

École doctorale n° 432 : Science des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique des Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Juan Sebastian ARRIETA ESCOBAR

le 6 novembre 2014

**Modélisation du Comportement Thermomécanique des Polymères à
Mémoire de Forme**

Directeur de thèse : **Julie DIANI**

Co-encadrement de la thèse : **Pierre GILORMINI**

Jury

M. Laurent CHAZEAU, Professeur, MATEIS, INSA de Lyon

M. Denis LOURDIN, Docteur, BIA, INRA Nantes

M. Moussa NAIT-ADBELAZIZ, Professeur, LML, Université de Lille 1

M. Lucien LAIARINANDRASANA, Maître de Recherche, Centre des Matériaux, MINES ParisTech

M. Frederic ROGER, Professeur, TPCIM, MINES de Douai

Mme. Julie DIANI, Directeur de Recherche CNRS, PIMM, Arts et Métiers Paristech

M. Pierre GILORMINI, Directeur de Recherche CNRS, PIMM, Arts et Métiers Paristech

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

**T
H
È
S
E**

Table des matières

INTRODUCTION	1
1 RAPPELS ET CONCEPTS UTILES	5
1.1 Réseaux polymères amorphes	6
1.2 Viscoélasticité	8
1.2.1 Viscoélasticité linéaire – Petites déformations	8
1.2.2 Viscoélasticité non linéaire – Grandes transformations	12
1.3 Équivalence temps-température	15
1.4 Mémoire de forme	16
2 MATÉRIAUX ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	21
2.1 Matériaux	22
2.1.1 Réseau acrylate	22
2.1.1.1 Caractérisation physico-chimique	24
2.1.2 Composites	25
2.1.2.1 Caractérisation des renforts billes de verre creuses	25
2.2 Essais mécaniques	26
2.2.1 Essais statiques en traction uniaxiale	27
2.2.1.1 Chargement monotone	27
2.2.1.2 Réversibilité de la déformation	28
2.2.1.3 Variation de volume	32
2.2.2 Essais dynamiques en traction uniaxiale	34
2.2.2.1 Résultats	34
2.2.2.2 Courbe maîtresse, équivalence temps-température	37
2.2.2.3 Modélisation du spectre viscoélastique	37
3 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MÉMOIRE DE FORME	43
3.1 Présentation des essais	44
3.2 Acrylate	44
3.2.1 Retour de la déformation à longueur libre	44
3.2.2 Suivi de la contrainte à longueur fixe	47
3.2.2.1 Étude des conditions favorables pour l'apparition d'un pic de contrainte pendant des essais de chauffage à longueur fixe	48
3.2.3 Comportement cyclique de mémoire de forme	53
3.2.3.1 Déformation temporaire appliquée à l'état caoutchoutique	54

3.2.3.2	Déformation appliquée dans la transition viscoélastique	55
3.3	Composites	58
4	MODÉLISATION ET SIMULATIONS	63
4.1	Modèles	64
4.1.1	Modèle à deux phases	64
4.1.2	Modèle thermo-viscoélastique	64
4.1.3	Le modèle de Simo	65
4.2	Paramètres du modèle et simulations	66
4.3	Résultats	68
4.3.1	Acrylate vierge	68
4.3.2	Composite à billes de verre	72
4.3.3	“Double” mémoire de forme	73
4.4	Étude des paramètres	74
4.4.1	Variation des constantes de la loi WLF	76
4.4.2	Variation de l’ajustement du module de Young à froid	77
4.5	Conclusion	79
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	81
	ANNEXE A	85
	BIBLIOGRAPHIE	91

Table des figures

1	Fibre thermoplastique à mémoire de forme utilisée dans la suture d'une plaie de la peau. La figure montre le rétrécissement de la fibre et donc la fermeture de la plaie en fonction de la température (Figure 6 de Lendlein et al. [6]).	3
2	Déploiement d'un panneau solaire fabriqué à partir d'une structure en polymère à mémoire de forme (Figure 11 de Lan et al. [9]).	3
1.1	Représentation schématique d'un polymère thermoplastique (a) et d'un réseau polymère (b).	7
1.2	Représentation de la dépendance en température du comportement d'un réseau polymère amorphe soumis à une sollicitation dynamique en petites déformations à différentes températures.	7
1.3	Représentation schématique du comportement d'un matériau viscoélastique par rapport à un matériau élastique pendant un essai de fluage (droite), et un essai de relaxation (gauche).	9
1.4	Réponse d'un matériau viscoélastique linéaire à une sollicitation de cisaillement périodique.	11
1.5	Modèle de Maxwell généralisé.	12
1.6	Déformation d'un solide.	13
1.7	Représentation schématique de l'équivalence temps-température pour un essai dynamique.	16
1.8	Exemple de la construction de la courbe maîtresse du comportement viscoélastique d'un réseau amorphe à partir d'essais dynamiques obtenus à différentes températures. La figure (d) présente la validation des valeurs de $a_{T_{ref}}$ sur le facteur d'amortissement.	17
1.9	Représentation du phénomène de mémoire de forme.	18
2.1	Structure chimique du monomère BMA et de l'agent réticulant PEGDMA550.	23
2.2	Réaction de polymérisation.	23
2.3	Procédé de fabrication par photopolymérisation des plaques d'acrylate dans un four à UV à partir du mélange des produits chimiques bruts injecté dans un moule en verre.	23
2.4	Essai de calorimétrie différentielle du réseau acrylate avec une rampe d'échauffement de 10 °C/min de -30 °C jusqu'à 120 °C.	24
2.5	Dilatation thermique du réseau acrylate mesurée à 1 °C/min et 5 °C/min.	25

2.6	Échantillons composites, de gauche à droite : acrylates renforcés avec des billes de verre creuses, fibres de verre courtes, et fibres de verre longues alignées à 45 °.	26
2.7	Caractérisation de la dispersion en taille de la poudre des billes de verre (a) par microscopie électronique à balayage et (b) par granulométrie. . . .	26
2.8	Montage de la machine de traction avec la chambre thermique et le système de vidéo extensométrie.	27
2.9	Signaux des trois thermocouples montrant la mesure de la température pendant un essai de mémoire de forme avec la programmation de deux rampes de chauffe différentes (1 °C/min et 5 °C/min).	28
2.10	Réponse de l'acrylate en traction uniaxiale à une sollicitation monotone à différentes températures pour une vitesse de traverse de 10 mm/min. . . .	29
2.11	Déformation à rupture en fonction de la température pour des essais monotones en traction uniaxiale à une vitesse constante de traverse de 10 mm/min. La moyenne des trois tests est représentée par le trait discontinu.	29
2.12	Calcul du module de Young de l'acrylate vierge à partir du comportement linéaire contrainte-déformation des tests à 25 °C et 65 °C.	30
2.13	Réponses en traction uniaxiale des composites mesurées à 45 °C et à 65 °C pour une vitesse de traverse de 10 mm/min.	30
2.14	Réponse contrainte-déformation à l'état caoutchoutique et dans la transition viscoléastique de l'acrylate vierge après un cycle de charge, décharge, recouvrement de la déformation résiduelle et recharge à une vitesse de traverse de 10 mm/min.	31
2.15	Réponse contrainte-déformation dans la transition viscoléastique (45 °C) de l'acrylate vierge après un cycle de charge, décharge, recouvrement de la déformation résiduelle et rechargement à des vitesse de traverse de 1 mm/min et de 10 mm/min.	32
2.16	Réponse contrainte-déformation dans la transition viscoléastique et à l'état caoutchoutique de l'acrylate vierge et du composite renforcé avec des billes de verre creuses après un cycle de charge, décharge, recouvrement de la déformation résiduelle et rechargement à une vitesse de traverse de 10 mm/min.	33
2.17	Représentation de la mesure de variation de volume durant un essai de traction uniaxiale.	33
2.18	Élongations principales λ_2 et λ_3 en fonction de λ_1 pour un essai de traction uniaxiale de l'acrylate à 45 °C.	34
2.19	Élongation principale λ_2 en fonction de λ_1 pour un essai de traction uniaxiale de l'acrylate à 65 °C.	35
2.20	Élongation principale λ_2 en fonction de λ_1 pour un essai de traction uniaxiale du composite à billes de verre à 45 °C (gauche) et à 65 °C (droite). .	35
2.21	Balayage en température de l'acrylate vierge de 20 °C jusqu'à 100 °C à une fréquence de 1Hz.	36
2.22	Balayage en température des composites de 25 °C jusqu'à 100 °C à une fréquence de 1 Hz.	36
2.23	Balayage en fréquence de l'acrylate vierge de 0.01 Hz jusqu'à 10 Hz de 48 °C jusqu'à 66 °C.	37

2.24	Courbes maîtresses du module de conservation de Young et du facteur d'amortissement à la température de référence $T_{ref}=80$ °C, obtenues à partir de l'application du principe de l'équivalence temps-température aux données expérimentales de la figure 2.23.	38
2.25	Approximation par une loi WLF des $a_{T_{ref}}$ calculés pendant la construction de la courbe maîtresse du module de conservation E'	38
2.26	Approximation du module de conservation en cisaillement du matériau par une modèle de Maxwell généralisé utilisant 20 couples temps de relaxation-module de cisaillement et validation sur l'angle de perte.	39
2.27	Spectre viscoélastique représenté par 20 couples G_i, τ_i	40
3.1	Représentation de l'essai thermomécanique de mémoire : (I) déformation en traction uniaxiale à haute température, (II) refroidissement à température ambiante à déformation constante, (III) relâchement de la contrainte, et (IV) réchauffement de l'échantillon sous l'influence d'une rampe de température constante pour, soit (a) un retour de la déformation à longueur libre (libre de contrainte) ou (b) un suivi de la contrainte à longueur fixe.	45
3.2	Retour de forme à longueur libre en fonction de la température pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C (étape I) et chauffés à 1 ou 5 °C/min (étape IV).	46
3.3	Retour de forme à longueur libre en fonction de la température pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 ou à 65 °C pendant l'étape I et chauffés à 5 °C/min pendant l'étape IV.	46
3.4	Retour de forme à longueur libre normalisé par la prédéformation, en fonction de la température, pour des échantillons prédéformés de 20% ou de 50% à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).	47
3.5	Influence de la rampe de chauffe sur l'évolution de la contrainte à longueur fixe pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C (étape I) et chauffés à 1 °C/min ou à 5 °C/min pendant l'étape IV.	48
3.6	Évolution de la contrainte à longueur fixe en fonction de la température pour des échantillons prédéformés de 20% et de 50% à 45 °C (étape I) et chauffés à 1 °C/min (étape IV).	49
3.7	Effet de la température de préétirement sur l'évolution de la contrainte lors d'un chauffage à 5 °C/min (étape IV) d'un échantillon maintenu à longueur fixe dans un état prédéformés de 20% (étape I).	49
3.8	Évolution de la contrainte à longueur fixe au cours d'une rampe de chauffe de 5 °C/min (étape IV) pour des échantillons prédéformés de 20%, de 40% et de 55% à 40 °C pendant l'étape I du cycle thermomécanique de mémoire de forme.	50
3.9	Effet de la rampe de chauffe sur l'évolution de la contrainte en fonction de la température mesurée pendant l'étape IV d'essais à longueur fixe pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C pendant l'étape I.	51

3.10	Influence de l'état de relaxation structurale du matériau sur la contrainte en fonction de la température pendant des essais de chauffe à longueur fixe pour des échantillons prédéformés 20% à 40 °C pendant l'étape I puis soumis à une relaxation de la contrainte. La relaxation a été réalisée en réduisant la vitesse de déformation et/ou en relaxant le matériau pendant 1 heure à 40 °C après l'étape I. Les échantillons ont été chauffés à 5 °C/min pendant l'étape IV.	52
3.11	Réponse en traction uniaxiale du matériau pendant l'application de la prédéformation de 20% à 65 °C à l'étape I des quatre cycles thermomécaniques consécutifs.	53
3.12	Étape IV du retour de la déformation à longueur libre pendant quatre cycles consécutifs pour un échantillon prédéformé de 20% à 65 °C pendant l'étape I et chauffé à 5 °C/min pendant l'étape IV.	54
3.13	Évolution de la contrainte à longueur fixe pendant l'étape IV des quatre cycles thermomécaniques consécutifs pour un échantillon prédéformé de 20% à 65 °C (étape I) et chauffé à 5 °C/min (étape IV).	55
3.14	Réponse du matériau enregistrée pendant l'étape I en traction uniaxiale après une prédéformation de 20% à 45 °C pour quatre cycles thermomécaniques consécutifs de mémoire de forme.	56
3.15	Étape IV du retour de la déformation à longueur libre pendant quatre cycles thermomécaniques consécutifs pour un échantillon prédéformé de 20% à 45 °C (étape I) et chauffé à 5 °C/min (étape IV).	57
3.16	Évolution de la contrainte à longueur fixe en fonction de la température pendant l'étape IV pour quatre cycles thermomécaniques consécutifs pour un échantillon prédéformé de 20% à 45 °C (étape I) et chauffé à 5 °C/min (étape IV).	57
3.17	Retour de forme à longueur libre des différents types de composites acrylate pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).	59
3.18	Évolution de la contrainte à longueur fixe des matériaux composites pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).	59
3.19	Évolution de la contrainte à longueur fixe de l'acrylate vierge et du composite à billes de verre pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C (étape I) et chauffés à 1 °C/min (étape IV).	60
3.20	Évolution de la contrainte à longueur fixe de l'acrylate vierge et du composite à billes de verre après une heure de relaxation de la contrainte à longueur fixe à 45 °C pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).	61
4.1	Représentation schématique du matériau dans un modèle biphasé (Figure 9 Liu et al. [36]).	65
4.2	(a) Milieu périodique cubique représentant le polymère d'acrylate renforcé par des billes de verre, (b) volume élémentaire maillé suffisant aux simulations lors d'une traction uniaxiale selon l'axe z.	68

4.3	Comparaison entre le comportement contrainte-déformation à 65 °C de la simulation par éléments finis en utilisant la représentation décrite sur la figure 4.2 et le comportement expérimental des deux essais monotones menés sur le composite renforcé avec des billes de verre.	69
4.4	Comparaison entre le modèle et les essais expérimentaux des retours de forme à longueur libre pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C (étape I) pour des rampes de chauffe de 1 °C/min et de 5 °C/min (étape IV).	70
4.5	Comparaison entre le modèle et les essais expérimentaux de l'évolution de la contrainte à longueur fixe pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C (étape I) et chauffés avec une rampe de 1 °C/min et de 5 °C/min (étape IV).	70
4.6	Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux des retours de forme à longueur libre normalisés par la déformation temporaire pour des échantillons prédéformés de 20 % ou de 50 % à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).	71
4.7	Comparaison entre le modèle et les essais expérimentaux d'un cycle de mémoire à longueur fixe pendant l'étape IV pour des échantillons d'acrylate vierge prédéformés de 20% ou de 50% à 45 °C (étape I) et chauffés à 1 °C/min (étape IV).	72
4.8	Évolution de la contrainte en fonction d'une rampe de chauffe de 1 °C/min (étape IV) pour des simulations de l'acrylate vierge et du composite à billes de verre. Une prédéformation de 20% a été appliquée à 45 °C pendant l'étape I.	73
4.9	Simulation de l'évolution de la contrainte en fonction de la température pendant un essai de mémoire de forme à longueur libre incluant une prédéformation de 20% à 45 °C (étape I) et une rampe de chauffe de (a) 1 °C/min et à (b) 5 °C/min (étape IV).	74
4.10	Simulation du cycle thermomécanique de "double" mémoire de forme, pour des essais pendant lesquels une déformation de 11% à 55 °C est suivie d'une déformation de 12% à 40 °C.	75
4.11	Simulation du retour de forme à longueur libre pour un essai de "double" mémoire en fonction de la température (Étape IV). Les conditions de programmation de la forme temporaire durant l'étape I ont été décrites sur la figure 4.10.	75
4.12	Influence des paramètres de la loi WLF sur la cinétique de retour de forme à longueur libre pour des tests incluant une prédéformation de 20 % (étape I) à 45 °C et une rampe de chauffe de 1 °C/min (étape IV).	76
4.13	Influence des paramètres de la loi WLF sur la cinétique de l'évolution de la contrainte à longueur fixe des tests incluant une prédéformation de 20 % à (a) 45 °C et à (b) 65 °C (étape I) et une rampe de chauffe de 1 °C/min (étape IV).	77
4.14	Comparaison des simulations pour un essai de retour de forme à longueur libre à partir du modèle sans faire le recalage du module de Young à froid par un facteur de 0.995. Les tests sont effectués pour une prédéformation de 20 % (étape I) à 45 °C et une rampe de chauffe de 1 °C/min (étape IV).	78

4.15 Comparaison des simulations à partir du modèle sans faire le recalage du module de Young à froid par un facteur de 0.995, pour un essai du suivi de la contrainte à longueur fixe. Les échantillons ont été chauffés avec une rampe de 1 °C/min (étape IV) et prédéformés de 20 % à (a) 45 °C et (b) 65 °C (étape I).	78
--	----

INTRODUCTION

Ce travail de thèse s'intéresse d'une part à analyser en profondeur la propriété de mémoire de forme des polymères amorphes réticulés par une caractérisation expérimentale détaillée mettant en jeu les différents paramètres existant dans un cycle thermomécanique de mémoire de forme et d'autre part à modéliser et à simuler avec un code éléments finis cette propriété.

La propriété de mémoire de forme permet à un matériau de fixer une forme temporaire et de récupérer sa forme initiale de mise en œuvre du fait d'un stimulus extérieur comme par exemple un changement de température. Les polymères à mémoire de forme (PMF) ont motivé un grand nombre de travaux de recherche visant à mieux comprendre les mécanismes associés à cette propriété de mémoire de forme et à proposer une modélisation descriptive ou, mieux, prédictive du phénomène. Cela dans le but de mettre en œuvre des matériaux dont les propriétés caractéristiques, comme la température de retour de forme ou la raideur en service, sont bien contrôlées et de proposer le développement d'applications assisté par calculs. Il existe aujourd'hui un certain nombre d'applications réelles ou potentielles.

Les tubes et bandes thermo-rétractables ont été une des premières applications utilisées dans l'industrie. Ils ont été développés pendant les années soixante et sont encore utilisés dans l'emballage "intelligent" et dans l'enrobage de câbles pour l'isolation et la protection contre la corrosion [1]. Actuellement, des nouveaux champs d'application de ces matériaux voient le jour dans les domaines du biomédical [2, 3, 4], dans le développement de chirurgies non invasives [5] et sutures [6], dans l'aérospatial pour le développement de structures auto-déployables [7, 8], et de panneaux solaires [9], ou dans les textiles "intelligents" [10]. Les figures 1 et 2 montrent par exemple deux applications réelles de la mémoire de forme des polymères. Sur la figure 1, un polymère thermoplastique est tréfilé et prédéformé (forme temporaire) à 200%, il est ensuite suturé de manière souple en fermant l'incision. On observe sur la séquence d'images que lorsque le fil est chauffé jusqu'à la température de 41 °C, il se referme en serrant la plaie. Des contraintes allant jusqu'à 0.1 kN ont été mesurées sur la peau autour du fil à mémoire de forme. Cette application démontre le potentiel d'utilisation d'un polymère à mémoire de forme dans la conception de nouveaux dispositifs biomédicaux [6]. La figure 2 montre la séquence de déploiement d'un panneau solaire monté sur un cadre fabriqué en polymère à mémoire de forme renforcé par des fibres de carbone conductrices. La structure qui supporte le panneau solaire est chauffée et déformée dans sa position de stockage (forme temporaire) sous un voltage de 20 V. Après la fixation de la forme temporaire, en refroidissant la structure jusqu'à température ambiante, le cadre récupère sa position de déploiement en appliquant le même voltage utilisé pour le déformer. Il est à noter que le cadre, revient à sa forme originale après le réchauffement. De manière plus originale, il est montré que le chauffage du matériau peut être induit par une tension électrique [9].

Pour développer de telles applications il y a deux voies de recherche à explorer, celle du développement du matériau, et celle du développement de modèles. Le développement de

matériaux capables de présenter une mémoire de forme est varié et a pour but principalement d'étudier et mieux comprendre les modes d'activation de la mémoire de forme [5, 11, 12], étudier la variation des propriétés mécaniques et physico-chimiques en fonction des composants chimiques [13, 14], connaître l'effet d'un renfort des polymères de mémoire par des fibres [9, 15, 16, 17], des nanotubes de carbone [18, 19, 20, 21], des nanoparticules d'argile [22], des nanoparticules de carbure de silicium [23, 24] ou des tissus [25, 16] afin d'améliorer leurs performances mécaniques et de mémoire, ou même de développer des polymères à mémoire de forme biocompatibles [6] ou fabriqués à partir d'autres sources telles que l'amidon végétal [26]. En effet, les polymères à mémoire de forme, fabriqués généralement à partir du pétrole, ont le désavantage significatif de ne pas être toujours recyclables. Les points de réticulation (chimiques ou physiques) formant le réseau et responsables de la mémoire de forme des réseaux polymères amorphes sont très difficiles à casser. Il existe des techniques de dévulcanisation par microondes [27] ou par des ultrasons [28] permettant de casser les liaisons des élastomères et permettant de recycler des réseaux polymères. Cependant, ces méthodes restent encore peu utilisées vu le coût des produits permettant de casser les liaisons.

Le développement des modèles a pour but d'exprimer la mémoire de forme à partir d'une modélisation mathématique permettant de reproduire l'expérience et de mieux comprendre le phénomène de mémoire de forme. On trouve d'une part les modèles basés sur les propriétés viscoélastiques des polymères [29, 30], permettant une modélisation 1D [31], 2D [32] ou 3D [33, 34], ou une modélisation pour étudier la mémoire de forme d'un polymère renforcé [35]. D'autre part, on trouve les modèles à deux phases [36, 37, 38, 39] où le matériau est composé de phase "vitreuse" et de phase "caoutchoutique" dont les fractions respectives dépendent de la température.

L'objectif de cette étude est de proposer une loi de comportement 3D en grandes déformations capable de reproduire la mémoire de forme d'un réseau polymère amorphe avec le moins de paramètres ajustables possible. Pour arriver à cet objectif il est nécessaire de caractériser les propriétés thermomécaniques du matériau afin de caractériser les paramètres du modèle sur des essais classiques. Ensuite, des essais de mémoire de forme sous diverses conditions de chargement doivent permettre d'éprouver le modèle par comparaison de ses prédictions aux expériences. Finalement, des simulations assistées par ordinateur du modèle proposé seront comparées aux résultats expérimentaux.

Ces différents points seront abordés au cours de quatre chapitres.

Le premier chapitre de cette étude présente un court rappel des concepts généraux utiles tout au long de l'étude. Je rappelle la définition des caractéristiques principales d'un réseau polymère amorphe, matériau utilisé pour étudier la mémoire de forme dans cette thèse. Je présente la propriété de viscoélasticité ainsi que sa modélisation mécanique classique. Puis, j'explique le principe d'équivalence temps-température, propriété intrinsèque aux polymères amorphes et importante pour la mémoire de forme. Finalement, je définis le principe de la mémoire de forme dans le contexte spécifique des réseaux amorphes.

Le second chapitre présente d'abord le protocole de fabrication des matériaux utilisés.

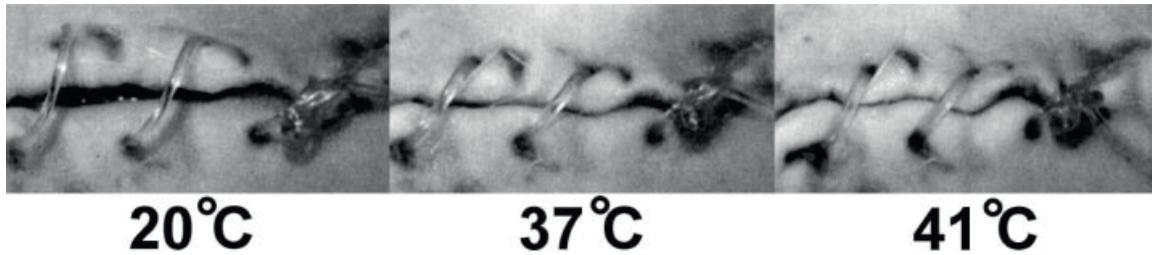


FIGURE 1 – Fibre thermoplastique à mémoire de forme utilisée dans la suture d’une plaie de la peau. La figure montre le rétrécissement de la fibre et donc la fermeture de la plaie en fonction de la température (Figure 6 de Lendlein et al. [6]).

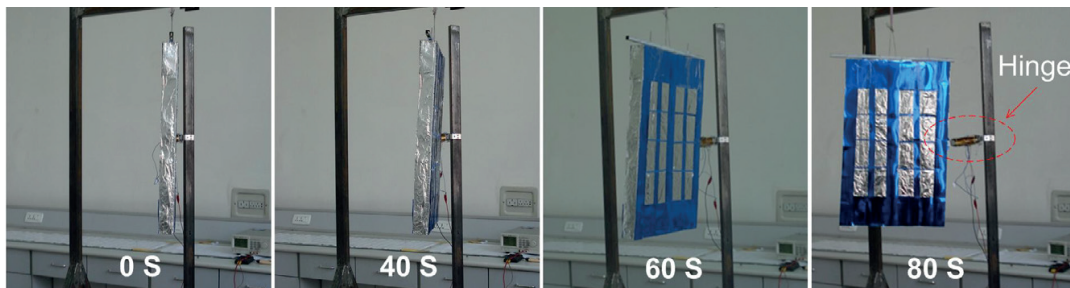


FIGURE 2 – Déploiement d’un panneau solaire fabriqué à partir d’une structure en polymère à mémoire de forme (Figure 11 de Lan et al. [9]).

Ces matériaux fabriqués entièrement au laboratoire consistent en un réseau acrylate et plusieurs composites dont il en sera la matrice. Les matériaux ont été soumis à des essais de caractérisation physico-chimiques et à des essais mécaniques en traction uniaxiale monotone et cyclique à différentes températures et en traction dynamique (DMA)¹. On montre que les propriétés viscoélastiques linéaires du réseau acrylate sont bien approchées par un modèle de Maxwell généralisé. Finalement, par une approche expérimentale, on met en évidence les différences des propriétés mécaniques entre les composites acrylate et le réseau vierge.

Dans le chapitre trois, les essais de retour de forme mis en œuvre sont présentés. Il s’agit d’essais uniaxiaux en grandes déformations, entre 20 et 50%, dont le retour est quantifié expérimentalement pour des conditions de suivi de déformation à contrainte nulle ou de suivi de contraintes à longueur fixe [40]. Ce dernier essai est intéressant pour étudier des conditions de retour de forme sous contraintes [41]. Ces essais ont permis de caractériser les paramètres expérimentaux clés pour la mémoire de forme. L’application de cycles thermomécaniques sur le réseau acrylate et les sur matériaux composites montre l’intérêt et la limite du développement de composites pour des applications mémoire de forme [42].

Le dernier chapitre est consacré à la modélisation prédictive de la propriété de mémoire de forme des matériaux étudiés expérimentalement dans les chapitres 2 et 3. Le modèle viscohyperélastique de Simo [43] combiné à la propriété de mémoire de forme a été choisi et

1. Les essais dynamiques dénotent dans ce document des sollicitations cycliques en petites déformations où l’inertie du matériau est négligeable.

testé pour représenter les cycles thermomécaniques de retour. Les paramètres du modèle sont identifiés sur les essais de caractérisation mécaniques sans tenir compte des essais de retour de forme. Le modèle, implanté dans le code éléments finis Abaqus, est facilement appliqué au cas du matériau vierge [40] et à celui du matériau renforcé par des billes de verre [42]. Dans ce dernier cas, une représentation simplifiée du matériau réel par une cellule périodique cubique 3D a été proposée. Les résultats des simulations sont comparés aux résultats expérimentaux, permettant ainsi de montrer les performances du modèle ainsi que ses limites. Ce travail critique est complété par une analyse de sensibilité aux paramètres du modèle.

Les conclusions et perspectives de ce travail closent ce manuscrit.

Chapitre 1

RAPPELS ET CONCEPTS UTILES

Ce chapitre a pour but de présenter quelques rappels succincts des connaissances qui seront utiles à la lecture du manuscrit. On commence donc par la définition et la description des caractéristiques principales d'un réseau polymère amorphe en insistant sur ce qui le différencie d'un polymère semi-cristallin ou d'un thermoplastique. Ensuite, nous rappelons ce qui différencie un matériau viscoélastique d'un matériau élastique. Nous nous intéressons à la caractérisation et à la modélisation de la viscoélasticité linéaire dans un cadre de petites déformations. Puis, le cadre théorique nécessaire à la modélisation viscoélastique en grandes déformations est présenté.

La propriété d'équivalence temps-température caractéristique des polymères amorphes est également présentée. On s'attache ici à rappeler comment elle est caractérisée et décrite mathématiquement afin d'être introduite dans un modèle thermomécanique.

Enfin, la dernière partie est consacrée à la propriété de mémoire de forme des réseaux polymères amorphes. Le phénomène de mémoire est décrit ainsi que les mécanismes physiques qui le rendent possible.

1.1 Réseaux polymères amorphes

Les polymères ont une place industrielle importante grâce à la grande diversité de leur propriétés. Ils présentent une faible masse volumique, qui en général reste inférieure à 1.5 g/ml (par exemple 0.95 pour le caoutchouc naturel, 0.85 pour le polypropylène, 1.115 pour le Nylon), ce qui permet de réaliser des structures relativement légères. Certains polymères peuvent subir de très grandes déformations réversibles qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcent. Leur module élastique et leur contrainte maximale sont relativement faibles en comparaison de ceux des métaux ou des céramiques, néanmoins certaines matrices polymères renforcées (polymères composites) peuvent atteindre des performances mécaniques équivalentes. Certains polymères présentent des propriétés de biocompatibilité, de biodégradabilité, ou même de recyclabilité utiles par exemple à l'emballage alimentaire ou aux implants médicaux. Enfin, leur coût de fabrication est relativement faible.

Les polymères peuvent être classés comme semi-cristallins ou amorphes. Les polymères semi-cristallins contiennent une phase cristalline et une phase amorphe. La phase cristalline est composée de chaînes repliées sur elles-mêmes formant des cristaux d'environ 10 nm d'épaisseur et 100 nm de longueur. La phase amorphe se présente sous la forme de chaînes désordonnées prenant place entre les cristaux.

Les polymères amorphes ne contiennent que de la phase amorphe qui peut être simplement enchevêtrée ou réticulée. Les polymères amorphes simplement enchevêtrés (figure 1.1(a)) font partie de la famille des polymères thermoplastiques. Ils peuvent être mis en forme par des techniques telles que l'injection ou l'extrusion et peuvent souvent être recyclés. Ces deux caractéristiques en font d'excellents candidats pour l'industrie de série, cependant ils ont le désavantage de présenter une limite à la déformation élastique faible du fait du glissement irréversible de chaînes lors de la déformation. Les polymères amorphes réticulés (figure 1.1(b)), ou polymères thermodurcissables, sont plus délicats à mettre en œuvre du fait du procédé de réticulation leur assurant le maintien de leur forme permanente. Ils sont également difficilement recyclables du fait des nœuds de réticulation difficiles à rompre. En revanche, la présence de ces points de réticulation, qui sont des liaisons covalentes fortes, leur assurent une structure de réseau tridimensionnel pouvant subir de grandes déformations réversibles. Il existe plusieurs méthodes pour que la réticulation des chaînes puisse être déclenchée et contrôlée : la polycondensation ou polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne. Dans la polycondensation, les monomères réagissent d'abord pour former des dimères, puis pour former des trimères et ainsi de suite jusqu'à arriver à une chaîne longue et réticulée. Pendant chacune des réactions il y a une élimination de petites molécules telles que H_2O , HCl , NH_3 , etc. Un exemple de polymères fabriqués par polycondensation sont les polyamides, lesquels produisent des molécules d'eau pendant chacune des étapes de la polymérisation. La polymérisation en chaîne est une technique durant laquelle des molécules du monomère insaturé sont ajoutées sur un site de croissance de la chaîne. Pour déclencher la réaction de polymérisation en chaîne il faut un catalyseur ou initiateur qui va agir sur les monomères insaturés et va les transformer en centres actifs (radical, cation, anion). Ces monomères insaturés vont alors s'unir à d'autres monomères pour ainsi former une chaîne (fonctionnalité = 3) et/ou un réseau (fonctionnalité ≥ 2). C'est le cas par exemple des élastomères largement utilisés comme pneumatiques ou pour

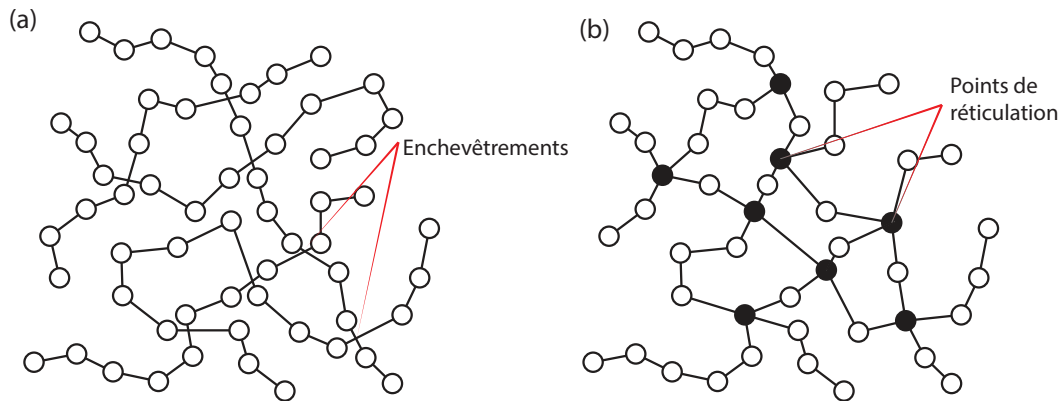


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'un polymère thermoplastique (a) et d'un réseau polymère (b).

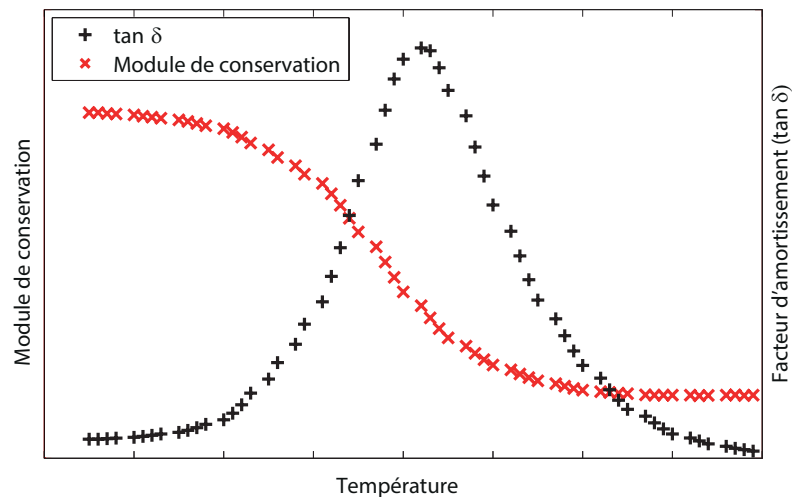


FIGURE 1.2 – Représentation de la dépendance en température du comportement d'un réseau polymère amorphe soumis à une sollicitation dynamique en petites déformations à différentes températures.

remplir des fonctions d'amortissement.

On peut aussi classer les réseaux amorphes selon leur nature chimique. Il existe ainsi au moins trois grandes familles : époxy, polyuréthane et acrylate. Les réseaux époxy sont largement utilisés pour réaliser des colles et comme résine pour réaliser des pièces composites. Les réseaux polyuréthanes sont utilisés principalement sous forme de mousse pour les sièges automobiles par exemple, mais aussi comme liant dans les propegols. Les réseaux acrylates sont utilisés comme adhésifs par exemple mais aussi pour des applications biomédicales du fait de leur compatibilité avec le corps humain. Mon étude portera sur un réseau acrylate, même si l'on peut déjà noter que ces trois familles se comportent de façon similaire vis-à-vis de la propriété de mémoire de forme que je traite dans ce travail.

La dépendance à la température du comportement viscoélastique aux petites déformations d'un réseau polymère est représenté sur la figure 1.2. Ici le module de conservation

et le facteur d'amortissement sont tracés en fonction de la température lors d'un essai dynamique réalisé en tension. On observe deux plateaux pour le module de conservation, l'un aux basses températures correspondant à l'état vitreux du matériau et l'autre aux hautes températures exprimant l'état caoutchoutique du matériau. A l'état caoutchoutique et à l'état vitreux, le matériau est proche d'être élastique comme le montrent les faibles valeurs du facteur d'amortissement. On observe également une chute importante du module entre ces deux plateaux. Cette transition, appelée transition vitreuse, est due à l'évolution de la mobilité moléculaire. Aux basses températures, le matériau présente un comportement vitreux caractérisé par une faible mobilité moléculaire induisant un module élevé et de faibles déformations réversibles. Aux hautes températures, le matériau présente un comportement caoutchoutique se traduisant par une grande mobilité moléculaire induisant un module faible mais de grandes déformations élastiques. Dans le domaine des températures de la transition vitreuse, le matériau est viscoélastique et la mobilité moléculaire évolue en fonction de la température. La figure 1.2 montre aussi une particularité des réseaux polymères en opposition aux polymères thermoplastiques. Aux hautes températures, le plateau caoutchoutique se traduit par une stabilité des propriétés du matériau avant de se dégrader et confère au matériau ses propriétés élastiques à chaud. Les polymères thermoplastiques présentent, à chaud, une chute du module de conservation sans plateau.

1.2 Viscoélasticité

Le comportement d'un polymère amorphe dans le cadre des petites déformations, où les déplacements relatifs des points matériels sont supposés être très petits par rapport à n'importe quelle dimension du corps étudié, est viscoélastique linéaire et dépend de la température. Aux grandes déformations, ce même polymère présente un comportement viscoélastique non linéaire ou hyperélastique en fonction de la température et de la vitesse de chargement.

1.2.1 Viscoélasticité linéaire – Petites déformations

Un matériau est dit viscoélastique quand son comportement ne peut pas être caractérisé comme celui d'un solide élastique ou d'un liquide visqueux classique, mais au contraire combine des caractéristiques des deux. Une représentation schématique d'un comportement viscoélastique est montrée sur la figure 1.3, où l'on observe la différence entre un matériau dont le comportement est élastique et un matériau dont le comportement est viscoélastique. Contrairement à un matériau élastique, dont le comportement après une sollicitation ne dépend que de la déformation, le comportement d'un matériau viscoélastique dépend aussi du temps. Les polymères amorphes dans des conditions de petites perturbations montrent un comportement viscoélastique linéaire. Le principe de superposition de Boltzmann [44] dit que les effets d'une histoire de chargement sont linéairement additifs, ce qui permet d'exprimer la loi de comportement viscoélastique linéaire en réponse à une sollicitation de cisaillement simple de la manière suivante :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - \tau) \dot{\gamma}(\tau) d\tau \quad (1.1)$$

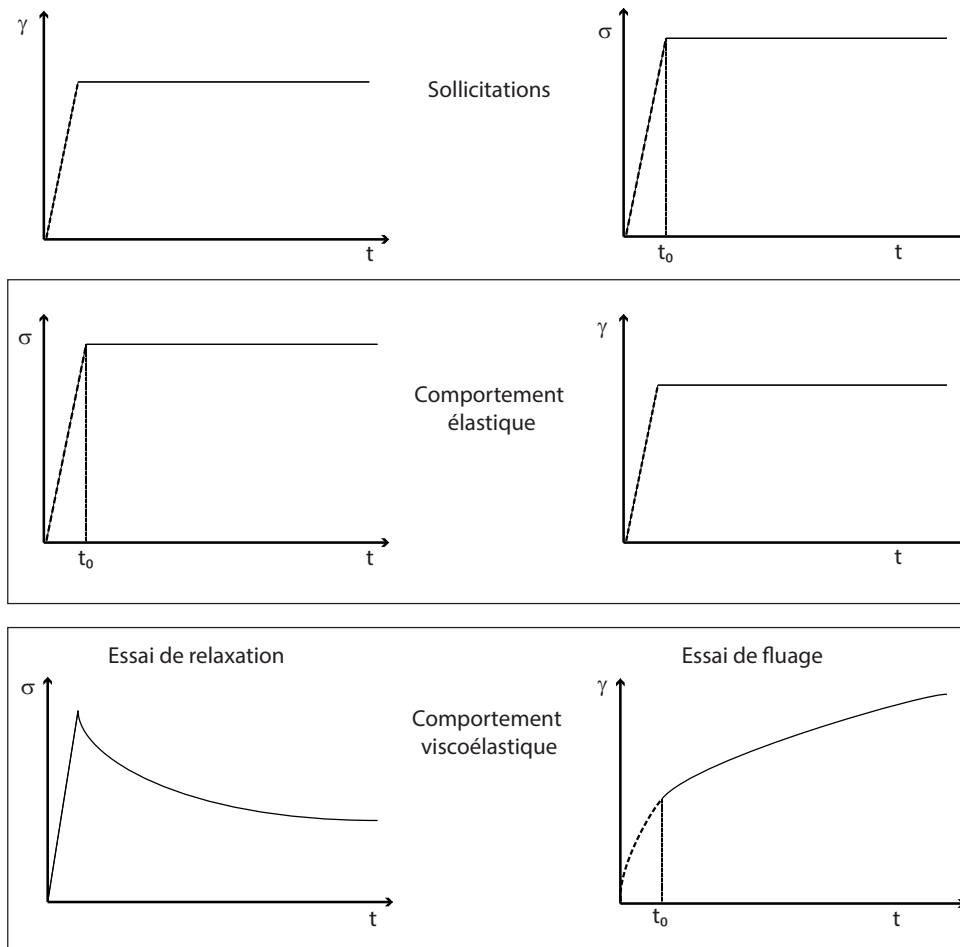


FIGURE 1.3 – Représentation schématique du comportement d'un matériau viscoélastique par rapport à un matériau élastique pendant un essai de fluage (droite), et un essai de relaxation (gauche).

ou

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \dot{\sigma}(\tau) d\tau \quad (1.2)$$

Selon les conditions de déformation γ ou de charge σ imposées, le module G correspond au module de relaxation, et J à la complaisance. On note que J correspond à la complaisance.

Les propriétés d'un comportement viscoélastique peuvent être mises en évidence au travers d'essais non périodiques de relaxation ou de fluage (figure 1.3). En supposant que le matériau est soumis à une déformation instantanée et maintenue constante, on observe que la contrainte diminue en fonction du temps. On peut écrire ainsi pour des temps suffisamment longs par rapport à l'excitation et à partir de l'équation 1.1 la relation de comportement,

$$\sigma(t) = \gamma G(t) \quad (1.3)$$

ce qui permet d'accéder au module de relaxation $G(t)$. De manière duale, pour des essais de fluage à contrainte instantanée imposée, on observe que la déformation augmente en fonction du temps. On peut écrire donc la relation de comportement

$$\gamma(t) = \sigma J(t), \text{ définissant } J(t) \quad (1.4)$$

Des essais dynamiques périodiques (figure 1.4) peuvent fournir des informations complémentaires pour des temps imposés courts et compléter ainsi les essais transitoires. En faisant varier la déformation imposée de manière périodique à une fréquence ω , on obtient

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.5)$$

où γ_0 est l'amplitude maximale imposée. En introduisant (1.5) dans l'équation (1.1) et en notant $s = t - \tau$, on obtient,

$$\sigma(t) = \int_0^{+\infty} G(s) \omega \gamma_0 \cos(\omega(t-s)) ds \quad (1.6)$$

Ce qui conduit aux expressions :

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \gamma_0 \left(\omega \int_0^{+\infty} G(s) \sin(\omega s) ds \right) \sin(\omega t) + \gamma_0 \left(\omega \int_0^{+\infty} G(s) \cos(\omega s) ds \right) \cos(\omega t) \\ \sigma(t) &= \gamma_0 (G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)) \end{aligned} \quad (1.7)$$

où G' est le module de conservation et G'' est le module de perte. On note que G' caractérise la réponse en phase avec le chargement tandis que G'' caractérise la réponse en opposition de phase.

La figure 1.4 présente la réponse du matériau à une sollicitation de déformation sinusoïdale appliquée. L'angle de phase δ mesure le déphasage entre la réponse du matériau et la sollicitation. Lorsque $\delta = 0$, le matériau est un solide élastique tandis que $\delta = 90^\circ$ correspond à un liquide visqueux, pour toute autre valeur de δ le comportement est viscoélastique [45].

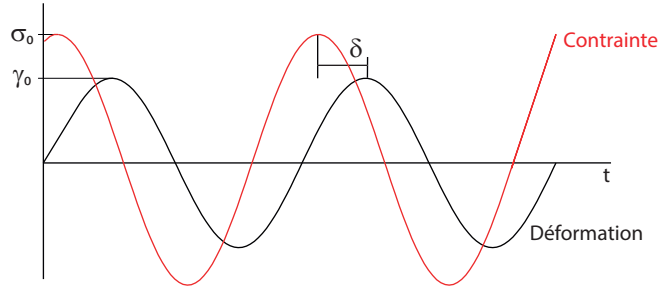


FIGURE 1.4 – Réponse d'un matériau viscoélastique linéaire à une sollicitation de cisaillement périodique.

La modélisation d'un comportement viscoélastique linéaire est possible à l'aide de modèles mécaniques qui associent des ressorts et des amortisseurs, ces derniers permettent d'obtenir une analogie mathématique satisfaisante entre les phénomènes physiques et leur modélisation. Les modèles élémentaires de Maxwell et Kelvin–Voigt, qui associent un ressort et un amortisseur disposés en série ou en parallèle respectivement, ne permettent pas de représenter le comportement d'un polymère de façon complète. En effet le modèle de Maxwell est incapable de représenter la viscoélasticité du matériau en fluage, tandis que celui de Kelvin–Voigt ne peut pas représenter une réponse viscoélastique de relaxation. L'association de ces modèles permet de résoudre ce problème. Par exemple le modèle de Maxwell généralisé (figure 1.5) associant plusieurs branches de Maxwell en parallèle plus une branche élastique ne contenant qu'un ressort également placé en parallèle, permet de prendre en compte une distribution de temps de relaxation nécessaire à la représentation fidèle du comportement viscoélastique linéaire d'un réseau amorphe aussi bien pour les essais transitoires que pour les essais dynamiques. En notant que la mise en équation d'une branche de Maxwell de module G_i et de temps de relaxation τ_i dans un cas de cisaillement simple et une histoire de déformation quelconque s'écrit

$$\sigma(t) = G_i \int_0^t \exp(-t/\tau_i) \dot{\gamma}(s) ds \quad (1.8)$$

on en déduit l'expression du module $G(t)$,

$$G(t) = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i e^{-t/\tau_i} \quad (1.9)$$

pour le modèle de Maxwell généralisé, où les τ_i sont les temps de relaxation définis selon $\tau_i = \eta_i/G_i$, avec η_i les viscosités et en notant $G_e = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i$ module instantanée. Le tracé des valeurs de G_i en fonction des valeurs de τ_i représente le spectre de relaxation du matériau viscoélastique linéaire. En introduisant (1.9) dans (1.7) et après intégration on en déduit l'expression de G' et de G'' en sollicitation dynamique

$$G'(\omega) = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}, \quad G''(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (1.10)$$

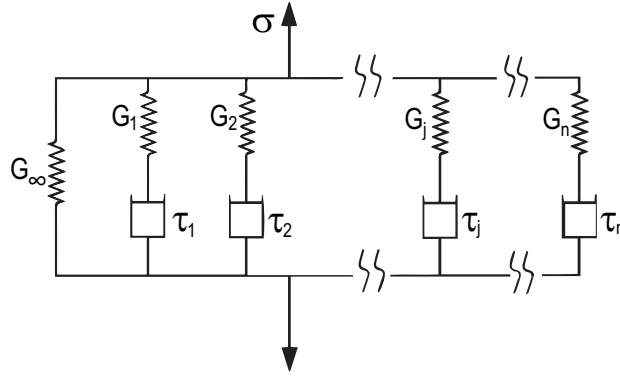


FIGURE 1.5 – Modèle de Maxwell généralisé.

En appliquant le principe de superposition de Boltzmann [44] à une sollicitation en cisaillement variant dans le temps d'une manière quelconque, on peut écrire à partir de l'équation (1.10),

$$\sigma(t) = G_\infty \gamma(t) + \sum_{i=1}^n G_i \int_0^t \left(\exp\left(-\frac{t-s}{\tau_i}\right) \right) \dot{\gamma}(s) ds \quad (1.11)$$

en intégrant par partie (1.11) on obtient

$$\sigma(t) = \left(G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i \right) \gamma(t) - \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{\tau_i} \int_0^t \left(\exp\left(-\frac{t-s}{\tau_i}\right) \right) \gamma(s) ds \quad (1.12)$$

En décomposant toute déformation $\underline{\underline{\epsilon}}$ en sa partie déviatorique $\underline{\underline{\epsilon}}^D$ et sa partie hydrostatique $\text{tr}(\underline{\underline{\epsilon}})$, on peut écrire la loi 3D pour des chargement généraux.

$$\sigma(t) = B[\text{tr} \underline{\underline{\epsilon}}(t)] \underline{\underline{1}} + 2G_e \underline{\underline{\epsilon}}^D(t) - \sum_{i=1}^n \frac{2G_i}{\tau_i} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_i}\right) \underline{\underline{\epsilon}}^D(s) ds \quad (1.13)$$

où B désigne le module de compressibilité, et $\underline{\underline{1}}$ le tenseur identité ($\underline{\underline{1}}_{ij} = \delta_{ij}$, $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ et $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$).

1.2.2 Viscoélasticité non linéaire – Grandes transformations

Les réseaux amorphes sont capables de grandes déformations. Pour définir de telles déformations, il est nécessaire de distinguer la configuration de référence de la configuration déformée. Dans un tel cadre cinématique, qui nous intéressera lors d'essais de mémoire de forme, le comportement de ces matériaux devient viscoélastique non linéaire. Sur la figure 1.6, on décrit la cinématique de déformation d'un solide. On exprime les coordonnées du corps dans la configuration de référence ou lagrangienne, notées X_j , $j \in \{1, 2, 3\}$. Au cours du temps un point matériel se déplace, et ses coordonnées x_j , $j \in \{1, 2, 3\}$ à chaque instant sont données par la configuration actuelle ou eulérienne. Le tenseur gra-

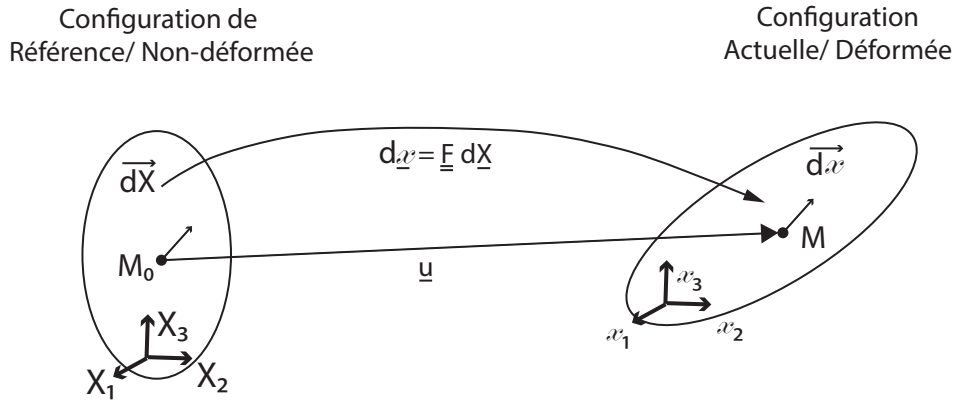


FIGURE 1.6 – Déformation d'un solide.

dient de déformation, \underline{F} , permet d'exprimer le transport d'un vecteur de la configuration de référence vers la configuration déformée, il s'exprime selon :

$$dx = \underline{F} dX, \text{ où } F_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \quad (1.14)$$

On note que $\underline{F} = \underline{\nabla}u + \underline{1}$, où $\underline{u} = \underline{x} - \underline{X}$ est le déplacement du point matériel.

À partir de \underline{F} on peut définir les trois invariants de $\underline{F}^T \underline{F}$:

$$\begin{cases} I_1 = \text{tr}(\underline{F}^T \underline{F}) = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 = \frac{1}{2}((\text{tr}(\underline{F}^T \underline{F}))^2 - \text{tr}(\underline{F}^T \underline{F})^2) = (\lambda_1 \lambda_2)^2 + (\lambda_2 \lambda_3)^2 + (\lambda_1 \lambda_3)^2 \\ I_3 = \det(\underline{F}^T \underline{F}) = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{cases}$$

avec λ_i les allongements principaux. Différents tenseurs de déformation sont définissables, par exemple \underline{E} :

$$\underline{E} = \frac{1}{2}(\underline{F}^T \underline{F} - \underline{1}) \quad (1.15)$$

qui coïncide avec $\underline{\epsilon} = \frac{1}{2}(\underline{\nabla}u + \underline{\nabla}u^T)$ en petites déformations.

Si l'on définit \mathcal{W} la densité d'énergie élastique du matériau, la relation de comportement d'un matériau hyperélastique s'écrit :

$$\underline{\tau} = \frac{\partial \mathcal{W}}{\partial \underline{F}} \quad (1.16)$$

où $\underline{\tau}$ est le premier tenseur de Piola–Kirchhoff. À partir de ce tenseur, le tenseur des contraintes de Cauchy $\underline{\sigma}$, défini dans la configuration eulérienne, s'écrit

$$\underline{\sigma} = J^{-1} \underline{\tau} \underline{F}^T, \text{ avec } J = \det(\underline{F}) \quad (1.17)$$

et le second tenseur de Piola–Kirchhoff $\underline{\underline{S}}$, défini dans la configuration lagrangienne, est

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{F}}^{-1} \underline{\underline{\tau}} \quad (1.18)$$

Dans le cas des matériaux isotropes hyperélastiques la densité d'énergie \mathcal{W} peut s'écrire en fonction des trois invariants I_1 , I_2 et I_3 . La fonction \mathcal{W} peut être simplifiée dans le cas de milieux incompressibles (où $I_3 = 1$), alors l'équation 1.16 devient :

$$\underline{\underline{\tau}} = \frac{\partial \mathcal{W}(I_1, I_2)}{\partial \underline{\underline{F}}} - p \underline{\underline{F}}^{-T} \quad (1.19)$$

avec p la pression hydrostatique. Cette hypothèse sera valide dans le cas de notre étude. Il existe un grand nombre de lois hyperélastiques phénoménologiques [46], la plus simple étant la loi néo-hookéenne qui s'écrit,

$$\mathcal{W} = \frac{E}{6}(I_1 - 3) \quad (1.20)$$

où E est le module de Young.

Les polymères présentent un comportement viscoélastique, lequel peut être exprimé à l'aide d'une loi viscohyperélastique, dans le cas où le matériau est soumis à de grandes déformations. Si on suppose que la densité d'énergie peut être décomposée en la somme d'une contribution élastique \mathcal{W}_e et une contribution dépendante du temps \mathcal{W}_v , on peut écrire :

$$\mathcal{W} = \mathcal{W}_e + \mathcal{W}_v \quad (1.21)$$

Cette décomposition de la densité d'énergie est motivée par la représentation du comportement viscoélastique du matériau par un modèle de Maxwell (figure 1.5), ce qui permet de décomposer le tenseur gradient déformation $\underline{\underline{F}}$ en une partie élastique $\underline{\underline{F}}_e$ et une partie inélastique ou visqueuse $\underline{\underline{F}}_v$, pour la branche de Maxwell :

$$\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{F}}_e \cdot \underline{\underline{F}}_v \quad (1.22)$$

Dans la littérature plusieurs modèles ont été développés pour implémenter, prédire et simuler un comportement de type viscoélastique dans un cadre de grandes déformations. On trouve principalement trois modèles à partir desquels d'autres ont été proposés pour répondre à des études spécifiques. On trouve le modèle de Simo [43], le modèle de Boyce et al. [47] et le modèle de Reese et Govindjee [48]. Ces modèles proposent les expressions d'un comportement viscoélastique basés sur des schémas rhéologiques classiques (Maxwell, Zener, Maxwell généralisé ...) étendus aux grandes déformations. Ainsi une fois linéarisés, on retrouve les comportements viscoléastiques linéaires connus en petites déformations.

Boyce et al. [47] ont proposé une loi de comportement élasto–viscoplastique basée sur le schéma rhéologique des solides standards pour représenter la dépendance du comportement de polymères thermoélastiques à la vitesse de chargement en grandes déformations.

Reese et Govindjee [48] ont proposé une loi viscohyperélastique généralisant le modèle de Boyce et al. [47] en prenant en compte une loi d'évolution viscoélastique non linéaire.

L'objectif de ces auteurs était principalement la représentation de l'hystérésis observée lors d'un chargement cyclique d'élastomères chargés. L'une des difficultés de ce modèle réside dans l'identification de ses paramètres, non expliquée par les auteurs.

Le modèle de Simo [43] décrit le comportement viscoélastique en grandes déformations en remplaçant l'expression des déformations en hypothèses de petites déformation par un équivalent grandes déformations dans un modèle de Maxwell généralisé. Du fait de cette formulation simple, les paramètres viscoélastiques du modèle sont obtenus par l'identification du modèle de Maxwell généralisé en viscoélasticité linéaire et sont donc faciles à mesurer. Cependant, ce modèle conduit à une formulation non nécessairement thermodynamiquement admissible. On note que dans le modèle de Simo [43] le ressort en parallèle des éléments de Maxwell est considéré hyperélastique. Un premier travail mené par Diani et al. [34] a montré la pertinence du modèle de Simo pour la modélisation de la propriété de mémoire de forme d'un réseau epoxy dans un cadre petites déformations/grandes transformations dans un cas de cisaillement en torsion. La validation du modèle aux grandes déformations et à d'autres types de chargement reste donc à faire. D'autre part, la propriété de mémoire de forme est mesurée dans des conditions libres d'efforts, ce qui laisse la place à l'exploration du comportement dans des conditions à déformation constante où la réponse du modèle à l'évolution de la contrainte en fonction de la température pendant une rampe de chauffe est encore inconnue. Ces questions seront abordées dans cette thèse.

1.3 Équivalence temps-température

Les polymères amorphes présentent la caractéristique remarquable de satisfaire à une propriété d'équivalence temps-température. Grâce à cette propriété, connaître le comportement viscoélastique linéaire d'un polymère amorphe à toute fréquence de chargement à une température donnée suffit à connaître son comportement viscoélastique linéaire à toute autre température. De façon duale, connaître le comportement viscoélastique linéaire d'un polymère amorphe à toute température pour une fréquence choisie, permet de définir le comportement viscoélastique du polymère à toute température pour toute autre fréquence. On notera que la propriété d'équivalence temps-température, surtout connue et utilisée dans le cadre de la viscoélasticité linéaire, a été aussi observée expérimentalement pour les propriétés extrêmes de ces matériaux telles que la déformation ou la contrainte à rupture [49]. D'un point de vue pratique, l'équivalence temps-température s'exprime à l'aide des facteurs de décalage a_T . Par exemple, la figure 1.7 montre le comportement idéalisé d'un polymère à deux températures T_1 et T_2 pendant un essai dynamique à une fréquence fixe f . Les deux réponses du matériau peuvent être superposées en faisant un déplacement horizontal $\log_{10} a_T$. Ce même facteur a_T calculé pour la courbe du module de cisaillement permet donc de superposer aussi les deux courbes de $\tan \delta$ aux mêmes températures. A partir de ce principe, on peut donc écrire :

$$G(t, T_1) = G(t/a_T, T_2) \quad (1.23)$$

Pour des raisons expérimentales, il est délicat d'accéder au comportement viscoélastique linéaire d'un polymère sur une grande plage de fréquences : aux faibles fréquences, les

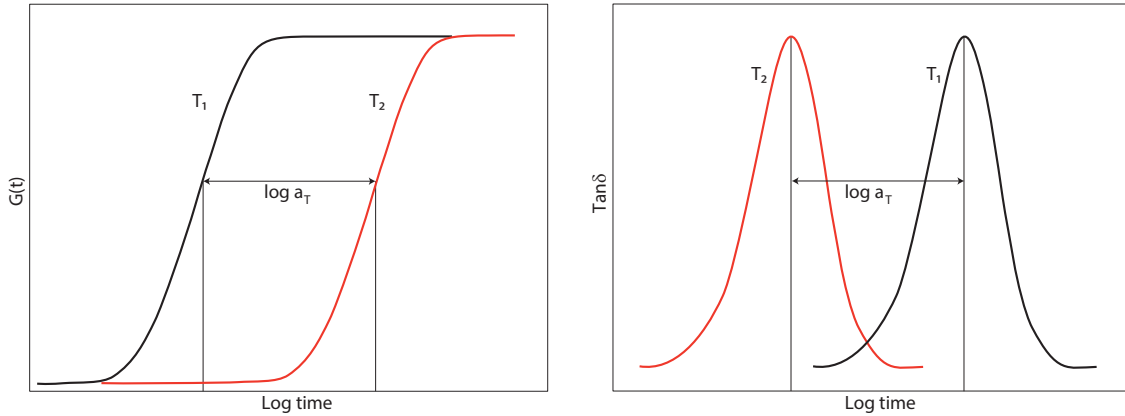


FIGURE 1.7 – Représentation schématique de l'équivalence temps-température pour un essai dynamique.

essais sont trop longs et aux grandes fréquences ils sont difficiles à réaliser. On a donc recours au principe d'équivalence temps-température pour construire la courbe maîtresse du comportement viscoélastique des polymères amorphes. Sur la figure 1.8 on observe la représentation schématique de la construction de la courbe maîtresse du module de conservation à partir de balayages en fréquence à températures constantes en traction uniaxiale. La figure 1.8a illustre les balayages en fréquence pour trois températures différentes T_0 , T_1 et T_2 . Les facteurs de décalage a_T sont calculés à partir de la température de référence T_{ref} choisie sur la figure 1.8 comme T_0 . On calcule le facteur de décalage $a_{T_{ref}}(T_1)$ qui permet à la courbe T_1 de se joindre à la courbe T_0 . Cette procédure est appliquée sur T_2 sur la figure 1.8b. La figure 1.8c montre la courbe maîtresse du module de conservation. La validation des valeurs de $a_{T_{ref}}$ obtenues par construction de cette courbe est faite sur le facteur d'amortissement $\tan \delta$. En effet en appliquant les translations $a_{T_{ref}}$ aux valeurs de $\tan \delta$, on doit obtenir la courbe maîtresse correspondante à ce facteur. Un exemple de cette validation est proposé sur la figure 1.8d. Il est généralement accepté que les valeurs de $a_{T_{ref}}$ peuvent généralement être bien représentées par l'expression phénoménologique de Williams, Landel and Ferry [50] :

$$\log_{10} a_{T_{ref}} = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{(C_2 + T - T_{ref})} \quad (1.24)$$

où C_1 et C_2 sont des constantes positives qui dépendent du matériau et de la température de référence T_{ref} à laquelle la courbe maîtresse est construite. La température de référence, T_{ref} peut être la température de transition vitreuse du polymère étudié, mais dans la plupart des cas T_{ref} est choisie dans un domaine compris entre $T_g - 50^\circ\text{C}$ et $T_g + 50^\circ\text{C}$, de façon à optimiser l'approximation des paramètres $a_{T_{ref}}$ pour la loi WLF.

1.4 Mémoire de forme

Dans ce travail on s'intéresse à la propriété de mémoire de forme des polymères. Néanmoins ce n'est pas un phénomène propre aux polymères, au contraire il est observable sur

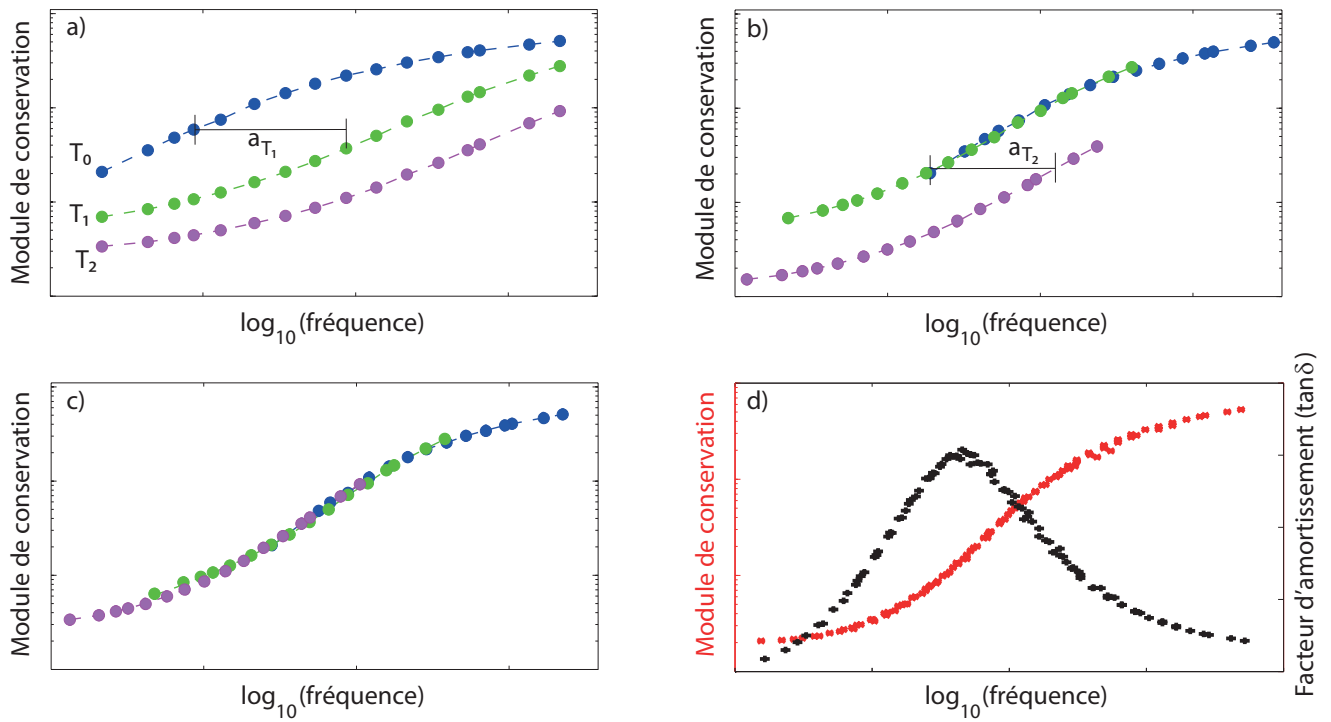


FIGURE 1.8 – Exemple de la construction de la courbe maîtresse du comportement viscoélastique d'un réseau amorphe à partir d'essais dynamiques obtenus à différentes températures. La figure (d) présente la validation des valeurs de $a_{T_{ref}}$ sur le facteur d'amortissement.

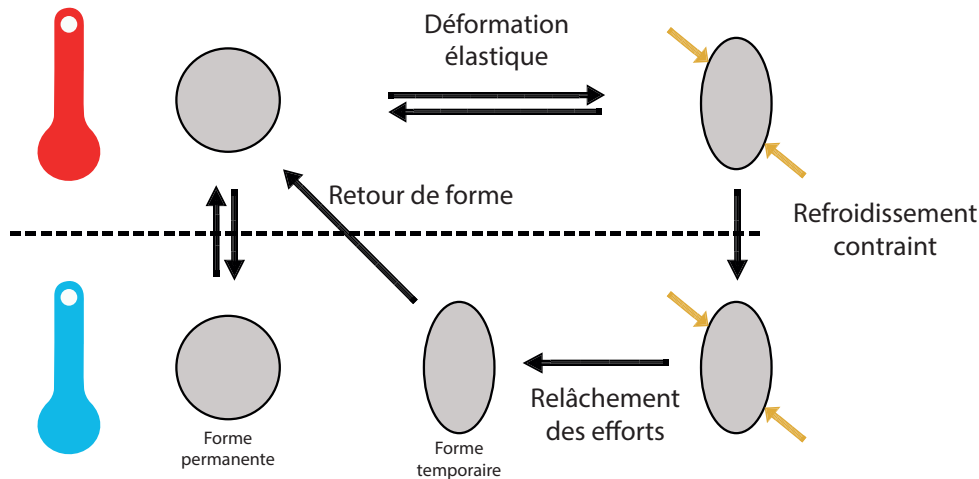


FIGURE 1.9 – Représentation du phénomène de mémoire de forme.

certaines céramiques ou certains alliages métalliques. Bien que la mémoire de forme soit présente sur plusieurs types de matériaux, les mécanismes qui la régissent ne sont pas les mêmes d'un matériau à l'autre. Par exemple, dans les alliages métalliques le mécanisme est dû au changement de phase de la martensite à l'austenite pendant la mise en température du matériau. Dans les polymères amorphes, ces changements de phase n'existent pas, donc la compréhension des mécanismes conduisant à la propriété de mémoire de forme dans ces matériaux fait l'objet de ce travail.

La figure 1.9 illustre les étapes de l'exploitation de la propriété de mémoire de forme d'un polymère une fois mis en forme dans sa forme permanente. La première étape consiste à déformer le matériau mécaniquement à chaud jusqu'à obtenir la forme temporaire souhaitée. Durant la seconde étape, le matériau est refroidi en maintenant la forme temporaire (refroidissement contraint). Ensuite, les contraintes qui maintenaient la forme temporaire sont relâchées donnant lieu à un retour élastique très faible du matériau. À ce stade si aucun traitement thermique n'est appliqué, la forme temporaire est conservée. Finalement, la forme initiale ou permanente est récupérée en chauffant le matériau de nouveau libre d'efforts extérieurs. La température au-delà de laquelle le matériau doit être chauffé pour fixer la forme temporaire et récupérer la forme initiale est comprise dans le domaine de transition viscoélastique du matériau.

À l'échelle microscopique, la mémoire de forme est rendue possible par un changement de la mobilité moléculaire au sein du matériau. A haute température, les segments de chaîne sont flexibles et ont une grande mobilité, tandis qu'à froid la mobilité moléculaire est fortement restreinte, permettant seulement des mouvements locaux restreints de la chaîne. Ce changement est piloté à partir du passage du matériau au travers de son domaine viscoélastique induit classiquement à partir d'un chauffage, cependant il existe d'autres alternatives pour incrémenter la température telles que l'électricité, l'induction, le magnétisme ou le rayonnement [5, 11, 12].

Les polymères thermoplastiques ont un effet mémoire faible, car à chaud et sous l'influence d'une contrainte externe (par exemple pendant la phase de programmation de la

forme temporaire), les chaînes glissent les unes sur les autres et se desenchevêtrent [13] (voir section 1.1), induisant des déformations non réversibles. La propriété de mémoire de forme des thermoplastiques peut être améliorée avec l'introduction de points de réticulation physiques entre les chaînes comme dans les élastomères thermoplastiques [13]. Dans les réseaux polymères, les glissements entre chaînes sont bloqués grâce aux points de réticulation chimiques qui servent de points d'accroche entre les chaînes.

La température de transition vitreuse d'un réseau polymère à mémoire de forme et les propriétés mécaniques macroscopiques peuvent être facilement modifiées et contrôlées en variant la composition chimique du matériau [13, 14]. Par exemple, le choix des propriétés chimiques de l'agent réticulant telles que la fonctionnalité (au moins égale à trois), la taille de la chaîne, les groupes chimiques, ou la proportion dans le mélange avec le monomère permettent de modifier les propriétés chimiques (T_g , T_f , etc.) et ses propriétés mécaniques (module d'élasticité, déformation à rupture, etc.) [51, 52]. Le choix des composant chimiques et leurs réactions peuvent permettre aussi d'obtenir un polymère biodégradable ou biocompatible [6].

Dans le chapitre suivant, nous présentons la fabrication des matériaux étudiés, leur caractérisation physico-chimique ainsi que leur comportement mécanique.

Chapitre 2

MATÉRIAUX ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Ce chapitre présente les méthodes de fabrication et de caractérisation physico-chimique et mécanique des matériaux utilisés pendant l'étude.

Un réseau acrylate amorphe et des composites fabriqués au laboratoire ont été soumis à des essais en traction uniaxiale monotones et dynamiques (DMA) ayant pour but de caractériser leurs propriétés mécaniques. Les essais en traction uniaxiale ont permis d'obtenir le comportement contrainte-déformation en fonction des conditions de sollicitation ainsi que la dépendance du comportement à la température. D'autre part, des essais dynamiques en traction ont permis de vérifier le principe d'équivalence temps-température et d'obtenir les courbes maîtresses du comportement viscoélastique linéaire du matériau. On a montré qu'à partir d'un modèle de Maxwell généralisé il est possible de représenter les propriétés viscoélastiques du réseau acrylate.

Finalement, la comparaison des propriétés mécaniques des composites d'acrylate par rapport à celles du réseau acrylate vierge, ont montré l'intérêt d'inclure des renforts permettant d'obtenir une amélioration des propriétés de l'acrylate de base.

2.1 Matériaux

Durant cette étude, nous avons principalement travaillé sur la propriété de mémoire de forme d'un réseau acrylate mis en œuvre au laboratoire à partir des produits chimiques bruts. Ce réseau a également servi comme matrice pour la réalisation de composites chargés en billes ou fibres de verre.

2.1.1 Réseau acrylate

Le réseau acrylate amorphe a été préparé au laboratoire. Le mélange chimique des composants, monomère et agent réticulant, permet de créer un réseau tridimensionnel de chaînes macromoléculaires. La composition du réseau acrylate est basée sur le travail de Safransky and Gall [51] qui ont mélangé plusieurs monomères et agents réticulants pour obtenir différents types de réseaux acrylates. Notre matériau a été préparé à partir de la copolymérisation du monomère benzyl methacrylate (BMA), avec l'agent réticulant poly(ethylene glycol) dimethacrylate (PEGDMA). Les structures chimiques du monomère et de l'agent réticulant sont montrées sur la figure 2.1. Un photo-initiateur, 2,2-diméthoxy-2-phenylacetophenone (DMPA), est utilisé pour amorcer la réaction de polymérisation.

La polymérisation est composée de trois phases : l'amorçage, la propagation et la terminaison. La réaction de polymérisation est déclenchée à partir d'un rayonnement UV, lequel va créer des radicaux libres du photoinitiateur qui vont aller se placer aux liaisons doubles C-C du monomère et les briser. La figure 2.2 montre schématiquement l'étape d'amorçage et de propagation de la réaction de polymérisation pour la formation des petits segments de chaînes radicalaires. Pendant la phase de propagation la chaîne polymère est formée par additions successives d'unités monomères de BMA sur le macro-radical en croissance. La phase de terminaison est déterminée par la recombinaison de deux segments radicalaires en croissance. Le mécanisme montré dans la figure 2.2 est équivalent à l'agent réticulant, où les radicaux formés lors de l'irradiation réagissent avec les liaisons doubles C-C du PEGDMA pour donner lieu aux points de réticulation chimiques du réseau (fonctionnalité égal à 4). La figure 2.3 illustre le procédé de fabrication des plaques d'acrylate : 90% en masse molaire de BMA a été mélangé avec 10% en masse molaire de PEGDMA. Les produits chimiques ont été commandés chez Sigma Aldrich et utilisés sans préparation préalable. Les pourcentages molaires ont été calculés à partir des poids moléculaires du monomères et de l'agent réticulant, $M_{BMA} = 176$ g/mol et $M_{PEGDMA} = 550$ g/mol, avec la relation suivante :

$$m_{BMA} = \frac{m}{(X_{PEG}/X_{BMA}) \times (M_{PEG}/M_{BMA}) + 1}, \quad m_{PEG} = m - m_{BMA} \quad (2.1)$$

où m correspond à la quantité totale en grammes de mélange souhaité, m_{BMA} et m_{PEG} correspondent à la masse du BMA et du PEGDMA, X_{BMA} et X_{PEG} correspondent aux fractions molaires (90% BMA et 10% de PEGDMA).

Enfin 0.5% en masse de DMPA sont rajoutés au mélange, lequel est ensuite coulé à l'aide d'une seringue dans un moule étanche, consistant en deux plaques de verre séparées par un cadre en téflon pour assurer une épaisseur constante. Le moule est alors mis dans

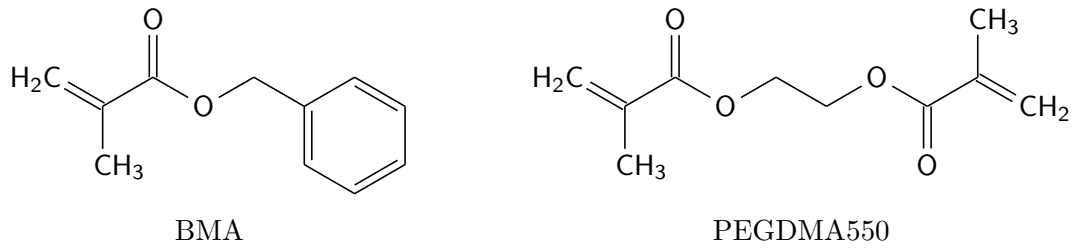


FIGURE 2.1 – Structure chimique du monomère BMA et de l'agent réticulant PEGDMA550.

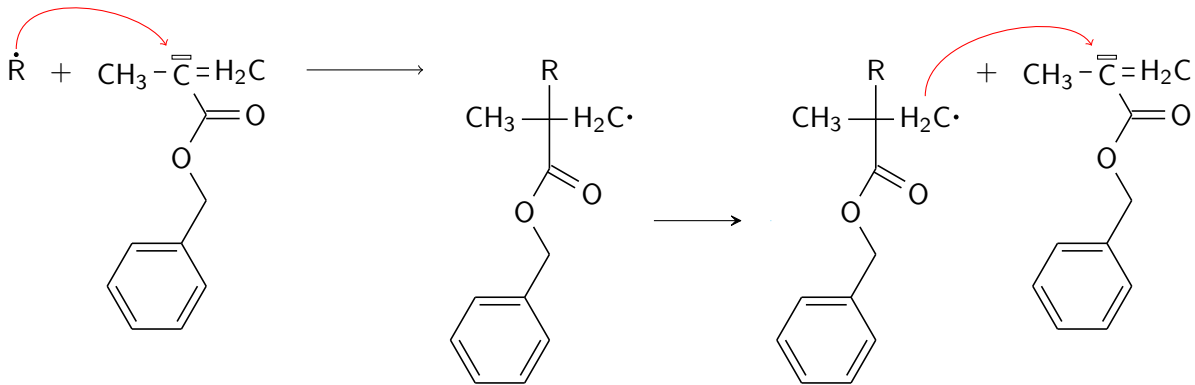


FIGURE 2.2 – Réaction de polymérisation.



FIGURE 2.3 – Procédé de fabrication par photopolymérisation des plaques d'acrylate dans un four à UV à partir du mélange des produits chimiques bruts injecté dans un moule en verre.

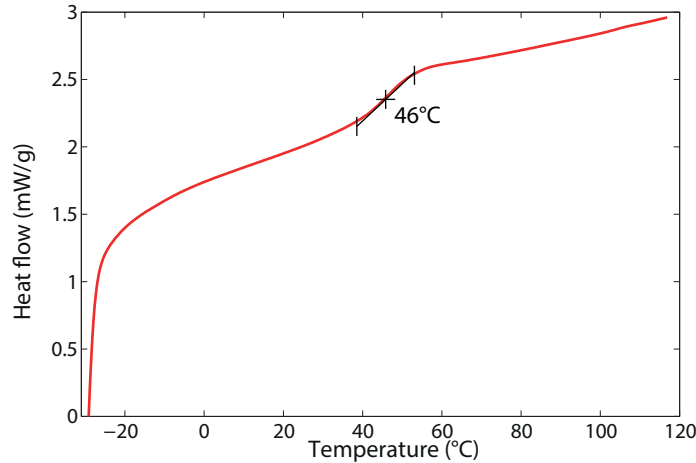


FIGURE 2.4 – Essai de calorimétrie différentielle du réseau acrylate avec une rampe d'échauffement de 10 °C/min de -30 °C jusqu'à 120 °C.

un four à ultra-violets (UVP[®] CL-1000) pendant 50 minutes. On obtient à la sortie du four des plaques d'épaisseur d'environ de 1.3 mm, lesquelles sont découpées à chaud en différentes géométries pour réaliser des tests de caractérisation physico-chimique et des essais mécaniques.

2.1.1.1 Caractérisation physico-chimique

Des essais de calorimétrie différentielle (DSC) ont été réalisés dans une machine DSC Q1000 de TA instruments. Sur la figure 2.4, on présente le flux de chaleur quand le matériau est soumis à une rampe d'échauffement de 10 °C/min de -30 °C jusqu'à 120 °C. Cet essai DSC permet de déterminer de manière facile et rapide la température de transition vitreuse du réseau : sur la figure 2.4, on lit la température de transition vitreuse T_g correspondant au point d'inflexion de la courbe aux environs de 46 °C.

Le coefficient de dilatation thermique de l'acrylate $\alpha(T)$ a été mesuré par dilatométrie avec un instrument Netzsch[®] TMA 402 F3 Hyperion. Ne possédant pas de TMA au laboratoire, cet essai a été sous-traité à la société Netzsch. La dilatation linéaire du matériau a été mesurée en fonction de la température pour deux rampes d'échauffement différentes (1 °C/min et 5 °C/min). Le protocole du test consistait à chauffer un échantillon pour se placer dans l'état caoutchoutique (à 80 °C), le refroidir jusqu'à l'état vitreux (à 0°C) et finalement le réchauffer de nouveau. La figure 2.5 montre l'évolution de la dilatation linéaire et du coefficient de dilatation thermique mesuré pour des échantillons chauffés de 0 jusqu'à 80 °C ; le changement de pente correspond à la température de transition vitreuse du coefficient de dilatation : 38 °C à 1 °C/min et 36 °C à 5 °C/min. On notera l'influence de la rampe de chauffage sur la valeur du coefficient de dilatation thermique à prendre en compte lors du chauffage ou du refroidissement de notre matériau.

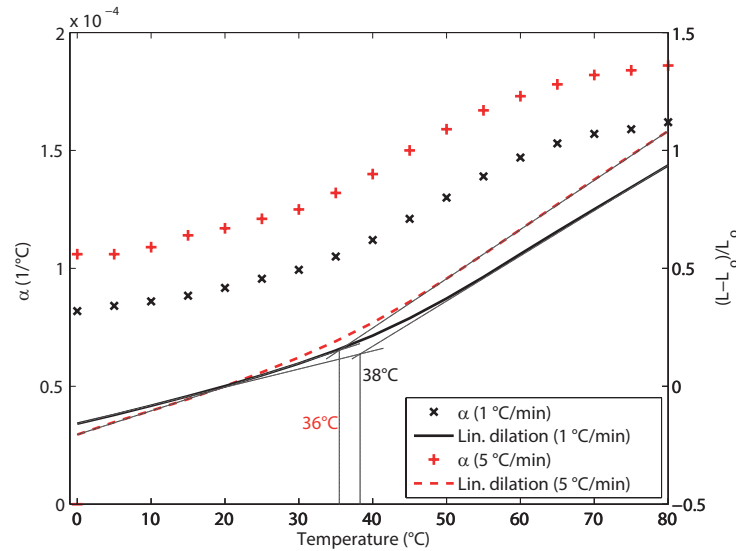


FIGURE 2.5 – Dilatation thermique du réseau acrylate mesurée à 1 °C/min et 5 °C/min.

2.1.2 Composites

Des composites ont été fabriqués à partir du réseau acrylate amorphe décrit dans la section précédente, lequel jouera le rôle de matrice pour les renforts qui ont été ajoutés. La procédure de fabrication de la matrice est la même que celle décrite dans la section 2.1. Les renforts ont été ajoutés au mélange juste avant de le couler dans le moule. Trois types différents de renforts ont été choisis : billes de verre creuses polydisperses d'un diamètre moyen de 50 μm (produit Glasscell 25 de chez Sicomin), fibres de verre courtes et fibres de verre continues (fournies par L. Orgéas, laboratoire "Sols-Solides-Structures-Risques", CNRS - Université Grenoble) disposées à un angle de 45°. La fraction massique introduite dans le mélange d'acrylate pour obtenir chacun des polymères a été d'environ 2% de billes de verre creuses, d'environ 5% de fibres de verre courtes et d'environ 5% de fibres de verre continues. Une bonne dispersion des fibres de verre courtes a été obtenue en faisant passer les fibres au travers d'une série de grilles aléatoirement orientées, tandis que les billes de verre ont été mélangées dans un agitateur avec le polymère pour éviter la formation d'agrégats. On obtient des plaques de d'épaisseur moyenne 2.2 mm, lesquelles sont ensuite découpés à chaud (pour éviter de casser les matériaux) en échantillons rectangulaires de 12x40 mm^2 (figure 2.6).

2.1.2.1 Caractérisation des renforts billes de verre creuses

La taille et la dispersion des billes de verre utilisées pour fabriquer le composite renforcé en billes ont été mesurées par caractérisation de la poudre. La figure 2.7(a) montre une image faite par microscopie électronique à balayage (MEB) permettant d'obtenir une information visuelle de la dispersion en taille des billes. Une mesure quantitative de la taille des billes a été faite par granulométrie en voie liquide avec un appareil CILAS 920 (figure 2.7(b)). Les diamètres pour les 30 classes différentes (de 0.3 à 400 μm) sont mesurés à partir de la diffraction d'un faisceau laser incident sur la poudre de billes en utilisant la technique du diamètre équivalent. On observe sur la figure que la taille moyenne des

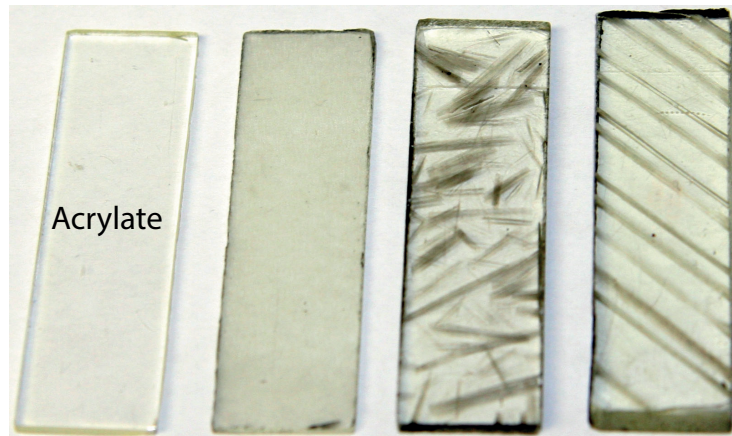


FIGURE 2.6 – Échantillons composites, de gauche à droite : acrylates renforcés avec des billes de verre creuses, fibres de verre courtes, et fibres de verre longues alignées à 45° .

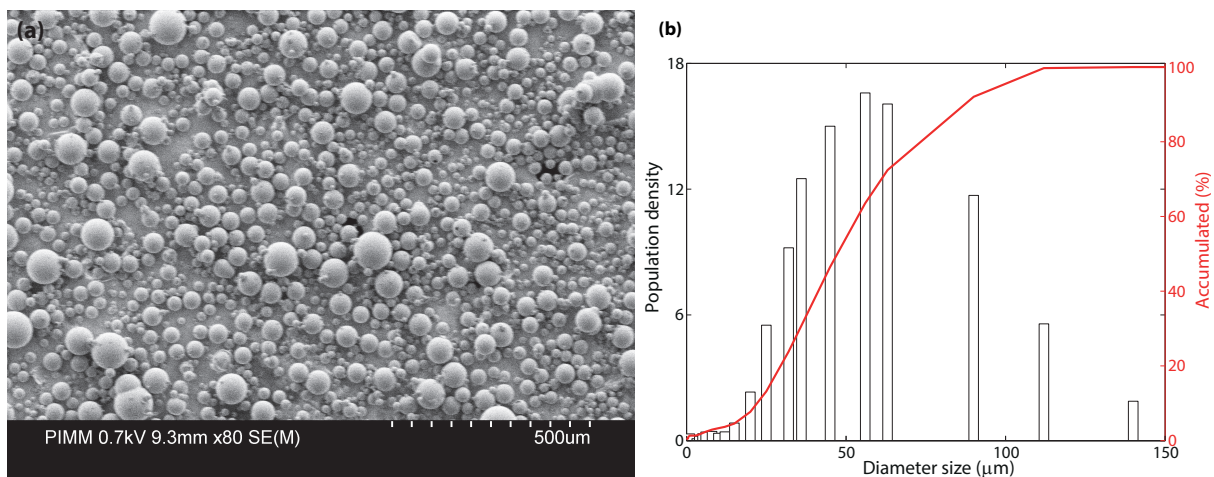


FIGURE 2.7 – Caractérisation de la dispersion en taille de la poudre des billes de verre (a) par microscopie électronique à balayage et (b) par granulométrie.

billes est d'environ $50 \mu\text{m}$ ainsi que l'histogramme de distributions des diamètres pour les différentes classes. L'estimation des diamètres minimal et maximal est possible grâce au diamètres à 10 % ($21.96 \mu\text{m}$) et à 90 % ($86.72 \mu\text{m}$) respectivement, lesquels correspondent à la valeur du diamètre pour laquelle on obtient une accumulation de 10 % et 90 %.

2.2 Essais mécaniques

Pour caractériser les propriétés mécaniques des matériaux, des essais standards ont été mis en place. D'un coté, des essais statiques de traction uniaxiale et de l'autre des essais dynamiques (DMA) en traction uniaxiale.

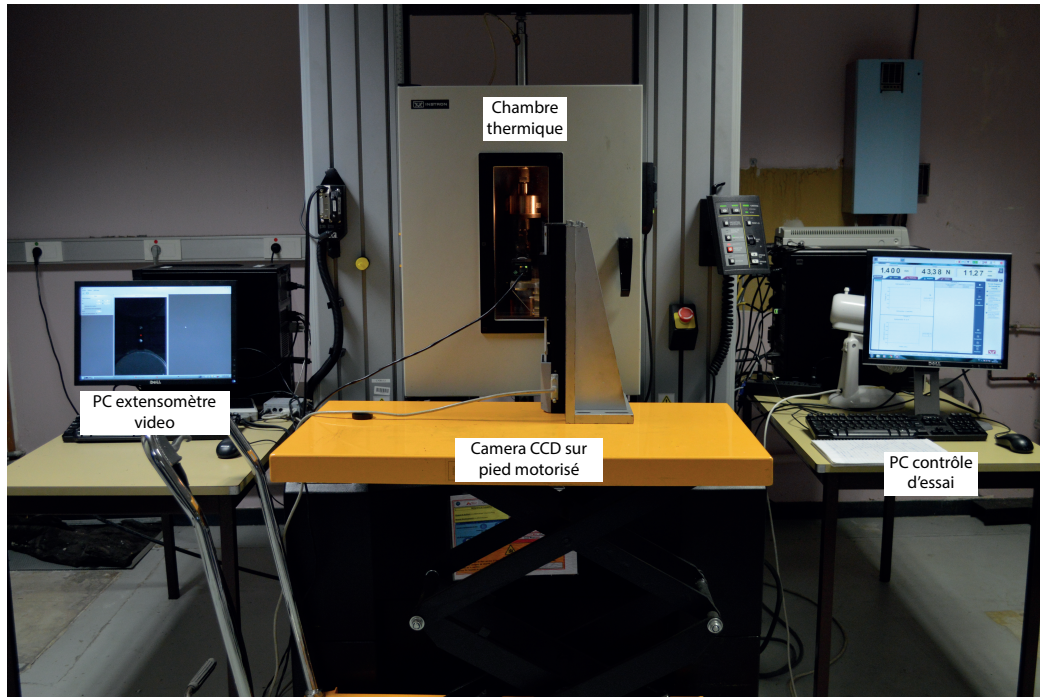


FIGURE 2.8 – Montage de la machine de traction avec la chambre thermique et le système de vidéo extensométrie.

2.2.1 Essais statiques en traction uniaxiale

Des essais mécaniques en traction uniaxiale ont été réalisés pour caractériser le comportement contrainte-déformation de l'acrylate et de ses composites. Une machine de traction uniaxiale Instron 5881 équipée d'une chambre thermique a été utilisée comme machine d'essais. Les mesures locales de la déformation ont été enregistrées à l'aide d'un extensomètre vidéo. La figure 2.8 illustre le montage utilisé pendant les essais. On divisera les résultats entre ceux de l'acrylate vierge, qui correspondent à l'acrylate non chargé de renforts, et les résultats des composites. Pendant les essais mécaniques en traction uniaxiale, la valeur de la température a été mesurée et enregistrée avec trois thermocouples connectés à un ordinateur au travers de l'outil d'acquisition des données myPClab de NOVUS et placés dans la chambre thermique de la machine de traction, ce qui a permis de mieux contrôler et de valider les consignes de température mises en place en fonction des essais. La figure 2.9 montre le signal de la température enregistré pendant deux essais mécaniques de mémoire de forme. Il est à noter que les trois thermocouples ont une faible variabilité. La figure 2.9 montre aussi deux rampes de température différentes ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) programmées, on notera la bonne précision des rampes de chauffe.

2.2.1.1 Chargement monotone

L'acrylate a été sollicité jusqu'à la rupture à une vitesse de traverse fixe de $10\text{ mm}/\text{min}$. La figure 2.10 présente les réponses contrainte-déformation à trois températures différentes : à basse température ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) où le matériau est à l'état vitreux, à haute température ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$) où le matériau est à l'état caoutchoutique, et à une température intermédiaire ($45\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour laquelle le matériau est dans la transition viscoélastique. À l'état vitreux, le

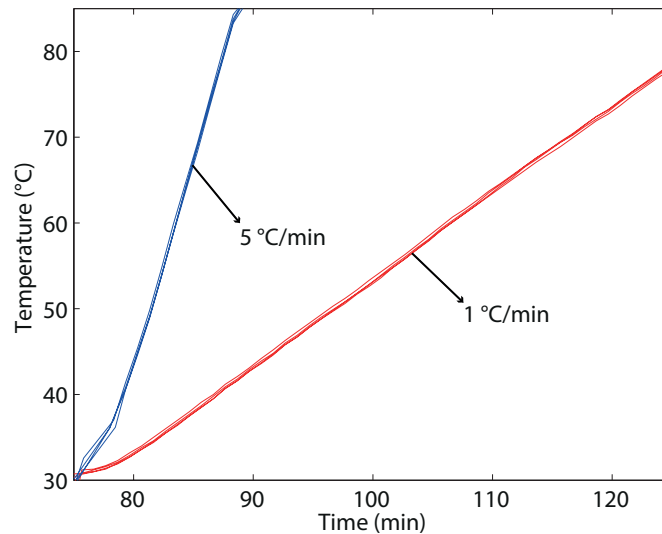


FIGURE 2.9 – Signaux des trois thermocouples montrant la mesure de la température pendant un essai de mémoire de forme avec la programmation de deux rampes de chauffe différentes (1 °C/min et 5 °C/min).

matériau présente un comportement élasto–plastique classique. À l'état caoutchoutique il subit des grandes déformations élastiques et donc réversibles. Dans la transition viscoélastique il présente un comportement intermédiaire entre les deux états. Les essais monotones en traction uniaxiale jusqu'à la rupture de la figure 2.10 ont été complétés aux températures intermédiaires pour construire la courbe de l'élongation à la rupture en fonction de la température (figure 2.11). Le comportement de l'élongation à rupture en fonction de la température observé est en accord avec Safransky and Gall [51] et par Yackaki et al. [53]. La détermination des déformations maximales que le matériau peut subir à une température donnée permet de fixer les limites expérimentales de la prédéformation de la forme temporaire pendant des essais de mémoire de forme. Le comportement en traction uniaxiale du matériau a permis aussi de calculer les modules de Young de l'acrylate en fonction de la température, à basse température (25 °C) et à haute température (65 °C). Pour ce faire, les pentes des courbes expérimentales contrainte–déformation dans la zone linéaire du début du chargement ont été calculées, comme le montre la figure 2.12. La moyenne des valeurs de E montrées pour 3 essais expérimentaux obtenus à chaque température est de $E_{25^{\circ}C} = 618$ MPa à froid et de $E_{65^{\circ}C} = 6.6$ MPa à chaud.

Les composites ont été testés en suivant le même protocole décrit précédemment pour les essais monotones afin d'évaluer le renforcement de la matrice acrylate en fonction des différents renforts. La vitesse de traverse a été également fixée à 10 mm/min pour tous les tests. La figure 2.13 présente les réponses des matériaux à 45 °C et à 65 °C. On notera l'effet renforçant pour les deux températures testées.

2.2.1.2 Réversibilité de la déformation

La réversibilité de la déformation a été testée pour détecter l'apparition possible d'endommagement à la première charge. Les matériaux ont été déformés de 20% à 45 °C ou à 65 °C, puis déchargés, maintenus à force nulle pour leur permettre de recouvrer complètement

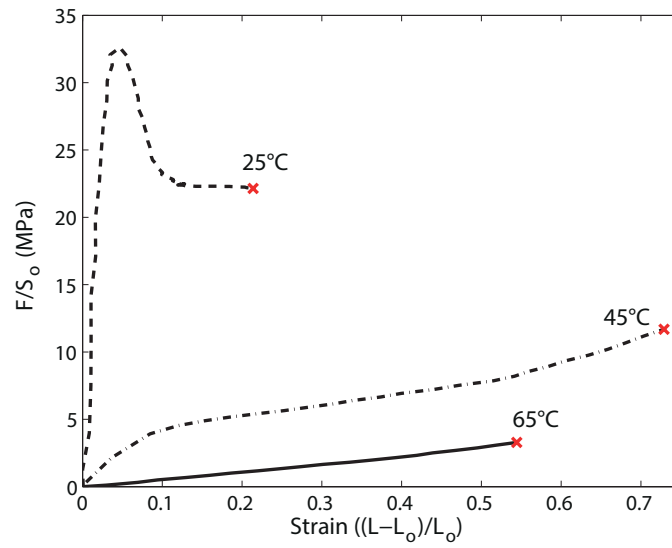


FIGURE 2.10 – Réponse de l'acrylate en traction uniaxiale à une sollicitation monotone à différentes températures pour une vitesse de traverse de 10 mm/min.

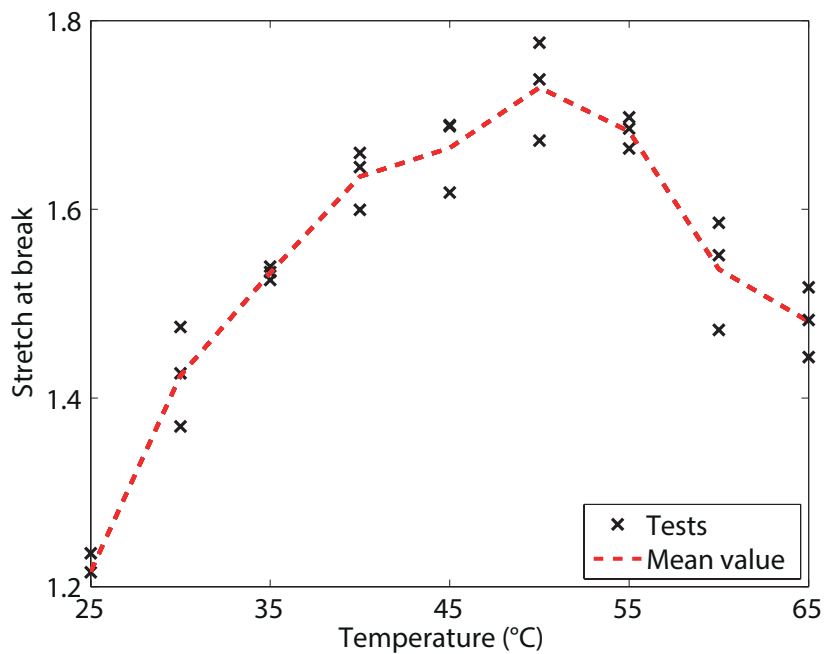


FIGURE 2.11 – Déformation à rupture en fonction de la température pour des essais monotones en traction uniaxiale à une vitesse constante de traverse de 10 mm/min. La moyenne des trois tests est représentée par le trait discontinu.

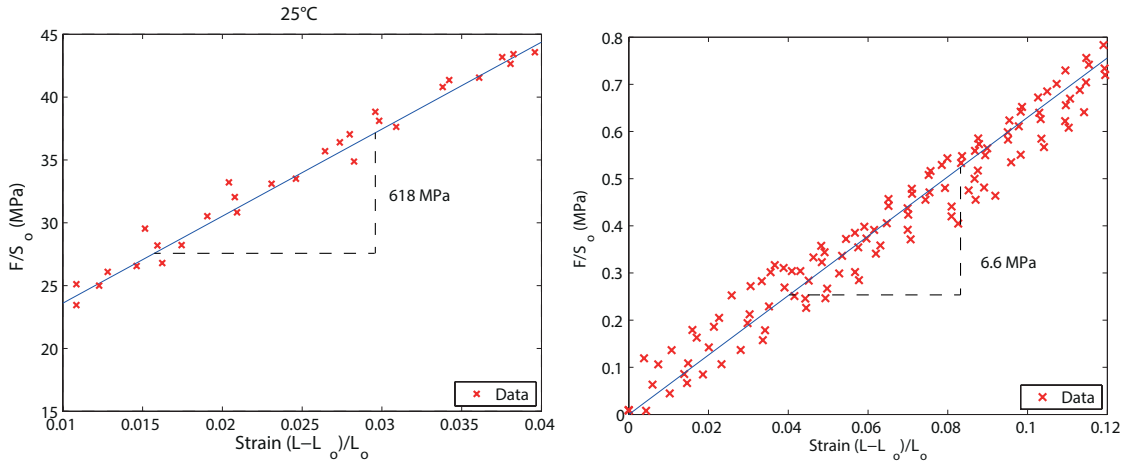


FIGURE 2.12 – Calcul du module de Young de l’acrylate vierge à partir du comportement linéaire contrainte–déformation des tests à 25 °C et 65 °C.

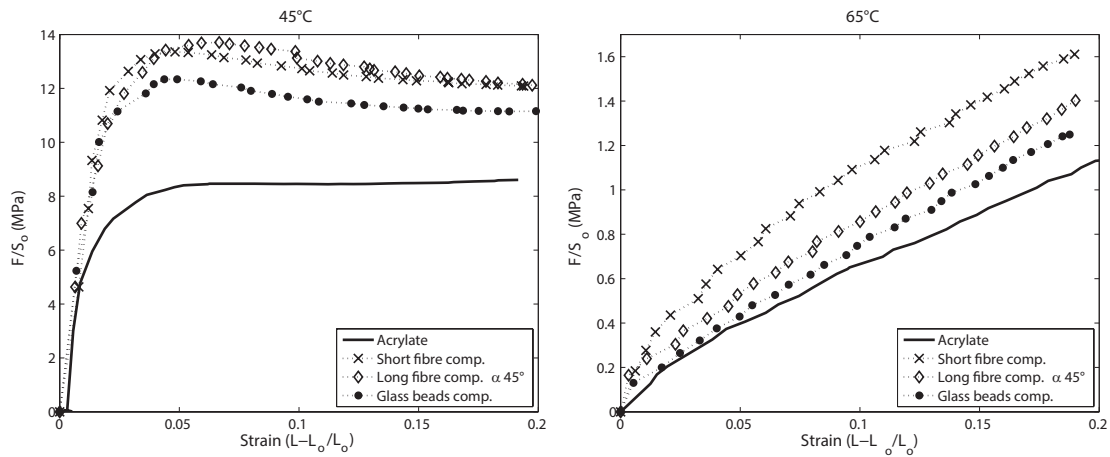


FIGURE 2.13 – Réponses en traction uniaxiale des composites mesurées à 45 °C et à 65 °C pour une vitesse de traverse de 10 mm/min.

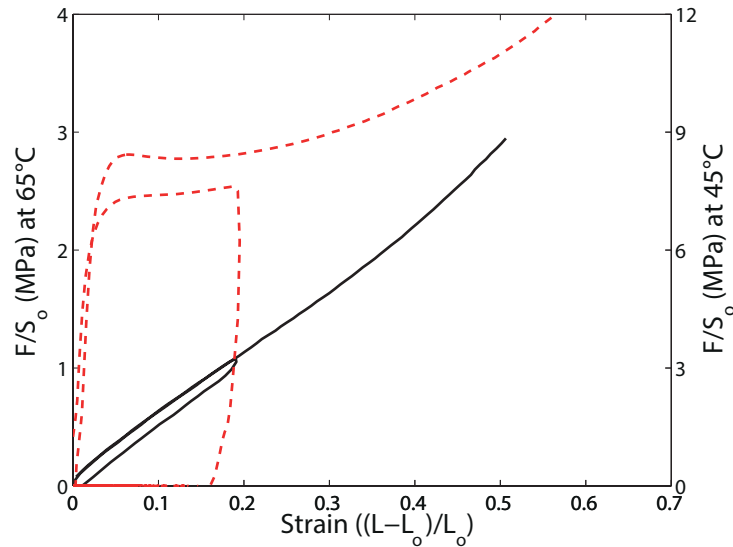


FIGURE 2.14 – Réponse contrainte–déformation à l’état caoutchoutique et dans la transition viscoélastique de l’acrylate vierge après un cycle de charge, décharge, recouvrement de la déformation résiduelle et recharge à une vitesse de traverse de 10 mm/min.

en déformation, avant d’être rechargés jusqu’à la rupture. La vitesse de traverse a été fixée à 10 mm/min.

La figure 2.14 montre la réponse contrainte–déformation de l’acrylate vierge pour cet essai cyclique à 45 °C et à 65 °C . A haute température (65 °C), le matériau est capable de subir de grandes déformations quasi–élastiques et la boucle d’hystérésis est faible. À 45 °C le matériau est dans la transition vitreuse et la déformation résiduelle après décharge n’est pas récupérée instantanément comme aux hautes températures, mais au contraire deux heures de relaxation sont nécessaires. On observe aussi que pendant le deuxième chargement la réponse du matériau n’est pas la même qu’à la première charge. Cette particularité a été observée de manière répétée même lorsque le recouvrement de la déformation résiduelle est obtenu par élévation de température. L’hystérésis observée entre la première charge et la première décharge diminue quand le matériau est déformé à une vitesse de traverse de 1 mm/min (figure 2.15). Ce comportement hystérétique est une expression de la dépendance en température et en vitesse de déformation de la viscoélasticité du polymère.

Les matériaux composites renforcés par des fibres de verre soumis à un tel chargement cyclique ont rompu de manière systématique pendant la deuxième phase de chargement, montrant une importante decohérence des fibres, probablement due à un problème d’adhésion entre les fibres et la matrice. Au contraire, la matrice acrylate renforcée par des billes de verre creuses n’a montré aucun endommagement, la deuxième sollicitation conservant le module initial de la première charge (figure 2.16). La réponse de ce composite à un chargement est similaire à celle de l’acrylate vierge. Aux hautes températures le composite présente une faible hystérésis, tandis que dans la transition viscoélastique deux heures de relaxation sont requises pour recouvrir totalement la déformation après une décharge

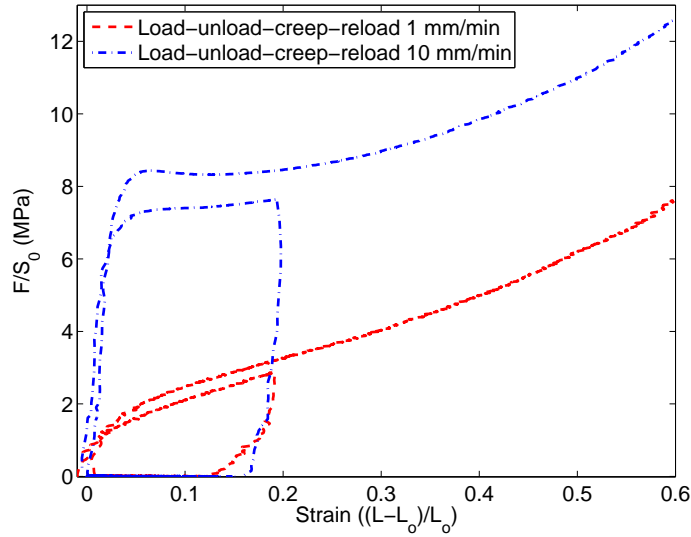


FIGURE 2.15 – Réponse contrainte-déformation dans la transition viscoléastique (45 °C) de l'acrylate vierge après un cycle de charge, décharge, recouvrement de la déformation résiduelle et rechargement à des vitesses de traverse de 1 mm/min et de 10 mm/min.

à 20% de déformation.

2.2.1.3 Variation de volume

Des mesures ont été faites sur les matériaux pour caractériser la variation de volume pendant un essai de traction uniaxiale. La figure 2.17 montre la méthode utilisée, où les élongations principales dans la direction de traction (λ_1) et les directions transverses (λ_2 et λ_3) ont été mesurées par vidéo extensométrie. Deux échantillons différents ont été déformés à 45 °C en traction uniaxiale monotone jusqu'à la rupture. La variation de volume d'un corps est définie comme

$$\frac{dv}{dV} = J = \det \underline{\underline{F}} \quad (2.2)$$

où $J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$. Si le matériau est incompressible (2.2) devient

$$1 = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (2.3)$$

Un matériau isotrope doit vérifier $\lambda_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}}$. La figure 2.18 montre les élongations λ_2 et λ_3 dans les directions perpendiculaires à la direction d'élongation uniaxiale λ_1 tracés en fonction de cette dernière. Le résultat de la figure 2.18 valide donc que l'hypothèse d'isotropie est acceptable au moins pour des déformations orthogonales aux faces de l'échantillon, et valide la quasi incompressibilité du matériau. La variation de volume de l'acrylate a été mesurée à haute température (65 °C). En prenant en compte l'hypothèse d'isotropie validée à 45 °C, donc en supposant que la relation $\lambda_2 = \lambda_3$ est valable aux hautes températures, cela permet de mesurer seulement les variations de λ_2 en fonction de λ_1 et de les comparer à la fonction $f(x) = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}}$. La figure 2.19 valide la quasi incompressibilité, pour

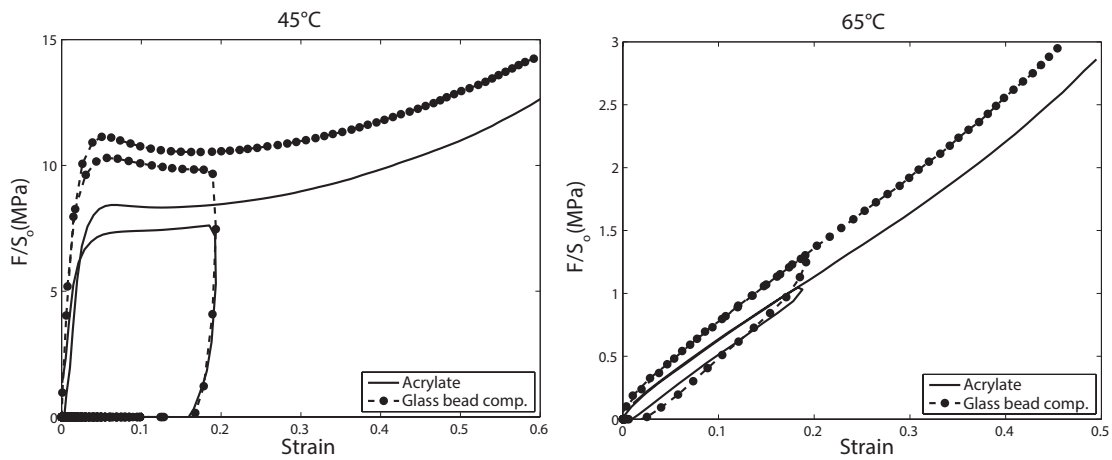


FIGURE 2.16 – Réponse contrainte–déformation dans la transition viscoléastique et à l’état caoutchoutique de l’acrylate vierge et du composite renforcé avec des billes de verre creuses après un cycle de charge, décharge, recouvrement de la déformation résiduelle et rechargement à une vitesse de traverse de 10 mm/min.

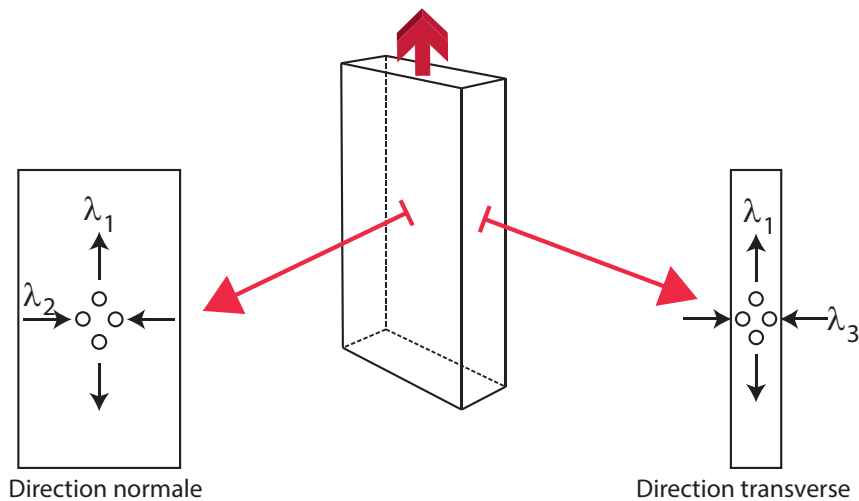


FIGURE 2.17 – Représentation de la mesure de variation de volume durant un essai de traction uniaxiale.

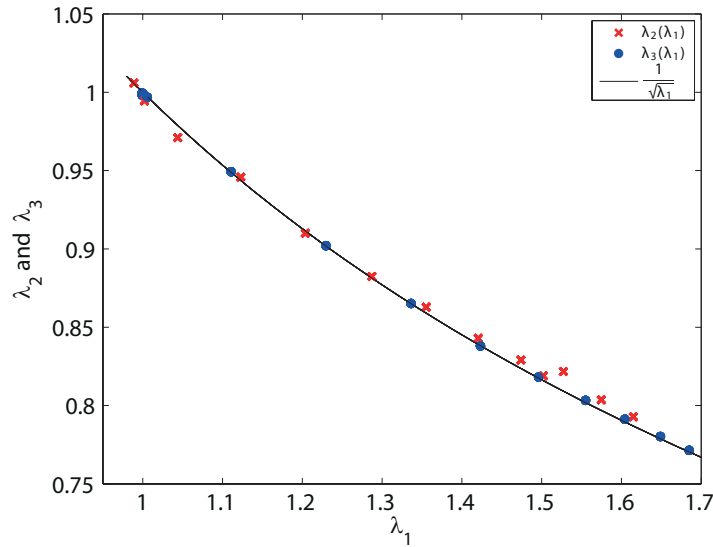


FIGURE 2.18 – Élongations principales λ_2 et λ_3 en fonction de λ_1 pour un essai de traction uniaxiale de l’acrylate à 45 °C.

les hautes températures.

La figure 2.20 montre l’élongation transverse λ_2 en fonction de l’élongation de traction (λ_1) mesurée pendant un essai de traction monotone du composite à billes de verre. En faisant l’hypothèse d’isotropie, les données expérimentales valident l’hypothèse d’incompressibilité $\lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}}$.

2.2.2 Essais dynamiques en traction uniaxiale

La propriété de viscoélasticité linéaire des matériaux a été caractérisée à partir des essais d’analyse mécanique dynamique (DMA) en traction uniaxiale avec l’appareil DMA Q800 (TA Instruments). Un balayage en température a permis d’identifier le domaine de température de la transition vitreuse alors que des balayages en fréquence à température constante ont donné accès aux paramètres d’équivalence temps–température et au spectre viscoélastique du matériau.

2.2.2.1 Résultats

Le domaine de températures de la transition viscoélastique du matériau a été mesuré à partir d’un balayage en température de 20 °C jusqu’à 100 °C à une fréquence de 1 Hz et une déformation infinitésimale de 0.1 %. Sur la figure 2.21 on observe les valeurs du module de conservation E' et celles du facteur d’amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température. À partir de ces courbes on peut déterminer le plateau vitreux (aux basses températures) et le plateau caoutchoutique (aux hautes températures), ainsi que le domaine de la transition vitreuse compris entre 40 °C et 80 °C à une fréquence de 1 Hz. On notera spécifiquement le pic de la courbe de $\tan \delta$ à 62 °C, et le point d’inflexion de la courbe du module de conservation à 58 °C.

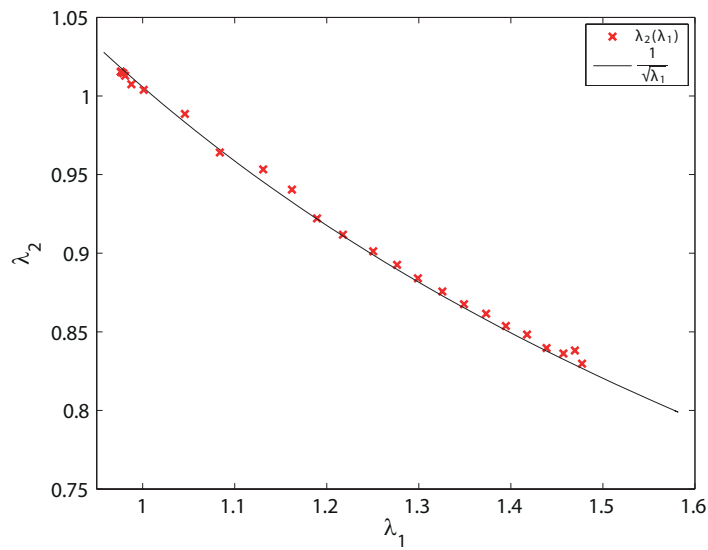


FIGURE 2.19 – Élongation principale λ_2 en fonction de λ_1 pour un essai de traction uniaxiale de l'acrylate à 65 °C.

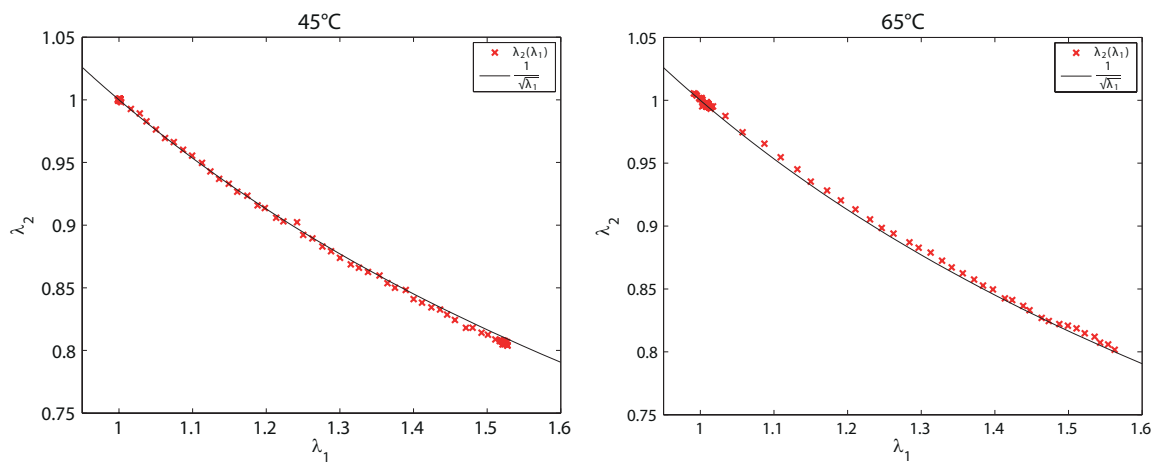


FIGURE 2.20 – Élongation principale λ_2 en fonction de λ_1 pour un essai de traction uniaxiale du composite à billes de verre à 45 °C (gauche) et à 65 °C (droite).

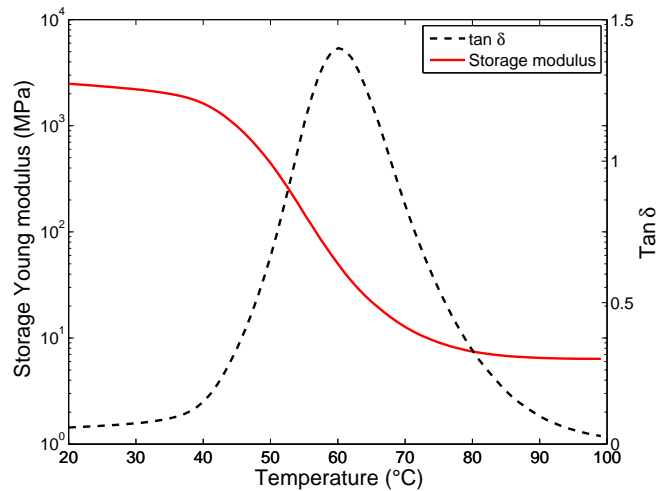


FIGURE 2.21 – Balayage en température de l’acrylate vierge de 20 °C jusqu’à 100 °C à une fréquence de 1Hz.

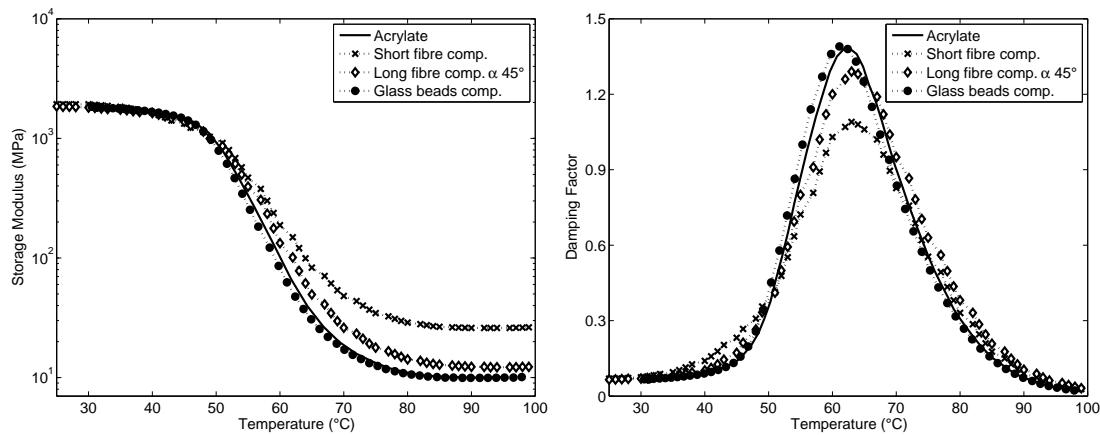


FIGURE 2.22 – Balayage en température des composites de 25 °C jusqu’à 100 °C à une fréquence de 1 Hz.

Des balayages en température à une fréquence de 1 Hz ont été effectués de 25 °C jusqu’à 100 °C sur les matériaux composites. La figure 2.22 montre les variations du module de conservation et du facteur d’amortissement pour chacun des composites. On notera que le domaine de la transition viscoélastique de l’acrylate est quasiment conservé pour ces composites. Néanmoins, on observe des variations, notamment du module de conservation sur le plateau à chaud et de la hauteur du pic du facteur d’amortissement. Cela est traduit par les variations des propriétés mécaniques entre l’acrylate et ses composites observées lors des essais en traction uniaxiale.

Dans un second temps un balayage fréquentiel isotherme a été effectué sur l’acrylate en imposant une déformation périodique en traction uniaxiale de 0.1%. Les balayages en fréquence ont été faits pour des fréquences comprises entre 0.01 et 10 Hz de 30 °C jusqu’à 65 °C tous les 5 °C. La figure 2.23 montre les balayages isothermes pour chacune de températures.

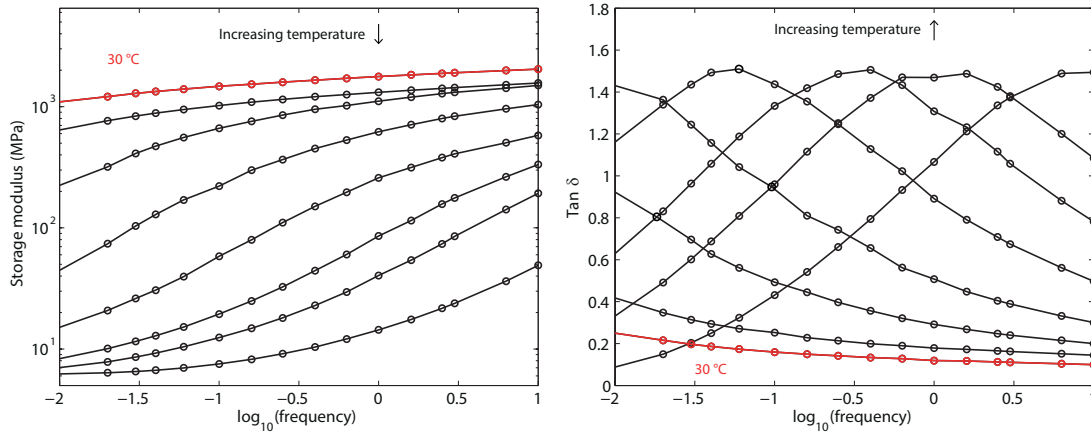


FIGURE 2.23 – Balayage en fréquence de l’acrylate vierge de 0.01 Hz jusqu’à 10 Hz de 48 °C jusqu’à 66 °C.

2.2.2.2 Courbe maîtresse, équivalence temps-température

L’équivalence temps-température appliquée aux courbes de la figure 2.23 pour une température de référence de 80 °C ($T_{ref} = T_g + 34$ °C) permet de construire les courbes maîtresses du module de conservation et du facteur d’amortissement (figure 2.24). La valeur choisie de T_{ref} correspond à la température pour laquelle l’approximation des valeurs de a_T par une loi WLF est la meilleure.

Les valeurs du facteur de décalage horizontal $a_{T_{ref}}$ obtenues lors de la construction des courbes maîtresses, satisfont à l’équation WLF (1.24). La figure 2.25 illustre l’approximation par l’équation WLF des valeurs a_T obtenues pendant la construction de la courbe maîtresse de E' pour les coefficients $C_1=6.9$, $C_2=87.9$ °C et $T_{ref}=80$ °C.

2.2.2.3 Modélisation du spectre viscoélastique

Les essais de retour de forme allant être caractérisés en traction uniaxiale, nous avons naturellement caractérisé les propriétés dynamiques en traction. Cependant, nous verrons par la suite que le modèle qui sera utilisé nécessite de connaître le spectre de viscoélasticité en cisaillement. Il est connu que le module de compressibilité B dépend beaucoup moins de la température que le module de Young et le module de cisaillement, il est donc possible de supposer que ses variations sur la réponse thermoviscoélastique du matériau en traction ne sont pas significatives. Cela permet de supposer un module de compressibilité indépendant de la température et égal à $B = 1140$ MPa, correspondant à un coefficient de Poisson de $\nu = 0.41$ à l’état vitreux (20 °C) et de $\nu \simeq 0.5$ à l’état caoutchoutique. Cette hypothèse permet de calculer les valeurs du module de cisaillement complexe $G^* = G' + iG''$ en fonction de B et $E^* = E' + iE''$:

$$G^* = \frac{3BE^*}{9B - E^*} \tag{2.4}$$

$$G' + iG'' = \frac{27B^2E' - 3BE'^2 - 3BE''^2 + 27iB^2E''}{81B^2 - 18BE' + E'^2 + E''^2}$$

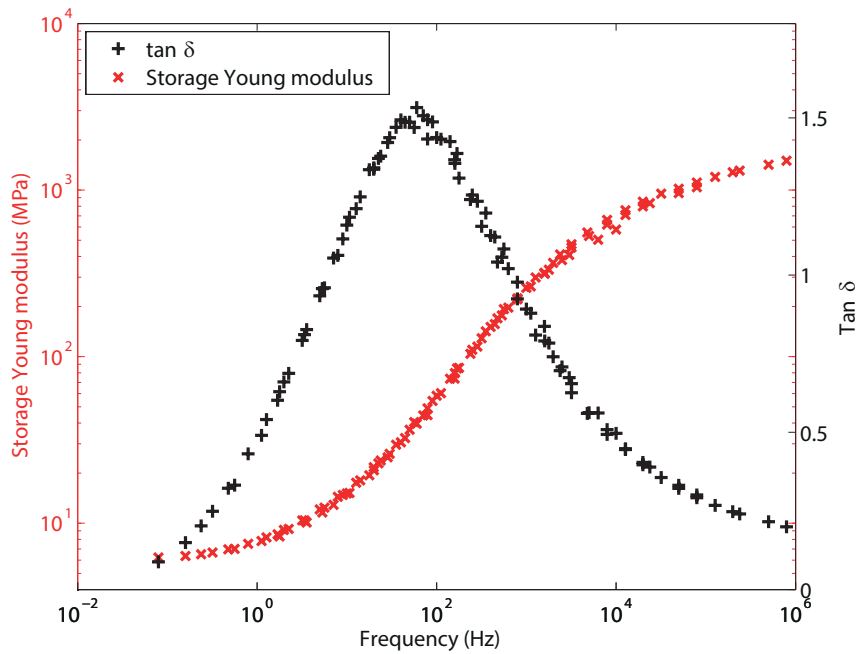


FIGURE 2.24 – Courbes maîtresses du module de conservation de Young et du facteur d’amortissement à la température de référence $T_{ref}=80\text{ °C}$, obtenues à partir de l’application du principe de l’équivalence temps–température aux données expérimentales de la figure 2.23.

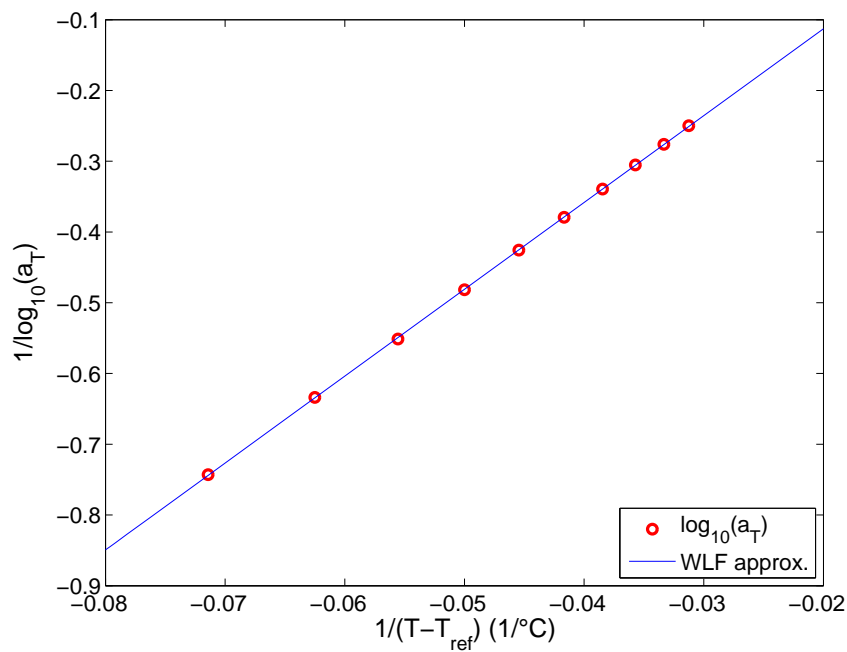


FIGURE 2.25 – Approximation par une loi WLF des $a_{T_{ref}}$ calculés pendant la construction de la courbe maîtresse du module de conservation E' .

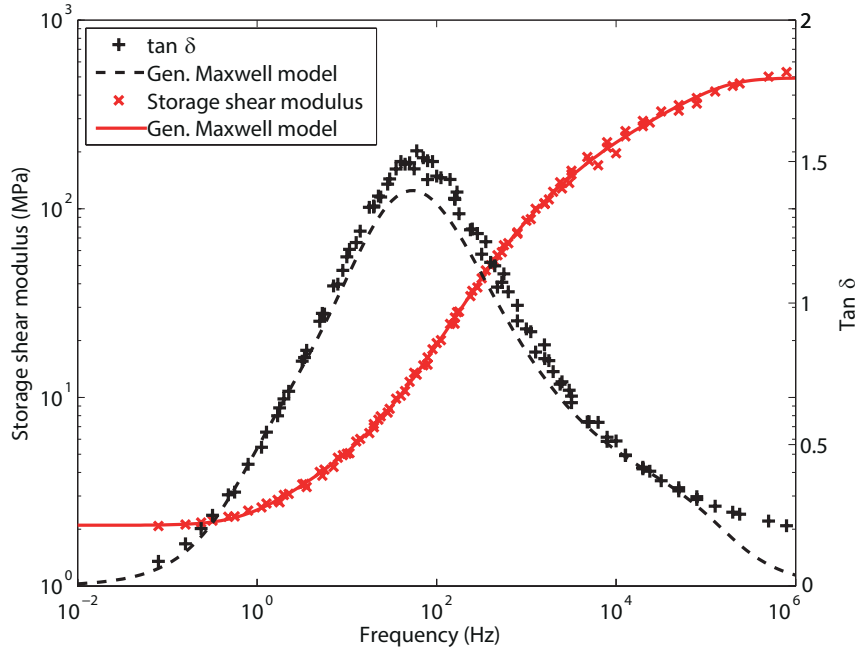


FIGURE 2.26 – Approximation du module de conservation en cisaillement du matériau par une modèle de Maxwell généralisé utilisant 20 couples temps de relaxation–module de cisaillement et validation sur l’angle de perte.

Ce qui conduit aux expressions :

$$G' = \frac{27B^2E' - 3BE'^2 - 3BE''^2}{81B^2 - 18BE' + E'^2 + E''^2} \quad \text{et} \quad G'' = \frac{27B^2E''}{81B^2 - 18BE' + E'^2 + E''^2} \quad (2.5)$$

À partir des valeurs utilisées pour construire la courbe maîtresse du module de conservation tracé sur la figure 2.24, il est donc possible de tracer la courbe maîtresse de G' afin d’identifier les paramètres du comportement viscoélastique linéaire (τ_i et G_i) du matériau représenté par un modèle de Maxwell généralisé (figure 1.5). La procédure de Weese [54] a été utilisée pour calculer les couples temps de relaxation et module de cisaillement associé. Il a été trouvé que vingt couples étaient suffisants pour représenter de façon satisfaisante la courbe maîtresse de G' et que cela conduisait ensuite à un bon accord par la courbe maîtresse de $\tan \delta$ en cisaillement (figure 2.26). Ce nombre de paramètres peut paraître important, mais il assure une représentation précise de la viscoélasticité du matériau, sans rendre l’identification ou la modélisation plus délicates. Le spectre viscoélastique est représenté sur la figure 2.27 et les valeurs sont listées dans le tableau 2.1.

Il est à noter que la valeur du module de Young à chaud obtenue sur la courbe maîtresse de la figure 2.24 coïncide avec celle obtenue par des essais monotones en traction uniaxiale. Cependant, le module de Young obtenu à froid expérimentalement par DMA est plus grand que celui obtenu en traction uniaxiale. Ceci peut être expliqué du fait qu’aux basses températures la raideur du dispositif DMA nuit à l’obtention d’un module plus précis. En fait, une forte dépendance du module de Young à froid à la calibration initiale de la machine a été observée. Une représentation fiable du comportement en traction uniaxiale du matériau est indispensable pour la prédiction du phénomène de mémoire de

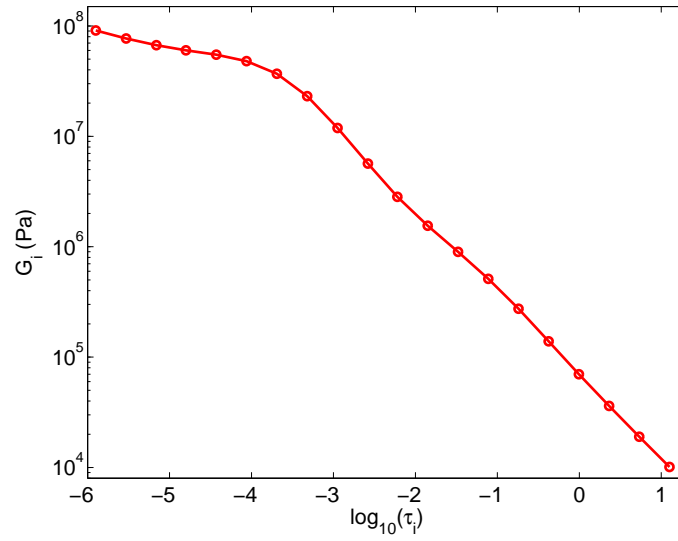


FIGURE 2.27 – Spectre viscoélastique représenté par 20 couples G_i, τ_i .

G_i	$\log_{10}\tau_i$
9.10E+07	1.26E-06
7.70E+07	2.94E-06
6.69E+07	6.87E-06
6.02E+07	1.60E-05
5.49E+07	3.75E-05
4.80E+07	8.75E-05
3.69E+07	2.04E-04
2.31E+07	4.78E-04
1.19E+07	1.12E-03
5.67E+06	2.61E-03
2.83E+06	6.08E-03
1.55E+06	1.42E-02
8.98E+05	3.32E-02
5.12E+05	7.75E-02
2.74E+05	1.81E-01
1.39E+05	4.23E-01
6.99E+04	9.88E-01
3.61E+04	2.31E+00
1.90E+04	5.39E+00
1.01E+04	1.26E+01

TABLE 2.1 – Couples module de cisaillement et temps de relaxation du modèle de Maxwell généralisé identifié sur l'acrylate (figure 2.26).

G_i	$\log_{10}\tau_i$
4.11E+07	1.26E-06
3.48E+07	2.94E-06
3.02E+07	6.87E-06
2.72E+07	1.60E-05
2.48E+07	3.75E-05
2.17E+07	8.75E-05
1.66E+07	2.04E-04
1.04E+07	4.78E-04
5.37E+07	1.12E-03
2.56E+06	2.61E-03
1.28E+05	6.08E-03
7.01E+05	1.42E-02
4.06E+05	3.32E-02
2.31E+05	7.75E-02
1.24E+04	1.81E-01
6.27E+04	4.23E-01
3.16E+04	9.88E-01
1.63E+04	2.31E+00
8.58E+03	5.39E+00
4.55E+03	1.26E+01

TABLE 2.2 – Couples module de cisaillement et temps de relaxation du modèle de Maxwell généralisé de l'acrylate multipliés par le facteur de récalage 0.995.

forme et de ses propriétés mécaniques, de ce fait les valeurs de G_i du spectre viscoléastique, obtenues à partir de la modélisation de Maxwell généralisé, ont été multipliées par un facteur de 0.451 (table 2.2) pour obtenir le module de Young à froid mesuré en traction uniaxiale.

La valeur du plateau vitreux de la courbe maîtresse du matériau aurait aussi pu être ajustée directement en partant des données expérimentales sorties des essais dynamiques. On remarque qu'une caractérisation du spectre viscoélastique directement en cisaillement aurait induit une double erreur sur les valeurs de module car des essais de rhéologie réalisés avec un rhéomètre Anton Paar MCR-502 et avec un rhéomètre RDA III ont fourni des valeurs imprécises à chaud comme à froid. Donc une telle caractérisation aurait nécessité un double ajustement des valeurs de G_i .

Au chapitre suivant, la propriété de mémoire de forme des matériaux acrylate et composites est étudiée expérimentalement afin d'en cerner au mieux les caractéristiques et les paramètres clés jouant dans la réponse de mémoire de forme des matériaux pour des retours à longueur libre et à longueur fixe.

Chapitre 3

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA MÉMOIRE DE FORME

Ce chapitre présente ensemble des résultats de l'étude expérimentale de la propriété de mémoire de forme de l'acrylate et de ses composites. Les propriétés de mémoire de forme des matériaux fabriqués sont caractérisées pour des essais de retour de forme à longueur libre et de suivi de contrainte à longueur fixe durant un chauffage. Ces essais ont permis la définition des paramètres d'essai les plus influents lors des cycles thermomécaniques de mémoire.

Le réseau acrylate vierge a été soumis à des cycles thermomécaniques en traction uniaxiale. En plus de la caractérisation de la cinétique de mémoire du matériau, l'influence des paramètres du cycle thermomécanique de mémoire, tels que la température de mise en forme temporaire, l'intensité de la prédéformation et la rampe de chauffe, a été étudiée. Il a été observé que si le retour de forme libre, à contrainte nulle, était assez peu sensible aux paramètres d'essais, le profil des contraintes mesurées en fonction de la température lors des essais du suivi de la contrainte à longueur fixe peut être modifié de manière significative en faisant varier les paramètres d'essais. Dans la perspective d'utiliser la mémoire de forme d'un matériau plusieurs fois, l'acrylate a été soumis au cycle thermomécanique quatre fois consécutivement, on montre alors que la propriété de mémoire de forme n'est pas altérée par le cyclage, cependant ce cyclage peut fragiliser le matériau de façon catastrophique.

Enfin, les cycles thermomécaniques de mémoire de forme ont été appliqués aux composites à base acrylate. La propriété de mémoire de forme à longueur libre apparaît inchangée malgré l'ajout de renforts alors que l'évolution des contraintes en fonction de la température lors d'un chauffage à longueur fixe dépend largement de la composition des composites.

3.1 Présentation des essais

Le comportement du matériau pendant un cycle thermomécanique de fixation et de mémoire de forme a été étudié en traction uniaxiale. Ce type de déformation a été choisi car il permettait facilement d'avoir accès à des données quantitatives de déformation et contrainte. Les essais de mémoire de forme ont été réalisés à l'aide de la machine de traction et les dispositifs décrits dans la section 2.2.1. La température est un paramètre important pendant les essais de mémoire de forme. Pour cette raison, la température de la chambre thermique de la machine de traction a été enregistrée selon la procédure décrite dans la section 2.2.1. Les essais de mémoire de forme consistent en la déformation et fixation d'une forme temporaire en traction uniaxiale, suivies d'un retour à longueur libre ou à longueur fixe pendant que le matériau est chauffé sous l'effet d'une rampe de température constante. On différenciera deux types de retour : le retour à longueur libre, pour lequel la déformation de traction uniaxiale est enregistrée pendant que le matériau est libre de contraintes, et le retour à longueur fixe, pour lequel la contrainte uniaxiale est enregistrée pendant que l'échantillon est maintenu à longueur constante. Les étapes de l'essai sont les suivantes :

- I Étape d'application de la "forme" temporaire : une déformation en traction uniaxiale est appliquée à haute température.
- II Étape de la fixation de la forme temporaire : l'échantillon déformé est refroidi jusqu'à température ambiante pendant que la déformation est maintenue constante.
- III Étape de relâchement de la contrainte : la contrainte uniaxiale est mise à zéro à température ambiante.
- IV Étape de retour : l'échantillon est soumis à une rampe de chauffage constante, soit (a) libre de contrainte en enregistrant la déformation, soit (b) contraint en longueur en enregistrant la contrainte, en fonction de la température.

La représentation classique de ces essais dans un repère temps-température-contrainte ou déformation est proposée sur la figure 3.1.

3.2 Acrylate

Dans un premier temps, on s'intéresse aux propriétés de mémoire de forme du réseau acrylate. Plusieurs paramètres d'essai ont été testés pendant l'étude pour évaluer leurs effets sur la cinématique et sur le comportement de retour de forme à longueur libre et à longueur fixe. Pendant l'étape I, la déformation uniaxiale temporaire a été appliquée à deux températures, à 45 °C ou à 65 °C, correspondant à deux états différents du matériau. La déformation temporaire appliquée est une déformation uniaxiale de 20% ou de 50%. Pendant l'étape IV, la rampe de chauffe a été fixée à 1 °C/min ou à 5 °C/min. Chaque échantillon a été soumis à un cycle thermomécanique complet, néanmoins on ne présentera que les données expérimentales correspondant à l'étape du retour IV.

3.2.1 Retour de la déformation à longueur libre

Dans cette section, on s'intéresse aux résultats des essais de retour de forme pendant le chauffage à longueur libre. Les effets des trois conditions de chargement décrites précé-

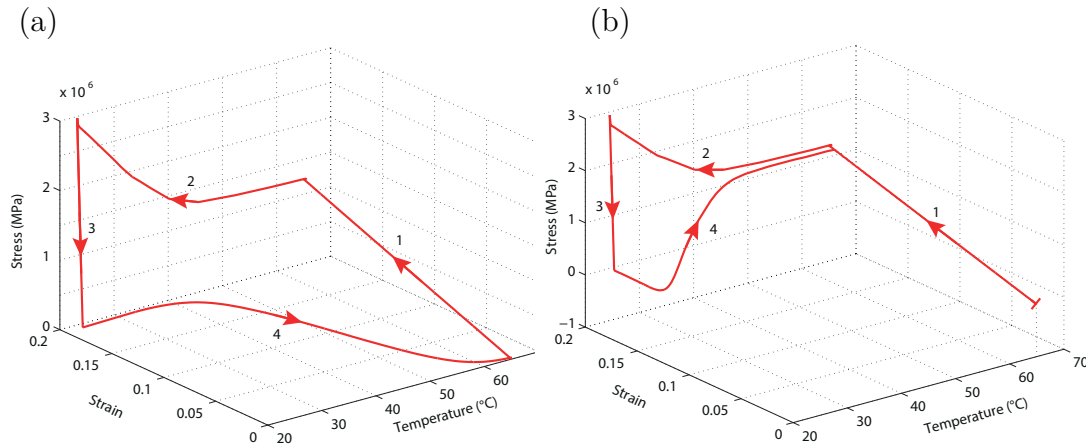


FIGURE 3.1 – Représentation de l'essai thermomécanique de mémoire : (I) déformation en traction uniaxiale à haute température, (II) refroidissement à température ambiante à déformation constante, (III) relâchement de la contrainte, et (IV) réchauffement de l'échantillon sous l'influence d'une rampe de température constante pour, soit (a) un retour de la déformation à longueur libre (libre de contrainte) ou (b) un suivi de la contrainte à longueur fixe.

demment sont étudiés : la rampe de chauffe, la température de déformation, et l'amplitude de la déformation temporaire.

Pour étudier l'effet de la rampe de température, le matériau a été déformé de 20% à 65 °C, température à laquelle il est à l'état caoutchoutique. La figure 3.2 montre les retours de la déformation du matériau pour des rampes de température de 1 °C/min et de 5 °C/min. Comme prévu pour un réseau polymère déformé à une température au delà de sa transition vitreuse, on observe un retour de forme complet. De plus, on observe le décalage de la courbe du retour de la déformation vers des hautes températures quand la rampe de chauffe est augmentée. Cet effet avait déjà été observé en traction uniaxiale sur un réseau epoxy [52] et en torsion [34].

L'effet de la température d'application de la déformation temporaire est présenté sur la figure 3.3. Les échantillons ont été déformés de 20% à 45 °C ou à 65 °C et soumis à un essai de retour à longueur libre avec une rampe de chauffe de 5 °C/min. À 45 °C, le matériau n'est pas à l'état caoutchoutique, ses propriétés mécaniques varient significativement par rapport au comportement observé à 65 °C (figure 2.10). Malgré ce fait, la figure 3.3 montre des retours de forme à longueur libre similaires pour des échantillons prédéformés à 45 °C ou à 65 °C.

Le matériau peut subir de plus grandes déformations à 45 °C, des échantillons ont donc été déformés jusqu'à 50% à 45 °C avant d'être refroidis. Si l'on compare le retour de forme à longueur libre avec celui des échantillons déformés de 20% à la même température, on observe que le retour de la déformation est complet dans les deux cas. De plus, les cinétiques du retour de la déformation en fonction de la température sont très similaires si une normalisation de la déformation par la valeur de la prédéformation est faite (figure 3.4).

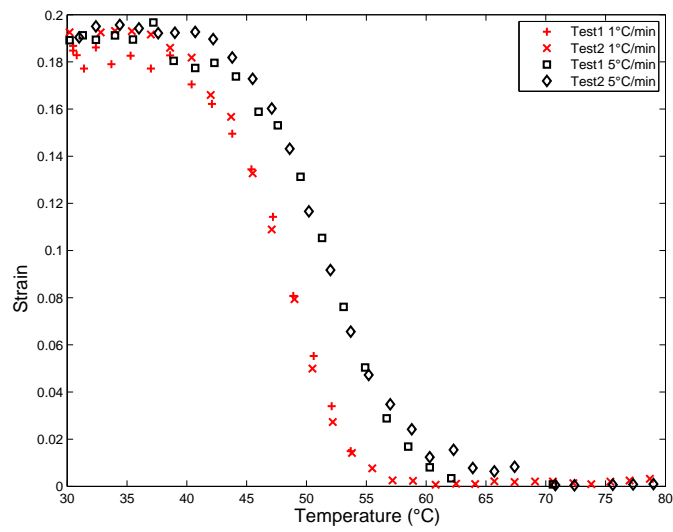


FIGURE 3.2 – Retour de forme à longueur libre en fonction de la température pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C (étape I) et chauffés à 1 ou 5 °C/min (étape IV).

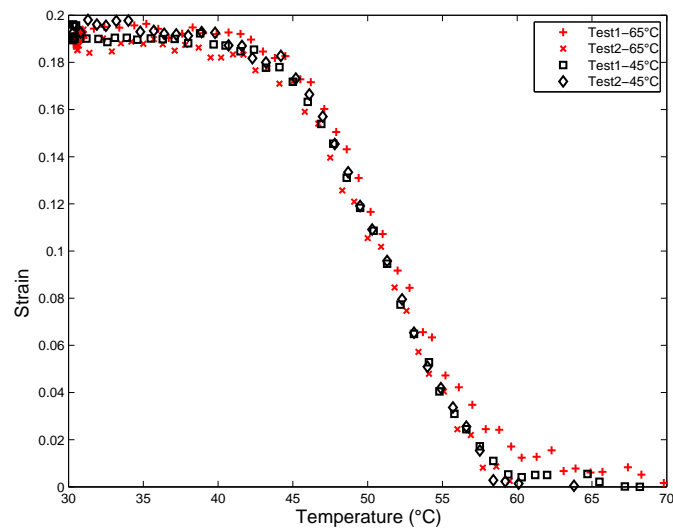


FIGURE 3.3 – Retour de forme à longueur libre en fonction de la température pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 ou à 65 °C pendant l'étape I et chauffés à 5 °C/min pendant l'étape IV.

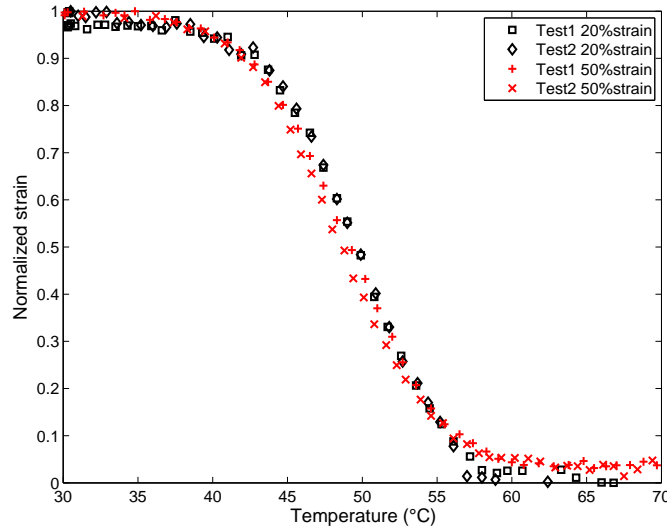


FIGURE 3.4 – Retour de forme à longueur libre normalisé par la prédéformation, en fonction de la température, pour des échantillons prédéformés de 20% ou de 50% à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).

3.2.2 Suivi de la contrainte à longueur fixe

Pendant les essais de retour à longueur fixe, la longueur du spécimen est maintenue constante pendant le chauffage (étape IV). L'évolution de la contrainte est enregistrée en fonction de la température pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C et chauffés à 1 °C/min et à 5 °C/min. La figure 3.5 montre l'évolution de la contrainte nominale (F/S_o) en fonction de la température. Aux basses températures, l'échantillon est en compression, du fait de la dilatation thermique contrainte. Aux températures plus élevées, le matériau subit une transition de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique, laquelle induit une évolution de la contrainte vers des valeurs positives. A l'état caoutchoutique, la contrainte converge vers la valeur correspondant à la réponse mécanique du matériau à haute température (à l'état caoutchoutique), c'est à dire environ 1.1 MPa pour 20% de déformation (figure 2.13). Ceci a été de même observé par [3] et [55]. La cinétique d'évolution de la contrainte en fonction de la rampe de température montre que la contrainte de compression observée au début de la mise en température du matériau est plus faible pour les échantillons chauffés avec une rampe de 1 °C/min, ce qui s'explique par les valeurs du coefficient de dilatation thermique plus importantes à 5 °C/min qu'à 1 °C/min (figure 2.5). Néanmoins, on observe que les courbes de la contrainte se rejoignent aux hautes températures. La dépendance de l'évolution de la contrainte à la rampe de température est en accord avec les travaux de [31] et [32].

Des suivis de la contrainte à longueur fixe ont été réalisés pour des échantillons prédéformés à 45 °C de 20% et de 50% (dont la représentation apparaît sur la figure 3.6). Si l'on compare l'allure des contraintes en fonction de la température pour les échantillons déformés à 45 °C (figure 3.6) et à 65 °C (figure 3.5), on note l'importance de la température de mise en forme temporaire pour ce test. Quand le matériau est prédéformé à une température en dessous de l'état caoutchoutique, la contrainte à longueur fixe présente un

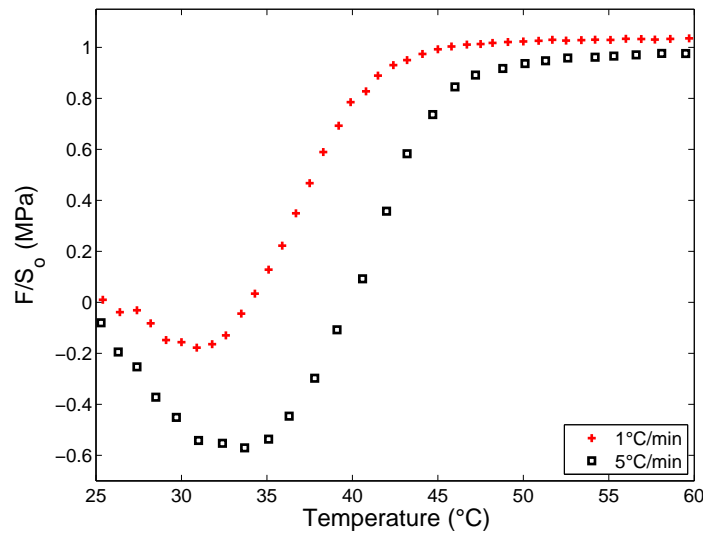


FIGURE 3.5 – Influence de la rampe de chauffe sur l'évolution de la contrainte à longueur fixe pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C (étape I) et chauffés à 1 °C/min ou à 5 °C/min pendant l'étape IV.

état de compression moindre aux basses températures. Cette contrainte en compression diminue lorsque le matériau subit de plus grandes déformations. Aux hautes températures, la contrainte uniaxiale devient positive du fait du changement d'état du matériau comme pour les échantillons prédéformés à 65 °C. Cependant, on remarque un pic de contrainte avant que la contrainte converge vers la réponse du matériau aux hautes températures. Gall et al. [3] et Azra et al. [55] avaient déjà observé un tel pic de contrainte pour des essais similaires. On remarquera que comme à 65 °C, à 45 °C la contrainte converge vers la réponse du matériau aux hautes températures.

3.2.2.1 Étude des conditions favorables pour l'apparition d'un pic de contrainte pendant des essais de chauffage à longueur fixe

Les polymères à mémoire de forme sont connus pour générer de faibles contraintes au moment de récupérer leur forme dans des conditions de retour à longueur fixe, cela est un désavantage quand ils sont soumis à des contraintes externes, comme dans le cas d'un stent dans une artère ou d'un fil de suture. En effet, une contrainte externe peut empêcher ou limiter le retour de forme du matériau.

Pendant les essais de suivi de la contrainte à longueur fixe, il a été montré que le matériau présente un pic de contrainte quand il est soumis à des prédéformations à la température de 45 °C (dans la transition vitreuse). On se propose d'explorer les conditions favorables pour lesquelles ce pic de contrainte augmente.

Pour cela, le réseau acrylate a été soumis à des cycles thermomécaniques de retour avec chauffage à longueur fixe, caractérisés par une prédéformation de 20% pendant l'étape I à une température allant de l'état vitreux (35 °C) jusqu'à l'état caoutchoutique (65 °C). Pendant l'étape IV, tous les échantillons ont été soumis à une rampe de température

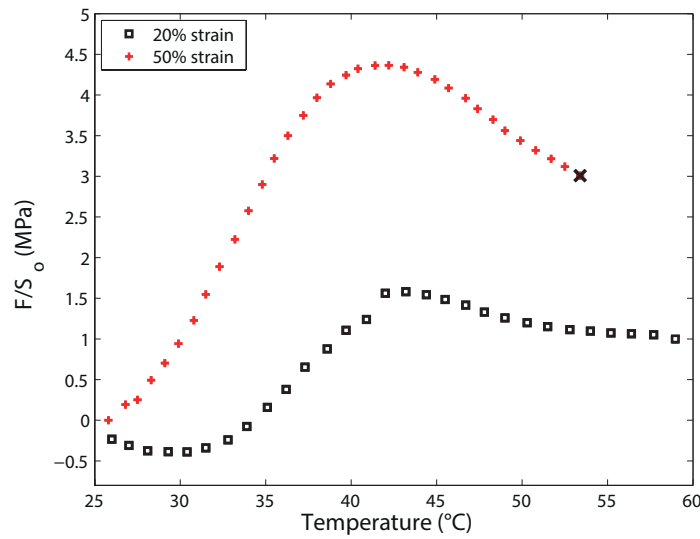


FIGURE 3.6 – Évolution de la contrainte à longueur fixe en fonction de la température pour des échantillons prédéformés de 20% et de 50% à 45 °C (étape I) et chauffés à 1 °C/min (étape IV).

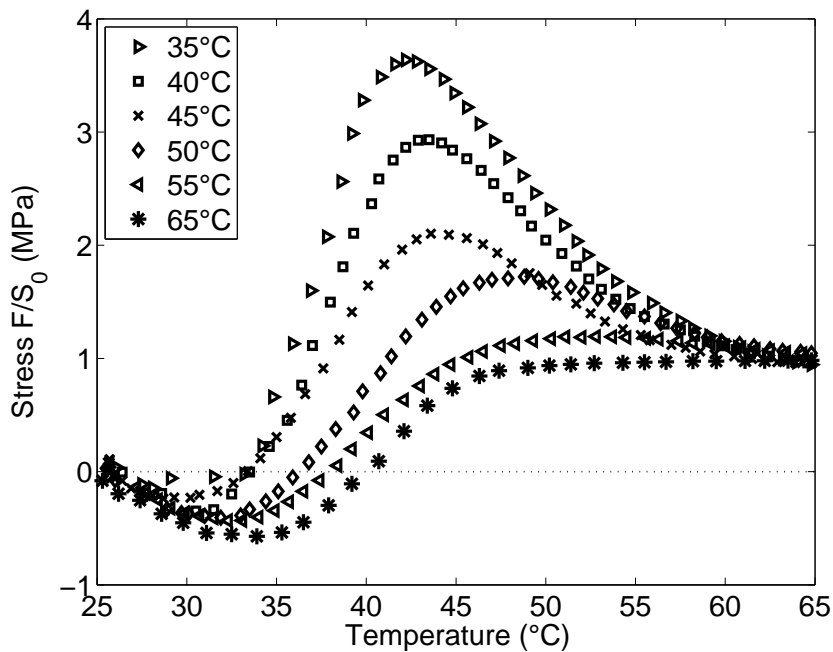


FIGURE 3.7 – Effet de la température de préétreinte sur l'évolution de la contrainte lors d'un chauffage à 5 °C/min (étape IV) d'un échantillon maintenu à longueur fixe dans un état prédéformés de 20% (étape I).

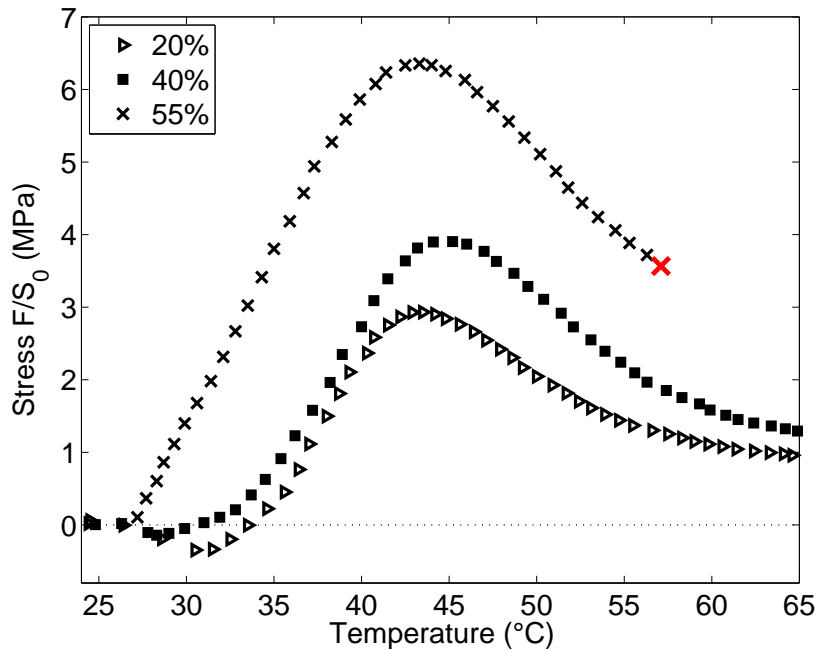


FIGURE 3.8 – Évolution de la contrainte à longueur fixe au cours d'une rampe de chauffe de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (étape IV) pour des échantillons prédéformés de 20%, de 40% et de 55% à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant l'étape I du cycle thermomécanique de mémoire de forme.

constante de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pendant que la longueur de l'échantillon était maintenue fixe. Les valeurs de la contrainte obtenues pendant l'étape IV sont tracées sur la figure 3.7 en fonction de la température. Un pic de contrainte est observé pour des échantillons prédéformés à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. On notera que la valeur du pic augmente avec la baisse de la température de mise en déformation. Un décalage vers les hautes températures du pic de contrainte en fonction de l'augmentation de la température de prédéformation est aussi observé. Sun et al. [56] observent une tendance de décalage du pic de contrainte en fonction de la température de déformation qui diffèrent de la nôtre sur un réseau Poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) testé en compression, néanmoins leurs résultats vérifient la variation du pic de contrainte. Nos résultats sont en accord avec les données expérimentales de Azra et al. [55] obtenues sur un réseau polyuréthane en traction uniaxiale (décalage et augmentation du pic de contrainte). À $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, température bien en dessous de la transition vitreuse, où le pic de contrainte est important, le matériau présente une fixité de la déformation (rapport exprimé en % de la déformation temporaire une fois les contraintes relâchées à froid sur la déformation temporaire appliquée) de 90%, laquelle augmente à 93% à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à 97% à $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il existe donc un compromis à trouver entre la fixité de la déformation temporaire et le pic de contrainte au moment de déterminer la température idéale de prédéformation du matériau.

Une autre manière d'augmenter le pic de contrainte pendant un essai de suivi de la contrainte à longueur fixe, est d'augmenter la déformation temporaire. Pour ce faire, le matériau a été soumis à différentes déformations à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dans la transition viscoélastique) pendant l'étape I. Après avoir relâché la contrainte (étape III), des taux de fixation de la forme temporaire de 93% ont été mesurés sur les échantillons déformés à 20, 40 et de 55%.

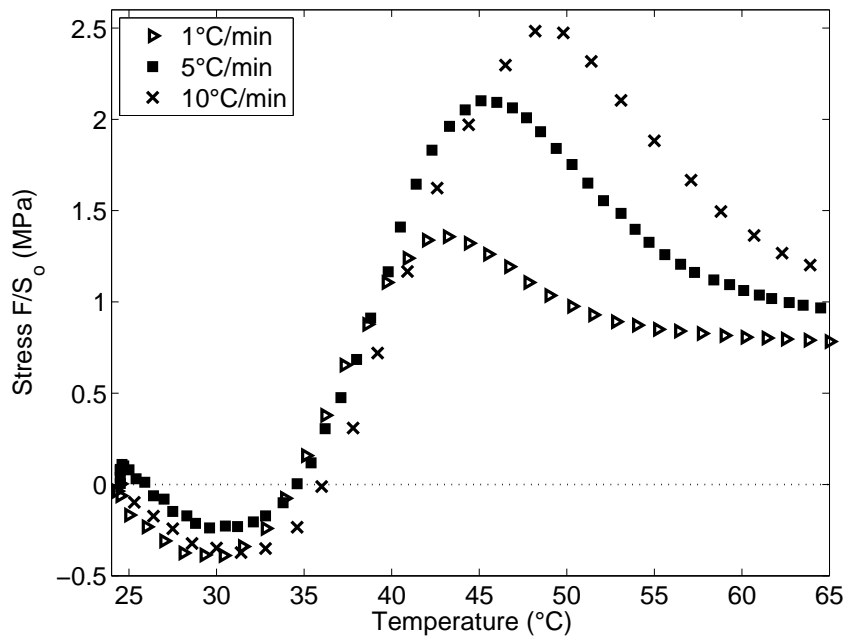


FIGURE 3.9 – Effet de la rampe de chauffe sur l'évolution de la contrainte en fonction de la température mesurée pendant l'étape IV d'essais à longueur fixe pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C pendant l'étape I.

La figure 3.8 montre l'évolution de la contrainte quand un échantillon est soumis à une rampe de chauffe de 5 °C/min en maintenant la longueur constante. Le pic de contrainte augmente de manière significative avec la prédéformation. L'état de compression observé aux basses températures au début de la mise en température disparaît lorsque la déformation augmente. Ceci explique probablement pourquoi Azra et al [55], qui ont déformé leur matériau de 100%, n'observent pas d'état de compression pendant leurs essais.

L'augmentation de la déformation appliquée pendant l'imposition de la forme temporaire a un effet favorable sur la contrainte obtenue, néanmoins il faut prendre en considération la limite à rupture du matériau à la température de prédéformation et aux températures auxquelles il sera soumis. En effet, chaque échantillon soumis à une prédéformation de 55% a cassé avant d'atteindre 60 °C. La rupture de ces échantillons est en accord avec les déformations limites enregistrées pendant les essais de traction uniaxiale monotone en fonction de la température (figure 2.11), où par exemple le matériau doit casser aux environs de 55% de déformation à 60 °C.

Enfin, il apparaît que la rampe de chauffage a une influence sur le pic de contrainte d'un essai à longueur fixe [31]. En effet, des échantillons d'acrylate ont été prédéformés de 20% à 45 °C pendant l'étape I et, après fixation de la déformation temporaire et le relâchement des contraintes, ont été chauffés à longueur fixe avec une rampe de 1 °C/min, 5 °C/min ou 10 °C/min pendant l'étape IV. La contrainte uniaxiale enregistrée pendant la mise en température est tracée sur la figure 3.9. Une augmentation du pic de contrainte ainsi qu'un décalage vers des hautes températures sont observés quand la rampe de chauffe est augmentée. Ceci est en accord avec les observations faites par Castro et al. [31] et par Qi et al. [38]. Il est intéressant de noter également que la contrainte de compression au début

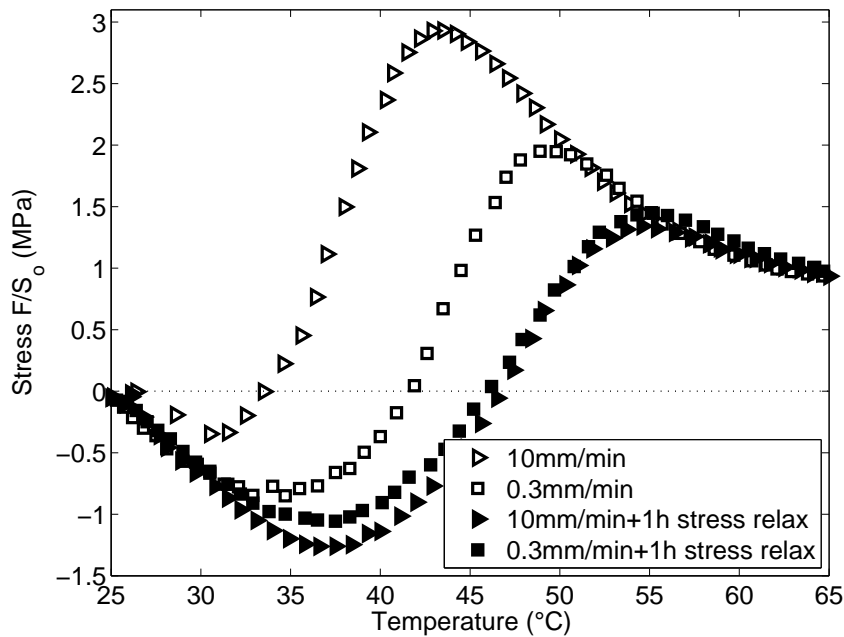


FIGURE 3.10 – Influence de l'état de relaxation structurale du matériau sur la contrainte en fonction de la température pendant des essais de chauffe à longueur fixe pour des échantillons prédéformés 20% à 40 $^{\circ}\text{C}$ pendant l'étape I puis soumis à une relaxation de la contrainte. La relaxation a été réalisée en réduisant la vitesse de déformation et/ou en relaxant le matériau pendant 1 heure à 40 $^{\circ}\text{C}$ après l'étape I. Les échantillons ont été chauffés à 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pendant l'étape IV.

du chauffage a une faible dépendance vis-à-vis de la rampe de chauffe.

Le pic de contrainte observé pendant le suivi de la contrainte à longueur fixe après des prédéformations à des températures relativement basses (40 $^{\circ}\text{C}$ à 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) peut être interprété comme la signature d'une relaxation structurale empêchée à l'état vitreux [32]. Pour valider cette interprétation, quatre échantillons d'acrylate ont été prédéformés de 20% à 40 $^{\circ}\text{C}$ en permettant une relaxation des contraintes à déformation fixe. Le premier échantillon a été déformé à 10 mm/min et refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. Le deuxième échantillon a été déformé à 0.3 mm/min, permettant une relaxation moléculaire plus importante pendant la phase de mise en déformation, ensuite il a été refroidi. Le troisième échantillon a été déformé à 10 mm/min et maintenu à une déformation de 20% pendant une heure à 40 $^{\circ}\text{C}$ avant d'être refroidi. Le dernier échantillon a été déformé à une vitesse de traverse de 0.3 mm/min et maintenu pendant une heure à 40 $^{\circ}\text{C}$ avant d'être refroidi jusqu'à la température ambiante. Pour les 4 échantillons, l'étape de refroidissement (fixation de la déformation temporaire) a duré 30 minutes. Pendant l'étape IV, tous les échantillons ont été soumis à la même rampe de chauffage pendant que la longueur était maintenue constante. La contrainte résultante en fonction de la température est tracée sur la figure 3.10. Permettre au matériau de subir une relaxation de la contrainte a pour conséquence de réduire significativement le pic de contrainte. Il est à noter que la température de l'inversion de la contrainte vers les valeurs positives est augmentée quand la relaxation des contraintes a été favorisée, que ce soit pendant ou après

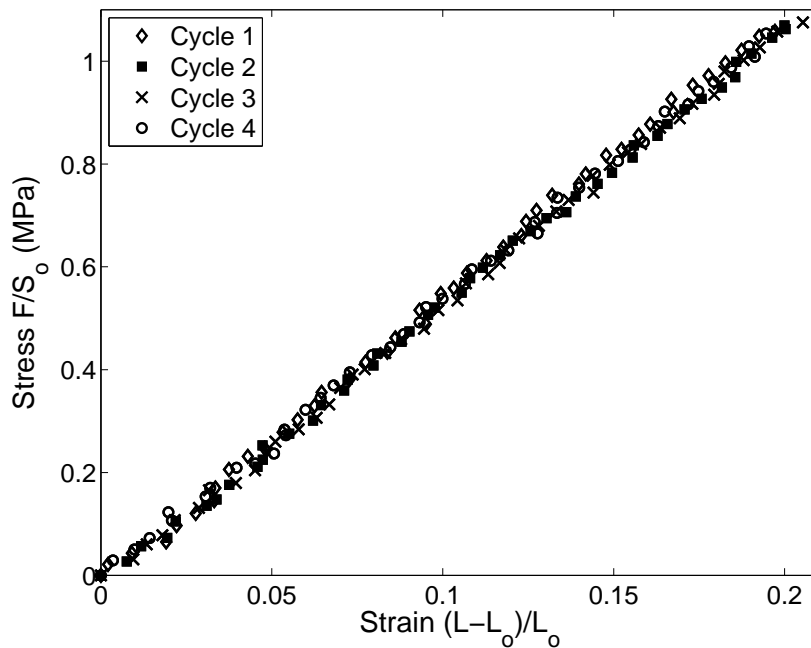


FIGURE 3.11 – Réponse en traction uniaxiale du matériau pendant l’application de la prédéformation de 20% à 65 °C à l’étape I des quatre cycles thermomécaniques consécutifs.

l’application de la déformation. On remarque que la contrainte de compression dépend directement de l’état de relaxation du matériau. Ces résultats montrent pour la première fois expérimentalement la dépendance du pic de contrainte à la relaxation structurale, qui avait été suggérée par les modèles de Nguyen et al [32] et de Xiao et al. [57].

3.2.3 Comportement cyclique de mémoire de forme

La propriété de mémoire de forme des réseaux polymères est théoriquement réversible, ce qui permet d’envisager des utilisations répétées en ayant un impact positif sur l’environnement, mais qu’en est-il réellement ? Des échantillons d’acrylate ont été soumis à quatre cycles thermomécaniques consécutifs de mémoire pour des retours de forme à longueur libre ainsi que pour des mesures des contrainte à longueur fixe. Les essais ont été réalisés sur des échantillons prédéformés à une température élevée (65 °C) et à une température modérée (45 °C). Sauf mention contraire, la phase de prédéformation des tests de cette section a été réalisée à une vitesse de traverse constante de 10 mm/min.

Les réponses du matériau aux sollicitations cycliques ont été enregistrées pendant l’étape I pour suivre un possible changement du comportement contrainte–déformation. Pendant l’étape IV, la déformation ou la contrainte a été enregistrée en fonction de la température selon le type d’essais. Chaque essai cyclique complet a été répété au moins deux fois pour éviter les erreurs expérimentales, cependant un seul essai expérimental est tracé pour faciliter la lecture des figures.

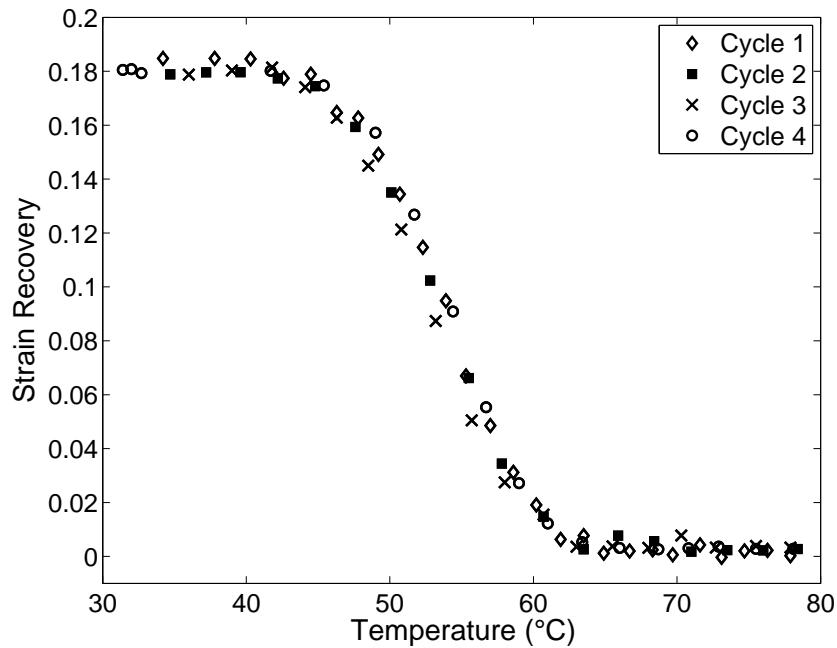


FIGURE 3.12 – Étape IV du retour de la déformation à longueur libre pendant quatre cycles consécutifs pour un échantillon prédéformé de 20% à 65 °C pendant l'étape I et chauffé à 5 °C/min pendant l'étape IV.

3.2.3.1 Déformation temporaire appliquée à l'état caoutchoutique

Dans cette section, le matériau est soumis à quatre cycles thermomécaniques de mémoire consécutifs, caractérisés par une prédéformation de 20% à une température de 65 °C pendant l'étape I. La rampe de chauffage pendant l'étape IV est fixée à 5 °C/min. La figure 3.11 montre la réponse contrainte-déformation obtenue pour chaque étape I des quatre cycles thermomécaniques consécutifs. Sur la figure 3.12 on observe les retours de forme à longueur libre du matériau pendant la phase de mise en température (étape IV). On note que la fixité de la forme temporaire est proche de 99% après le relâchement de la contrainte (étape III) pour les quatre cycles. De plus, la cinématique de retour de forme est similaire pour chaque cycle, montrant un retour complet de la déformation après 65 °C. Ces résultats sont en accord avec ceux de Rousseau and Xie [52] obtenus sur un réseau epoxy sollicité pendant 20 cycles de mémoire de forme en traction uniaxiale.

Le comportement du matériau soumis à un chauffage à longueur fixe a été testé durant quatre cycles thermomécaniques consécutifs. La figure 3.13 montre l'évolution de la contrainte en fonction de la rampe de chauffe pendant l'étape IV pour trois cycles, les échantillons ont systématiquement cassé pendant le quatrième cycle thermomécanique. Aucune différence n'est observée entre les trois premiers cycles. Aux hautes températures, le matériau subit un changement de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique caractérisé par le passage de la contrainte en tension. La figure 3.13 est en accord avec les résultats de Volk et al. [58] où il est montré que l'évolution de la contrainte à longueur fixe est indépendante du cycle de mémoire dans un réseau polyuréthane prédéformé à l'état caoutchoutique. Le comportement de la cinétique de retour de forme observée pouvait être

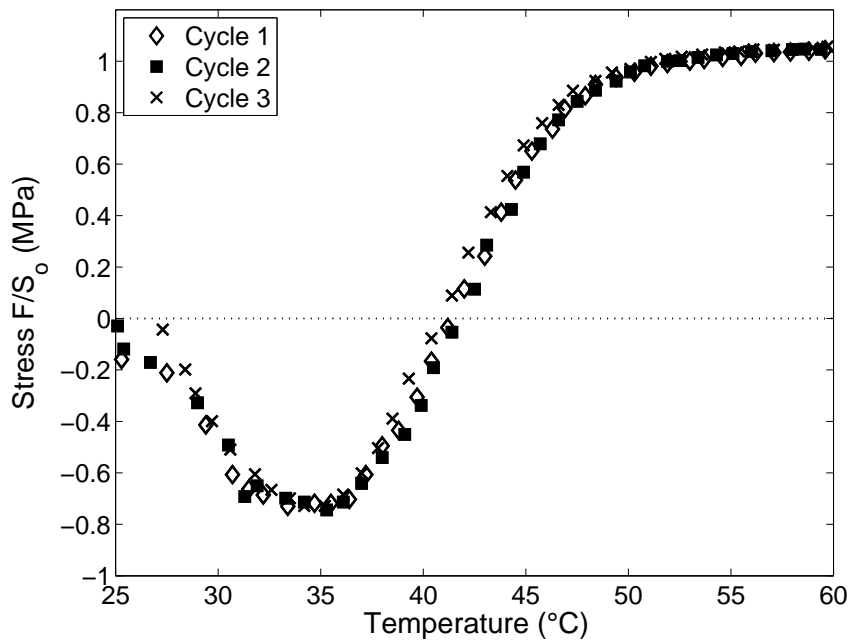


FIGURE 3.13 – Évolution de la contrainte à longueur fixe pendant l’étape IV des quatre cycles thermomécaniques consécutifs pour un échantillon prédéformé de 20% à 65 °C (étape I) et chauffé à 5 °C/min (étape IV).

attendue, du fait des courbes contrainte–déformation du matériau inchangées au cours des cycles pendant l’étape I (figure 3.11).

Par conséquent, lorsque le matériau est prédéformé à chaud, lors des cycles thermomécaniques de retour de forme ou de “force”, son comportement à chaud n’évolue pas. De plus, la cinétique de retour de forme ou de l’évolution de la contrainte en fonction de la température ne montre aucun effet des cycles précédents. Cependant, nous avons pu remarquer qu’une fragilisation du matériau se traduit par des ruptures inattendues à 65 °C à 20% de déformation (rappelons que la déformation à rupture à 65 °C de l’acrylate vierge se situe plutôt aux environs de 45% de déformation).

3.2.3.2 Déformation appliquée dans la transition viscoélastique

Le réseau acrylate a été soumis à quatre cycles thermomécaniques de mémoire de forme pendant lesquels le matériau est déformé de 20% à 45 °C pendant l’étape I, et chauffé avec une rampe de température de 5 °C/min pendant l’étape IV. Pendant les cycles de mémoire, l’application de la prédéformation est faite à 45 °C, température à laquelle le matériau est dans la transition viscoélastique. Sur la figure 3.14 on observe les réponses contrainte–déformation du matériau en traction uniaxiale à cette température (étape I). On remarque un changement de comportement au deuxième cycle. Même si le matériau présente une recouvrance totale de la déformation temporaire pendant le premier cycle, la limite élastique du matériau augmente substantiellement. Après ce deuxième cycle, le comportement du matériau se stabilise et les réponses contrainte–déformation correspondant aux cycles trois et quatre se superposent avec celle du deuxième cycle. Le

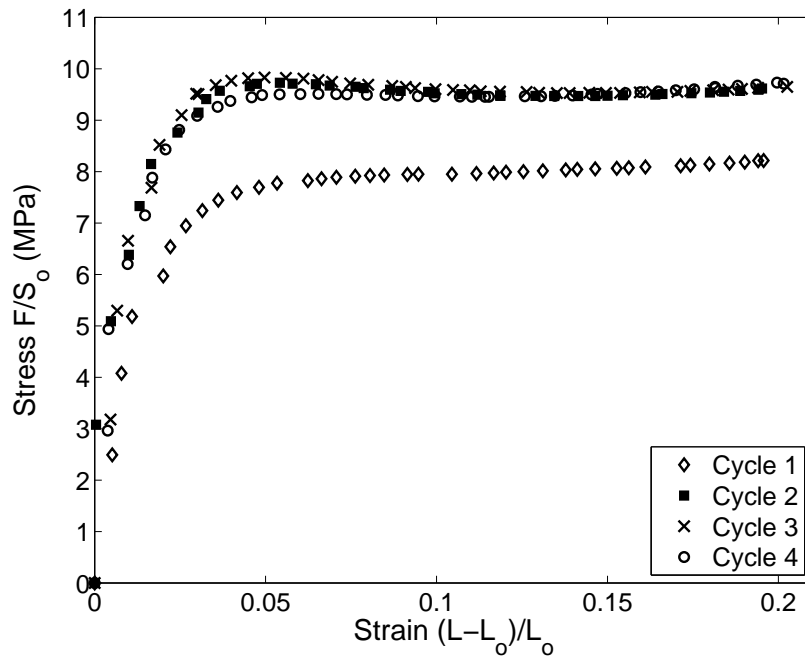


FIGURE 3.14 – Réponse du matériau enregistrée pendant l'étape I en traction uniaxiale après une prédéformation de 20% à 45 °C pour quatre cycles thermomécaniques consécutifs de mémoire de forme.

comportement cyclique observé est équivalent aux résultats de Feldkamp et Rousseau [59] où une diminution de la déformation après le premier cycle a été observée lors d'un essai à contrainte imposée au cours des cycles. La figure 3.15 montre la recouvrance enregistrée de la déformation du matériau, lors de quatre chargements cycliques consécutifs, pendant la phase de mise en température libre d'effort (étape IV) pour un échantillon prédéformé de 20% à 45 °C et chauffé à 5 °C/min. La fixation de la forme temporaire atteint 97% pour tous les cycles. Pendant la phase de mise en température, le matériau a montré une récupération totale de la forme permanente, en notant que la cinétique de retour de la forme temporaire est restée inchangée au cours de 4 cycles. Par conséquent, l'altération du comportement du matériau observée au premier cycle ne modifie pas les propriétés de retour de forme du matériau. Des résultats similaires ont été obtenus par [59] sur un réseau epoxy soumis à des essais cycliques consécutifs, leurs échantillons étant déformés à contrainte imposée pour des retours de forme à longueur libre.

Le comportement du matériau lors d'un essai de chauffage à longueur fixe pour des échantillons prédéformés dans la transition viscoélastique plusieurs fois n'a pas été observé dans la littérature. En tenant compte du changement de comportement mécanique observé sur la figure 3.14, on peut s'attendre à une évolution du profil des contraintes en fonction de la température. La figure 3.16 montre ces contraintes enregistrées à longueur fixe pendant l'étape IV pour les quatre cycles consécutifs : malgré le changement de la réponse mécanique du matériau pendant la prédéformation à l'étape I, l'évolution de la contrainte à longueur fixe reste la même d'un cycle à l'autre (les différences observées sont dans l'erreur expérimentale). Cela montre que l'altération subie pendant le premier chargement est négligeable pour ce qui est de l'évolution de la contrainte en fonction de la température.

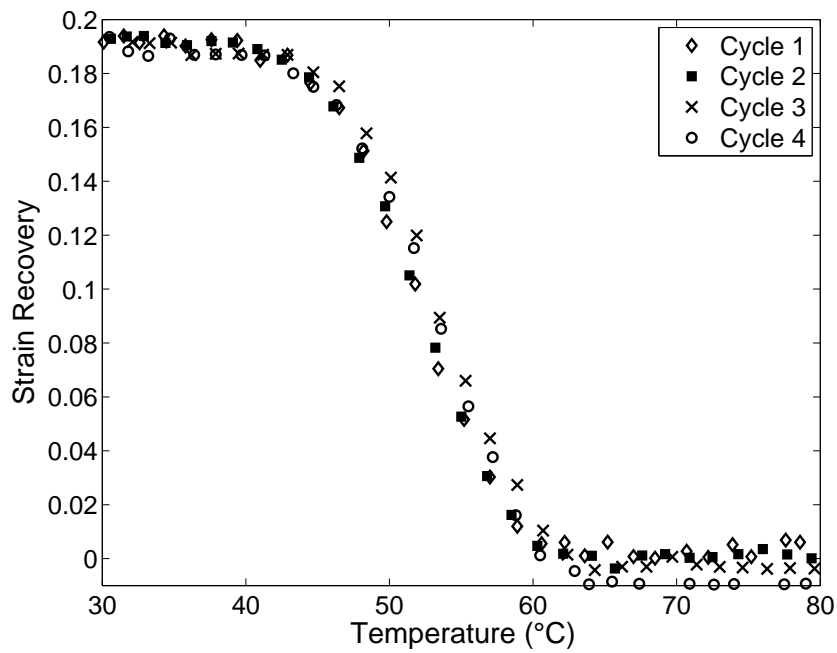


FIGURE 3.15 – Étape IV du retour de la déformation à longueur libre pendant quatre cycles thermomécaniques consécutifs pour un échantillon prédéformé de 20% à 45 °C (étape I) et chauffé à 5 °C/min (étape IV).

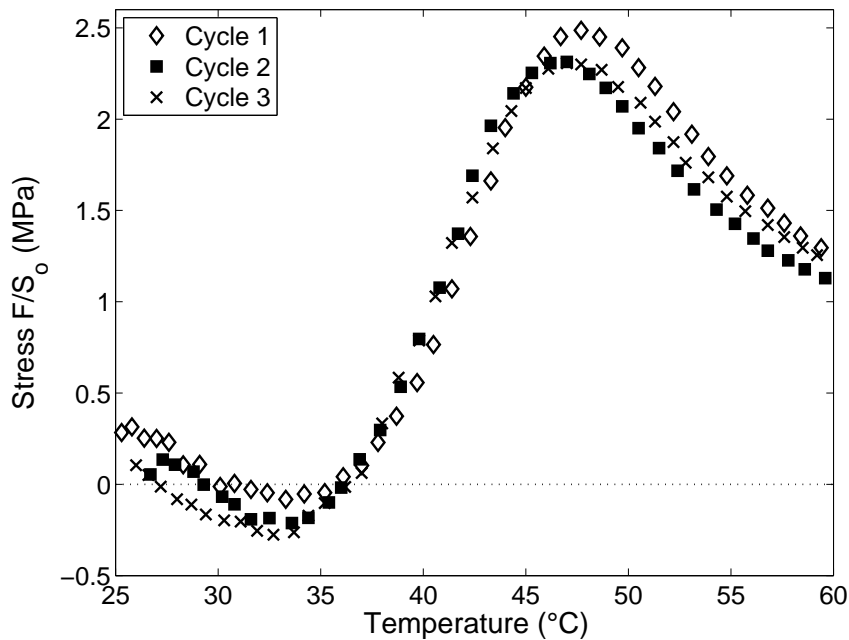


FIGURE 3.16 – Évolution de la contrainte à longueur fixe en fonction de la température pendant l'étape IV pour quatre cycles thermomécaniques consécutifs pour un échantillon prédéformé de 20% à 45 °C (étape I) et chauffé à 5 °C/min (étape IV).

Comme à 65 °C, les échantillons ont rompu après le troisième cycle thermomécanique. Une interprétation possible de la rupture systématique des échantillons soumis à des essais successifs de suivi de la contrainte à longueur fixe peut être proposée à la lecture du travail de Smith [49] présentant l'enveloppe de rupture d'élastomères. Cet auteur caractérise le temps nécessaire pour observer la rupture d'un polymère maintenu à longueur constante à une température fixe au-delà de la température de transition vitreuse. Il semble qu'il existe un temps cumulé critique durant lequel le matériau peut rester à une déformation constante fixée. Cette interprétation serait renforcée à la vue des essais expérimentaux pendant lesquels le matériau a été déformé à 65 °C et ensuite maintenu à déformation constante à haute température : le matériau a rompu à chaque fois après quelques minutes.

Les résultats expérimentaux présentés montrent qu'il suffit de connaître la propriété de mémoire du matériau au premier cycle thermomécanique pour la connaître aux cycles suivants. Cela est valable pour des températures de prédéformation dans la transition viscoélastique et dans le plateau caoutchoutique.

3.3 Composites

Les composites d'acrylate ont été prédéformés de 20% en traction uniaxiale à 45 °C. Les retours de forme à longueur libre et les suivis de la contrainte à longueur fixe ont été enregistrés pendant l'étape IV où la rampe de température a été maintenue à 5 °C/min depuis la température ambiante jusqu'à 65 °C. Les essais de retour de forme à longueur libre ont montré un retour complet de la forme permanente, sauf pour le composite à fibres de verre longues disposées à un angle de 45 ° (figure 3.17). D'autres composites à mémoire de forme ont déjà montré des retours de forme à longueur libre complets [16, 24, 60]. La cinétique de retour à longueur libre des composites est similaire à celle de l'acrylate vierge, à un décalage de quelques degrés vers des hautes températures près. Ces résultats montrent qu'il suffit de connaître le comportement de retour de forme de l'acrylate vierge pour en déduire celui des composites.

La figure 3.18 illustre l'évolution de la contrainte en fonction de la température pendant des essais à longueur fixe. Contrairement au cas de l'essai de retour de forme, la cinétique de l'évolution de la contrainte en fonction de la température varie substantiellement d'un matériau à l'autre. On observe par exemple que la température d'inversion de la contrainte se décale vers une température plus élevée pour les composites. On remarque également sur la figure 3.18 que l'ajout de renforts dans le réseau acrylate induit une augmentation du pic de contrainte mesuré comme dans [23, 60]. Pour mieux comprendre ce résultat, d'autres essais ont été menés en réduisant la rampe de chauffe à 1 °C/min ou en ajoutant une étape additionnelle de relaxation de la contrainte à température constante juste après avoir prédéformé le matériau à 45 °C. Ces paramètres ont été appliqués à l'acrylate vierge et au composite de billes de verre. L'intérêt de ces deux matériaux réside dans le fait que leurs résultats expérimentaux peuvent être comparés simplement avec des simulations par éléments finis, ce que nous ferons dans le chapitre suivant.

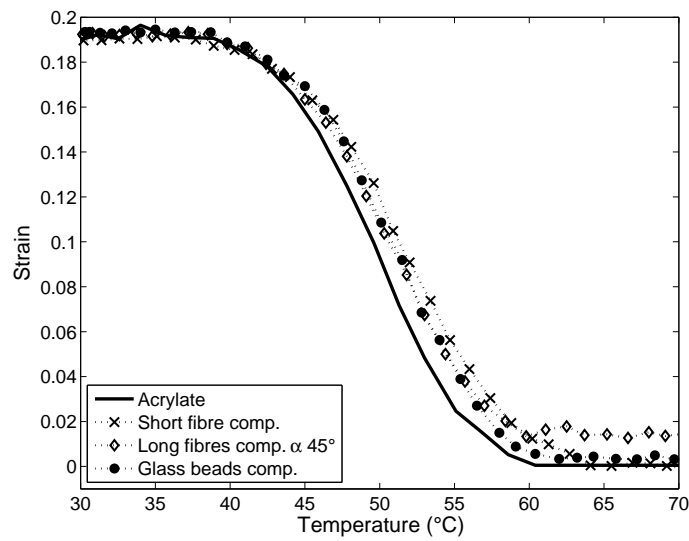


FIGURE 3.17 – Retour de forme à longueur libre des différents types de composites acrylate pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).

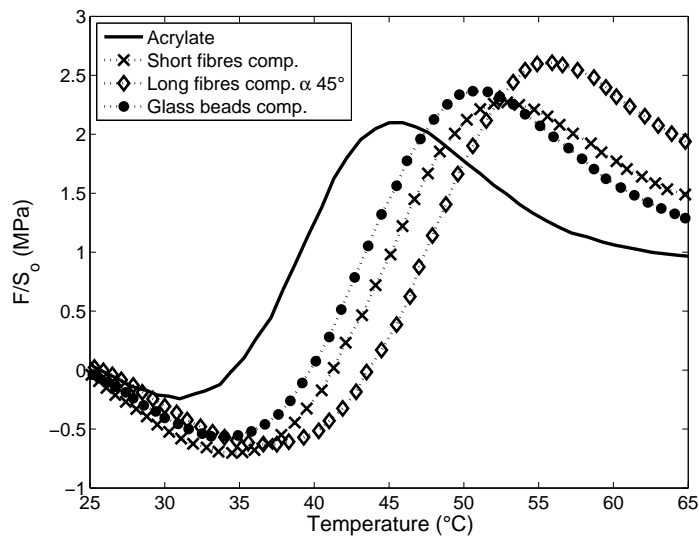


FIGURE 3.18 – Évolution de la contrainte à longueur fixe des matériaux composites pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).

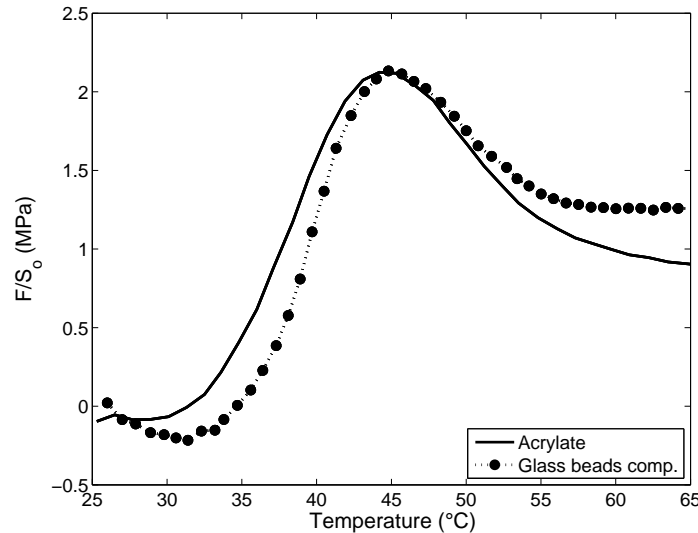


FIGURE 3.19 – Évolution de la contrainte à longueur fixe de l’acrylate vierge et du composite à billes de verre pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C (étape I) et chauffés à 1 °C/min (étape IV).

La figure 3.19 montre la comparaison de l’évolution de la contrainte à longueur fixe entre l’acrylate vierge et le composite renforcé par des billes de verre pour des échantillons chauffés à 1 °C/min pendant l’étape IV du cycle thermomécanique. On observe qu’à 1 °C/min, il y a peu de différences entre l’évolution de la contrainte de l’acrylate et celle du composite à billes, si ce n’est que la contrainte aux hautes températures qui est plus grande pour le composite, ce qui est en accord avec la réponse mécanique renforcée du composite (figure 2.13 à 65 °C). Comme il a été signalé précédemment, la valeur de la contrainte à laquelle celle-ci se stabilise correspond à la réponse du matériau aux hautes températures (figure 2.16).

En général, une augmentation du pic de la contrainte et un décalage vers les hautes températures ont été observés avec l’application d’une rampe de température plus rapide [31, 38]. Cet effet paraît accentué sur le composite à billes de verre, où la courbe de la contrainte est encore plus décalée, et les pics de compression et de traction sont aussi plus grands.

Finalement, l’acrylate vierge et le composite à billes de verre ont été soumis à une étape supplémentaire de relaxation pendant une heure à 45 °C après prédéformation. Pendant l’étape IV, les matériaux ont été chauffés avec une rampe de température de 5 °C/min. La figure 3.20 montre l’évolution de la contrainte en fonction température pour les deux matériaux. Si l’on compare les réponses de la figure 3.18 et de la figure 3.20, on observe l’effet de la relaxation de la contrainte sur la cinétique de la contrainte, notamment la diminution du pic de contrainte et le décalage additionnel de la courbe vers des hautes températures. Cette tendance, a été validée précédemment sur l’acrylate vierge (figure 3.10) et est maintenant étendue pour des composites à mémoire de forme.

Dans ce chapitre, les propriétés de mémoire de forme de l’acrylate vierge et de ses com-

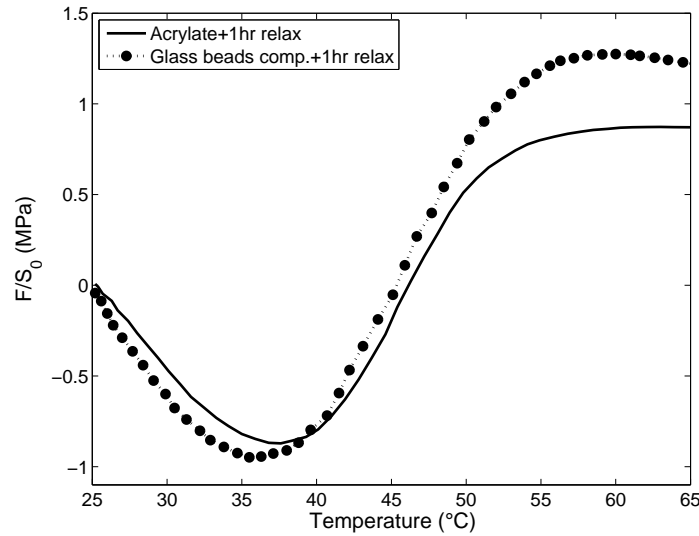


FIGURE 3.20 – Évolution de la contrainte à longueur fixe de l’acrylate vierge et du composite à billes de verre après une heure de relaxation de la contrainte à longueur fixe à 45 °C pour des échantillons prédéformés de 20% à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).

posites ont été caractérisées en fonction de plusieurs paramètres d’essais. Au chapitre suivant, un modèle viscoélastique en grandes déformations est utilisé pour modéliser la totalité d’un cycle thermomécanique de mémoire de forme et tester la pertinence d’une telle approche pour modéliser le phénomène de mémoire de forme. Le retour de forme à longueur libre et l’évolution de la contrainte à longueur fixe seront simulés pour l’acrylate vierge et pour le composite d’acrylate à billes en utilisant le code d’éléments finis Abaqus.

Chapitre 4

MODÉLISATION ET SIMULATIONS

Un modèle basé sur les propriétés viscoélastiques et l'équivalence temps-température intrinsèques au matériau a été utilisé pour représenter son comportement thermomécanique pendant des cycles de mémoire de forme. Les paramètres du modèle, caractérisés par des essais classiques (traction uniaxiale, DMA, etc.), n'incluent pas d'essais de mémoire de forme.

Le modèle, implémenté dans le code éléments finis Abaqus a été appliqué pour représenter numériquement le réseau acrylate vierge et le composite renforcé par des billes de verre, représenté par un réseau cubique périodique. Les prédictions du modèle ont été comparées pour les deux matériaux (acrylate et composite à billes) aux résultats expérimentaux des essais de mémoire de forme à longueur libre et à longueur fixe.

Un très bon accord a été trouvé entre les simulations de retour de forme de l'acrylate et les essais expérimentaux. Les simulations du suivi de la contrainte à longueur fixe se sont montrées plus sensibles à la température et à l'histoire thermique de l'essai et donc plus délicats à reproduire précisément. Les simulations du composite à billes ont donné une estimation quantitative très satisfaisante du retour de forme à longueur libre et une estimation qualitative du retour à longueur fixe. L'ensemble des conditions expérimentales du cycle thermomécanique de mémoire de forme ont été appliquées numériquement au modèle. La capacité du modèle à reproduire d'autres types d'essais de mémoire de forme tels que la "double" mémoire de forme est présentée. Enfin, une analyse de sensibilité des paramètres intervenant dans le modèle est incluse.

4.1 Modèles

Il existe un certain nombre de travaux dédiés à la définition de modèles capables de décrire la propriété de mémoire de forme des matériaux polymères. On peut classer ces derniers en deux catégories : les modèles fondés sur une représentation biphasée du matériau proposée par Liu et al. [36] et étendue par [37, 38, 39, 61], et l'approche thermoviscoélastique introduite par Tobushi et al. [29] et améliorée par [30, 32, 33, 34].

4.1.1 Modèle à deux phases

Liu et al. [36] ont développé le modèle biphasé, lequel représente le polymère amorphe comme un matériau composite (figure 4.1) où coexistent une phase dure (l'état vitreux) et une phase molle (l'état caoutchoutique) dont la répartition en fraction volumique dépend de la température. Pendant un cycle thermomécanique de mémoire de forme, le réseau amorphe a montré une dépendance à la température et au temps. Le modèle biphasé sépare ces deux effets et s'intéresse à décrire la dépendance en température du comportement du polymère par l'évolution de sa "microstructure" (taux de phase molle par rapport au taux de phase dure).

Gilormini et Diani [61] ont montré que la dépendance en temps de la propriété de mémoire de forme n'était pas facile à intégrer dans un modèle biphasé car elle complexifie largement les équations. Par exemple, si la fraction volumique de chaque phase ne dépend que de la température, il est impossible de représenter le retour de forme d'un matériau soumis à une rampe de température interrompue ou l'effet de la rampe de température sur la cinétique de retour de forme. De plus, les paramètres de cette famille de modèle nécessitent un ajustement sur les résultats expérimentaux de mémoire de forme ce qui les rend descriptifs uniquement et non prédictifs.

4.1.2 Modèle thermo-viscoélastique

L'autre approche utilisée pour modéliser le comportement thermomécanique de mémoire de forme utilise les propriétés viscoélastiques des polymères. Elle a été introduite par Tobushi et al. [29]. La mémoire de forme est modélisée à partir d'un schéma rhéologique combinant une branche visqueuse (amortisseur-ressort) en parallèle avec une branche élastoplastique (patin-ressort). Le modèle de Tobushi et al. [29] dont les paramètres sont caractérisés à partir d'une série d'expériences menées à la température de transition vitreuse, permet d'exprimer le comportement de mémoire de forme du polymère en fonction de la température, néanmoins la précision et la méthode de caractérisation des paramètres ne donne pas un très bon accord entre le modèle et les expériences. L'approche viscoélastique a été utilisée et améliorée par [30, 32, 33]. Ces derniers ont tous utilisé un petit nombre de branches de Maxwell (cinq branches au plus), ce qui pourrait expliquer qu'il existe des différences entre les résultats expérimentaux et les prédictions faites à partir du modèle.

Diani et al. [34], utilisant 12 branches de Maxwell pour représenter la viscoélasticité d'un réseau epoxy, ont montré à partir de simulations sur le code éléments finis Abaqus [62]

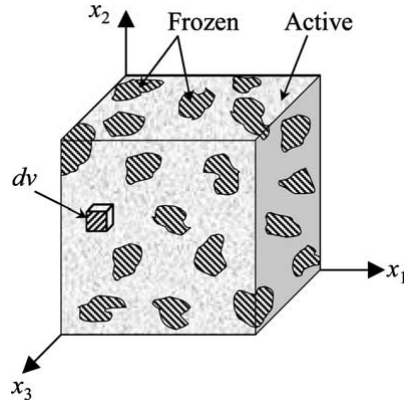


FIGURE 4.1 – Représentation schématique du matériau dans un modèle biphasé (Figure 9 Liu et al. [36]).

qu'il est possible de prédire le comportement de retour de forme à longueur libre en torsion à partir des propriétés viscoélastiques couplées avec la propriété d'équivalence temps-température du matériau et caractérisées par des essais DMA. Dans cette étude, le modèle viscoélastique grandes déformations de Simo [43] dont les paramètres avaient été identifiés en viscoélasticité linéaire, couplé à l'équivalence temps-température avait été choisi pour prédire les résultats expérimentaux de mémoire de forme. Ce modèle n'avait été testé pour le moment qu'en petites déformations et grands déplacements en torsion et seuls des essais de retour de forme à longueur libre avaient été regardés [34]. Il sera donc testé ici en grandes déformations, en traction uniaxiale, et à la fois en retour de forme à longueur libre et en retour de "force" à longueur fixe.

4.1.3 Le modèle de Simo

Rappelons qu'il est possible de décrire le comportement viscoélastique linéaire à partir d'une modélisation de Maxwell généralisée en petites déformations. L'approche de Simo [43] utilisée ici pour modéliser le comportement de mémoire de forme en grandes déformations part donc de la relation de l'équation (1.13) et la transforme dans un cadre de grandes déformations en 3D. On obtient ainsi l'expression de la contrainte de Cauchy

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = U'(J(t)) \underline{\underline{1}} + \frac{2}{J(t)} \text{dev} \left(\underline{\underline{\overline{F}}}(t) \cdot \frac{\partial \mathcal{W}_e}{\partial \underline{\underline{C}}}(t) \cdot \underline{\underline{\overline{F}}}^T(t) \right) - \frac{2}{J(t)} \sum_{i=1}^n \frac{G_i}{\tau_i} \times \int_0^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_i}\right) \text{dev} \left(\underline{\underline{\overline{F}}}_t(s)^{-1} \cdot \left(\text{dev} \left(\underline{\underline{\overline{F}}}(s) \cdot \frac{\partial \mathcal{W}_e}{\partial \underline{\underline{C}}}(s) \cdot \underline{\underline{\overline{F}}}^T(s) \right) \right) \cdot \underline{\underline{\overline{F}}}_t(s)^{-T} \right) ds \quad (4.1)$$

en notant $\underline{\underline{\overline{F}}}_t(s) = [J(t)/J(s)]^{1/3} \underline{\underline{\overline{F}}}(s) \cdot \underline{\underline{\overline{F}}}(t)^{-1}$ comme la part isochore du gradient de transformation entre les configurations aux temps t actuel et s intermédiaire, $\underline{\underline{\overline{F}}} = \frac{\underline{\underline{F}}}{J^{1/3}}$ le gradient de transformation à volume constant, $\text{dev} \underline{\underline{M}} = \underline{\underline{M}} - \frac{1}{3} \text{tr} \underline{\underline{M}}$ représentant la partie déviatorique du tenseur $\underline{\underline{M}}$, \mathcal{W}_e la densité d'énergie hyperélastique incompressible instantanée associée au matériau, et U la fonction de l'évolution de la pression avec le volume.

Grâce à l'hypothèse d'isotropie proposée et validée dans le cas de notre étude au chapitre 2, il est possible de mener des simplifications additionnelles. En effet, un comportement néo-hookéen est suffisant pour représenter le comportement hyperélastique du matériau caractérisé précédemment (figure 2.12), ce qui réduit l'équation 4.1 en

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = B(J(t) - 1) \underline{\underline{1}} + \frac{2G_e}{J(t)} \text{dev} (\underline{\underline{F}}(t) \underline{\underline{F}}^T(t)) - \sum_{i=1}^n \frac{2G_i}{J(t)\tau_i} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-s}{\tau_i}\right) \text{dev} \left(\underline{\underline{F}}_t(s)^{-1} \text{dev} (\underline{\underline{F}}(s) \underline{\underline{F}}^T(s)) \cdot \underline{\underline{F}}_t(s)^{-T} \right) ds \quad (4.2)$$

L'équivalence temps-température permet d'inclure les effets de la température dans les propriétés viscoélastiques des matériaux en spécifiant la méthode de calcul de la fonction du facteur de décalage (a_T). Cela permet donc d'écrire

$$\eta(T) = a_T(T) \eta_i \quad (4.3)$$

$$\tau_i = \frac{\eta(T)}{G_i} = \frac{a_T(T)\eta_i}{G_i} = a_T(T) \tau_i$$

Si l'on reporte la relation 4.3 dans l'équation 4.2 on obtient

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = B \frac{(J(t) - 1)}{1 + 3\alpha(T(t) - T_{ref})} \underline{\underline{1}} + \frac{2G_e}{J(t)} \text{dev} (\underline{\underline{F}}(t) \underline{\underline{F}}^T(t)) - \sum_{i=1}^n \frac{2G_i}{J(t)} \int_0^t \frac{1}{a_T(T(s))\tau_i} \exp\left(-\frac{\xi(t) - \xi(s)}{\tau_i}\right) \text{dev} \left(\underline{\underline{F}}_t(s)^{-1} \cdot \text{dev} \left(\underline{\underline{F}}(s) \underline{\underline{F}}^T(s) \right) \cdot \underline{\underline{F}}_t(s)^{-T} \right) ds \quad (4.4)$$

avec $\xi(t) = \int_0^t \frac{du}{a_T(T(u))}$. L'équation (4.4) constitue la loi de comportement retenue pour décrire la thermo-viscoélasticité de notre réseau acrylate

4.2 Paramètres du modèle et simulations

Les paramètres du comportement mécanique sont définis à partir de la viscoélasticité linéaire caractérisée par des essais mécaniques dynamiques dans un cadre de petites déformations, et par la caractérisation de l'hyperélasticité de l'acrylate vierge à partir d'essais en traction uniaxiale à haute température. Dans la section 2.2.2.3 il a été montré qu'en utilisant la procédure de Weese [54], il est possible de calculer les couples module de cisaillement-temps de relaxation (G_i, τ_i) reproduisant avec une bonne précision la courbe maîtresse du module de conservation G' en fonction de la fréquence de sollicitation. Il a été observé que trop réduire le nombre de branches de Maxwell induisait des différences importantes sur la prédiction du profil viscoélastique. D'autre part il a aussi été montré que l'équivalence temps-température est bien reproduite par la relation WLF (section 2.2.2.2), avec $C_1=6.9$, $C_2=87.9$ °C et $T_{ref}=80$ °C.

En supposant un comportement quasi-incompressible et isotrope, la réponse hyperélastique du matériau, caractérisée par des essais monotones en traction uniaxiale à 65 °C

(figure 2.12) est bien reproduite par un comportement de type néo–hookéen incompressible $\sigma = 2C_{10}(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ où $C_{10} = E/6 = 1.1\text{MPa}$, σ étant la contrainte de Cauchy et λ l'étirement uniaxial.

Les simulations des cycles thermomécaniques de mémoire de forme en traction uniaxiale ont été réalisées avec le code éléments finis Abaqus [62] du fait que le modèle de Simo, le modèle neohookéen, l'assemblage de Maxwell généralisé et la loi WLF étaient déjà programmés dans le logiciel. Les simulations reproduisent les cycles thermomécaniques de mémoire de forme menés sur l'acrylate vierge et sur le composite d'acrylate renforcé avec des billes de verre. Dans l'annexe A, les paramètres d'entrée inclus dans le fichier de données d'Abaqus pour simuler les essais de mémoire de forme sont listés.

Il est à noter que les paramètres d'entrée de l'option `*VISCOELASTIC` d'Abaqus correspondent aux modules de relaxation G_i . La caractérisation des propriétés viscoélastiques du matériau par des essais dynamiques en DMA n'a pas été faite en cisaillement directement, ce qui aurait évité la transformation des paramètres E_i vers les paramètres G_i . Ce choix est justifié d'une part car tous les essais de mémoire de forme ont été réalisés en traction uniaxiale, ce qui nous permet de caractériser sous un même type de sollicitation toutes les propriétés du matériau, et d'autre part du fait des erreurs expérimentales induites par une caractérisation DMA en cisaillement discutées dans la section 2.2.2.3.

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent ont montré la dépendance des retours de forme à longueur libre et des suivis de la contrainte à longueur fixe au coefficient de dilatation thermique. Les valeurs mesurées du coefficient de dilatation thermique (figure 2.5) sont donc prises en compte au moment de simuler tout le cycle thermomécanique. L'annexe A présente aussi les valeurs de la dilatation thermique à prendre en compte en fonction des conditions expérimentales à simuler.

Du fait de l'homogénéité des déformations en traction uniaxiale, le matériau acrylate est représenté par un seul élément cubique de type C3D8H hexahédrique à 8 nœuds, ce qui rend le temps de calcul des simulations très rapide. Il est à noter que la lettre H dans le sigle C3D8H indique que l'élément est hybride, ce qui implique que les éléments utilisés ici sont adaptés au calcul quasi–incompressible où la variation de volume est proche de zéro. Le composite d'acrylate est renforcé avec des billes supposées rigides. Les billes de verre incluses dans la matrice d'acrylate sont prises en compte en représentant un milieu périodique infini avec un réseau cubique de billes (la bille est localisée au centre de la cellule cubique élémentaire), comme illustré sur la figure 4.2a. Des conditions de périodicité et de symétrie sur la géométrie permettent de se ramener à un huitième du volume de la cellule cubique élémentaire pour des conditions de chargement de traction uniaxiale.

La fraction volumique des billes dans la matrice acrylate n'a pas pu être mesurée expérimentalement mais a été estimée à 8% pour reproduire le renforcement mesuré expérimentalement lors des essais monotones en traction uniaxiale à 65 °C (figure 4.3). Des conditions d'adhésion parfaites entre la bille de verre et la matrice acrylate ont été définies. Cette hypothèse est motivée par l'absence expérimentale d'endommagement pendant des essais cycliques (figure 2.16). Le maillage 3D de la matrice d'acrylate de la cellule à

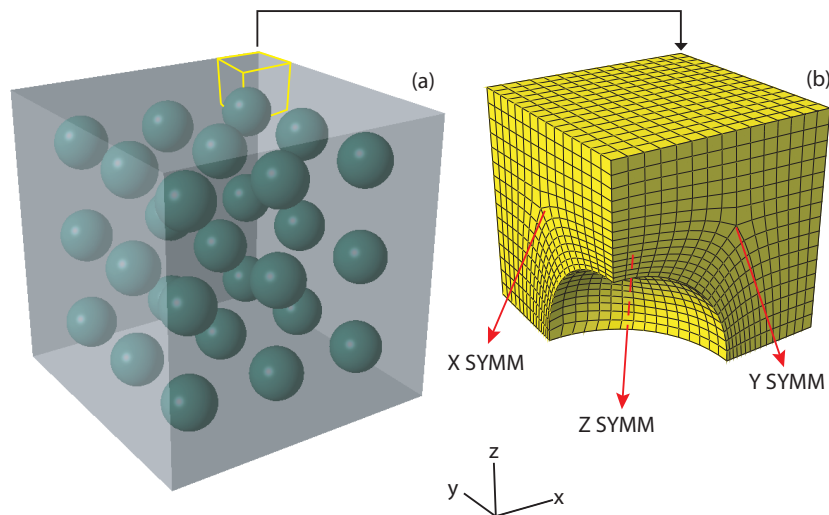


FIGURE 4.2 – (a) Milieu périodique cubique représentant le polymère d’acrylate renforcé par des billes de verre, (b) volume élémentaire maillé suffisant aux simulations lors d’une traction uniaxiale selon l’axe z .

étudier est illustré sur la figure 4.2b (4463 éléments hexahédriques C3D8H). La bille étant rigide, il est inutile de la mailler : les nœuds de la matrice en contact avec la bille sont contraints à avoir un déplacement nul, ce qui est suffisant pour modéliser des conditions d’adhérence parfaite. Il est à noter que le fait de supposer une adhésion nulle à l’interface bille–matrice aurait pour effet de rendre le composite plus souple que l’acrylate vierge, ce qui ne correspond pas à la réalité de notre matériau. Des conditions de frontière de symétrie sont appliquées aux faces inférieure, gauche et frontale du cube. Un déplacement vertical uniforme est appliqué sur la face supérieure du cube (selon l’axe z) laissant les déplacements selon les axes x et y libres. Les faces droite et postérieure sont libres de se déplacer selon les axes x et y respectivement, représentant les surfaces latérales libres d’un échantillon pendant un essai de traction uniaxiale.

Dans la suite, des simulations sont comparées aux résultats expérimentaux. Pour cela, le cycle complet de mémoire (voir section 3.1) ainsi que les conditions des essais expérimentaux, telles que la température de mise en déformation de la forme temporaire, la prédéformation imposée et les rampes de refroidissement et de chauffage ont été simulées numériquement. Comme résultats, on comparera la réponse en déformation ou en contrainte en fonction de la température de l’étape IV des simulations avec les résultats expérimentaux.

4.3 Résultats

4.3.1 Acrylate vierge

La figure 4.4 compare les prédictions du modèle aux mesures sur l’acrylate pour des essais de retour de forme à longueur libre. Les échantillons ont été prédéformés de 20% à 65 °C durant l’étape I du cycle de mémoire et chauffés avec deux rampes de chauffe différentes

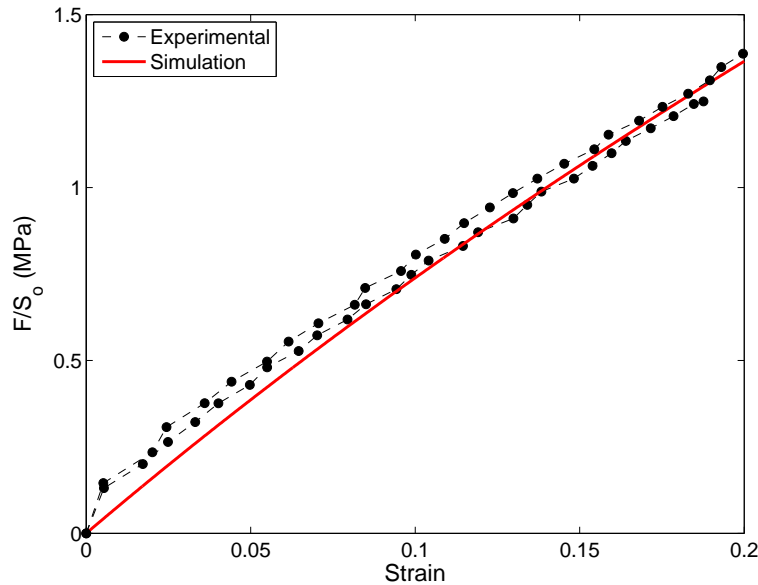


FIGURE 4.3 – Comparaison entre le comportement contrainte–déformation à 65 °C de la simulation par éléments finis en utilisant la représentation décrite sur la figure 4.2 et le comportement expérimental des deux essais monotones menés sur le composite renforcé avec des billes de verre.

de 1 °C/min et de 5 °C/min pendant l'étape IV. Il est à noter l'excellent accord entre les expériences et les simulations, ce qui étend l'applicabilité du modèle pour la traction uniaxiale et en grandes déformations.

La figure 4.5 présente la prédiction donnée par le modèle pour des suivis de la contrainte à longueur fixe pour des échantillons prédéformés à 65 °C et chauffés à deux rampes de température différentes de 1 °C/min et de 5 °C/min durant l'étape IV. La figure 4.5 démontre la capacité du modèle à prédire le comportement du matériau pendant un retour de forme contraint. Aucun modèle de la littérature n'avait permis d'obtenir une telle prédiction d'un tel essai. On note que les figures 4.4 et 4.5 montrent également la capacité du modèle à prédire le décalage des courbes du retour de forme et du suivi de la contrainte quand la rampe de chauffe est augmentée.

La figure 4.6 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle pour des échantillons prédéformés de 20 % et de 50 % à 45 °C et chauffés à 5 °C/min pendant l'étape IV. On note la capacité du modèle à prédire le retour de la déformation en fonction de la température à une température au dessous de la transition vitreuse et à un niveau encore plus important de déformation (50 %). Néanmoins, les prédictions sont moins précises que pour les échantillons prédéformés à 65 °C (figure 4.4).

La figure 4.7 illustre les prédictions du modèle pour des essais du suivi de la contrainte à longueur fixe obtenus pour des échantillons prédéformés de 20% et de 50% à 45 °C. Le modèle montre une très bonne prédiction pour l'échantillon prédéformé de 20%, tandis que la prédiction du comportement du matériau prédéformé de 50% est un peu moins

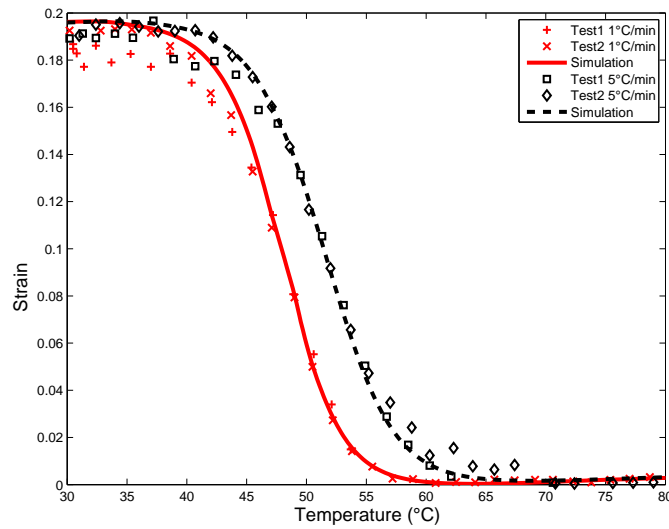


FIGURE 4.4 – Comparaison entre le modèle et les essais expérimentaux des retours de forme à longueur libre pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C (étape I) pour des rampes de chauffe de 1 °C/min et de 5 °C/min (étape IV).

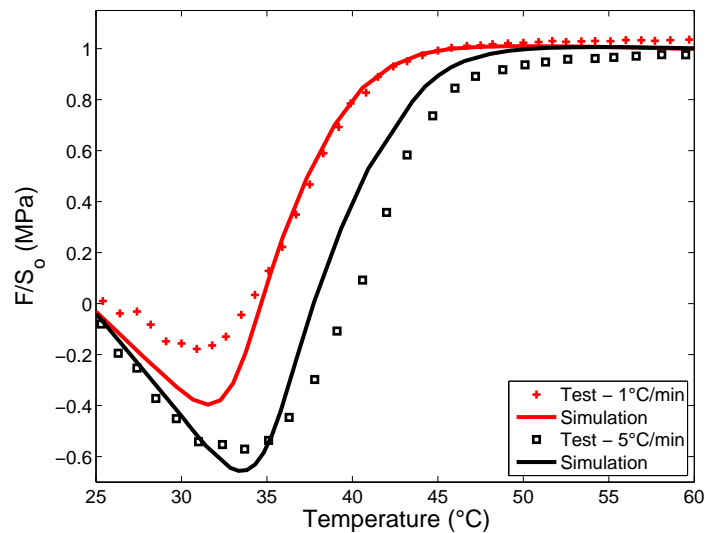


FIGURE 4.5 – Comparaison entre le modèle et les essais expérimentaux de l'évolution de la contrainte à longueur fixe pour des échantillons prédéformés de 20% à 65 °C (étape I) et chauffés avec une rampe de 1 °C/min et de 5 °C/min (étape IV).

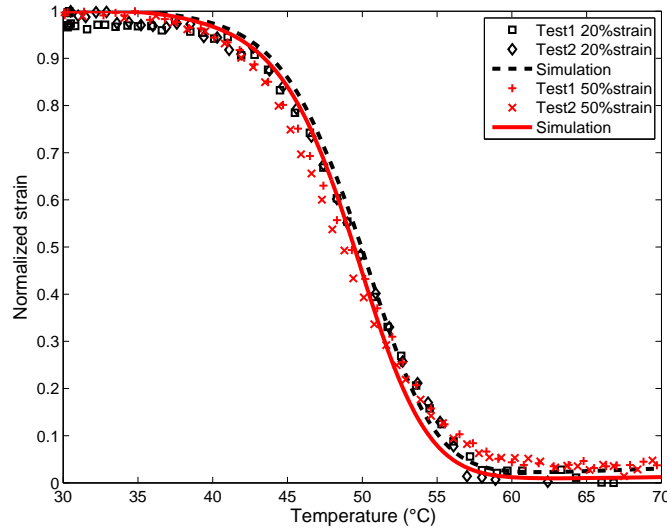


FIGURE 4.6 – Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux des retours de forme à longueur libre normalisés par la déformation temporaire pour des échantillons prédéformés de 20 % ou de 50 % à 45 °C (étape I) et chauffés à 5 °C/min (étape IV).

précise, néanmoins l’allure de la courbe expérimentale est bien prédite ainsi que la valeur et la température du pic de contrainte.

Afin de discuter la performance du modèle proposé, nous rappelons les résultats de la littérature en matière de modélisation de la propriété de mémoire de forme par une approche viscoélastique. Yu et al. [63], ont testé un modèle viscoélastique 1D en implémentant des conditions de chargement de retour de forme à longueur libre simple et “multiple” (voir section 4.3.3). Castro et al. [31], ont réalisé une étude du suivi de la contrainte à longueur libre comparable à la nôtre mais en compression en utilisant un modèle d’approche viscoélastique 1D, malheureusement leurs résultats ne montrent pas la phase en compression du matériau au début de la rampe de chauffe, du fait du choix de conditions d’essais mixtes pour lesquelles le début de la rampe de chauffe est effectué à longueur libre. Le modèle 2D de Nguyen et al. [32] présente des simulations du retour de forme en compression uniaxiale. Un mauvais accord entre les résultats numériques et les expériences est obtenu, néanmoins le modèle de [32] est capable de reproduire les tendances des effets de la variation de la relaxation de la contrainte et de la rampe de chauffe sur l’évolution de la contrainte en fonction de la température. Des retours de forme et des suivis de contrainte ont été réalisés par Srivastava et al. [33]. Leur modèle éléments finis 3D modélise et prédit des essais de retour de forme en compression, la correspondance trouvée entre leurs simulations et leurs expériences étant moins précise que celle de nos résultats.

Il est à noter que l’ajustement de paramètres pour notre modèle n’a pas été fait sur des essais de mémoire de forme mais seulement à partir d’essais de caractérisation des propriétés mécaniques du matériau. Les modèles de Castro et al. [31] et de Yu et al. [63] font un ajustement de leurs paramètres à partir des essais de retour de forme et ne peuvent donc pas être utilisés dans la conception assistée par ordinateur. Notre modèle utilise les options standards d’un logiciel d’éléments finis, tandis que celui de Srivastava et al. [33]

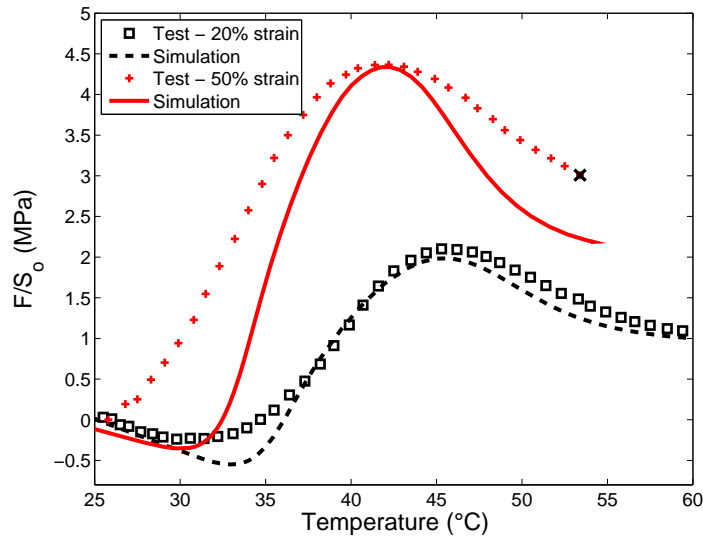


FIGURE 4.7 – Comparaison entre le modèle et les essais expérimentaux d’un cycle de mémoire à longueur fixe pendant l’étape IV pour des échantillons d’acrylate vierge pré-déformés de 20% ou de 50% à 45 °C (étape I) et chauffés à 1 °C/min (étape IV).

est basé sur l’implémentation d’une sous-routine complexe et lourde d’un comportement utilisateur. Finalement, notre modèle utilise 20 branches de Maxwell, tandis que [32] et [31] utilisent seulement une, [33] en utilisent deux (avec une liste très longue de paramètres cependant).

4.3.2 Composite à billes de verre

Les résultats numériques des essais de mémoire de forme du composite à billes de verre obtenus pendant l’étape IV du cycle thermomécanique ont été comparés avec les résultats numériques obtenus pour l’acrylate vierge afin de mieux comprendre l’influence de l’ajout d’un renfort pour une telle modélisation. La figure 4.8 présente les résultats numériques du retour de forme à longueur libre du composite et de l’acrylate vierge chauffés avec une rampe de température de 1 °C/min. Les retours de déformation se superposent l’un sur l’autre. Des résultats analogues ont été obtenus par Alexander et al. [35] lors de simulations par éléments finis en 2D du retour de forme à longueur libre. Leur modélisation d’un composite virtuel est faite à partir d’une cellule périodique d’une matrice polymère thermo-viscoélastique renforcé par des cylindres infinis.

La figure 4.9 compare les simulations de l’évolution de la contrainte à 1 °C/min et à 5 °C/min. À 1 °C/min, en comparant la figure 3.19 et la figure 4.9a, on remarque que les simulations sont capables de reproduire la cinétique de retour observée expérimentalement. Néanmoins, le pic de contrainte en traction obtenu pour le composite numérique est plus grand que celui observé expérimentalement. Si l’on compare les résultats obtenus avec une rampe de chauffe de 5 °C/min (figure 3.18 et figure 4.9b) on observe que le pic de contrainte est bien reproduit, néanmoins le décalage expérimental de la courbe vers de plus hautes températures n’est pas reproduit par les simulations.

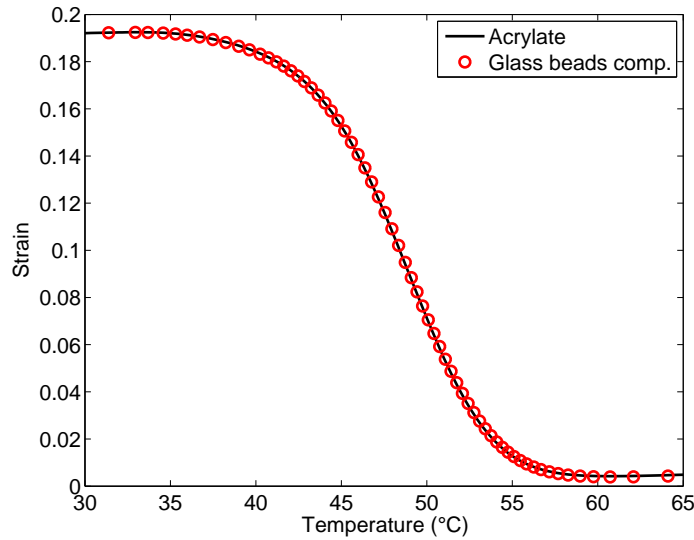


FIGURE 4.8 – Évolution de la contrainte en fonction d’une rampe de chauffe de $1\text{ °C}/\text{min}$ (étape IV) pour des simulations de l’acrylate vierge et du composite à billes de verre. Une prédéformation de 20% a été appliquée à 45 °C pendant l’étape I.

Les simulations ne reproduisent pas bien les résultats expérimentaux du composite à billes de verre montrés sur la figure 3.18. Cela peut être dû à la représentation trop simple du composite par un réseau cubique périodique et homogène de billes dans la matrice. Cela peut aussi être dû à la présence d’une couche polymère à mobilité réduite à l’interface bille–matrice, modifiant les propriétés viscoélastiques locales du polymère. Finalement on conclut que le fait de connaître les propriétés de retour de forme à longueur libre du polymère vierge suffit pour prédire celles des composites. En revanche, l’évolution de la contrainte à longueur fixe ne peut pas être connue à priori.

4.3.3 “Double” mémoire de forme

Ce paragraphe a pour but de montrer la capacité du modèle à prédire d’autres types d’essais de retour de forme à longueur libre. Des essais de mémoire de forme “double” ont été menés sur l’acrylate vierge à partir de la procédure décrite par Xie [64], lesquels ont réalisé des essais de mémoire “multiple” sur un polymère thermoplastique cristallin. Leur essai consiste à emmagasiner deux “formes” temporaires en prédéformant le matériau à deux températures différentes. Le matériau récupère ensuite ses formes intermédiaire et permanente en chauffant le matériau avec un plateau de température intermédiaire (voir le signal de température de la figure 4.10 pendant l’étape IV du cycle thermomécanique). Nous avons reproduit ces essais pour l’acrylate vierge à partir de la procédure suivante :

- forme temporaire 1 : prédéformer un échantillon d’acrylate de 11 % en traction uniaxiale à 55 °C (dans la transition viscoélastique),
- refroidissement 1 : refroidissement de l’échantillon à longueur fixe (déformation constante) jusqu’à 40 °C et maintien pendant 5 minutes,
- forme temporaire 2 : le matériau est rédéformé de 12%,
- refroidissement 2 : refroidissement jusqu’à la température ambiante à longueur fixe,

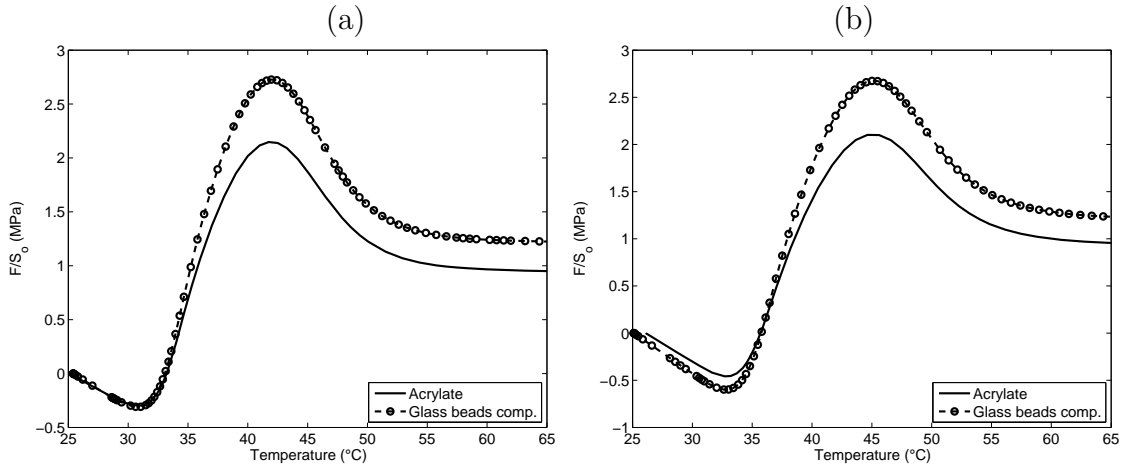


FIGURE 4.9 – Simulation de l'évolution de la contrainte en fonction de la température pendant un essai de mémoire de forme à longueur libre incluant une prédéformation de 20% à 45 °C (étape I) et une rampe de chauffe de (a) 1 °C/min et à (b) 5 °C/min (étape IV).

- retour 1 : application d'une rampe de température de 5 °C/min depuis la température ambiante jusqu'à 40 °C, suivie d'un maintien en température de 30 minutes à 40 °C,
- retour 2 : application d'une rampe de température de 5 °C/min depuis 40 °C jusqu'à 65 °C.

La figure 4.10 montre l'histoire de température appliquée et le suivi de la déformation pendant le cycle thermomécanique de "double" mémoire. Il est à noter que l'histoire de température expérimentale a été imposée en détail dans la simulation. La figure 4.11 compare le retour de la déformation mesurée au cours des rampes de chauffe appliquées à la prédiction faite par le modèle. On observe que la simulation reproduit de manière très fiable la courbe expérimentale.

La cinétique de retour de forme observée sur la figure 4.11 est en grande partie un effet de l'histoire de la température lors de la rampe de chauffe de l'étape IV. Cela veut dire qu'il est possible d'obtenir un retour de forme "multiple" en appliquant une rampe de température multiple (plusieurs échelons de température) pendant l'étape IV. On peut alors difficilement parler de "double" mémoire bien que l'on en trouve l'expression dans la littérature. Les résultats issus des simulations du modèle de [63] pour des essais de retour de forme "multiple" sont similaires aux nôtres, néanmoins l'accord entre leurs simulations et leurs résultats expérimentaux est moins précis que les résultats montrés sur la figure 4.11.

4.4 Étude des paramètres

Une étude de la sensibilité par rapport aux paramètres définissant le modèle, des résultats des simulations obtenus pour les essais de retour de forme à longueur libre et fixe a été

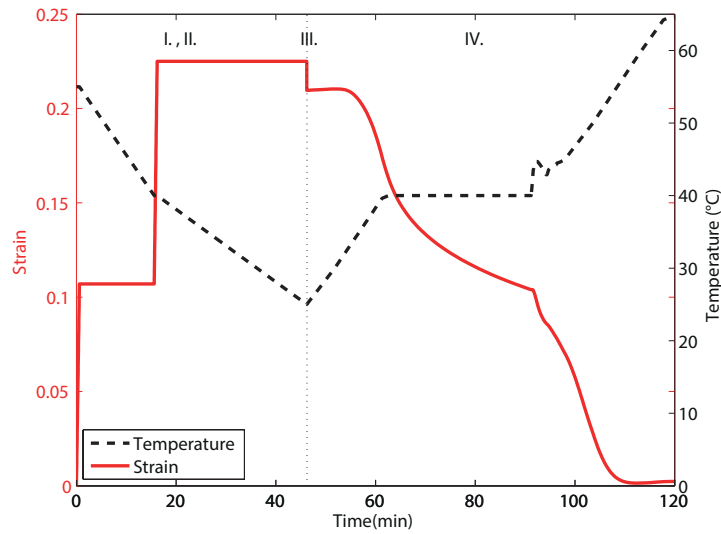


FIGURE 4.10 – Simulation du cycle thermomécanique de “double” mémoire de forme, pour des essais pendant lesquels une déformation de 11% à 55 °C est suivie d’une déformation de 12% à 40 °C.

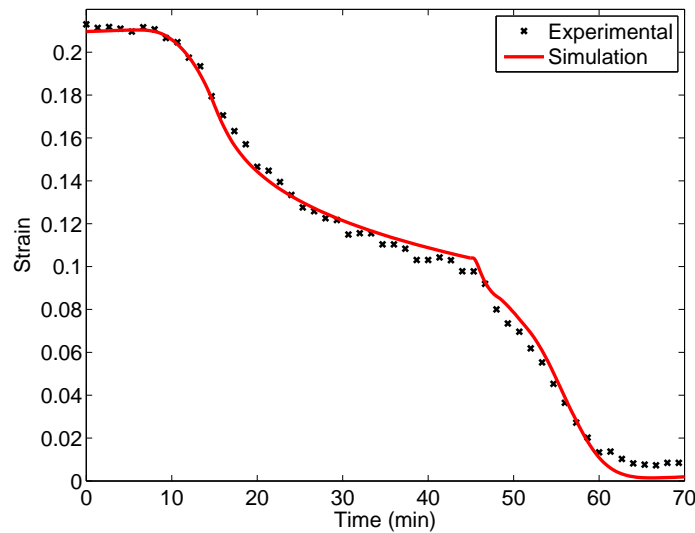


FIGURE 4.11 – Simulation du retour de forme à longueur libre pour un essai de “double” mémoire en fonction de la température (Étape IV). Les conditions de programmation de la forme temporaire durant l’étape I ont été décrites sur la figure 4.10.

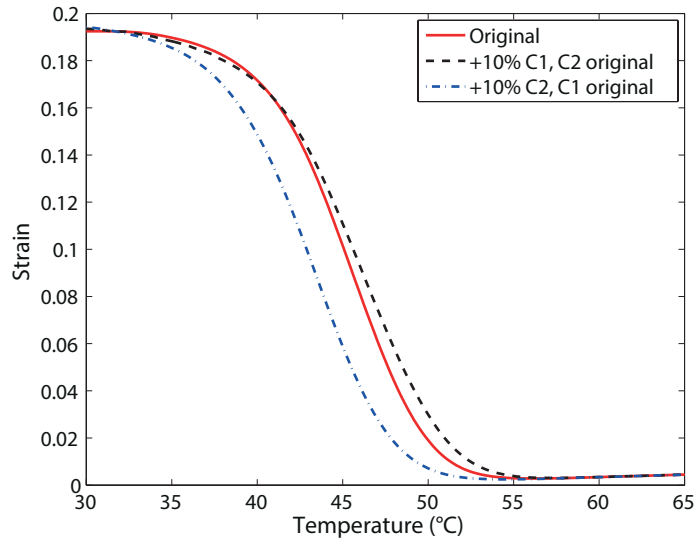


FIGURE 4.12 – Influence des paramètres de la loi WLF sur la cinétique de retour de forme à longueur libre pour des tests incluant une prédéformation de 20 % (étape I) à 45 °C et une rampe de chauffe de 1 °C/min (étape IV).

effectuée. L'étude concerne principalement l'influence des constantes de la loi WLF, C_1 et C_2 , et de l'ajustement fait sur le module de Young à froid pour qu'il coïncide avec les mesures expérimentales en traction uniaxiale monotone. Un seul paramètre a été modifié à la fois pendant les simulations, laissant les autres constants tels qu'ils sont donnés dans l'annexe A et tels qu'ils ont été utilisés pour l'ensemble des résultats présentés jusqu'ici.

4.4.1 Variation des constantes de la loi WLF

Seulement les paramètres C_1 et C_2 de la loi WLF ont été modifiés, laissant la température de référence T_{ref} inchangée à 80 °C. La variation des constantes a été étudiée pour deux cas : le premier, de manière que C_1 soit augmenté de 10 % pendant que C_2 reste fixé à 87.9 °C, et le deuxième, de manière que C_2 soit augmenté de 10 % pendant que C_1 reste fixé à 6.9. La figure 4.12 montre la comparaison entre les courbes issues des simulations pour les deux cas étudiés et la courbe originale (sans modification des constantes) pour des essais de retour de forme à longueur libre. Les simulations ont été faites pour des essais ayant imposé une prédéformation de 20 % à 45 °C pendant l'étape I, puis chauffé avec une rampe de 1 °C/min (étape IV). Sur la figure 4.12 on note l'influence significative des paramètres C_1 et C_2 sur le retour de forme à longueur libre. La figure 4.13 montre la comparaison entre les simulations pour des essais du suivi de la contrainte à longueur fixe après prédéformation de 20 % à (a) 45 °C ou à (b) 65 °C pendant l'étape I, et une rampe de température constante de 1 °C/min pendant l'étape IV. On observe sur la figure 4.13 que la variation des constantes de la loi WLF a une influence encore plus importante sur la cinétique de l'évolution de la contrainte en fonction de la température. Notamment, on observe une variation substantielle des valeurs des pics de contrainte en compression (à 45 et à 65 °C) et en traction (à 45 °C). On remarque de même que la température à laquelle les pics apparaissent dépend de C_1 et C_2 .

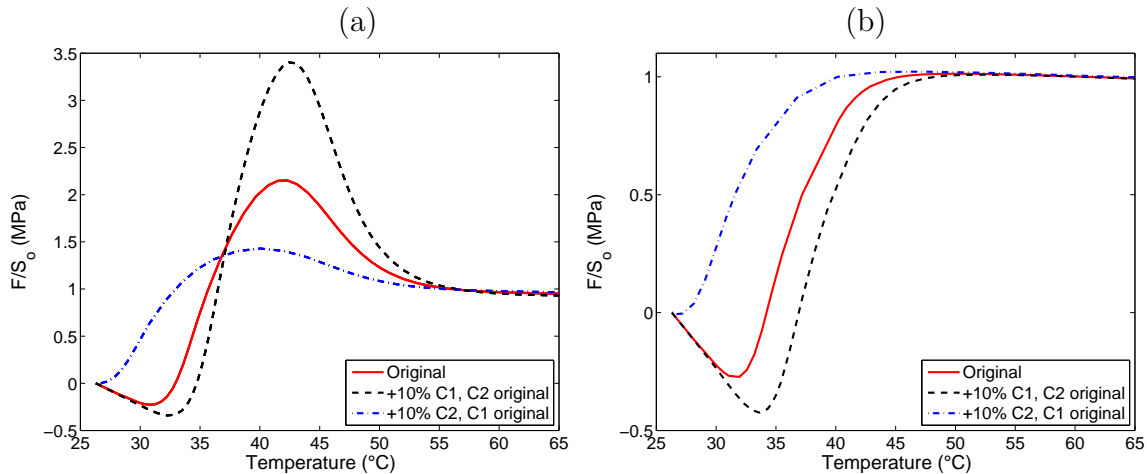


FIGURE 4.13 – Influence des paramètres de la loi WLF sur la cinétique de l'évolution de la contrainte à longueur fixe des tests incluant une prédéformation de 20 % à (a) 45 $^{\circ}\text{C}$ et à (b) 65 $^{\circ}\text{C}$ (étape I) et une rampe de chauffe de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (étape IV).

4.4.2 Variation de l'ajustement du module de Young à froid

Dans la section 2.2.2.3 il a été indiqué que les valeurs des modules G_i calculées ont été multipliées par un facteur 0.995 pour que le module d'élasticité vitreux corresponde à la valeur mesurée pendant l'essai monotone de traction uniaxiale à froid. Ici, on a voulu étudier l'influence de cette correction sur les essais de retour de forme. Pour ce faire, les valeurs des couples (G_i, τ_i) brutes ont été introduites dans les simulations Abaqus sans faire l'ajustement par le facteur multiplicatif 0.995. Les calculs de retour de forme et de suivi de contraintes à longueur fixe ont été effectués et comparés aux résultats obtenus précédemment.

La figure 4.14 montre les résultats issus des simulations pour des essais de retour de forme à longueur libre pour une prédéformation de 20 % pendant l'étape I et une rampe de température de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pendant l'étape IV. On observe que la cinétique de la déformation en fonction de la température est modifiée légèrement, décalant la courbe du retour de forme à longueur libre vers de plus hautes températures.

La figure 4.15 montre les résultats du modèle pour des suivis de la contrainte en fonction de la température pour un essai avec prédéformation de 20 % à (a) 45 $^{\circ}\text{C}$ et à (b) 65 $^{\circ}\text{C}$ (étape I) et chauffage avec une rampe de température de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (étape IV). Au contraire des retours de forme à longueur libre, l'évolution de la contrainte en fonction de la température est fortement modifiée. On observe que les pics de contrainte en compression et en traction augmentent significativement, néanmoins la température des pics reste inchangée. On pouvait s'attendre à un tel résultat du fait des modules G_i plus élevés dans les cas où la valeur du module vitreux retenu est celle mesurée par DMA directement.

Il a donc été montré que les suivis de la contrainte en fonction de la température sont plus sensibles à la variation des constantes de la loi WLF que les retours de forme à longueur libre. Il est à noter également que la bonne prédiction de la mémoire de forme

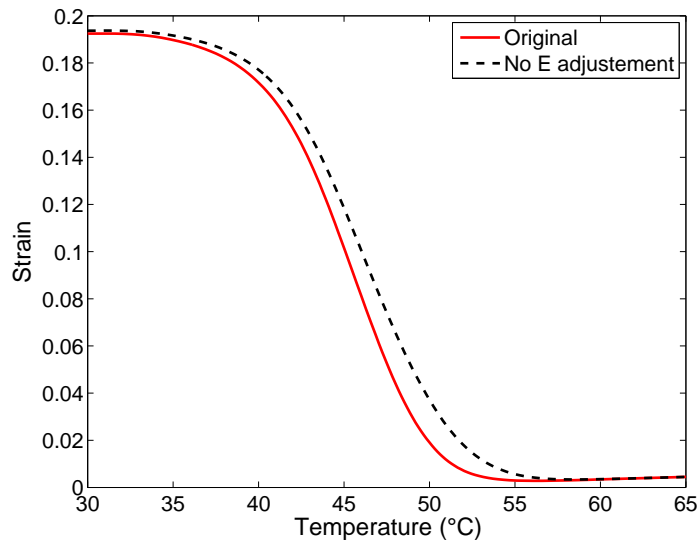


FIGURE 4.14 – Comparaison des simulations pour un essai de retour de forme à longueur libre à partir du modèle sans faire le recalage du module de Young à froid par un facteur de 0.995. Les tests sont effectués pour une prédéformation de 20 % (étape I) à 45 °C et une rampe de chauffe de 1 °C/min (étape IV).

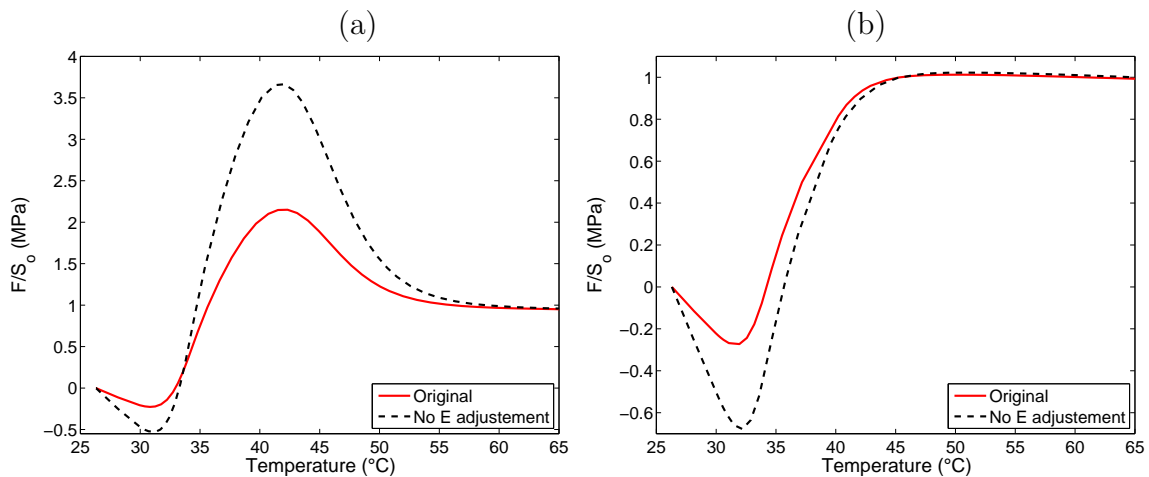


FIGURE 4.15 – Comparaison des simulations à partir du modèle sans faire le recalage du module de Young à froid par un facteur de 0.995, pour un essai du suivi de la contrainte à longueur fixe. Les échantillons ont été chauffés avec une rampe de 1 °C/min (étape IV) et prédéformés de 20 % à (a) 45 °C et (b) 65 °C (étape I).

du matériau est fortement liée à une bonne approximation des a_T par la loi WLF. D'autre part, l'ajustement des couples (G_i, τ_i) du modèle reproduisant le module de Young à froid est justifié. Cet ajustement a conduit à une bonne reproduction des niveaux de contraintes pour les essais à longueur fixe.

4.5 Conclusion

La modélisation de la propriété de mémoire de forme d'un réseau acrylate a été proposée. Le modèle, basé sur la description du comportement viscoélastique grandes déformations du matériau proposé par Simo [43] couplé à la propriété d'équivalence temps-température a été appliqué au cas des sollicitations de traction uniaxiale en grandes déformations. Les comparaisons du modèle et des expériences de retour de forme à longueur libre et de suivi de contraintes à longueur fixe ont donné des résultats probants. De plus, la modélisation éléments finis a permis d'étendre l'étude au cas du polymère renforcé par des billes de verre. Il a été ainsi observé que le retour de forme libre d'effort du composite pouvait être prédit en ne connaissant que celui du polymère vierge. En revanche, une modélisation simple du composite par une cellule périodique ne permet pas d'expliquer les contraintes mises en jeu expérimentalement pendant un suivi de la contrainte en fonction de la température. Pour résoudre ce problème il serait peut-être nécessaire d'explorer la possible évolution des propriétés viscoélastiques de la matrice polymère du fait de l'ajout de renforts.

Une analyse de sensibilité aux paramètres du modèle a montré l'influence des paramètres caractérisant l'équivalence temps-température sur la cinétique de retour de forme, notamment la température de déclenchement du retour de forme, et sur la cinétique de l'évolution de la contrainte à longueur restreinte. Il a été montré que pour estimer correctement les efforts mis en jeu pendant un retour de "force" il était nécessaire de connaître les limites élastiques à chaud et à froid du matériau, lesquelles peuvent être délicates à caractériser par des essais dynamiques utilisant des appareils sollicités pour réaliser des mesures précises dans une gamme de contraintes très importante.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours des deux dernières décennies les polymères à mémoire de forme ont suscité l'intérêt de plusieurs travaux de recherche visant au développement de nouveaux matériaux, d'applications industrielles innovantes et de lois de comportement permettant de décrire et prédire les propriétés de la mémoire de forme. Dans le cadre de cette thèse, j'ai tenté de mieux caractériser la propriété de mémoire de forme d'un réseau polymère amorphe et de démontrer que cette caractéristique était due à deux propriétés intrinsèques au matériau, la viscoélasticité et la propriété d'équivalence temps-température. Dans cette conclusion, je rappelle les principaux résultats obtenus en présentant les limites de l'approche retenue et en proposant des perspectives visant à améliorer ces limites.

Un ensemble de résultats expérimentaux relativement complet de la propriété de mémoire de forme du réseau acrylate étudié a été présenté. Ces résultats comprennent la description qualitative et quantitative de la cinétique de retour de forme du matériau lors d'un cycle thermomécanique de traction uniaxiale. Ils décrivent également de manière quantitative les histoires des contraintes en fonction de la température enregistrées lors d'un chauffage à longueur fixe du matériau, ce qui vise à mieux estimer le retour de forme sous contrainte. En faisant varier les paramètres d'essais, il a été possible de mieux comprendre le rôle de la rampe de chauffe sur la cinétique de retour de forme ainsi que le rôle du niveau de déformation, de la température de mise en forme et de la relaxation des contraintes pendant la mise en forme temporaire sur les contraintes générées par le matériau lors d'un retour de forme contraint.

Il a été montré que les réseaux amorphes sont de bons candidats pour le développement d'applications de mémoire de forme. Ils présentent une bonne fixité de la déformation temporaire appliquée et un très bon retour de forme. De plus, ils peuvent être utilisés plusieurs fois sans altérer les propriétés de mémoire de forme, qui se répète identiquement à condition de ne pas soumettre le matériau à des déformations trop proches de la rupture pour éviter des ruptures inattendues. En revanche, on peut leur reprocher de ne pas générer assez de contrainte lors du retour de forme, ce qui peut gêner le retour de forme dans des conditions de contraintes extérieures. Nous avons montré qu'il est cependant possible d'augmenter les efforts générés par le matériau en trouvant les conditions idéales de chargement telles que baisser la température de mise en prédéformation. En restant à une température appartenant au domaine de la transition vitreuse, on peut observer une fixité très intéressante et largement augmenter les contraintes lors du retour de forme. Appliquer un retour de forme rapide grâce à une rampe de chauffe rapide favorise également, même si c'est dans une moindre mesure, l'augmentation des contraintes générées par le matériau.

Afin d'augmenter la rigidité et la ténacité de notre matériau en service, il est possible d'y ajouter des renforts. Les matériaux composites réalisés à partir de la matrice acry-

late étudiée ont montré une cinétique de retour de forme libre de contrainte tout à fait similaire à celle de l'acrylate vierge. Il est donc suffisant de connaître les propriétés de mémoire de la matrice pour connaître celle des composites. En revanche, les contraintes mesurées avec les composites lors d'un chauffage à longueur fixe sont assez différentes de celles de la matrice, non seulement en intensité mais aussi en exhibant une translation vers des températures plus élevées. Ce phénomène n'a pas été clairement élucidé et mériterait sûrement plus d'attention dans les études futures.

Un modèle thermo-viscohyperélastique capable de prédire la mémoire de forme d'un réseau époxy pour une prédéformation en torsion lors d'une rampe de chauffe libre de contraintes avait déjà été proposé. Les équations du modèle correspondent à celles d'un matériau de Simo [43] thermo-rhéologiquement standard dont les paramètres de viscoélasticité et d'équivalence temps-température sont caractérisés par des essais dynamiques classiques en petites déformations. Ce modèle n'avait été testé que sur un matériau et dans des conditions de petites déformations/grandes transformations et pour des retours libres de contrainte. La procédure de caractérisation des paramètres du modèle a été affinée, il a été observé par exemple qu'une simple caractérisation par DMA ne permettait pas d'obtenir des modules fiables à froid et qu'il était nécessaire de réaliser des essais de traction conventionnels à froid pour caler les modules "élastiques" des plateaux du modèle de Maxwell généralisé utilisé par Simo. Ce recalage s'avère être critique pour une évaluation précise de l'histoire des contraintes en fonction de la température lors d'un retour à longueur imposée. De même, il a aussi été nécessaire de qualifier le coefficient de dilatation du matériau pour assurer une bonne estimation des contraintes générées par le matériau lorsque sa déformation est maintenue lors du chauffage. Ce coefficient dépendant de la rampe de température, il est important de le caractériser pour les conditions de retour de forme appliquées ensuite. Le modèle a été ici étendu à un autre réseau amorphe ce qui permet de l'étendre à cette famille de matériaux, et il a été appliqué en grandes déformations en traction dans des conditions de retour libre et de retour à longueur fixe, ce qui a permis d'élargir notablement sa validation. On remarque que le modèle a donné de bonnes prédictions de l'influence des paramètres des essais du cycle thermomécanique de mémoire de forme. Il a fourni une bonne reproduction du profil des contraintes en fonction de la température pour l'ensemble des conditions d'essais appliquées expérimentalement. Le modèle a aussi été appliqué au composite acrylate renforcé par des billes de verre au moyen d'un réseau périodique cubique d'une bille de verre entourée de matrice acrylate. Il a été montré que l'outil numérique s'appliquait bien dans le cas des retours de forme libres de contraintes. En faisant varier les paramètres du modèle, il a été observé que les retours de forme, mais plus encore les histoires de contraintes en fonction de la température pour des chauffages à longueur fixe, étaient très sensibles aux paramètres d'équivalence temps-température.

Dans l'ensemble, le modèle a présenté une excellente prédiction des retours de forme à longueur libre et une bonne prédiction de l'évolution de la cinétique de la contrainte à longueur fixe. La représentation du comportement grandes déformations de l'acrylate à température fixe est en fait moyennement satisfaisante. En effet, un modèle de type Simo permet de bien représenter le module en fonction de la température et de la vitesse de chargement mais ne permet pas de représenter des caractéristiques telles que le crochet

des contraintes observé à froid. Le modèle n'estime pas les contraintes à froid pour un essai de traction conventionnel. Le modèle est donc, comme on l'a vu, pertinent pour les propriétés de mémoire mais pas nécessairement complètement satisfaisant pour représenter le comportement viscohyperélastique dépendant de la température d'un réseau amorphe. Il pourrait ici être envisagé de définir une loi viscohyperélastique plus pertinente pour le comportement mécanique comme par exemple celles proposées par Boyce et al. [47], Laiarinandrasana et al. [65], Renaldi et al. [66] et Abdul-Hameed et al. [67], qui ont écrit un modèle pour la représentation de la dépendance en vitesse de chargement et en température du comportement de polymères thermoplastiques. Cependant, il faut se rappeler que notre matériau ne présente pas de plasticité, toute déformation est récupérable en attendant suffisamment longtemps ou par chauffage.

Les résultats en termes de contraintes en fonction de la température obtenus pour les matériaux composites n'ont pas été bien estimés par le modèle. Cela peut tenir à plusieurs raisons, dont une modélisation très simple du composite par un réseau cubique peut-être insuffisante. Les propriétés viscoélastiques linéaires et l'équivalence temps-température du composite renforcé par des billes auraient pu être établies par DMA et utilisées dans une modélisation supposant le matériau homogène, cependant le but de notre étude était notamment d'établir si connaissant la matrice il était possible de prédire les propriétés du composite.

Enfin, les résultats des simulations se sont révélées très sensibles aux paramètres d'équivalence temps-température. Pour des raisons de simplicité il a été choisi de retenir un modèle de Williams-Landel-Ferry (WLF), cependant au cours de ce travail il a été observé que la détermination de ces paramètres pouvait conduire à des résultats assez variables dépendant de la plage et de l'incrément de température choisis expérimentalement pour leur détermination. Pour être plus précis, il vaut mieux conserver les valeurs de a_T obtenues directement par l'analyse plutôt que de les approximer par une loi WLF. Cela implique que le modèle n'est précis que dans le domaine des températures de la transition viscoélastique et moins précis en dehors de ce domaine où une extrapolation des valeurs de a_T est nécessaire.

Finalement, maintenant qu'un outil de modélisation 3D a été proposé, il est envisageable de l'utiliser pour développer ou tester des applications de mémoire de forme pour un réseau polymère amorphe. On pense notamment aux applications biomédicales pour lesquelles les réseaux acrylates sont compatibles.

ANNEXE A

Paramètres de modélisation sur Abaqus

Exemple d'un fichier .inp d'Abaqus pour un essai homogène de retour de forme à longueur libre (Step 4 : free length heating) et à longueur fixe (Step 4 : fixed length heating). La simulation calcule le cycle thermomécanique pour un échantillon prédéformé de 20 % pendant l'étape I et chauffé avec une rampe de chauffe de 1 °C/min ou de 5 °C/min pendant l'étape IV.

```
*HEADING
SI units
*NODE,NSET=CUBE
1,0.,0.,0.
2,1.,0.,0.
3,1.,1.,0.
4,0.,1.,0.
5,0.,0.,1.
6,1.,0.,1.
7,1.,1.,1.
8,0.,1.,1.
*NSET,NSET=BOT
1,2,3,4
*NSET,NSET=TOP
5,6,7,8
*NSET,NSET=SIDE1
1,5,2,6
*NSET,NSET=SIDE2
1,5,4,8
*ELEMENT,TYPE=C3D8RH,ELSET=CUBE
1, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8
*SOLID SECTION,ELSET=CUBE,MATERIAL=POLYM
*MATERIAL,NAME=POLYM
*HYPERELASTIC,NEO HOOKE,MODULI=INSTANTANEOUS
1.0973E08,1.7450E-09
*VISCOELASTIC,TIME=PRONY
1.8706E-01,0,1.26E-06
1.5840E-01,0,2.94E-06
1.3761E-01,0,6.87E-06
1.2378E-01,0,1.60E-05
1.1283E-01,0,3.75E-05
9.8684E-02,0,8.75E-05
```

```
7.5819E-02,0,2.04E-04
4.7521E-02,0,4.78E-04
2.4477E-02,0,1.12E-03
1.1651E-02,0,2.61E-03
5.8277E-03,0,6.08E-03
3.1949E-03,0,1.42E-02
1.8477E-03,0,3.32E-02
1.0527E-03,0,7.75E-02
5.6387E-04,0,1.81E-01
2.8586E-04,0,4.23E-01
1.4378E-04,0,9.88E-01
7.4217E-05,0,2.31E+00
3.9113E-05,0,5.39E+00
2.0746E-05,0,1.26E+01
*TRS,DEFINITION=WLF
8.0E+01,6.9E+00,8.789E+01
*EXPANSION (1 °C/min)
9.1718E-05,20
9.5553E-05,25
9.9354E-05,30
1.0520E-04,35
1.1222E-04,40
1.2083E-04,45
1.3032E-04,50
1.3899E-04,55
1.4697E-04,60
1.5258E-04,65
1.5652E-04,70
1.5943E-04,75
*EXPANSION (5 °C/min)
1.1741E-04,20
1.2162E-04,25
1.2589E-04,30
1.3229E-04,35
1.4066E-04,40
1.4997E-04,45
1.5868E-04,50
1.6658E-04,55
1.7326E-04,60
1.7811E-04,65
1.8170E-04,70
1.8425E-04,75
*INITIAL CONDITIONS,TYPE=TEMPERATURE
CUBE,45.
**
**History data
**
*****
** thermomechanical cycle
```



```
*****
*****
** Step 1: uniaxial loading at high temp
*****
*STEP,NLGEOM, INC=400
*VISCO,CETOL=1.E-4
0.01,36.,,1.
*BOUNDARY
BOT,ZSYMM
SIDE1,YSYMM
SIDE2,XXSYMM
TOP,3,3,.2
*OUTPUT,FIELD
*NODE OUTPUT
U,
*OUTPUT,HISTORY
*ELEMENT OUTPUT,ELSET=CUBE
S,
E,
TEMP,
*NODE OUTPUT,NSET=TOP
U,
*END STEP
*****
** Step 1bis: stress relaxation at high temp
*****
*STEP,NLGEOM,AMPLITUDE=RAMP
*VISCO,CETOL=1.E-4
0.001,100,1
*OUTPUT,FIELD
*NODE OUTPUT
U,
*OUTPUT,HISTORY
*ELEMENT OUTPUT,ELSET=CUBE
S,
E,
TEMP,
*NODE OUTPUT,NSET=TOP
U,
*END STEP
*****
** Step 2: fixed length cooling
*****
*STEP,NLGEOM,AMPLITUDE=RAMP,INC=1000
*VISCO,CETOL=1.E-3
0.01,5000.,,100.
*AMPLITUDE,NAME=coolingramp,DEFINITION=TABULAR,VALUE=ABSOLUTE
0.0,45.0,16.0,39.9,27.0,35.0,51.0,30.1,
252.0,26.3
```

```

*TEMPERATURE, AMPLITUDE=coolingramp
CUBE,45.0
*OUTPUT, FIELD
*NODE OUTPUT
U,
RF,
*OUTPUT, HISTORY
*ELEMENT OUTPUT, ELSET=CUBE
S,
E,
TEMP,
*NODE OUTPUT, NSET=TOP
U,
*END STEP
*****
** Step 3: stress relaxation
*****
*STEP, NLGEOM, AMPLITUDE=RAMP
*VISCO, CETOL=1.E-4
0.001, .1
*BOUNDARY, OP=NEW
BOT, ZSYMM
SIDE1, YSYMM
SIDE2, XSYMM
*OUTPUT, FIELD
*NODE OUTPUT
U,
*OUTPUT, HISTORY
*ELEMENT OUTPUT, ELSET=CUBE
S,
E,
TEMP,
*NODE OUTPUT, NSET=TOP
U,
*END STEP
*****
** Step 4: free length heating
*****
*STEP, NLGEOM, AMPLITUDE=RAMP, INC=10000
*VISCO, CETOL=1.E-4
0.0001, 10000., 0.1, 10000.
*AMPLITUDE, NAME=appliedramp, DEFINITION=TABULAR, VALUE=ABSOLUTE
0.0, 26.3, 200.0, 29.8, 500.0, 34.7, 800.0, 39.7,
1100.0, 44.8, 1400.0, 50.0, 1700.0, 55.01, 2000.0, 60.01,
2300.0, 65.01,
*TEMPERATURE, AMPLITUDE=appliedramp
CUBE, 26.3
*OUTPUT, FIELD
*NODE OUTPUT

```

```
U,
RF,
*OUTPUT,HISTORY
*ELEMENT OUTPUT,ELSET=CUBE
S,
E,
TEMP,
*NODE OUTPUT,NSET=TOP
U,
*END STEP
*****
** Step 4: fixed length heating
*****
*STEP,NLGEOM,AMPLITUDE=RAMP,INC=10000
*VISCO,CETOL=1.E-4
0.0001,10000.,0.1,10000.
*BOUNDARY
BOT,ZSYMM
SIDE1,YSYMM
SIDE2,XYMM
*BOUNDARY,FIXED
TOP,3,3
*AMPLITUDE,NAME=appliedramp,DEFINITION=TABULAR,VALUE=ABSOLUTE
0.0,26.3,73.0,30.0,130.0,35.0,186.0,40.0,
241.0,45.0,297.0,50.0,354.0,55.0,409.0,60.0,
466.0,65.0,545.0,70.0,
*TEMPERATURE,AMPLITUDE=appliedramp
CUBE,26.3
*OUTPUT,FIELD
*NODE OUTPUT
U,
RF,
*OUTPUT,HISTORY
*ELEMENT OUTPUT,ELSET=CUBE
S,
E,
TEMP,
*NODE OUTPUT,NSET=TOP
U,
*END STEP
```


Bibliographie

- [1] A. Charlesby. *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, 1960.
- [2] F. Feninat, G. Laroche, M. Fiset, and D. Mantovani. Shape memory materials for biomedical applications. *Advanced Engineering Materials*, 4:91–104, 2002.
- [3] K. Gall, C. Yakacki, Y. Liu, R. Shandas, N. Willett, and K. Anseth. Thermomechanics of the shape memory effect in polymers for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research*, 73A:339–348, 2005.
- [4] M.C. Serrano and G.A. Ameer. Recent insights into the biomedical applications of shape-memory polymers. *Macromolecular Bioscience*, 12:1156–1171, 2012.
- [5] W. Small, T.S. Wilson, W.J. Bennett, J.M. Loge, and D.J. Maitland. Laser-activated shape memory polymer intravascular thrombectomy device. *Optic Express*, 13:8204–2813, 2005.
- [6] A. Lendlein and R. Langer. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science*, 296:1673–1676, 2002.
- [7] J. Lin, C. Knoll, and C. Willey. Shape memory rigidizable inflatable (RI) structures for large space systems applications. *Macromolecular Bioscience*, 12:1156–1171, 2012.
- [8] W. Sokolowski and S. Tan. Advanced self-deployable structures for space applications. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 44:750–754, 2007.
- [9] X. Lan, L. Yanju, H. Lv, X. Wang, J. Leng, and S. Du. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge. *Smart Materials and Structures*, 18:024002–024006, 2009.
- [10] J. Hu. *Shape Memory Polymers and Textiles*. CRC press Inc., 2007.
- [11] J. Leng, X. Lan, Y. Liu, and S. Du. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Material Science*, 56:1077–1135, 2011.
- [12] U.N. Kumar, K. Krats, M. Behl, and A. Lendlein. Shape-memory properties of magnetically active triple-shape nanocomposites based on a grafted polymer network with two crystallizable switching segments. *Express Polymer Letters*, 6:26–40, 2012.
- [13] A. Lendlein and S. Kelch. Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie*, 41:2034–2057, 2002.

- [14] T. Xie and I. Rousseau. Facile tailoring of thermal transition temperatures of epoxy shape memory polymers. *Polymer*, 50:1852–1856, 2009.
- [15] T. Ohki, Q-Q. Ni, N. Ohsako, and M. Iwamoto. Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer. *Composites Part A–Applied Science*, 35:1065–1073, 2004.
- [16] J. Ivens, M. Urbanus, and C. De Smet. Shape recovery in a thermoset shape memory polymer and its fabric-reinforced composites. *Express Polymer Letters*, 5:254–261, 2011.
- [17] J.M. Cuevas, R. Rubio, J.M. Laza, J.L. Vilas, M. Rodriguez, and L.M. León. Shape memory composites based on glass-fibre-reinforced poly(ethylene)-like polymers. *Smart Materials and Structures*, 21:035004–035012, 2012.
- [18] P. Miaudet, A. Derre, M. Maugey, C. Zakri, R. Piccione, P. Inoubli, and P. Poulin. Shape and temperature memory of nanocomposites with broadened glass transition. *Science*, 318:1294–1296, 2007.
- [19] H. Lu, Y. Liu, J. Gou, J. Leng, and S. Du. Electrical properties and shape-memory behavior of self-assembled carbon nanofiber nanopaper incorporated with shape-memory polymer. *Smart Materials and Structures*, 19:075021, 2010.
- [20] J. Ding, Y. Zhu, and Y. Fu. Preparation and properties of silanized vapor-grown carbon nanofibers/epoxy shape memory nanocomposites. *Polymer Composites*, 35:412–417, 2013.
- [21] H. Li, J. Zhong, J. Meng, and G. Xian. The reinforcement efficiency of carbon nanotubes/shape memory nanocomposites. *Composites part B*, 44:308–516, 2013.
- [22] F. Cao and C. Jana. Nanoclay-tethered shape memory polyurethane nanocomposites. *Polymer*, 48:3790–3800, 2007.
- [23] K. Gall, M.L. Dunn, Y. Liu, D. Finch, M. Lake, and N.A. Munshi. Shape memory polymer nanocomposites. *Acta Materialia*, 50:5115–5126, 2002.
- [24] Y. Liu, K. Gall, M.L. Dunn, and P. McCluskey. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 36:929–940, 2004.
- [25] C-S. Zhang and Q-Q. Ni. Bending behavior of shape memory polymer based laminates. *Composite Structures*, 78:153–161, 2007.
- [26] C. Vechambre, L. Chaurnier, and D. Lourdin. Novel shape–memory materials based on potato starch. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295:115–122, 2010.
- [27] D.S. Novotny, R.L. Marsh, F.C. Masters, and D.N. Tally, 1978. US Patent 4,104,205.
- [28] M. Okuda and Y. Hatano, 1987. Japanese Patent Application 62,121,741.
- [29] H. Tobushi, H. Hashimoto, S. Hayashi, and E. Yamada. Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer of polyurethane series. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 8:711–718, 1997.

- [30] J. Diani, Y. Liu, and K. Gall. Finite strain 3D thermoviscoelastic constitutive model for shape memory polymers. *Polymer Engineering and Science*, 46:486–492, 2006.
- [31] F. Castro, K. Westbrook, K. Long, R. Shandas, and H. Qi. Effects of thermal rates on the thermomechanical behaviors of amorphous shape memory polymers. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 14:219–241, 2010.
- [32] T. Nguyen, H.J. Qi, F. Castro, and KN. Long. A thermoviscoelastic model for amorphous shape memory polymers: Incorporating structural and stress relaxation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56:2792–2814, 2008.
- [33] V. Srivastava, S. Chester, and L. Anand. Thermally actuated shape memory polymers: Experiments, theory, and numerical simulations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58:1100–1124, 2010.
- [34] J. Diani, P. Gilormini, C. Frédy, and I. Rousseau. Predicting thermal shape memory of crosslinked polymer networks from linear viscoelasticity. *International Journal of Solids and Structures*, 49:793–799, 2012.
- [35] S. Alexander, R. Xiao, and T. Nguyen. Modelling the thermoviscoelastic properties and recovery behavior of shape memory polymer composites. *Journal of Applied Mechanics*, 81:041003–1–041003–11, 2014.
- [36] Y. Liu, K. Gall, M.L. Dunn, A. Greenberg, and J. Diani. Thermomechanics of shape memory polymers: Uniaxial experiments and constitutive model. *International Journal of Plasticity*, 22:279–313, 2006.
- [37] Y. Chen and C. Lagoudas. A constitutive theory for shape memory polymers: Part II: A linearized model for small deformation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56:1766–1778, 2008.
- [38] H. Qi, T. Nguyen, F. Castro, C. Yakacki, and R. Shandas. Finite deformation thermo-mechanical behavior of thermally-induced shape memory polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56:1730–1751, 2008.
- [39] B. Volk, D. Lagoudas, and Y. Chen. Analysis of the finite deformation response of shape memory polymers: 1D calibration and numerical implementation of a finite deformation, thermoelastic model. *Smart Materials and Structures*, 19:075006–075016, 2010.
- [40] J.S. Arrieta, J. Diani, and P. Gilormini. Experimental characterization and thermoviscoelastic modelling of strain and stress recoveries of an amorphous polymer network. *Mechanics of Materials*, 68:95–103, 2014.
- [41] J.S. Arrieta, J. Diani, and P. Gilormini. Cyclic and monotonic testing of free and constrained recovery properties of a chemically crosslinked acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 131:39813–39820, 2014.
- [42] J.S. Arrieta, J. Diani, and P. Gilormini. Experimental and modelling studies of the shape memory properties of amorphous polymer network composites. *Smart Materials and Structures*, 23:095009–095017, 2014.

- [43] J. Simo. On a fully three dimensional finite strain viscoelastic damage model: Formulation and computational aspects. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 60:153–173, 1987.
- [44] L. Boltzmann. Zur Theorie des elastischen Nachwirkung. *Pogg. Ann. Phys.*, 7:624, 1876.
- [45] I.M. Ward. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley & Sons, 1971.
- [46] V. Vahapoglu and S. Karadeniz. Constitutive equations for isotropic rubber-like materials using phenomenological approach: A bibliography (1930–2003). *Rubber Chemistry and Technology*, 79:489–499, 2006.
- [47] MC. Boyce, DM. Parks, and AS. Argon. Large inelastic deformation of glassy polymers. Part I: Rate dependent constitutive model. *Mechanics of Materials*, 7:15–33, 1988.
- [48] S. Reese and S. Govindjee. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects. *International Journal of Solids and Structures*, 35:3455–3482, 1998.
- [49] T. Smith. Ultimate tensile properties of elastomers. I. Characterization by a time and temperature independent failure envelope. *Journal of Polymer Science Part A*, 1:3597–3615, 1963.
- [50] M. Williams, R. Landel, and J. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77:3701–707, 1955.
- [51] D. Safransky and K. Gall. Effect of chemical structure and crosslinking density on the thermo-mechanical properties and toughness of (meth)acrylate shape memory polymer networks. *Polymer*, 49:4446–4455, 2008.
- [52] I. Rousseau and T. Xie. Shape memory epoxy: Composition, structure, properties and shape memory performances. *Journal of Materials Chemistry*, 20:3431–3441, 2010.
- [53] C. Yackaki, S. Willis, C. Luders, and K. Gall. Deformation limits in shape memory polymers. *Advanced Engineering Materials*, 10:112–119, 2008.
- [54] J. Weese. A regularization method for nonlinear ill-posed problems. *Computational Physics Community*, 77:429–440, 1993.
- [55] C. Azra, C. Plummer, and J. Manson. Isothermal recovery rates in shape memory polyurethanes. *Smart Materials and Structures*, 20:082002–082011, 2011.
- [56] L. Sun, W. Huang, C. Wang, Y. Zhao, Z. Ding, and H. Purnawali. Optimization of the shape memory effect in shape memory polymers. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 49:3574–3581, 2011.

- [57] R. Xiao, J. Choi, N. Lakhera, C. Yackaki, C. Frick, and T. Nguyen. Modeling the glass transition of amorphous networks for shape-memory behavior. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61:1612–1635, 2013.
- [58] B. Volk, D. Lagoudas, and D. Maitland. Characterizing and modeling the free recovery and constrained recovery behavior of a polyurethane shape memory polymer. *Smart Materials and Structures*, 20:094004–094018, 2011.
- [59] D. Feldkamp and I. Rousseau. Effect of the deformation temperature on the shape-memory behavior of epoxy networks. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295:726–734, 2011.
- [60] M. Fejos, G. Romhany, and J. Karger-Kocsisi. Shape memory characteristics of woven glass fibre fabric reinforced epoxy composite in flexure. *Journal of Reinforced Plastic Composites*, 31:1532–1537, 2012.
- [61] P. Gilormini and J. Diani. On modeling shape memory polymers as thermoelastic two-phase composite materials. *Comptes Rendus Mécanique*, 340:338–348, 2012.
- [62] Dassault Systems Simulia Corporation. *Abaqus/Standard 6.9 Documentation*, 2010.
- [63] K. Yu, T. Xie, L. Leng, Y. Ding, and J. Qi. Mechanisms of multi-shape memory effects and associated energy release in shape memory polymers. *Soft Matter*, 8:5687–5695, 2012.
- [64] T. Xie. Tunable polymer multi-shape memory effect. *Nature*, 464:267–270, 2010.
- [65] L. Laiarinandrasana, R. Piques, and A. Robisson. Vico–hyperelastic model with internal state variable coupled with discontinuous damage concept under total Lagrangian formulation. *International Journal of Plasticity*, 19:977–1000, 2009.
- [66] R. Renaldi, R. Gaertner, L. Chazeau, and C. Gauthier. Modelling of the mechanical behaviour of amorphous glassy polymer based on the Quasi Point Defect theory—part I: Uniaxial validation on polycarbonate. *International Journal of non-linear mechanics*, 46:496–506, 2011.
- [67] H. Abdul-Hameed, T. Messenger, F. Zairi, and M. Nait-Abdelaziz. Large-strain viscoelastic–viscoplastic constitutive modeling of semi-crystalline polymers and model identification by deterministic/evolutionary approach. *Computational Materials Science*, 90:241–252, 2014.

MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DES POLYMERES A MEMOIRE DE FORME

RESUME : Un réseau acrylate amorphe a été fabriqué au laboratoire. Une caractérisation de ses propriétés mécaniques par des essais quasi-statiques et cycliques en traction uniaxiale à différentes températures a été effectuée. Puis, des essais qualifiant et quantifiant en évidence la propriété de mémoire de forme de ce matériau ont été menés en appliquant des cycles thermomécaniques de traction uniaxiale. Durant cette étude expérimentale, plusieurs paramètres d'essais ont été variés afin d'estimer leur influence sur la propriété de mémoire de forme. Enfin, afin d'étendre les applications mémoire de forme des réseaux polymères, deux études supplémentaires ont été conduites. La première vise à la réutilisation du matériau pour des applications mémoire de forme. La seconde étude vise à renforcer le matériau obtenant un matériau composite pour améliorer sa propriété de retour de forme sous contrainte (en retour de "force").

Afin d'améliorer la conception d'applications des polymères à mémoire de forme, un modèle grandes déformations, combinant les propriétés viscoélastiques et l'équivalence temps-temperature du matériau, a été choisi pour prédire le comportement et la mémoire de forme du réseau acrylate et ses composites. Le modèle existant dans les bibliothèques matériaux du code éléments finis Abaqus permet de simuler numériquement les cycles thermomécaniques appliqués expérimentalement de manière exacte. Les résultats issus des simulations ont montré une bonne représentation des mesures expérimentales, reproduisant les effets des paramètres du cycle de mémoire observés expérimentalement. Une analyse des paramètres du modèle est proposée mettant en évidence la sensibilité de la propriété de mémoire de forme aux propriétés d'équivalence temps-temperature mesurées expérimentalement.

Mots clés : polymère à mémoire de forme, viscoélasticité, grandes déformations, modélisation.

MODELISATION OF THE THERMOMECHANICAL BEHAVIOR OF SHAPE MEMORY POLYMERS

ABSTRACT: A chemically crosslinked amorphous acrylate network has been prepared in the laboratory. Its mechanical properties were characterized by quasi-static and cyclic uniaxial tensile tests, while varying the temperature. The shape memory property of the polymer was recognized by the application of specific thermomechanical cycles in uniaxial tension (free-length and constrained-length recovery). During the experimental study, the thermomechanical cycle parameters were varied in order to study their influence on the shape memory behavior. Two additional studies were included to improve the potential applications of shape memory polymers. The first study targeted the use of the material shape memory property for subsequent shape memory cycles. The second study aimed at improving the material shape memory properties during fixed length heating (constrained-length recovery) by adding fillers .

In order to improve the shape memory polymers application design, a large strain model, combining the material viscoelasticity and its time-temperature superposition property, was chosen to predict the shape memory behavior of the material. The model features, existing in the material behavior libraries of the finite element code Abaqus, allowed simulating numerically the experimental thermomechanical shape memory cycles. Results of the simulations showed good agreements when compared with the experimental results, reproducing the shape memory cycles influence to loading parameters. A parameter sensibility analysis revealed the shape memory property dependence on the time-temperature superposition.

Keywords: shape memory polymer, viscoelasticity, large strain, modeling.