œuvre pour leurs mises en forme. Dans cette catégorie on peut citer le polyéthylène basse densité radicalaire ($\rho = 0,910-0,935 \text{ g/cm}^3$) (PEBD), le polyéthylène haute densité ($\rho = 0,945-0,970 \text{ g/cm}^3$) (PEHD) et le polyéthylène basse densité linéaire ($\rho = 0,915-0,945 \text{ g/cm}^3$) (PEBDL).

Cependant c'est le PEbd qui est le plus utilisé dans le domaine agricole presque. La moitié de la totalité des polymères utilisée dans ce secteur d'activité est employée pour le paillant, la réalisation de petits tunnels, comme bâches provisoires des structures pour les arbres fruitiers, et finalement comme couverture de serre agriculture etc... Pour cette dernière application, les films minces de polyéthylène basse densité (PEbd) est le plus utilisé pour la confection des serres. Il est un des produits les plus concurrentiels et des plus productifs dans le domaine agricole. Sa facilité de mise en œuvre sa légèreté par rapport aux matériaux traditionnels et son moindre cout en ont fait un matériau de choix pour l'agriculture.

Cependant les contraintes climatiques auxquelles est soumis le film tel que le vent, la pluie le fluage, les radiations solaire, etc., réduisent considérablement sa durée de vie.

Aussi l'objectif de ce travail est d'étudier via la relaxation de contrainte le comportement mécanique du matériau et de vérifier le caractère isotropique du film grâce à des échantillons

INTRDUCTION

découpés dans toutes les directions du plan d'un film de Polyéthylène (PEbd). L'étude rhéologique de ce matériau permet donc de trouver les différentes grandeurs mécaniques liées à ses propriétés viscoélastique le caractérisant et donc d'établir un modèle rhéologique basé sur les différentes lois de Hooke, newton, et maxwell, etc.. Une telle approche permet de comprendre l'influence de la structure morphologique du matériau sur ces propriétés mécanique et donc sur sa longévité.

I. Les polymères

I-1. Introduction:

Les polymères (ou macromolécules pour les chimistes) sont une répétition de motif (ou unité) constitutif (M) où $M = -CH_2-$ par exemple. Le degré de polymérisation (n) correspond au nombre de fois que le motif est répété: (M_n) . La longueur caractéristique d'une chaîne est d'environ 1 micron.

Il existe des polymères souples (ex: Elastomère) tout comme des polymères rigides (ex: Polychlorure de vinyle (PVC)).

Le squelette du polymère est constitué d'atomes liés par des liaisons chimiques de types covalentes, il ne se dissout donc pas ou peu en solution. La cohésion entre macromolécules est assurée par liaisons physiques de type (Van der Waals ou hydrogènes), lesquelles se rompent si on chauffe. Chaque extrémité de chaîne comporte un défaut, et donc un site de dégradation possible. C'est ce qui empêche l'existence de monocristaux. Il existe de deux types de polymères : Les polymères naturels qui ont été les premiers tel que le caoutchouc provenant de la coagulation du latex de plusieurs plantes, principalement de l'hévéa, *Hevea brasiliensis*, famille des Euphorbiacées, originaire d'Amazonie. La collecte se fait par incision de l'écorce des troncs de manière que le latex, issu des canaux laticifères, s'écoule dans des godets placés juste au-dessous. Nous pouvons également citer La cellulose qui est un polymère d'origine végétale, que l'on trouve dans la membrane des cellules de toutes les plantes et de tous les arbres. Elle est donc le principal constituant des végétaux, et en particulier du bois. Bien entendu il serait difficile d'énumérer tous les polymères naturels existant aussi nous en donnons quelques exemple dans le [tableau 1](#) ou nous citons également quelques polymère synthétiques qui ont connue un développement fantastique après la seconde guerre mondiale.

Tableau1 : Polymère synthétiques et naturels les plus courants.

Polymères synthétiques	Polymères naturels
Caoutchouc synthétique PE, Polypropylène (PP) Composites à matrice polymère	Caoutchouc naturels Cellulose, Amidon etc....

I-2. Structure Chimique:

L'architecture d'un polymère est déterminée par sa **fonctionnalité moyenne f** . Qu'est ce que la fonctionnalité ? C'est le nombre de liaisons potentielles qu'un monomère peut établir, au cours de la polymérisation. Il faut au minimum une fonctionnalité égale à 2 ($f=2$) pour que l'extension des chaînes continue.

Généralement f peut prendre les valeurs suivantes :

$f=2$, c'est le cas des liaisons doubles (ex : l'éthylène), des cycles tendus susceptibles de s'ouvrir et des molécules difonctionnelles (figure 1).

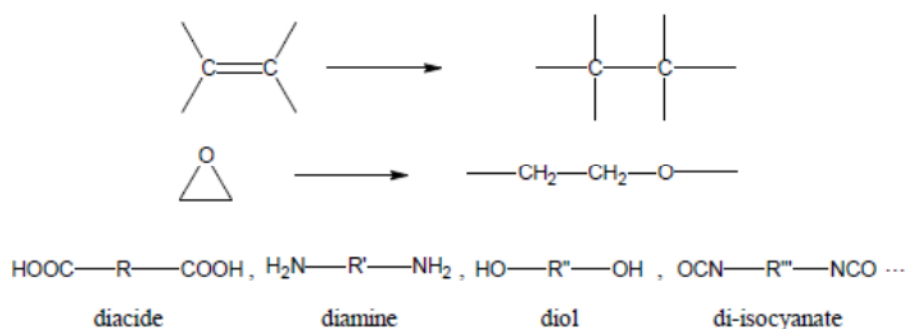
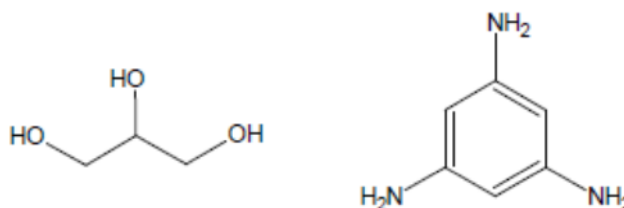


Figure 1: fonctionnalité moyenne f .

- Quand $f=2$, le polymère est en principe linéaire (une telle structure est généralement difficile à obtenir aussi un tel polymère revient cher).
- Quand $2 < f < 3$, alors il possède une chaîne linéaire ramifiée c'est en quelque sorte le cas du polyéthylène basse densité.
- $f=3$, pour des monomères trifonctionnels, comme:



- Pour un mélange de monomères ayant des fonctionnalités f_i , la fonctionnalité moyenne f est le nombre total de fonctionnalités par le nombre total de moles.

$$\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i}$$

Enfin, si $2,5 < f < 4$, il s'agit d'une architecture en réseau (souple si f est proche de 3 et rigide si f est proche de 4).

Les polymères linéaires possèdent une certaine cohésion grâce à des liaisons physiques (ou liaison secondaire de Van der Waals, hydrogène). Ils sont donc dissolvables dans des solvants appropriés qui sont capables de vaincre ces liaisons secondaires. Le chauffage des polymères permet également de vaincre les liaisons secondaires. Aussi le matériau passe de l'état solide à celui de fondu. De tels matériaux sont ainsi recyclables et ont leur place parmi les thermoplastiques.

Il existe d'autres polymères ayant une structure moléculaire en réseau. Leur cohésion est due à des liaisons chimiques primaires. Il n'existe donc pour eux ni solvant, ni phase fondue. Si on les chauffe, ils réticulent augmentant le nombre de liaisons chimiques entre les chaînes principales et le matériau durcit. Ces polymères sont des thermodurcissables. Ces derniers ne sont pas recyclables et leur mise en œuvre automatisée est plus complexe. Ce type de polymères présentant une structure réticulée ils ont donc de bonnes propriétés mécaniques d'où leur utilisation comme matériaux structuraux (automobiles bâtiments, etc....).

I-3. Les molécules de polymères

Les polymères sont constituées de la répétition d'un motif générique, le "-mère" (cela signifie "qui engendre"), appelé monomère. Par exemple, la molécule de polyéthylène est formée de l'association en chaînes du motif $-CH_2-$ provenant de l'éthylène. Le nombre de motifs peut être extrêmement élevé, jusqu'à 100000. Ce sont donc des molécules géantes, d'où leur nom de macromolécules. Si elles sont géantes à l'échelle atomique, il n'en reste pas moins que nous sommes dans le domaine de l'infiniment petit: les plus longues mesurent quelques micromètres.

Dans une molécule linéaire, les monomères sont enchaînés en ligne. En réalité, la molécule est rarement parfaitement linéaire. Elle peut être branchue ou ramifiée (figure 2). Enfin, les chaînes moléculaires peuvent être interconnectées en réseau (réticulées) et constituent alors une seule supermolécule (figure 3)

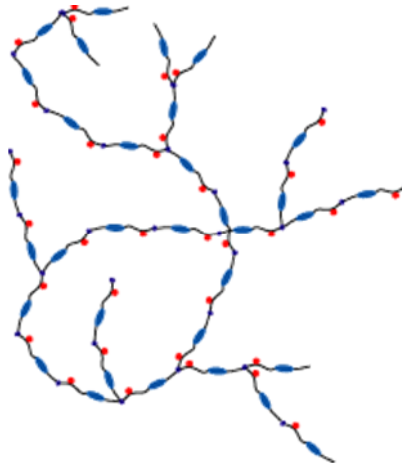


Figure 2: Schéma d'une macromolécule ramifiée

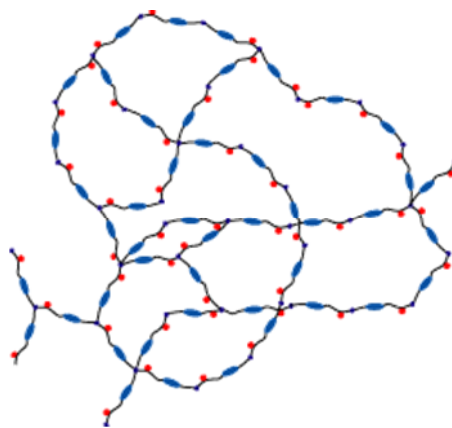


Figure 3: Schéma d'une macromolécule en réseau ou réticulée

Les molécules des thermoplastiques sont linéaires (plus ou moins branchues ou ramifiées). Les molécules des thermodurcissables sont réticulées.

En-dessous de la transition vitreuse, les molécules sont figées dans le matériau. Au-dessus de cette température, des segments de molécules sont mobiles. Par exemple, ils vibrent entre deux points d'attache de façon analogue à une corde de guitare.

La nature des macromolécules détermine en partie les propriétés des polymères. Le téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) doit ses propriétés d'anti-adhérence et de résistance à la chaleur à la présence d'atomes de fluor dans sa molécule: d'où son utilisation dans les ustensiles de cuisine. Il est aussi retenu comme constituant du gore-tex (nom commerciale) ; qui est une membrane parsemée de trous, sur laquelle les gouttelettes d'eau roulent sans mouiller, cela permet pour un vêtement imperméable d'évacuer la transpiration de la personne qui en est vêtu. Les propriétés dépendent aussi largement de la façon dont s'assemblent les macromolécules. Dans la suite de

cette présentation, nous les verrons en désordre, ou plus ou moins ordonnées: empilées, alignées, étirées, repliées, mélangées, nouées, etc ... donnant lieu à différentes microstructures.

I-4. Structure physique:

I-4-1. Conformation:

C'est l'arrangement des atomes autour des liaisons simples. Les macromolécules à liaisons multiples n'ont qu'une seule conformation.

Les deux conformations les plus courantes sont: zigzag (ex: PE, PTFE, ...) et hélicoïdale (ex: PP, ADN, ...).

On peut changer une conformation par passage dans un solvant.

A l'état dense, les polymères peuvent exister sous forme amorphe ou cristalline.

I-4-2. Phases cristallines:

Statistiquement, il est impossible d'avoir un ordre sur toute la longueur de la chaîne (environ 1 micron), les phases cristallisées ne sont donc pas étendues. Pour pouvoir avoir de la cristallinité, le polymère doit avoir une conformation régulière. χ = pourcentage de cristallinité. Plus il est grand, plus le matériau est semi-cristallin. Il est égal à 0 pour les chaînes linéaires et les réseaux; ce sont des polymères amorphes. Mais s'il est proche de 90% comme par exemple pour le polyacétylène, on est alors en présence d'un polymère polycristallin.

I-4-3. Phases amorphes:

A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température. A haute température, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique, elles adoptent une conformation globale en pelote statistique. En refroidissant le polymère, on va plus ou moins « figer » l'état structural de haute température, en raison du blocage des mouvements moléculaires responsables des changements de conformation : c'est la transition vitreuse, caractérisée par une température T_g . La transition vitreuse se traduit par la variation rapide de nombreuses propriétés du matériau : coefficient de dilatation volumique, capacité calorifique, module d'élasticité viscosité, etc..

I-5. Comportement thermique des polymères :

a- Etat amorphe :

Considérons maintenant le polymère linéaire en écoulement au-dessus de T_g . Le mouvement d'une chaîne quelconque est gêné par la présence de ses voisines. Ces contraintes topologiques ont reçu le nom d'enchevêtrements. Les enchevêtrements forment un réseau temporaire, dont l'influence sur la rhéologie du matériau est fonction de la température.

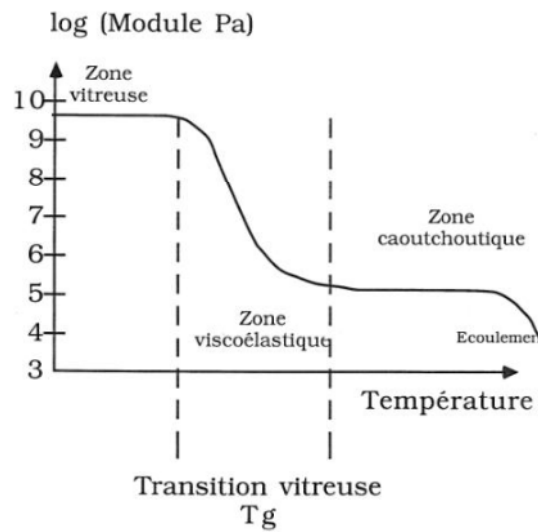


Figure 4 : Evolution du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température macromolécules monodimensionnelles

A haute température, leur durée de vie est brève et le polymère est un fluide viscoélastique, qui pourra être mis en forme par extrusion ou injection (zone d'écoulement sur la Figure 4). Lorsque la température décroît, les enchevêtrements sont plus persistants et le comportement est alors de type caoutchoutique, plateau caoutchoutique (figure 4).

b- Etat cristallin :

Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent a priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure moléculaire, puis dans leur structure conformationnelle.

La régularité de la structure moléculaire est une condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un polymère cristallise effectivement. Il faut également que la cinétique de cristallisation ne soit pas trop lente. Ainsi, certains polymères capables de cristalliser, comme le PET, peuvent être trempés à l'état amorphe si la vitesse de refroidissement est suffisamment importante.

CHAPITRE I

La structure cristalline des polymères est constituée par l'assemblage périodique de chaînes ayant une conformation régulière, liées entre elles par des liaisons de van der Waals ou des ponts hydrogène. La [figure 5](#) montre la maille cristalline du polyéthylène, déterminée dès. Deux types de chaînes, caractérisées par une orientation différente du plan du zigzag, sont présents. Les paramètres de la maille orthorhombique sont $a = 0,74 \text{ nm}$, $b = 0,493 \text{ nm}$, $c = 0,2534 \text{ nm}$ et le motif est constitué d'un $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$ placé en un sommet et d'un second au centre de la maille. Ainsi, la périodicité interne de la chaîne permet à la maille d'avoir des dimensions beaucoup plus faibles que la longueur de celle-ci et par conséquent, le motif est constitué de fragments de macromolécules. Il est enfin à noter que du fait de leur constitution, les cristaux polymères ont des propriétés fortement anisotropes [1]

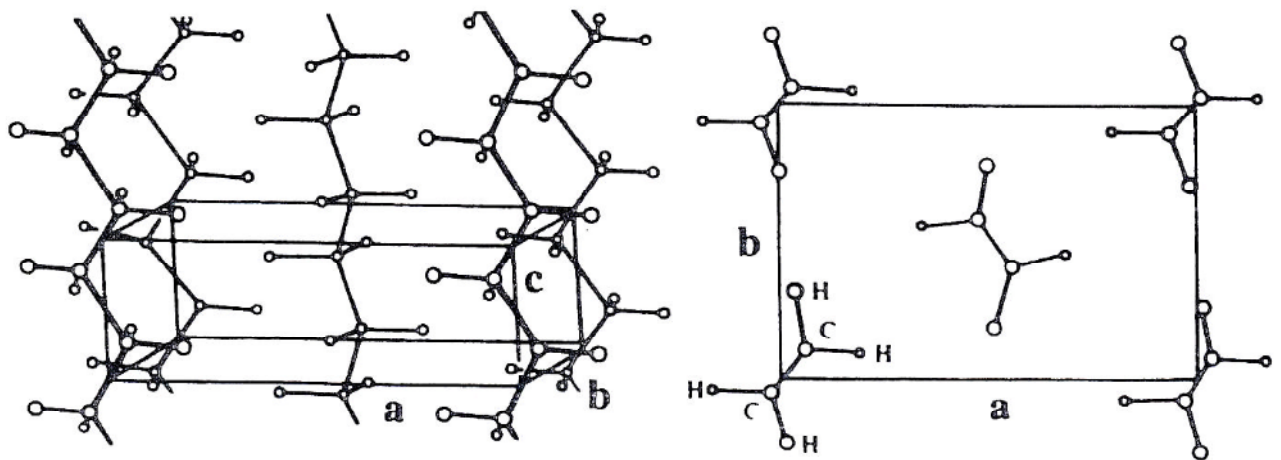


Figure 5 : maille orthorhombique du PE

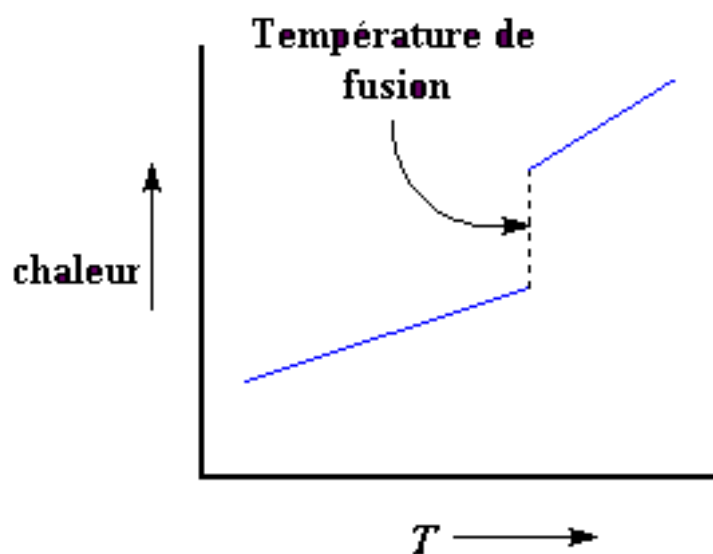
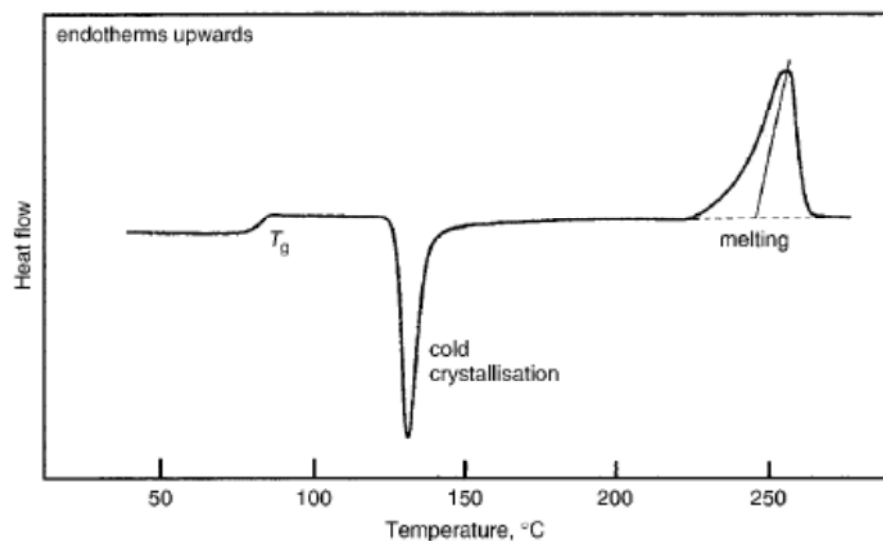


Figure 6 : Chaleur en fonction de la température

La courbe de la [figure 6](#) montre que lorsque l'on chauffe un polymère 100% cristallin la courbe qui en résulte est discontinue. Cette discontinuité correspond à la température de fusion. A cet endroit beaucoup d'énergie est ajoutée sans aucune augmentation de la température. C'est la chaleur latente de fusion. On voit que la pente de la courbe est plus forte après la discontinuité. Cette pente est égale à la capacité calorifique, donc l'augmentation de la pente correspond à l'accroissement de la capacité calorifique au-dessus du point de fusion.

c- Polymères semi-cristallins :

La [figure 7](#) montre deux autres aspects de transition souvent observable dans un polymère. La première est relative à un changement subit de la valeur de C_p . Ceci correspond au cas simple de la transition vitreuse T_g du polymère. Le second aspect est relatif à un pic inversé dans la direction négative est correspondant à la cristallisation du polymère qui a été préalablement refroidie après fusion et ceci suffisamment rapidement pour empêcher la cristallisation. La chaleur étant dégagée par l'échantillon durant cette transition, une telle transition est dite exothermique ; alors qu'une transition tel que la fusion dans laquelle la chaleur est absorbé est endothermique.



[Figure 7](#) : Courbe DSC d'un polymère thermoplastique qui a été préalablement refroidi très rapidement de façon à ce qu'il ne cristallise pas. Durant la montée en température il subit une transition vitreuse suivit d'une cristallisation puis d'une fusion [2].

I-6. Les microstructures des polymères :

I-6-1. Les polymères amorphes :

a-polymères thermoplastiques :

Le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont des polymères thermoplastiques et ont une structure amorphe, les macromolécules sont flexibles et disposées sans aucune règle, de façon aléatoire. Mais cela donne quelque chose d'assez homogène. En général, les polymères amorphes employés sans adjonction d'autres substances sont transparents. C'est le cas, des boîtiers en polyméthacrylate de méthyle, des bouteilles d'eau en polytéréphtalate d'éthylène (PET). Mais le caractère de transparence n'est pas systématique.

b- Polymères thermodurcissables :

Les thermodurcissables sont généralement amorphes, par exemple les résines polyépoxydes. En effet, les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points.

c- Polymères élastomères :

Une autre catégorie de polymères amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Leur température de transition vitreuse est en-dessous de la température ambiante. Les macromolécules sont emmêlées en pelote, et de plus elles sont reliées de façon assez lâche par des nœuds dont la nature varie selon les types d'élastomères. Lorsqu'on tire sur un élastomère, les molécules se déplient et s'allongent. Le rôle des nœuds est de les empêcher de glisser et de les ramener dans leur position initiale lorsqu'on relâche la tension.

I-6-2. Les polymères semi-cristallins :

La structure cristalline n'est pas réservée au monde minéral. Elle est largement présente dans les polymères thermoplastiques, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques aux polymères à cause de leurs longues molécules. Le polyéthylène en est un bon exemple. Dans une cristallite de polyéthylène, les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon. Les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements

réguliers (figure 8). C'est la définition même d'un cristal. Sa particularité est qu'une direction d'empilement (ici celle qui est représentée verticalement) est concrétisée par la chaîne elle-même.

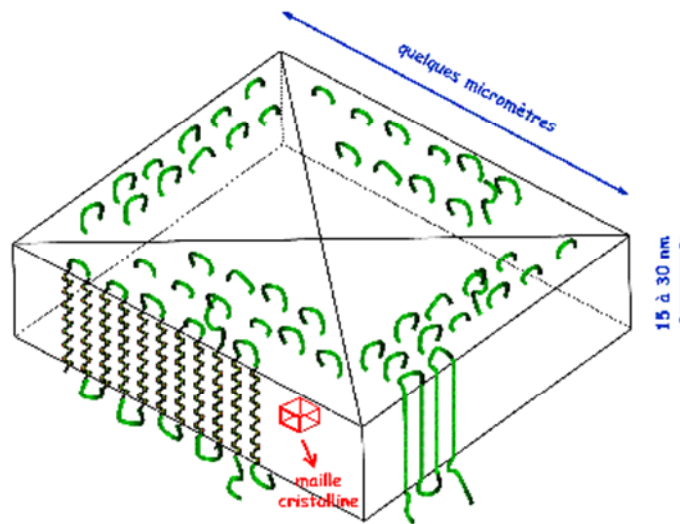


Figure 8: Cristallisation du polyéthylène

Cependant, ces cristaux ne sont pas parfaits. Cela ne veut pas dire qu'ils sont mauvais, mais qu'au regard de notre définition de l'ordre, ils souffrent de défauts aux règles. Par exemple, les chaînes ne sont pas parfaitement alignées et parallèles, ou bien pas vraiment calées les unes contre les autres. Il s'ensuit que les cristaux ne se développent qu'à des tailles très limitées, inférieures au micromètre. C'est ce qu'on nomme cristallites. Les matériaux en polyéthylène et autres thermoplastiques sont constitués de cristallites enrobés de matière amorphe (figure 9). Ils sont dits semi-cristallins.



Figure 9: Cristallites dans du polyéther-éther-cétone (microscopie électronique)

II. Le polyéthylène:

II-1. Le polyéthylène :

Le polyéthylène, a souvent été appelé polythène. Il est probablement le plastique le plus connu par les utilisateurs et ce à travers le monde. Il est très employé et il connaît le plus grand tonnage que n'importe quel autre plastique [3].

Les matières plastiques en polyéthylène représentent 39% des plastiques standard consommés. La dominance du polyéthylène comme plastique de conditionnement des aliments est due à son coût relativement bas, à sa gamme de souplesse, et à la facilité avec laquelle il peut être transformé en diverses formes d'emballage il est également très largement employé dans l'industrie agricole en outre pour la confection des serres. Le polyéthylène est un thermoplastique, membre principal de la classe des polyoléfines. Le polyéthylène a été découvert en 1898 par Hans von Pechmann, réalisée par accident pendant le chauffage de diazométhane. Eugen Bamberger and Friedrich Tschirner ont caractérisé cette substance blanche et cireuse constituée de longues chaînes à motif -CH₂- et l'ont nommé « polyméthylène ».

En 1933 il est réalisé à nouveau par accident chez ICI Chemicals : Eric Fawcett et Reginald Gibson appliquent une très haute pression de quelques centaines d'atmosphères sur un mélange d'éthylène et de benzaldéhyde. La réaction est alors initiée par une contamination sous forme de traces d'oxygène, ce qui explique la difficulté de reproduire l'expérimentation au début. Il se présentait sous la forme d'un dépôt cireux blanc recouvrant les parois des autoclaves.

La première synthèse sous haute pression reproductible de polyéthylène a été réalisée par Michael Perrin en 1935 dans les laboratoires d'ICI en Angleterre à une pression de 1400 bar et une température de 170° C. Les bases de la synthèse industrielle du polyéthylène basse densité (PEBD) sont alors établies.

Actuellement la polymérisation du PEbd est réalisée dans des réacteurs sous haute pression (2000 bar) et à une température de l'ordre de (200 - 300°C) pour initier la réaction on utilise des radicaux libres de type (ROOR). Ci-dessous nous représentons la réaction de manière très simplifiée.

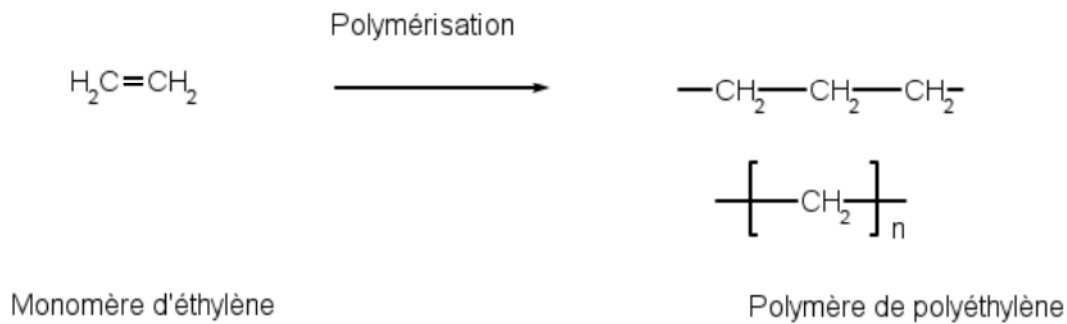


Figure 10: Polymérisation de l'éthylène

Les développements du mode de fabrication du PEbd sont devenus significatifs au début des années 40, quand les polymères ont trouvé une utilisation immédiate en tant que matériaux d'isolation efficaces pour les fils électriques et ont joué un rôle important en rendant possible la réalisation de systèmes fiables et pratiques pour les radars de bord en avionique [4]. Par la suite il a connu des développements dans tous les domaines de l'activité humaine aussi diverses soient elles.

Le polyéthylène basse densité (PEbd ou LDPE) est un polyéthylène pur, puisque polymérisé sans catalyseur il est donc exempt de reste de résidu issue de la catalyse. Sa masse volumique se situe entre 915 et 935 kg/m³. On observe des branchements longs de 1000 à 10000 carbones.

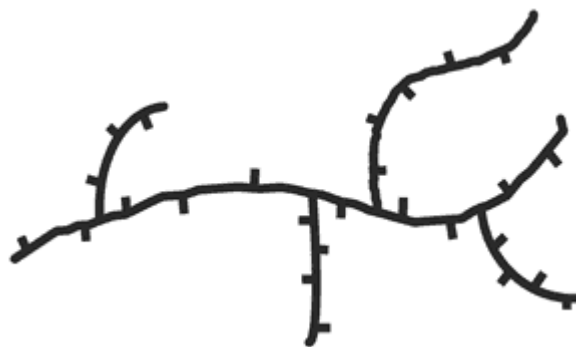
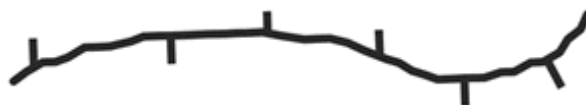


Figure 11 : Structure branchée du PEbd

Grâce au développement des techniques de plus en plus sophistiquées de contrôle de la pression et de la température et la fabrication de nouveaux catalyseurs, il a été possible de développer de nouveaux types de polyéthylènes.

CHAPITRE I

Le polyéthylène basse densité linéaire (PEbdl ou LLDPE) qui est un copolymère. Sa masse volumique se situe entre 900 et 935 kg/m³.



On observe environ 10 à 20 branchements courts (copolymères) tous les 1000 carbones.

Le polyéthylène haute densité (PEhd ou HDPE) qui est un homopolymère ou plus souvent légèrement copolymérisé. Sa masse volumique se situe entre 935 à 965 kg/m³. On observe environ 0 à 10 branchements courts tous les 1000 carbones



La dénomination PEmd (polyéthylène moyenne densité) est parfois utilisée pour l'intervalle de masse volumique de 930 à 940 kg/m³.

La Polymérisation du PEbdl et du PEhd pratiquement sous les mêmes conditions ; basse pression (20 bar), basses températures (70-100°C), utilisation d'un catalyseur généralement des métaux de transition

Il existe d'autre nuance que nous citerons seulement tel que le polyéthylène à poids moléculaire ultra-haut (UHMWPE), et le polyéthylène réticulé le XLDPPE. Nous pouvons constater que les noms des types de polyéthylène suggèrent, la propriété physique principale marquant les différences entre elle est la densité. Les différences dans la densité sont fondamentalement dues aux différences en degré de cristallinité, qui influencent également les gammes de point de la fusion des plastiques. Des valeurs typiques pour ces paramètres sont énumérées dans [le tableau 2](#) [5].

Tableaux 2 : Nuance de polyéthylène et leurs propriétés physiques

Polymère PE	Densité (g/cm ³)	Degré de cristallite (%)	Le point de fusion C°	poids Moléculaire Moyen
PEBD	0,915 -0,940	45-55	105-115	10000-50000
PEBDL	0,915 -0,926	30-45	112-124	50000-200000
PEHD	0,940-0,970	70-90	120-130	Sup à 250000

Les matières plastiques en polyéthylènes ont généralement des propriétés avantageuses telles qu'une bonne résistance à la traction, une certaine ténacité et procure un bon effet barrière contre l'humidité [6].

Une propriété particulièrement importante des polyéthylènes, qui est lié à leurs gammes relativement basses de point de fusion, est la facilité avec laquelle l'emballage alimentaire par exemple peut être soudé à chaud de même que le raccordement des tubes d'alimentations en eau potable.

Ces caractéristiques, avec des propriétés telles que la clarté et la rigidité, changent avec les paramètres de base de polyéthylène de densité /cristallinité, de poids moléculaire, et de distribution de poids moléculaire. La dureté et la résistance à la traction augmentent avec le poids moléculaire. La dureté à de très basses températures relativement bonne des polyéthylènes est dû aux fait que la température de transition vitreuse est très basse, puis-ce qu'elle se situe dans la gamme (-80°C à -120°C). [7].

Tous les polymères oléfiniques sont enclins à la dégradation oxydante, en particulier aux températures élevées utilisées pour leur polymérisation et/ou leur transformation. Durant le processus de polymérisation radicalaire l'oxydation a pour conséquence la formation de branchements qui peuvent être parfois très longs [8].

II-2. Les films de polyéthylène :

Les films de polyéthylène produit par extrusion soufflage sont très utiles comme couverture de serre agriculture (figure 12). La structure d'une serre agricole peut être réalisée avec une variété de matériaux tels que l'acier, le bois, l'aluminium et le plastique. La couverture devant permettre l'effet de serre peut être de différentes natures telles que le verre, la toile d'ombrage, le polycarbonate ou les films de polyéthylène.



a)



b)

Figure 12: a) structure métallique constituée de barres peintes en blanc et relié par des noix en métal inoxydable. b) Serre agricole recouverte d'un film en polyéthylène en cour d'exploitation

Le film de polyéthylène est de nos jours le plus utilisé en raison de sa légèreté, de sa facilité de mise en place, de son moindre cout comparativement aux autres matières plastiques pouvant être transformé en film transparent. Néanmoins l'inconvénient du polyéthylène est sa fragilité à moyen et à long terme en raison de sa sensibilité aux rayonnements solaire. Il en résulte une dégradation rapide du matériau et plus particulièrement pour la nuance non-stabilisé.

III. Introduction à la rhéologie :

Étymologiquement, la rhéologie est une science qui traite de l'écoulement, des déformations, et plus généralement de la viscosité des matériaux sous l'action de contraintes. La rhéologie est capable d'intégrer l'étude de l'ensemble des substances, qu'elles soient liquides ou solides [9].

En fait, tous les matériaux coulent, durant des périodes de temps suffisamment longues. Ce qui rend les matériaux polymérique intéressant dans un tel contexte est le fait que leurs constantes de temps pour l'écoulement sont du même ordre de grandeur que leurs durées de transformation par extrusion, par injection moulage et par soufflage de corps creux. Pour des durées de transformation très courtes, le polymère peut se comporter comme un solide, alors que pour des durées plus longues de transformation le matériau peut se comporter comme un fluide. Cette nature duelle (fluide-solide) est généralement désignée sous le nom de comportement viscoélastique. [10].

III-1. Notion de viscoélasticité :

La viscoélasticité est un phénomène qui est connu depuis le milieu du dix-neuvième siècle. Déjà, les expériences de Weber en 1835 avaient montrées que la déformation des fils de soie était différente de celle d'un solide hookéen élastique.

Par définition, le sujet d'étude de la rhéologie porte sur la matière en général, des solides élastiques hookéens aux liquides newtoniens visqueux. En pratique, la rhéologie s'intéresse plus particulièrement aux matériaux dits (complexes) dont le comportement se situe entre ces deux extrêmes. En effet à cette époque des chercheurs tels que Weber [11], le Kohlrausch [12], et d'autres étaient intéressés d'employer les fibres normales, telles que la soie, pour tenir des aiguilles dans des appareils de mesure tels que des ampèremètres. Ils ont trouvé des effets hystérétique et dépendante du temps qui étaient difficiles à expliquer et à caractériser complètement.

Plus tard, Boltzmann [13] développera son principe de la superposition ainsi la viscoélasticité linéaire a commencé à avoir un cadre formel pour la compréhension de la phénoménologie des effets inélastiques observé plus tôt [14].

Alors que d'autres pionniers tels que Andrade et Zener ont observé le comportement anélasticité ou viscoélasticité dans certains métaux, le véritable élan de la compréhension viscoélasticité viendra avec le développement commercial dans le milieu du vingtième siècle des polymères à poids moléculaire élevés.

La raison à cela est que les polymères présentent un comportement non-newtonien à l'état fondu, ce qui est attribuable à la fois aux effets de l'élasticité et de la viscosité dépendante du taux de cisaillement. Ce qui permet de comprendre l'importance du temps et de la vitesse mise en œuvre durant la transformation.

En outre, une fois transformés, les polymères sont généralement utilisés à des températures relativement bien éloignées de leur température de transition vitreuse.

Par conséquent, même dans leur états solides les matériaux polymériques présentent des propriétés mécaniques (et autres) qui sont dépendantes du temps et de la fréquence et qui sont considéré comme viscoélastique. Dans ce qui suit nous présentons quelques techniques de mesure des propriétés viscoélastiques des polymères et nous décrivons quelques modèles rhéologiques.

III-2. Fluage et relaxation :

III-2-1. Fluage :

Le fluage est caractérisé par un changement progressif dans le temps de la déformation accompagné d'un changement graduel de la contrainte [15]. Contrairement au fluage décrit par les métallurgistes, le fluage des polymères pour des déformations en deçà de 1% est généralement réversible après suppression de la charge et ce sans la contribution d'un recuit à température élevé. [16].

III-2-2. Relaxation :

Quand une déformation instantanée est appliquée à un solide élastique idéal une contrainte définie et constante peut être mesuré. Par contre, pour un matériau viscoélastique solide soumis à une déformation nominal instantanée la contrainte initiale est proportionnelle à la déformation imposée et diminue progressivement avec le temps. [16]

Physiquement, le terme relaxation est défini comme le retour d'un système macroscopique à un équilibre thermodynamique après une perturbation de cet équilibre

La relaxation est la réponse différée à la variation de stimulus dans un tel système. Par exemple dans une expérience de relaxation mécanique on peut observer l'évolution temporelle de la contrainte lorsque nous appliquons une déformation constante à un échantillon.

La perte de charge sous déformation constante est connue sous le terme de relaxation. À l'inverse, le gain de déformation sous charge constante est connu sous le terme de fluage.

Tout comme le fluage la relaxation est une conséquence de la viscoélasticité et de la viscoplasticité des matériaux.

III-3. Modèles rhéologiques :

La viscoélasticité linéaire peut être représentée graphiquement par des modèles comprenant un ressort sans masse de Hooke et un amortisseurs newtonien, ce dernier étant considérée comme étant constitué d'un cylindre remplis d'huile dans lequel se déplace librement un piston de manière proportionnel à la viscosité de l'huile et à la contrainte appliquée.

Les modèles sont utilisés pour établir des équations différentielles pouvant décrire la déformation du polymère étudié.

Nous commencerons par examiner les deux combinaisons possibles d'un ressort unique et un amortisseur unique, puis nous discuterons de modèle plus réaliste.

III-3-1. MODELES MECANIQUE SIMPLE :

Les modèles mécaniques élémentaires permettent de démontrer le comportement viscoélastique simple en couplant un élément présentant une réponse visqueuse idéale à l'application d'une contrainte (le piston, qui obéit strictement à la loi de Newton) et un élément présentant une réponse élastique idéale à l'application d'une contrainte (le ressort, qui obéit strictement à la loi de Hooke). Le comportement du piston est donc caractérisé par une viscosité η et celui du ressort par un module E .

La dépendance du temps de la réponse viscoélastique est analogue à la dépendance du temps de réaction de circuits électriques et les deux peuvent être décrites par des équations différentielles ordinaires identiques dans le temps. Une manière commode de développer ces relations tout en nous aidant à visualiser également les mouvements moléculaires consiste en l'utilisation de modèles " ressort-amortisseur ". Ces modèles mécaniques analogues utilisent des ressorts de " Hooke ", représentés en [figure 13](#) et décrits par $\sigma = E\varepsilon$

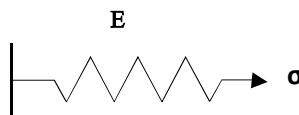
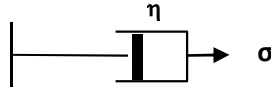


Figure 13 : Ressort de " Hooke "

Le processus peut être modélisé par "un amortisseur newtonien" qui suit une loi constitutive du liquide newtonienne et dans laquelle la contrainte est liée directement au taux de déformation. Le système est décrit en [figure 14](#) et la relation suivante relie les différentes grandeurs $\sigma = \eta \dot{\varepsilon}$ [17]



[Figure 14](#): Amortisseur newtonien

Dans le cas du régime à contrainte imposée, appelé encore fluage, les résultats suivants sont obtenus ([Fig.15](#)), pour des matériaux élastique, Newtonien, et viscoélastique.

Admettons que le raisonnement soit appliqué à un matériau soumis à une charge.

- Dans le cas du matériau élastique, la déformation suit la contrainte imposée σ_0 , et la déformation sur le plateau vaut $\varepsilon_0 = \sigma_0/E$, si E est le module élastique le matériau revient à son état initial dès que la contrainte est arrêtée.
- Dans le second cas (fluide visqueux), la contrainte appliquée impose un taux de déformation constant $\dot{\varepsilon} = \sigma/\eta$, η est la viscosité du matériau. Il en résulte une déformation résiduelle qui subsiste après application de la contrainte : $\varepsilon_r = \dot{\varepsilon}_0 (t_1 - t_0)$
- Enfin dans le cas d'un matériau viscoélastique le comportement est mixte. Un saut aux temps courts après l'application de la contrainte est à noter au démarrage. Ensuite un régime permanent est obtenu après le transitoire. A la relaxation, le même saut à l'envers est observé (temps courts) puis une phase de relaxation de la déformation suit. Ceci donne lieu à la présence d'une déformation résiduelle ε_r . On définit la fonction fluage $f(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$. ([figure 15](#)).

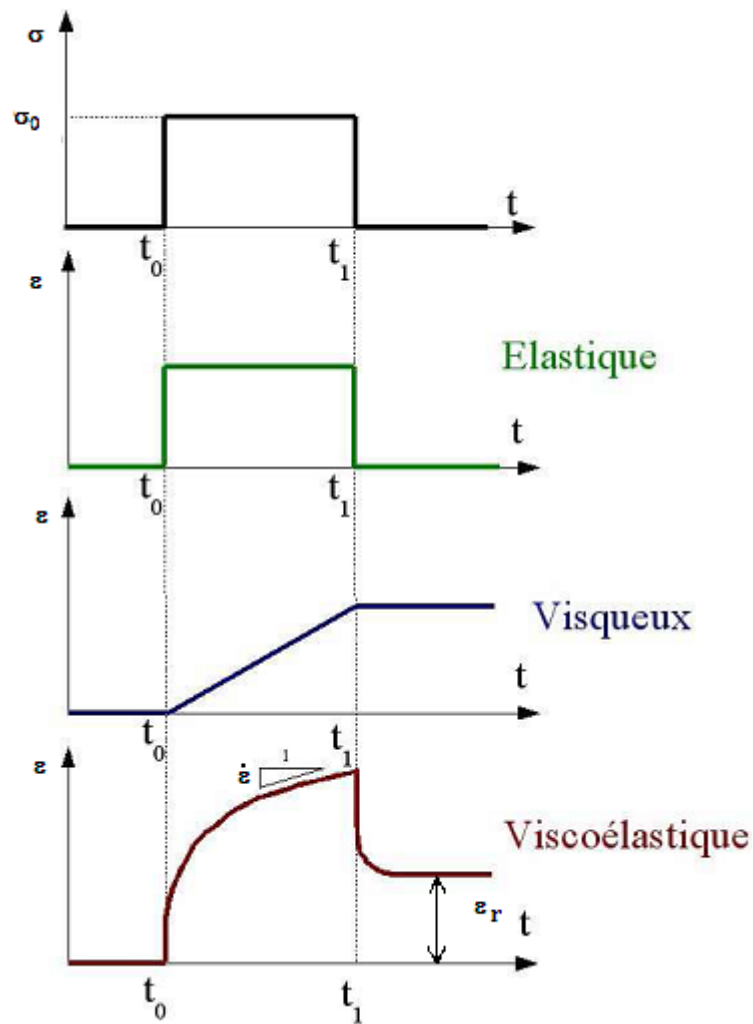


Figure 15: Essai de fluage (contrainte imposée) suivi de relaxation.

La viscoélasticité est la réaction à la contrainte d'une matière se comportant comme si elle était composée d'un solide élastique et d'un fluide visqueux où l'écoulement serait dépendant de certains paramètres.

Les paramètres influençant l'écoulement sont, entre autres, la température, la charge, le gradient d'application de la charge. Les modèles combinés les plus connus sont ceux de :

- **Maxwell**, représente le comportement d'un matériau viscoélastique solide, possédant à la fois un comportement élastique et visqueux en réponse à une déformation ou à une mise en charge.

- **Kelvin-Voigt**, représente le comportement d'un matériau viscoélastique liquide ne possédant pas d'élasticité instantanée. Sous contrainte le matériau se déforme progressivement. Après arrêt de la contrainte le matériau retrouve sa dimension initiale.

III-3-1-1. Modèle de Maxwell.

Dans le modèle de maxwell (Figure 16) les éléments sont en série, [16]

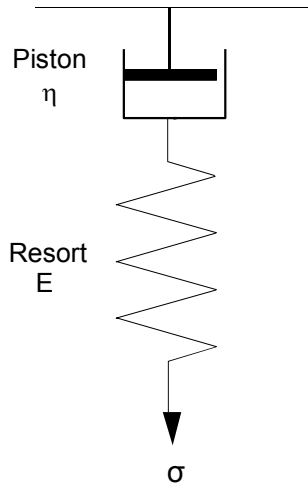


Figure 16: modèle de maxwell

les contraintes sont égales dans les éléments successifs.

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad (1)$$

La déformation totale est la somme des déformations élémentaires :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (2)$$

L'équation de ressort :

$$\sigma_1 = E.\varepsilon_1 \quad (3)$$

L'équation d'amortisseur :

$$\sigma_2 = \eta.\dot{\varepsilon}_2 \quad (4)$$

à partir de l'équation (1)

$$\sigma = E.\varepsilon_1 = \eta.\dot{\varepsilon}_2$$

à partir de l'équation (2)

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta}$$

la relation différentielle contrainte déformation est :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (5)$$

Sollicitation de relaxation : on applique une déformation ε_0 à $t = t_0$,

ε_0 est constante entre les temps t_0 et t_1 :

à $t = t_0$ la contrainte mesurée est

$$\sigma(t_0) = \sigma_0 = E \cdot \varepsilon_0$$

La vitesse de déformation est nulle (la déformation est constante) $\dot{\varepsilon} = 0$

La relation différentielle

$$\frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

devient de solution

$$\sigma(t) = A \cdot e^{-\frac{E}{\eta} t}$$

A $t = t_0$, $\sigma(t_0) = E \cdot \varepsilon_0 = A \cdot e^{-\frac{E}{\eta}(t-t_0)}$ d'où la valeur de la constante $A = E \cdot \varepsilon_0$

La réponse en relaxation du modèle de Maxwell est

$$\sigma(t - t_0) = E \varepsilon_0 \cdot e^{-\frac{E}{\eta}(t-t_0)} \quad (6)$$

Seul le ressort peut répondre instantanément et la contrainte atteint alors $E \varepsilon_0$ (Hooke) ensuite le ressort commence à se contracter, mais ce retour à l'équilibre est freiné par l'amortisseur.

Plus le ressort se contracte Plus la force de rappel diminue et la vitesse de déformation du ressort chute rapidement (fig.17).

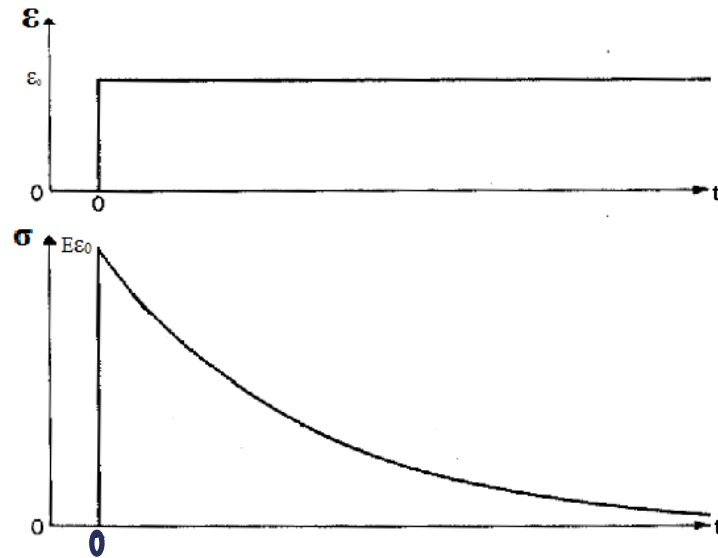


Figure 17 : Essai de relaxation de contrainte du modèle de Maxwell

Modèle de maxwell généralisé

- Equation de comportement

Considérons un groupe d'éléments de maxwell en parallèle $(E_N; \eta_N)$ avec (n) nombre d'éléments soumis à une expérience de relaxation de contrainte. La contrainte dans chaque élément est caractérisée par un ressort E_i constant et une viscosité η_i (figure 18).

Chaque temps de relaxation τ_i étant associé à une rigidité spectrale E_i , la déformation est la même dans chacune des branches et les contraintes s'additionnent.

On peut alors écrire:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots + \sigma_N \quad (7)$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \dots = \varepsilon_N \quad (8)$$

$$\sigma(t) = E_1 \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + E_2 \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + E_3 \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + \dots + E_N \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau_N}}$$

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = E_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + E_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + E_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} + \dots + E_N e^{-\frac{t}{\tau_N}}$$

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = R(t) = \sum_1^N E_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (9)$$

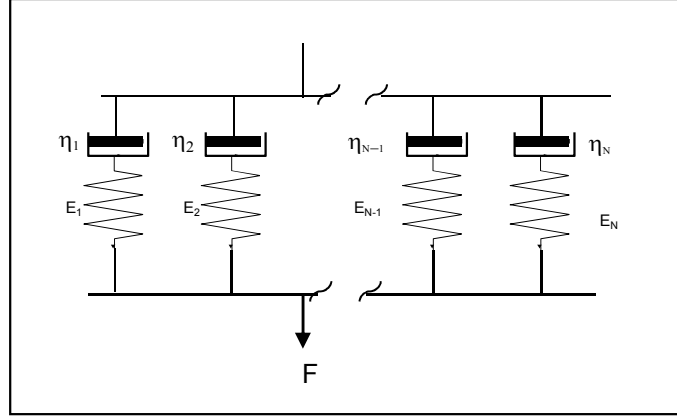


Figure 18 : Modèle de maxwell généralisé

- Le spectre des temps de relaxation

L'équation (9) se réfère à un nombre discret d'éléments ayant chacun une valeur de module E_i correspondant à un temps de relaxation τ_i qui représente un "spectre de relaxation discret" [18] .

Si on augmente le nombre n d'éléments de Maxwell vers l'infini, le spectre discret évolue vers une courbe continue, le module devient alors une fonction continue des temps de relaxation ; il est souvent commode de remplacer l'addition dans l'équation par une intégration. La fonction de relaxation d'un tel modèle peut s'écrire comme suit :

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = R(t) = \int_0^{\infty} E_D(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (10)$$

Les divers E_i , sont remplacé par une fonction continue, $E_D(\tau)$, des temps de relaxation où cette fonction s'appelle une distribution des temps de relaxation.

La valeur de τ est variable et fonction du temps. L'interprétation physique peut se faire comme suit: $E(\tau) d\tau$ est une fraction de tout le module de relaxation qui a des temps de relaxation entre τ et $\tau+d\tau$. En plus de la distribution $E(\tau)$, on rencontre souvent $H(\tau)$, qui est défini comme

$$H(\tau) = \tau E(\tau) \quad (11)$$

L'équation (3) devient

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = E(t) = \int_0^{\ln(\tau)=+\infty} \frac{H(\tau)}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau \quad (12)$$

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = E(t) = \int_{n(\tau)=-\infty}^{\ln(\tau)=+\infty} H(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau \quad (13)$$

La fonction de relaxation réduite représente le comportement du matériau en fonction du temps et peut s'exprimer par l'intermédiaire d'un spectre de temps de relaxation noté $H(\tau)$.

III-3-1-2. Modèle de Kelvin-Voigt

Ce modèle se compose d'un ressort de module E , en parallèle à un amortisseur de viscosité η [18] (figure 19). Si une contrainte constante (σ) est appliquée à $t = 0$ il n'y a pas d'allongement instantané du ressort, car il est retardé par l'amortisseur. La contrainte est partagée entre les deux composants, la déformation se produit alors à différentes vitesses jusqu'à un temps dépendant de la viscosité de l'amortisseur et où le ressort atteint la limite maximum d'allongement. Quand la contrainte est supprimée le processus inverse se produit: il n'y a pas de rétraction instantanée, mais la longueur initiale du système avant étirement peut éventuellement être recouverte. Le modèle représente les composants dépendants du temps de fluage comme première approximation.

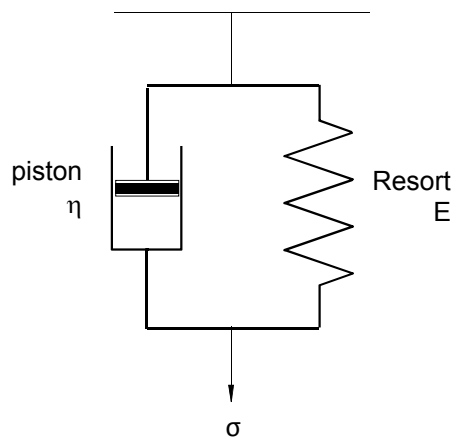


Figure 19 : Modèle de Kelvin-Voigt

Eléments en parallèle :

En relaxation:

Le modèle de Kelvin ne permet pas de décrire la relaxation de contrainte puisqu'à déformation constante l'amortisseur ne peut pas se relaxer. En terme mathématique $d\varepsilon/dt=0$, aussi $\sigma = E \varepsilon$.

En fluage :

La déformation est la même dans chacune des branches.

Les contraintes s'additionnent

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad \text{et} \quad \varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$$

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon}$$

La réponse à une sollicitation de fluage est la solution de l'équation différentielle ,

$$\sigma_0 = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon}$$

soit

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - e^{-\frac{E(t-t_0)}{\eta}} \right) \quad (14)$$

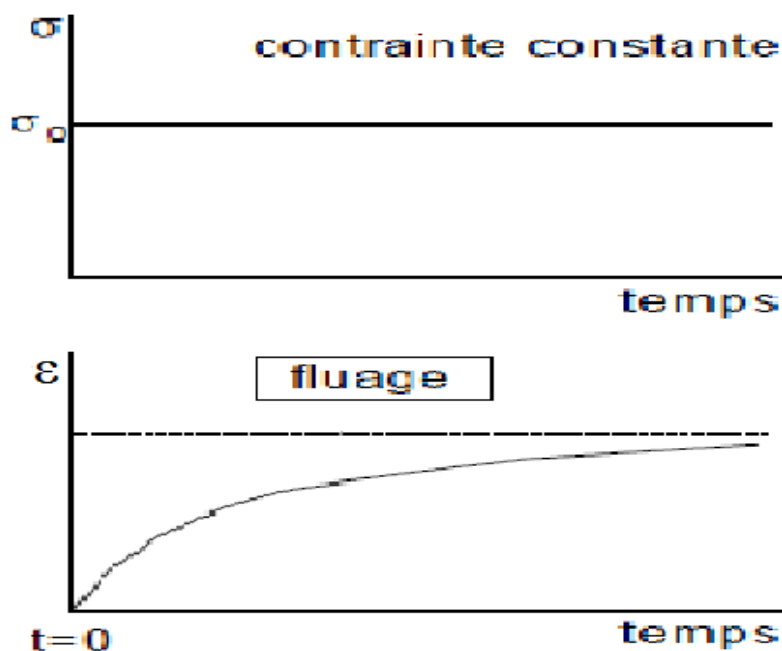


Figure 20 : Essai de fluage modèle de Kelvin-Voigt

III-3-1-3. Modèle de Burger :

Le modèle de Burger est constitué d'un modèle de Maxwell en série avec un modèle de Kelvin-Voigt [19] (figure 21) .

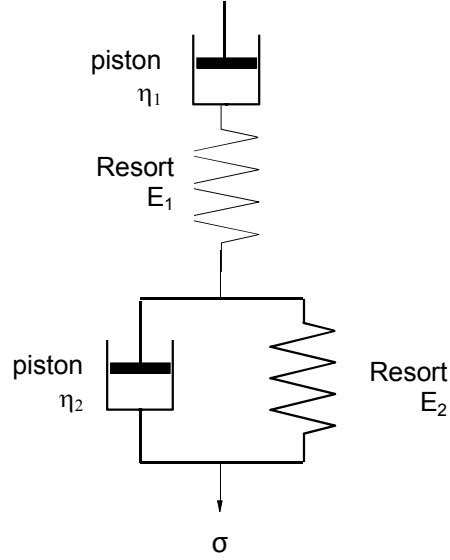


Figure 21 : Modèle de Burger

Lorsqu'on applique une contrainte constante à l'ensemble, la contrainte dans chaque modèle élémentaire est identique, et la déformation totale est la somme des déformations élémentaires.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1} \quad (15)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{\eta_1} t \quad (16)$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - e^{\frac{-E_2(t-t_0)}{\eta_2}} \right) \quad (17)$$

Ce modèle a évidemment un comportement plus complexe lorsqu'une charge lui est appliquée et la déformation résultante combinera une réponse élastique instantanée, suivie d'une réponse retardée, avec un phénomène de fluage.

Lorsqu'on annule la charge, on observe un recouvrement instantané, suivi d'une relaxation

incomplète, laissant une déformation résiduelle.

A partir de l'équation différentielle du modèle, on établit facilement que dans le cas d'une déformation sous charge constant le terme constant en facteur de l'exponentielle est obtenu en remarquant que la déformation instantanée est nulle lorsque la contrainte extérieure est appliquée $\varepsilon(t_0)=0$.

La réponse du modèle de Burger à une sollicitation de fluage est alors :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{\frac{-E_2(t-t_0)}{\eta_2}} \right) + \frac{t-t_0}{\eta_1} \right) \quad (18)$$

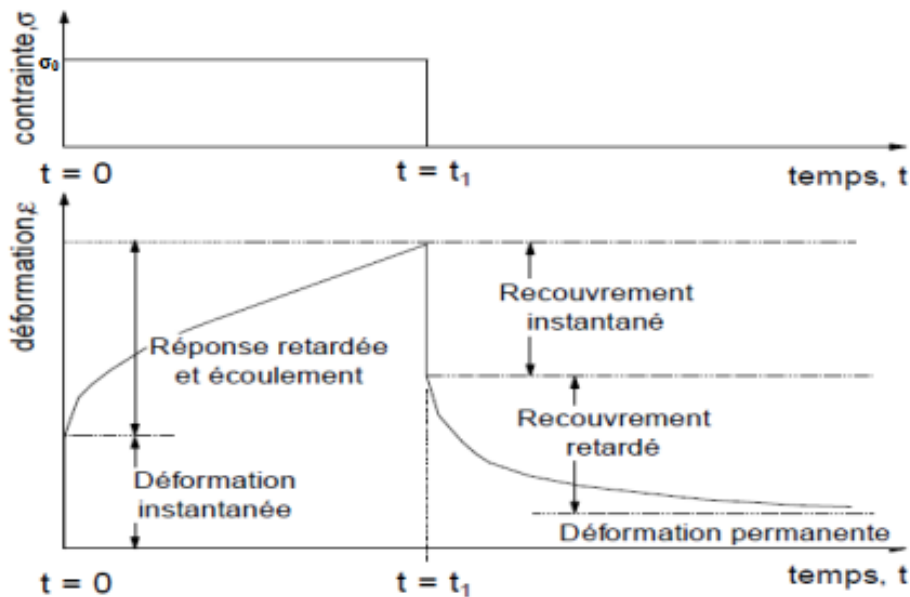


Figure 22 : Courbe de relaxation de modèle de Burger

L'étude paramétrée des équations ci-dessus montre bien que le comportement du modèle de Burger correspond, au moins qualitativement, à la réponse typique d'un matériau polymère soumis à un chargement au temps t_0 , maintenu constant jusqu'à un temps t_1 , puis déchargé. Au bout d'un temps suffisant, le matériau aura recouvré la déformation correspondant à la réponse élastique (instantanée et retardée) mais gardera une déformation permanente correspondant à sa réponse d'écoulement (figure 22).

Le calcul montre par ailleurs que le modèle de Burger est équivalent à deux modèles maxwelliens, montés en parallèle, et on établit aisément que l'élasticité instantanée et l'écoulement par une viscosité

III-3-1-4. Modèle de Zener

Des modèles précédents nous avons pu voir que le modèle de maxwell est pratique pour la description de la relaxation de contrainte alors que modèle de Kelvin lui est plus adapté à la description des phénomènes de fluage.

Un autre modèle semble cependant décrire les deux modes de sollicitations à la fois. En effet, un ressort de module E_1 monté parallèlement à un modèle de maxwell donne un système très utile est proche du comportement réel des polymères et il est connu sous le nom de modèle de Zener (figure 23). Il est également appelé modèle standard linéaire [20]. Si une contrainte σ constante est appliquée au système à $t = 0$, le ressort de module d'Young E_1 fournit un équilibre qui réduit la tendance de l'élément de maxwell qui subit un écoulement visqueux de relaxer totalement le système.

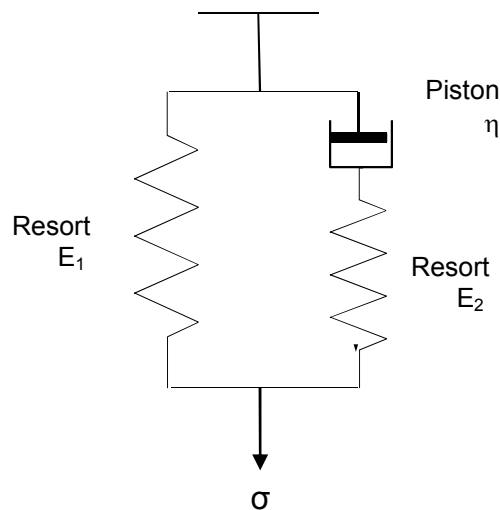


Figure 23 : Modèle de Zener

La déformation est la même dans chacune des branches et les contraintes s'additionnent

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad \text{et} \quad \sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

La déformation du ressort (1)

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E_1} \quad (19)$$

L'équation de model maxwell est

$$\dot{\varepsilon}_2 = \frac{\dot{\sigma}_2}{E_2} + \frac{\sigma_2}{\eta} \quad (20)$$

Du fait de la structure de ce modèle, il est possible d'exprimer la contrainte σ en fonction de la déformation ε :

$$\eta \frac{d\sigma}{dt} + E_2\sigma = \eta(E_1 + E_2) \frac{d\varepsilon}{dt} + E_1E_2\varepsilon \quad (21)$$

Pour la relaxation : la déformation est constant $\varepsilon = \varepsilon_0$ l'équation (21) devient

$$\eta \frac{d\sigma}{dt} + E_2\sigma = E_1E_2\varepsilon \quad (22)$$

Cette équation différentiel de solution

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0}{E_1 + E_2} \left[E_1 + E_2 e^{-\frac{E_2 t}{\eta}} \right] \quad (23)$$

Avec le temps de relaxation $\tau = \eta / E_2$

à $t=0$

$$\sigma(0) = \sigma_0$$

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2$$

A partir d'equation (19)

$$\sigma_1 = \varepsilon_0 E_1$$

A partir du model maxwell à ($t=0$) le ressort peut répondre instantanément et la contrainte atteint alors $E\varepsilon_0$

$$\sigma_2 = \varepsilon_0 E_2$$

Donc

$$\sigma(0) = \sigma_0 = (E_1 + E_2)\varepsilon_0$$

a $t = \infty$

$$\sigma(\infty) = \frac{\sigma_0 E_1}{E_1 + E_2} \quad (24)$$

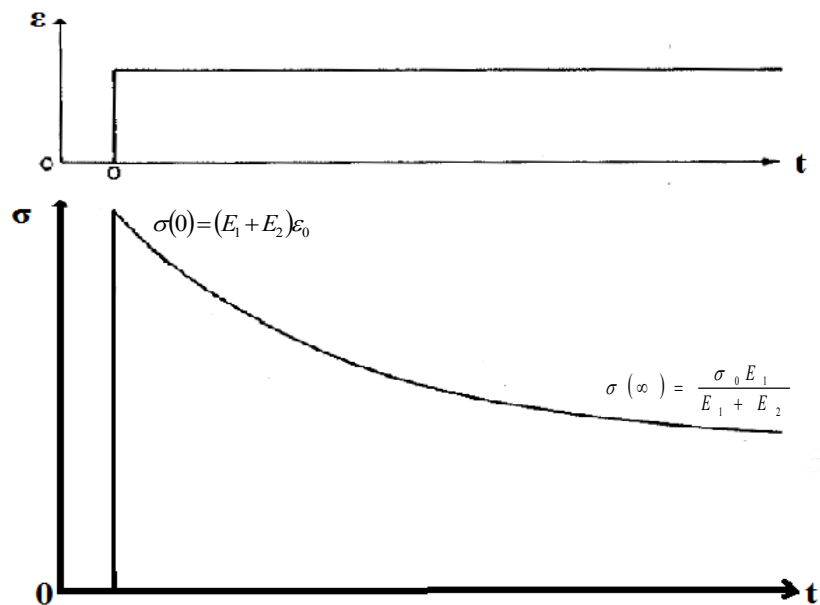


Figure 24 : Courbe de relaxation de modèle Zener

I. Technique expérimental et expérimentation :

Ce chapitre décrit la manière dont les mesures expérimentales ont été réalisées. Les éprouvettes sont découpées dans un film de Polyéthylène. La matière première utilisée pour la fabrication des films et le PEbd B24/2 fournit par l'ENIP de Skikda. La mise en forme des films a été réalisée à l'ENPC de Sétif.

I.1 Echantillonnage :

Pour la recherche du caractère d'anisotropie les éprouvettes sont découpées dans un cadran compris entre -15° et 105° avec une incrémentation de 15° , ce qui nous donne neuf points de mesures. L'angle 0° est choisi de façon à correspondre au sens L (sens du tirage du film), l'angle 90° correspondant au sens du gonflage ou sens T' (sens transversal). Les échantillons sont de forme rectangulaire (180×10 mm), l'épaisseur est de l'ordre de 0,18 mm (figure 25).

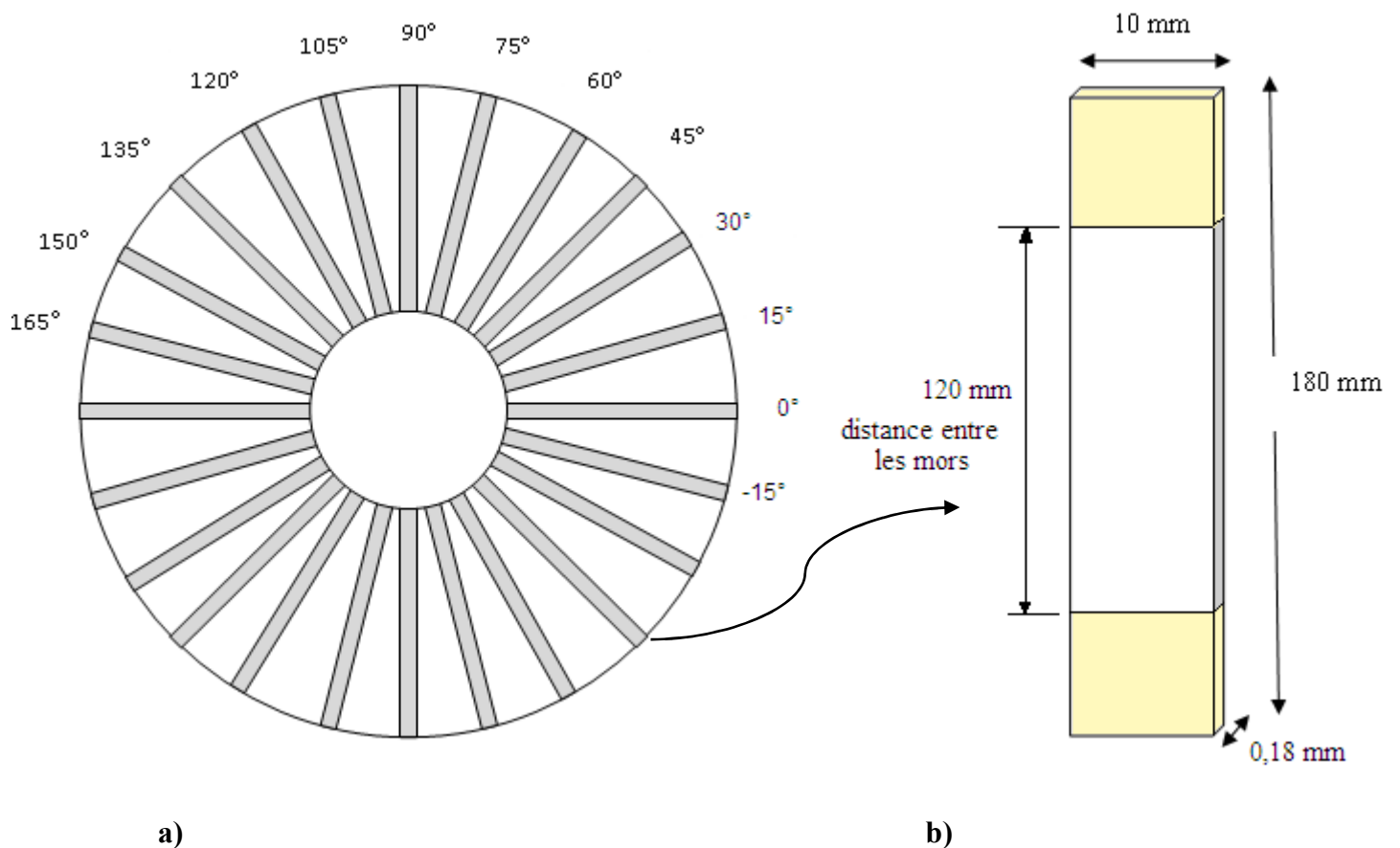


Figure 25 : a) Eprouvettes découpées dans le plan d'un film de PEBD, b) dimensions d'une éprouvette.

I.2 Moyens expérimentaux :

Les essais de traction ont été effectués sur une machine de traction INSTRON 4464 piloté automatiquement la cellule de force utilisé est de 10 kN.

La distance entre les mors est de 120 mm et la température des essais se situe à 21°C. L'hygrométrie relative est de l'ordre de 2,6 % durant toute la campagne de mesure.

Le taux de déformation pour la détermination du module d'Young est de l'ordre de $(3. 10^{-4} \text{ s}^{-1})$.

Pour chaque orientation le module d'Young tangent à été mesuré sur la courbe de traction à 1% de déformation.

L'étude de la relaxation de contrainte de nos films nous permet de remonter aux valeurs de la viscosité par la mesure du temps de relaxation pour chaque direction.

L'éprouvette est soumise à une contrainte nominale (F/A avec $F=5\text{N}$), qui décroît progressivement avec le temps et de manière exponentielle (fig.2). Le modèle analogique de Maxwell semble tout à fait adapté au comportement du PE.

II- Temps de relaxation :

La relation ci-dessous montre qu'un matériau maxwellien a sa contrainte qui diminue exponentiellement avec le temps.

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(E/\eta)t} \quad (25)$$

La vitesse de décroissance de la contrainte s'exprime au moyen de la dérivée de $\sigma(t)$ à l'instant $t=0$. De l'équation (25) découle :

$$d\sigma/dt = -\sigma_0 E/\eta e^{-(E/\eta)t} \quad (26)$$

$\sigma(t)$ admet une limite finie σ_0 lorsque t tend vers 0, alors il existe une tangente à la courbe $\sigma(t) = \sigma_0$. La fonction est alors dérivable et la pente de la tangente est la valeur de la dérivée. L'équation de cette vitesse à donc pour expression générale $y = ax + b$ avec a pente de la tangente. Dans notre cas l'équation devient :

$$\sigma(t) = \sigma'(0) t + \sigma_0 \quad (27)$$

La valeur de la dérivée à l'origine de l'équation (26) permet de trouver l'expression de $\sigma'(0) = -\sigma_0 E/\eta$. En introduisant cette expression dans l'équation (27) on en déduit que l'équation de la vitesse de décroissance de la contrainte est donnée par :

$$\sigma(t) = -\sigma_0 E/\eta t + \sigma_0 \quad (28)$$

Cette vitesse s'annule donc lorsque $t = \eta/E$, ce temps correspond au temps de relaxation τ . Ce qui représente l'abscisse à l'origine de la droite d'équation (28) (figure 26).

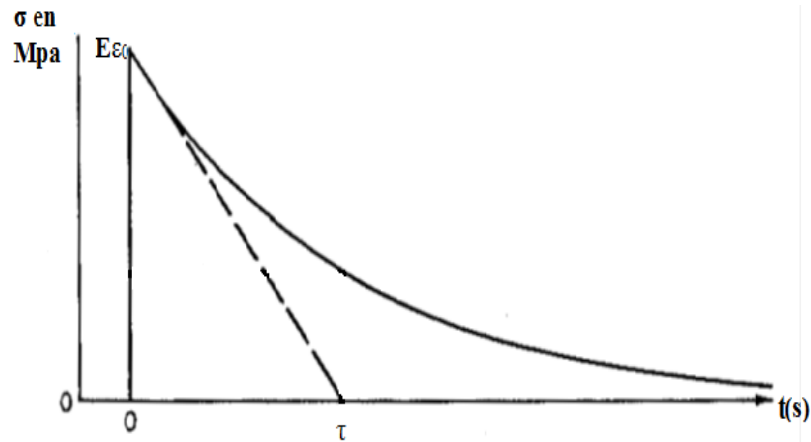


Figure 26 : courbe de relaxation de contrainte d'un polymère maxwellien

Dans le cas de notre matériau nous trouvons que la contrainte pour des temps élevés n'est pas asymptotique avec l'axe des abscisses (figure 27). Elle l'est par contre pour une droite fictive ayant pour ordonnée la valeur de contrainte atteinte à un temps relativement long de recouvrance. Cette contrainte est identifiée comme étant la contrainte interne σ_i du matériau.

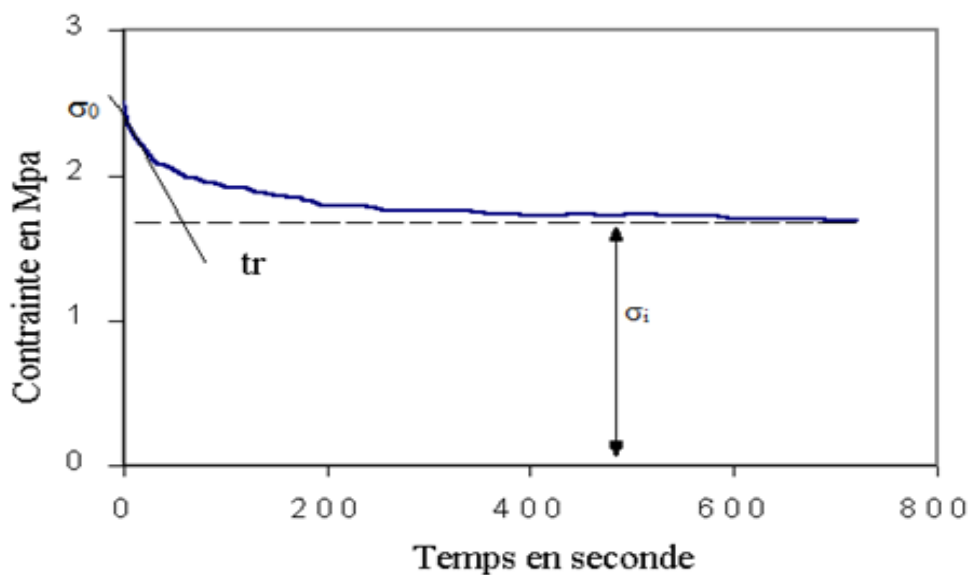


Figure 27 : Courbe de relaxation expérimentale du PEbd B24/2

L'équation de la courbe de décroissance s'écrit en compt de σ_i

$$\sigma(t) = A e^{-(E/\eta)t} + \sigma_i \quad (29)$$

$$\text{à } t = 0, \sigma(t) = \sigma_0 \implies \sigma(0) = A + \sigma_i \quad \text{donc} \quad \sigma_0 = A + \sigma_i$$

l'équation (29) s'écrit

$$\sigma(t) = (\sigma_0 - \sigma_i) e^{-(E/\eta)t} + \sigma_i$$

est appliqué

$$(\sigma(t) - \sigma_i) / (\sigma_0 - \sigma_i) = e^{-(E/\eta)t} \quad (30)$$

On peut écrire la relation (30) sous forme

$$\sigma^*(t) = \sigma_0^* e^{-(E/\eta)t} \quad (31)$$

$$\text{Où temps de relaxation } \tau = \eta / E : \quad \frac{\sigma^*(t)}{\sigma_0^*} = e^{-t/\tau}$$

Pour $t = \tau$

$$\sigma^*(\tau) = \sigma_0^* e^{-\tau/\tau}$$

$$\sigma^*(\tau) = \sigma_0^* e^{-1}$$

$$\sigma^*(\tau) = \sigma_0^* / e$$

Graphiquement on en déduit le temps de relaxation $\tau = \eta / E$ au bout duquel la contrainte initiale σ_0^* est ramenée à la valeur $\frac{\sigma_0^*}{e}$ (figure 28). C'est également le temps où la fonction contrainte passe par un point d'inflexion. Ce qui d'un point de vue microscopique correspond au temps nécessaire à la relaxation des chaînes moléculaires [21]

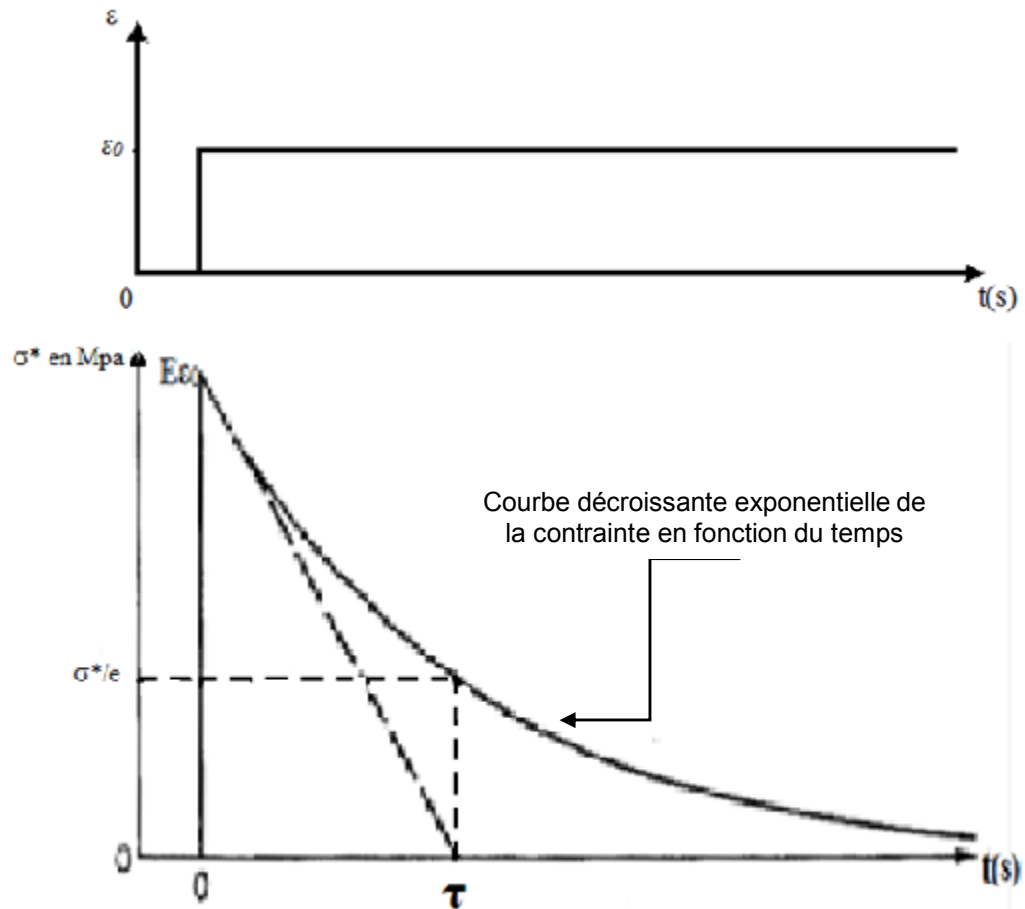


Figure 28 : Détermination graphique du temps de relaxation τ

La simulation mathématique du comportement à la relaxation du matériau nécessite l'utilisation de modèles rhéologiques. Aussi pour pouvoir établir si le modèle reproduit fidèlement le comportement réel du matériau il est nécessaire de calculer le coefficient de corrélation (r) qui existe entre la courbe expérimentale et celle obtenue par le modèle analogique choisi. Plus le coefficient de détermination (r^2) est élevé et est proche de un (1) plus la corrélation entre les deux courbes est excellente. Donc, le modèle reproduit fidèlement le comportement réel du matériau.

III .Coefficient de corrélation et coefficient de détermination :

III-1. Coefficient de corrélation linéaire :

Le coefficient de corrélation linéaire, noté r est un nombre sans dimension qui mesure l'intensité de la liaison linéaire entre deux variables (X, Y) observées dans un échantillon de taille n .

Le coefficient corrélation (r) désigné parfois sous le nom de coefficient de corrélation de moment de produit de Pearson, à l'honneur de son réalisateur Karl Pearson, se calcule de la manière suivante:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (32)$$

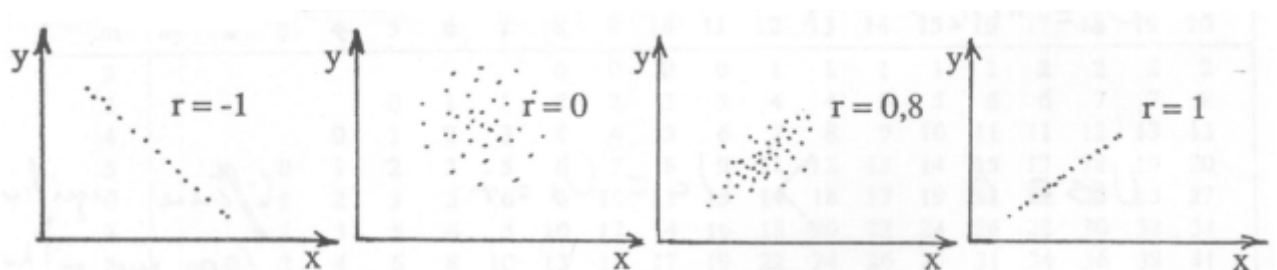
Remarque : En raison de sa symétrie, r mesure aussi bien l'intensité de la liaison linéaire entre X et Y qu'entre Y et X .

III-1-1. Propriétés du coefficient de corrélation linéaire :

Le coefficient de corrélation a toujours sa valeur comprise entre 1 et -1 ; $(-1 \leq r \leq 1)$.

Une corrélation parfaite, correspondrait au cas où $|r| = 1$, cette situation est peu courante en pratique, mais sert de point de comparaison. Plus $|r|$ est proche de 1, plus les variables x et y sont étroitement liées.

-Si x et y sont indépendants, on aura alors $r = 0$. Mais la réciproque n'est pas nécessairement vraie. Si $r = 0$, on peut affirmer qu'il n'existe pas de liaison linéaire entre x et y . Mais il peut exister une liaison d'un autre type. Dans la [figure 29](#) nous reportons quelque exemple de corrélation pouvant exister entre deux variables X et Y .



[Figure 29](#) : diagrammes de différents cas de coefficient de corrélation linéaire (r)

III-2. Coefficient de détermination :

Le coefficient de détermination, r^2 , est le carré du coefficient de corrélation. Il est utile parce qu'il donne la proportion du désaccord (fluctuation) d'une variable qui est prévisible d'une autre variable.

C'est une mesure qui nous permet de déterminer à quel point la fluctuation entre certaines grandeurs peut être prise en compte dans la fabrication et/ou la prévision d'un modèle (graphique) reproduisant la réalité. En quelque sorte il mesure l'adéquation entre le modèle et les données observées.

III-2-1. Propriétés du coefficient de détermination :

- Le coefficient de détermination mesure la qualité de l'ajustement des estimations de l'équation de régression. Il est utilisé à la fois en régression simple et en régression multiple. Il permet d'avoir une idée globale de l'ajustement du modèle. Il s'interprète comme la part de la variance de la variable Y expliquée par la régression. Il varie entre 0 et 1 et s'exprime souvent en pourcentage.
- Le coefficient de détermination est une mesure du pourcentage d'explication de la variation totale par le modèle utilisé.
- Le coefficient de détermination est tel que $0 < r^2 < 1$, et dénote la force de l'association linéaire entre x et y.
- Le coefficient de détermination permet de déterminer dans quelle mesure la variabilité d'une variable donnée dépend de sa relation avec une autre variable donnée. Pour calculer le coefficient, on élève au carré la valeur de la corrélation linéaire, r. Dans un modèle linéaire par exemple, une corrélation de 0,922 ($r = 0,922$) signifierait que r^2 , le coefficient de détermination, équivaudrait à 0,850. En conséquence, il serait possible de prédire 85 % de la variabilité des valeurs Y en se fondant sur la relation avec les valeurs X. Le coefficient de détermination représente le pourcentage des données qui sont les plus étroites à la ligne du meilleur ajustement. L'autre 15% de toute la variation dans Y reste donc non expliqué.
- Le coefficient de détermination permet d'évaluer à quel point la courbe de régression représente aux mieux les données expérimentales. Si la courbe de régression passe exactement par chaque point la dispersion entre les valeurs est minimum et la courbe suffit à expliquer la variation des valeurs. Plus les points expérimentaux sont loin de la courbe de régression moins elle est capable d'expliquer la variation des grandeurs.

I. Résultats et discussions :

Dans ce chapitre nous présentons les résultats relatifs aux mesures de relaxations de contraintes d'éprouvettes de films en PEbd découpées dans toutes les directions du plan du film. Des courbes de relaxation obtenues, il nous a été possible de déduire un certains nombres d'information nous renseignant sur les propriétés viscoélastique du matériau et de son caractère anisotropique.

I-1. Contraintes et vitesses de relaxation :

Les courbes de relaxations du film de polyéthylène mesuré dans quelques directions du plan ($-15^\circ, 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$) sont représentées en [figure 30](#). Les courbes font apparaitre que la vitesse de décroissance de la contrainte ainsi que sa valeur sont sensible à la direction du plan du film.

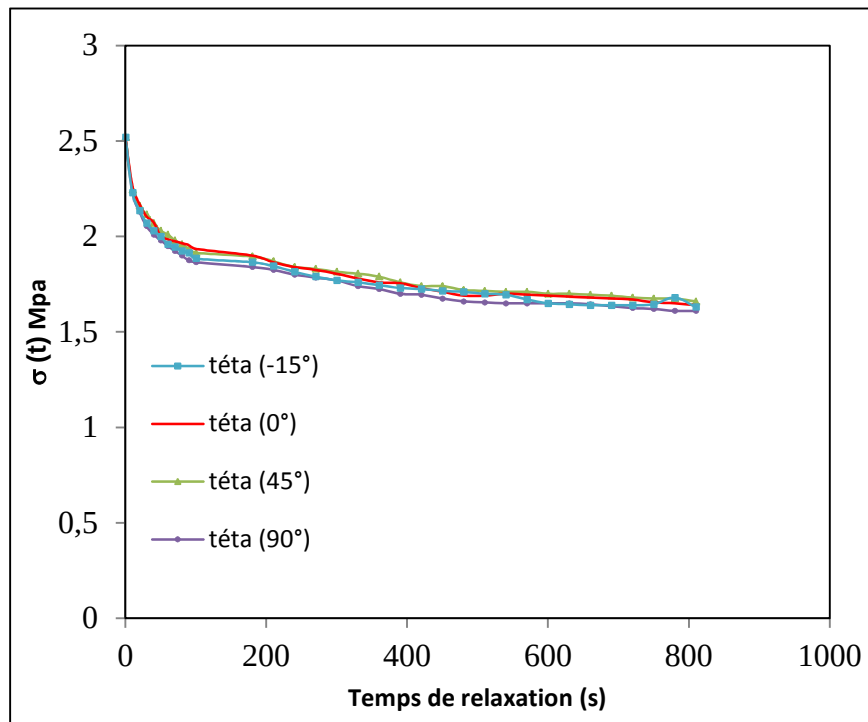


Figure 30: Courbes expérimentales de relaxations du polyéthylène pour différentes direction ($-15, 0, 45, 90^\circ$)

D'une manière générale pour toutes les courbes la décroissance de la contrainte est rapide au début puis devient plus progressive avec le temps. La relaxation du matériau semble suivre l'évolution d'une courbe ayant pour équation $[\sigma(t) = e^{-t}]$. Aussi, d'un point de vue de la littérature

le modèle analogique se rapprochant le plus de ce type de comportement est le modèle de Maxwell [14]. En effet la relation de Maxwell s'écrit de la manière suivante :

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(E/\eta)t} \quad (33)$$

Pour que notre matériau ait un comportement maxwellien la courbe devrait être normalement asymptotique à l'axe du temps. Ce qui n'est pas vrai dans notre cas. Cependant si nous considérons la valeur de $\sigma(t)$ quand t tend vers l'infini nous trouvant que σ tend vers σ_i que nous appelons contrainte interne ou résiduelle. La courbe de relaxation lui est quasiment asymptotique de ce fait nous pouvons réécrire la relation (1) de façon à ce que la courbe devienne asymptotique à l'axe des temps en soustrayant la valeur (σ_i) à $\sigma(t)$. L'équation de comportement du matériau peut maintenant s'écrire de la manière indiquée ci-dessous :

$$(\sigma(t) - \sigma_i)/(\sigma_0 - \sigma_i) = e^{-(E/\eta)t}$$

$$\sigma^*(t) = \sigma^*_0 e^{-(E/\eta)t}$$

et ce afin de nous affranchir de la contrainte résiduelle et de rendre notre courbe asymptotique à l'axe des temps (voir, Chap. II § II eq. 30 et 31).

Si, nous retraçons les courbes de relaxations de contraintes pour les angles choisis en figure 30 nous obtenons les courbes asymptotiques suivantes (figure 31). Ceci confirme que notre matériau répond bien à un comportement maxwellien.

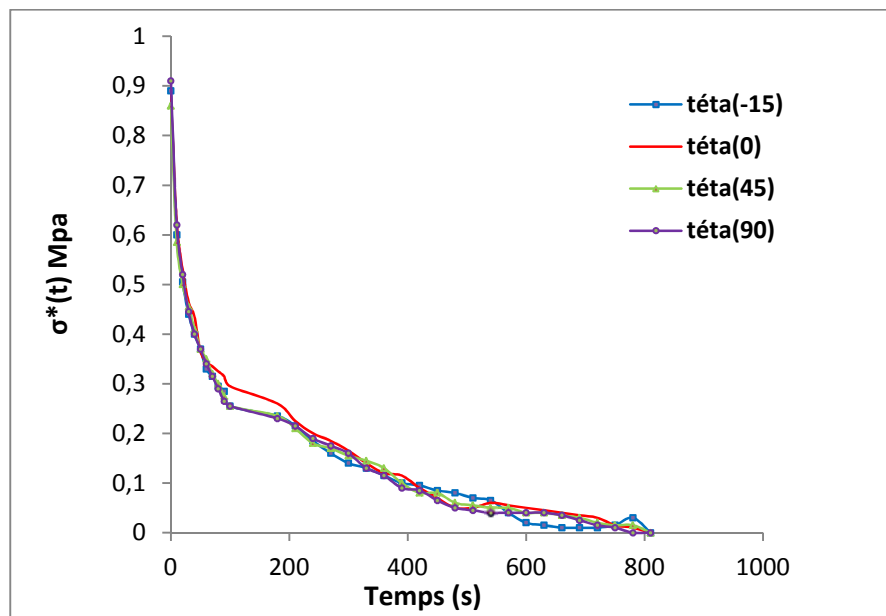


Figure 31 : Courbes asymptotiques de relaxations des contraintes modifiées du polyéthylène.

Les faisceaux de courbes obtenues par les deux modes de représentation et plus particulièrement celui de la [figure 31](#) montrent bien que la direction dans laquelle a été coupée l'éprouvette affecte le comportement du matériau à la relaxation. En fait, ces différences mettent en évidence le caractère anisotrope du film.

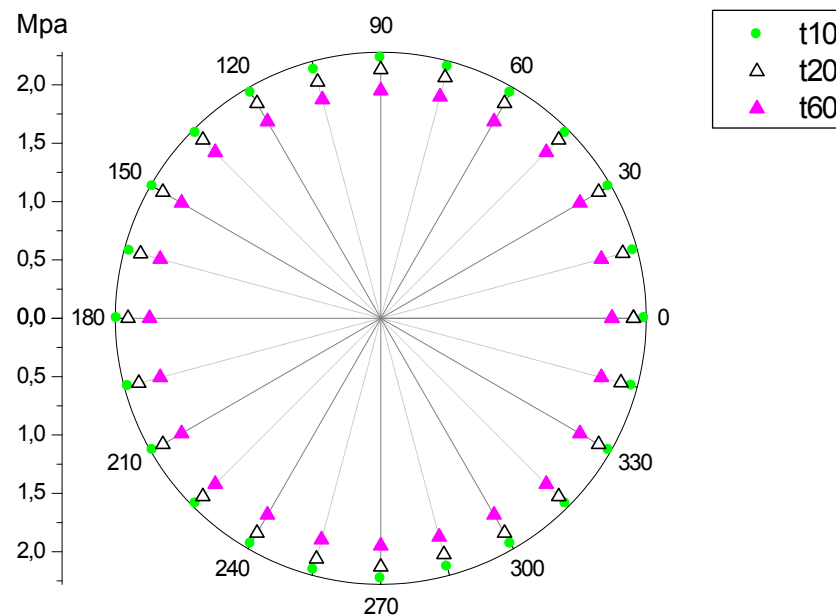


Figure 32: Polaire des contraintes expérimentales pour trois temps de la courbe de relaxations

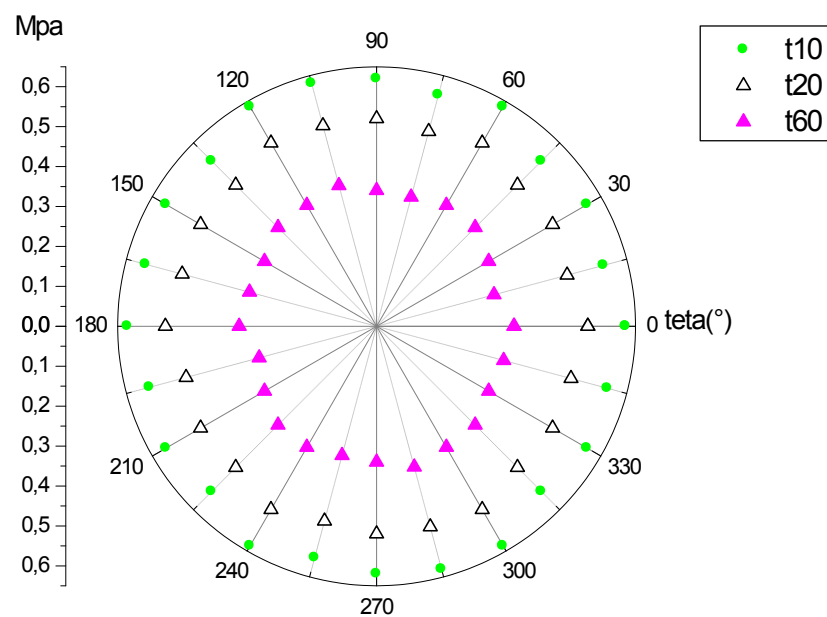


Figure 33: Polaire des contraintes modifiées pour trois temps de la courbe de relaxations

Pour mieux nous en rendre compte nous reportons dans une polaire les valeurs des contraintes expérimentales (figure 32) et modifiées (figure 33) pour trois temps distincts de relaxation (10, 20 et 60 secondes), choisi arbitrairement mais suffisamment représentatifs de leurs variations dans le temps. En effet de l'observation des courbes précédentes nous nous rendons compte que la vitesse de relaxation semble plus importante dans certaines directions du film que pour d'autre ; cela se traduit par une diminution plus prononcée de la contrainte. Aussi pour mieux le vérifier nous représentons (figure 34) la vitesse de relaxation ($d\sigma/dt$) calculée d'une part pour les courbes initiales et d'autre part pour les courbes asymptotiques. Nous remarquons dans le premier cas que la vitesse n'est pas identique et elle est sensiblement différente en fonction de la direction du plan du film. En effet dans la direction 0° la décroissance semble plus rapide durant les 50 premières seconde puis ralenti et est légèrement dépassé par les autres directions.

Dans le second cas, la vitesse de relaxation de contrainte déterminée à partir des courbes modifiées, nous remarquons que la décroissance de la vitesse est plus précoce (figure 35). La vitesse devient pratiquement proche de zéro à 200 secondes et elle est quasiment nulle juste au-delà de cette valeur. L'équation de la vitesse étant affranchie de la valeur de la contrainte interne le taux de réduction de la vitesse devient plus important. En effet dans le modèle de maxwell la contrainte interne, existante dans notre cas, n'ai naturellement pas prise en compte. Aussi, nous en déduisons que la réécriture de l'équation de relaxation modifié par la soustraction de la contrainte interne tel que nous le préconisons (équ.31) est une alternative qui permet de retrouver le comportement maxwellien.

Les courbes des vitesses (fig 34, fig 35), il apparait maintenant clairement que la vitesse est belle et bien affecté par la direction du plan du film. Ce qui nous amène dans notre démarche de vérifier cette tendance pour toutes les directions. Pour ce faire nous représentons la polaire des vitesses de relaxation pour les trois temps distincts précédemment décrits 10, 20 et 60 secondes. Nous reportons sur la figure 36 la polaire des vitesses déterminées sur les courbes de relaxation non modifiées. La distribution des vitesses est anisotropique elle présente des extrémums pour les directions principales du film (i.e. 0° et 90°). On remarque également que la direction correspondant à 105° se distingue par une valeur assez basse. Pour les temps plus long de relaxation la répartition des vitesses devient plus homogène.

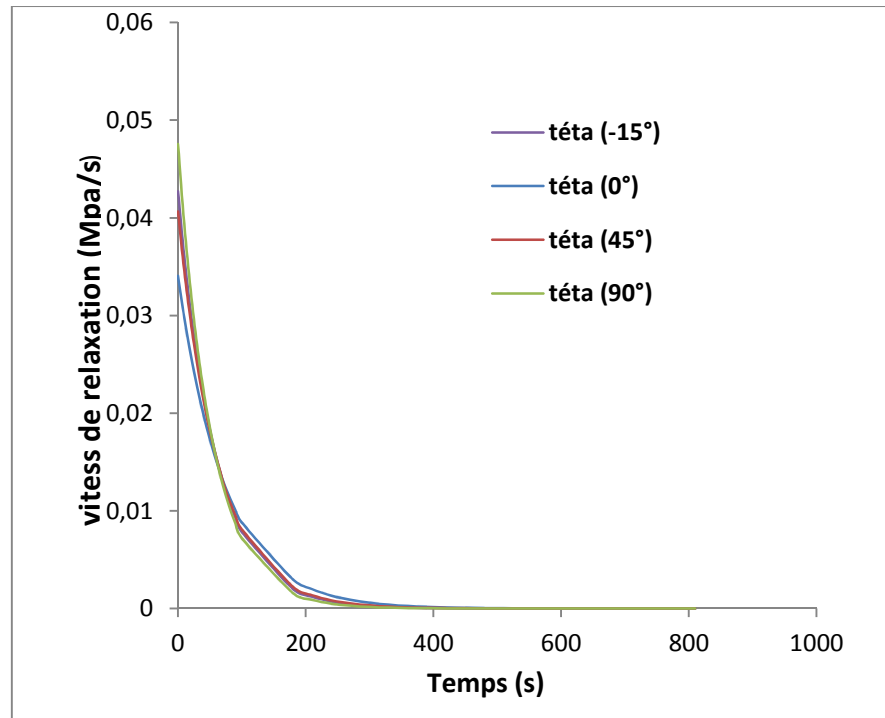


Figure 34 : Courbes des vitesses de relaxation calculer pour $\sigma(t)$.

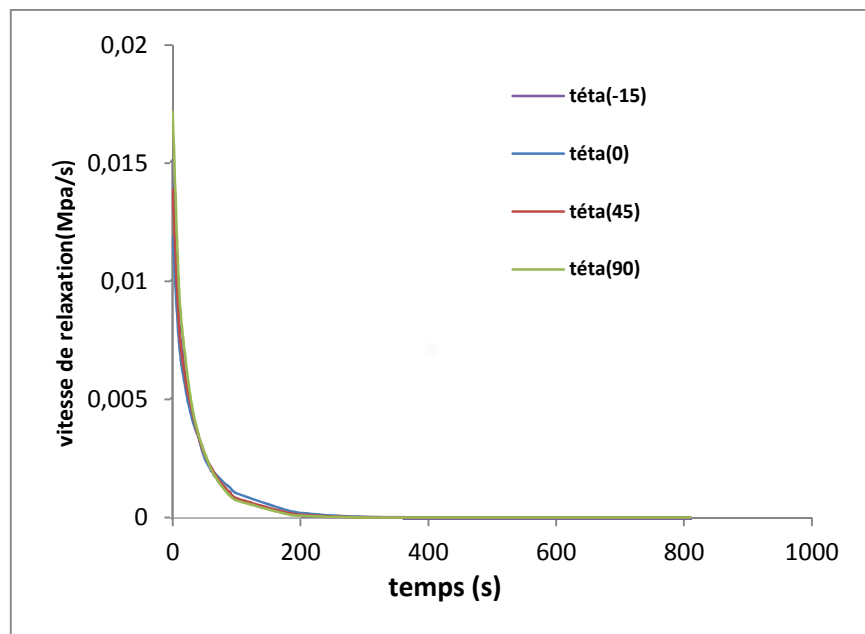


Figure 35 : Courbes des vitesses de relaxation calculer pour $\sigma^*(t)$

En effet, la répartition des vitesses à 60 secondes de relaxation montre une distribution quasiment isotropique de cette dernière. L'effet de l'orientation des molécules acquise durant la mise en forme du film n'a pas d'effet sur la vitesse de relaxation pour des durées relativement

longues. En effet nous pouvons considérer que $d\sigma/dt$ tend vers (0) quand t tend vers (∞) de ce fait nous déduisons que la vitesse de relaxation apporte une information relative à la structure moléculaire et /ou morphologique pour les premiers temps de relaxation.

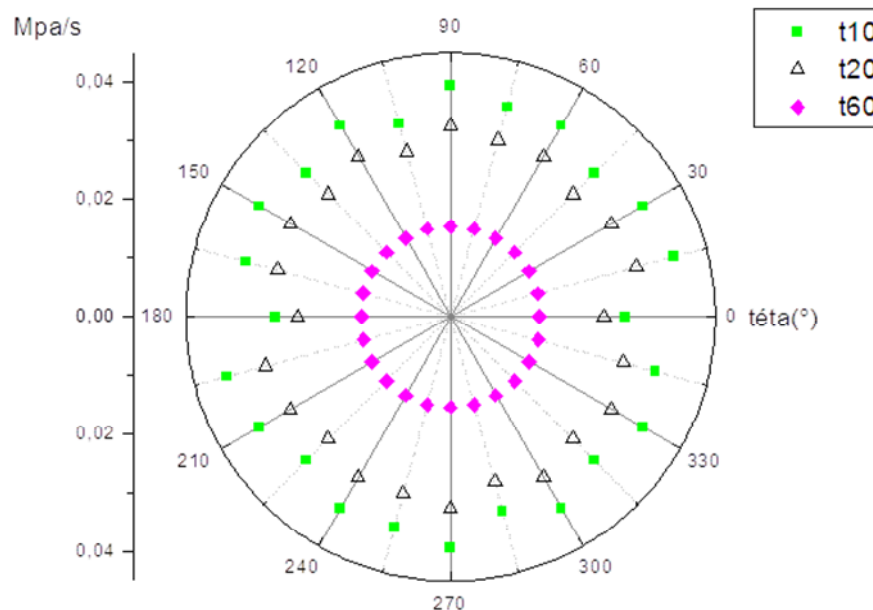


Figure 36 : Vitesse instantanée de la relaxation de contrainte pour trois temps de relaxation (10,20 et 60s) calculée avec le modèle de maxwell sur les courbes initiales.

Nous reportons sur la [figure 37](#) la polaire des vitesses de relaxation calculées sur les courbes de contraintes modifiées ([figure 31](#)). La soustraction de la contrainte interne de la contrainte instantanée a une répercussion directe sur la valeur de la vitesse de décroissance ([figure 32](#)). En effet la valeur des vitesses déterminées avec la contrainte modifiée est inférieure à celle calculé sur la courbe originale. Cependant les rapports entre les différentes valeurs des vitesses sont respectés. Pour un temps relativement long de relaxation (60s) la distribution des vitesses est légèrement anisotrope par rapport à celle déterminées avec les contraintes non modifiées. Nous expliquons cette différence du fait de la soustraction de la contrainte interne de la contrainte initiale. Aussi la contrainte interne étant différente d'une direction à une autre cela implique que l'effet de l'anisotropie et doublement prise en considération dans notre calcul.

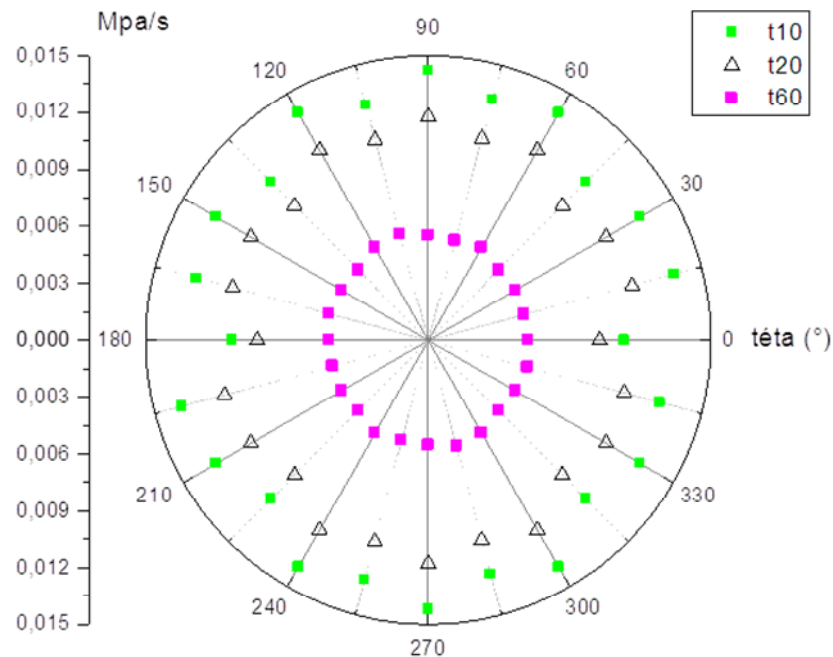


Figure 37: Vitesse instantanée de la relaxation de contrainte pour trois temps de relaxation (10,20 et 60s) calculée avec le modèle de maxwell sur les courbes de contraintes modifiées.

I-2. Modules et viscosités apparentes :

Sur la [figure38](#) nous reportons les valeurs des modules d'Young mesurés dans toutes les directions du plan du film. Ces dernières ont été obtenues via des mesures en tractions uniaxiale et pour une déformation élastique inférieure à 1% de la longueur initial l_0 (voir Chap. II § I.2). Les valeurs du module semble être maximum dans la direction 0° correspond au sens du tirage et à 90° correspond au sens transversal (ou direction du gonflage). Une valeur également importante est mesurée à 105° . Pour le reste des angles la valeur du module est légèrement inférieure et varie de manière irrégulière. On notera cependant qu'à 45° la valeur du module se distingue par une légère augmentation. Une telle distribution confirme clairement le caractère anisotrope de notre film. Les valeurs maximales mesurées dans les directions principales (i.e. 0 et 90°) sont probablement due à l'effet d'orientation des chaines macromoléculaires qui se fait de manière privilégiée dans les directions de la fabrication du film. Il semble toutefois que cette orientation est légèrement plus conséquente à 105° qu'à 90° . Le module d'Young étant lié à la capacité de déroulement et à la longueur des chaines macromoléculaire de la phase amorphe ; cette tendance pourrait donc

s'expliquer par une orientation sensiblement plus accentuée des chaînes moléculaires dans la direction légèrement décalé de quelques degrés par rapport à la direction du gonflement.

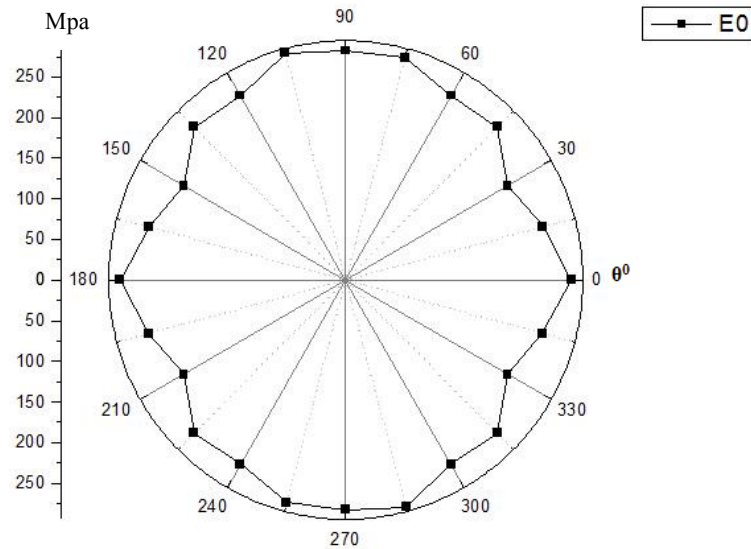


Figure 38: représentation polaire des modules d'Young

En figure 39 nous reportons la représentation polaire des temps de relaxations (τ) déterminés sur les courbes de relaxations. Le caractère anisotrope apparaît de manière plus claire qu'avec les modules. Cette fois-ci la direction principale correspond au sens du tirage (0°). Comme pour les modules, le temps de relaxation présente des valeurs qui se distinguent à 105° et à 45° . Ces directions semblent présenter une particularité en termes de propriétés mécaniques.

La représentation polaire des viscosités (figure 40) calculées à partir des deux grandeurs précédentes (E, τ) montre une grande similarité avec celle des temps de relaxations. La viscosité apparente maximum se situe dans la direction du tirage (0°). Par contre dans le sens transverse la valeur de la viscosité est relativement basse par rapport aux autres directions. Le maximum à 105° et à 45° apparaissent également comme pour les polaires précédentes. La distribution des valeurs dans toutes les directions du plan est très irrégulière ce qui confirme le caractère anisotrope du film.

Toutes les grandeurs précédemment mesurées tendent à montrer que, pour la direction correspondante à 45° , le film est pourvu de propriétés singulières. En effet, cette direction est intermédiaire aux deux directions principales de la fabrication du film. Aussi peut-on imaginer que les chaînes moléculaires dans cette direction qui est médiane aux deux directions principales (sens du tirage et du gonflement) acquièrent une orientation toute particulière.

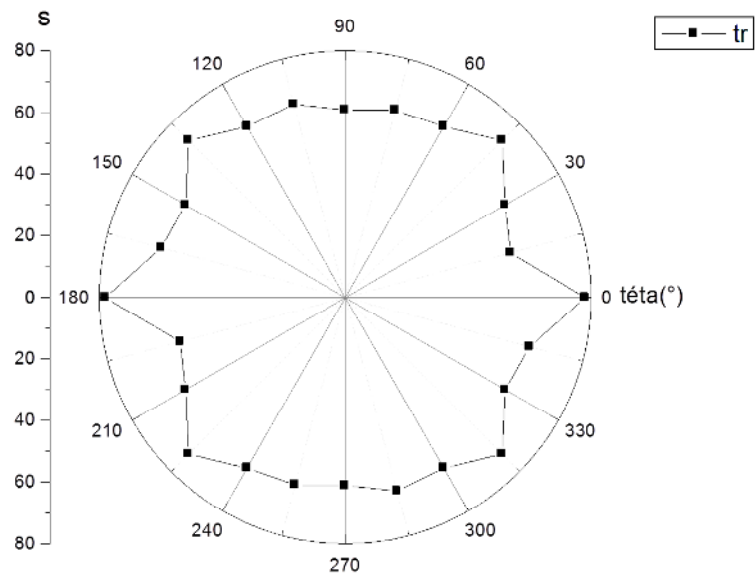


Figure 39: représentation polaire des temps de relaxations

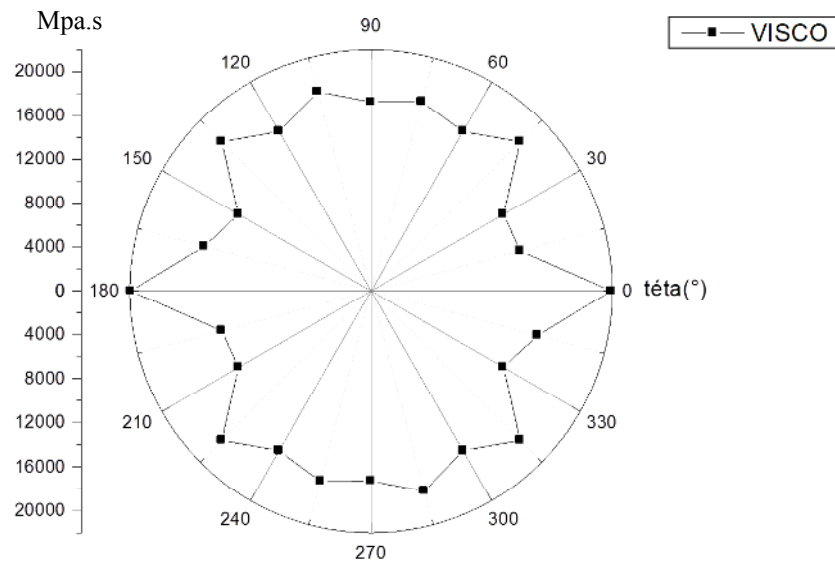


Figure 40: représentation polaire des viscosités apparentes

I-3. Modules de relaxation :

Une autre grandeur permettant l'analyse des phénomènes mis en jeu durant un essai de relaxation est le module de relaxation. On définit ce dernier comme étant le rapport de la contrainte instantanée $\sigma(t)$ sur la déformation initiale ϵ_0 :

$$E(t) = \sigma(t) / \epsilon_0 \quad (34)$$

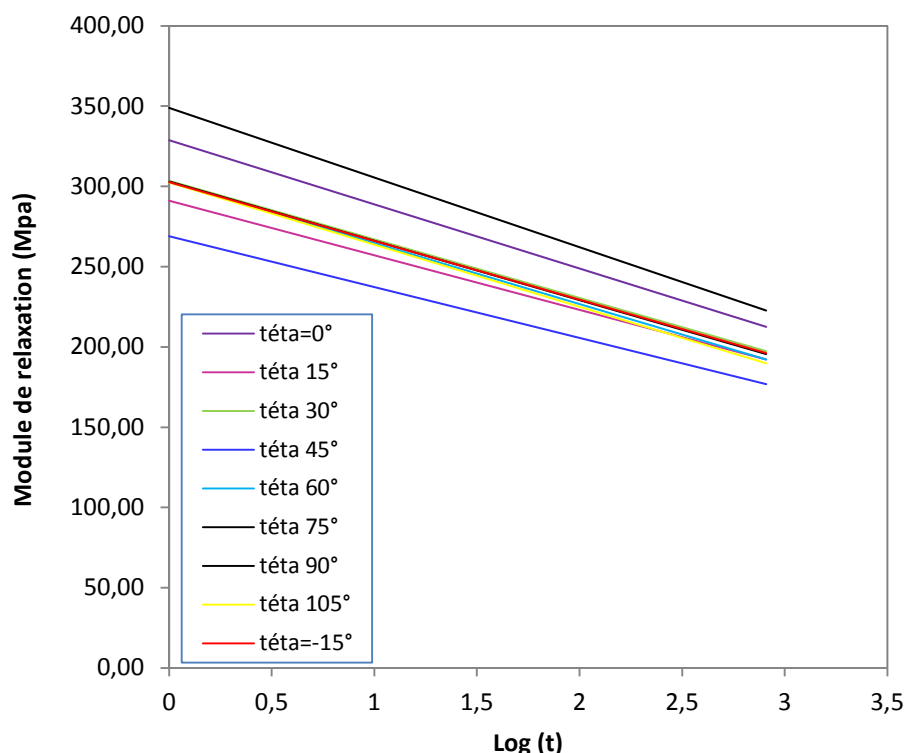


Figure 41: Module de relaxation en fonction du logarithme de la durée d'exposition

La déformation initiale (ε_0), ayant permis l'essai de relaxation, a été choisi relativement petite, soit de l'ordre de 1% pour être certain d'être dans la zone élastique. Dès lors cette déformation étant quasiment identique à celle utilisé pour la détermination des modules d'Young, les modules de relaxation déterminés en début de l'essai sont donc du même ordre de grandeurs.

Le calcul des modules de relaxation pour toute la durée de chaque essai et pour toutes les directions du plan des films permet d'obtenir un nombre important de valeurs. La représentation graphique des modules en fonction du logarithme de la durée de relaxation devient possible (figure 41). Le logarithme de la valeur du temps correspondant à 0 n'existant pas nous déterminons le module à l'origine des temps par extrapolation des droites jusqu'à l'intersection de l'axe des ordonnées. Aussi, les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 2

Direction du plan du film θ en °	0	15	30	45	60	75	90	105	-15
Module de relaxation (Mpa)	324,01	292,65	302,40	266,83	302,40	302,40	348,95	302,40	302,43

Tableau 2 : Variation du module de relaxation (à $t=0$)
pour les différentes directions du plan du film.

Comme pour le module élastique le module de relaxation varie en fonction de la direction du plan du film.

Afin de mieux nous rendre compte de l'effet de l'orientation sur les modules de relaxation nous reportons comme précédemment pour les trois valeurs de temps (10,20 et 60s) les valeurs des modules de relaxation dans une polaire. Nous représentons ces valeurs sur la (figure 42).

Comme précédemment nous observons que les maximums sont situés dans les directions principales.

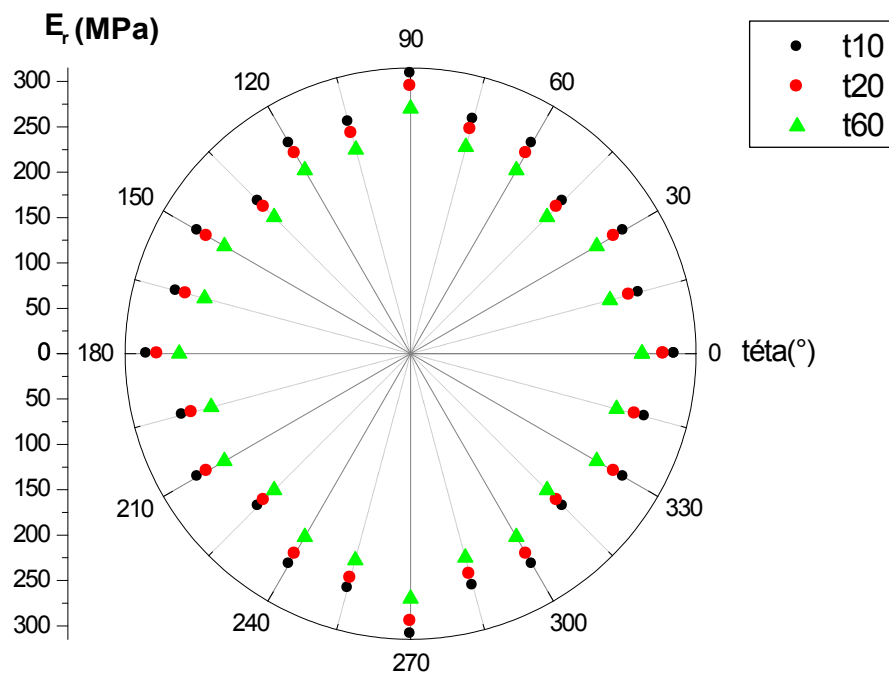


Figure 42: Modules de relaxation (E_r) pour trois temps de relaxation (10,20 et 60s)

La distribution des modules reste anisotrope même pour une durée de relaxation relativement longue et ce contrairement aux vitesses de relaxation qui retrouvaient une distribution quasi-isotrope à 60 secondes.

I-4. Contrainte interne :

Une grandeur également importante, qui se rapporte aux propriétés intrinsèques du matériau et qui a permis le calcul de la contrainte modifiée, est la contrainte interne. De manière comparative elle permet de voir l'effet de l'orientation sur l'aptitude des chaînes polymériques à se relaxer. En effet, la contrainte interne pour des temps relativement long de relaxation donne un bon aperçu

des propriétés viscoélastiques du matériau et donc de la morphologie des macromolécules. Nous reportons sur la [figure 43](#) une représentation polaire de la variation de la contrainte interne σ_i .

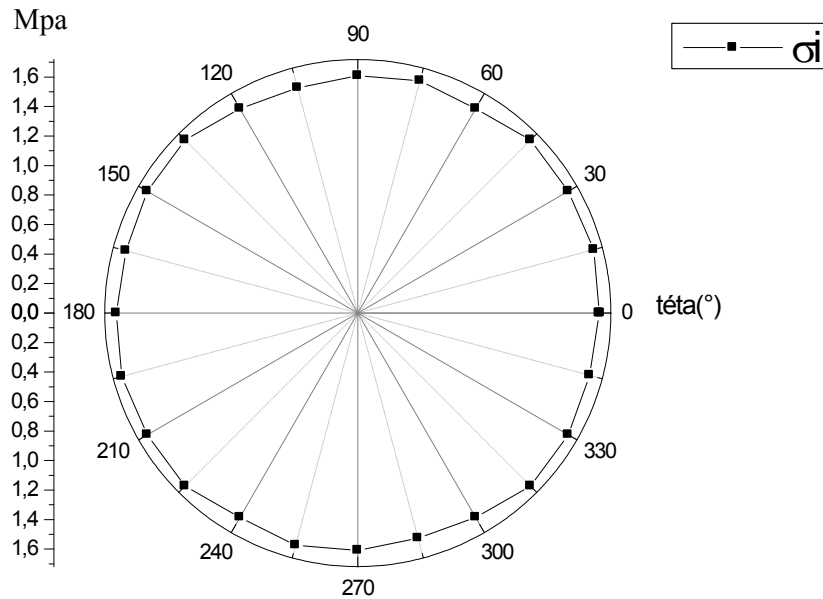


Figure 43: représentation polaire des contraintes internes

Nous remarquons que cette grandeur ne met pas en évidence aussi bien que les grandeurs précédentes le caractère anisotrope du film. En effet la distribution de la contrainte interne varie peu d'une direction à une autre la différence entre la valeur maximum enregistrée à 45° et la valeur minimum mesurée à 105° n'excède pas 6.5%. Alors que pour la viscosité dont la valeur minimum se situe à 30° et le maximum à 0° la différence est de plus de 37%.

De la [figure 43](#) nous pouvons postuler que la contrainte interne est moins sensible à l'effet de l'orientation que les autres grandeurs. De plus il ne serait pas fortuit de rappeler que pour toutes les directions le test est réalisé avec la même valeur de contrainte de charge initiale. La valeur finale de la contrainte étant peu différente d'une direction à une autre nous pouvons donc en déduire que la différence dans le comportement de chaque échantillon du film coupé pour une direction donnée réside principalement sur la vitesse de relaxation et/ou sur les propriétés viscoélastiques (module d'Young et viscosité apparente). Donc la contrainte interne qui est liée à la capacité des macromolécules de se relaxer à long terme semble moins affectée par l'effet de l'orientation.

I-5.Utilisation du modèle Zener comme loi de comportement :

Dans ce qui précède, notre travail a été réalisé grâce au modèle de Maxwell connue pour être le plus adapté à ce type d'étude. Cependant pour que ce modèle soit correctement exploitable nous avons du modifier la contrainte instantanée en y soustrayant la contrainte interne.

Cependant l'utilisation d'un modèle plus complexe permet de nous affranchir de cette opération de correction. A cet effet le modèle de Zener (Eq. 23, Chap.I,§ III-3-1-4) semble répondre de manière satisfaisante à notre problématique.

Le model est constitué de deux ressorts représentatifs du caractère élastique du matériau dont les modules respectifs sont E_1 et E_2 et d'un amortisseur représentant le caractère visqueux du matériau. Afin d'exploiter ce modèle il devient nécessaire de déterminer les deux modules d'élasticités.

I-5-1.Calcul des valeurs E_1 et E_2 :

Le calcul de la valeur des modules élastiques E_1 et E_2 se fait à l'aide des équations (35,36) comme suit :

$$\sigma(0) = \sigma_0 = (E_1 + E_2)\varepsilon_0 = E_0\varepsilon_0 \quad (35)$$

Nous écrivons cette équation du fait que notre matériau est sollicité dans son domaine élastique. Aussi la contrainte est directement proportionnelle à la déformation conformément à la loi de Hooke.

$$\sigma(\infty) = \frac{\sigma_0 E_1}{E_1 + E_2} \quad (36)$$

$$\text{De l'équation 35 on en déduit que } E_1 + E_2 = E_0 \quad (37)$$

De la courbe de relaxation $\sigma(t) = f(t)$ on en déduit que quand temps t tend vers (∞) la contrainte σ devient égale à σ_i (contrainte interne) donc l'équation 36 peut s'écrire:

$$\sigma(\infty) = \frac{\sigma_0 E_1}{E_1 + E_2} = \sigma_i \quad (38)$$

Des équations 37 et 38 on peut déterminer E_1 .

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0 E_1}{E_0} \quad \Longrightarrow \quad E_1 = \frac{\sigma_i E_0}{\sigma_0} \quad (39)$$

Connaissant maintenant E_1 il devient possible de calculer E_2 :

$$E_2 = E_0 - E_1 \quad (40)$$

De nos courbes de relaxations nous déduisons les grandeurs nécessaires pour le calcul des modules dans toutes les directions du plan du film de polyéthylène. Les résultats sont représentés dans une polaire [figure 44](#).

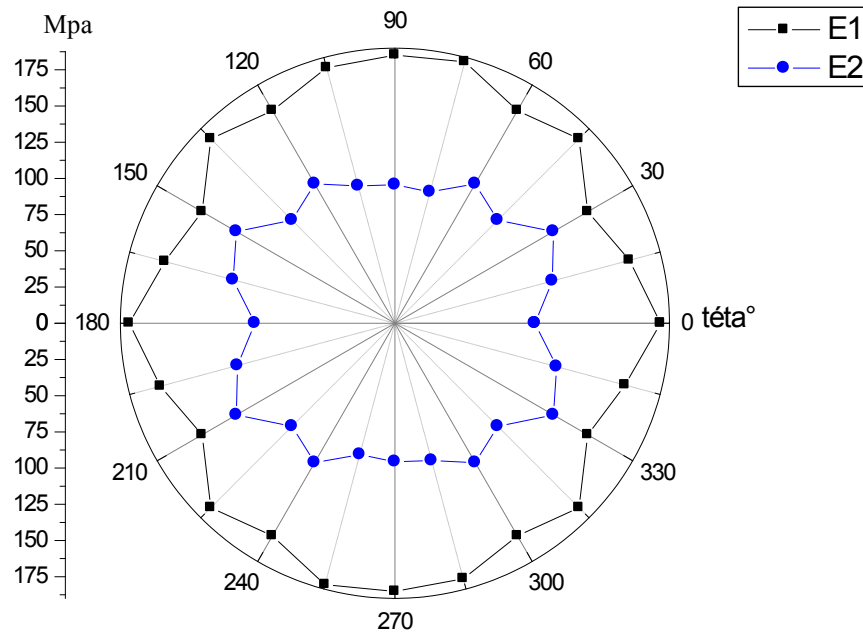


Figure 44 : Variation des modules d'élasticité E_1 et E_2 du modèle de Zener

Nous constatons que les modules E_1 sont circonscrits dans les modules E_2 . En effet selon le modèle la partie (1) est représenté par un ressort seul qui support la contrainte σ_1 . Par contre dans la partie (2) le ressort est en série avec un amortisseur ce qui permet d'en déduire que la contrainte est supporté par ces deux éléments et par conséquent $E_2 < E_1$.

La distribution des modules élastiques est anisotropique les maximums du module E_1 sont situés sur les axes principaux et également à 75°. Par contre pour E_2 les valeurs maximums se situent à 30° et 60°.

Connaissant la valeur du module E_2 il devient possible de déterminer le temps de relaxation et donc de retrouver la valeur de la viscosité de l'amortisseur du modèle ([figure 45](#)).

Les calculs réalisés pour toutes les directions du plan du film nous ont permis de tracer la polaire des viscosités.

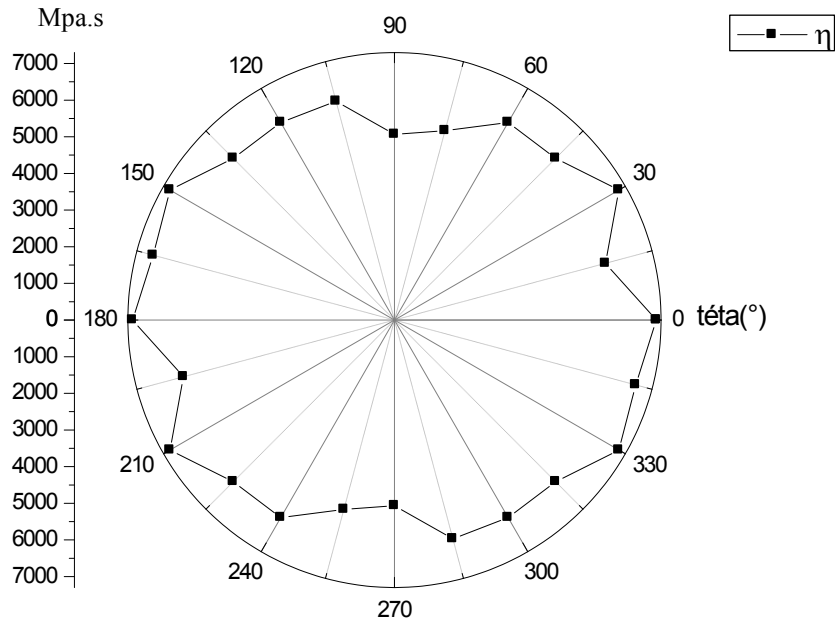


Figure 45 : Variation de la viscosité (η) du modèle de Zener

La viscosité varie de manière irrégulière dans toutes les directions du plan du film. Elle est maximum à 0° et à 30° et minimum à 90° ; la direction à 105° présente un extremum. Cette distribution des valeurs de viscosité ne ressemble en rien à celle obtenue avec le modèle de maxwell et est également différente de celle des modules E_1 et E_2 du modèle de Zener.

I-5-2.Représentation graphique de la relaxation de contrainte du modèle de Zener et comparaison avec les courbes expérimentales :

Pour pouvoir représenter graphiquement la variation de la contrainte de relaxation en fonction du temps à l'aide du modèle de Zener nous avons recalculé la viscosité en utilisant le temps de relaxation déterminé sur la courbe expérimentale (voir chapitre I, § III-3-1-4).

Ci-dessous nous représentons à titre comparatif dans un même graphique la variation de la contrainte de relaxation expérimentale et celle déterminée grâce au modèle pour les deux directions principale (figure 46 et 47). Nous avons également vérifié la corrélation à l'aide du calcul du coefficient de détermination (R^2). Le reste des courbes est reporté dans l'annexe 1.

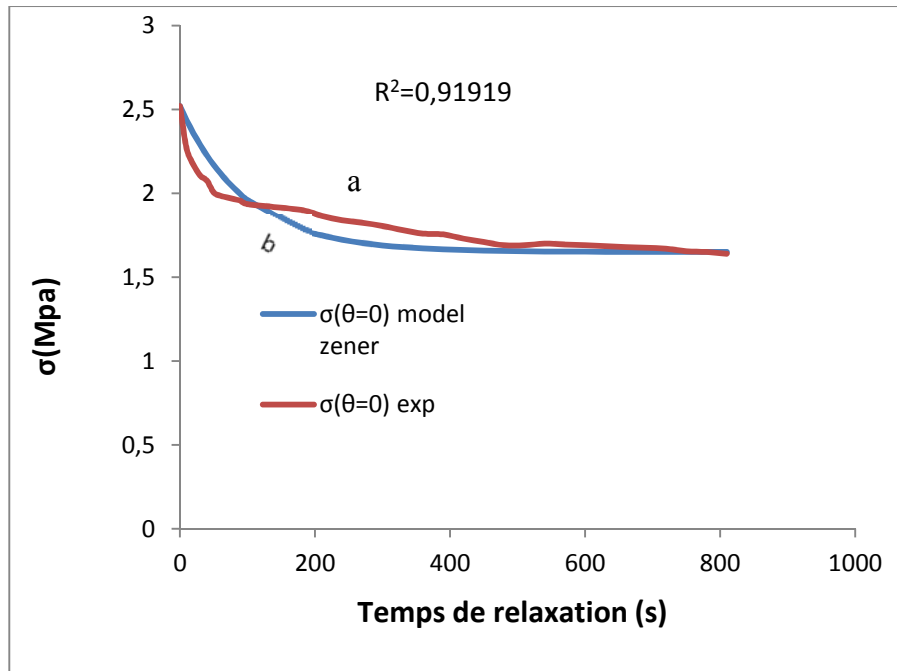


Figure 46: Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental, (b) modèle de Zener, pour $\theta = 0^\circ$.

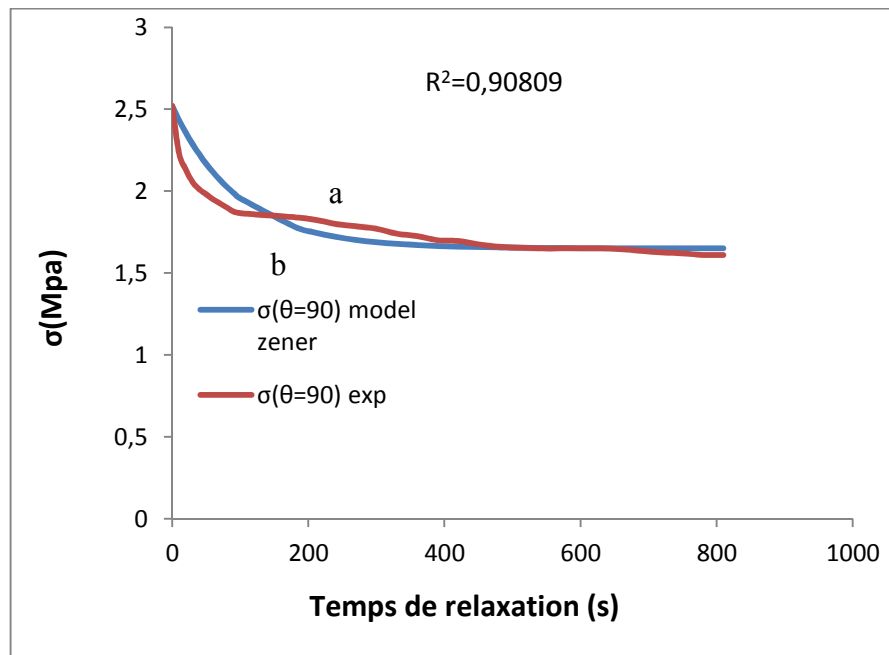


Figure 47 : Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental, (b) modèle de Zener, pour $\theta = 90^\circ$.

Dans tous les cas le coefficient de détermination est supérieur à 90%, aussi nous en déduisons que le modèle analogique reproduit de manière satisfaisante le comportement réelle de notre matériau. Nous expliquons cette bonne corrélation du fait que dans le modèle de Zener le ressort

de la partie (1) permet de reproduire l'effet de la contrainte interne aussi la relaxation n'est effective qu'avec le second membre du modèle et elle est également partielle.

D'un point de vue morphologique nous pouvons expliquer le comportement viscoélastique de notre matériau du fait qu'il est semi-cristallin. Aussi lorsque le matériau est sollicité par une contrainte donnée les chaînes moléculaires en pelote statistique de la zone amorphe se déroule et supporte la déformation. Les blocs cristallins s'éloignent les uns des autres

(figure 48). Pour de faibles déformations telles que dans notre cas les chaînes polymériques sont légèrement étirées le matériau s'allonge d'un peu plus d'un millimètre tout en restant dans la zone de déformation élastique. La relaxation de contrainte s'explique par une diminution de l'énergie emmagasinée par le matériau durant la déformation et restituée (en partie) lors du réarrangement conformationnel des chaînes polymériques.

Par analogie au modèle analogique nous pouvons considérer que la réponse élastique du matériau correspond à la déformation initiale des chaînes de la zone amorphe. Et le recouvrement symbolisé par l'amortisseur dont l'action est fonction du temps correspond au réarrangement des chaînes moléculaire restituant une partie de l'énergie acquise durant la déformation et qui se fait également dans le temps.

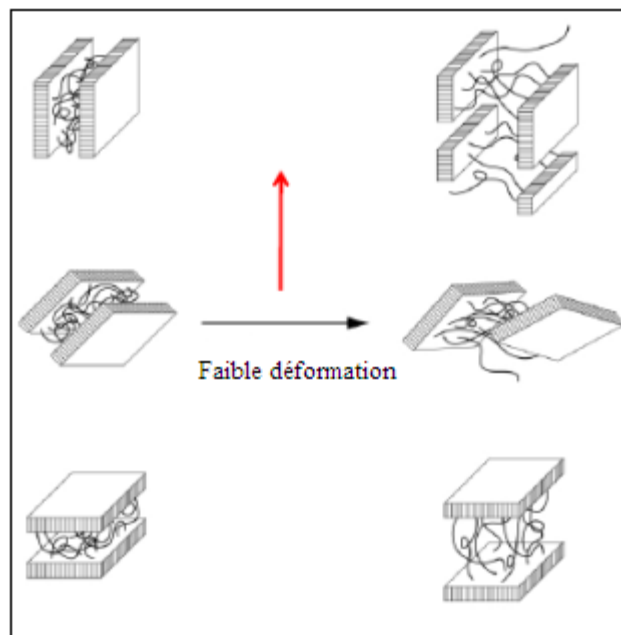


Figure 48 : Représentation de la déformation d'un polymère semi-cristallin soumis à une faible déformation.

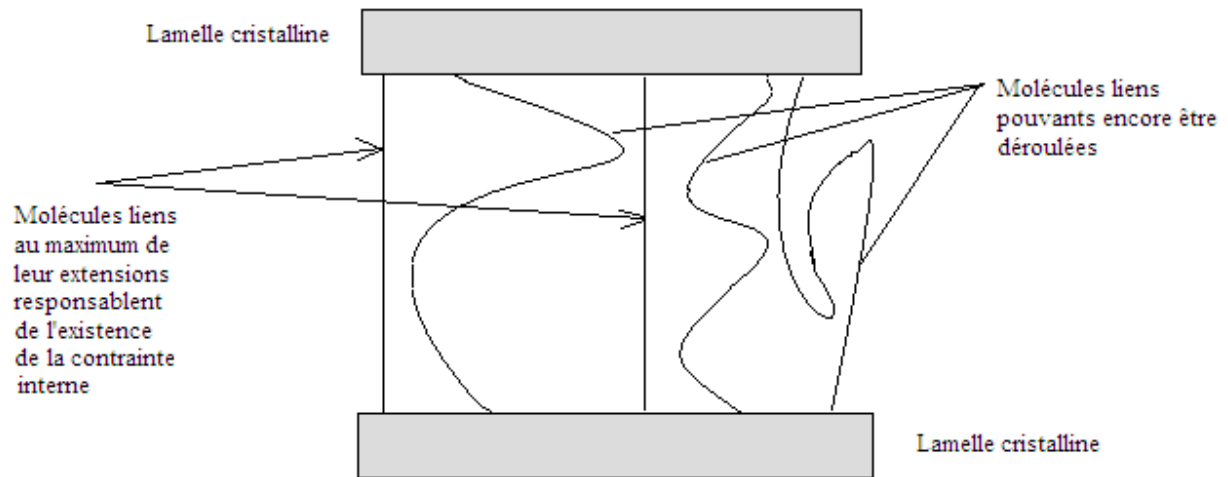


Figure 49: Représentation de deux lamelles cristallines liées par des molécules liens de différentes longueurs ; les plus courtes ne pouvant se relaxer.

Le modèle de Zener nous permet de comprendre que la contrainte interne est liée à la longueur des molécules liens les plus tendues, par conséquent les chaînes moléculaires les plus courtes liants les blocs cristallins. En effet les chaînes ayant suffisamment de longueur peuvent se réarranger et donc restituer l'énergie mécanique emmagasinée durant la mise en charge du film. Les plus courtes sont aux maximums de leur déroulement la tension générée par la contrainte mécanique sollicite les chaînes le long de leurs liaisons covalentes. Aussi il n'est plus possible pour ces chaînes de changer de conformation et donc de réduire la tension due à l'étirement (figure 49).

Conclusion :

Le polyéthylène basse densité est un des polyoléfines les plus utilisés à travers le monde dans l'industrie du plastique en raison de sa facilité de mise en forme, pour ses propriétés mécaniques et donc pour ses diverses applications. Malgré les nombreuses études qui y ont permis sa caractérisation depuis sa découverte en 1935 ce matériau n'a pas fini de révéler toutes ces propriétés.

Une des applications les plus importantes du PEbd et à fort impact économique est le film transparent pour couverture de serre agricole. Dans son environnement d'utilisation le film est l'objet de nombreuse agression naturel tel que le vent la pluie, la radiation solaire etc. ce qui n'est pas sans conséquence sur sa durée de vie. Pour bien comprendre comment ce matériau réagit face à ses différentes sollicitations il est nécessaire de réaliser des essais en laboratoire. D'un point de vue purement mécanique il nous a semblé intéressant à l'instar des essais de tractions traditionnelles de comprendre les effets d'une contrainte mécanique appliqué à long terme sur ce type de film. En effet ce matériau biphasique montre que la contrainte diminue avec le temps, caractéristique d'un phénomène de relaxation de contrainte. Notre travail nous a permis de mettre donc en évidence ce comportement rhéologique spécifique PE. Nous expliquons ce phénomène d'un point de vue morphologique par un réarrangement des chaines macromoléculaires de la phase amorphe qui ont tendance à restituer l'énergie acquise durant la mise en charge.

Cette capacité est affectée selon la direction de sollicitation puisque nous l'avons vérifié pour différentes directions du plan du film. L'orientation des chaines moléculaires dans les zones amorphes durant la mise en forme du film semble être la principale raison de cette différence. La représentation dans des graphiques polaires de toutes les grandeurs viscoélastiques qu'il nous a été possible de déterminer via cette méthode mécanique de mesure plaident en faveur d'un caractère mécanique anisotrope du film. Les directions principales de l'orientation des chaines moléculaires étant à fortiori celle correspondant aux directions de la construction du film (tirage et gonflage).

Un aspect important de cette étude a été la recherche d'un modèle analogique capable de reproduire le comportement viscoélastique de notre matériau dans un essai de relaxation de contrainte. Au départ nous avons utilisé le modèle de maxwell qui reproduit la décroissance progressive de la contrainte mais qui ne tiens pas compte de la contrainte interne qui est caractéristique de notre matériau. Cependant ce modèle respect l'aspect cinématique de la décroissance de la contrainte ce que nous avons pu vérifier par la mesure des vitesses ($d\sigma/dt$).

CONCLUSION

Cette première approche nous a permis de déterminer certaines grandeurs telles que le temps de relaxation. Cependant pour rendre ce modèle applicable à notre problématique nous avons dû nous affranchir de la contrainte interne que nous avons déduite des courbes de relaxations. Il devenait alors possible de retrouver une grandeur aussi importante que la viscosité apparente.

À l'issue de cette expérience nous avons voulu trouver un modèle analogique reproduisant le plus conformément possible le comportement réel de notre matériau sans avoir à user d'un artefact tel que la soustraction de la contrainte interne. Pour ce faire nous avons utilisé un modèle plus complexe mais reproduisant plus fidèlement nos courbes expérimentales. Le modèle de Zener s'est avéré le plus adapté à notre problématique. Nous avons recalculé les différentes grandeurs qui sont les modules et la viscosité et avons vérifié la compatibilité de ce modèle avec nos courbes expérimentales. Dans la majorité des cas le coefficient de détermination était toujours supérieur à 0.90 et de plus ce modèle tient compte de l'existence de la contrainte interne.

Des résultats obtenus nous déduisons que la contrainte interne semble provenir de l'impossibilité de certaines chaînes moléculaires de se relaxer ayant atteint leur maximum d'extensibilité rendant impossible un réarrangement conformationnel des liaisons chimiques.

Une telle étude a permis de mettre en évidence l'efficacité d'un modèle rhéologique capable de reproduire le comportement réel du matériau et de trouver des grandeurs mécaniques sensibles à l'orientation des chaînes moléculaires. De telles grandeurs rendent possible la compréhension des phénomènes structuraux responsables de la réponse du matériau aux sollicitations mécaniques.

Aussi, dans le cadre d'une étude sur la photodégradation de films en PEBd cette technique semblerait être prometteuse pour l'identification des conséquences des actes chimiques, confinés dans les zones amorphes du film, responsables de la dégradation du matériau.

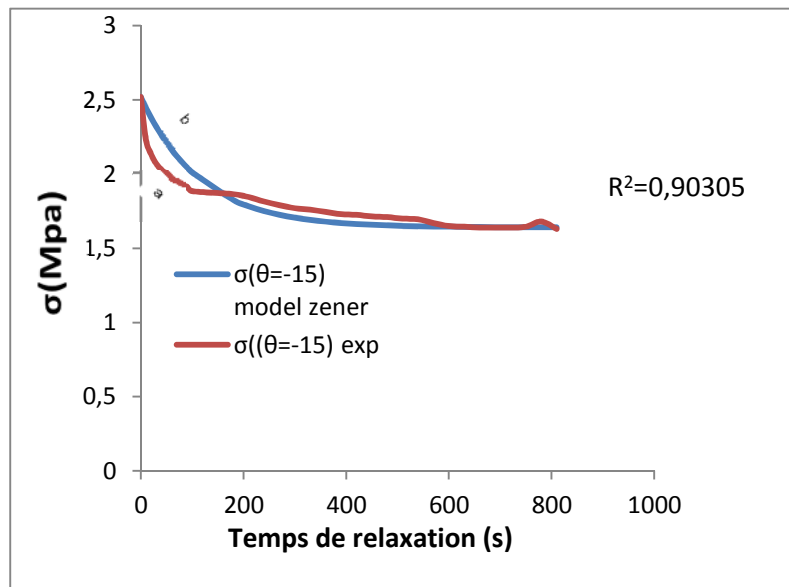
Références bibliographiques :

- [1]. Matériaux pour l'ingénieur, A-F. Gourgues-Lorenzon J.-M. HAUDIN 2006
- [2]. An Introduction to Polymer Physics ; David I. Bower ; Cambridge university press, éd. D. I. Bower 2002
- [3]. Zaby, G. (2001). Plastics remain a growth industry, Kunststoffe Plast Europe, Karl Hanser Verlag, Munich, Germany, 91(10):84-86.
- [4]. Mark, H.F., Bikales, N., et al. (1985). Encyclopaedia of Polymer Science & Engineering, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 6:384-385, 410
- [5]. Brady, A.L. and Marsh, K.S., eds. (1997). Wiley Encyclopaedia of Packaging Technology, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 749., 754
- [6]. ILSI Europe PACKAGING MATERIALS 4. POLYETHYLENE FOR FOOD PACKAGING APPLICATIONS By Philip Tice April 2003
- [7]. Parker, S.P. ed. (1997). McGraw-Hill Encyclopaedia of Science and Technology, 8th edition, McGraw-Hill, New York, USA, 14:194–197
- [8]. Gächter, R. and Müller, H. (1993). Plastics Additives. 4th edition, Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 8, 48-62, 439-440, 472, 555-556, 754
- [9]. Cours du DEA « Chimie et Physico-Chimie des Polymères, Option Chimie » Prof. Jean L. Leblanc
- [10]. J. Vlachopoulos and J.R. Wagner (eds.), The SPE Guide on Extrusion Technology and Troubleshooting, Society of Plastics Engineers, Brookfield CT (2001).
- [11]. W. Weber, Ueber die Elasticität der Seidenfäden Pogg. Ann. Physik. 4, 247–257 (1835)

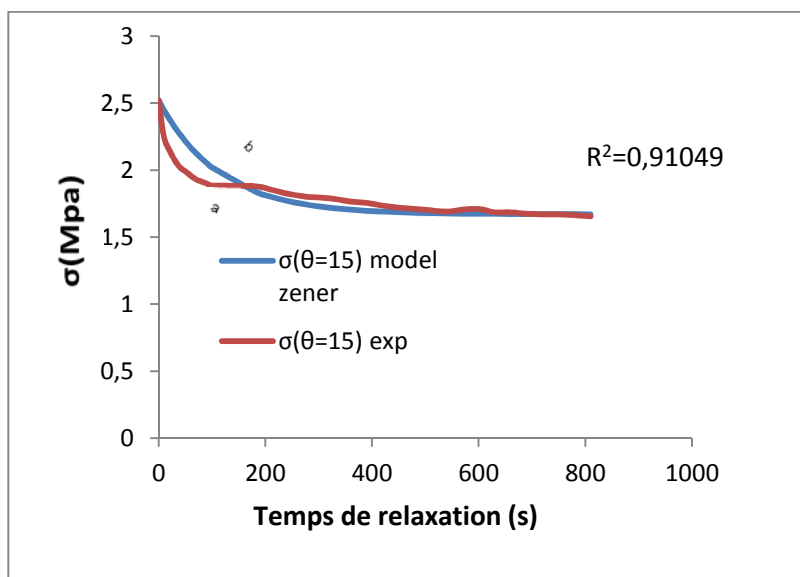
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [12]. R. Kohlrausch, Theorie des Elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche *Annalen der Physik und Chemie* von J.C. Poggendorff 91, 179–214 (1854)
- [13]. L. Boltzmann, Zur Theorie der Elastischen Nachwirkung *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Mathem.-Naturwiss. Kl.* 70, 275–300 (1874)
- [14]. E. N. da C. Andrade, A Theory of the Viscosity of Liquids. Part I *Phil. Mag.* 17, 497– 511 (1934);
- [15]. Mécanique du solide et des matériaux Plasticité – Fluage Jean-Claude Charmet ,ESPCI - Laboratoire d'Hydrodynamique et Mécanique Physique
- [16]. Ward, I. M. (Ian Macmillan), *An Introduction to the mechanical properties of solid polymers* / I. M. Ward and J. Sweeney. – 2nd ed., 2004.
- [17]. ENGINEERING VISCOELASTICITY David Roylance Department of Materials Science and Engineering Massachusetts Institute of Technology Cambridge, MA 02139 October 24, 2001
- [18]. Introduction to Polymer Viscoelasticity, 3rd Edition. Montgomery T. Shaw, William J. MacKnight Copyright © 2005 John Wiley & Sons, Inc
- [19]. Gilles petitet, michel Matériaux caoutchouteux: barquins, 2008
- [20]. Creep and Stress Relaxation Modeling of Nanoclay and Graphite Platelet Reinforced Vinyl ester Nanocomposites Ahmad Almagableh, P. Raju Mantena, and Ahmed Al-Ostaz Composite Structures and Nano-Engineering Research The University of Mississippi, University, MS 38677.
- [21]. Inflexion ENGINEERING VISCOELASTICITY David Roylance Department of Materials Science and Engineering Massachusetts Institute of Technology Cambridge, October 24, 2001.

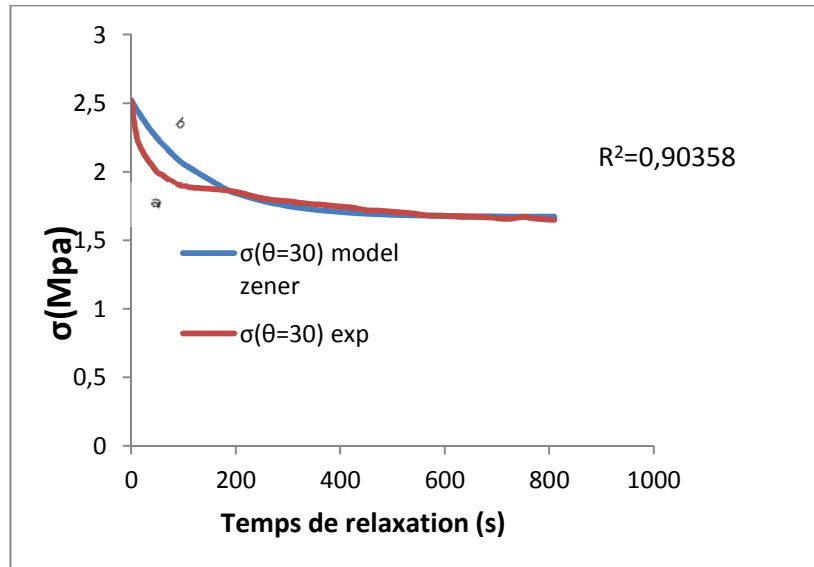
Le reste des courbes de représentation graphique de la relaxation de contrainte du modèle de Zener et comparaison avec les courbes expérimentales .



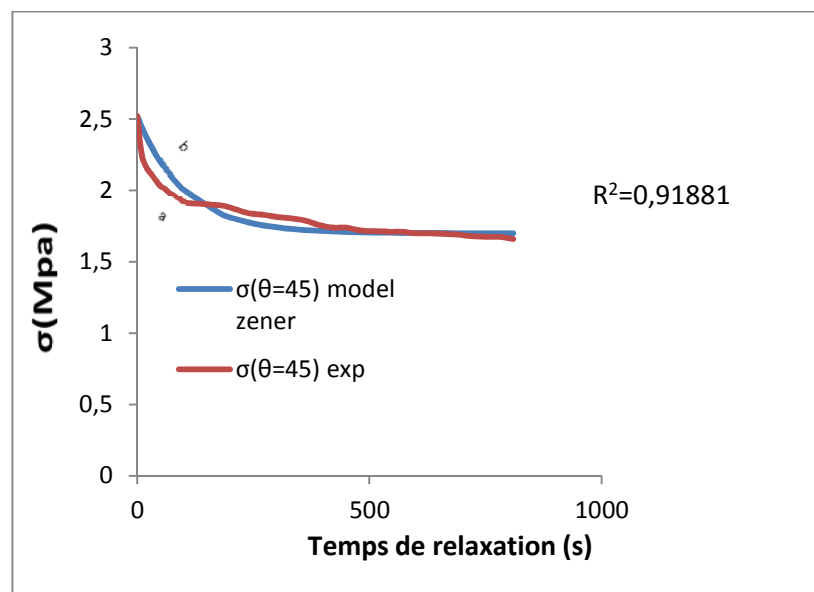
Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental,
(b) modèle de Zener, pour $\theta = -15^\circ$.



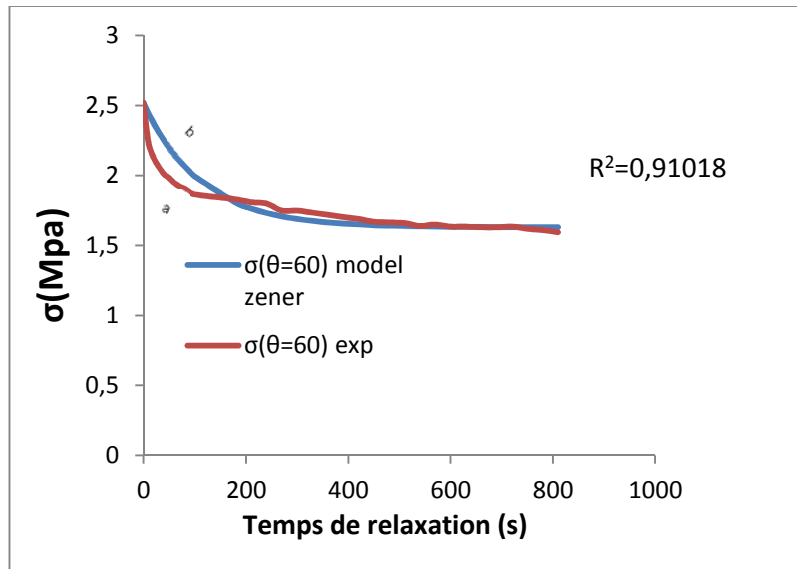
Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental,
(b) modèle de Zener, pour $\theta = 15^\circ$.



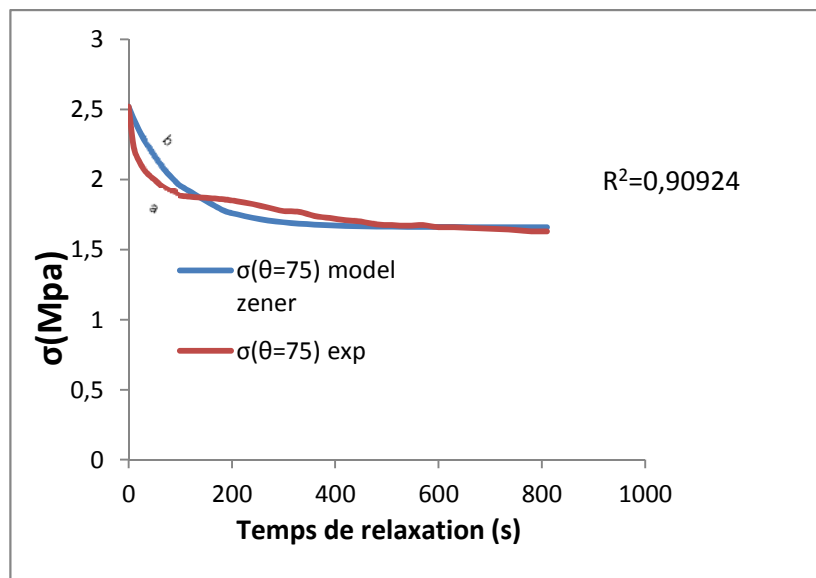
Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental,
(b) modèle de Zener, pour $\theta = 30^\circ$.



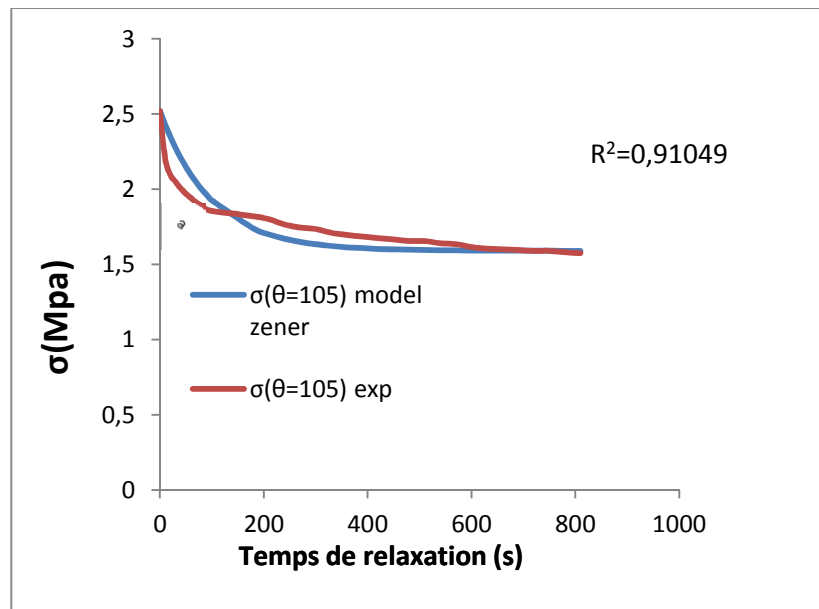
Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental,
(b) modèle de Zener, pour $\theta = 45^\circ$.



Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental,
(b) modèle de Zener, pour $\theta = 60^\circ$.



Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental,
(b) modèle de Zener, pour $\theta = 75^\circ$.



Variation de la contrainte de relaxations (a) Expérimental,
(b) modèle de Zener, pour $\theta = 105^\circ$.