Thèse

Présentée par

Cynthia DREISTADT

Pour l'obtention du grade de :

Docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur
Option : Mécanique des matériaux

Analyse expérimentale et modélisation micromécanique du comportement du polycarbonate soumis aux chargements complexes

Soutenance prévue le 17 décembre 2007 devant le jury composé de :

Moussa NAÏT ABDELAZIZ	Professeur à l'Ecole polytechnique universitaire de Lille, LML	Rapporteur
Yves REMOND	Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, IMFS	Rapporteur
Abdesselam DAHOUN	Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, LPM	Examinateur
Véronique FAVIER	Maître de Conférence – HDR à l'ENSAM de Paris, LIM	Examinatrice
Anne PERONNET	Ingénieur R&D chez Goodyear (Luxembourg)	Examinatrice
Paul LIPINSKI	Professeur à l'ENIM, LFM	Directeur de thèse
Pierre CHEVRIER	Maître de Conférences – HDR à l'ENIM, LFM	Co-directeur de thèse
Anne - Sophie BONNET	Maître de Conférences à l'ENIM, LFM	Co-encadrante scientifique

Laboratoire de Fiabilité Mécanique
Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux

A mes grand-mère et grand-tante

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sien du Laboratoire de Fiabilité Mécanique -LFM- de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz -ENIM- et du Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux -LPMM-. L'aboutissement de cette thèse n'est pas le travail d'une seule personne, mais l'échange d'idées et la collaboration de beaucoup de personnes et je tiens à les remercier.

En premier lieu, ma reconnaissance s'adresse conjointement à Mme Anne-Sophie Bonnet, M. Pierre Chevrier et M. Paul Lipinski pour leur encadrement efficace et continu dans la conduite de ces travaux.

Merci donc à M. Paul Lipinski, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz, pour m'avoir acceptée sous sa responsabilité. Son expérience et sa totale confiance m'ont énormément soutenu dans ce travail. Personne fort sollicitée au vu de ses nombreuses fonctions, il a cependant su être toujours disponible pour moi afin de me permettre d’acquérir l’assurance nécessaire pour évoluer dans le domaine de la mécanique.

Je tiens également à remercier M. Pierre Chevrier, Maître de Conférence - HDR à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz et co-directeur de cette thèse. Il a su me communiquer la passion de la recherche en m'incitant à poursuivre en thèse. Omniprésent lors des moments difficiles, il a su trouver les mots justes pour m'aider à franchir les différentes étapes ; merci pour son aide et pour le temps consacré à mes travaux de recherche.

Tous mes remerciements à Mme Anne-Sophie Bonnet pour l'accompagnement réel et efficace tout au long de la préparation de cette thèse et pour son investissement quotidien dans l'élaboration de mes travaux. Je la remercie également pour son aide précieuse et ses remarques pertinentes lors de la rédaction de ce mémoire.

Je suis particulièrement reconnaissante envers M. Moussa Naït-Abdelaziz, Professeur et Directeur de la Recherche à Polytech de Lilles et M. Yves Rémond, Professeur et Directeur de l'IMFS de Strasbourg, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements vont également à M. Abdesselam Dahoun, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, à Mme Véronique Favier, Maître de Conférence - HDR à l'ENSAM de Paris, et à Mme Anne Peronnet, Ingénieur R&D chez Goodyear, pour avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements sincères s'adressent aussi à toutes les personnes de l'ENIM, qui ont participé de près ou de loin à ce travail. Merci pour leur aide, leur intérêt et la chaleur humaine qui ont rendu mon travail très agréable.

Il serait trop long de tous les nommer, mais je voudrais vivement remercier ma famille et tous mes amis, qui m'ont inlassablement soutenue et ont toujours été présents pour moi, particulièrement lors des moments difficiles. C'est grâce à eux que j'ai réussi à aller au bout de ces années d'études.

Merci beaucoup.

Notations utilisées

a : rayon moyen d'une chaîne moléculaire

a_s : longueur d'un segment

a_g : taux de vieillissement du polymère

A : constante anélastique

$A(\alpha)$, $\alpha = \{0, \ ..., \ N\}$: paramètre de la résistance moléculaire à l'écoulement plastique

$\boldsymbol{B}$: tenseur des contraintes orientationnelles

$\tilde{\boldsymbol{B}}$: tenseur de Cauchy - Green gauche de déformation non élastique

$\boldsymbol{b}$: vecteur de Bürgers

c_1^g, c_2^g : paramètres de l'équation de Williams Landel Ferry

C_p : chaleur spécifique

C^R : module caoutchoutique

d^{gh} : matrice d'interactions entre les systèmes de glissement dans une pelote

$\boldsymbol{D}$: tenseur de vitesse de déformation

$\boldsymbol{D^e}$: tenseur de vitesse de déformation élastique

$\boldsymbol{D^{ve}}$: tenseur de vitesse de déformation viscoélastique

$\boldsymbol{D^{vp}}$: tenseur de vitesse de déformation viscoplastique

E : module élastique

E_v : module de relaxation

f^I : fraction volumique de la pelote

f_t : force d'étirage

F : effort mesuré

$\boldsymbol{F}$: tenseur gradient de transformation

$\boldsymbol{F}^e$: tenseur gradient de transformation élastique

$\boldsymbol{F}^p$: tenseur gradient de transformation plastique

$\tilde{\boldsymbol{F}}$: tenseur gradient de transformation non élastique

$\mathcal{G}$: ensemble des mécanismes de déformation

$g(\Delta H_a)$: distribution d'énergies d'activation

h : pente de l'adoucissement

H_1^{gh} : matrice d'écrouissage

I_1 : premier invariant de la déformation

k : constante de Boltzmann

K : module de compressibilité

K_0 : configuration de référence

K_t : configuration actuelle

l : longueur de l'éprouvette

l_0 : longueur initiale de l'éprouvette

$\boldsymbol{L}$: tenseur gradient de vitesse

$\mathbf{L}^e$: tenseur des modules élastiques isotropes d'ordre 4

m^t : vecteur direction de glissement d'un système et du tube t

M^t : vecteur direction initial de glissement d'un système et du tube t

n^{ti} : vecteur normal à un plan de glissement i associé à un tube t

N^{ti} : vecteur normal initial à un plan de glissement i associé à un tube t

n : densité de chaînes par unité de volume

ns : nombre de systèmes par tube

nt : nombre de tubes par pelote

N : nombre de segments de la chaîne

NP : nombre de pelotes

$\boldsymbol{N}$: tenseur normalisé de la partie déviatorique de $\boldsymbol{T}^*$

p : pression hydrostatique

$\boldsymbol{P}^{ti}$: tenseur de Schmid courant d'un système

$\boldsymbol{P}_o^{ti}$: tenseur de Schmid initial d'un système

$\boldsymbol{R}^e$: tenseur de rotation pure élastique

$\boldsymbol{R}^p$: tenseur de rotation pure plastique

$\boldsymbol{R}^{ti}$: partie antisymétrique du tenseur de Schmid

r : distance de la chaîne bout-à-bout

r_0 : rayon du coeur de la dislocation

r_c : valeur critique où l'énergie définie par Bowden et Raha devient maximale

$\boldsymbol{S}^{ti}$: partie antisymétrique du tenseur de Schmid

S : entropie

S_0 : section initiale

S_c : section courante

S_{el} : énergie locale de déformation élastique

$s(\alpha)$, $\alpha = \{0, \ ..., \ N\}$: paramètre de la résistance moléculaire à l'écoulement plastique

s : résistance athermique

$\tilde{s}$: résistance athermique avec prise en compte de la pression

s_0 : limite élastique en cisaillement à 0°K

s_{ss} : valeur saturée de s

$\boldsymbol{T}^*$: tenseur contrainte thermiquement activée

T_g : température de transition vitreuse des polymères amorphes

T_m : température de fusion des polymères semi-cristallins

T_s : température où le matériau est à l'état fondu

t_0 : temps caractéristique à définir

t_1 : temps de relaxation

$t_{1\,max}$: temps correpondant à la fin du processus 1 de déformation

t_2 : temps correspondant à l'apparition de la déformation viscoplastique

t_α : temps caractéristique du mouvement associé à la relaxation α

t_β : temps caractéristique du mouvement associé à la relaxation β

t_r : temps de relaxation de la mobilité moléculaire

u : déplacement enregistré

$\boldsymbol{U}^e$, $\boldsymbol{V}^e$: tenseur d'élongation pure élastique

$\boldsymbol{U}^p$, $\boldsymbol{V}^p$: tenseur d'élongation pure plastique

U : énergie interne

V : volume

V_0 : volume initial

v_a : volume d'activation apparent

v_d : vitesse de dislocations

$\boldsymbol{W}$: partie antisymétrique du gradient de vitesse

α : relaxation principale correspondant à des mouvements coopératifs

$[\alpha]$: matrice de changement de repère du local au global

α' : coefficient de dépendance en pression

α_θ : valeur moyenne du cefficient thermique

β : relaxation secondaire correspondant à des rotations des groupements latéraux

γ : cisaillement

$\dot{\gamma}$: vitesse de déformation en cisaillement

$\dot{\gamma}_0$: un facteur pré-exponentiel

$\dot{\gamma}^p$: vitesse de déformation en cisaillement

$\dot{\gamma}_a^{ti}$: vitesse de déformation anélastique d'un système

$\dot{\gamma}_p^{ti}$: vitesse de déformation plastique d'un système

ΔF : variation de l'énergie libre

ΔG : variation d'enthalpie libre

ΔH_a : enthalpie d'activation

ΔU : variation d'énergie d'une boucle de dislocation

ΔU^* : barrière d'activation effective à franchir

ΔU_f^* : barrière d'activation définie par Hasan et Boyce

ΔU_b^* : barrière d'activation à franchir pour revenir à l'état avant contrainte

ΔW : variation du travail

ε : déformation

ε_c déformation correspondant à la fin du régime transitoire

ε_{el} : déformation élastique

$\varepsilon_{\text{visc}}$: déformation visqueuse

ε_{pl} : déformation plastique

$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$: vitesse de déformation

ε_y : déformation associée à la limite élastique

η : viscosité

η_g : viscosité "universelle" à T_g

θ : température

λ : taux d'allongement

λ_{th} : conductivité thermique

μ : module de cisaillement

ν : coefficient de Poisson

ξ : paramètre adimensionnel

ρ : densité volumique

ρ_d : densité de dislocations

$\boldsymbol{\sigma}$: tenseur des contraintes

$\boldsymbol{\sigma}^*$: tenseur des contraintes effectives

$\boldsymbol{\sigma}_i$: tenseur des contraintes internes défini par G'Sell

σ_y : limite élastique

Σ : contrainte globale

τ : contrainte de cisaillement

τ_c : contrainte critique

τ_R : temps moyen de relaxation

τ_R^{ti} : contrainte de réaction

τ_y : contrainte d'écoulement en cisaillement

φ : volume libre dans le modèle de Anand et Ames

$\varphi_1, \phi, \varphi_2$: angles d'Euler de l'orientation des tubes

x : paramètre de corrélation

ω : angle de rotation d'un segment de chaîne

Table des matières

Introduction ……. 11
1. Bibliographie …….. 13
1.1. Introduction ……. 13
1.2. Les polymères ……. 13
1.2.1. Généralités sur la structure des polymères …… 13
1.2.2. Structure des polymères amorphes …… 17
1.3. La déformation non élastique des polymères amorphes …….. 20
1.3.1. Observations générales …… 20
1.3.1.1. Essai de tration ..…… 20
1.3.1.2. Essai de cisaillement ..…… 22
1.3.1.3. Essais de compression ..……. 23
1.3.2. Les paramètres influençant la déformation ……..…… 23
1.3.3. Mécanismes physiques intervenant lors de la déformation …… 29
1.4. Approches théoriques ..…… 30
1.4.1. L'écoulement plastique ..……. 31
1.4.2. Le durcissement entropique aux grandes déformations …….. 40
1.4.3. Le modèle BPA et ses évolutions …… 44
1.4.3.1. Le modèle BPA [BOY 88] …… 44
1.4.3.2. Les évolutions ……. 49
1.5. Conclusions …….. 57
2. Mise en évidences de l'anisotropie du polycarbonate par des essais de compression simple ….. 58
2.1. Approche expérimentale …… 59
2.1.1. Les éprouvettes de polycarbonate Lexan 9030 …… 59
2.1.2. Dispositif d'essai ..…… 60
2.1.3. Méthodes de dépouillement des résultats ……. 62
2.2. Les résultats expérimentaux ……. 63
2.2.1. Essai de compression uniaxiale ..…… 63
2.2.1.1. Vérification de l'isotropie de la plaquette utilisée …… 63

2.2.1.2. Allures générales des courbes force - déplacement et contrainte vraie - déformation vraie .. 66
2.2.1.3. Influence de la vitesse de déformation 67
2.2.2. Essais de compression uniaxiale sur éprouvettes prédéformées 69
2.2.2.1. Compression d'éprouvettes prédéformées sans rotation de l'échantillon 69
2.2.2.2. Mise en évidence de l'anisotropie induite par des essais de compression non radiale 81
2.2.2.3. Comparaison des deux types d'essais 86
3. Etude du modèle de Boyce, Parks et Argon 90
3.1. Programmation du modèle 90
3.1.1. Intégration de la loi BPA, cas d'un chargement simple 90
3.1.2. Simulation d'un essai de compression uniaxiale 93
3.2. Comparaisons avec les résultats expérimentaux 95
3.2.1. La compression uniaxiale 95
3.2.2. Compression sur polycarbonate prédéformé 96
3.2.2.1. Sans rotation avant second chargement 96
3.2.2.2. Compression dans une direction normale à la direction de prédéformation 100
3.3. Les limites du modèle BPA 104
3.4. Modification du modèle BPA 107
3.5. Essais de compression en chargements complexes 110
3.5.1. Essais de type charge - décharge en compression à faibles déformations 111
3.5.2. Essais de type charge - décharge - maintien en compression 112
3.5.2.1. Aux faibles déformations 112
3.5.2.2. Variation du niveau de maintien 114
3.5.2.3. Variation du temps de maintien 116
3.6. Comparaisons modèle BPA - essais de compression en chargements complexes 118
3.7. Conclusions 122
4. Modèle micromécanique du comportement des polymères amorphes 124
4.1. Bases physiques de la déformation des polymères à froid 124
4.2. Description du volume élémentaire représentatif 127
4.3. Modélisation des mécanismes de la déformation viscoplastique par cisaillement 130
4.4. Loi de comportement d'une pelote 137
4.4.1. Déformation anélastique 140
4.4.2. Déformation viscoplastique 141
4.5. Programmation de la nouvelle loi de comportement 145
Conclusions et perspectives 153
Références bibliographiques 156

Introduction

Cadre et objectifs de l'étude

Le développement industriel des polymères appelés couramment matières plastiques, a connu un véritable essor depuis le siècle dernier. Actuellement, en volume physique, la production annuelle mondiale a dépassé celle des métaux [COM 05a]. C'est pourquoi, le comportement de ces matériaux a suscité et suscite encore un intérêt certain dans le monde de la recherche. Les domaines d'application des polymères sont très variés. L'emballage (alimentaire ou à usage ménager) fait partie de la plus grande consommation des matières plastiques. Viennent ensuite le bâtiment, l'automobile, l'électroménager, le marché du textile et l'électricité [KAU 01]. D'autres domaines beaucoup plus pointus tels que la médecine et l'aéronautique voient également leur intérêt dans les polymères.

La transparence et une grande rigidité sont de grands atouts qui font du polycarbonate (PC) un des polymères techniques les plus usités. Il trouve son application dans la plupart des domaines cités auparavant, mais essentiellement dans ceux dont les exigences sont la résistance aux chocs comme la fabrication de pare-brises ou encore les parties vitrées de carters de machines outils UGV (Usinage à Grandes Vitesses). Dans ces contextes d'utilisation, le PC est destiné à subir des chocs violents.

En raison des activités de recherche réalisées au sein de l'équipe Fiabilité et Interactions du LFM dans le domaine de la caractérisation des machines outils nouvelle génération, les travaux se sont d'abord tournés vers la problématique de perforation du PC (DEA, [RIH 02]). Des simulations numériques utilisant des lois de comportement phénoménologiques ont montré que ce type de lois ne permettait pas d'obtenir des résultats satisfaisants, en comparaison avec des essais expérimentaux réalisés en parallèle (DEA, [BRA 03]). Le PC est un matériau dont le comportement est fortement dépendant de son histoire, de la déformation, de la vitesse de déformation et de la température avec un fort couplage thermomécanique. Forts de ces constatations, nous avons fait le choix d'orienter nos travaux vers l'étude expérimentale et théorique de la rhéologie du PC. Cette étude se propose donc d'étudier le comportement du PC à

partir d'essais simples et complexes de compression uniaxiale. Ces essais sont ensuite comparés au modèle existant très référencé dans la littérature de Boyce, Parks et Argon (BPA [BOY 88]), modèle présentant pour principal intérêt de comporter un faible nombre de paramètres. La mise en évidence de certaines lacunes de ce modèle nous conduit finalement à proposer un nouveau modèle basé sur la structure du polymère et l'évolution de celle-ci.

Guide de lecture

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre dresse un état des lieux des connaissances sur le comportement des polymères amorphes tels que le polycarbonate. La structure des polymères, et plus précisément celle des polymères amorphes, y est tout d'abord présentée. Les connaissances expérimentales et théoriques sur la déformation des polymères amorphes y sont ensuite exposées.

Le second chapitre concerne les résultats expérimentaux obtenus pour des essais simples de compression uniaxiale. Une première série d'essais a pour but de caractériser le matériau et une seconde série est réalisée sur des éprouvettes prédéformées dans deux directions différentes permettant d'étudier l'anisotropie induite par la déformation plastique.

Le troisième chapitre présente les performances du modèle BPA (détaillé dans le chapitre 1) à décrire le comportement du PC. La simulation de la réponse en déformation du PC par ce modèle est dans un premier temps comparée aux essais expérimentaux décrits dans le chapitre précédent. Ces comparaisons permettent de nous rendre compte des améliorations à apporter à ce modèle et des directions à suivre pour constituer un nouveau modèle. Des essais complexes de types charge - décharge - maintien réalisés par nos soins sont ensuite décrits puis comparés avec les prévisions du modèle BPA.

Afin de mieux décrire le comportement du PC en chargement simple et complexe et de répondre aux problèmes mis en évidence dans la partie précédente, la formulation d'un modèle basée sur une approche différente des concepts classiques utilisés dans la description du comportement des polymères amorphes est présentée. Cette approche micromécanique est inspirée des modèles de plasticité pour les métaux. A l'heure actuelle, ce modèle est en cours de développement, cependant les permiers résultats obtenus sont déjà encourageants.

Chapitre 1 : Bibliographie

1.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré à la description de la déformation des polymères amorphes et s'attache à présenter plus en détails le modèle de Boyce et al. (BPA) [BOY 88] et ses modifications ultérieures. Différentes approches ont été développées dans le but de modéliser la déformation des polymères amorphes. Le modèle BPA permet de décrire correctement cette déformation dans le cas de chargements simples. L'objectif de ce chapitre est la familiarisation avec ce modèle qui sera utilisé dans le cadre de nos travaux. Avant de s'intéresser au comportement des polymères amorphes, il est important de réaliser une caractérisation microstructurale de ces matériaux afin de disposer d'une bonne connaissance de leur état de référence. Cette caractérisation fait l'objet de la première partie de ce chapitre. La seconde partie porte sur la description de la déformation des polymères amorphes. Elle est réalisée à partir d'observations effectuées lors d'essais simples. La troisième partie présente les différentes études réalisées permettant de décrire ce comportement. Enfin, la dernière partie est entièrement consacrée à la description du modèle BPA et à ses évolutions. Un intérêt particulier est porté à ce modèle.

1.2. Les polymères

1.2.1. Généralités sur la structure des polymères

Les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes macromoléculaires. Chaque macromolécule est formée de plusieurs dizaines à plusieurs milliers d'unités de répétition identiques appelées "mères" et liées entre elles par des liaisons primaires. La polymérisation est la réaction chimique qui permet de passer de l'unité de répétition ou monomère au polymère. Celui-ci peut être défini par un seul type d'unité de répétition, on parle d'"homopolymère", ou par deux ou trois espèces de monomères, il s'agit de "copolymère". Les physiciens définissent l'unité structurale ou le segment élémentaire comme étant un élément du monomère contenant une seule liaison capable de rotation. Cet élément est caractérisé par sa longueur et l'angle qu'il fait avec les deux segments élémentaires voisins.

La structure de la macromolécule est définie par la composition chimique du monomère, la disposition des atomes et des liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques (l'architecture). En général, les polymères sont formés à partir des 9 éléments chimiques suivants : le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fluor, le silicium, le phosphore, le soufre et le chlore [KAU 01]. Le squelette de la macromolécule est le plus souvent composé d'atomes de carbone. D'autres atomes ou des groupements latéraux peuvent être attachés au squelette par liaison primaire. Le tableau 1.1 présente la structure chimique de quelques polymères dont le polycarbonate (PC). Cette structure chimique est très importante puisque c'est elle qui conditionne les interactions inter et intramoléculaires, et par conséquent, les propriétés physiques et mécaniques du polymère.

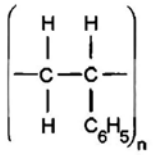
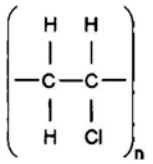
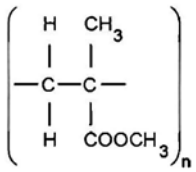
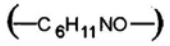
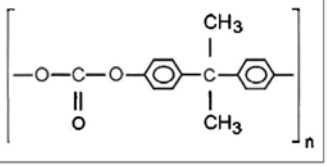
Polymère	Mère ou unité constitutive
Polystyrène (PS)	
Polychlorure de vinyle (P.V.C)	
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	
Nylon (Polyamide 6)	
Polycarbonate (PC)	

Tableau 1.1. Formules chimiques de quelques polymères [COM 05a]

La manière dont sont disposés les atomes et les groupements latéraux le long de la chaîne est appelée configuration. Cette configuration détermine l'arrangement spatial des atomes. Elle est définie une seule fois lors de la réaction chimique de polymérisation et cette disposition est irréversible. Deux macromolécules peuvent par exemple être définies par des monomères contenant les mêmes atomes mais se différencient par la disposition de ces atomes et par les liaisons entre ces atomes.

La conformation est également un arrangement spatial d'une molécule, mais momentané donc réversible. Il s'agit de rotations autour des liaisons simples ou liaisons covalentes (voir figure 1.1). Le passage d'une conformation à une autre se fait grâce au franchissement d'un seuil énergétique. Certaines conformations ont plus de probabilité d'être obtenues que d'autres car leur énergie potentielle est minimale ; on parle de conformation stable, comme par exemple la conformation "trans" correspondant à un angle de rotation de 0° ou la conformation "gauche" (angle de $\pm 120°$) [ETI 02]. Cette barrière énergétique peut être franchie grâce à l'augmentation de la température.

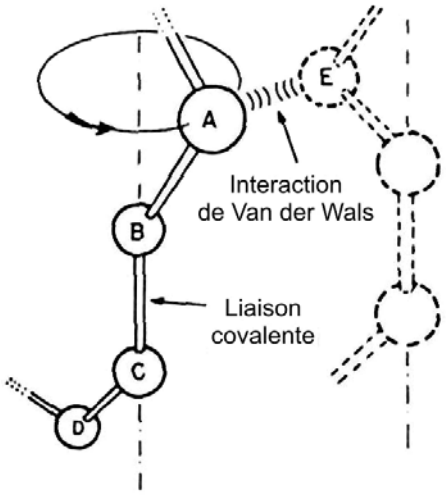


Figure 1.1. Schéma de la rotation d'une macromolécule [GSE 88]

La structure moléculaire est également définie par les liaisons entre les atomes. Il faut considérer des liaisons fortes intramoléculaires et des liaisons faibles interchaînes. Une élévation de la température ou l'application d'une contrainte engendrera la rupture des liaisons faibles tandis que les liaisons fortes seront conservées. Les liaisons atomiques le long de la chaîne moléculaire sont de type covalent. Elles sont de forte intensité (300 à 1500 kJ/mol) mais peuvent rendre la chaîne plus flexible si la température est suffisante, de sorte que la macromolécule peut prendre une forme de pelote. Les liaisons interchaînes sont des liaisons hydrogène ou de Van der Waals. Elles sont effectivement faibles puisque leur énergie est de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol et souvent inférieure à 50 kJ/mol. Ces liaisons existent entre deux atomes de deux molécules voisines mais également entre deux atomes d'une même molécule rendus voisins par le repliement de la chaîne. La cohésion entre les chaînes est donc assurée par ces liaisons secondaires.

L'organisation de la macromolécule a son importance dans son identification. Par réaction de polymérisation, il est possible d'obtenir des polymères d'architectures différentes : des polymères à molécules linéaires, ramifiées ou réticulées.

Les polymères à molécules linéaires sont formés de longues chaînes moléculaires dont le squelette est composé par des atomes de carbone ou des groupements d'atomes (groupement phényle) attachés par des liaisons covalentes. Le monomère comporte donc deux extrémités. Sur le squelette peuvent se greffer

d'autres atomes dont la liste est citée auparavant. Ce sont les groupements latéraux. Le polystyrène (voir tableau 1.1) est un exemple de polymère à molécules linéaires. Ces molécules peuvent être souples et flexibles car les groupements d'atomes peuvent facilement effectuer des rotations autour des liaisons covalentes. Elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation.

Les molécules ramifiées sont des molécules linéaires comportant des branches latérales attachées au squelette principal, ce sont les ramifications. Dans ce cas, le monomère comporte plus de deux extrémités.

La création d'un réseau tridimensionnel de macromolécules donne lieu à un polymère à molécules réticulées. Ce réseau est obtenu chimiquement et il se crée des points de jonction entre les atomes des différentes molécules. On les appelle des nœuds chimiques de réticulation. Ces nœuds sont différents des nœuds physiques de réticulation observés dans les polymères à molécules linéaires. En effet, dans le premier cas, ils sont inaltérables car ils sont formés par liaisons covalentes alors que les nœuds physiques peuvent disparaître par élévation de la température ou application d'une contrainte mécanique. Ces architectures différentes conduisent à des propriétés mécaniques et physiques différentes. En effet, les polymères à molécules linéaires sont en général souples alors que les polymères à chaînes réticulées sont plus rigides.

Les caractéristiques physiques complètent la définition d'un polymère et sont liées à sa structure moléculaire. La masse molaire est une dimension caractéristique importante conditionnant les propriétés du polymère. Certaines propriétés physiques ou mécaniques telles que le module d'Young ou la viscosité évolue en fonction de cette masse molaire. En général, les masses molaires des chaînes macromoléculaires sont élevées (entre 3.10^4 g/mol et 10^6 g/mol) et proviennent d'un compromis entre bonnes propriétés physiques associées à des masses élevées et facilité de mise en forme réclamant des masses molaires plutôt faibles [ETI 02]. D'autres caractéristiques physiques permettant de caractériser les macromolécules sont la distance quadratique moyenne entre les extrémités d'une chaîne, la longueur étirée de la chaîne et le rayon de giration qui est la distance quadratique moyenne des motifs constitutifs ou segments depuis le centre de gravité de la chaîne [ETI 02]. Une autre spécificité qui définit un polymère et qui est fonction de sa structure moléculaire est sa capacité à cristalliser. Lorsque les chaînes sont linéaires de motifs simples, elles peuvent s'ordonner facilement et tendent à cristalliser. Le taux de cristallisation dépend des conditions de cristallisation telles que le temps de refroidissement ou la température. Les chaînes comportant des groupements latéraux encombrants ou présentant une rigidité élevée cristallisent difficilement. Dans ce cas, on obtient seulement des polymères amorphes tels que les polymères à chaînes réticulées.

Les polymères sont en général classés dans trois grandes familles suivant leur comportement thermomécanique : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

Les thermoplastiques sont des polymères à chaînes linéaires ou ramifiées. Ils peuvent être complètement amorphes ou semi-cristallins. A basse température, leur rigidité est élevée mais celle-ci

diminue à haute température. Ils ont tendance à avoir un comportement liquide lorsque la température est élevée (entre 80 et 225°C selon le thermoplastique) et à redevenir rigides au refroidissement. Leur mise en forme se fait le plus souvent à chaud et ils peuvent être réchauffés et remis en forme de manière répétitive. Le PC fait partie de cette famille.

Les polymères thermodurcissables sont uniquement amorphes car ils sont formés de chaînes réticulées avec un taux de réticulation élevé ce qui leur confère une grande rigidité. La mise en forme de ces polymères se fait lors de la polymérisation. Ils ne peuvent plus être remis en forme contrairement aux polymères thermoplastiques car les chaînes sont toutes reliées par des liaisons primaires inaltérables. Ces thermodurcissables sont utilisés comme matrice dans les matériaux composites pour leur grande rigidité.

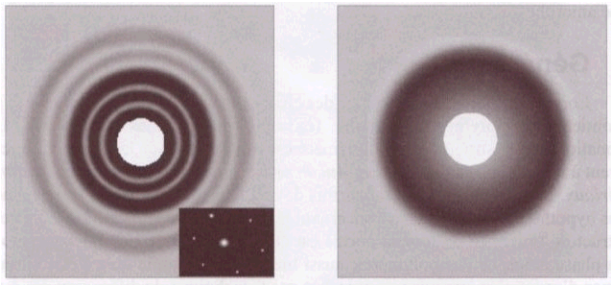
Les élastomères sont des matériaux amorphes. Ils sont constitués de chaînes réticulées dont les points de jonction sont obtenus par vulcanisation. Cette réaction chimique leur permet d'être très souple et déformable car le taux de réticulation est faible. Leur déformabilité est élevée et réversible car les pontages obtenus lors de la vulcanisation assurent la mémoire de l'état initial. Le caoutchouc naturel est un exemple d'élastomère.

Dans la suite, on s'intéresse plus précisément à la définition des polymères amorphes dont le PC fait partie.

1.2.2. Structure des polymères amorphes

Dans un grand nombre de polymères tels que le PC, l'arrangement spatial régulier des macromolécules n'est pas possible, aucun ordre à grande distance n'est donc observé. Par contre, la distance entre atomes voisins présente une certaine régularité et on parle d'ordre à courte distance. Elle reste cependant inférieure à 1 ou 2 nm pour de longues chaînes moléculaires. Un polymère amorphe est donc un polymère dont les chaînes moléculaires sont orientées de manière aléatoire dans le matériau. Ceci peut être constaté, par exemple, par diffraction des rayons X. Sur la figure 1.2, cliché de gauche, apparaissent des anneaux de diffraction, caractéristiques d'une structure cristalline et le fond diffus provient de la phase amorphe du polymère semi-cristallin. Le second cliché correspond à un polymère amorphe : seul un anneau diffus est obtenu, ce qui indique l'absence d'ordre moléculaire du matériau étudié.

Deux causes principales sont à l'origine de l'incapacité des polymères amorphes à cristalliser : soit leur structure est trop désordonnée ou trop encombrée par des groupements latéraux empêchant l'alignement des chaînes, soit la viscosité du matériau est trop élevée à la température de fusion empêchant les mouvements moléculaires nécessaires à la cristallisation de se faire. Les polymères amorphes qui sont dépourvus de phase cristalline sont transparents.



(a) (b)

Figure 1.2. Structure et étude aux rayons X d'un polymère :
(a) semi-cristallin et (b) amorphe [YOU 00]

La mobilité moléculaire conditionne les propriétés physiques des polymères amorphes et notamment la viscosité. Elle est fonction de l'espace non occupé entre les unités constitutives. Elle est caractérisée par un temps de relaxation t_r qui dépend fortement de la température. Aux températures très élevées ($T > 1.5\,T_g$, T_g : température de transition vitreuse dont la définition sera donnée dans la suite), le polymère se comporte comme un liquide fluide car la mobilité moléculaire est grande. Les unités constitutives se déplacent indépendamment les unes des autres. A mesure que la température baisse, la viscosité et le temps de relaxation augmentent. Lorsque la température est comprise entre T_g et $1.5\,T_g$, le polymère est toujours thermodynamiquement à l'état liquide. Cependant la viscosité et le temps de relaxation sont plus élevés, ce liquide est visqueux et a donc l'apparence d'un solide. Il s'agit de l'état caoutchoutique du polymère. L'autre conséquence de cette diminution de température est la diminution du volume spécifique du polymère. Les chaînes sont de plus en plus compactées, il existe donc moins de vides où les unités constitutives peuvent se déplacer. De plus, l'ordre s'améliore. Dans cette gamme de températures, le mouvement d'une unité constitutive implique celui de plusieurs autres unités constitutives ; on a affaire à un mouvement collectif. La diminution de la température implique également l'atténuation de l'énergie thermique, c'est elle qui autorise le franchissement des barrières pour passer d'une position moléculaire à une autre. Aux basses températures, la mobilité moléculaire est très réduite et donc le temps de relaxation t_r très élevé. On parle de liquide à l'état figé. Cet état apparaît lors du refroidissement du matériau lorsque l'on passe cette température T_g. Cette température T_g dépend de la vitesse de refroidissement. La transition vitreuse est donc un phénomène qui conditionne le comportement physique en fonction de la température des polymères amorphes. Il s'agit du passage thermodynamique de l'état solide vitreux à l'état liquide. Le module d'Young subit également des changements considérables au passage de cette transition vitreuse. Aux basses températures, le polymère aura un module d'Young de l'ordre de 10^3 MPa, alors que, au dessus de la température de transition vitreuse, le module d'Young est de l'ordre du MPa. La figure 1.3 représente l'évolution typique du module élastique en fonction de la température.

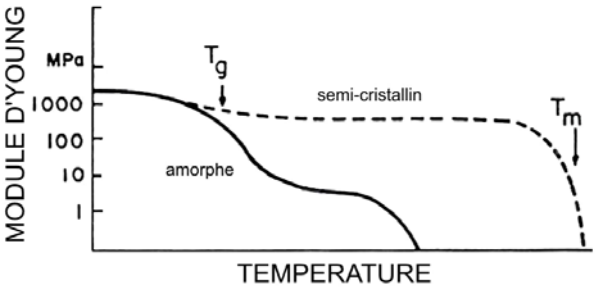


Figure 1.3. Evolution typique du module élastique des polymères amorphes et semi-cristallins avec la température [GSE 88]

(T_m est la température de fusion des polymères semi-cristallins)

D'autres transitions ou relaxations peuvent être définies dans un polymère. La transition α correspond à des mouvements coopératifs (sauts simultanés de plusieurs unités constitutives) de la chaîne principale généralement associée à la température de transition vitreuse. Mais cette transition varie avec la température et les conditions expérimentales, elle est donc différente de la température de transition vitreuse. D'autres relaxations peuvent être observées à des températures plus faibles. La transition β correspond à des rotations des groupements latéraux. On définit la transition γ comme étant associée à la rotation de groupements atomiques latéraux.

Le matériau étudié dans ce travail est le polycarbonate de bisphénol A dont la structure chimique est donnée dans le tableau 1.1. Sur la chaîne principale se trouvent deux groupes phényle reliés par un atome de carbone. Il fait partie de la famille des thermoplastiques amorphes car sa viscosité importante l'empêche de cristalliser. C'est donc un polymère à longues chaînes macromoléculaires non réticulées obtenu par phosphogénation du bisphénol A. Sa masse molaire est comprise entre 21500 et 30000 g/mol [ETI 02].

Le PC possède deux relaxations bien distinctes. La relaxation α apparaît près de la température de transition vitreuse T_g, (140-150°C). A température ambiante, le PC se situe donc à l'état vitreux. Une seconde relaxation est observée dans le PC, elle apparaît à une température de -110°C. Elle admet de faibles mouvements permettant la réorganisation des chaînes moléculaires à faibles températures.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons les mécanismes de déformation des polymères amorphes.

1.3. La déformation non élastique des polymères amorphes

1.3.1. Observations générales

1.3.1.1. Essai de traction

Lors d'un essai de traction, l'enregistrement de la courbe contrainte vraie - déformation vraie pose quelques problèmes liés au caractère hétérogène de la déformation des polymères amorphes correspondant à l'apparition d'une striction. La figure 1.4 donne l'allure typique de la courbe contrainte nominale - déformation nominale et l'évolution du profil de l'éprouvette tandis que celle-ci est étirée à vitesse d'allongement constante.

Aux petites déformations, le comportement est viscoélastique et initialement linéaire, puis cette linéarité disparaît progressivement jusqu'à atteindre un seuil de contrainte où le matériau commence à se plastifier. La réponse élastique est très faible comme on peut le constater sur la figure 1.5 ; pour des déformations de l'ordre de 2%, on observe rapidement une courbure ainsi qu'un phénomène d'hystérésis lorsque la contrainte est relâchée.

Le seuil de plasticité correspond au maximum local atteint après la réponse viscoélastique du matériau. Il coïncide avec l'apparition de la localisation de la déformation. Puis un adoucissement de la matière s'opère jusqu'à atteindre un niveau de contrainte minimum correspondant à l'établissement de la striction.

La déformation augmente ensuite à effort relativement constant et correspond à la propagation de la striction dans tout le matériau.

Enfin, la déformation devient macroscopiquement homogène, le matériau s'écrouît avec une pente plus élevée jusqu'à rupture de l'éprouvette.

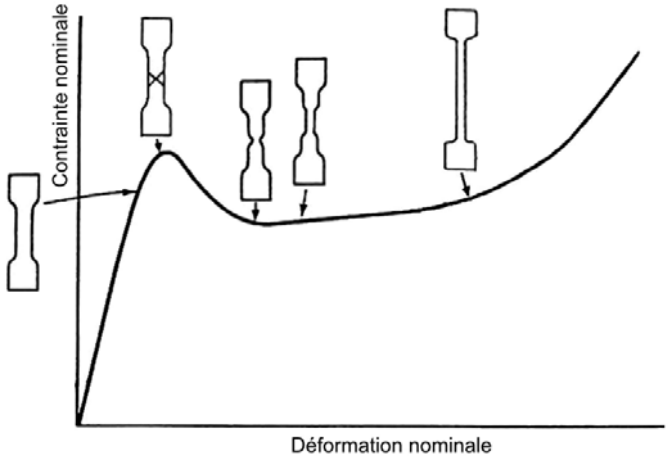


Figure 1.4. Schéma général de la courbe contrainte nominale - déformation nominale lors d'un essai de traction pour un polymère amorphe tel que le polycarbonate [CRI 97]

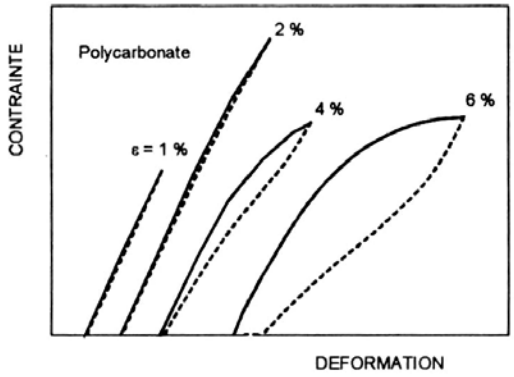


Figure 1.5. Courbes contrainte - déformation du PC à la température ambiante [BRO 86]

Ce phénomène de striction pose donc un problème pour la détermination de la courbe contrainte vraie - déformation vraie. En effet, Boyce et Arruda [BOY 90] ont montré qu'il était difficile de comparer des essais de compression et de traction uniaxiales sous mêmes conditions expérimentales car lors de l'essai de traction, la vitesse de déformation ne reste pas constante au moment de l'apparition de la striction.

Dans le but d'obtenir les courbes contrainte vraie - déformation vraie, l'équipe de G'Sell [GSE 92] a développé un nouveau concept d'essais mécaniques à pilotage vidéométrique qui permet la mesure de la déformation vraie et de la contrainte vraie dans la zone mésoscopique de référence. Les courbes de la figure 1.6 montrent par cette méthode la réponse en traction de différents polymères amorphes et semi-cristallins à température ambiante.

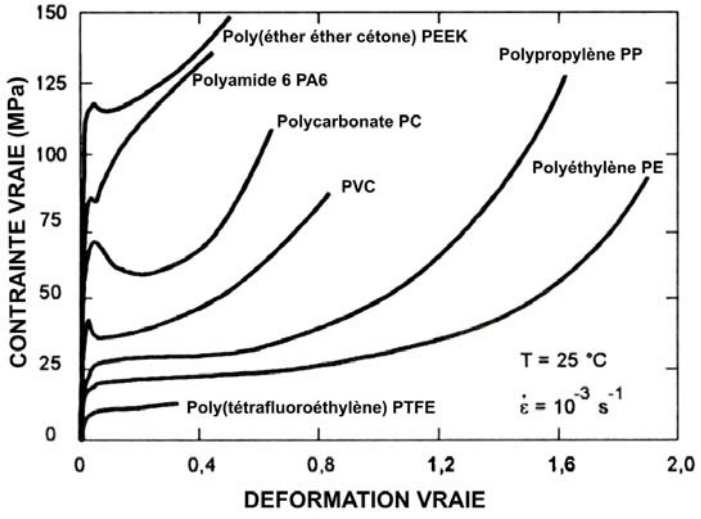


Figure 1.6. Courbes contrainte vraie - déformation vraie de divers polymères obtenues à 25°C et à 10^{-3} s^{-1} en traction par la méthode vidéométrique [GSE 92]

L'allure est assez semblable pour tous ces polymères, deux phases distinctes sont observées : une première phase viscoélastique de module élevé suivie d'une phase plastique. La phase intermédiaire qu'ils nomment phase de plastification n'a pas la même allure suivant le polymère étudié (figure 1.6). Pour les polymères amorphes (PEEK, PA6, PC, PVC), on observe une chute brutale de la contrainte lors de cette phase transitoire alors que pour les polymères semi cristallins (PE, PP, PTFE), la limite élastique se présente par un simple changement de pente. Dans le premier cas, on parle de "crochet de traction" et dans le second de "genou". Plus généralement, tous les polymères ne présentent pas de limite élastique σ_y comme c'est le cas des polymères fragiles qui cassent avant de plastifier ou encore les élastomères qui ont un comportement hyperélastique.

1.3.1.2. Essai de cisaillement

En cisaillement simple, il y a également possibilité d'instabilité et donc nécessité de faire une mesure locale de la déformation. G'Sell a donc utilisé un dispositif permettant d'enregistrer le déplacement d'une marque initialement linéaire. La déformation locale est ainsi connue à chaque instant de l'essai. La figure 1.7 présente donc l'allure typique de la courbe contrainte vraie - déformation vraie obtenue en cisaillement simple pour les polymères amorphes. Cet exemple se rapporte au cas du PC. Quatre phases sont identifiées sur cette courbe [PER 92] ; une première phase viscoélastique, une seconde phase correspondant au maximum de la contrainte coïncidant avec la bande de cisaillement, une troisième phase débutant au minimum de contrainte et dont le taux de consolidation est faible, enfin une dernière phase où la déformation est macroscopiquement homogène et l'écrouissage à taux plus élevé.

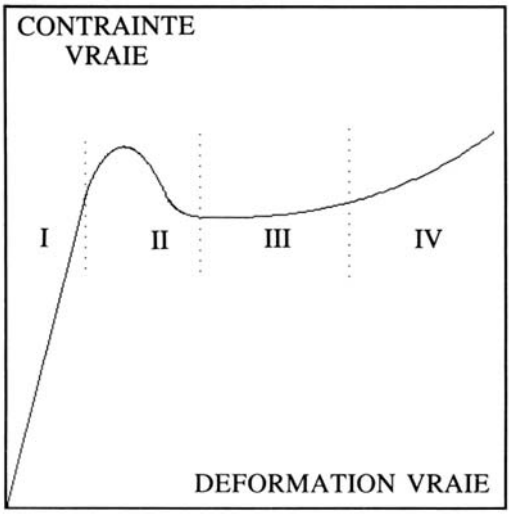


Figure 1.7. Représentation de la courbe contrainte vraie - déformation vraie en cisaillement observée dans le cas des polymères amorphes [PER 92]

1.3.1.3. Essai de compression

L'essai de compression permet le tracé immédiat de cette courbe contrainte vraie - déformation vraie et a largement été utilisé dans la littérature pour l'étude de la plasticité des polymères, notamment aux basses températures ([PER 92], [BOY 90], [BOY 94]). En effet, aucun phénomène d'instabilité avec striction n'est observé pour ce type d'essai. La figure 1.8 illustre la compression du PC à température ambiante et à une vitesse de déformation de $10^{-3}\ s^{-1}$ effectuée par nos soins. Cet essai sera commenté ultérieurement.

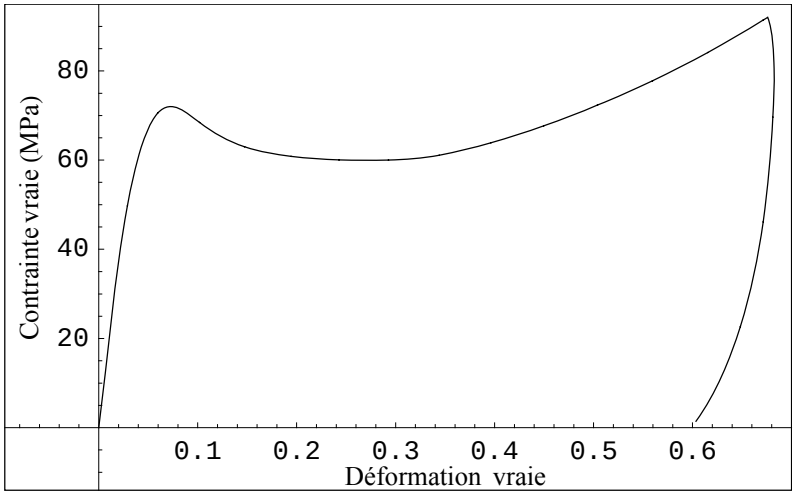


Figure 1.8. Essai de compression uniaxiale sur du PC à température ambiante et à 0.001 s^{-1}

Comme on peut le constater, la courbe contrainte vraie - déformation vraie obtenue en compression uniaxiale présente les mêmes caractéristiques que celles d'un essai de traction ou de cisaillement.

1.3.2. Les paramètres influençant la déformation

La réponse en déformation d'un polymère amorphe dépend fortement des conditions de sollicitations mais également de l'environnement et de son histoire thermomécanique.

La température est un paramètre très important conditionnant la réponse des polymères amorphes. La figure 1.9 illustre cette influence sur la réponse du PC. La réponse élastique varie en fonction de la température. En effet, à l'état vitreux (lorsque $T < T_g$), le module d'Young est de l'ordre de 10^3 MPa et varie peu. A partir de 150°C (c'est-à-dire au-dessus de T_g), ce module chute fortement jusqu'à quelques MPa. La plasticité dépend aussi de cette température. La valeur de la limite élastique σ_y ainsi que la déformation associée ε_y diminuent lorsque la température augmente. Sur la figure 1.9, la contrainte d'écoulement chute de 50 MPa lorsque la température augmente de 25°C à 135°C. L'adoucissement qui suit cette première plastification est également perturbé par la température puisqu'il disparaît après passage par la température de transition vitreuse. Le durcissement du matériau diminue également lorsque la température augmente.

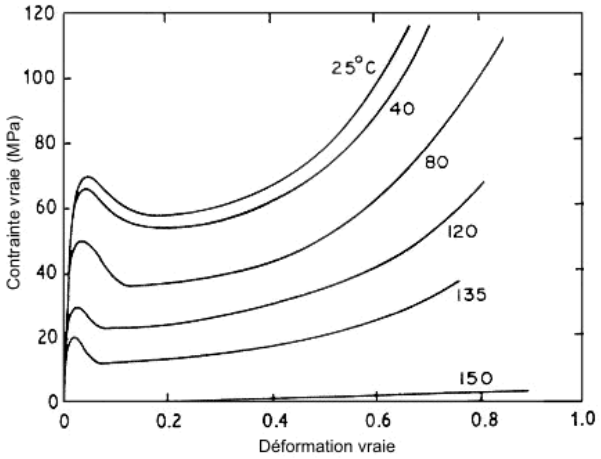


Figure 1.9. Traction du PC à $10^{-4}\ s^{-1}$ et à différentes températures [GSE 92]

La vitesse de déformation est un paramètre qui joue également un rôle prépondérant dans la déformation des polymères. La figure 1.10 présente la déformation en traction du PC à température ambiante et à différentes vitesses de déformation. On peut constater que la réponse élastique ainsi que l'écrouissage ne dépendent pas de la vitesse de déformation. Seule la contrainte d'écoulement subit des variations : σ_y augmente à mesure que la vitesse de déformation croît. La déformation ε_y associée à cet écoulement plastique subit également une influence de la vitesse de déformation. Sur la figure 1.10, elle varie de 0.04 à 0.06 lorsque l'on passe de 5.10^{-5} à $10^{-3}\ s^{-1}$.

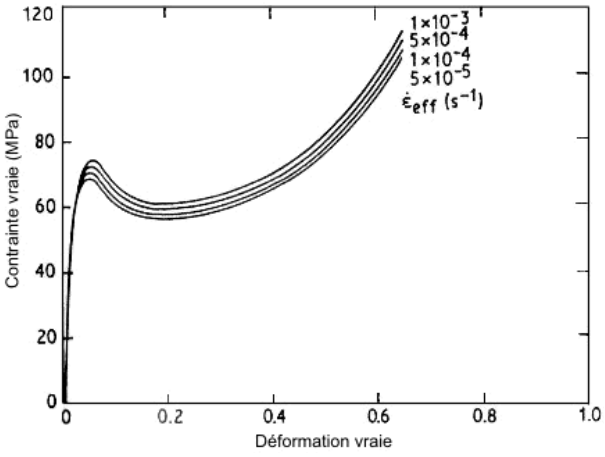


Figure 1.10. Traction du PC à différentes vitesses de déformation et à température ambiante [GSE 92]

Dans certains cas, il est possible d'observer une influence de la vitesse de déformation et de la température sur le durcissement du matériau, son amplitude diminue due à l'auto-échauffement du matériau. Les essais effectués par Arruda et al. [ARR 95] (figure 1.11) indiquent qu'à des vitesses plus importantes ($0.1\ s^{-1}$), l'adoucissement du PMMA est très important. Ils ont montré que ce fort adoucissement est la conséquence d'un échauffement de la matière qui, pour des vitesses importantes, n'a

pas le temps d'être évacué et provoque une augmentation substantielle de la température de l'éprouvette (figure 1.11(b)).

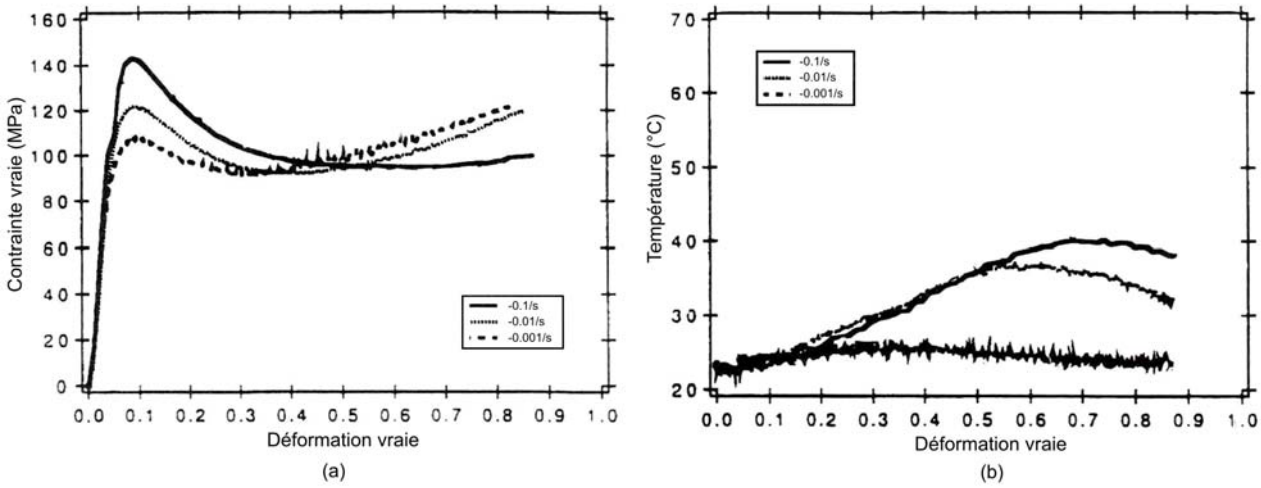


Figure 1.11. Essai de compression sur du PMMA à température ambiante initiale et à 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} s^{-1} [ARR 95] :
(a) évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, (b) évolution de la température du matériau en fonction de la déformation vraie

La pression hydrostatique est également un paramètre qui influence la limite élastique σ_y ainsi que sa déformation associée ε_y. Les essais sur du PC de Spitzig et al. [SPI 79] dont les courbes contrainte nominale - déformation nominale sont illustrées en figure 1.12 montrent l'influence de la pression hydrostatique en compression et traction uniaxiales. En traction, la pression hydrostatique augmente la limite élastique et sa valeur de déformation associée mais diminue l'amplitude de la chute de la contrainte nominale. En compression, l'allure de la courbe change avec également une augmentation de la limite élastique et une diminution, voire une disparition, de la décroissance de la contrainte nominale.

La déformation des polymères amorphes diffère aussi suivant le type de chargement que l'on effectue. Sur la figure 1.13 sont représentées les courbes contrainte vraie - déformation vraie d'essais de compressions uniaxiale et plane sur du PC à 0.01 s^{-1} et à température ambiante [ARR 93b]. En compression plane, la contrainte d'écoulement σ_y et le durcissement du matériau sont plus élevés qu'en compression uniaxiale.

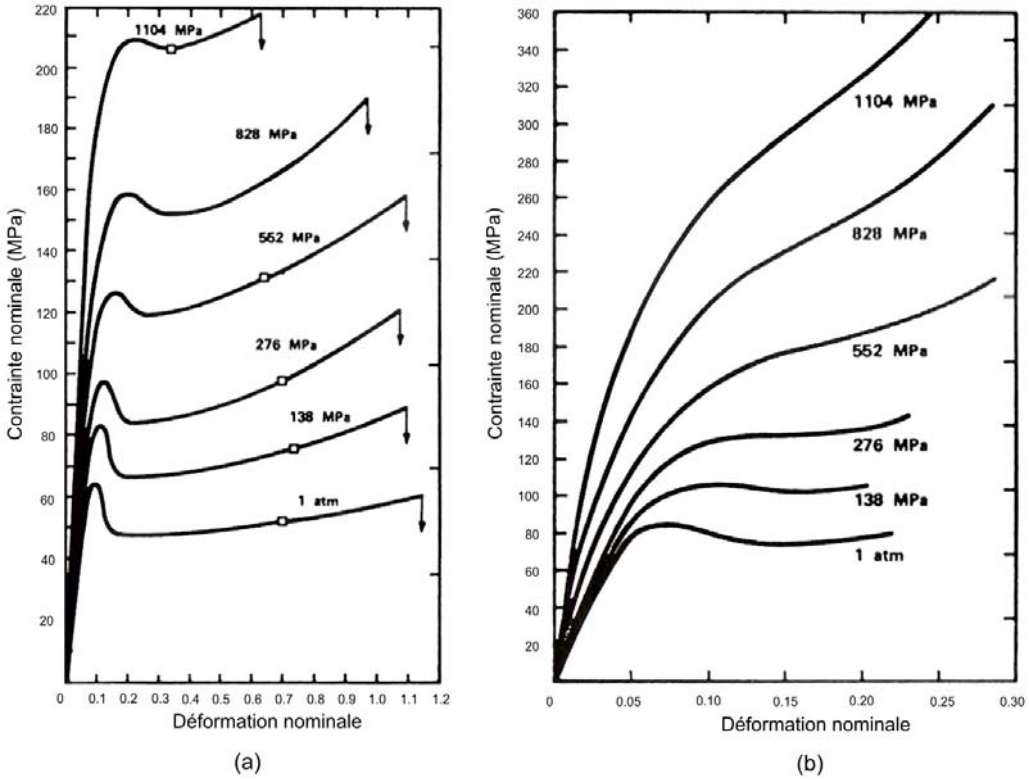


Figure 1.12. Courbes contraintes nominales - déformations nominales d'essais (a) de compression et (b) de traction uniaxiales sur du PC à 25°C et à vitesse de déformation nominale de $\pm 7.10^{-3}\ s^{-1}$, effet de la pression hydrostatique [SPI 79]

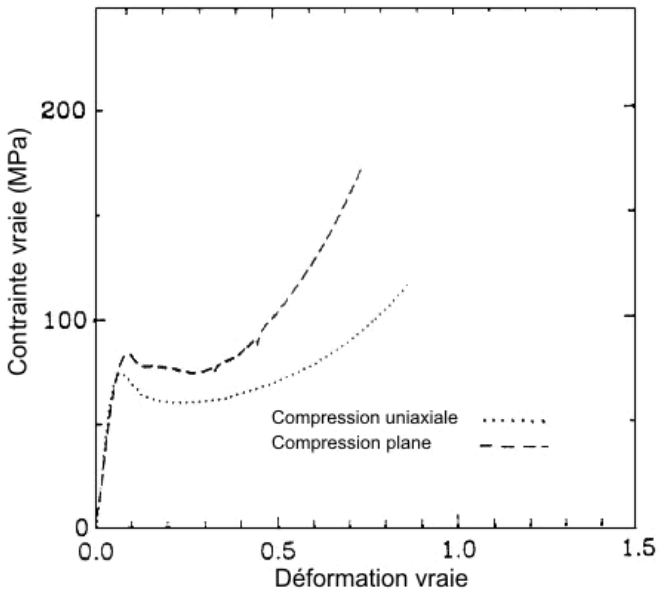


Figure 1.13. Essais de compression uniaxiale et de compression plane sur du PC à température ambiante et à $0.01\ s^{-1}$ (Arruda et Boyce [ARR 93b])

Lors d'essais de compression uniaxiale, traction uniaxiale et cisaillement simple sur du PMMA réticulé à l'état vitreux (figure 1.14) et à faible vitesse de déformation ($5.10^{-4}\ s^{-1}$), l'influence du chemin de déformation sur la contrainte d'écoulement et sur le durcissement est très nette. L'augmentation de la contrainte d'écoulement se fait dans le sens traction - cisaillement - compression alors que celle du durcissement se fait dans l'ordre compression - cisaillement - traction. Le chemin de déformation influence non seulement l'écoulement plastique mais également l'écrouissage du matériau.

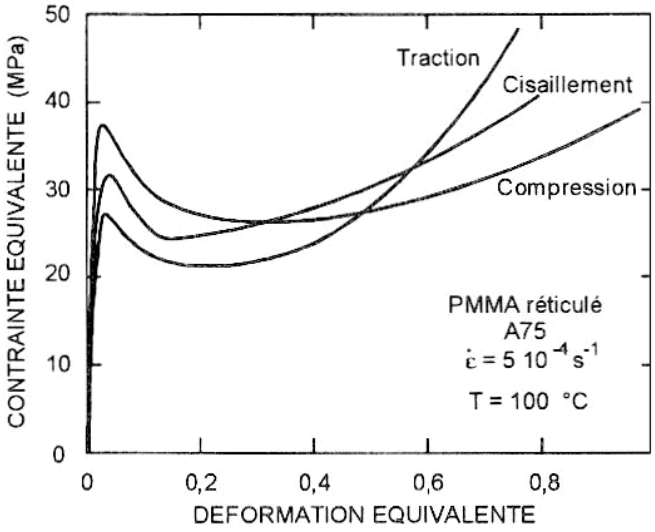


Figure 1.14. Comparaison des courbes de plasticité du PMMA réticulé à 100°C pour trois chemins de chargement [SOU 92]

Un phénomène qui a également été constaté est l'effet du traitement thermique sur la réponse en déformation des polymères amorphes. Plus généralement, on parle d'histoire thermomécanique du matériau. En effet, Hasan et Boyce [HAS 93] ont effectué des essais de compression uniaxiale sur du PS atactique (amorphe) à 23°C et à $10^{-3}\ s^{-1}$. Les deux éprouvettes sont chauffées au-dessus de T_g, la première est ensuite refroidie lentement et la seconde subit une trempe. Les résultats de ces essais sont représentés sur la figure 1.15. La contrainte d'écoulement et l'adoucissement dépendent de l'histoire du matériau : dans le cas du PS ayant subi une trempe, la contrainte d'écoulement et l'adoucissement sont plus faibles. Par contre, la réponse aux grandes déformations est ensuite identique dans les deux cas. Plus généralement, le matériau subit des vieillissements de différents types (physique, thermique, climatique) qui influent sur le comportement à long terme des polymères et notamment sur leurs propriétés mécaniques.

D'autre part, pour changer les propriétés mécaniques d'un matériau, il est également possible d'appliquer des chargements cycliques sur ce matériau. L'écoulement plastique en sera modifié, comme on peut le constater sur la figure 1.16. Le premier cycle est composé d'une déformation du PC en cisaillement jusqu'à de grandes déformations (chemin ABCD) puis le chargement est inversé pour faire disparaitre toute

déformation dans le matériau (chemin DEFG). L'allure du second chargement (chemin GHI sur la figure 1.16) est totalement différente : la contrainte d'écoulement a chuté de moitié et l'adoucissement a disparu.

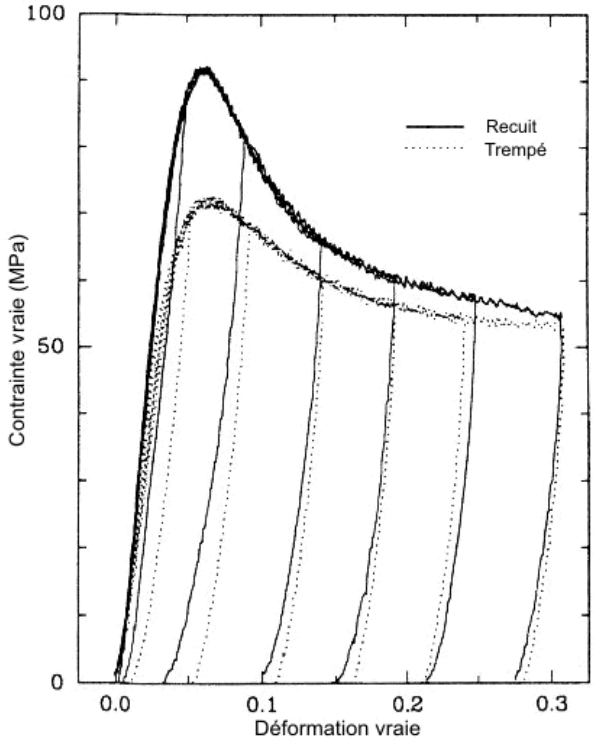


Figure 1.15. Compression uniaxiale du PS à 23°C et à $10^{-3}\ s^{-1}$ [HAS 93]

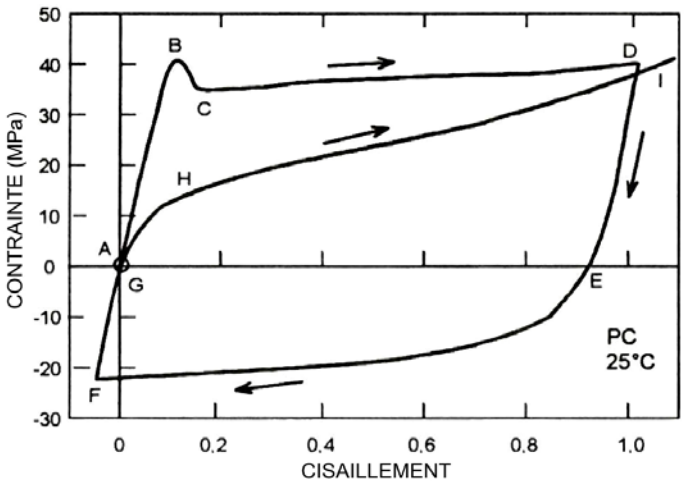


Figure 1.16. Déformation du PC en cisaillement à température ambiante : cycle de déformation suivi d'un second chargement [GSE 95]

1.3.3. Mécanismes physiques intervenant lors de la déformation

Pour comprendre la déformation des polymères, il est intéressant d'observer les mécanismes physiques à l'origine de celle-ci.

La figure 1.17 présente un essai typique de traction sur un polymère thermoplastique amorphe à température proche de sa température de transition vitreuse. La courbe est tracée en contrainte nominale - déformation nominale. Chaque étape de cette déformation peut être associée à un phénomène physique lié à la structure moléculaire du matériau. Rappelons que le polymère amorphe est constitué de longues chaînes moléculaires linéaires dont la disposition spatiale s'effectue de manière aléatoire.

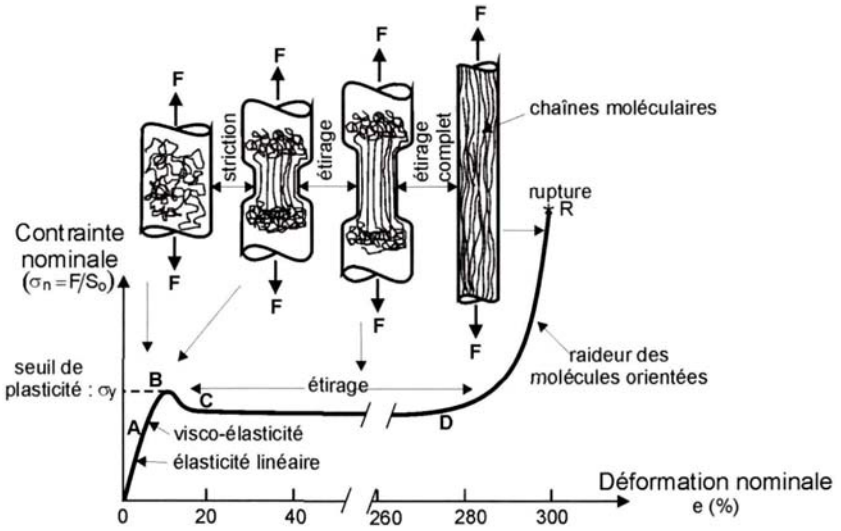


Figure 1.17. L'étirage d'un polymère thermoplastique amorphe [COM 05b]

Aux petites déformations, la réponse du matériau est linéaire (OA) puis viscoélastique (AB), l'arrangement spatial des chaînes reste aléatoire, aucune énergie suffisante n'est atteinte pour permettre le mouvement des chaînes. Au point B apparaît le seuil de plasticité, la déformation est localisée dans l'éprouvette et la striction survient. Dans cette zone où la déformation plastique est importante, les chaînes moléculaires tendent à se déplier. Dans la phase CD, les macromolécules se déplient, s'allongent et s'alignent comme l'indique la figure 1.17. La zone amincie par la formation de la striction est plus résistante car les chaînes sont orientées et sollicitées dans le sens des liaisons fortes. Par contre, la résistance des zones non déformées est plus faible car seules les liaisons faibles sont sollicitées, les chaînes sont donc également réorientées dans ces régions jusqu'à homogénéisation de la déformation sur tout l'échantillon. La dernière phase est le durcissement final du matériau et correspond à l'extension des chaînes. Les mouvements moléculaires sont bloqués, la courbe contrainte - déformation augmente brusquement jusqu'à rupture du matériau.

La déformation des polymères est donc liée à la réorientation des macromolécules. Cette réorientation moléculaire peut être observée par biréfringence basée sur la mesure d'indice de réfraction

dans la direction d'allongement et dans la direction transverse. Ceci permet de distinguer les zones de matière d'orientation moléculaire différente [PER 92]. La réorientation des chaînes dans la direction de sollicitation est la conséquence du réarrangement spatial des chaînes.

A l'échelle moléculaire, le réarrangement des macromolécules est obtenu par le mouvement des segments de chaînes. Celui-ci dépend des interactions intermoléculaires liées à l'énergie de cohésion des liaisons secondaires, de l'encombrement stérique des groupements latéraux et du nombre de liaisons simples capables de rotation. En effet, certaines liaisons comme les doubles liaisons n'admettent pas de rotation. Dans un premier temps, la contrainte appliquée ajoutée à l'agitation thermique des molécules va permettre le changement de conformation qui rend possible le dépliement des chaînes. Le passage d'une conformation à une autre est réversible. Ce processus devient irréversible lorsque l'énergie élastique stockée est dispersée et la déformation plastique apparaît.

L'interprétation de ces processus moléculaires va donner lieu à différents modèles moléculaires expliquant la déformation plastique des polymères amorphes.

1.4. Approches théoriques

Il a été constaté très tôt et cela par de nombreux auteurs ([HAW 68], [ARG 73], [GSE 81]) que la contrainte dans un polymère amorphe résulte de la combinaison de deux composantes : une contrainte activée thermiquement nécessaire au franchissement des barrières enthalpiques dues aux interactions de Van der Waals et une contrainte orientationnelle croissante à mesure que les chaînes s'orientent. Cette décomposition est présentée sur la figure 1.18.

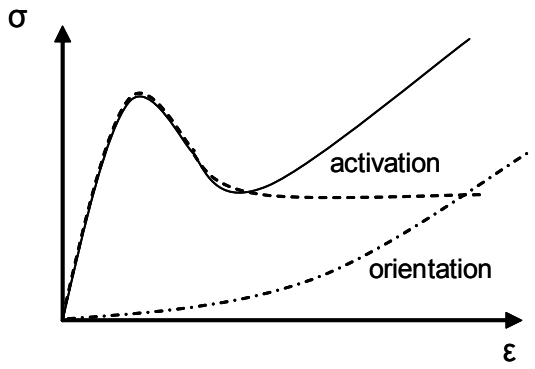


Figure 1.18. Décomposition de la contrainte en une contrainte d'activation et une contrainte due à l'orientation moléculaire [GSE 97]

Dans la suite, les modèles d'écoulement plastique sont relatés puis l'approche utilisée pour modéliser le durcissement entropique est évoquée.

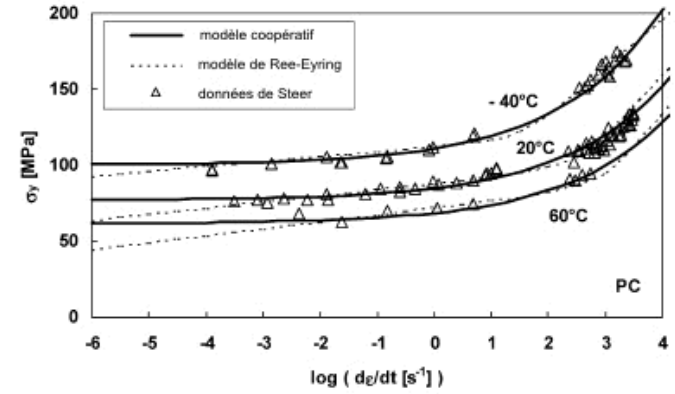
1.4.1. L'écoulement plastique

Deux grandes idées sont développées dans le but de modéliser cet écoulement plastique. La première est basée sur les écoulements visqueux que le matériau subit aux alentours de la température de transition vitreuse. La seconde idée donne lieu à des modèles moléculaires basés en général sur la notion de défaut telle qu'elle est définie dans la plasticité des métaux. L'écoulement plastique est suivi par un adoucissement du matériau. Voici le développement de quelques modèles de conceptions différentes.

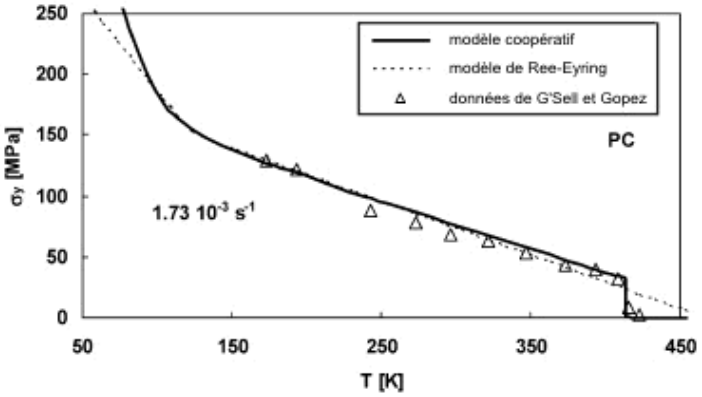
L'approche d'Eyring est phénoménologique et concerne l'écoulement des liquides. Dans son concept, le déclenchement de l'écoulement plastique est basé sur la combinaison de l'énergie thermique et de la contrainte appliquée τ. En effet, par activation thermique, les segments de chaînes peuvent passer d'une position à une autre. Sans contrainte appliquée, des déplacements peuvent avoir lieu sans production de déformation. Une contrainte τ produit un travail diminuant l'énergie d'activation à franchir, ce qui privilégie le déplacement des segments dans le sens de la sollicitation. Pour la contrainte d'écoulement τ_y, Eyring exprime la vitesse de déformation en cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_a + v_a \tau_y}{k\theta}\right) \quad \text{ou} \quad \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(\frac{-\Delta U^*(\tau_y)}{k\theta}\right) \tag{1.1}$$

θ et k sont la température et la constante de Boltzmann. v_a est appelé le volume d'activation apparent et correspond au volume contenant le plus petit nombre de molécules qu'il faut faire glisser pour obtenir un écoulement plastique macroscopique. $\dot{\gamma}_0$ est un facteur pré-exponentiel, ΔH_a est l'enthalpie d'activation à fournir. Donc $\Delta U^* = (\Delta H_a - v_a \tau_y)$ correspond à la barrière d'activation effective qui doit être dépassée par activation thermique pour que le mouvement moléculaire s'effectue dans le sens de la contrainte appliquée. Par cette équation, il est possible d'exprimer τ_y / θ en fonction du logarithme de la vitesse de déformation, cette représentation aboutit à des droites, conséquence d'une hypothèse d'un mécanisme unique. Cependant, il a été montré que cette évolution n'était pas forcément linéaire [BAU 73]. Des modèles tels que le modèle coopératif de Richeton et al. [RIC 05] basé sur plusieurs processus d'activation et sur le principe de superposition temps/température permettent de correctement décrire la dépendance non linéaire en température et en vitesse de déformation de la contrainte d'écoulement noté ici σ_y comme on peut la distinguer sur la figure 1.19 dans le cas du PC. Cette figure présente les résultats obtenus à partir du modèle de Ree-Eyring [REE 55] et du modèle coopératif de Richeton et al. [RIC 05]. Ces résultats sont comparés aux données expérimentales de Steer [RIE 90] et de G'Sell et Gopez [GSE 85]. Ce dernier modèle a l'avantage d'être plus proche des résultats expérimentaux, lorsque la température de transition vitreuse est dépassée, de par son extension mathématique au dessus de T_g.



(a)



(b)

Figure 1.19. Evolution du seuil de plasticité en fonction de :
(a) la vitesse de déformation à différentes températures : comparaison simulations numériques et expérimental [RIE 90]
(b) la température à différentes vitesses de déformation : comparaison simulations numériques et expérimental [GSE 85]

La théorie d'Eyring est à la base de beaucoup de modèles sur l'écoulement plastique. Par contre, ce modèle ne reproduit pas la chute de la contrainte accompagnant l'écoulement plastique.

Le modèle de Robertson [ROB 66] est le premier modèle moléculaire. Il propose quant à lui un mécanisme de déformation de type homogène mettant en jeu exclusivement des évènements intramoléculaires. Les segments de chaînes sont statistiquement distribués entre deux conformations, les états "cis" et "trans", respectivement de haute et basse énergie. Sous l'application d'une contrainte, la différence d'énergie entre les deux conformations diminue. La limite élastique est atteinte lorsque la population des liaisons "cis" est équivalente à celle obtenue pour une température $T_s > T_g$ où le matériau se trouverait à l'état fondu. L'équation de Williams Landel Ferry permet de définir la viscosité à une température θ donnée :

$$\eta(T_s,\theta)=\eta_g \exp\left(2.303\left[\frac{c_1^g c_2^g}{T_s-T_g+c_2^g}.\frac{T_s}{\theta}-c_1^g\right]\right) \quad (1.2)$$

avec η_g, la viscosité "universelle" à T_g , c_1^g et c_2^g deux paramètres de l'équation. La vitesse de déformation est alors donnée par :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta(T_s,\theta)} \tag{1.3}$$

où $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de déformation et σ la contrainte. Cette augmentation de population "cis" a été prouvée expérimentalement. Xu et al. [XU 89] mettent en évidence un accroissement de la proportion de conformations à haute énergie pour le PS lors du passage du seuil de plasticité. Ce modèle est intéressant pour des essais à températures proches de celle de la température de transition vitreuse puisque les forces de frottement intermoléculaires deviennent plus faibles qu'à basses températures où la cohésion du polymère est principalement due aux interactions intermoléculaires.

Le modèle d'Argon [ARG 73] est la première théorie basée sur la nécessité de vaincre les forces intermoléculaires pour aboutir à la déformation des polymères. Argon suppose que la déformation locale en cisaillement est obtenue par la formation de défauts intramoléculaires. Il considère le polymère comme un ensemble de chaînes moléculaires dont l'orientation des segments de chaînes est initialement isotrope et représente la chaîne moléculaire comme un cylindre matériel entouré d'une matrice élastique. Sous l'effet de la contrainte, ces défauts intramoléculaires sont identifiés comme la formation d'une paire de "disinclinaisons" ou encore une double distorsion de la chaîne moléculaire telle qu'on peut le voir sur la figure 1.20. La production de ces défauts n'est pas uniquement intramoléculaire mais également freinée par les molécules voisines. En effet, la résistance à l'apparition de cette double distorsion résulte en premier lieu des interactions élastiques entre les différentes molécules. Ceci engendre l'augmentation de l'énergie libre ΔF. Cependant, le réarrangement des segments de chaînes crée un incrément de déformation obtenu par l'application d'une contrainte externe conduisant à un certain travail ΔW.

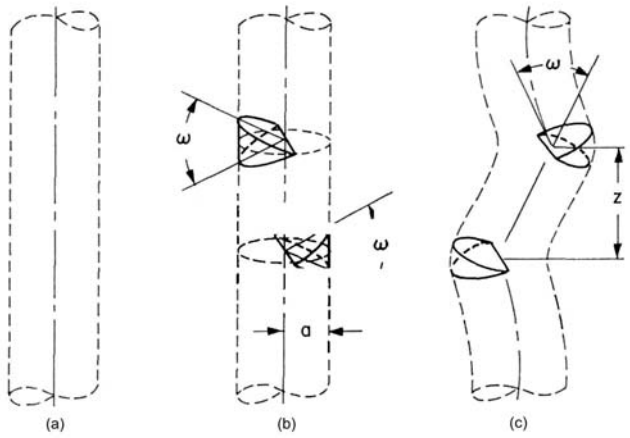


Figure 1.20. Modèle de disinclinaison d'Argon [ARG 73]

L'enthalpie libre ΔG est obtenue par le calcul de la réduction de l'énergie libre ΔF par le travail ΔW de la contrainte appliquée :

$$\Delta G = \Delta F - \Delta W \tag{1.4}$$

Cette déformation devient irréversible lorsque ce double défaut local apparaît pour chaque molécule voisine et permet la dispersion de l'énergie élastique emmagasinée localement pour le double décrochement initial. Argon calcule l'enthalpie libre thermiquement activée pour générer ce double décrochement à partir de l'énergie libre ΔF obtenue par la théorie de Li Gilman [LI 70].

$$\Delta G = \frac{3\,\pi\mu\,\omega^2\,a^3}{16\,(1-\nu)}\left[1-\left(\frac{\tau}{s_0}\right)^{5/6}\right] \tag{1.5}$$

a définit le rayon moyen d'une chaîne moléculaire, μ est le module de cisaillement, ν est le coefficient de Poisson et ω correspond à l'angle de rotation d'un segment de chaîne entre la configuration initiale et la configuration activée. A partir de cette expression de ΔG, il est possible de déterminer la vitesse de déformation plastique de la manière suivante :

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k\theta}\right) \tag{1.6}$$

Celle-ci lui permet ensuite d'en déduire la limite élastique en cisaillement :

$$\tau = s_0\left[1-\frac{\theta}{As_0}\ln\left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\dot{\gamma}^p}\right)\right]^{6/5} \tag{1.7}$$

$\dot{\gamma}^p$ correspond au taux de déformation en cisaillement produisant l'écoulement plastique obtenu à partir de l'enthalpie libre d'activation ΔG et $\dot{\gamma}_0$ est un paramètre ajustable représentant le terme pré-exponentiel de la vitesse de déformation en cisaillement. A et s_0 sont définis de la manière suivante :

$$s_0 = \frac{0.077\,\mu}{1-\nu} \tag{1.8}$$

$$A = \frac{39\,\pi\,\omega^2\,a^3}{16\,k} \tag{1.9}$$

s_0 exprime la limite élastique en cisaillement à 0°K. Ce modèle est très similaire à celui d'Eyring au niveau de la mise en équation mais les concepts sont différents puisque dans le cas d'Argon, ces équations s'appliquent à un processus particulier contrairement au modèle d'Eyring développé dans le cas général.

Argon [ARG 73] a montré expérimentalement que ce modèle permet de décrire correctement la déformation de polymères amorphes pour des températures sensiblement inférieures à la température de transition vitreuse T_g. Par contre, il présente quelques défaillances aux températures proches de T_g contrairement au modèle de Robertson [ROB 66].

A nouveau, les modèles de Robertson et d'Argon ne prédisent pas l'adoucissement du matériau après écoulement plastique.

Bowden et Raha [BOW 74] considèrent possible la notion de dislocation dans un polymère amorphe, hypothèse avancée auparavant par Gilman. Ils calculent l'énergie d'une boucle de dislocation en fonction d'un vecteur de Bürgers $\boldsymbol{b}$ correspondant au déplacement de la zone cisaillée qui constitue le défaut pour une contrainte appliquée τ. Cette énergie ΔU devient maximale pour une certaine valeur r_c.

$$\Delta U = \frac{\mu b^2 r_c}{4}\left[\ln\left(\frac{2 r_c}{r_0}\right) - 1\right] \tag{1.10}$$

avec μ le module de cisaillement et r_0 le rayon du coeur de la dislocation que Bowden et Raha définissent comme égal à l'amplitude de $\boldsymbol{b}$. La limite élastique est atteinte lorsque la barrière d'énergie définie pour r_c est équivalente à l'énergie thermique disponible. La vitesse de déformation est obtenue en remplaçant dans (1.1) ΔU^* par l'énergie de dislocation définie dans l'équation (1.10). Le modèle rend compte du comportement de quelques polymères tels que le PMMA.

G'Sell et Jonas [GSE 81] s'intéressent à la modélisation du comportement des polymères et cherchent le lien entre dislocations et adoucissement du matériau. Dans leur modèle, ils considèrent la création et le mouvement de dislocations. Le déclenchement de la plasticité est dû à l'augmentation brutale de la densité de dislocations.

La contrainte est la somme de deux termes :

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^* + \boldsymbol{\sigma_i} \tag{1.11}$$

$\boldsymbol{\sigma}^*$ représente la contrainte effective ou d'activation et dépend essentiellement de la vitesse de déformation et de la température, $\boldsymbol{\sigma}_i$ est la contrainte interne qui caractérise l'influence de la déformation plastique accumulée localement. La déformation est décomposée de la manière suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{el}} + \varepsilon_{\text{visc}} + \varepsilon_{\text{pl}} \tag{1.12}$$

La déformation élastique ε_{el} est recouvrable et caractérisée par le module d'Young du polymère étudié. La composante visqueuse $\varepsilon_{\text{visc}}$ est également recouvrable après un certain temps, fonction de la viscosité du matériau. Aux températures inférieures à T_g, cette composante est petite et prend la forme :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{visc}} = \frac{\left(\frac{\sigma}{E_v} - \varepsilon_{\text{visc}}\right)}{\tau_R} \tag{1.13}$$

Cette équation est obtenue à partir d'un modèle de Kelvin - Voigt, où τ_R est le temps moyen de relaxation et E_v le module de relaxation. La déformation plastique ε_{pl} est supposée suivre la relation d'Orowan :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{pl}} = \rho_d\,(\sigma^*, \varepsilon)\, v_d\,(\sigma^*)\, b \tag{1.14}$$

ρ_d est la densité de dislocations, v_d est la vitesse de dislocations et b est l'amplitude du vecteur de Bürgers. La vitesse de dislocations est une fonction exponentielle de la contrainte. Dans le régime transitoire (apparition du pic de contrainte et adoucissement), la densité de dislocations augmente linéairement avec la déformation jusqu'à une valeur de déformation ε_c correspondant à la fin du régime transitoire. Dans leur modèle, les auteurs montrent que les phénomènes transitoires tels que le pic de contrainte et l'adoucissement ne peuvent être reproduits qu'en prenant en compte l'évolution de la microstructure du matériau. Cette évolution microstructurale est décrite ici par l'évolution de la densité de dislocations atteignant une certaine valeur constante à la fin de l'adoucissement. Ce modèle permet de reproduire correctement le comportement des polymères étudiés et particulièrement l'adoucissement de ces matériaux.

L'approche de Perez [PER 92] est également basée sur l'existence de défaut. Ce défaut appelé "défaut quasi ponctuel" (DQP) est défini par un site formé d'une unité structurale et de ses premières voisines dont le niveau d'enthalpie libre est supérieur à la valeur moyenne de l'ensemble des unités structurales. L'application d'une contrainte entraîne des mouvements moléculaires qui vont d'abord avoir lieu dans les DQP. Le mouvement de base est associé à la relaxation β et les mouvements hiérarchiquement corrélés obtenus correspondent à la relaxation principale α. Les sites de plus grand désordre, les DQP, font apparaître des configurations à déformation locale appelées "micro-domaines cisaillés" (MDC) (figure 1.21a). Les MDC vont s'étendre (figure 1.21b) mais la déformation qui en résulte est réversible (anélastique) car les boucles de dislocations entourant les MDC possèdent une énergie élastique stockée permettant la constriction de ces MDC. Lorsque l'expansion des MDC formés est telle que leurs limites se rejoignent (figure 1.21c), la déformation résultante est irréversible.

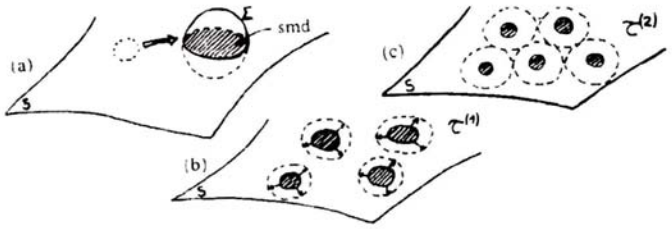


Figure 1.21. Représentation de la germination (a), de l'expansion (b) et de la coalescence (c) des mdc [PER 95]

Le temps caractéristique du mouvement corrélé est donné par la relation suivante :

$$t_\alpha = \left(\frac{t_\beta(\sigma)}{t_0^{1-x}} \right)^{1/x} \tag{1.15}$$

$t_\beta(\sigma)$ correspond au temps caractéristique du mouvement préliminaire, t_0 un temps caractéristique à définir et x est le paramètre de corrélation qui rend compte de l'ordre du matériau. La cinétique des déformations anélastique et viscoplastique est établie en tenant compte des expressions de t_β et t_α et notamment de leur

corrélation avec l'état de contrainte appliqué. L'approche de Perez [PER 92] permet la reproduction d'un bon nombre d'essais différents tels que le fluage, la compression ou la traction.

Dans leur approche, Hasan et Boyce [HAS 95] considèrent également que tout arrangement spatial est thermiquement activé. Ils supposent que certains sites sont de faible énergie d'activation ou de volume libre important. Ces sites ont donc une probabilité plus importante de générer localement des sites de transformation. Le taux de déformation plastique est calculé de la manière suivante :

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0 \int_0^{\infty} g\,(\Delta H_a)\left[\exp\left(\frac{-\Delta U_f^*}{k\,\theta}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta U_b^* + S}{k\,\theta}\right)\right] d\Delta H_a \tag{1.16}$$

$g(\Delta H_a)$ est la distribution d'énergies d'activation, reflétant les irrégularités de la microstructure du matériau. $\Delta U_f^* = (\Delta H_a - v_a\,\tau_y)$ correspond à la barrière d'activation telle qu'elle a été définie dans le modèle d'Eyring. $\Delta U_b^* = (\Delta H_a + v_a\,\tau_y)$ est la barrière d'activation à franchir pour revenir à l'état avant contrainte. Cette barrière est réduite par un terme S_{el} correspondant à l'énergie locale de déformation élastique produite lors d'une transformation de site. Cette énergie est donc stockée dans le matériau et c'est elle qui permet la recouvrance de la déformation. L'évolution de la microstructure est définie par $g(\Delta H_a)$ et S_{el}. Pendant la phase initiale de déformation (avant le pic de contrainte), la portion de basse énergie d'activation ΔH_a devient importante entraînant l'augmentation de l'énergie de déformation élastique stockée S_{el}. L'écoulement plastique macroscopique apparaît lorsque S_{el} atteint une valeur critique. Ceci provoque une nouvelle distribution de $g(\Delta H_a)$ et une diminution de S_{el}. La figure 1.22 montre que ce modèle décrit correctement l'adoucissement du matériau mais également la recouvrance anélastique observée lors de la décharge pour des déformations cependant inférieures à 35%.

Zaïri et al. [ZAI 05] ont proposé une approche phénoménologique de la représentation du comportement des polymères amorphes. La vitesse de déformation est décomposée de manière additive en trois parties :

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D}^{\boldsymbol{e}} + \boldsymbol{D}^{\boldsymbol{ve}} + \boldsymbol{D}^{\boldsymbol{vp}} \tag{1.17}$$

Les parties vicoélastique et viscoplastique sont modélisées à partir d'une version modifiée du modèle de Bodner et Partom [BOD 75], modèle développé initialement pour l'étude de la viscoplasticité des métaux. Dans ce modèle, trois variables internes sont introduites dans le but de décrire la non linéarité avant le pic de contrainte, l'adoucissement et le durcissement du matériau. Cette approche sait rendre compte de l'influence de la vitesse de déformation sur la déformation des polymères amorphes comme le montre la figure 1.23 pour un essai de traction sur du PC à différentes vitesses de déformation.

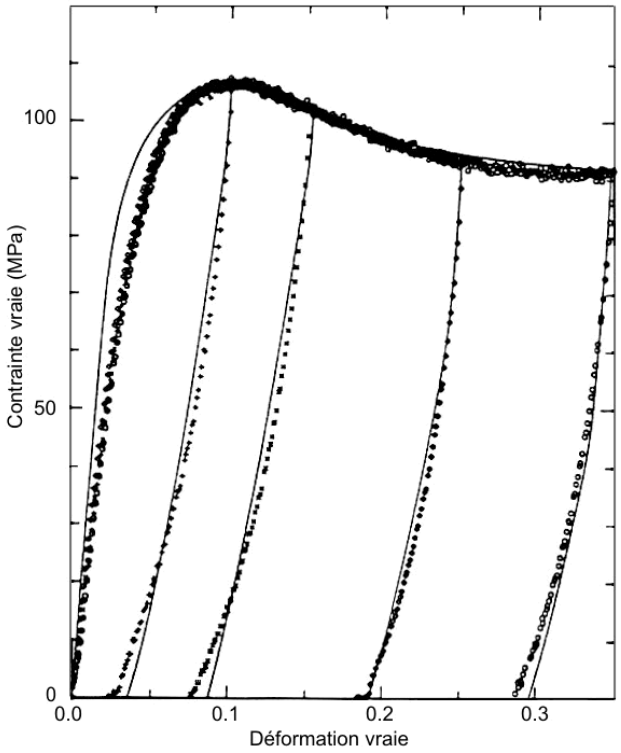


Figure 1.22. Essai de compression uniaxiale sur du PMMA à $10^{-3}\ s^{-1}$ et à température ambiante : comparaison résultats expérimentaux - simulation numérique [HAS 95]

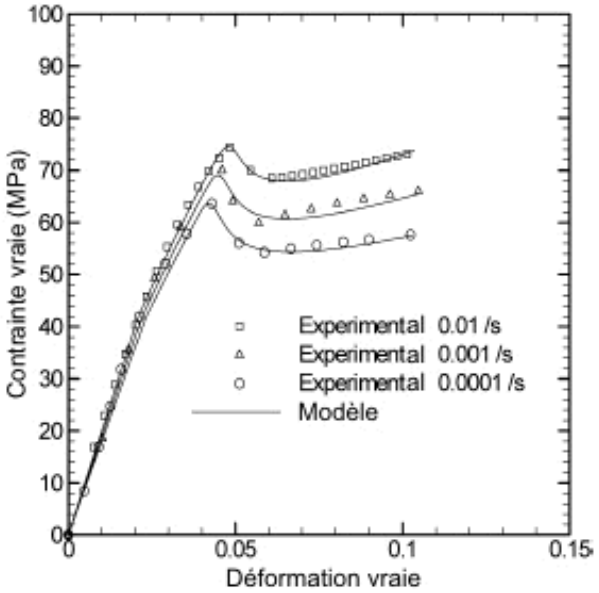


Figure 1.23. Essai de traction sur du PC à température ambiante et à différentes vitesses de déformation : comparaison résultats expérimentaux - simulation numérique [ZAI 05]

Ces courbes montrent une bonne correspondance entre les résultats expérimentaux et la simulation numérique pour des déformations inférieures à 10%.

Les travaux d'Anand et Ames [ANA 06] réclament une loi plus précise pour les petites déformations (⩽30%) dans le but très particulier de prédire les réponses de tests de micro indentations. Anand et Ames développent une loi élasto-visco-plastique basée sur le modèle rhéologique de Kelvin-Voigt de viscoélasticité linéaire classique. L'élément viscoélastique du modèle de Kelvin-Voigt est composé d'un ressort et d'un amortisseur en parallèle et le modèle généralisé comprend une série d' éléments viscoélastiques. Le modèle d'Anand et Ames met en parallèle le modèle généralisé de Kelvin-Voigt non linéaire avec un ressort non linéaire de Langevin représentant la résistance entropique due à l'alignement des chaînes (figure 1.24).

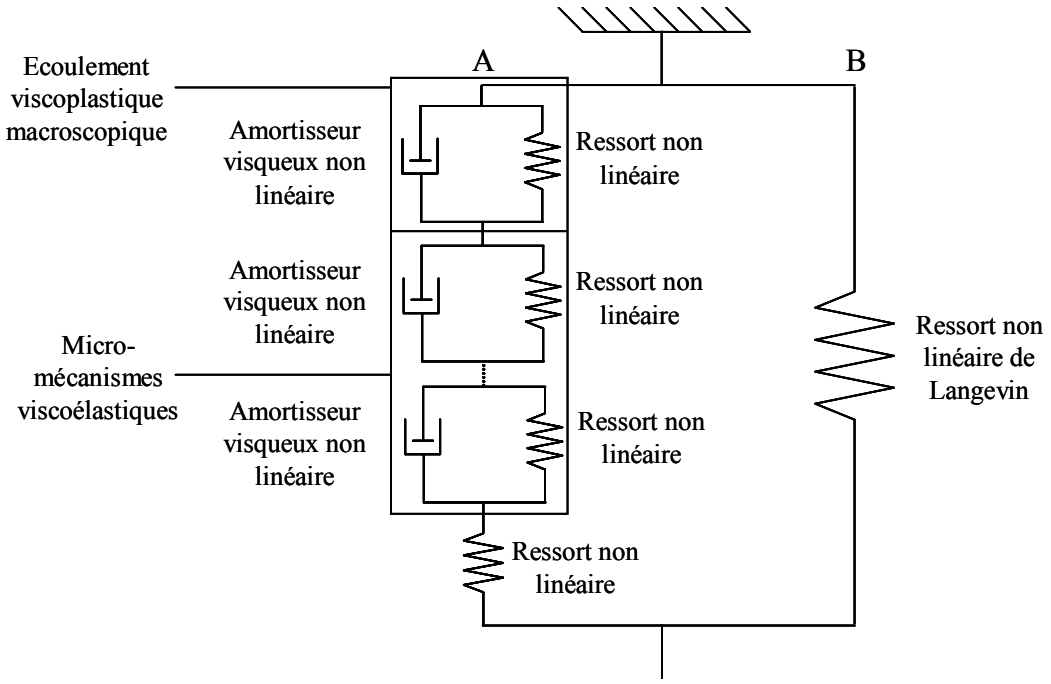


Figure 1.24. Schéma rhéologique d'Anand et Ames [ANA 06]

Dans la branche **A**, les $N+1$ éléments de Kelvin-Voigt représentent les micro-mécanismes inélastiques. Le premier élément va définir la réponse dominante de l'écoulement macroscopique et les N suivants vont permettre de représenter plus finement la réponse viscoélastique non linéaire. Ils introduisent $2(N+1)$ variables internes $s(\alpha)$ et $A(\alpha)$, $(\alpha = 0, \ldots, N)$ représentant les aspects de la résistance moléculaire à l'écoulement plastique liées aux $(N+1)$ micro-mécanismes inélastiques ainsi qu'une variable φ représentant le volume libre. Ces variables servent à caractériser l'état interne du matériau et son évolution lors de la déformation plastique. Leur développement est donc très différent des modèles précédemment présentés, il permet de bien décrire les tests de fluage quand les déformations restent faibles (⩽30%). Mais cette loi demande la caractérisation d'un bon nombre de paramètres et a été développée pour la température ambiante et pour une faible gamme de vitesses de déformations.

1.4.2. Le durcissement entropique aux grandes déformations

Aux grandes déformations, le comportement des polymères est caractérisé par un domaine de consolidation dans la courbe contrainte - déformation (figure 1.4) dont la pente augmente progressivement. Cette phase de durcissement est liée à l'étirement des chaînes qui crée une contrainte interne nommée "back stress", $\boldsymbol{B}$, s'opposant à la déformation, appelée également contrainte de résistance.

Nous avons déjà mentionné dans le paragraphe 1.3 que l'augmentation de la température fait diminuer le taux d'écrouissage (figure 1.9). De plus selon cette même figure, aucune discontinuité de la courbe contrainte vraie - déformation vraie n'est observée aux grandes déformations après passage par la température de transition vitreuse T_g. Par conséquent, le durcissement des polymères amorphes à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique semble être contrôlé par des mécanismes qualitativement similaires [GSE 97] bien que ce durcissement soit bien plus marqué à l'état vitreux. Ces observations laissent penser que le durcissement plastique à l'état vitreux est lié à l'orientation des macromolécules. Haward et Thackray [HAW 68] sont les premiers à estimer la contrainte interne $\boldsymbol{B}$ par des modèles développés pour décrire l'élasticité caoutchoutique [TRE 75].

La réorientation des macromolécules est associée à une diminution de l'entropie S. Sous l'action d'une force, le matériau est soumis au travail élémentaire dW, calculé à partir de la variation d'entropie par application du deuxième principe de la thermodynamique :

$$dW = dU - \theta\, dS = -\theta\, dS \tag{1.18}$$

L'énergie interne U reste constante d'où $dU = 0$. Sous l'action d'une force d'étirage f, le matériau s'allonge d'une longueur dr à volume constant ($dV = 0$)

$$dW = p\, dV + f\, dr = f_t\, dr = -\theta\, dS \tag{1.19}$$

Dans un premier temps, la force d'étirage f_t (ou l'entropie S_{ch}) d'une chaîne isolée est calculée en fonction de la déformation pour être ensuite généralisée au cas d'un réseau de macromolécules.

Entropie de configuration d'une seule chaîne

La chaîne est considérée comme une succession de liaisons covalentes dont la distance bout-à-bout est OQ (figure 1.25) dans la configuration non déformée. La longueur OQ est statistiquement connue comme égale à $a_s\sqrt{N}$ où a_s est la longueur d'un segment et N est le nombre de segments de la chaîne. Lorsque la chaîne est étirée, cette longueur est OQ'.

On suppose que la chaîne a une extrémité à l'origine 0 et que l'autre extrémité se trouve dans un volume dv situé au point Q' (figure 1.25). La probabilité de trouver l'extrémité de la chaîne dans un élément de volume dv est obtenue par la quantité $P(x, y, z)\, dv$ [COM 05a]. Celle-ci peut être calculée à partir d'une approche statistique gaussienne ou non. D'après les travaux de Treloar en traction [TRE 75], l'approximation gaussienne est exacte pour des taux d'allongement pas trop élevés ($\lambda < 1.5$). Passée cette

valeur, les courbes expérimentales et numériques divergent. En effet, la théorie gaussienne ne s'applique que lorsque la longueur dépliée Na_s de la chaîne est très grande par rapport à la distance r du vecteur $\boldsymbol{OQ'}$. Lorsque la chaîne s'allonge suffisamment, cette approche n'est donc plus satisfaisante, une approche non gaussienne telle qu'elle a été définie par Kuhn et Grün doit être adoptée.

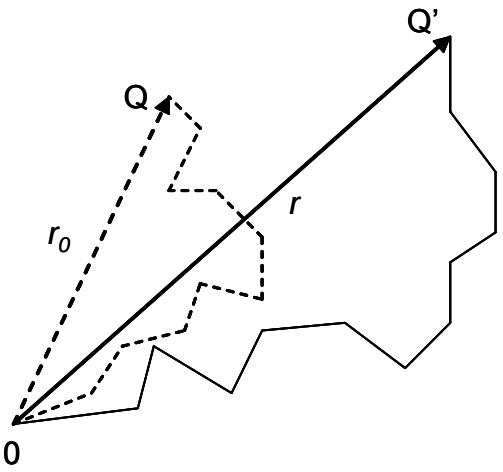


Figure 1.25. Etirage d'une chaîne unique à articulations libres

D'autre part, l'entropie est donnée par la relation suivante :

$$S_{\text{ch}} = k \ln (P(x, y, z))\, dv \tag{1.20}$$

Dans le cas de la théorie gaussienne, la force f_t nécessaire au déploiement de la chaîne est obtenue à partir des équations (1.19) et (1.20) :

$$f_t = \frac{3\, k\, \theta}{Na^2}\, r \tag{1.21}$$

A partir d'une approche non gaussienne telle que la statistique de Langevin, la force f_t obéit à une expression plus complexe :

$$f_t = \frac{k\, \theta}{a}\, \beta \tag{1.22}$$

$\beta = \mathcal{L}^{-1}(\frac{r}{N\, a})$ est l'inverse de la fonction de Langevin $\mathcal{L}(\beta) = \coth(\beta) - 1/\beta$ [BOY 00]. Elle tend vers l'infini quand r/Na tend vers l'unité. La fonction inverse de Langevin peut être exprimée par son développement en série ou encore par l'approximation de Padé $\mathcal{L}^{-1}(x) = x(3 - x^2)/(1 - x^2)$.

Déformation d'un réseau macromoléculaire

L'énergie de déformation que l'on obtient à partir de ces expressions de f_t ou S_{ch} est valable pour une seule chaîne. Sous l'action des contraintes appliquées, on suppose qu'un cube de côté unitaire se déforme en un parallélépipède rectangle de côtés λ_1, λ_2 et λ_3. Différents modèles de réseau de chaînes ont été développés tels que le modèle à 3 chaînes de Wang et Guth [WAN 52], le modèle à 8 chaînes d'Arruda

et Boyce [ARR 93a], ou encore le modèle à réseau aléatoire de Van der Giessen et Wu [VAN 92]. La représentation de ces réseaux de chaînes est donnée en figure 1.26.

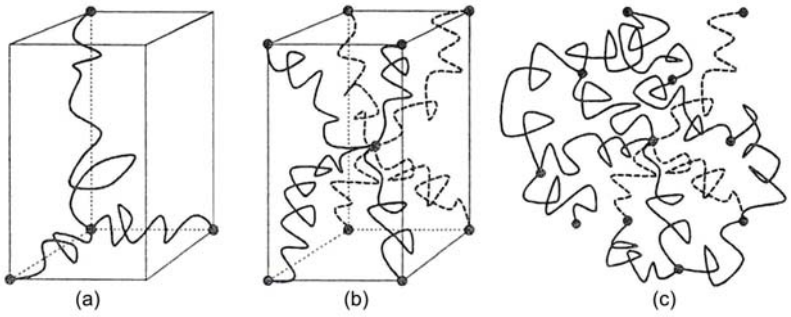


Figure 1.26. Réseaux de chaînes :
a) réseau à "3 chaînes", b) réseau à "8 chaînes", c) réseau aléatoire

L'approche de Wang et Guth [WAN 52] considère une cellule unitaire constituée de 3 chaînes orientées selon les trois directions du référentiel cartésien x_1, x_2, x_3. Ces chaînes sont reliées entre elles et à leurs voisines par des jonctions permanentes (figure 1.26a). La déformation de ces jonctions est supposée homothétique au champ de déformation macroscopique. Dans le cas du modèle d'Arruda et Boyce [ARR 93a], 8 chaînes sont reliées entre elles au centre de la cellule unitaire (figure 1.26b). C'est cette jonction centrale qui se déplace de manière affine, pouvant s'ajuster librement pour permettre une entropie maximale. Van der Giessen et Wu [VAN 92] propose une approche plus générale en modélisant le réseau de chaînes par un modèle à chaînes aléatoires correspondant à un réseau idéal où les jonctions sont distribuées au hasard dans l'espace et se déplacent de manière affine par rapport à la déformation macroscopique. L'énergie de déformation obtenue à partir du calcul de l'entropie d'un réseau de chaînes diffère suivant le choix du réseau.

Calcul de la contrainte

Le calcul de la contrainte est rendu possible à partir des expressions de l'énergie de déformation obtenue.

Bien qu'elle ne s'applique qu'aux cas de petites déformations, l'approche gaussienne permet d'obtenir une écriture simple de la contrainte vraie en fonction de la déformation ε par exemple en traction ou compression uniaxiale (Treloar [TRE 75]) :

$$\sigma = nk\theta\,(\lambda^2 - \lambda^{-1}) = nk\theta\,(\exp(2\,\varepsilon) - \exp(\varepsilon)) \qquad (1.23)$$

n est la densité de chaînes par unité de volume. Lors d'un essai de traction à 105°C sur du PMMA réticulé à $5.10^{-4}\ s^{-1}$, Souahi et al. [SOU 92] ont montré les limites du modèle gaussien. Sur la figure 1.27, le tracé expérimental de la composante d'orientation de la contrainte vraie en fonction de

$(\exp(2\,\varepsilon) - \exp(\varepsilon))$ diverge de celui simulé par la méthode gaussienne à 3 chaînes à partir de $(\exp(2\,\varepsilon) - \exp(\varepsilon)) = 1.5$ soit une valeur de déformation de 0.4.

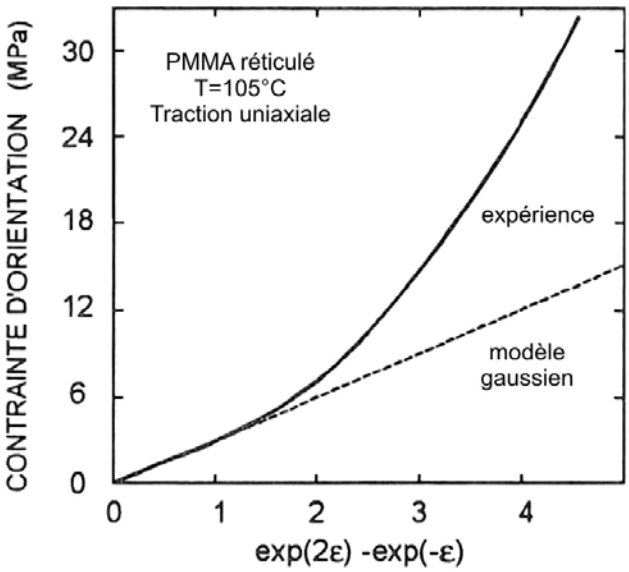


Figure 1.27. Comparaison du durcissement plastique du PMMA réticulé avec la loi gaussienne à 3 chaînes pour un essai de traction uniaxiale à 105°C et $5.10^{-4}\ s^{-1}$

L'approche non gaussienne telle que la statistique de Langevin a donc un grand intérêt dans le cas de la modélisation du durcissement entropique des polymères puisque la déformation est telle que certaines chaînes s'approchent de leur état totalement étiré. L'introduction de cette approche dans le modèle à 3 chaînes conduit à l'expression des composantes principales de la contrainte vraie :

$$\sigma_i = nk\theta\,\frac{\sqrt{N}}{3}\left[\lambda_i\,\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_i}{\sqrt{N}}\right) - \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3}\lambda_j\,\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_j}{\sqrt{N}}\right)\right] \tag{1.24}$$

λ_i, $i = 1, \ldots, 3$, sont les allongements dans les directions principales. Arruda et Boyce [ARR 93b] ont montré que ce modèle reproduit bien le durcissement des polymères amorphes pour différents types de chargement à condition d'ajuster à chaque simulation le paramètre N. Par contre, le modèle d'Arruda et Boyce à 8 chaînes est capable de décrire le durcissement des polymères amorphes dans différents cas de charges avec un seul jeu de paramètres. Ces affirmations sont illustrées aux figures 1.32 et 1.34. Arruda et Boyce [ARR 93b] interprètent cette insuffisance du modèle à 3 chaînes par la faible symétrie de la cellule unitaire choisie pour représenter le réseau macromoléculaire (figure 1.26a). Dans leurs travaux, Arruda et Boyce aboutissent à l'écriture de la contrainte vraie :

$$\sigma_i = \frac{nk\theta}{3}\,\sqrt{N}\;\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{N}}\right)\left[\frac{\lambda_i^2 - \frac{1}{3}\,I_1}{\lambda_{\text{chain}}}\right] \tag{1.25}$$

Ils introduisent le terme $\lambda_{\text{chain}} = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)} = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{I_1}$ correspondant à l'allongement d'une chaîne et fonction du premier invariant de la déformation I_1. Van der Giessen et Wu [VAN 92] critiquent

ces deux approches considérant que le modèle à 3 chaînes surestime et que le modèle à 8 chaînes sous-estime le durcissement entropique des polymères amorphes. Le modèle à réseau aléatoire rend bien compte du caractère statistique de la distribution initiale des chaînes [GSE 97]. Cependant, le calcul de la contrainte par ce modèle nécessite l'intégration numérique de la fonction inverse de Langevin sur toute la population des chaînes. Les composantes principales de la contrainte vraie s'expriment ainsi :

$$\sigma_i = \frac{nk\theta}{4\pi}\sqrt{N}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}}\right)\frac{\lambda_i^2 m_i^2}{\lambda}\sin\alpha\, d\alpha\, d\varphi - p \qquad (1.26)$$

p est la pression hydrostatique, α et φ sont les angles d'Euler définissant l'orientation d'une chaîne par rapport aux axes du référentiel, λ est le taux d'extension d'une chaîne courante et m_i son cosinus directeur par rapport à la direction de la contrainte principale σ_i. Ce modèle est donc numériquement plus complexe à exploiter.

Les approches présentées dans cette partie permettent de modéliser l'écoulement plastique, l'adoucissement qui lui est associé et le durcissement entropique des polymères amorphes. Le modèle de Boyce, Parks et Argon [BOY 88] est un modèle complet élaboré pour décrire le comportement des polymères amorphes en associant le modèle d'Argon [ARG 73] au modèle de Wang et Guth [WAN 52]. Dans la suite, ce modèle ainsi que ses évolutions sont présentés.

1.4.3. Le modèle BPA et ses évolutions

1.4.3.1. Le modèle BPA [BOY 88]

Boyce, Parks et Argon [BOY 88] ont développé un modèle 3-D basé sur la structure moléculaire des polymères et sur les micromécanismes de l'écoulement plastique incluant les effets de la température, vitesse de déformation et pression ainsi qu'en améliorant la prise en compte de l'adoucissement et du durcissement entropique après écoulement.

Dans leurs travaux, ils considèrent que, pour se déformer plastiquement, le matériau doit franchir deux sources de résistances physiques bien distinctes ; une résistance intermoléculaire qui intervient lors de l'écoulement initial du matériau et une résistance entropique due à l'alignement des chaînes. De ce fait, la contrainte peut être décomposée en une contrainte attachée à la rotation des segments de chaînes et une contrainte liée à l'orientation macromoléculaire. La première, notée $\boldsymbol{T}^*$, est une contrainte thermiquement activée par la statistique de franchissement des barrières enthalpiques, ce qui crée l'écoulement plastique initial. Après adoucissement du matériau jusqu'à une valeur minimale de contrainte liée à une répartition préférentielle de la microstructure, l'alignement des chaînes conduit à l'augmentation brutale de la deuxième composante, la contrainte d'orientation $\boldsymbol{B}$, qui devient importante aux grandes déformations lorsque la première contribution devient constante (figure 1.18). La contrainte de Cauchy est donc la somme de ces deux contraintes.

Pour élaborer leur modèle, ils se basent sur les résultats de Haward et Thackray [HAW 68] qui ont modélisé ce comportement en 1-D en utilisant un ressort élastique linéaire pour représenter les interactions intermoléculaires élastiques aux faibles déformations, un amortisseur de Eyring non linéaire pour modéliser l'écoulement macroscopique et un ressort de Langevin non linéaire permettant la description de la résistance entropique à l'alignement des chaînes (figure 1.18).

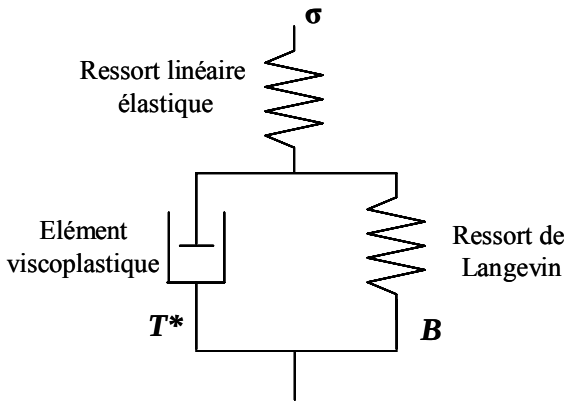


Figure 1.28. Modèle rhéologique de Haward et Thackray

L'écoulement plastique initial aux basses températures représenté par l'amortisseur est modélisé par Argon en 1973 [ARG 73] en prenant en compte l'influence de la température et de la vitesse de déformation. Parks, Argon et Bagepalli [PAR 84] étendent cette représentation 1-D à un modèle 3-D complet en incorporant le modèle hyperélastique de Wang et Guth [WAN 52] pour représenter le durcissement entropique, ce durcissement résultant de la diminution de l'entropie du réseau de chaînes macromoléculaires. Boyce, Parks et Argon complètent le modèle de Parks et al. [PAR 84] en incluant les effets de la vitesse de déformation, de la pression, de l'adoucissement et de la température sur la résistance plastique.

Cinématique suivie par le modèle

La déformation de tout corps est définie à partir de son gradient de transformation $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{X}, t)$ donné par la relation suivante :

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{X}, t) = \nabla_X \boldsymbol{x} \tag{1.27}$$

où $\boldsymbol{X}$ représente le vecteur position d'un point M_0 dans la configuration de référence et $\boldsymbol{x}$ le vecteur position du point M après déformation dans la configuration actuelle. Le gradient de transformation peut être multiplicativement décomposé en parties élastique et plastique :

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^e \boldsymbol{F}^p \tag{1.28}$$

La configuration de référence correspond dans le cas des polymères amorphes à un état isotrope du matériau représenté par un arrangement aléatoire des chaînes moléculaires. La configuration intermédiaire

est donc l'état relaxé obtenu par déchargement élastique (figure 1.29), représentée par la seule composante $\boldsymbol{F}^p$ et exprimant le degré d'orientation moléculaire permanente existante dans le matériau.

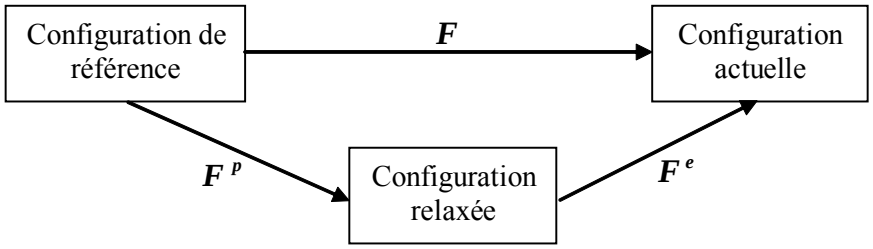


Figure 1.29. Décomposition du gradient de transformation $\boldsymbol{F}$

Par décomposition polaire, $\boldsymbol{F}^e$ et $\boldsymbol{F}^p$ s'expriment de la manière suivante :

$$\boldsymbol{F}^e = \boldsymbol{R}^e \boldsymbol{U}^e = \boldsymbol{V}^e \boldsymbol{R}^e \text{ et } \boldsymbol{F}^p = \boldsymbol{R}^p \boldsymbol{U}^p = \boldsymbol{V}^p \boldsymbol{R}^p \tag{1.29}$$

où $\boldsymbol{R}^e$ et $\boldsymbol{R}^p$ sont des tenseurs de rotation pure et $\boldsymbol{U}^e$, $\boldsymbol{U}^p$, $\boldsymbol{V}^e$ et $\boldsymbol{V}^p$ sont des tenseurs d'élongation pure. Si l'on adopte la décomposition cinématique pour laquelle $\boldsymbol{R}^e = \boldsymbol{1}$ et $\boldsymbol{R}^p = \boldsymbol{R}$, on a :

$$\boldsymbol{F}^e = \boldsymbol{U}^e \text{ et } \boldsymbol{F}^p = \boldsymbol{R}\,\boldsymbol{U}^p = \boldsymbol{V}^p\,\boldsymbol{R}. \tag{1.30}$$

Ceci implique un tenseur gradient de transformation élastique symétrique et par conséquent unique $\boldsymbol{F}^e = \boldsymbol{F}^{eT}$. De plus, la contrainte orientationnelle $\boldsymbol{B}$ associée à la déformation inélastique est calculée dans la configuration relaxée. Ce choix est donc plus intéressant car, dans le cas où $\boldsymbol{R}^p = \boldsymbol{1}$ et $\boldsymbol{R}^e = \boldsymbol{R}$, les conditions sont les mêmes pour le tenseur gradient de transformation $\boldsymbol{F}^e$, mais le calcul du tenseur $\boldsymbol{B}$ devient plus compliqué.

L'écoulement plastique est considéré comme incompressible donc $\det \boldsymbol{F}^p = 1$

Le tenseur gradient de vitesse s'écrit alors :

$$\boldsymbol{L} = \dot{\boldsymbol{F}}\,\boldsymbol{F}^{-1} = \boldsymbol{D} + \boldsymbol{W} = \dot{\boldsymbol{F}}^e\,\boldsymbol{F}^{e^{-1}} + \boldsymbol{F}^e\,\boldsymbol{L}^p\,\boldsymbol{F}^{e^{-1}} \tag{1.31}$$

où $\boldsymbol{D}$ et $\boldsymbol{W}$ sont respectivement les parties symétrique et antisymétrique du tenseur gradient de vitesse $\boldsymbol{L}$. On peut noter $\boldsymbol{L}^p = \boldsymbol{D}^p + \boldsymbol{W}^p$ le tenseur gradient de vitesse obtenu dans la configuration relaxée.

Le tenseur vitesse de déformation permanente $\boldsymbol{D}^p$ est calculé à partir de la relation :

$$\boldsymbol{D}^p = \dot{\gamma}^p\,\boldsymbol{N} \tag{1.32}$$

où $\boldsymbol{N} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\tau}\,\boldsymbol{T}^{*'}$ est le tenseur normalisé de la partie déviatorique du tenseur de contrainte thermiquement activé $\boldsymbol{T}^*$ défini comme suit :

$$\boldsymbol{T}^* = \boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{J}\,\boldsymbol{F}^e\,\boldsymbol{B}\,\boldsymbol{F}^e \tag{1.33}$$

$\boldsymbol{\sigma}$ est la contrainte de Cauchy et $\boldsymbol{B}$ la contrainte orientationnelle exprimée dans la configuration relaxée, $J = \det \boldsymbol{F}^e$ est le Jacobien du tenseur gradient de transformation. $\boldsymbol{\sigma}$ est simplement définie comme suit :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{J} \mathbf{L}^e(\ln (\boldsymbol{F}^e - \alpha_\theta \Delta\theta \boldsymbol{1})) \tag{1.34}$$

où $\mathbf{L}^e = 2\,\mu\,\mathbf{I} + (K - \frac{2}{3}\,\mu)\,\boldsymbol{1} \otimes \boldsymbol{1}$ est le tenseur des modules élastiques isotropes d'ordre 4, μ le module de cisaillement et K le module de compressibilité, $\boldsymbol{1}$ et $\mathbf{I}$ les tenseurs identité respectivement d'ordre 2 et 4. α_θ est la valeur moyenne du coefficient de dilatation thermique sur la gamme de températures étudiée.
L'expression de $\boldsymbol{B}$ sera fournie ultérieurement.

Comme mentionné précédemment, ce modèle est basé sur la décomposition de la contrainte en deux contraintes distinctes liées à deux résistances à la déformation : la résistance intermoléculaire et la résistance entropique. Ces deux résistances sont décrites dans la suite séparément.

La résistance intermoléculaire

En dessous de la température de transition vitreuse, l'écoulement plastique et l'alignement des chaînes ne peut se faire tant que cette résistance intermoléculaire à la rotation des segments de chaînes n'est pas dépassée. La résistance intermoléculaire est due à la restriction imposée au mouvement de chaînes causée par les chaînes adjacentes. L'écoulement plastique est donc possible après le franchissement d'une barrière énergétique ΔG permettant ensuite le calcul du taux de déformation plastique, exprimés par Argon [ARG 73], dont les définitions sont données plus haut. La résistance intermoléculaire est influencée par la température et la vitesse de déformation.

Boyce et al. cherchent à mieux décrire l'adoucissement après l'écoulement plastique initial et à prendre en compte les effets de la pression. L'adoucissement correspond à une chute de la contrainte. Ils considèrent que lorsque le matériau commence à plastifier, la microstructure évolue. Cette restructuration moléculaire cause la chute du seuil s_0 exprimant la limite en cisaillement à 0°K dans le modèle original donné par Argon [ARG 73] selon la relation :

$$\dot{s} = h\left(1 - \frac{s}{s_{ss}(\theta, \dot{\gamma}^p)}\right)\dot{\gamma}^p \tag{1.35}$$

s va évoluer de s_0 jusqu'à une valeur de saturation s_{ss} correspondant à une structure dite "préférentielle". h définit la pente de l'adoucissement. L'adoucissement dépend donc de la vitesse de déformation plastique, de la température mais aussi de la structure du matériau. Ces constatations ont pu être faites à partir d'essais simples sur des matériaux de structures initiales différentes (Boyce et al. [BOY 88]). Sous mêmes conditions de chargement, un polymère après une trempe et un polymère chauffé au-dessus de T_g et lentement refroidi ne présentent pas la même contrainte d'écoulement. Par contre, le minimum de contrainte reste le même quelque soit le traitement effectué. Ceci est dû à l'adoucissement qui efface toute l'histoire du matériau. A partir d'observations effectuées sur du PVC par Haward [HAW 73], Boyce et al.

supposent également que le vieillissement fait augmenter la résistance athermique s. L'évolution de s devient :

$$\dot{s} = h\left(1 - \frac{s}{s_{ss}(\theta, \dot{\gamma}^p)}\right)\dot{\gamma}^p + a_g(s, \theta, p) \tag{1.36}$$

a_g représente le taux de vieillissement du polymère et dépend de la structure du matériau s, de la température θ et de la pression hydrostatique $p = -\frac{1}{3}\,\mathrm{tr}(\boldsymbol{\sigma})$. Cette fonction a_g est simplement suggérée par les auteurs, mais l'évaluation de cette fonction n'est pas effectuée dans leurs travaux.
La dépendance à la pression hydrostatique est introduite de la manière suivante :

$$\tilde{s} = s + \alpha' p \tag{1.37}$$

avec α' le coefficient de dépendance en pression. Finalement, l'expression de la vitesse de cisaillement plastique est semblable à celle d'Argon dans laquelle, s_0 est remplacé par $\tilde{s}$:

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{A\tilde{s}}{\theta}\left(1 - \left(\frac{\tau}{\tilde{s}}\right)^{5/6}\right)\right) \tag{1.38}$$

avec $\tau = \left(\frac{1}{2}\,\mathrm{tr}(\boldsymbol{T}^{*'})^2\right)^{1/2}$ la contrainte en cisaillement définie à partir de $\boldsymbol{T}^*$ car c'est cette portion de contrainte qui active l'écoulement plastique tout au long de la déformation.

La résistance entropique

Les chaînes moléculaires commencent à s'étirer une fois que la résistance intermoléculaire est dépassée. Lorsque $T < T_g$, ce sont les contraintes internes appelées "back stresses" $\boldsymbol{B}$ qui permettent de garder les chaînes étirées après décharge complète du polymère. En effet, si l'on chauffe le polymère déformé au-dessus de T_g (régime caoutchoutique), il reprend sa forme initiale. Par contre, si l'on maintient une contrainte externe lorsque ce polymère est chauffé au-delà de T_g, il reste déformé. C'est pourquoi la contrainte $\boldsymbol{B}$ est définie par un modèle développé pour décrire l'élasticité caoutchoutique. Elle est donnée par le modèle hyperélastique à 3 chaînes de Wang et Guth [WAN 52] :

$$B_i = C^R \frac{\sqrt{N}}{3}\left[V_i^p\,\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{V_i^p}{\sqrt{N}}\right) - \frac{1}{3}\sum_{j=1}^{3} V_j^p\,\mathcal{L}^{-1}\left(\frac{V_j^p}{\sqrt{N}}\right)\right] \tag{1.39}$$

avec $C^R = nk\theta$ le module caoutchoutique (n la densité de chaînes, k la constante de Boltzmann), N le nombre de liaisons par chaîne et $\mathcal{L}^{-1}$ la fonction inverse de Langevin où

$$\mathcal{L}(\beta_i) = \coth(\beta_i) - \frac{1}{\beta_i} = \frac{V_i^p}{\sqrt{N}} \tag{1.40}$$

Les valeurs principales B_i de la contrainte sont liées à la texture c'est-à-dire aux V_i^p, valeurs propres du tenseur des déformations plastiques pures. La dépendance en température est inscrite dans le module caoutchoutique. Aucune modification de cette partie n'a été faite par Boyce et al. [BOY 88]. Lors de tests de traction uniaxiale sur du PMMA, ces auteurs montrent que leur modèle décrit correctement les

différents aspects de la déformation de ce matériau à différentes vitesses de déformation et pour une température de 90°C (figure 1.30).

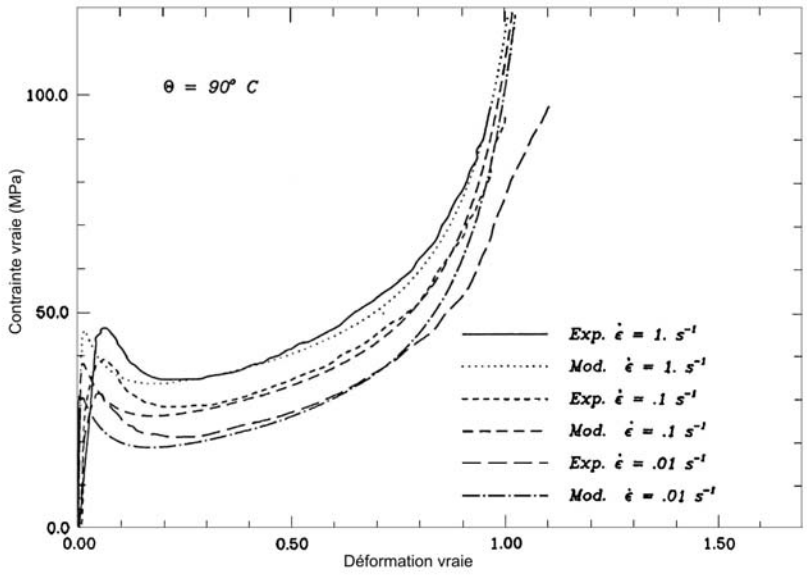


Figure 1.30. Essais de traction uniaxiale sur du PMMA à 90°C : comparaison modèle - expérimental [BOY 88]

1.4.3.2. Les évolutions

Mise en place du modèle à 8 chaînes d'Arruda et Boyce [ARR 93b]

Boyce et Arruda ont tout d'abord cherché à comparer les résultats issus d'essais de traction et de compression uniaxiales effectués sur du PC dans le but de mettre en évidence l'influence du type de sollicitation sur la réponse des polymères amorphes ([BOY 90]), et plus précisément sur la partie durcissement entropique de ces matériaux en montrant que la réponse en déformation du PC en compression uniaxiale est différente de celle en traction uniaxiale (figure 1.31) et que cette différence est liée à la réorientation des chaînes lors de l'essai. En effet, dans le cas de la traction uniaxiale, l'orientation des chaînes s'effectue suivant l'axe de traction. En compression uniaxiale, les chaînes moléculaires s'orientent suivant le plan perpendiculaire à l'axe de compression. Deux processus d'orientation des chaînes moléculaires conduisent à deux réponses à la déformation différentes.

Ces essais sont ensuite comparés aux résultats simulés par le modèle BPA et ont montré que la partie entropique liée à l'orientation des chaînes n'est pas correctement modélisée (comme le suggère la figure 1.32). Par ces conclusions, les auteurs suggèrent d'améliorer la modélisation de la résistance entropique des polymères amorphes en remplaçant le modèle hyperélastique de Wang et Guth à 3 chaînes [WAN 52] par leur propre modèle à 8 chaînes développé en 1993 [ARR 93a]. Ce modèle est au départ conçu pour décrire la déformation des matériaux hyperélastiques tels que les élastomères [ARR 93a]. Pour

démontrer la performance de leur modèle, il est comparé au modèle à 3 chaînes et au modèle à 4 chaînes de Flory et Rehner [FLO 43]. Des essais de compression uniaxiale et plane sont réalisés sur du PC et du PMMA à température ambiante, à 0.01 s^{-1} et 0.001 s^{-1} respectivement ([ARR 93b]). Les résultats expérimentaux obtenus pour le PC sont comparés avec ceux fournis par les différents modèles sur les figures 1.32 à 1.34. Le modèle à 4 chaînes est introduit de deux façons différentes, l'orientation des chaînes n'étant pas la même dans les deux cas.

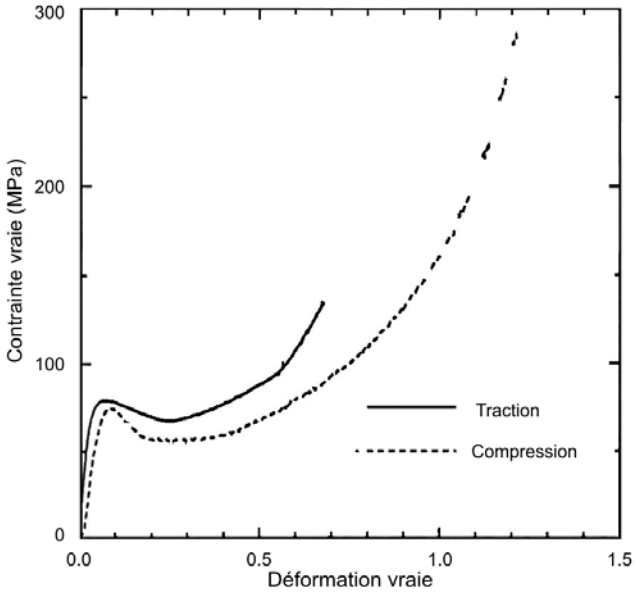


Figure 1.31. Réponse contrainte vraie - déformation vraie du PC en compression uniaxiale à - 0.01 s^{-1} (vitesse de déformation) et en traction uniaxiale à 2.54 mm/min (vitesse de déplacement)

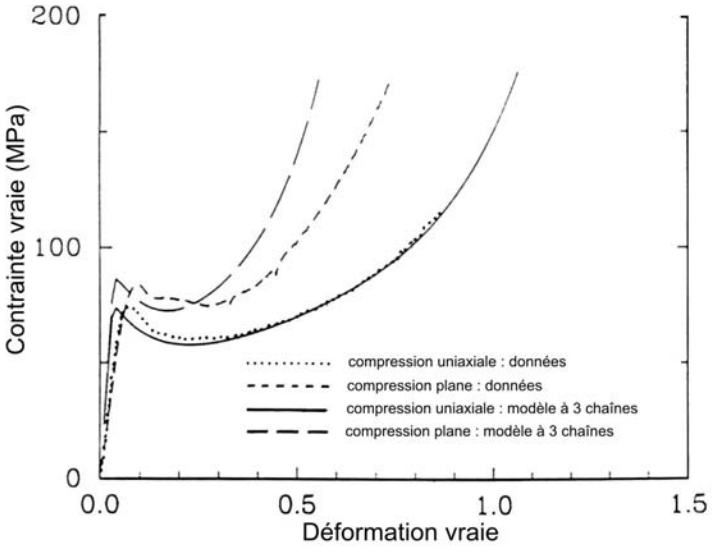


Figure 1.32. Courbes expérimentales et simulées avec introduction du modèle 3 chaînes en compressions uniaxiale et plane pour le PC à température ambiante et à 0.01 s^{-1} (Arruda et Boyce [ARR 93b])

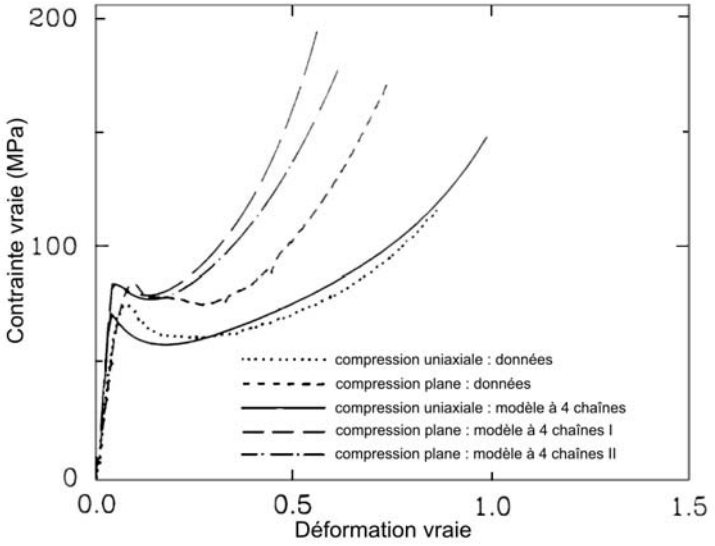


Figure 1.33. Courbes expérimentales et simulées avec introduction du modèle 4 chaînes en compressions uniaxiale et plane pour le PC à température ambiante et à 0.01 s^{-1} (Arruda et Boyce [ARR 93b])

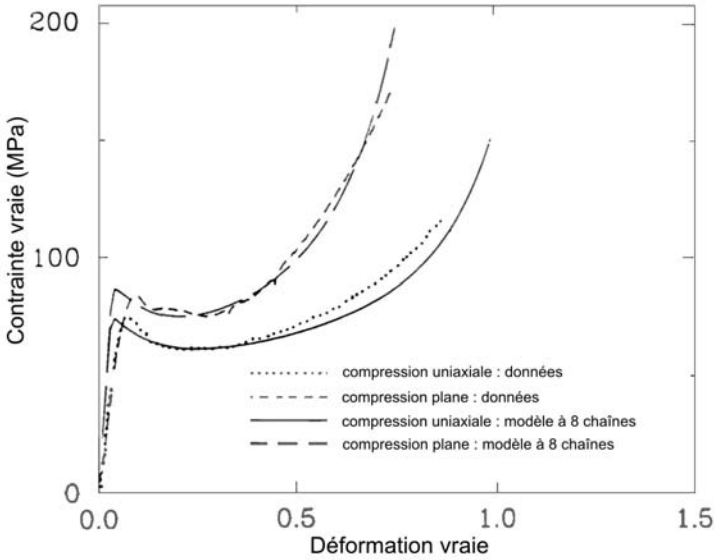


Figure 1.34. Courbes expérimentales et simulées avec introduction du modèle 8 chaînes en compressions uniaxiale et plane pour le PC à température ambiante et à 0.01 s^{-1} (Arruda et Boyce [ARR 93b])

Dans les trois cas, la compression uniaxiale est bien modélisée puisqu'il s'agit de l'essai utilisé pour la caractérisation des paramètres matériaux. Cependant, pour les modèles à 3 et 4 chaînes, une influence du chemin de déformation apparaît sur la réponse simulée mais elle n'est pas correctement modélisée. Dans les deux cas, la valeur limite d'extensibilité est sous-estimée et le matériau s'écrouit plus tôt. L'introduction du modèle à 8 chaînes dans le BPA (figure 1.34) donne de meilleurs résultats dans les deux cas de chargement. Le modèle à 8 chaînes rend mieux compte de l'évolution structurale du matériau car il fait la moyenne des

contributions de 8 orientations d'une chaîne. Une étude du PC en compression plane, compression uniaxiale, traction uniaxiale et cisaillement simple à température ambiante confirme la prise en compte de l'influence du type de chargement dans ce nouveau modèle ([BOY 94]).

Arruda, Boyce et Quintus-Bosz [ARR 93c] ont effectué des essais de compression uniaxiale à 0.001 s^{-1} et à température ambiante sur du PC prédéformé. Ils ont montré dans un premier temps que le type de prédéformation a son importance. En effet, en déformant un PC prédéformé par un essai de compression uniaxiale, on n'obtient pas la même réponse que pour un PC prédéformé par un essai de compression plane. Ils associent ces observations au processus d'orientation des chaînes qui ne s'opère pas de la même façon pour ces deux chargements. Ils comparent ensuite ces résultats à ceux obtenus par simulation du modèle BPA amélioré du 8 chaînes et obtiennent des résultats relativement proches comme on peut le remarquer sur les figures 1.35 et 1.36. La partie initiale de la courbe reste cependant peu précisément décrite par le modèle surtout sur la figure 1.36 lors d'une prédéformation effectuée en compression plane.

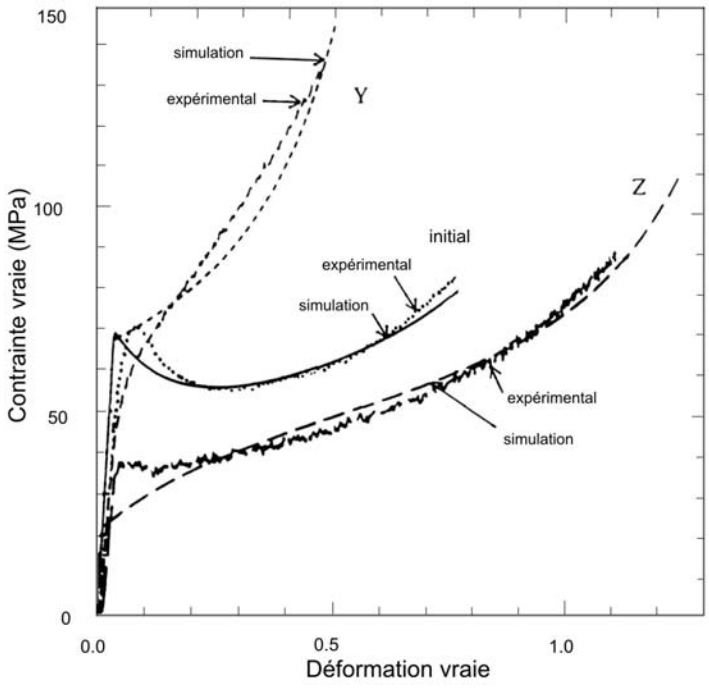


Figure 1.35. Essai de compression uniaxiale à 0.001 s^{-1} sur du PC prédéformé en compression uniaxiale (57%) : comparaison modèle BPA à 8 chaînes - expérience

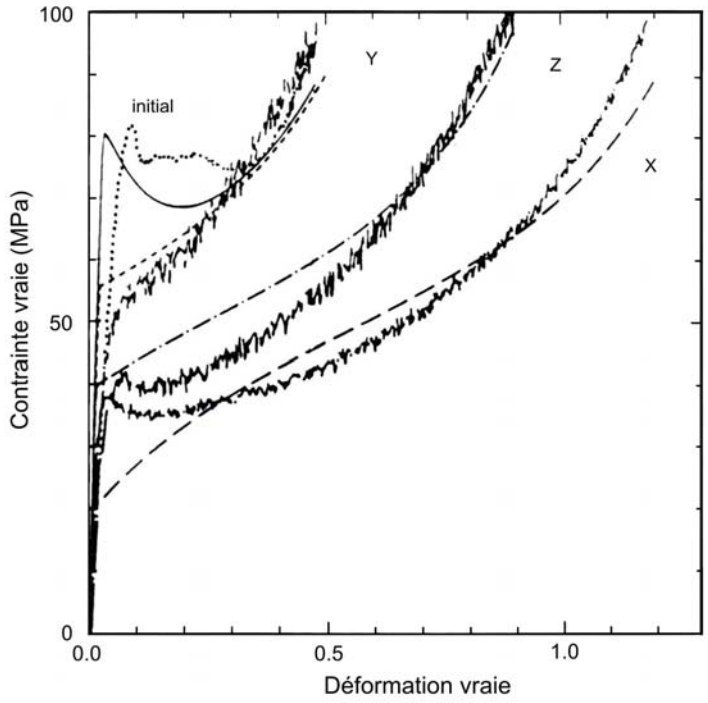


Figure 1.36. Essai de compression uniaxiale à 0.001 s^{-1} sur du PC prédéformé en compression plane (35%) : compararaison modèle BPA à 8 chaînes - expérience

Introduction de l'influence de la température et de la vitesse de déformation sur la partie entropique [ARR 95]

Par des essais de compression sur du PMMA, Arruda, Boyce et Jayachandran [ARR 95] ont mis en évidence les effets de la température et de la vitesse de déformation sur la réponse du PMMA et ont cherché à améliorer le modèle d'Arruda et Boyce [ARR 93b]. La figure 1.37 présente les courbes contrainte vraie - déformation vraie d'essais de compression uniaxiale sur du PMMA à -0.001 s^{-1} et à 25, 50 et 75°C. On observe que la température influence également le taux de durcissement du matériau en plus des effets déjà constatés auparavant. La vitesse de déformation joue également un rôle sur la réponse en déformation des polymères amorphes, cette idée est renforcée par les essais à température ambiante illustrés en figure 1.11. La vitesse de déformation varie de -0.001 à -0.1 s^{-1}. Lors de ces essais, l'échauffement du matériau est également mesuré (figure 1.11b). Ils ont pu mettre en évidence que la chute de la contrainte est plus importante aux vitesses élevées car elle est due à la combinaison de l'adoucissement du matériau déjà observé auparavant et de l'adoucissement thermique. Ensuite, le matériau s'écrouit tout de même, l'évolution de l'orientation des chaînes s'oppose à l'adoucissement thermique. Pour prendre en compte ces effets couplés de température et de vitesse de déformation, les auteurs ont intégré au modèle d'Arruda et Boyce [ARR 93b] l'évolution de la densité de chaînes n en fonction de la température basée sur les travaux de Raha et Bowden [RAH 72] et Kahar et al. [KAH 78]. Cette densité de chaînes diminue avec la

température. Dans le but de conserver la masse du système, le nombre de segments de chaîne N doit également varier pour que le produit $n(\theta)\,N(\theta)$ reste constant d'après Boyce [BOY 86].

$$n(\theta)\,N(\theta) = \text{constante} \tag{1.41}$$

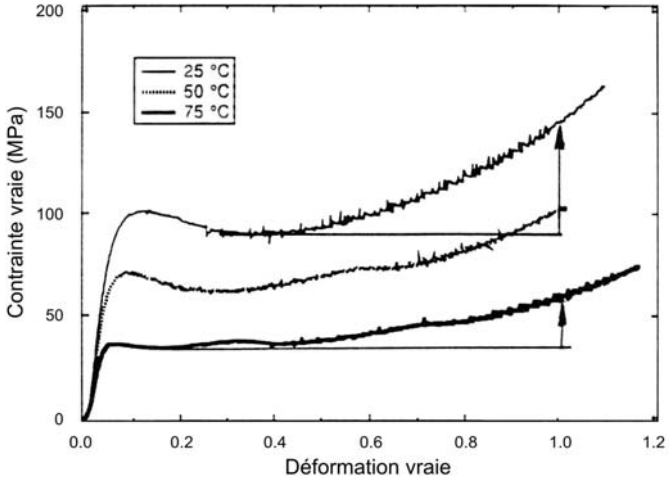


Figure 1.37. Essai de compression sur du PMMA à 25, 50 et 75°C et à $10^{-3}\ s^{-1}$ [ARR 95]

Par ces modifications, le modèle permet de décrire correctement les effets de la température et de la vitesse de déformation comme on peut le constater sur les figures 1.38 et 1.39. Le modèle a su rendre compte de la compétition entre l'adoucissement thermique et le durcissement du matériau.

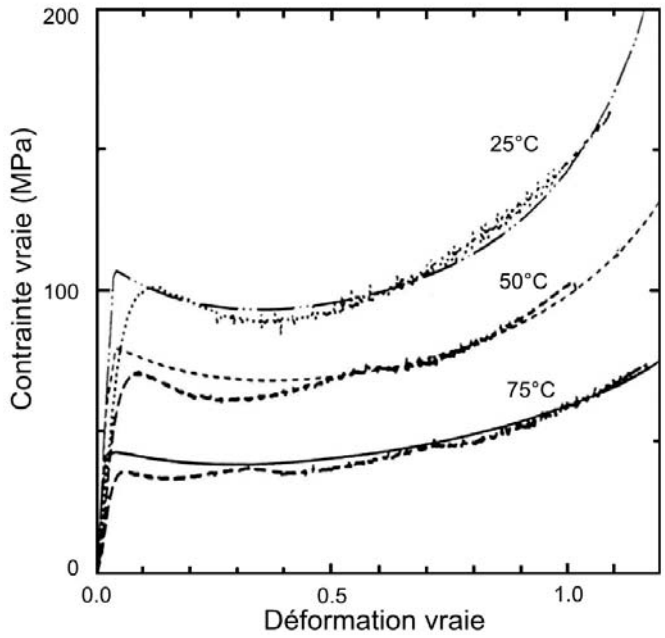


Figure 1.38. Essai de compression sur du PMMA à 25, 50 et 75°C et à $10^{-3}\ s^{-1}$: confrontation modèle d'Arruda et al. [ARR 95] - expérimental

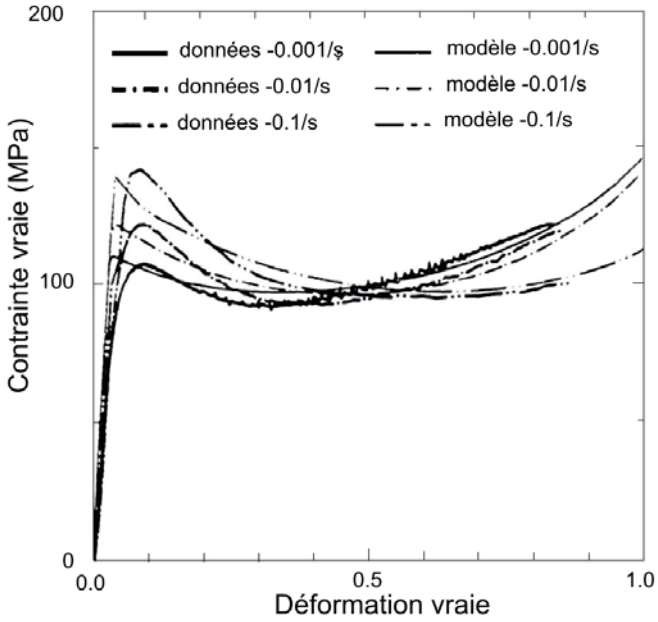


Figure 1.39. Essai de compression sur du PMMA à température ambiante et à 10^{-1}, 10^{-2} et $10^{-3}\ s^{-1}$: confrontation modèle d'Arruda et al. [ARR 95] - expérimental

Ce modèle reste intéressant pour des vitesses de déformation relativement élevées.

Modèle de Mulliken et Boyce [MUL 06]

Le comportement aux grandes vitesses de déformations des polymères a été étudié par différents auteurs comme Mulliken et Boyce [MUL 06] qui apportent quelques modifications au modèle de Boyce, Parks, Argon [BOY 88] et Arruda et Boyce ([ARR 93a] et [ARR 93b]). A partir d'essais de compression réalisés dans une large gamme de vitesses de déformations, ces auteurs ont pu constater expérimentalement l'influence de la température et de la vitesse de déformation sur la contrainte d'écoulement. En effet, la figure 1.40 met en évidence une transition dans la sensibilité à la vitesse de déformation. Cette sensibilité est unique pour chaque matériau.

Différentes théories ont été développées à ce sujet : celle qui permet de mieux saisir l'influence de ces transitions sur l'écoulement plastique est celle de Ree-Eyring [REE 55] qui se trouve être une généralisation du modèle d'Eyring. Cette théorie permet de prendre en compte les multiples processus thermiquement activés ou mouvements moléculaires agissant en tandem pour contrôler l'écoulement du matériau. La contrainte nécessaire pour cette déformation est donc la somme des contraintes correspondant à chaque type de mouvement.

Comme dans les modèles précédents, le schéma rhéologique se compose de trois éléments ; un ressort linéaire élastique et un amortisseur travaillant en série avec un ressort de Langevin non linéaire en parallèle aux deux autres éléments. Dans le modèle proposé par Mulliken et Boyce [MUL 06], la résistance intermoléculaire à la déformation est décomposée par les différentes contributions des multiples processus,

chacun associé à un niveau de mouvements moléculaires particulier. Deux principaux processus sont observés ; le processus α qui apparaît comme étant lié à la rotation des segments de chaînes principaux et représentant la transition vitreuse, un deuxième processus β lié à la rotation de certains groupes de segments comme les groupes ester ou phényle. La branche A sur la figure 1.41 est donc divisée en deux parties α et β : chaque partie a ses propres composantes et paramètres dépendant aussi de la température et de la vitesse de déformation.

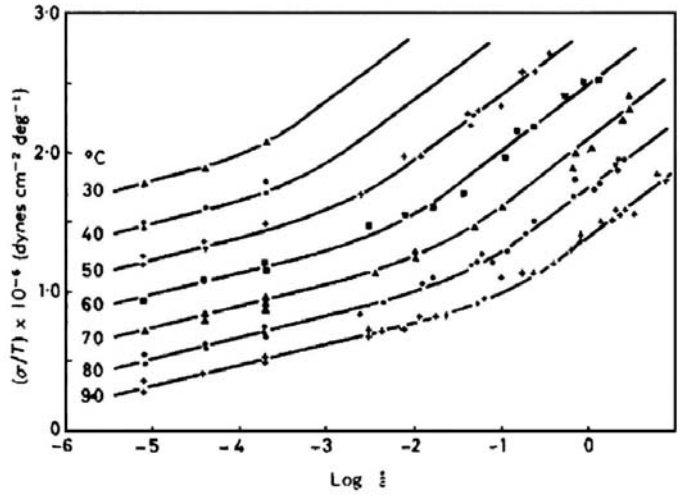


Figure 1.40. Représentation de la contrainte d'écoulement en fonction de la température et de la vitesse de déformation (Roetling [ROE 65])

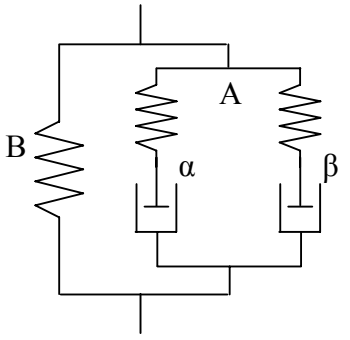


Figure 1.41. Modèle rhéologique proposé par Mulliken et Boyce [MUL 06]

La branche β n'est opérationnelle qu'à basses températures ou vitesses de déformation élevées. En fait, à travers leurs essais, ils ont démontré que la transition β apparaît à des températures très inférieures à la température ambiante pour des basses et moyennes vitesses de déformation ce qui la rend négligeable. Cependant, lorsque l'on augmente la vitesse de déformation, les processus se déplacent et elle apparaît après la température ambiante en devenant de plus en plus significative. Les équations de ce modèle sont identiques à celles du modèle d'Arruda et Boyce [ARR 93b], en intégrant simplement la décomposition de la partie intermoléculaire. Ce modèle est correct aux grandes vitesses de déformation pour le PC. Par

contre, le PMMA est plus sensible à la température et l'adoucissement thermique est beaucoup plus marqué comme le font remarquer Arruda et al. [ARR 95]. Une partie du travail plastique se transforme en chaleur, mais celle-ci n'a pas le temps d'être évacuée hors du matériau ; l'essai n'est plus isotherme.

1.5. Conclusions

Ce chapitre donne tout d'abord une vue d'ensemble de la structure générale des polymères. Les polymères sont des matériaux constitués de macromolécules. Chaque macromolécule est définie de manière unique par la composition chimique des monomères la composant, la disposition des atomes et des liaisons, l'ordre d'enchaînement des différents types de monomères et son architecture. Les caractéristiques physiques telles que la masse molaire ou la longueur étirée de la chaîne complètent la définition d'un polymère et sont liées à sa structure moléculaire. Le comportement mécanique d'un polymère est donc conditionné par la définition de sa macromolécule. Dans ce travail, on s'intéresse au comportement d'un polymère particulier, le PC. Ce polymère fait partie de la famille des thermoplastiques amorphes. Le terme amorphe signifie que les chaînes moléculaires le composant sont orientées de manière aléatoire, ce qui rend le matériau transparent.

Le comportement mécanique général des polymères amorphes a ensuite été présenté à partir d'essais simples. Il a été montré que la déformation des polymères amorphes est très sensible à différents paramètres tels que la température, la vitesse de déformation, le chemin de déformation ou encore l'histoire du matériau. La déformation des polymères semble être la conséquence de la réorientation des chaînes moléculaires et elle est donc très liée à la structure du matériau.

Différentes approches basées sur la structure du polymère ont été développées dans le but de caractériser au mieux le comportement de matériaux tels que le PC. La dernière partie de ce chapitre a donc présenté différents concepts définissant la base de beaucoup de modèles existants.

Le chapitre se termine sur la description plus détaillée du modèle BPA [BOY 88a]. En effet, ce modèle est basé sur la physique et la microstructure du matériau. Il est très référencé dans la littérature de par sa simplicité et permet de correctement décrire le comportement de polymères amorphes lors de chargements simples avec peu de paramètres. Notre choix s'est donc porté sur l'étude de ce modèle.

Dans la suite du travail, les performances du modèle BPA à modéliser la déformation du PC sont évaluées à partir d'essais de compression uniaxiale simples et complexes, dont les résultats seront présentés auparavant. Les observations qui en ressortiront nous permettront dans un premier temps de proposer des évolutions de ce modèle puis de définir un nouveau concept basé sur la modélisation de la structure du polymère.

Chapitre 2 : Mise en évidence de l'anisotropie du polycarbonate par des essais de compression simple

Le modèle BPA, présenté dans le chapitre précédent, a donné de bons résultats lors de simulations d'essais simples tels que la compression uniaxiale ou plane [BOY 90] et a souvent été utilisé pour la modélisation du comportement de polymères amorphes en raison de sa relative simplicité. Cependant, certains auteurs tels qu'Anand et Ames [ANA 06] ont mis en évidence quelques lacunes de ce modèle concernant par exemple la description de la partie initiale de la réponse mécanique des polymères. La campagne d'essais présentée dans ce chapitre a donc pour but de caractériser les paramètres matériaux du modèle BPA et de confronter la réponse expérimentale du PC avec les prévisions de ce modèle. Pour ce faire, un programme en Fortran a été écrit, basée sur la loi de comportement BPA, permettant la simulation des essais simples.

L'essai de traction simple n'est pas des plus appropriés pour la caractérisation des polymères vitreux car il fait apparaître très rapidement une hétérogénéité de déformation ne permettant pas d'obtenir la courbe contrainte vraie - déformation vraie. Certains auteurs tels que G'Sell et al. [GSE 92] ont réussi à pallier ce problème grâce à la mise en place d'un dispositif vidéo qui permet de mesurer en temps réel la déformation locale de l'éprouvette. Cette application demande des éprouvettes en forme de sablier localisant la déformation au niveau du diamètre minimum. L'essai de cisaillement comporte le même inconvénient puisque la déformation élastique est suivie de formations de bandes de cisaillement. Là encore, une méthode développée par l'équipe de G'Sell permet l'acquisition de la courbe contrainte vraie - déformation vraie en suivant une marque initialement rectiligne pendant la déformation du matériau. L'essai de compression s'avère selon de nombreux auteurs ([PER 92], [ARR 90], [ARR 93b]) le plus adapté à la caractérisation des polymères. Notre choix s'est donc porté sur des essais de compression uniaxiale sur des éprouvettes de PC extraites d'une plaque. Deux types d'essais ont été réalisés : une compression simple suivie d'une décharge et une compression - décharge suivie d'une autre compression dans la même

direction ou dans une direction normale à la première charge. Cette seconde partie d'essais a pour but de quantifier l'anisotropie du comportement du PC induite par la déformation plastique lors de premiers chargements.

La première partie de ce chapitre est réservée à la description du matériau étudié, des essais expérimentaux ainsi que des mesures. Ensuite, les essais simples de compression uniaxiale sur des éprouvettes de PC telles que prélevées et puis prédéformées seront présentés.

2.1. Approche expérimentale

Cette partie décrit le dispositif mis en place pour nos essais. Ces essais ont été effectués au laboratoire de caractérisation des polymères du LFM. Le mode de prélèvement des éprouvettes ainsi que la description du protocole expérimental y sont également détaillés.

2.1.1. Les éprouvettes de polycarbonate Lexan 9030

Le matériau étudié dans ce travail est le polycarbonate de Bisphénol A. Il se place dans la catégorie des thermoplastiques, dont la définition a été donnée dans le chapitre 1.

Tous nos essais de compression uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes cubiques d'arête 6.5 mm. Ces éprouvettes sont prélevées par usinage dans une plaque de polycarbonate Lexan 9030 de 2m×1m×12mm comme le montre la figure 2.1. Cette plaque, provenant de la société GE Plastics, est fabriquée par laminage à chaud. Ses caractéristiques physiques et mécaniques sont résumées dans le tableau 2.1.

E	μ	ν	C_p	λ_{th}	ρ
2300	864	0.37	1200	0.19 – 0.22	1200
MPa	MPa	–	J / K / kg	W / m / K	kg / m^3

Tableau 2.1. Caractéristiques physiques et mécaniques du PC

E, μ et ν correspondent aux modules élastiques en traction et cisaillement et au coefficient de Poisson. La chaleur spécifique et la conductivité thermique sont notées C_p et λ_{th}. ρ représente la densité volumique du PC.

Lors de l'usinage de ces éprouvettes, un bon état de surface est garanti par un usinage à grande vitesse de coupe de 315 m/min, une petite vitesse d'avance de 1 m/min et une profondeur de passe de finition de 0.1 mm.

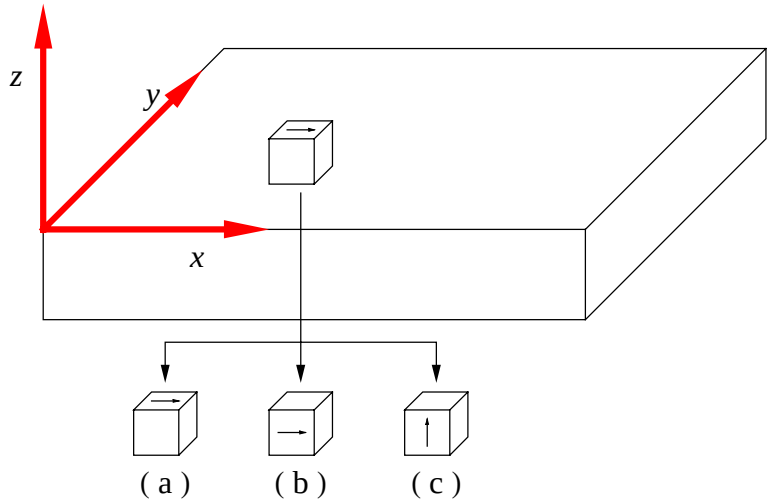


Figure 2.1. Représentation de l'obtention des éprouvettes de PC

Les axes x, y et z représentent respectivement les directions de laminage, transverse et normale. Afin de vérifier l'isotropie initiale du matériau, les éprouvettes prélevées ont été marquées à l'aide d'une flèche indiquant la direction de laminage et comprimées selon les trois directions de la plaque, voir figure 2.1.

2.1.2. Dispositif d'essai

Les essais de compression ont été effectués sur une machine de traction / compression Instron® 5866 dont la capacité maximale de charge est de 10 kN. C'est cette capacité maximale de la machine qui a imposé les dimensions des éprouvettes de compression. Elle permet d'effectuer des essais dans une gamme de vitesses de déplacement comprises entre 0.001 et 500 mm/min. Elle est reliée à un ordinateur autorisant le lancement des essais et l'acquisition des données par le logiciel d'interface de la machine appelé Blue Hill® 2. Ce logiciel permet le pilotage d'essais à vitesse de déformation imposée ou à vitesse de charge imposée ainsi que la programmation de cycles complexes. C'est le mode de pilotage en vitesse de déformation nominale imposée qui a été utilisé pour nos essais pendant la phase de chargement. La décharge a été pilotée en vitesse de force imposée. L'éprouvette est placée au centre du plateau inférieur de compression. Ce plateau reste fixe pendant l'essai. Le déplacement du plateau supérieur est contrôlé par le logiciel Blue Hill® 2. C'est dans ce logiciel que l'on a défini au préalable les différentes étapes des essais et que l'on récupère aussi le déplacement de la traverse et l'effort associé avec une fréquence d'acquisition préprogrammée. Deux capteurs de déplacement LVDT (Linear Variable Differential Transformer) diamétralement opposés sont fixés sur le plateau inférieur et permettent la mesure du déplacement relatif du plateau supérieur mobile. La moyenne arithmétique des deux enregistrements est utilisée pour le calcul de la déformation de l'éprouvette. Une caméra est installée lors de quelques essais afin de pouvoir observer la déformation macroscopique des éprouvettes. Tous nos essais sont effectués à température ambiante et pour

des vitesses de déformations quasi statiques afin de limiter l'échauffement de l'éprouvette. Le frottement entre les faces des plateaux et les faces comprimées de l'éprouvette est limité par une bonne finition des faces de l'éprouvette et des plateaux et l'emploi du lubrifiant WD-40. La figure 2.2 illustre le dispositif expérimental mis en place, avec un détail des différents éléments en figure 2.3.

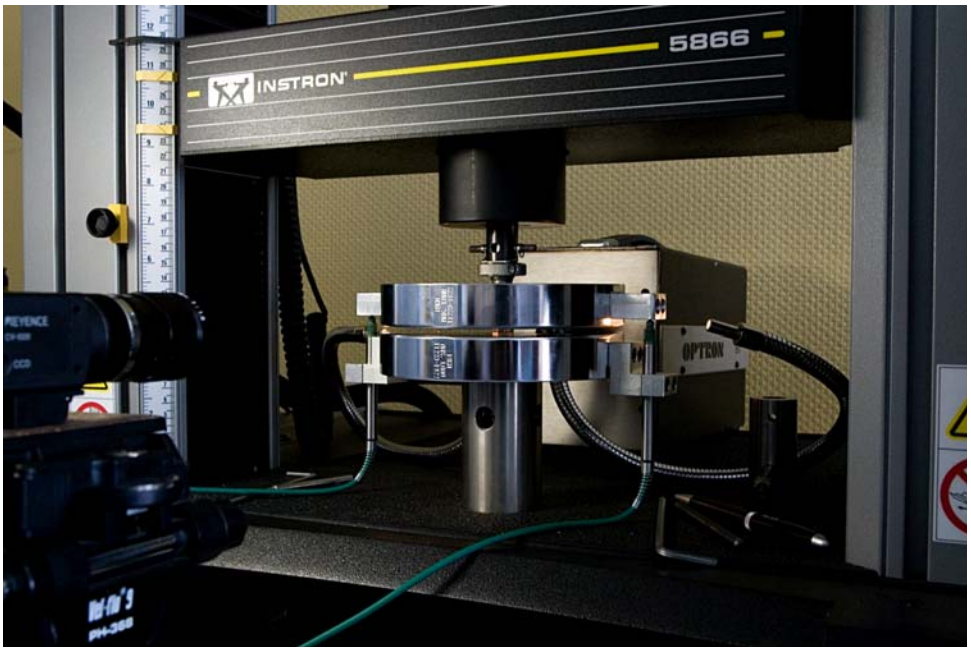


Figure 2.2. Dispositif de l'essai de compression uniaxiale

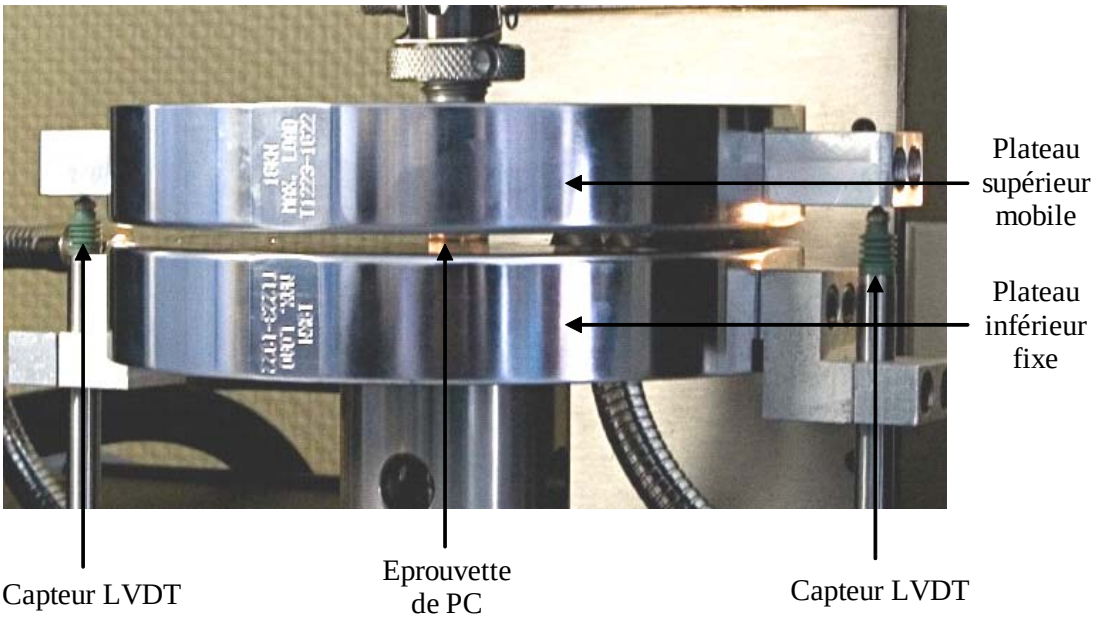


Figure 2.3. Description plus détaillée du dispositif

2.1.3. Méthodes de dépouillement des résultats

A partir de ces acquisitions, il nous est possible de tracer dans un premier temps la courbe force - déplacement. Ensuite, nous cherchons à obtenir l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie. Pour ce faire, l'hypothèse de conservation de volume est utilisée. La contrainte vraie σ est égale au rapport F/S_c où F (en N) est l'effort mesuré par la cellule de charge et S_c (en mm^2) est la section courante perpendiculaire à l'axe de compression (figure 2.4). L'hypothèse de la conservation du volume V pendant l'essai nous indique que :

$$V = S_c.\, l = S_0.l_0 \tag{2.1}$$

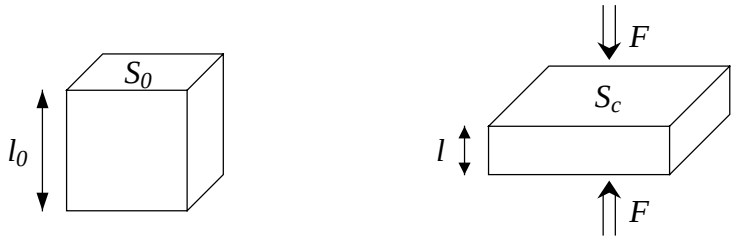


Figure 2.4. Dimensions de l'éprouvette :
(a) avant un essai, (b) soumise à un essai de compression uniaxiale

avec l et l_0 respetivement les longueurs courante et initiale de l'éprouvette et S_0 sa section initiale représentées à la figure 2.4. D'où la valeur de la section courante S_c est :

$$S_c = \frac{S_0.l_0}{l} \tag{2.2}$$

La longueur courante l est obtenue par $l = l_0 - u$, u désignant le déplacement enregistré lors de l'essai.
Ceci permet de calculer la contrainte vraie σ :

$$\sigma = \frac{F.l}{l_0.S_0} = \frac{F.l}{V_0} \tag{2.3}$$

avec V_0 le volume initial du cube.
La déformation vraie ε est la déformation logarithmique définie de la manière suivante :

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \tag{2.4}$$

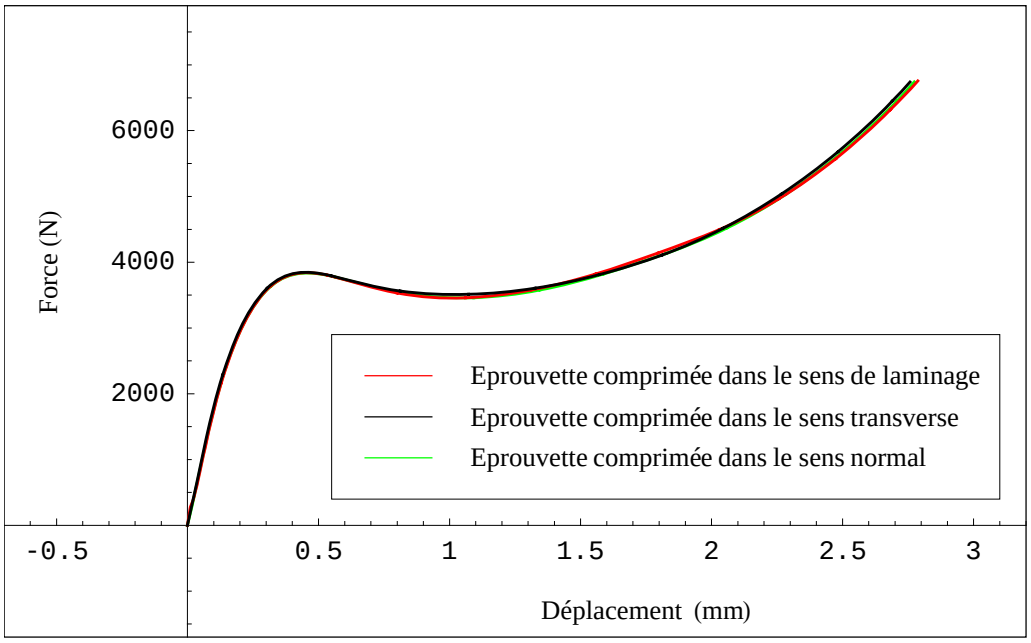
Sur les graphes suivants, toutes ces grandeurs sont représentées en valeur absolue.

2.2. Les résultats expérimentaux

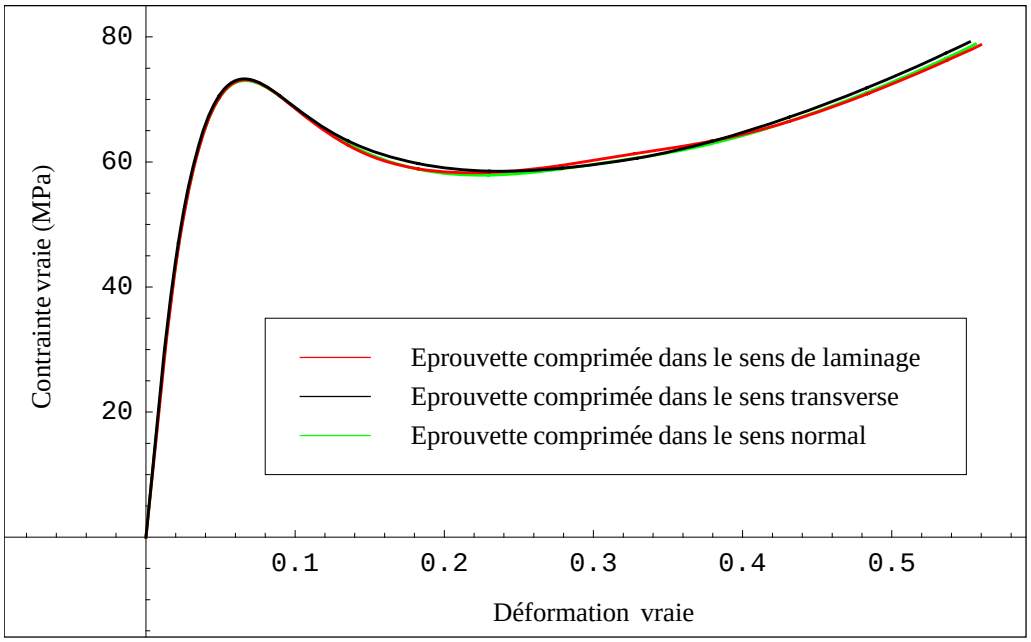
2.2.1. Essai de compression uniaxiale

2.2.1.1. Vérification de l'isotropie de la plaquette utilisée

Des essais de compression uniaxiale d'éprouvettes prélevées dans le sens du laminage, transversal et normal à la plaque (figure 2.1) sont tout d'abord réalisés dans le but de confirmer le caractère isotrope de notre matériau. De manière à nous affranchir des effets de bord de la plaque, les éprouvettes ont systématiquement été prélevées à une distance minimale de 20 mm du bord. Les figures 2.5 (a) et (b), 2.6 (a) et (b) et 2.7 (a) et (b) représentent l'évolution de la force en fonction du déplacement et de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour des vitesses de déformation nominale de 10^{-3}, 10^{-2} et 10^{-1} s^{-1}. Pour les trois vitesses de déformation nominale, les courbes se superposent ou sont pratiquement identiques ce qui nous permet de conclure que les éprouvettes usinées dans la plaque de PC Lexan 9030 sont isotropes. Nous tenons pour acquise cette propriété de l'isotropie et tous les autres essais de compression sont réalisés suivant la direction de laminage de la plaque.



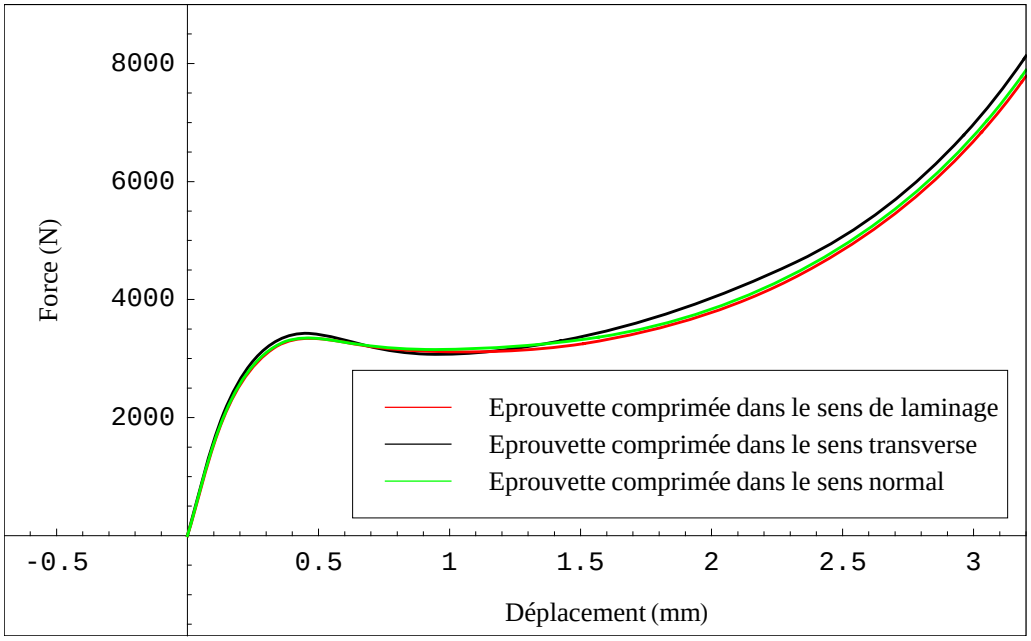
(a)



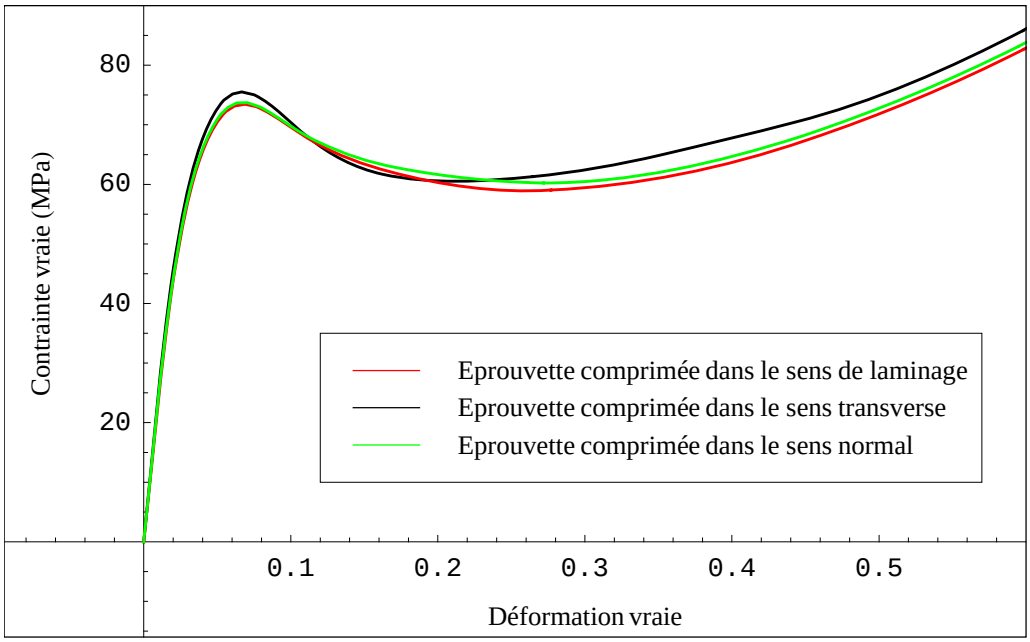
(b)

Figure 2.5. Essais de compression uniaxiale à $10^{-3}\ s^{-1}$:

(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie



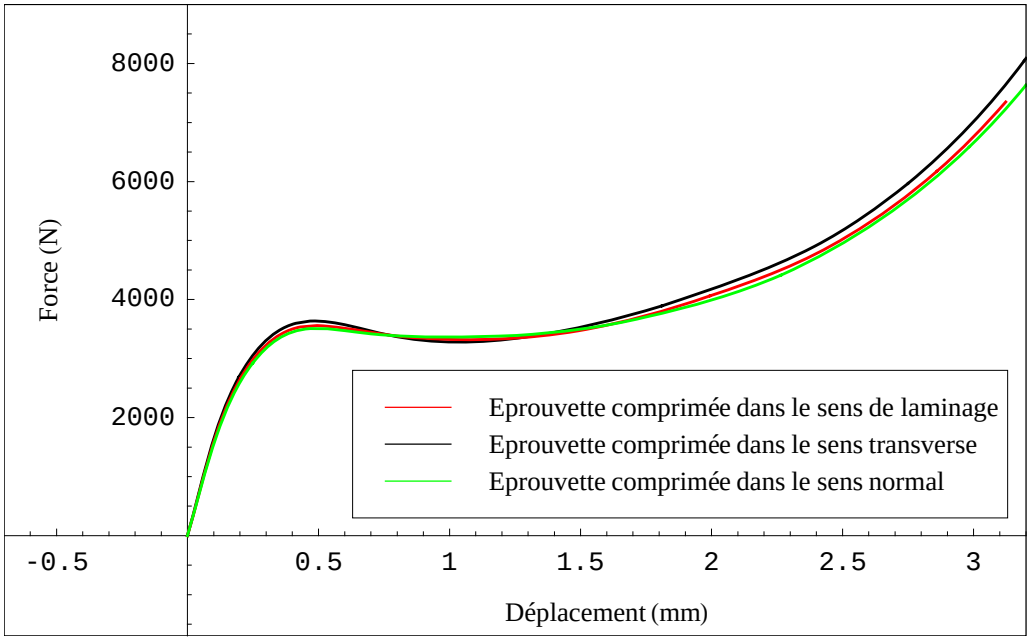
(a)



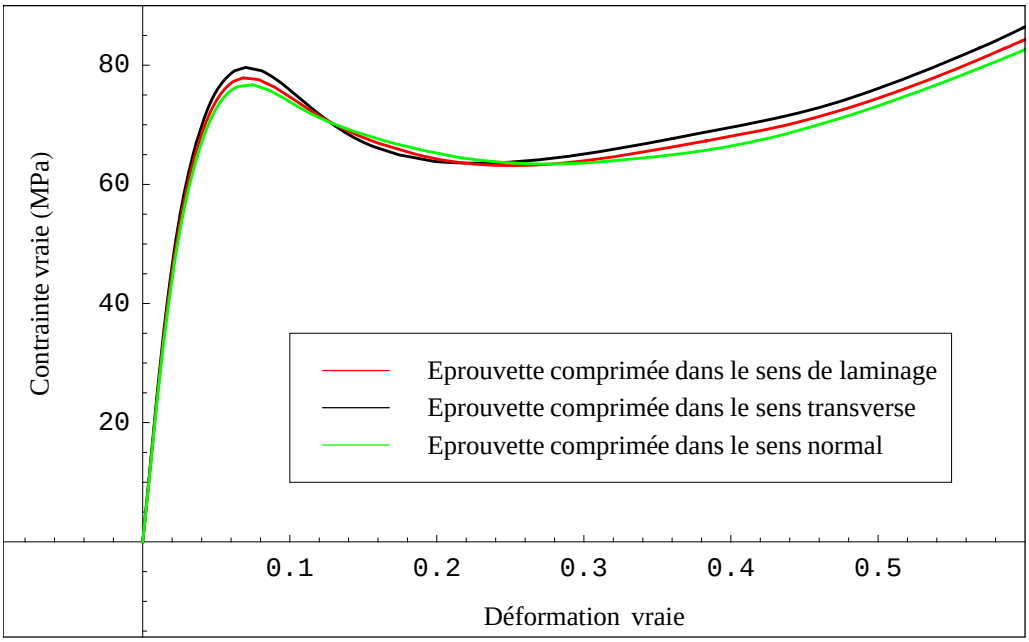
(b)

Figure 2.6. Essais de compression uniaxiale à $10^{-2}\ s^{-1}$:

(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie



(a)



(b)

Figure 2.7. Essais de compression uniaxiale à $10^{-1}\ s^{-1}$:
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie

2.2.1.2. Allures générales des courbes force - déplacement et contrainte vraie - déformation vraie

L'allure générale de la courbe contrainte vraie - déformation vraie pour un essai à vitesse de déformation nominale constante (quasi statique : $10^{-3}\ s^{-1}$) présente effectivement les différentes étapes que l'on a décrit précédemment (chapitre 1) à savoir une partie initiale non linéaire jusqu'à l'obtention d'un maximum de contrainte suivi par un adoucissement du matériau. Cet adoucissement se stabilise à une valeur minimale de contrainte, ensuite le matériau s'écrouit avec une pente qui augmente avec la déformation. Les figures 2.8 et 2.9 illustrent la réponse du PC à un essai de compression uniaxiale jusqu'à une déformation logarithmique de 67% à $10^{-3}\ s^{-1}$ et à température ambiante suivie d'une décharge complète à vitesse de charge constante (100 N/*s*). Les courbes force - déplacement et contrainte vraie - déformation vraie sont tracées. Tout comme la partie initiale du chargement, la non linéarité de la décharge est de plus en plus forte à mesure que le processus de décharge avance. L'allure de la courbe force - déplacement (figure 2.8) affiche les mêmes tendances avec un maximum de force beaucoup moins visible et la remontée de la force plus prononcée. Ces différences sont dues à une augmentation progressive de la section courante de l'éprouvette.

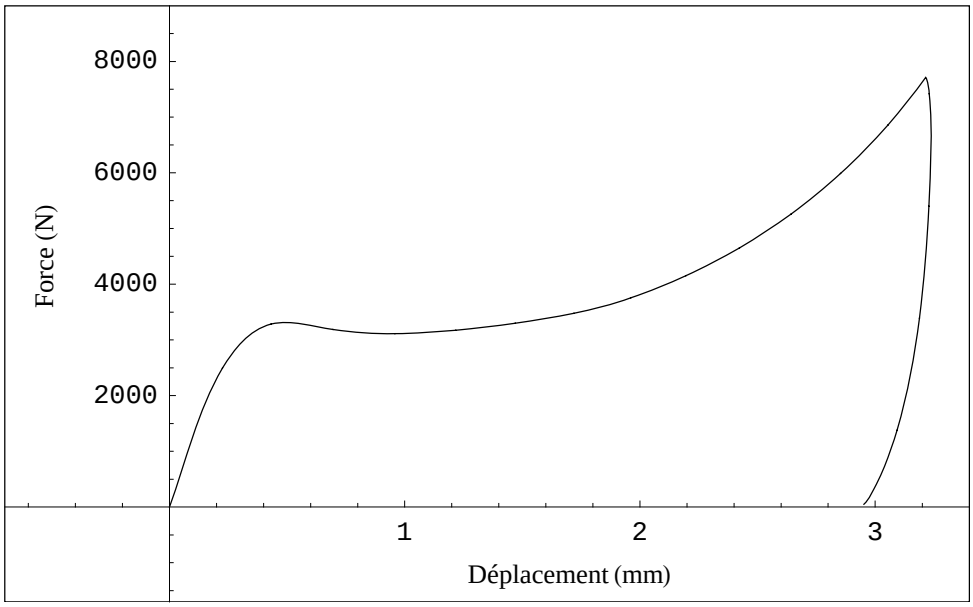


Figure 2.8. Essai de compression uniaxiale à $10^{-3}\ s^{-1}$ et à température ambiante avec décharge complète, courbe force - déplacement

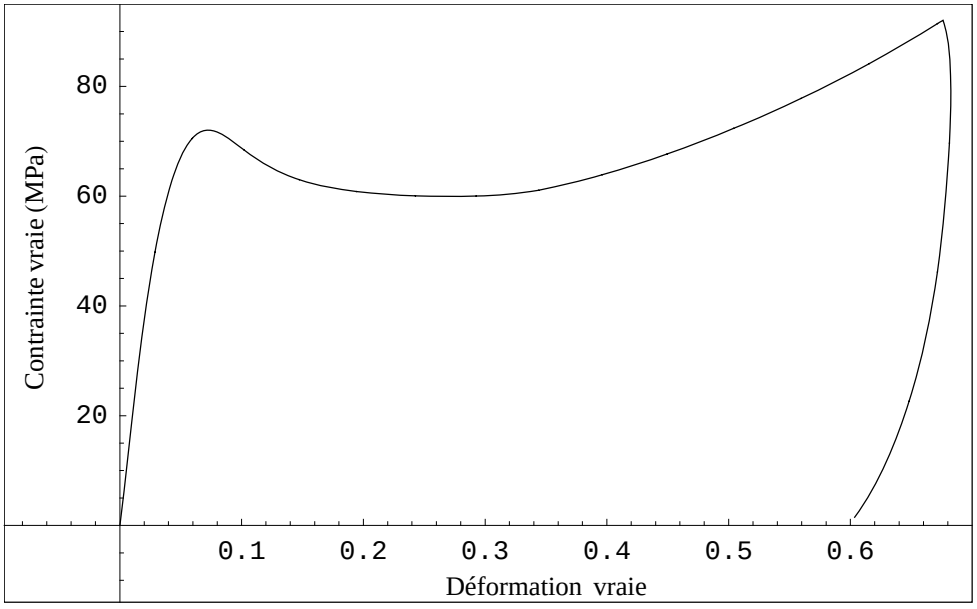


Figure 2.9. Essai de compression uniaxiale à $10^{-3}\ s^{-1}$ et à température ambiante avec décharge complète, courbe contrainte vraie - déformation vraie

2.2.1.3. Influence de la vitesse de déformation

L'effet de la vitesse de déformation est appuyé par les essais à 10^{-1}, 10^{-2} et $10^{-3} s^{-1}$ dont les courbes contrainte vraie - déformation vraie sont indiquées en figure 2.10.

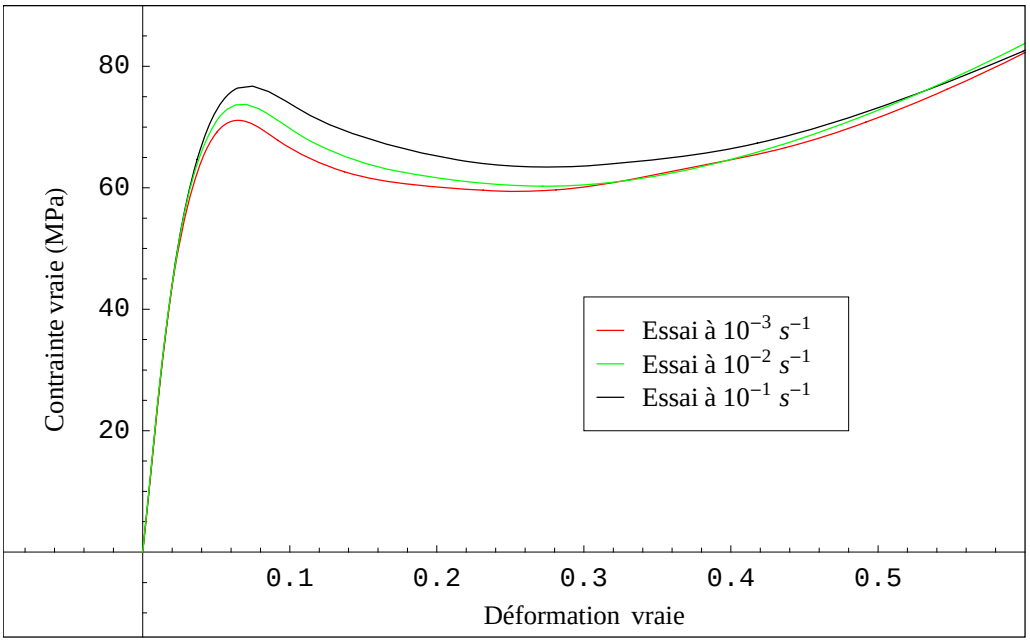


Figure 2.10. Essais de compression uniaxiale à 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} s^{-1}, courbe contrainte vraie - déformation vraie

Nous constatons que la vitesse de déformation n'a pas d'influence sur la pente initiale de la courbe. Nous pouvons alors conclure que, pour la gamme des vitesses étudiée, le comportement élastique n'est pas sensible à la vitesse. Nous remarquons donc une faible influence de cette vitesse sur le durcissement du matériau aux grandes déformations. Aux vitesses de 10^{-2} et 10^{-1} s^{-1}, on peut supposer que la matière a pu s'échauffer, ce qui amplifie l'adoucissement du PC et génère également un taux d'écrouissage plus faible. Ce phénomène a été mesuré par Arruda et Boyce [ARR 95] lors d'essais sur du PMMA à des vitesses identiques. Seul le pic de contrainte subit une augmentation substantielle avec la vitesse de déformation croissante.

Tous les autres essais reportés dans ce travail ont été réalisés avec une vitesse de déformation nominale de $\dot{\epsilon} = \frac{v}{l_0} = 10^{-3} s^{-1}$, v correspondant à la vitesse du plateau supérieure. Comparons la vitesse de déformation nominale imposée avec la vitesse de déformation vraie calculée par exemple pour l'essai de compression uniaxiale dont les courbes sont présentées sur les figures 2.8 et 2.9. Les courbes vitesse de déformation - déformation vraie obtenues sont tracées sur la figure 2.11. La vitesse de déformation nominale constante est visée, elle atteint la valeur demandée de 10^{-3} s^{-1} après 100 s d'essai correspondant au passage par le maximum, cette valeur se stabilise puis diminue quelque peu. Quant à la vitesse de déformation vraie, elle est sous estimée dans la partie pseudo élastique puis dépasse 10^{-3} s^{-1}. Ensuite elle croît graduellement avec la déformation, jusqu'à atteindre une valeur de 1.6 10^{-3} en fin de chargement, valeur à peine plus élevée que la vitesse de déformation nominale imposée. La vitesse de déformation vraie reste très proche de la vitesse de déformation nominale imposée lorsque celle-ci est de 10^{-3} s^{-1}. Dans le

chapitre suivant, les résultats expérimentaux obtenus à vitesse de déformation nominale pourront donc être comparés à des simulations effectuées à vitesse de déformation vraie imposée de $10^{-3}\ s^{-1}$.

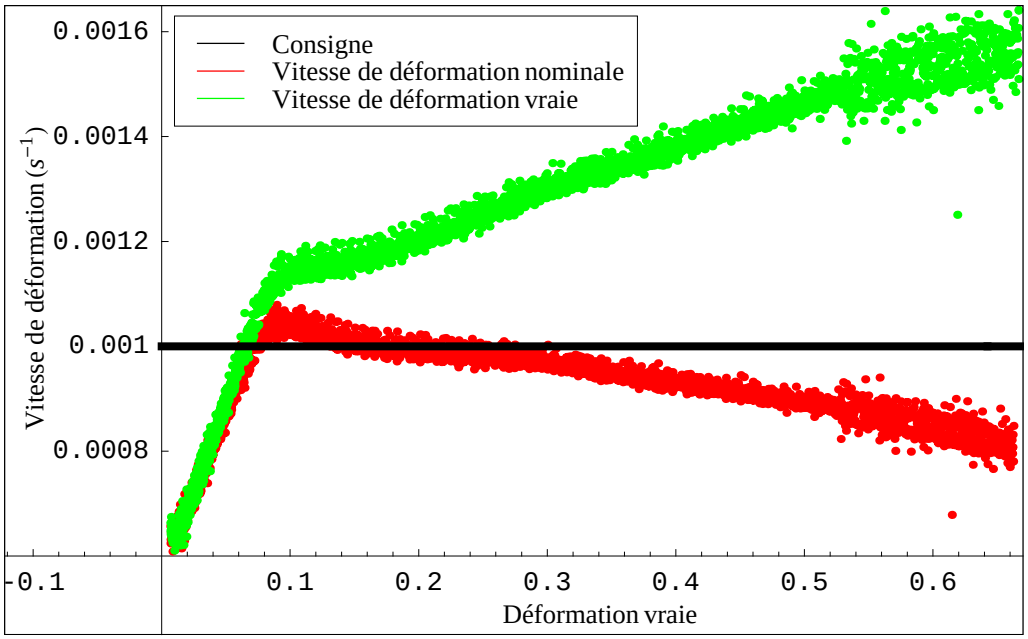


Figure 2.11. Evolution des vitesses de déformation nominale et vraie en fonction de la déformation vraie pour un essai de compression uniaxiale à une vitesse de déformation nominale constante $10^{-3}\ s^{-1}$ (consigne)

2.2.2. Essais de compression uniaxiale sur éprouvettes prédéformées

Il a été constaté dans la littérature [ARR 93c] à plusieurs reprises que les matériaux amorphes affichent un comportement anisotrope suite à une mise en forme, un mode de fabrication donné ou plus généralement à cause de l'histoire de sa déformation. Nous avons donc cherché à quantifier l'anisotropie du PC due à son histoire de déformation. Deux types d'essais ont alors été imaginés. Chaque éprouvette est tout d'abord comprimée jusqu'à un niveau de déformation donné (13, 31, 52 et 75%). Les relevés dimensionnels sont ensuite effectués et le parallélisme de leurs faces est vérifié. La première série d'éprouvettes est à nouveau chargée en compression dans la même direction que le chargement initial. Pour la deuxième série, les essais de compression sont effectués dans une direction normale à celle de la première charge.

2.2.2.1. Compression d'éprouvettes prédéformées sans rotation de l'échantillon

Les essais sont réalisés à température ambiante suivant le protocole développé ci-dessous :

- les premiers essais de compression sont effectués à la même vitesse de déformation nominale ($10^{-3}s^{-1}$) pour tous les échantillons jusqu'à quatre niveaux de prédéformation différents,

- la décharge est effectuée en contrôlant la vitesse de charge. La valeur retenue de cette vitesse est de 100 N/s correspondant à une vitesse de déformation nominale moyenne d'environ $5.10^{-3} s^{-1}$,
- chaque échantillon est laissé au repos pendant environ 30 min afin de permettre une recouvrance partielle de la déformation anélastique. A la fin de cette période, une caractérisation dimensionnelle de l'éprouvette est réalisée,
- un nouveau chargement en compression dans la même direction est opéré suivi d'une décharge contrôlée en vitesse de charge.

Les quatre niveaux de prédéformation ont été choisis avec soin. La première prédéformation est de 13%, ce qui correspond à une déformation atteinte juste après le passage par le pic de contrainte, la valeur de 31% correspond à une déformation associée au minimum de la courbe contrainte - déformation. La prédéformation de 52% se situe dans la zone d'écrouissage quasi-linéaire du matériau et enfin la prédéformation à 75% correspond pratiquement au niveau maximal de la capacité en force de la machine.

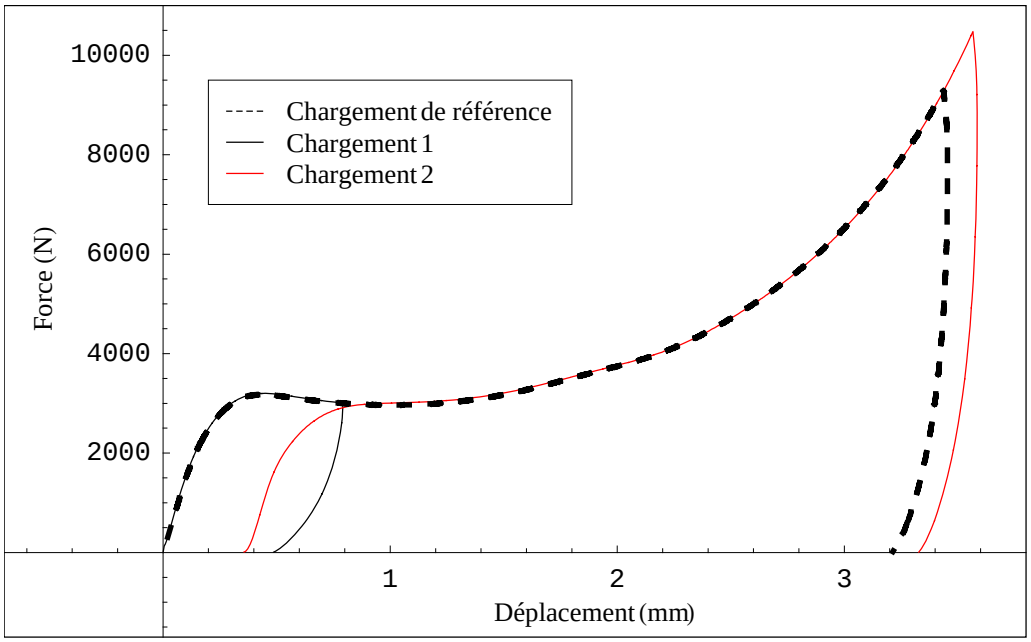
Les résultats sont présentés sous deux formes différentes. Dans un premier temps (cas A), la même configuration initiale est utilisée pour le dépouillement de la déformation pour les deux phases d'essais. Elle est caractérisée par une hauteur initiale l_0 et une section initiale S_0 de l'éprouvette. Il s'agit alors de la déformation cumulée pendant tout l'essai. Dans le deuxième temps (cas B), deux configurations de référence sont employées. La première, correspondant à la configuration initiale, est utilisée pour le premier chargement et la deuxième, correspondant à la géométrie de l'éprouvette à la fin du repos, est utilisée pour la deuxième compression. Dans ce cas B, les deux courbes de compression ont une origine commune.

a. Cas A

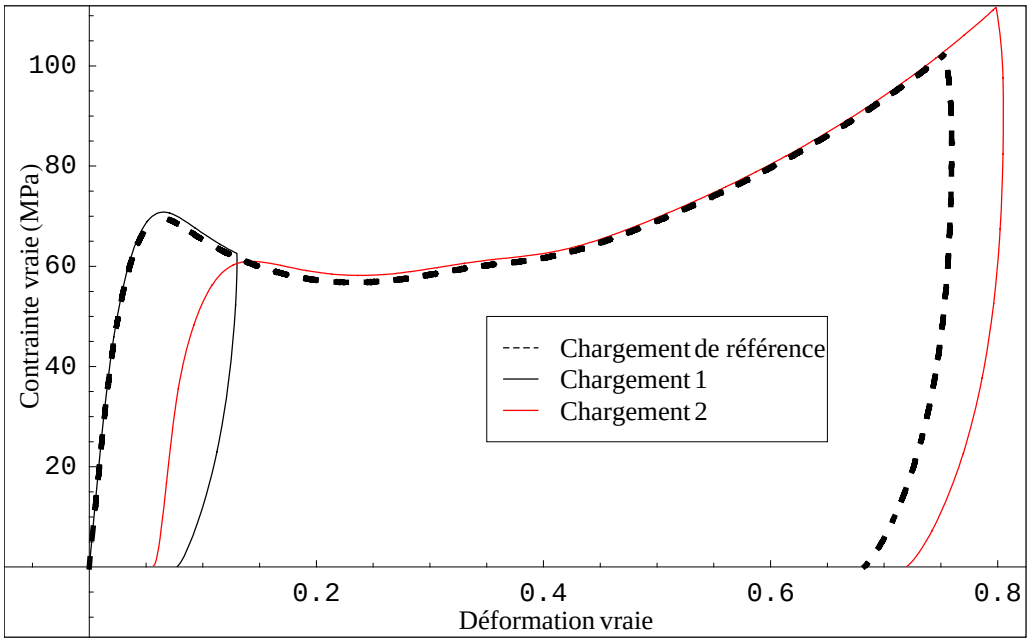
Les figures 2.12, 2.13, 2.14 et 2.15 présentent les courbes force - déplacement et contrainte vraie - déformation vraie pour chaque niveau de prédéformation cité ci-dessus. Sur chaque figure, une courbe de référence d'un essai de compression à même vitesse de déformation est tracée en pointillés, ceci dans le but de pouvoir visualiser l'influence de la prédéformation sur la réponse du matériau. Les courbes correspondant au second chargement sont tracées en couleur. Quatre couleurs illustrent quatre niveaux de prédéformation ; le rouge pour 13%, le magenta pour 31%, le vert pour 52% et le bleu pour 75%. Ce code de couleurs est maintenu pour tous les résultats présentés dans ce chapitre.

Sur la figure 2.12 sont représentées les courbes correspondant à la prédéformation de 13%. Pendant la première décharge la déformation revient à environ 7.8%. La déformation anélastique recouverte en 30 min est estimée ici à 2.3%. Le second chargement, qui débute alors à 5.5% de déformation vraie, suit une courbe qui croise la courbe de référence pour une déformation de 13.5%. Un passage par un maximum est de nouveau observé mais de façon moins prononcé que celui obtenu lors de la première mise en charge. Au-delà de 40% de déformation, les deux courbes sont pratiquement superposables. La seconde décharge,

qui a été effectuée à partir d'une contrainte de 113 MPa, supérieure à celle de la courbe de référence, a une allure semblable à cette dernière. Pendant cette décharge, la déformation vraie passe de 80% à environ 72% à la fin de cette phase. Nous rappelons que la décharge est effectuée en vitesse de charge imposée (100 N/s) provoquant une légère augmentation de la déformation (jusqu'à environ 81%) pour une contrainte de compression de 85-88 MPa. Cette augmentation est due au caractère visqueux du PC.



(a)



(b)

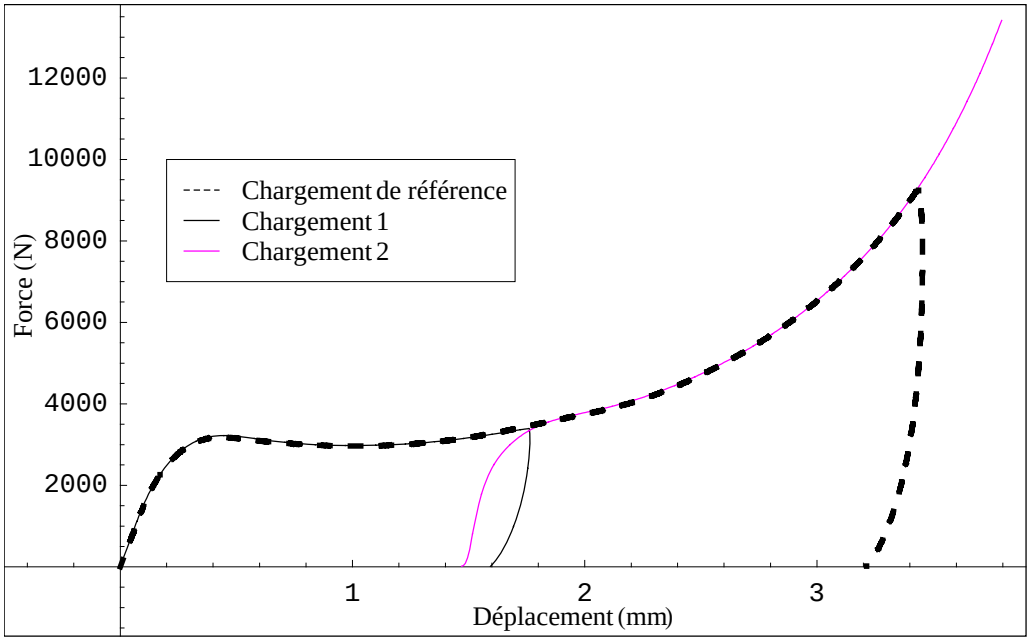
Figure 2.12. Essai de compression sur un échantillon prédéformé à 13% :
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie

La figure 2.13 donne les résultats correspondant à la prédéformation de 31%. La courbe contrainte - déformation correspondant au premier chargement est légèrement supérieure à la courbe de référence. La première décharge est effectuée ici au voisinage du minimum local de la courbe contrainte vraie - déformation vraie. Pendant cette décharge, la déformation revient à environ 28%. La déformation anélastique recouverte en 30 min est estimée également à 2.3%. La seconde compression débute à 25.7% de déformation vraie, suit une courbe qui croise la courbe de référence pour une déformation de 33%. Un très léger bossage par rapport à la courbe de référence est visible sur cet enregistrement. Au-delà de 40% de déformation, les deux courbes restent parfaitement parallèles. L'éprouvette a été déformée jusqu'à pratiquement 88% de déformation vraie. Ceci correspond à une force de compression de 13.5 kN (voir figure 2.13 (a)) qui est supérieure à la capacité théorique de la machine. La décharge n'a pas pu être enregistrée pour cet essai à cause de ce dépassement de la charge maximale.

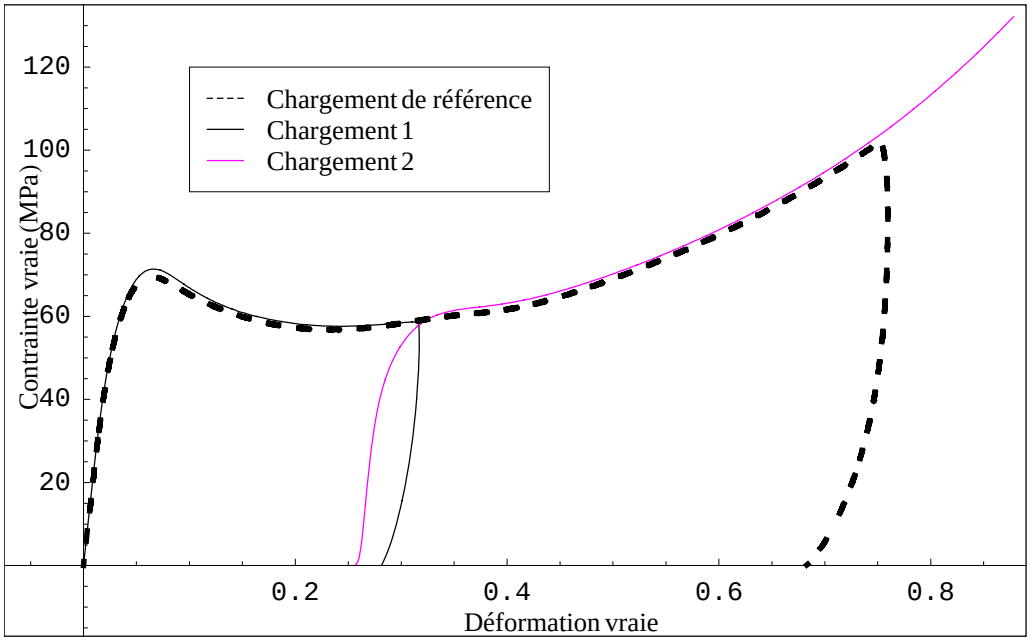
Les résultats de l'essai pour une éprouvette prédéformée à 52% sont illustrés sur la figure 2.14. Nous constatons à nouveau une légère différence entre la courbe de référence et le premier chargement. La contrainte vraie est plus importante pour cet essai. La première décharge est effectuée dans l'écrouissage quasi-linéaire du polymère. Pendant la décharge, la déformation revient à environ 47%. La déformation anélastique recouverte en 30 min est estimée ici à 3.5%. La seconde compression débute à 43.5% de déformation vraie, suit une courbe qui ne croise jamais la courbe de référence. Elle reste parallèle à cette courbe. Aucun pic ou bossage n'est visible sur la courbe. L'éprouvette a été déformée jusqu'à 73% de déformation vraie. La seconde décharge a été effectuée à partir d'une contrainte de 97 MPa. Pendant cette décharge, la déformation vraie passe de 73% à environ 66.5%. Comme pour le cas précédent, une très légère augmentation de la déformation (jusqu'à environ 73.5%) a été constatée au début de cette décharge.

Les observations restent globalement identiques à celles réalisées pour les deux essais précédents bien que la superposition des deux courbes soit moins précise.

Concernant la figure 2.15, il est plus difficile de conclure car pour ces valeurs de déformations très élevées, la capacité maximale de la machine est atteinte. Pour cette valeur de prédéformation, il est donc impossible de poursuivre l'essai. Cependant, nous pouvons tout de même admettre que cet essai suit la même logique que dans le cas des prédéformations à 13, 31 et 52%. Lors de la première décharge, la déformation passe de 75% à 67.7% de déformation. La déformation anélastique recouverte est cette fois-ci de 4.4% puisque le second chargement débute à 63.3%. L'essai stoppe à plus de 84% de déformation et la décharge n'est pas enregistrée à cause du dépassement de la capacité de la machine. Cependant, il semble possible d'envisager, comme pour les essais avec prédéformation plus faible, une superposition des deux courbes (de référence et de seconde charge) pour de grandes valeurs de déformation.

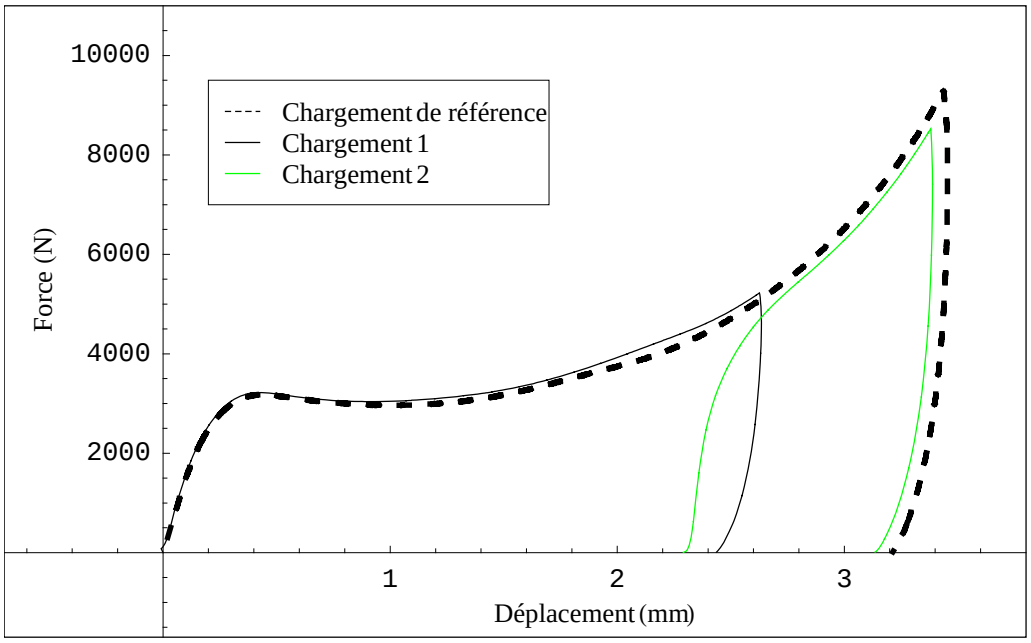


(a)

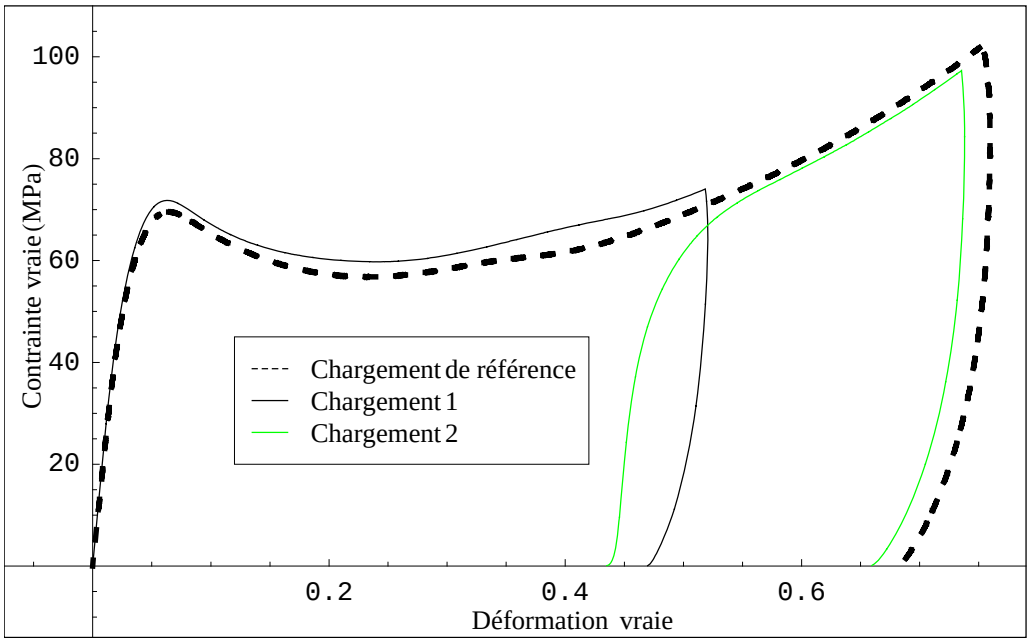


(b)

Figure 2.13. Essai de compression sur un échantillon prédéformé à 31% :
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie

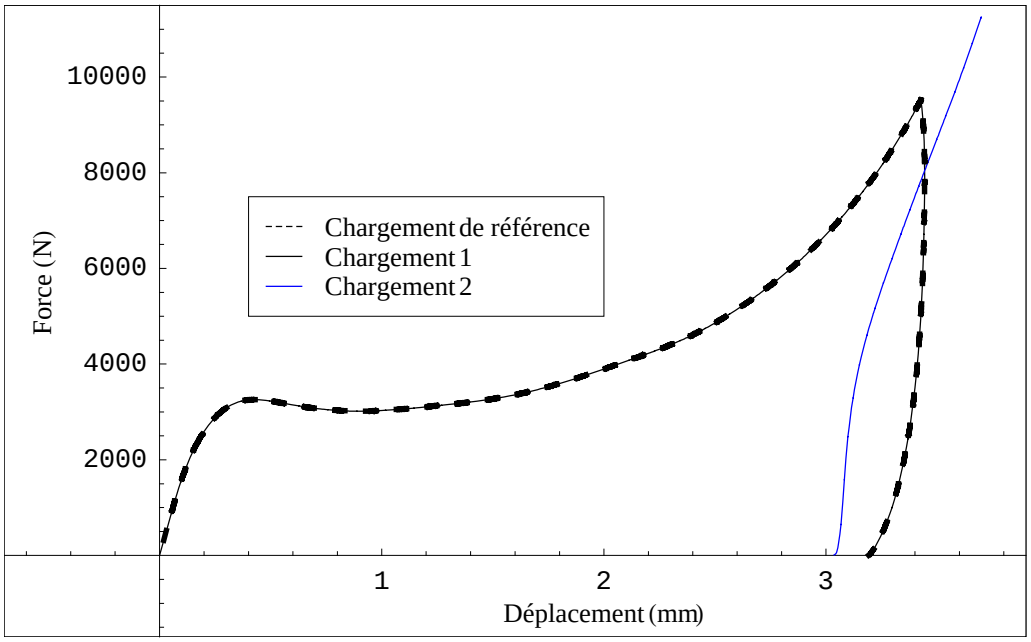


(a)

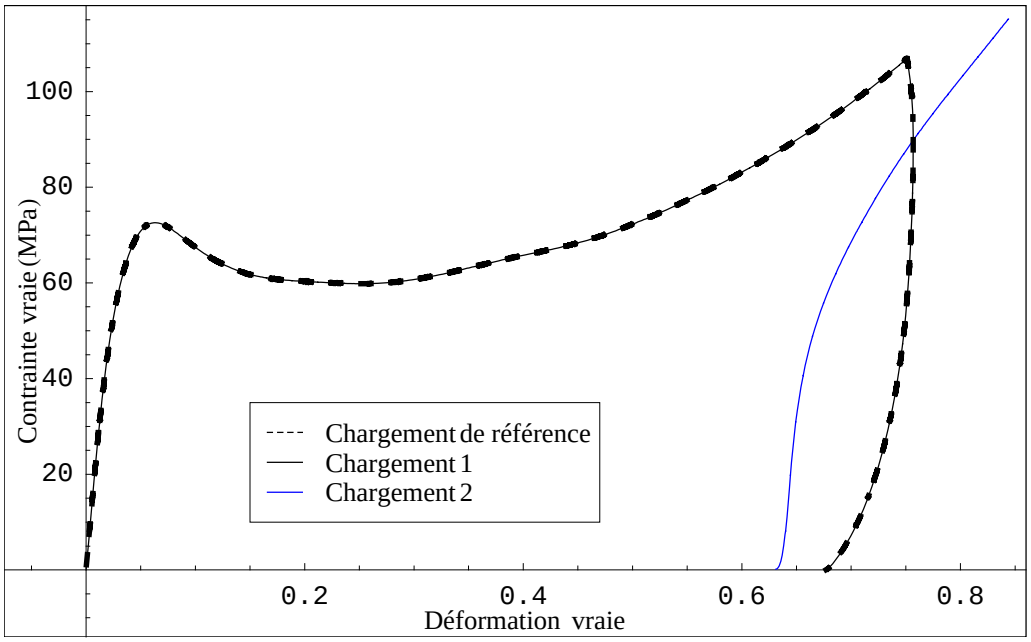


(b)

Figure 2.14. Essai de compression sur un échantillon prédéformé à 52% :
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie



(a)



(b)

Figure 2.15. Essai de compression sur un échantillon prédéformé à 75% :
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie

Le tableau suivant résume les résultats identifiés pour chaque essai :

	Déformation chargement 1 (%)	Déformation décharge 1 (%)	Déformation départ chargement 2 (%)	Recouvrance déformation (%)	Déformation chargement 2 (%)	Déformation décharge 2 (%)
Essai 1	13	7.8	5.5	2.3	80	72
Essai 2	31	28	25.7	2.3	88	–
Essai 3	52	47	43.5	3.5	73	66.5
Essai 4	75	67.7	63.3	4.4	84.5	–

Tableau 2.2. Résumé des résultats obtenus lors des essais sur des éprouvettes prédéformées sans rotation

Ce tableau sera utilisé dans le chapitre suivant lors des simulations de ces essais avec le modèle BPA. Il nous indique tout de même que la recouvrance de la déformation anélastique augmente lorsque la déformation devient importante. Dans l'ensemble, les courbes obtenues après second chargement se superposent à la courbe de référence, on peut donc en déduire que cette prédéformation est sans influence. Un léger pic est tout de même présent à la recharge pour de faibles prédéformations.

b. Cas B

Les figures 2.16 et 2.17 présentent les allures des courbes force - déplacement en (a) et contrainte vraie - déformation vraie en (b) pour 13 et 75% de prédéformation. Nous rappelons que pour ce dépouillement une nouvelle configuration de référence a été introduite correspondant à la géométrie des éprouvettes à la fin du repos. Le dépouillement du second chargement ne représente donc pas la prédéformation subie par les éprouvettes.

Sur chaque figure, une courbe de référence en pointillés est à nouveau tracée, ce qui permet de comparer le second chargement à un essai de compression sur un cube non prédéformé.

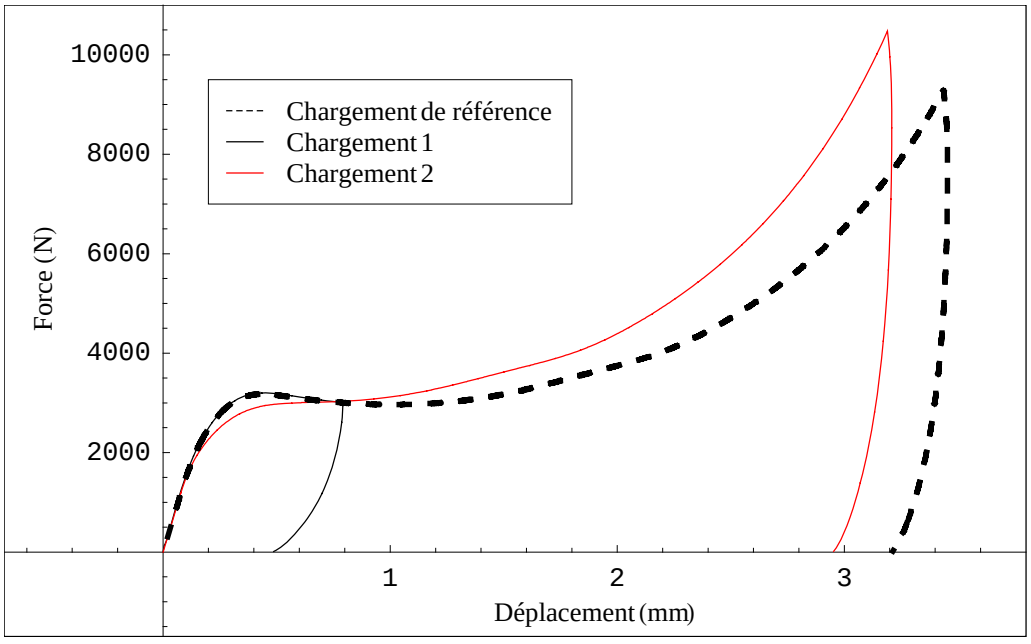
La figure 2.16 présente les résultats obtenus pour une prédéformation de 13%. Le chargement initial a été décrit dans la première présentation de ces essais. La courbe contrainte vraie - déformation vraie suit la courbe de référence jusqu'aux environs de 24 MPa, cette portion de courbe est linéaire tout comme la courbe de référence. Ensuite, elle perd progressivement sa linéarité jusqu'à atteindre un maximum de contrainte plus faible et qui apparaît plus tard que sur la courbe de référence. En effet, la contrainte maximale est de 59.5 MPa pour 8.3% de déformation, alors que sur la courbe de référence cette valeur est de 72.5 MPa pour 6.2% de déformation. La courbe croise ensuite la courbe de référence pour 20% de déformation et reste très proche de cette dernière. A partir de 35% de déformation, le taux d'écrouissage devient plus élevé et la phase de chargement est stoppée à 73.8% de déformation pour une valeur de contrainte de 108.7 MPa. Pour cette même déformation (73.8%), l'essai de référence affiche une valeur de

99.7 MPa. Lors de la décharge, la déformation passe de 73.8 à 65.8% avec une valeur de 74.5 % aux alentours de 88 MPa due à la viscosité du matériau.

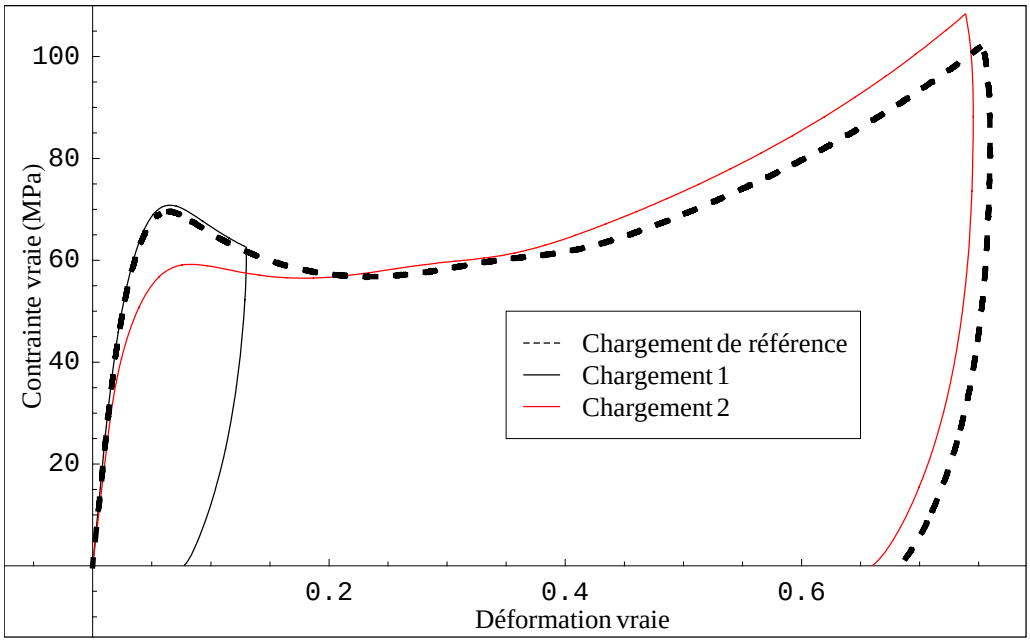
L'allure de cette courbe contrainte vraie - déformation vraie reste finalement très proche de celle obtenue sans prédéformation. Le passage par un maximum est toujours visible bien que moins prononcé et l'écrouissage du matériau prédéformé est légèrement plus élevé.

Sur la figure 2.17 sont tracées les courbes force - déplacement et contrainte vraie - déformation vraie pour un essai de compression sur un cube prédéformé à 75%. La partie initiale de cette courbe contrainte vraie - déformation vraie est identique à celle de la courbe de référence jusqu'à 33 MPa. Ensuite cette courbe est non linéaire et l'écrouissage du matériau apparait très tôt et est très élevé. On obtient une contrainte de 106 MPa pour 20% de déformation alors que pour cette même déformation, la contrainte sur la courbe de référence vaut 61 MPa.

L'allure globale de cette courbe est donc totalement différente de la courbe de référence. En effet, dans ce cas, le passage par un maximum local de contrainte n'apparaît plus du tout et le matériau s'écrouit rapidement et fortement. Cependant, la partie élastique reste inchangée.

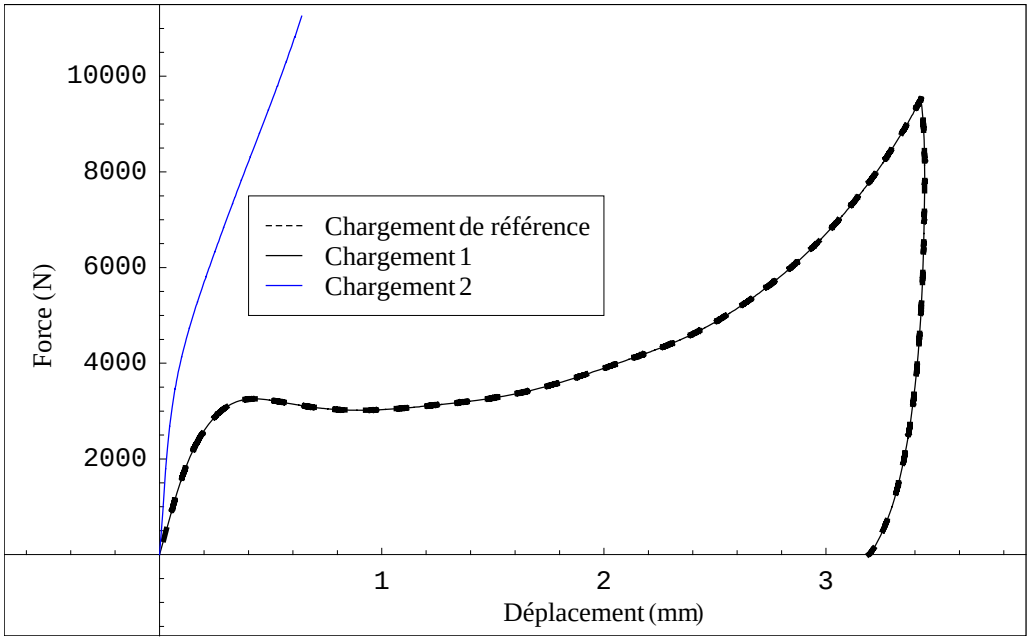


(a)

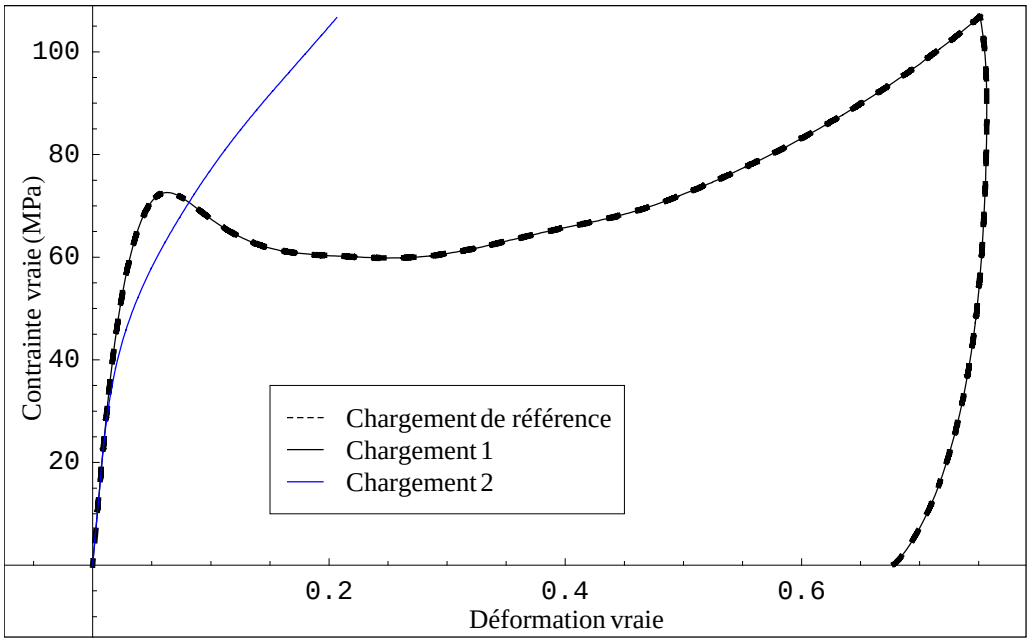


(b)

Figure 2.16. Essai de compression sur un échantillon prédéformé à 13% :
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie



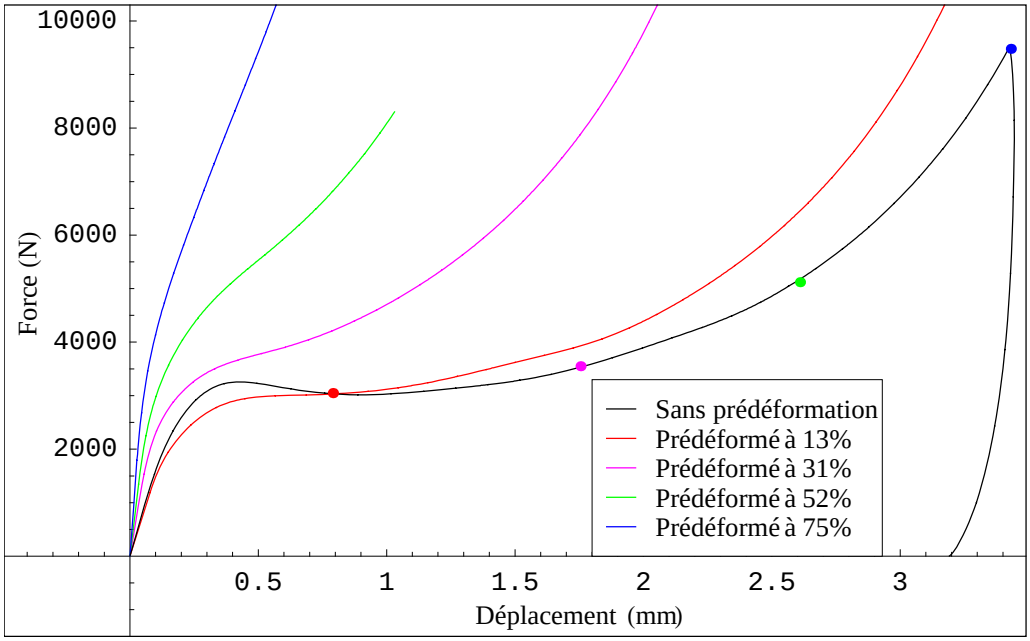
(a)



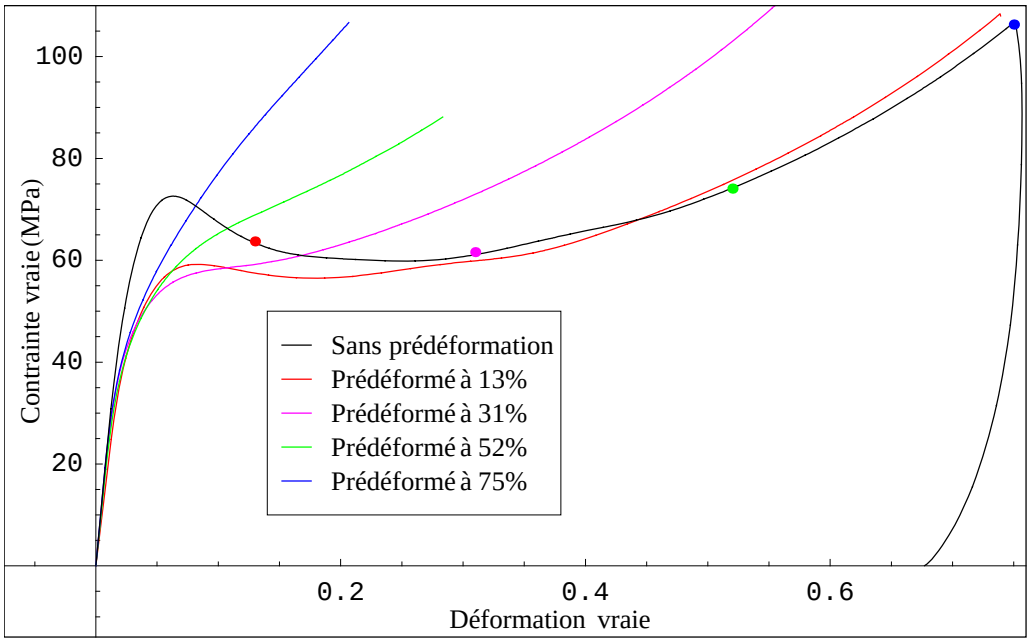
(b)

Figure 2.17. Essai de compression sur un échantillon prédéformé à 75% :
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie

La figure 2.18 résume les essais sur cubes prédéformés à 13, 31, 52 et 75%. Les courbes force - déplacement en (a) et contrainte vraie - déformation vraie en (b) de ces essais y sont tracées. Les différents niveaux de déformation sont également représentés sur la courbe de référence (tracée ici en noir) par un point de couleur, identique à celle de la courbe associée.



(a)



(b)

Figure 2.18. Comparaison des courbes (a) force - déplacement et (b) contrainte vraie - déformation vraie d'essais de compression sur un échantillon non prédéformé, prédéformé à 13%, 31%, 52% et 75%

Plusieurs remarques peuvent être formulées :

- Nous pouvons tout d'abord constater que la pente initiale de chaque courbe contrainte vraie - déformation vraie reste identique. En effet, quelque soit le niveau de prédéformation, le comportement élastique du PC est inchangé.
- Le pic de contrainte reste présent sur les courbes du deuxième chargement pour les éprouvettes qui ont subi une prédéformation inférieure à la déformation correspondant au minimum de la contrainte sur la courbe de référence. Le maximum de la contrainte atteint lors du second chargement est légèrement inférieur à la contrainte du début de la décharge de la phase de prédéformation.

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la prédéformation sur la réponse du PC au chargement dans la même direction. Les résultats de ces essais ont été dépouillés en utilisant deux références distinctes pour la mesure du déplacement et de la déformation. Dans le premier cas, on considère la longueur l_0 de l'éprouvette comme étant sa longueur au début de l'essai. Dans le second cas, le déplacement et la déformation sont calculés à partir des mesures d'éprouvettes effectuées avant le second chargement.

Les courbes contrainte vraie - déformation vraie tracées dans le premier cas suivent celle d'un chargement simple (cette remarque est moins évidente pour la prédéformation à 75%) une fois la contrainte de décharge atteinte.

Par contre, dans le cas du second dépouillement, la prédéformation crée un écrouissage dans le

matériau qui engendre une réponse à la déformation très différente de celle obtenue sur le matériau initial. Le pic de contrainte est atténué voire annihilé avec cette prédéformation et l'écrouissage est considérablement augmenté pour les prédéformations importantes. En effet, il a été expliqué dans la littérature ([ARR 93c]) qu'une orientation des chaînes se produit dans le plan normal à la direction de chargement. Plus le niveau de prédéformation est élevé, plus les chaînes sont alignées conduisant à un matériau de plus en plus texturé. On peut donc en conclure qu'il y a création d'une texture dans le matériau par déformation plastique.

La prédéformation joue un rôle sur la seconde partie de nos essais puisqu'elle génère un matériau texturé. Cette seconde compression a été effectuée dans la même direction que la première. Mais qu'en est-il si l'on décide de tourner l'échantillon de 90° avant de le comprimer à nouveau? Quelle sera l'allure de la courbe contrainte - déformation dans ce cas-ci?

2.2.2.2. Mise en évidence de l'anisotropie induite par des essais de compression non radiale

Dans le but de mieux appréhender le rôle de l'apparition d'une anisotropie induite par la déformation plastique, un second type d'essais est réalisé. Comme auparavant, chaque éprouvette subit une première compression jusqu'à un niveau de déformation donné à une vitesse de déformation nominale de $10^{-3}\,s^{-1}$ puis le matériau est déchargé (100 N/s) et laissé sans contrainte pendant environ 30 min. L'échantillon est mesuré avant d'être à nouveau comprimé, mais cette fois-ci, il est tourné de 90° avant d'être positionné sur le plateau inférieur de la machine. La figure 2.19 illustre ces différentes étapes. En (a) est présenté l'échantillon non déformé avec l_0, S_0 et b_0 comme longueur, section et largeur initiales. Après le premier chargement, le cube prend la forme schématisée en (b) dont les longueur, section et largeur finales sont indiquées par l_{1_0}, S_{1_0} et b_{1_0}. Après 30 minutes, l'échantillon est mesuré et on note les longueur, section et largeur l_1, S_1 et b_1 (schéma 2.19 (c)). Finalement, l'échantillon est tourné de 90° avant de subir une nouvelle compression, étape représentée en (d).

Cette procédure est à nouveau répétée pour les quatre niveaux de prédéformation 13, 31, 52 et 75%. De la même manière qu'auparavant, seules les courbes force - déplacement en (a) et contrainte vraie - déformation vraie en (b) des essais de compression sur des éprouvettes prédéformées à 13 et 75% et tournées sont présentées (figures 2.20 et 2.21). Ensuite tous les essais effectués pour cette partie sont résumés en figure 2.22. Le déplacement et la déformation sont calculés à partir des valeurs de l_1, S_1 et b_1 mesurées avant le second chargement (figure 2.19 (b)). A nouveau, une courbe de référence est tracée en pointillés sur les figures 2.20 et 2.21. Le chargement initial ici n'est pas analysé puisqu'il est identique à celui de la première série d'essais.

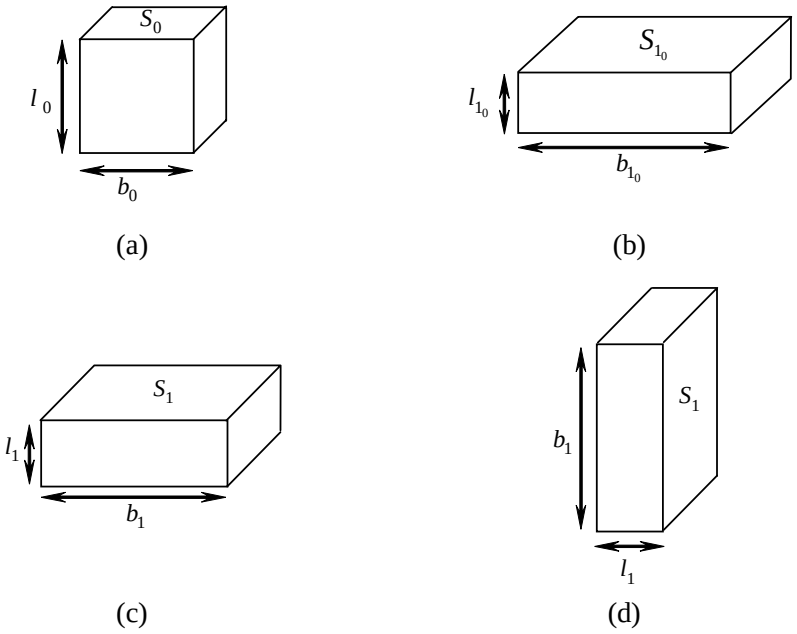
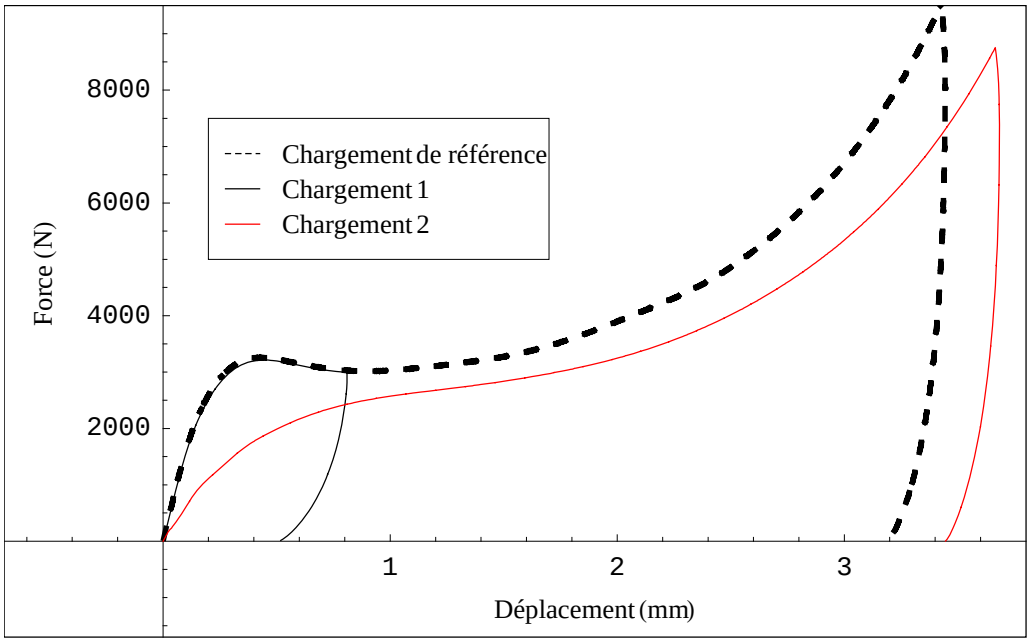


Figure 2.19. Etapes de l'essai de compression avec rotation de l'éprouvette

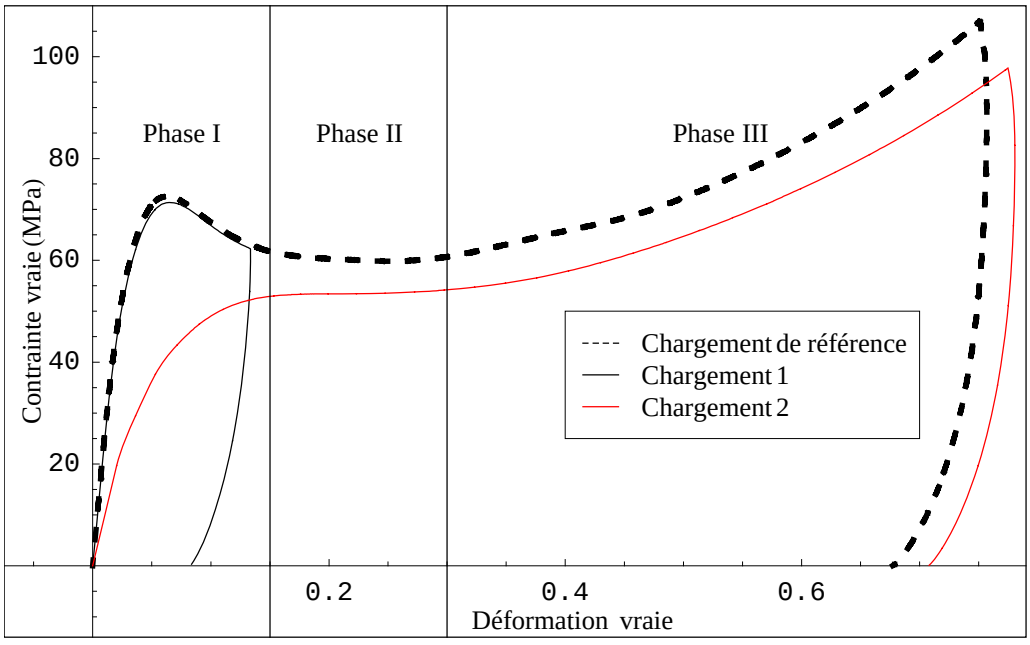
Trois phases sont identifiées sur la courbe obtenue en figure 2.20 pour une prédéformation de 13%. L'allure de la courbe est très rapidement non linéaire et cette non linéarité est de plus en plus marquée jusqu'à un niveau de contrainte d'une valeur de 54 MPa correspondant à 15% de déformation (phase I sur la figure 2.20 (b)). Aucun pic de contrainte n'est visible. Ce niveau de contrainte de 54 MPa se maintient jusqu'à 30% de déformation, représenté par un plateau sur la courbe contrainte vraie - déformation vraie (phase II sur la figure 2.20 (b)). Cette phase correspond au minimum de la courbe contrainte vraie - déformation vraie de référence. Finalement, le matériau s'écrouit ce qui constitue la phase III de déformation. Le taux d'écrouissage augmente avec la déformation. Cette partie de courbe est parallèle à la courbe de référence avec une différence de 8 MPa. Au delà de 60%, le taux d'écrouissage de la courbe de référence augmente plus rapidement. En effet, on obtient une contrainte de 94.5 MPa pour 75.3% de déformation pour l'essai avec prédéformation au lieu de 104 MPa (courbe de référence), ce qui donne une différence de 10.5 MPa. A la décharge, la déformation diminue de 77.4% à 70.8%. Dans son ensemble, la courbe contrainte vraie - déformation vraie en figure 2.20 suit la même allure que la courbe en pointillés. Elle a tout de même un niveau de contrainte plus faible et ne présente plus de pic de contrainte.

Dans le cas de la compression du PC prédéformé à 75%, les courbes force - déplacement et contrainte vraie - déformation vraie sont tracées en figure 2.21. La pente initiale est bien plus faible comparée à celle de la courbe en pointillés. Un changement net de pente est visible à 3.5% de déformation, ce taux diminue considérablement mais reste tout de même positif jusqu'à environ 43% et aucun pic de contrainte n'apparaît. Ensuite, on peut à nouveau observer un changement dans l'allure de la courbe ; le taux d'écrouissage croît. La déformation atteint 86% pour une contrainte de 64.9 MPa avant la décharge où l'on

obtient une déformation de 81%. Sur ce graphe, on constate que le niveau global de contrainte chute comparé à la courbe de référence. Par exemple, pour une déformation de 75.3% (valeur de décharge de la courbe de référence), la contrainte pour un PC non déformé est de 104 MPa et pour un PC prédéformé à 75% de 56.5 MPa, donnant une différence de 43.5 MPa. Le domaine élastique et le pic de contrainte ont disparu. Deux phases d'écrouissage sont également visibles, une première avec un taux relativement faible puis une seconde dont le taux croît avec la déformation.

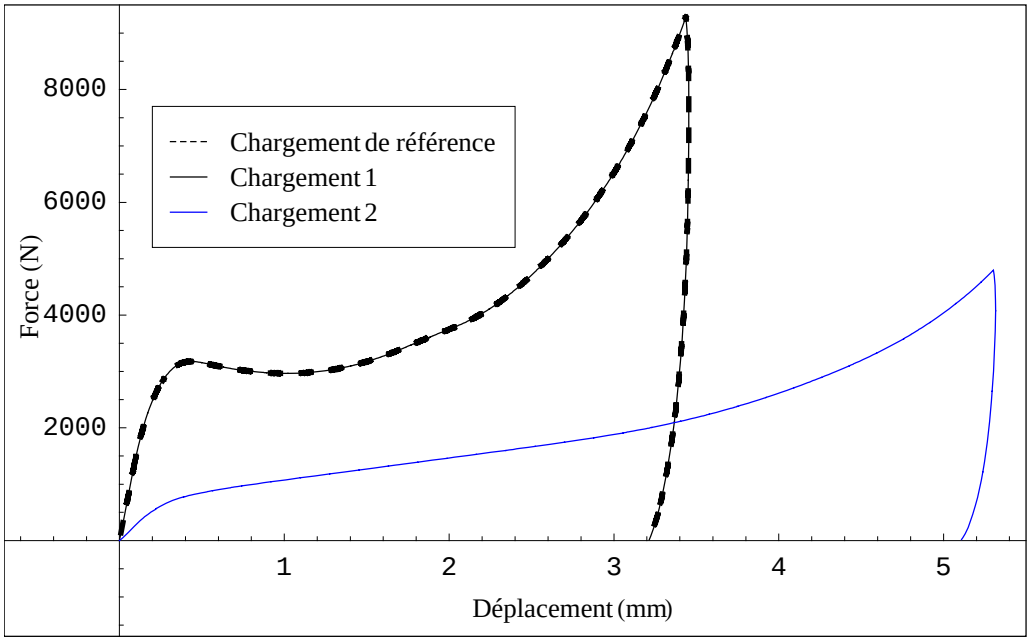


(a)

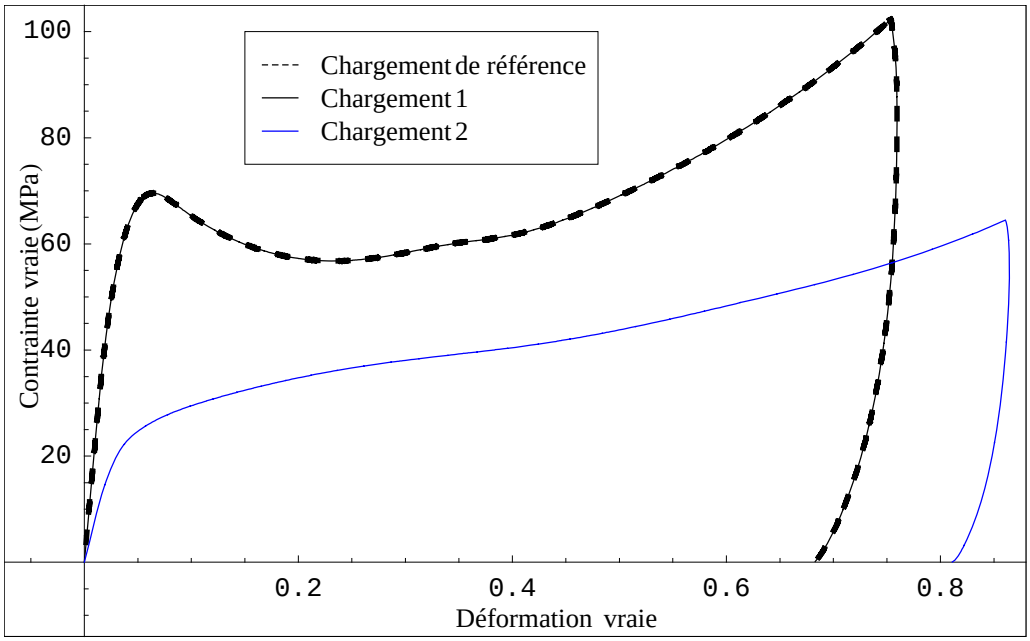


(b)

Figure 2.20. Essai de compression sur un échantillon prédéformé à 13%:
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie



(a)



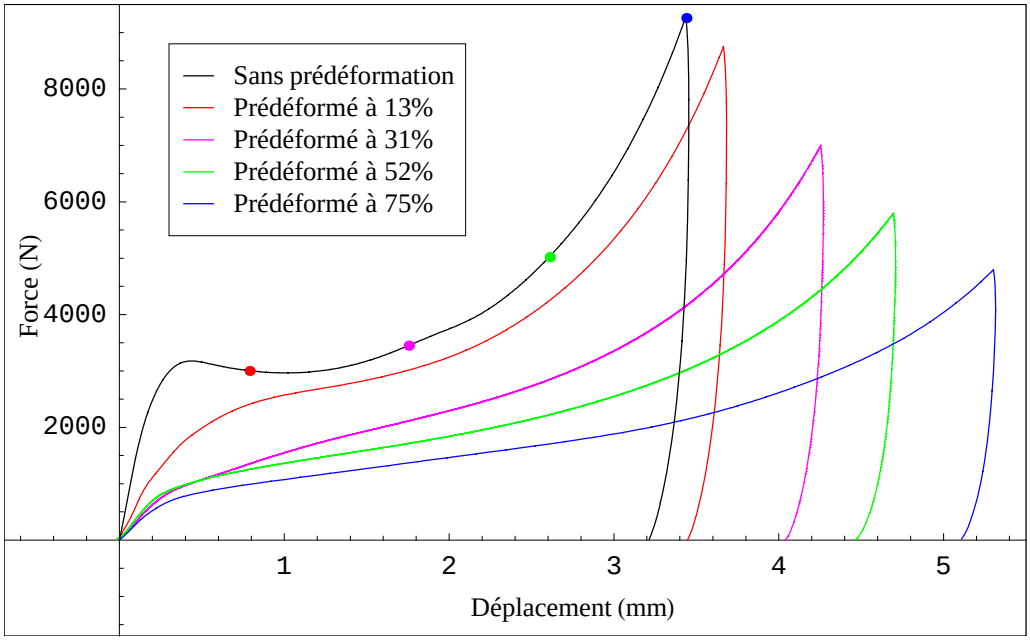
(b)

Figure 2.21. Essai de compression sur un échantillon prédéformé à 75%:
(a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie

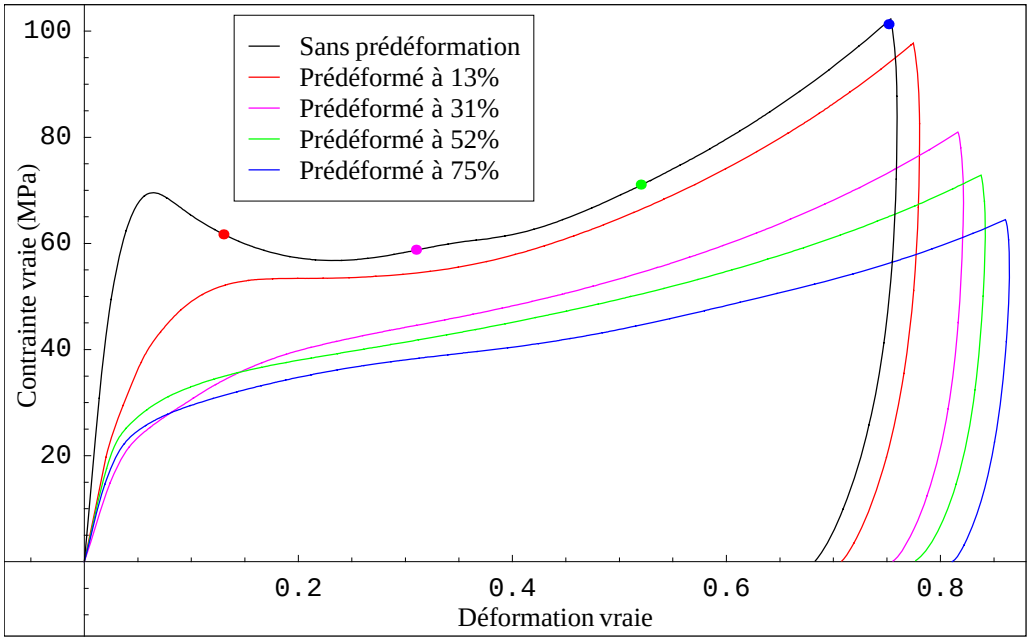
Sur la figure 2.22 sont comparées les courbes force - déplacement et contrainte vraie - déformation vraie des échantillons de PC non prédéformé et prédéformés à 13, 31, 52 et 75%.

La rotation de l'échantillon peut générer quelques erreurs de calcul de la contrainte lors du deuxième chargement dans l'obtention de la partie initiale de la courbe. L'échantillon a tendance à se bomber après le premier chargement. Lorsque ce cube est tourné de 90°, un problème de parallélisme entre les faces et de dimension de surface en contact peut intervenir, ce qui ne permet pas de correctement

calculer la contrainte vraie car la surface estimée n'est pas tout à fait celle effective à ce moment lors de l'écrasement initial de l'échantillon. Une fois cette phase dépassée, la courbe obtenue est correcte puisque la surface estimée est égale à la surface comprimée en contact. Ce phénomène s'est produit lors de la déformation du PC prédéformé de 31% comme on peut le voir sur la figure 2.22 (b).



(a)



(b)

Figure 2.22. Comparaison des courbes force - déplacement en (a) et contrainte vraie - déformation vraie en (b) d'essais de compression sur un échantillon non prédéformé, prédéformé à 13%, 31%, 52% et 75%

On peut constater que la prédéformation annihile le pic de contrainte et fait disparaitre le domaine élastique. De plus, le niveau de contrainte diminue quelque soit la déformation donnée et cette diminution

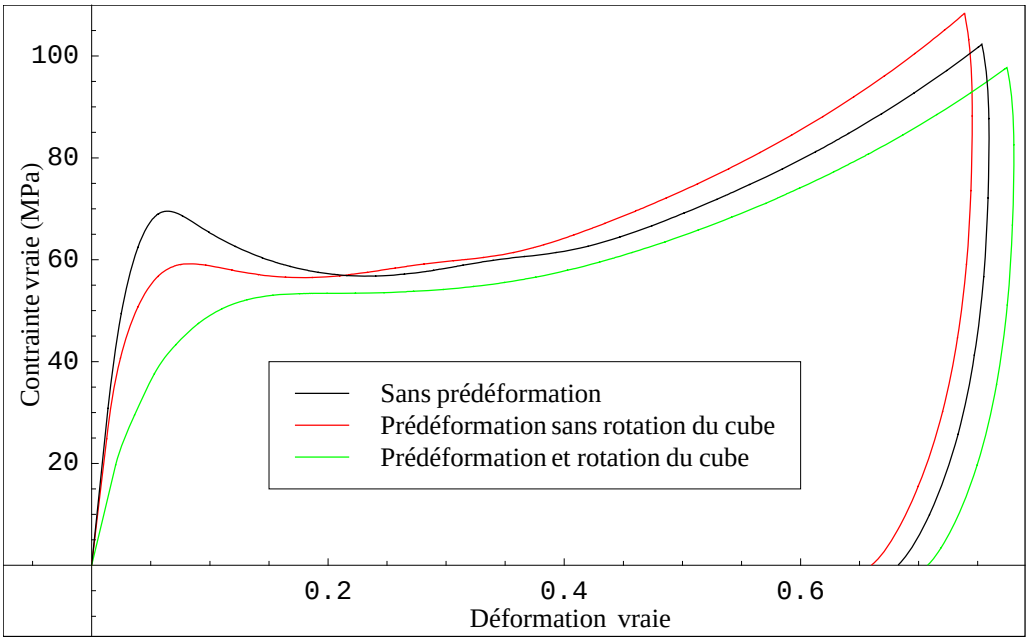
est de plus en plus marquée lorsque la prédéformation augmente. On observe également deux phases d'écrouissage : un écrouissage quasi-linéaire suivi par un écrouissage dont le taux croît avec la déformation. L'apparition de cette seconde phase dépend du niveau de prédéformation du PC. La pente de cette seconde phase est plus faible que celle observée sur la courbe de référence, de plus, elle diminue avec le niveau de prédéformation appliqué. L'allure de la décharge reste identique à la courbe de référence quelque soit la prédéformation effectuée.

Une telle réponse du matériau témoigne de la présence des contraintes internes élevées, polarisées par la prédéformation des échantillons. La disparition du domaine élastique dans la direction normale à la direction de préchargement atteste d'une anisotropie plastique importante et d'un effet de Bauschinger prononcé.

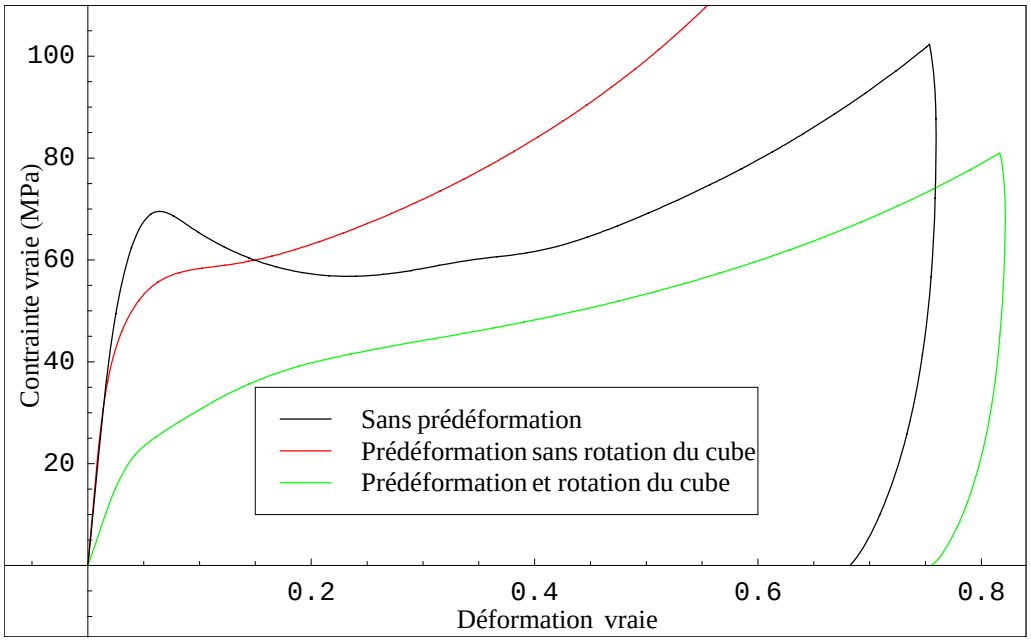
Après ces observations, il est intéressant de comparer les deux cas de figures, à savoir le second chargement avec et sans rotation de l'échantillon.

2.2.2.3. Comparaison des deux types d'essais

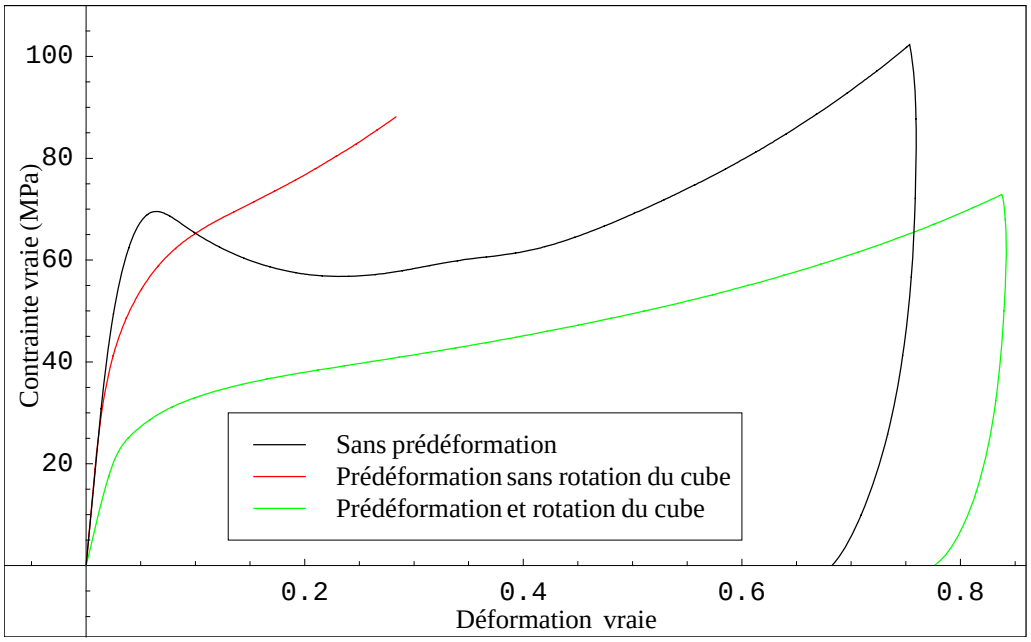
On représente sur chaque graphe (a), (b), (c) et (d) en figure 2.23 la réponse en compression du PC non prédéformé (en noir), prédéformé sans rotation de l'échantillon (en rouge) et avec rotation (en vert), ceci pour chaque valeur de prédéformation donnée (13, 31, 52 et 75%).



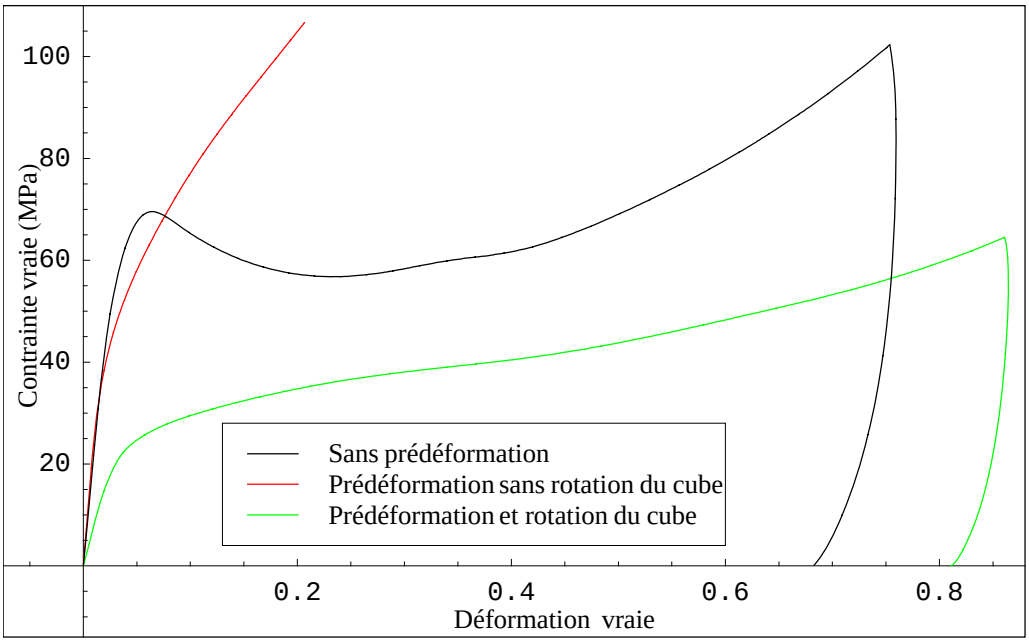
(a)


100
80
60
40
20
Contrainte vraie (MPa)
0.2
0.4
0.6
0.8
Déformation vraie
Sans prédéformation
Prédéformation sans rotation du cube
Prédéformation et rotation du cube

(b)


100
80
60
40
20
Contrainte vraie (MPa)
0.2
0.4
0.6
0.8
Déformation vraie
Sans prédéformation
Prédéformation sans rotation du cube
Prédéformation et rotation du cube

(c)



(d)

Figure 2.23. Comparaison des seconds chargements avec et sans rotation du cube :
(a) à 13% de prédéformation, (b) à 31% de prédéformation, (c) à 52% de prédéformation et (d) à 75% de prédéformation

L'allure des deux courbes correspondant aux éprouvettes prédéformées avec ou sans rotation est totalement différente quelque soit le niveau de prédéformation. Dès le départ, le domaine élastique est plus faible lors de la déformation d'échantillons prédéformés et tournés à 90°. De plus, cet écart augmente avec le niveau de prédéformation. Le taux d'écrouissage est plus élevé dans le cas de la réponse du PC prédéformé sans rotation. Ces phénomènes sont amplifiés avec l'augmentation de la prédéformation. La compression de cubes prédéformés avec ou sans rotation de celui-ci engendre des niveaux de contrainte différents ; dans le cas de l'essai sur cube prédéformé et tourné de 90°, le niveau de contrainte est plus faible que celui de l'éprouvette de référence, les éprouvettes prédéformées mais non tournées présentent, elles, des niveaux de contrainte plus élevées que celui de l'essai de référence, excepté pour les faibles valeurs de déformation. Comme mentionné précédemment, on explique ces différences par l'évolution de la microstructure du matériau lors du chargement en compression ([ARR 93b, ARR 93c]). L'alignement des chaînes moléculaires dans des directions parallèle ou perpendiculaire à la direction de compression du second chargement et la présence des contraintes internes élevées semblent être la source majeure de ces différences de comportement. De façon générale, l'anisotropie induite par déformation plastique a donc une grande influence sur la réponse du matériau prédéformé.

Dans ce chapitre, ces quelques essais simples nous ont permis de mettre l'accent sur les points suivants :

- le matériau sur lequel nous travaillons est initialement isotrope,

- la vitesse de déformation a principalement une influence sur le pic de contrainte, qui, d'après la littérature (Perez [PER 92], G'Sell [GSE 95]), est associé au seuil de plasticité,
- la précharge du PC joue un rôle sur le second chargement, elle génère un matériau texturé. De plus, cette texture est accentuée par le niveau de prédéformation,
- suivant la direction du second chargement, la réponse du matériau prédéformé n'est pas du tout la même. En effet, dans le premier cas où les directions de la précharge et du second chargement sont identiques, le matériau prédéformé s'écrouit plus rapidement et plus fortement. Lorsque les directions de la précharge et du second chargement sont perpendiculaires par contre, la réponse du PC est totalement différente puisque l'étendue du domaine élastique et le niveau global de la contrainte sont plus faibles, il en est de même pour le taux d'écrouissage,
- une anisotropie induite par déformation plastique est mise en évidence par les essais de compression sur des échantillons prédéformés avec ou sans rotation.

Par ces essais, nous avons pu mettre l'accent sur un point important qui est l'anisotropie induite par la déformation plastique. Celle-ci est due à l'évolution de la microstructure lors de la déformation. Par sa définition, le modèle BPA est basé sur la physique et la microstructure du matériau. Dans le chapitre suivant, nous allons donc confronter les résultats expérimentaux aux simulations numériques obtenues à partir de ce modèle, ceci dans le but de vérifier sa capacité à reproduire l'anisotropie induite par déformation plastique.

Dans la suite de notre travail, des essais de chargements complexes seront également présentés dans le but de mettre en évidence d'autres caractéristiques du PC qui ne sont pas accessibles par de simples essais de compression uniaxiale.

Chapitre 3 : Etude du modèle de Boyce, Parks et Argon

Le modèle de Boyce Parks et Argon [BOY 88] amélioré du modèle à 8 chaînes d'Arruda et Boyce [ARR 93a] (BPA) est considéré comme une référence dans la modélisation de chargements tels que la compression plane ou uniaxiale [ARR 93b]. Dans ce chapitre, nous cherchons à évaluer les performances de ce modèle dans une gamme de chargements plus étendue.

En premier lieu, l'essai simple de compression tel qu'il a été présenté dans le chapitre précédent est simulé dans le but d'ajuster les paramètres matériaux et de vérifier la performance de ce modèle lors d'un chargement simple, puis la simulation d'essais de compression uniaxiale sur cubes de PC prédéformés est réalisée, essais également décrits en seconde partie du chapitre précédent. L'analyse des résultats nous permettra d'évaluer les limites de ce modèle dans le but de proposer par la suite des améliorations. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de chargements complexes afin de mettre en avant d'autres caractéristiques de la déformation du PC.

La programmation de ce modèle a été effectuée en langage Fortran. Avant de présenter les résultats obtenus, la logique de programmation est décrite.

3.1. Programmation du modèle

3.1.1. Intégration de la loi BPA, cas d'un chargement simple

Le pilotage de l'essai est tout d'abord réalisé en vitesse de déformation. Supposons qu'à l'instant t, toutes les grandeurs intervenant dans cette loi sont connues :

- Le gradient de transformation $\boldsymbol{F}_t = \boldsymbol{V}_t$ car on impose $\boldsymbol{R = 1}$,
- La décomposition multiplicative de $\boldsymbol{V}_t = \boldsymbol{V}_t^e \, \boldsymbol{V}_t^p$,
- La contrainte de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}_t$,
- La contrainte orientationnelle $\boldsymbol{B}_t$,
- La contrainte d'activation thermique $\boldsymbol{T}_t^*$,

- La variable interne $\tilde{s}_t$, représentant la résistance athermique au cisaillement.

L'essai s'effectue à une vitesse de déformation donnée $\boldsymbol{D}$. Nous voulons connaître les mêmes grandeurs à la fin du pas de temps Δt, c'est-à-dire à l'instant $t + \Delta t$. Si l'on considère la décomposition multiplicative du tenseur de gradient de transformation et l'expression du tenseur de gradient de vitesse :

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^{e}.\boldsymbol{F}^{p} \tag{3.1}$$

$$\boldsymbol{L} = \dot{\boldsymbol{F}}.\boldsymbol{F}^{-1} \tag{3.2}$$

et sachant que le tenseur de rotation $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{1}$, nous pouvons en déduire :

$$\boldsymbol{D} = \dot{\boldsymbol{V}}\,\boldsymbol{V}^{-1} \tag{3.3}$$

La décomposition multiplicative du tenseur des déformations pures nous conduit à l'expression suivante de $\boldsymbol{D}$:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{D} &= \tfrac{\partial}{\partial t}\,(\boldsymbol{V}^{e}.\boldsymbol{V}^{p}).(\boldsymbol{V}^{e}.\boldsymbol{V}^{p})^{-1} = \dot{\boldsymbol{V}}^{e}.\boldsymbol{V}^{p}.\boldsymbol{V}^{p-1}.\boldsymbol{V}^{e^{-1}} + \boldsymbol{V}^{e}.\dot{\boldsymbol{V}}^{p}.\boldsymbol{V}^{p-1}.\boldsymbol{V}^{e^{-1}} \\ &= \dot{\boldsymbol{V}}^{e}.\boldsymbol{V}^{e^{-1}} + \boldsymbol{V}^{e}.\dot{\boldsymbol{V}}^{p}.\boldsymbol{V}^{p^{-1}}.\boldsymbol{V}^{e^{-1}} = \boldsymbol{L}^{e} + \boldsymbol{V}^{e}.\boldsymbol{L}^{p}.\boldsymbol{V}^{e^{-1}}\end{aligned}$$

En supposant que $\boldsymbol{V}^{e} \approx \boldsymbol{1}$, nous obtenons :

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{D}^{e} + \boldsymbol{D}^{p} \tag{3.4}$$

où

$$\boldsymbol{D}^{e} = \dot{\boldsymbol{V}}^{e}.\boldsymbol{V}^{e^{-1}} \text{ et } \boldsymbol{D}^{p} = \dot{\boldsymbol{V}}^{p}.\boldsymbol{V}^{p^{-1}} \tag{3.5}$$

Dans le cadre de la méthode explicite, nous pouvons approcher $\dot{\boldsymbol{V}}_t$ par :

$$\dot{\boldsymbol{V}}_t \approx \frac{\boldsymbol{V}_{t+\Delta t} - \boldsymbol{V}_t}{\Delta t} \tag{3.6}$$

Il en résulte l'expression de $\boldsymbol{D}_t$:

$$\boldsymbol{D}_t = \frac{\boldsymbol{V}_{t+\Delta t} - \boldsymbol{V}_t}{\Delta t}.\boldsymbol{V}_t^{-1} \tag{3.7}$$

De ce fait, nous pouvons calculer $\boldsymbol{V}_{t+\Delta t}$:

$$\boldsymbol{V}_{t+\Delta t} = \boldsymbol{V}_t + \Delta t\,\boldsymbol{D}_t.\boldsymbol{V}_t \tag{3.8}$$

Le même résultat est valable pour la partie plastique :

$$\boldsymbol{V}^{p}_{t+\Delta t} = \boldsymbol{V}^{p}_t + \Delta t\,\boldsymbol{D}^{p}_t.\boldsymbol{V}^{p}_t \tag{3.9}$$

La vitesse de déformation plastique est calculée à partir de la loi d'écoulement viscoplastique :

$$\boldsymbol{D}^{p}_t = \dot{\gamma}^{p}\,(\boldsymbol{T}^{*}_t, \tilde{s}_t)\,\boldsymbol{N} \tag{3.10}$$

En chargement simple dans la direction $\boldsymbol{e_n}$, la composante D_{nn} du tenseur de vitesse de déformation est fixée et nous imposons des composantes $\sigma_{ii}\,(i \neq n)$ du tenseur des contraintes nulles. L'équation (3.8) permet de calculer $V_{nn}(t+\Delta t)$. La formule (3.10) doit être utilisée pour le calcul de D_{ij}^{p} puis grâce à (3.9), le calcul de toutes les composantes $V_{ij}^{p}(\,t+\Delta t)$ est réalisé. La décomposition polaire nous sert à déterminer la composante élastique du tenseur des déformations pures dans la direction de chargement. En supposant que le comportement élastique du matériau est isotrope, nous avons, dans la direction de chargement :

$$V_{nn}^{e}\,(t+\Delta t) = \frac{V_{nn}\,(t+\Delta t)}{V_{nn}^{p}\,(t+\Delta t)} \tag{3.11}$$

Puisque les autres composantes du tenseur de contraintes sont nulles, la loi de Hooke nous permet de calculer les autres composantes élastiques :

$$\ln V_{ii}^{e}\,(t+\Delta t) = C_{iinn}^{-1}\,\sigma_{nn}\,(t+\Delta t) \tag{3.12}$$

dont la matrice $\boldsymbol{C}^{-1}$ s'écrit :

$$\boldsymbol{C}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & -\frac{\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu}{E} & -\frac{\nu}{E} & \frac{1}{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G} \end{bmatrix} \tag{3.13}$$

Après le calcul de ces grandeurs, la variable interne ainsi que les différentes contraintes peuvent être actualisées :

- la variable interne $\tilde{s}_{t+\Delta t} = \tilde{s}_t + \Delta\,\tilde{s}$,
- la contrainte de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}_{t+\Delta t} = \boldsymbol{C} : \ln \boldsymbol{V}_{t+\Delta t}^{e}$. Dans le cas du chargement simple, la seule composante non nulle est la composante dans la direction de chargement et est obtenue par $\sigma_{nn}(t+\Delta t) = E \ln V_{nn}^{e}(t+\Delta t)$,
- la contrainte orientationnelle $\boldsymbol{B}_{t+\Delta t} = g(\boldsymbol{V}_{t+\Delta t}^{p})$, où g est la fonction définie par le modèle à 8 chaînes,
- la contrainte d'activation thermique $\boldsymbol{T}_{t+\Delta t}^{*} = \boldsymbol{\sigma}_{t+\Delta t} - \boldsymbol{B}_{t+\Delta t}$.

Dans le cas d'un chargement simple piloté en vitesse de contrainte dans la direction $\boldsymbol{e_n}$, on définit un pas $\Delta\boldsymbol{\sigma}$ qui permet d'obtenir $\sigma_{nn}(t+\Delta t)$ à partir de l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\sigma}_{t+\Delta t} = \boldsymbol{\sigma}_t + \Delta\boldsymbol{\sigma} \tag{3.14}$$

Comme auparavant, les autres composantes de la contrainte sont nulles, toutes les composantes du tenseur des déformations élastiques pures sont obtenues par l'équation (3.12) et celles du tenseur des déformations plastiques pures par (3.9) et (3.10). Le calcul de la déformation totale se fait grâce à la décomposition multiplicative $\boldsymbol{V}_{t+\Delta t} = \boldsymbol{V}_{t+\Delta t}{}^{e}\, \boldsymbol{V}_{t+\Delta t}{}^{p}$. A nouveau, la variable interne $\tilde{s}$ ainsi que les contraintes $\boldsymbol{T}^*$ et $\boldsymbol{B}$ peuvent être actualisées.

Par cette programmation du modèle BPA, les essais présentés dans le chapitre précédent peuvent être simulés.

3.1.2. Simulation d'un essai de compression uniaxiale

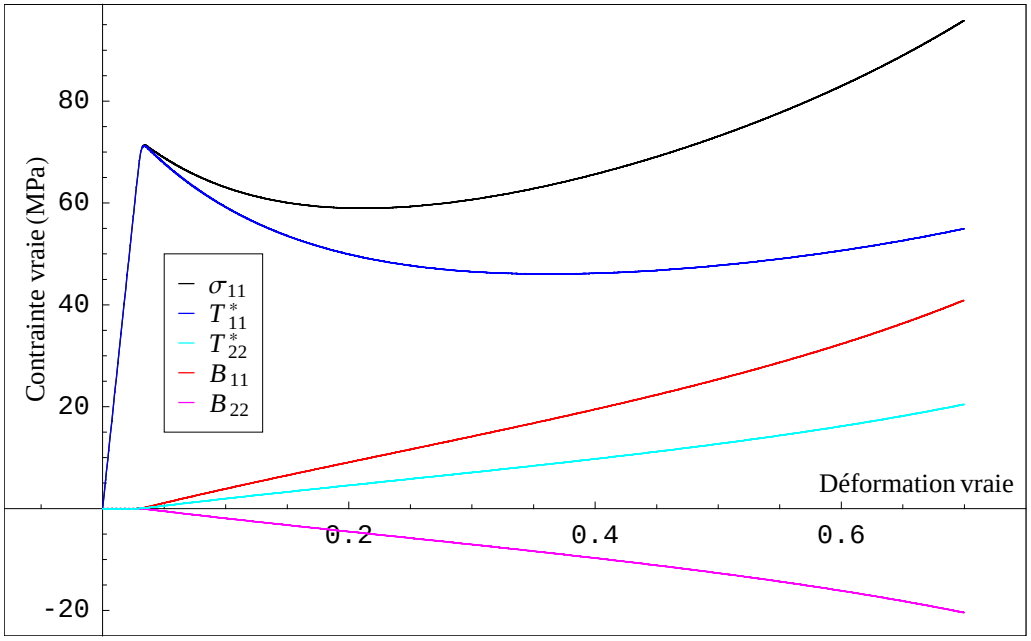
Le chargement monotone en compression uniaxiale et à vitesse de déformation constante de $10^{-3}\, s^{-1}$ est simulé afin de pouvoir ajuster les paramètres matériau intervenant dans le modèle. Le tableau 3.1 nous donne la liste de ces valeurs ajustées :

Paramètre	μ	ν	s_0	s_{ss}	h	$\dot{\gamma}_0$	A	C^R	N	α'
unité	MPa	–	MPa	MPa	MPa	s^{-1}	K / MPa	MPa	–	–
valeur	864	0.33	97	73	370	$2 * 10^{15}$	241	18	1.5	0.08

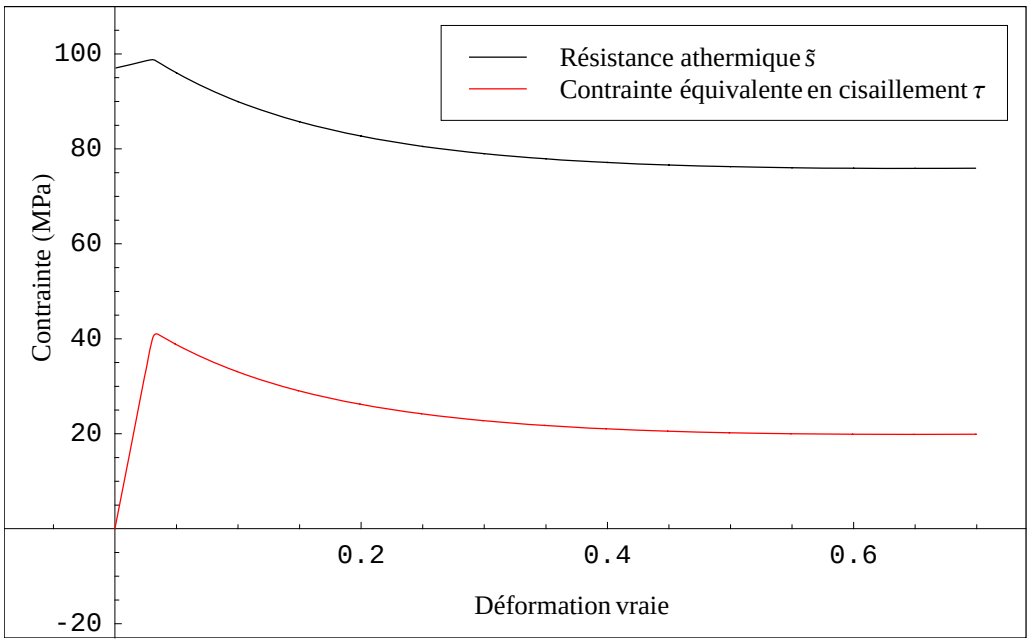
Tableau 3.1. Liste des paramètres du modèle obtenue à partir d'un essai monotone à une vitesse de déformation de $10^{-3}\, s^{-1}$

A partir de ces paramètres, l'allure des courbes contrainte vraie $\boldsymbol{\sigma}$, contrainte d'activation $\boldsymbol{T}^*$ et contrainte orientationnelle $\boldsymbol{B}$ en fonction de la déformation vraie est tracée sur la figure 3.1 (a). La compression est effectuée dans la direction 1. Le tracé est donc donné pour la composante σ_{11} de la contrainte de Cauchy, les composantes T^*_{11} et $T^*_{22} = T^*_{33}$ de la contrainte d'activation et les composantes B_{11} et $B_{22} = B_{33}$ de la contrainte orientationnelle. Telle qu'elle a été présentée dans le chapitre 1, la contrainte $\boldsymbol{\sigma}$ est la somme des contraintes d'activation $\boldsymbol{T}^*$ et orientationnelle $\boldsymbol{B}$. Au départ, la vitesse de déformation plastique est quasi nulle jusqu'au pic de contrainte, ce qui se manifeste par une portion de courbe pratiquement linéaire dont la pente initiale est égale au module élastique. Seule la contrainte d'activation est non nulle, la contrainte orientationnelle étant fonction uniquement de la déformation plastique. Lorsqu'on atteint une certaine valeur de contrainte équivalente τ, la vitesse de déformation plastique augmente brusquement ce qui engendre la diminution de la variable interne $\tilde{s}$ (figure 3.1 (b)) et qui se traduit par l'apparition d'un pic de contrainte. Ensuite, la contrainte d'activation dans la direction de chargement diminue et c'est la contrainte orientationnelle qui augmente. Dans le schéma défini par Boyce et al. [BOY 88a], il est montré que la contrainte d'activation chute et se maintient à une valeur constante. C'est en fait la contrainte équivalente τ calculée à partir du déviateur de la contrainte $\boldsymbol{T}^*$ qui chute et qui se stabilise,

phénomène pouvant être observé sur la figure 3.1 (b). La montée ultérieure de la contrainte de Cauchy est due à la contrainte orientationnelle.



(a)



(b)

Figure 3.1. Essai de compression uniaxiale du PC à $10^{-3}\,s^{-1}$: (a) courbes simulées des contraintes totale $\boldsymbol{\sigma}$, d'activation $\boldsymbol{T^*}$ et orientationnelle $\boldsymbol{B}$ en fonction de la déformation vraie, (b) courbe contrainte équivalente en cisaillement τ et résistance athermique $\tilde{s}$ en fonction de la déformation vraie

3.2. Comparaisons avec les résultats expérimentaux

3.2.1. La compression uniaxiale

Sur la figure 3.2, la courbe contrainte vraie - déformation vraie simulée en compression simple à vitesse de déformation de $10^{-3}\,s^{-1}$ et à vitesse de décharge de 100N/s du PC est comparée à celle obtenue expérimentalement. Dans son ensemble, le modèle répond correctement. L'évolution de la variable interne $\tilde{s}$ permet la simulation du pic de contrainte et de l'adoucissement du matériau. Par contre, le pic apparaît pour une déformation plus faible (3%) que celle observée expérimentalement (7%). De plus, le pic est plus large expérimentalement que simulé. Ceci est dû au fait que, lors de la simulation, la partie initiale de la courbe avant l'apparition du pic de contrainte est quasi linéaire. Puis l'évolution de la variable interne est trop rapide, ce qui se traduit par une chute de contrainte trop prononcée. La suite de la courbe de charge est correctement décrite. La décharge est cependant mal modélisée par le modèle. Elle est non linéaire expérimentalement jusqu'à la décharge complète et cette non linéarité augmente à mesure que la contrainte diminue. La courbe simulée est tout d'abord linéaire puis un changement brusque de pente est observé. De plus, le retour obtenu est important puisqu'il est de l'ordre de 23.6% numériquement au lieu de 8% expérimentalement.

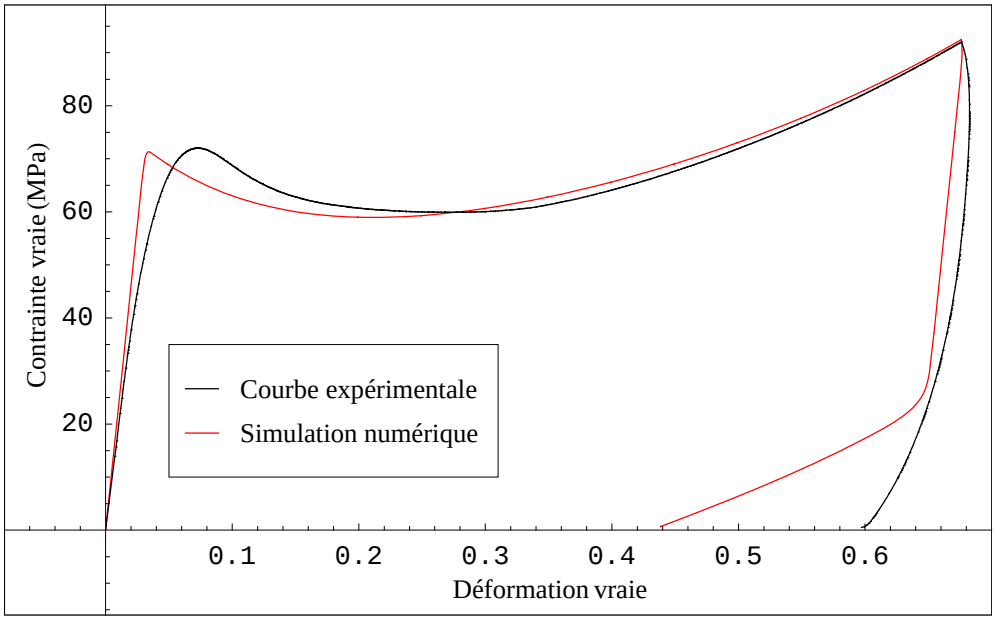


Figure 3.2. Essai de compression uniaxiale du PC à $10^{-3}\,s^{-1}$ et décharge à 100N/s : comparaison expérimental - modèle des courbes contrainte vraie - déformation vraie

Les observations faites ci-dessus révèlent déjà un problème concernant la contribution de chaque type de déformation. En effet, le modèle décompose la déformation totale uniquement en parties élastique et plastique. Or, comme on a pu le constater expérimentalement et dans la littérature, la viscosité joue également un rôle dans la déformation des polymères. Ce point sera développé dans la suite de ce chapitre

lors des observations pour les essais de compression sur PC prédéformé.

3.2.2. Compression sur polycarbonate prédéformé

3.2.2.1 Sans rotation avant second chargement

Les simulations des essais expérimentaux sur PC prédéformé sans rotation de l'échantillon avant la seconde compression ont été réalisées en respectant les données expérimentales présentées dans le chapitre 2 et résumées dans le tableau 3.2. Chaque simulation se compose donc de 4 ou 5 phases. Tout d'abord, le matériau est comprimé à vitesse de déformation constante ($10^{-3}\ s^{-1}$) jusqu'au niveau de déformation défini donné dans la première colonne du tableau 3.2. Il s'ensuit une phase de décharge à vitesse de force constante (100N/s) jusqu'à un niveau de contrainte nul. La mise au repos expérimentale de l'échantillon est obtenue numériquement par un maintien en effort nul pendant 30 min. Le matériau est à nouveau comprimé (second chargement) jusqu'à la valeur de déformation expérimentale notée dans la cinquième colonne du tableau 3.2. Suivant l'essai, la seconde décharge est simulée pour être comparée avec la seconde décharge expérimentale lorsqu'elle a été réalisée. Le tableau 3.2 nous permet également de comparer les données obtenues par simulation et par l'expérience, comme le niveau de déformation après décharge et le taux de recouvrance de la déformation.

	Déformation chargement 1 (%)	Déformation décharge 1 (%)	Déformation départ chargement 2 (%)	Recouvrance déformation (%)	Déformation chargement 2 (%)	Déformation décharge 2 (%)
Essai 1	13	7.8	5.5	2.3	80	72
Essai 2	31	28	25.7	2.3	88	–
Essai 3	52	47	43.5	3.5	73	66.5
Essai 4	75	67.7	63.3	4.4	84.5	–

Tableau 3.2. Résumé des résultats obtenus lors des essais sur des éprouvettes prédéformées sans rotation

Pour chaque essai, les courbes contrainte vraie - déformation vraie obtenues sont tracées. La figure 3.3 représente les résultats obtenus pour un essai de compression sur un cube déformé de 13% lors du chargement initial. La continuité de l'allure de la courbe est respectée comme nous avons pu le constater lors des essais. Par contre, la première décharge numérique est uniquement élastique et atteint une déformation de 10.4% comparée à celle de 7.8% obtenue expérimentalement. De plus, le maintien en effort simulé ne prédit pas du tout la recouvrance de 2.3% observée expérimentalement ; la déformation reste constante. L'allure de la seconde décharge obtenue numériquement est également mal décrite. Après un retour élastique sur environ 70 MPa, on observe un changement brusque de pente, ce qui entraîne un retour violent à 45% de déformation au lieu de 72% relevée expérimentalement.

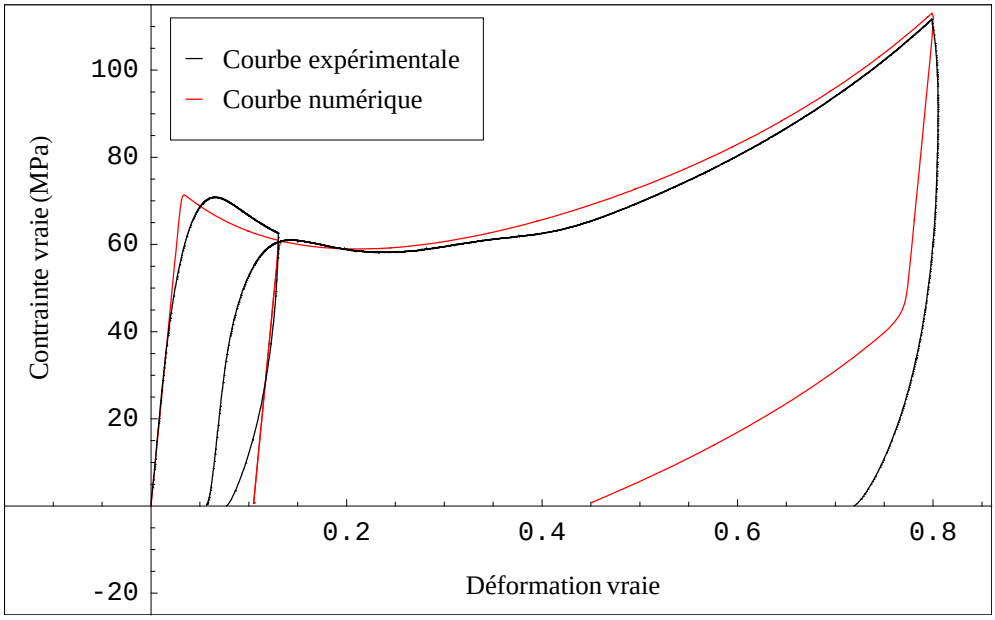


Figure 3.3. Essai de compression à $10^{-3}\ s^{-1}$ sur échantillon prédéformé à 13% : comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentales et simulées

Les courbes contrainte vraie - déformation vraie obtenues dans le cas d'une compression sur un échantillon prédéformé à 31% sont tracées sur la figure 3.4. La seconde décharge n'a pas été simulée car elle n'avait pas pu être enregistrée lors de l'essai en raison des capacités limitées de la machine. Comme dans le cas précédent, la décharge du premier chargement est totalement élastique et on atteint une déformation de 29% comparée aux 28% lors de l'essai. Cette erreur est due à l'absence de non linéarité numérique. La recouvrance numérique est à nouveau nulle, contrairement à la mesure effectuée expérimentalement où l'on obtient une valeur de 2.3%. Ensuite, la courbe simulée est similaire à celle obtenue expérimentalement.

Sur la figure 3.5 sont tracées les courbes contrainte vraie - déformation vraie des essais en compression sur PC prédéformé à 52%. Concernant la première décharge, une phase élastique est toujours présente comme auparavant pour les simulations à 13 et 31%, mais celle-ci est cette fois-ci suivie par une phase non linéaire due à l'enclenchement de la plasticité par le modèle. A la fin de la décharge, la déformation simulée est de 45.7% au lieu de 47% expérimentalement. Lors du maintien, la recouvrance simulée est beaucoup plus élevée que celle obtenue expérimentalement, puisqu'elle est de 17% au lieu de 3.5%. Ensuite la courbe simulée pour le second chargement est légèrement au-dessus de la courbe expérimentale. La seconde décharge présente à nouveau un retour très violent, ce qui donne une différence de déformation entre le début et la fin de la décharge de 27.6% comparée à celle de 6.5% observée expérimentalement.

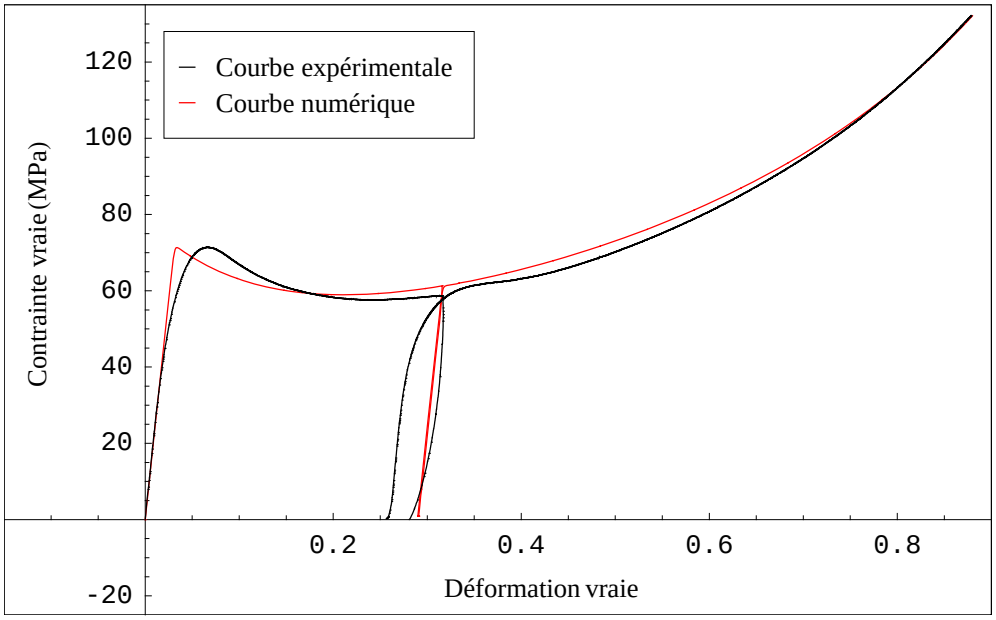


Figure 3.4. Essai de compression à $10^{-3}\ s^{-1}$ sur échantillon prédéformé à 31% : comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentales et simulées

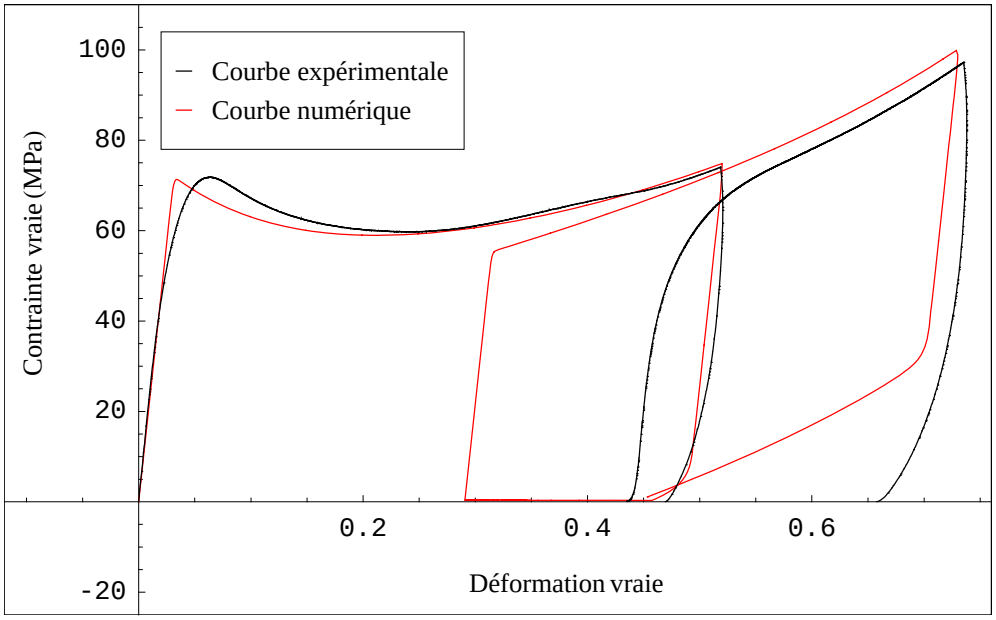


Figure 3.5. Essai de compression à $10^{-3}\ s^{-1}$ sur échantillon prédéformé à 52% : comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentales et simulées

Les courbes expérimentale et numérique obtenues pour l'essai de compression sur PC prédéformé à 75% sont tracées sur la figure 3.6. On peut établir les mêmes observations évoquées pour la courbe obtenue à 52% de prédéformation. En effet, le maintien nous ramène dans ces deux cas à une même déformation avant le second chargement. A nouveau, la décharge est élastique sur 70 MPa et l'enclenchement de la plasticité entraine un changement de pente donnant lieu à une valeur de 45.9% au lieu de 67.7% avant la

mise au repos de l'échantillon. Le maintien numérique admet, comme avant, une recouvrance très importante comparée aux mesures expérimentales effectuées. En effet, numériquement, cette recouvrance est de 16% alors qu'elle est de 4.4% expérimentalement. Dans la seconde phase de chargement, la courbe simulée se situe comme dans le cas précédent au dessus de la courbe expérimentale.

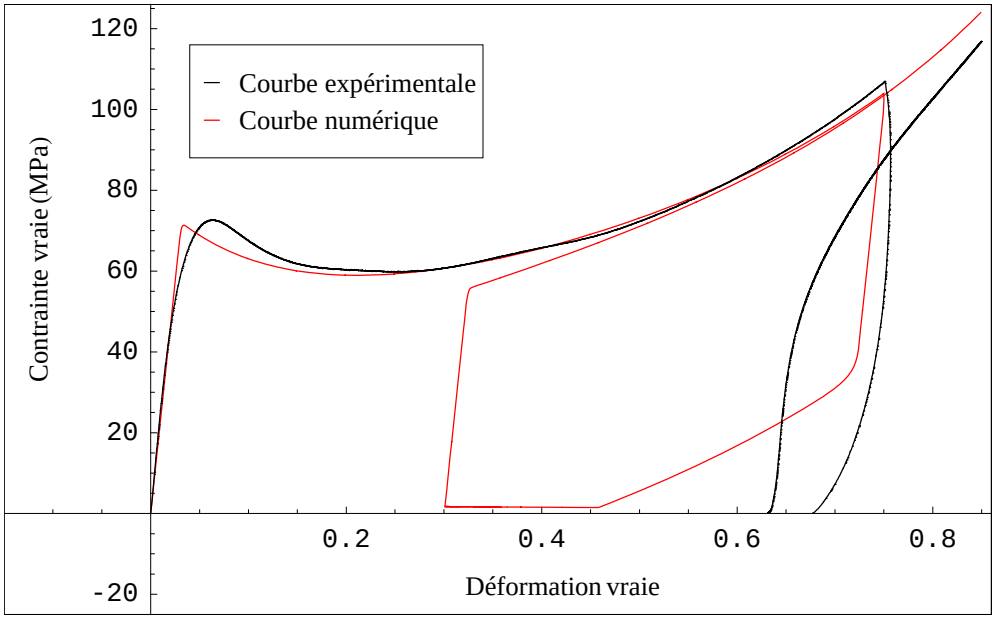


Figure 3.6. Essai de compression à $10^{-3}\ s^{-1}$ sur échantillon prédéformé à 75% : comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentales et simulées

Deux problèmes ne permettent pas de comparer correctement les seconds chargements expérimentaux et simulés pour chaque prédéformation donnée : la modélisation de la décharge et celle du maintien. En effet, l'allure de la décharge sous-estime la valeur de déformation à la fin du premier essai complet. De plus, dans le cas de 13 et 31% de prédéformation, aucune recouvrance numérique n'est observée contrairement aux cas de 52 et 75% où la recouvrance numérique est exagérée.

Un autre problème est observé lorsque l'on cherche à simuler des essais de compression simple à plus de 50% de déformation avant décharge ; la valeur après décharge obtenue sera toujours égale à ≈45%. Ceci a été vérifié sur la figure 3.7 où trois essais à 50, 75 et 80% sont simulés.

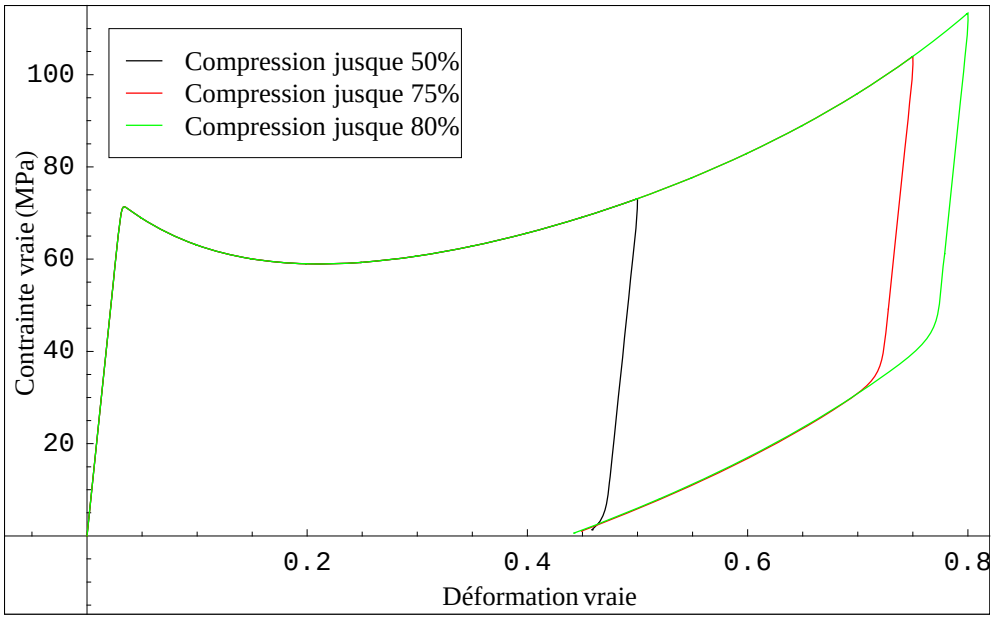


Figure 3.7. Simulation d'essais de compression à $10^{-3}\ s^{-1}$ et à différents niveaux de déformations (50, 75 et 80%) avant décharge

3.2.2.2 Compression dans une direction normale à la direction de prédéformation

Comme dans la partie précédente, chaque simulation comprend :

- une première charge en compression à vitesse de déformation constante ($10^{-3}\ s^{-1}$) jusqu'à un niveau de déformation demandé,
- une décharge à vitesse de force constante (100 N/s),
- une mise au repos de l'échantillon pendant 30 min,
- une seconde compression de l'échantillon dans une direction perpendiculaire à celle du premier chargement,
- une seconde décharge à vitesse de force constante (100 N/s).

Les figures 3.8 à 3.11 présentent l'ensemble de ces résultats. Cependant, seules les comparaisons des seconds chargements sont effectuées ici, la première partie de ce chapitre présentant déjà celles des chargements initiaux. Les déformations ne sont pas cumulées entre le premier et le second chargement.

Pour une prédéformation de 13%, la prédiction obtenue sur la figure 3.8 reste correcte. Le modèle prend bien en compte une anisotropie induite par la déformation plastique. La partie initiale élastique est tout de même surestimée par le modèle et le retour est à nouveau important puisqu'il est de 27.7% au lieu de 6.6% expérimentalement.

Lors de la compression d'un cube prédéformé à 31% et tourné de 90°, les résultats tracés sur la figure 3.9 révèlent quelques différences entre la simulation et les essais. Tout d'abord, l'élasticité initiale obtenue numériquement est très élevée, ce qui ne correspond pas aux observations expérimentales. Ensuite,

la courbe simulée est en dessous de la courbe expérimentale puisqu'elle croise celle-ci à 34.3%. Le modèle semble surestimer la réponse du PC pour de grandes déformations. La décharge est également mal décrite, un retour de 22.1% est obtenu numériquement au lieu de 6.5% expérimentalement.

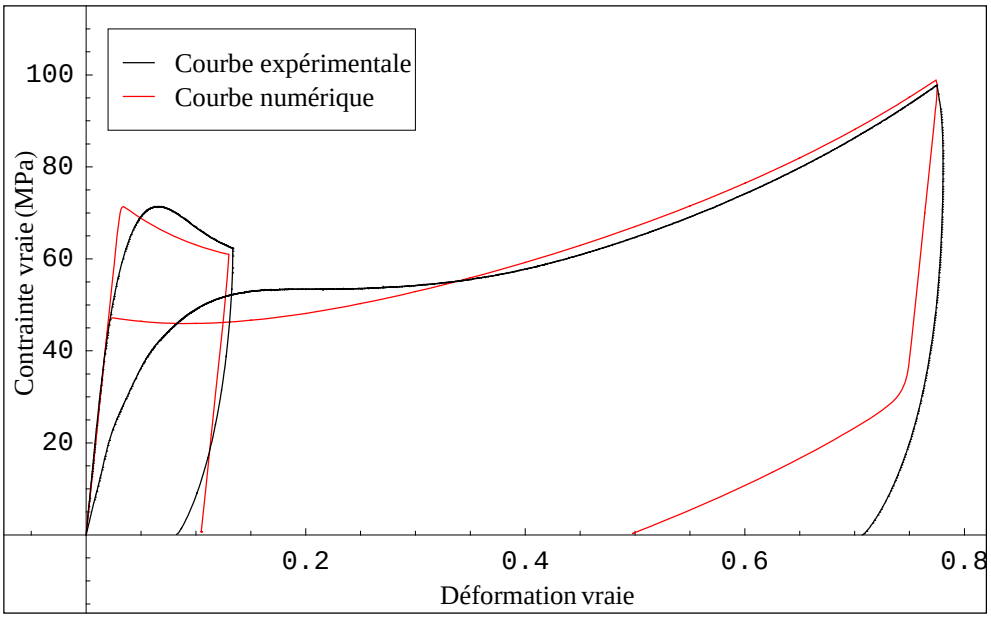


Figure 3.8. Essai de compression à $10^{-3}\ s^{-1}$ sur échantillon prédéformé à 13% et tourné de 90° : comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentales et simulées

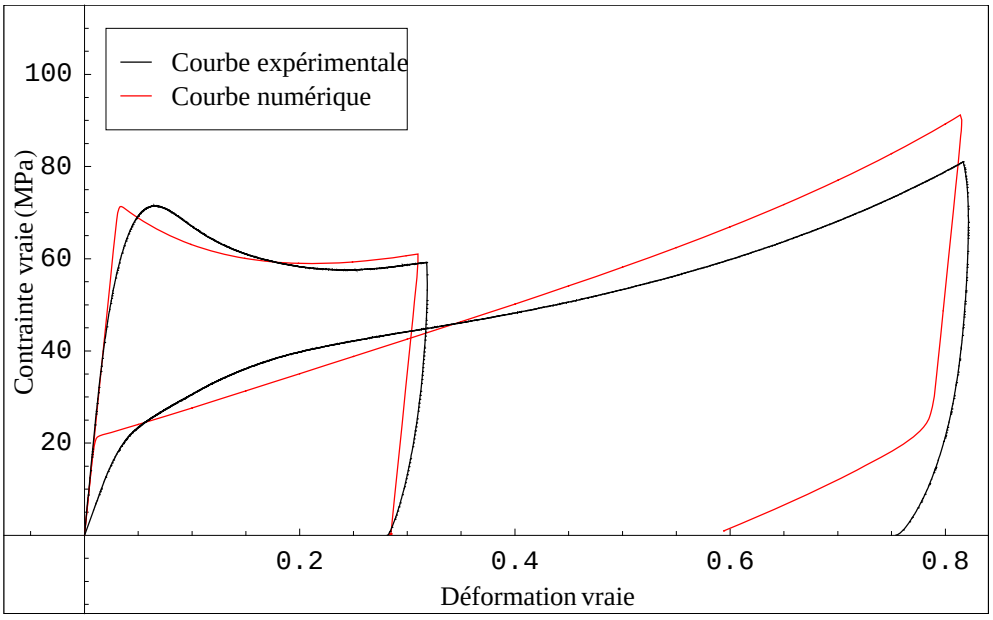


Figure 3.9. Essai de compression à $10^{-3}\ s^{-1}$ sur échantillon prédéformé à 31% et tourné de 90° : comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentales et simulées

Sur les figures 3.10 et 3.11 sont tracées les courbes contrainte vraie - déformation vraie pour les essais de compression sur cubes prédéformés à 52 et 75% et tournés. Ces résultats numériques sont

identiques pour les deux prédéformations. Comme il a été dit pour le cas sans rotation, le maintien effectué numériquement donne lieu, dans les deux cas, à une même valeur de déformation de 30% avant le second chargement. Il est alors normal d'obtenir les mêmes courbes pour les seconds chargements.

Le domaine élastique a diminué mais reste tout de même important. De plus, la courbe simulée surestime la réponse aux grandes déformations, cette différence est d'autant plus grande que le taux de prédéformation est grand (figure 3.11).

La mauvaise modélisation de la décharge et du maintien entraine un décalage plus ou moins important entre les valeurs numérique et expérimentale de déformation avant seconde compression. Ceci implique que la configuration au second chargement n'est pas la même.

Dans le cas d'une prédéformation de 52% par exemple, la déformation expérimentale relevée après repos de l'échantillon est de 43.5%. On décide de simuler cet essai en n'effectuant aucun maintien à effort nul et pour une prédéformation permettant d'obtenir 43.5% après décharge. Ce résultat est tracé sur la figure 3.12.

Au départ du second chargement, la contrainte change de signe. On n'obtient donc pas tout de suite une valeur de contrainte de compression dans la direction de chargement**.** Ce problème est en fait dû à la décomposition de la contrainte de Cauchy proposée dans ce modèle. La contrainte orientationnelle notée ***B*** est importante et supérieure à la contrainte imposée au début de la seconde compression. La figure 3.12 (b) est un zoom de la courbe simulée sur la figure 3.12 (a), elle permet de mieux visualiser ce phénomène. Le maintien numérique joue donc également un rôle dans la simulation de tous nos essais. Comme avant, on observe que le second chargement est mal décrit.

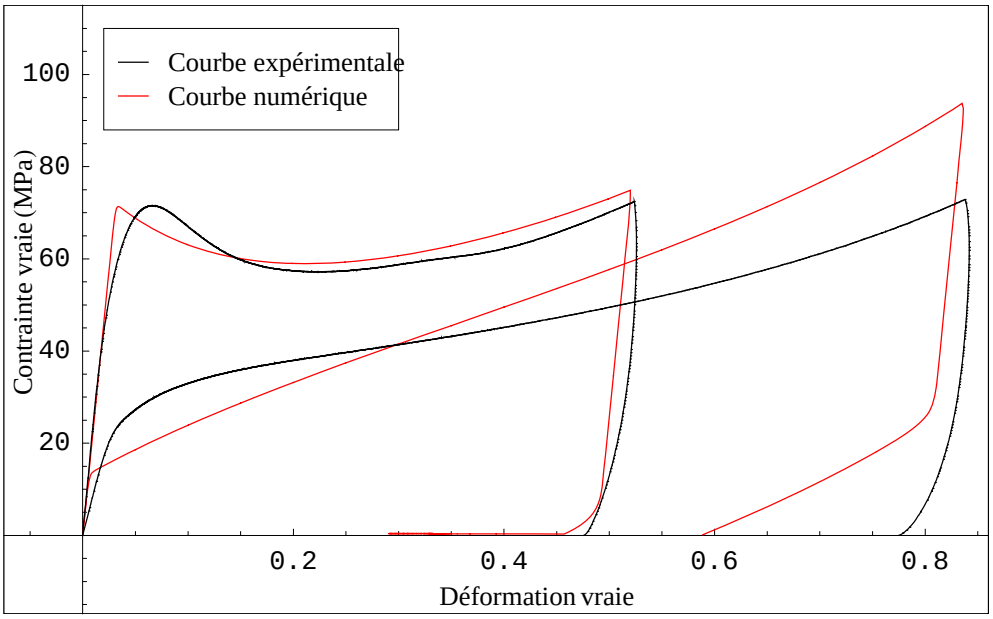


Figure 3.10. Essai de compression à $10^{-3}\,s^{-1}$ sur échantillon prédéformé à 52% et tourné de 90° : comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentale et simulée

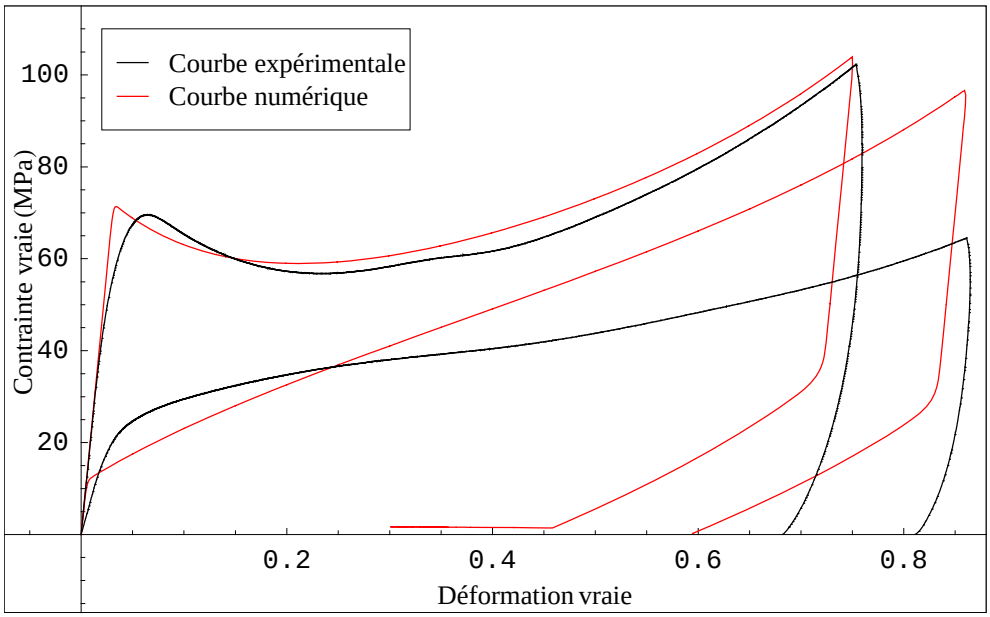
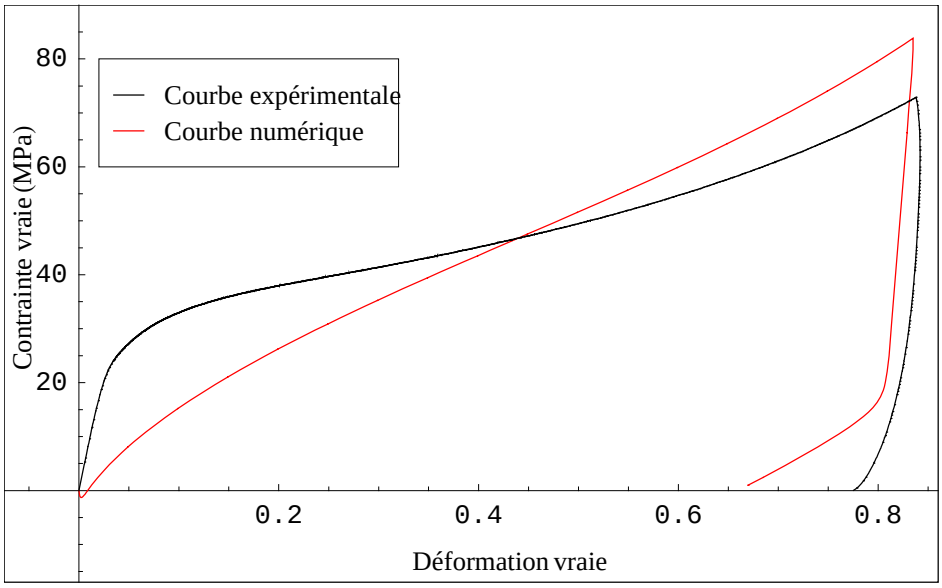
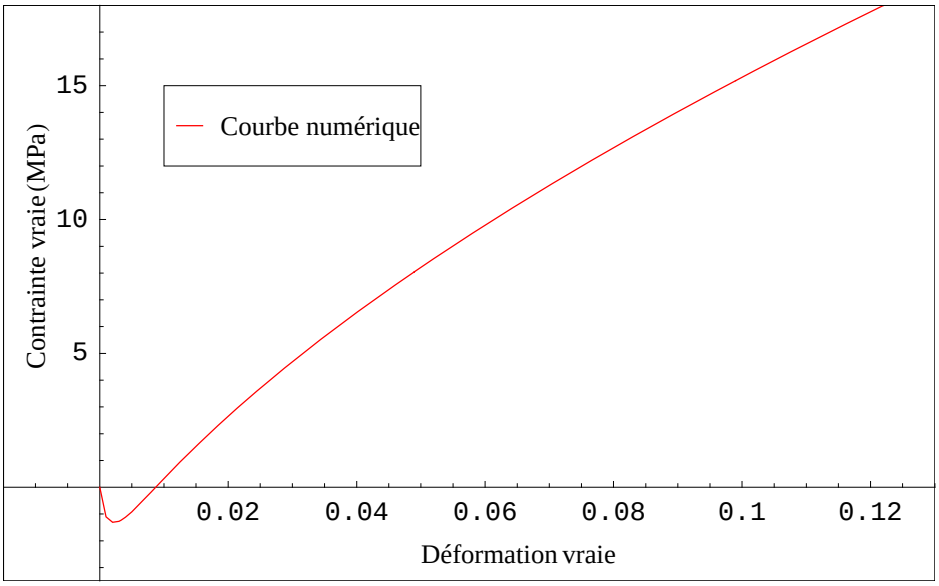


Figure 3.11. Essai de compression à $10^{-3}\ s^{-1}$ sur échantillon prédéformé à 75% et tourné de 90° : comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentale et simulée



(a)



(b)

Figure 3.12. Essais de compression sur un échantillon déformé de 43.5% :
(a) comparaison modèle - expérimental, (b) zoom de la partie initiale de la courbe simulée

3.3. Les limites du modèle BPA

A partir des comparaisons effectuées ci-dessus, il ressort plusieurs remarques intéressantes concernant les limites du modèle BPA.

Dans le cadre de chargements simples comme la compression uniaxiale, ce modèle permet effectivement de décrire dans son ensemble la réponse des polymères amorphes tels que le PC. Nous avons tout de même pu constater que la partie initiale jusqu'à l'apparition du pic de contrainte est quasi linéaire contrairement aux observations expérimentales. De plus, l'aspect du pic est différent, plus étroit lors des simulations comparé au pic expérimental et celui-ci intervient plus tôt numériquement. Lors de la décharge numérique, le retour est tout d'abord élastique sur environ 70 MPa puis l'enclenchement de la plasticité provoque un changement de pente. Si la contrainte au début de la décharge est inférieure à 70 MPa, la décharge sera purement linéaire. Ceci n'est pas du tout le cas sur les courbes expérimentales puisque la décharge est à chaque fois non linéaire. De plus, le retour simulé est très important comparé à celui obtenu expérimentalement. Sur la figure 3.2, ce retour est de 23.6% au lieu de 8% expérimentalement.

Lors des simulations des essais de compression sur PC prédéformé sans rotation de l'échantillon, plusieurs lacunes sont mises en évidence. La décharge initiale est soit totalement linéaire (cas pour 13 et 31% de prédéformation), soit élastique et ensuite non linéaire et de pente différente (cas pour 52 et 75% de prédéformation). Ces deux cas engendrent deux types de simulation différents pour les seconds chargements. Pour les essais à 13 et 31% de prédéformation, aucune recouvrance de la déformation n'est observée lors du maintien numérique à charge nulle, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Par contre, le second chargement simulé suit la courbe expérimentale. Pour les essais à 52 et 75%, la recouvrance est

beaucoup plus importante que celle mesurée expérimentalement puisqu'elle est de l'ordre de 17% au lieu de 3.5 à 4.4%. Puis la courbe est légèrement au-dessus de la réponse obtenue expérimentalement pour le second chargement. Plus encore, on a pu se rendre compte que si le niveau de déformation atteint avant la décharge est supérieur à 50%, le niveau de déformation après décharge sera toujours de l'ordre de 45% (figure 3.7). On ne peut donc jamais obtenir un polymère déformé à plus de 45% après annulation de la contrainte.

Pour les essais de compression sur PC prédéformé dans une direction perpendiculaire à la direction de chargement initial, on ne s'intéresse qu'à la seconde partie de l'essai, la première étant identique à celle des essais de compression sur PC prédéformé sans rotation de l'échantillon. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la déformation plastique génère un matériau texturé. En effet, la compression de cubes prédéformés dans la direction identique à celle du premier chargement ne donne pas du tout les mêmes courbes qu'une seconde compression dans une direction perpendiculaire à celle du premier chargement. Les courbes obtenues par simulation mettent également en évidence une certaine anisotropie, mais celle-ci est mal prise en compte. Tout d'abord, le domaine élastique est surestimé, l'enclenchement de la plasticité se faisant plus tardivement que sur les courbes expérimentales. Ensuite, la réponse est tout d'abord sous-estimée puis surestimée par le modèle, observation pouvant être influencée par le décalage des déformations numérique et expérimentale avant second chargement. La simulation sans maintien pour ces essais met en évidence un autre problème du modèle BPA : la sensibilité au temps de maintien (figure 3.12).

Plusieurs de ces limitations sont causées par la formulation de l'évolution de la variable interne $\tilde{s}$, résistance athermique au cisaillement. Rappelons tout d'abord sa loi d'évolution :

$$\dot{\tilde{s}} = h\left(1 - \frac{\tilde{s}}{s_{ss}}\right)\dot{\gamma}^p \tag{3.15}$$

Toutes ces données ont été définies dans le chapitre 1. D'après cette équation, la variable $\tilde{s}$ varie d'une valeur initiale s_0 à une valeur s_{ss} et cette variation est influencée par la vitesse de déformation plastique. Lorsque $\tilde{s} = s_{ss}$, plus aucune évolution n'est possible quelque soit la vitesse de déformation plastique.

Dans le cas de la décharge, le retour élastique est fonction de $\tilde{s}$. Lorsque cette variable est saturée, le retour élastique est toujours de l'ordre de 3 - 4% sur environ 70 MPa et le retour plastique nous amène toujours à la même valeur de déformation de 45%. En effet, au début de la décharge, la contrainte décroît entraînant la diminution de la contrainte d'activation et donc de la contrainte équivalente τ, seul paramètre influençant la valeur de la vitesse de déformation plastique car la variable interne $\tilde{s}$ est constante à ce stade. La déformation plastique et, de ce fait, la contrainte orientationnelle, restent constantes, ce qui explique la nature purement élastique de la première partie de la décharge. Lorsque la contrainte totale devient plus faible que la contrainte orientationnelle, la contrainte d'activation dans la direction de chargement change de signe et augmente en valeur absolue. A ce moment, la plasticité est à nouveau activée car τ augmente, ce

qui explique le changement de pente. Cette seconde partie est parallèle à la partie montante de la courbe en chargement en partant de la déformation atteinte avant décharge.

La recouvrance de la déformation à effort nul est aussi liée à l'évolution de cette variable, mais elle dépend également de l'évolution de la contrainte équivalente τ. Ces deux données influencent le taux de déformation plastique. En effet, c'est le rapport $(\tau/\tilde{s})$ qui détermine le taux de déformation plastique et donc l'évolution de la contrainte orientationnelle $\boldsymbol{B}$. L'évolution de cette contrainte n'est possible que lorsque le rapport $(\tau/\tilde{s})$ est suffisamment grand pour donner lieu à un taux de déformation plastique significatif. A la fin de la décharge, si ce rapport n'est pas suffisamment grand, aucun taux de déformation n'est généré. Ceci n'implique une absence de variation de la déformation plastique, la recouvrance reste donc nulle.

D'autres problèmes précédemment cités sont liés à la mauvaise prise en compte de chaque composante de la déformation par le modèle. Sur la figure 3.13, nous présentons l'évolution de la déformation totale du PC durant un essai de compression, suivie par l'enregistrement de la recouvrance, celle-ci peut également s'obtenir par un essai de fluage (Perez [PER 92]). Cette courbe permet l'identification des trois composantes de la déformation, à savoir :

- la déformation élastique,
- la déformation anélastique ou recouvrable,
- la déformation plastique ou viscoplastique.

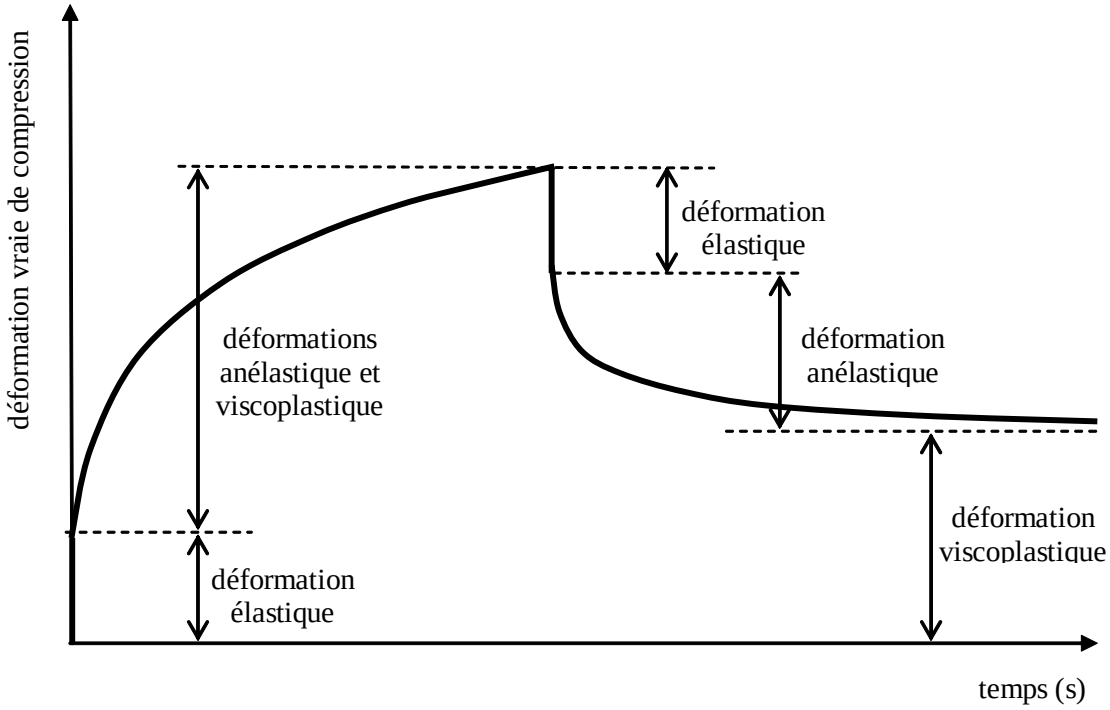


Figure 3.13. Recouvrance théorique de la déformation des polymères

Cette mauvaise décomposition provoque l'absence de non linéarité avant le pic de contrainte et ainsi l'allure plus étroite et le déplacement du pic de contrainte par rapport à l'expérimental. De plus, cette approche ne permet pas d'obtenir une décharge non linéaire. La simulation du taux de recouvrance de la déformation lors d'un maintien à effort nul dépend de cette décomposition de la déformation. Dans le modèle BPA, aucune déformation permanente n'est admise, ce qui n'est pas le cas lors des essais expérimentaux. Nous verrons d'ailleurs dans le paragraphe suivant que le modèle BPA prédit uniquement l'existence de deux composantes qui sont les déformations élastique et anélastique.

Les essais sur PC prédéformé ont également mis en évidence que le modèle BPA est capable de prendre en compte une anisotropie induite par la déformation plastique mais cette anisotropie est mal décrite. La prise en compte de cette anisotropie s'inscrit dans le calcul de la contrainte orientationnelle $\boldsymbol{B}$ qui est définie par le modèle à 8 chaînes d'Arruda et Boyce [ARR 93b].

3.4. Modification du modèle BPA

Pour éviter une recouvrance totale, non confirmée expérimentalement, il nous semble indispensable d'introduire dans le modèle BPA la notion de critère de plasticité ou de seuil délimitant le domaine des déformations élastiques du matériau. Nous admettons alors l'existence d'une contrainte seuil au delà de laquelle les déformations viscoplastiques peuvent apparaître et nous mesurons l'impact de cette hypothèse sur les prévisions du modèle BPA aussi bien dans la phase de chargement que dans la phase de déchargement. Cette contrainte seuil est déduite de l'expression (3.16), que nous rappelons ici :

$$\dot{\gamma}_p = \dot{\gamma}_o \exp\left[-\frac{A\tilde{s}}{\theta}\left(1-\left(\frac{\tau}{\tilde{s}}\right)^{5/6}\right)\right] \tag{3.16}$$

En transformant cette dernière, nous obtenons :

$$\tau = \tilde{s}\left[1-\frac{\theta}{A\tilde{s}}\ln\left(\frac{\dot{\gamma}_o}{\dot{\gamma}_p}\right)\right]^{6/5} \tag{3.17}$$

Si nous admettons que les effets visqueux sont négligeables pour des vitesses de glissement de l'ordre de $10^{-6}\,s^{-1} \leqslant \dot{\gamma}_p \leqslant 10^{-5}\,s^{-1}$, la contrainte résolue τ doit être égale (ou très proche) de la contrainte critique. Nous avons alors :

$$\tau \approx \tilde{s}\left[1-\frac{\theta}{A\tilde{s}}\ln\left(\frac{\dot{\gamma}_o}{(10^{-6}\div 10^{-5})}\right)\right]^{6/5} \tag{3.18}$$

En introduisant un paramètre adimensionnel $\xi = \ln\frac{\dot{\gamma}_o}{(10^{-6}\div 10^{-5})}$, nous pouvons écrire :

$$\tau_c = \tilde{s}\left(1-\frac{\xi\theta}{A\tilde{s}}\right)^{6/5} \tag{3.19}$$

Le critère de plasticité peut prendre alors une forme simple qui s'écrit:

$$\tau - \tau_c = 0 \tag{3.20}$$

où

$$\tau = \sqrt{\frac{1}{2}\, \boldsymbol{s}^* : \boldsymbol{s}^*} \tag{3.21}$$

est la contrainte équivalente de Von Mises associée à $\boldsymbol{T}^*$ par l'expression $s^* = \boldsymbol{T}^* - \frac{1}{3}\,\mathrm{tr}(\boldsymbol{T}^*)$, conformément au modèle BPA présenté dans le chapitre 1.

L'identification des paramètres de la loi BPA nous indique que $\dot{\gamma}_o \approx 2.10^{15}\, s^{-1}$. Nous pouvons alors encadrer la valeur du coefficient ξ, nous obtenons :

$$47 \leqslant \xi \leqslant 49 \tag{3.22}$$

Pour un matériau non déformé plastiquement, la valeur de la contrainte critique, notée τ_o , vaut :

$$\tau_o = s_o \left(1 - \frac{\xi\, \theta}{A\, s_o}\right)^{6/5} \tag{3.23}$$

Alors, en admettant que $\theta = 293\,\mathrm{K}$, $s_o = 97\,\mathrm{MPa}$, $A = 241\ \frac{K}{MPa}$ et $\xi = 48$, le rapport $\frac{\tau_o}{s_o}$ vaut :

$$\frac{\tau_o}{s_o} = \left(1 - \frac{\xi\, \theta}{A\, s_o}\right)^{6/5} \approx 0.33 \tag{3.24}$$

Ce rapport devient égal à 1 pour $\theta = 0\,\mathrm{K}$ justifiant le nom de s_o, appelé résistance athermique en cisaillement.

Les modifications nécessaires, présentées plus haut, ont été apportées au programme de simulation de l'essai de compression. Les figures 3.14 et 3.15 illustrent la comparaison entre les résultats d'essais, les prévisions des modèles BPA et BPA avec seuil de plasticité. Sur la figure 3.14 sont représentées les courbes charge - décharge en compression suivies par l'évolution de la déformation à contrainte nulle. La figure 3.15 retrace l'évolution de la déformation totale en fonction du temps pour ces trois cas. Les déformations expérimentales et simulées de l'échantillon données sur cette figure ont été reportées pour une période de 80 jours.

Dans la phase active (compression), la prise en compte du domaine élastique ne change pas la réponse du modèle BPA (voir figure 3.14). Les deux réponses numériques sont pratiquement superposables. Il en est de même pendant le retour à la contrainte nulle.

Les modèles diffèrent lors de la simulation du maintien à contrainte nulle après décharge. Le modèle original de BPA affiche une recouvrance de la déformation trop rapide. Ce phénomène est éliminé par l'introduction de la surface de plasticité. La réponse du modèle BPA modifié est beaucoup plus proche des

résultats expérimentaux. Cette tendance est largement confirmée par la figure 3.15 sur laquelle nous pouvons identifier la déformation permanente prédite par ce deuxième modèle. Il est vrai que le phénomène de recouvrance est stoppé ici du moment où le critère de plasticité n'est plus vérifié. Ceci n'est pas confirmé par les essais, mais les prévisions de ce modèle modifié s'avèrent, malgré tout, bien plus réalistes que celles du modèle original. Le phénomène de recouvrance ainsi que la non - linéarité de la partie élastique du comportement du PC sont dus à l'existence de la déformation anélastique, mal modélisée par le modèle BPA.

Ce que les auteurs de ce modèle appellent la déformation viscoplastique est plutôt, selon la convention proposée sur la figure 3.13, la déformation anélastique. Il apparaît donc clairement que le modèle BPA est inapte à décrire l'état permanent du PC suite à sa décharge complète ou partielle. De plus, nous remarquons sur la figure 3.14 que, lorsque la décharge du polymère s'opère après une déformation importante (> 0.4), l'effet de l'écrouissage cinématique introduit par la contrainte ***B*** est très exagéré. Pour les deux modèles, la matière s'écoule plastiquement pendant la décharge à partir d'une contrainte de 25 MPa. La courbe expérimentale, quant à elle, manifeste une décharge viscoélastique jusqu'à une contrainte nulle.

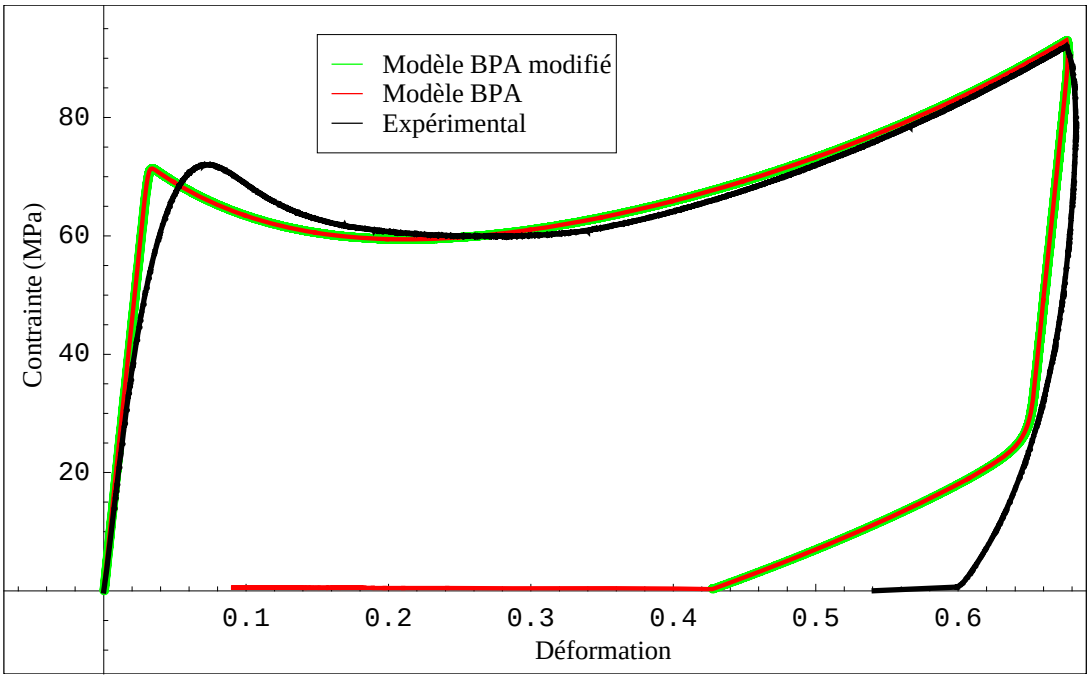


Figure 3.14. Comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie lors d'un essai de charge - décharge en compression et maintien à contrainte nulle

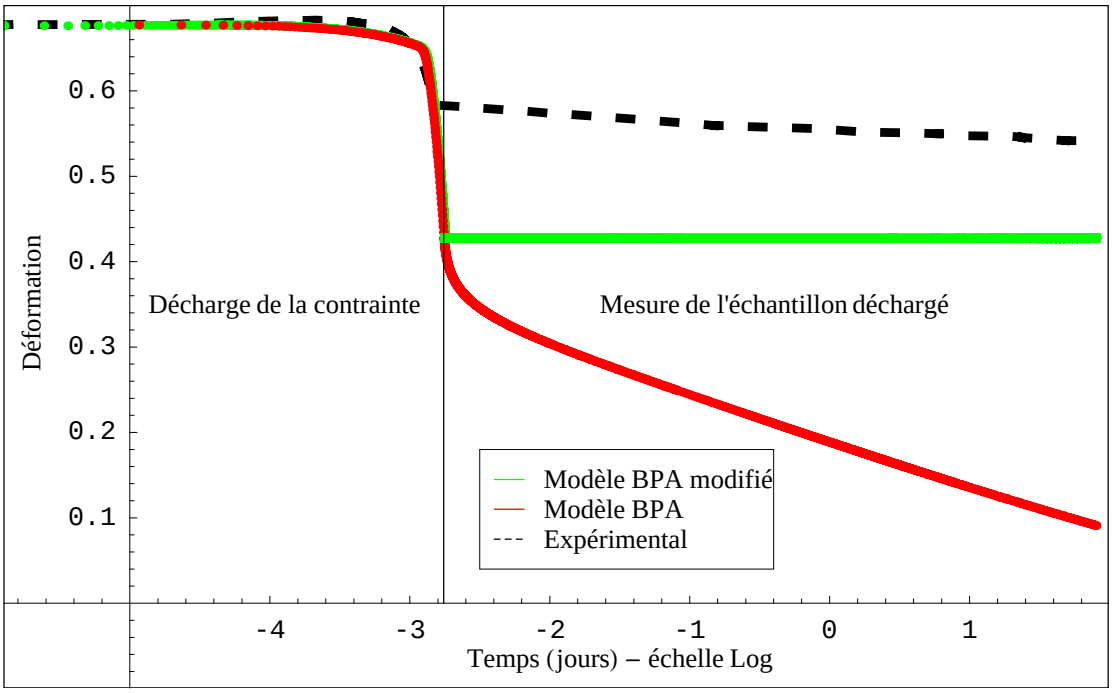


Figure 3.15. Comparaison des courbes déformation totale - temps lors d'un essai de charge - décharge en compression et maintien à contrainte nulle

Encouragés par ce résultat, nous proposerons, dans le chapitre suivant, des modifications plus complètes permettant également la prise en compte de l'anisotropie du PC induite par les déformations plastiques.

3.5. Essais de compression en chargements complexes

Suite aux simulations des essais simples, il ressort que la décomposition de la déformation a son importance dans la description du comportement du PC. En effet, il apparaît clairement que le modèle BPA ne permet pas de modéliser correctement le caractère non linéaire observé avant le pic de contrainte ni la déformation permanente après décharge complète du matériau. La décomposition de la déformation proposée par Boyce et al. [BOY 88] n'est pas caractéristique des polymères amorphes.

Afin de proposer ultérieurement l'élaboration d'un nouveau modèle pertinent, des essais expérimentaux en chargements complexes sont réalisés et présentés ci-dessous. Dans un premier temps, des essais de compression de type charge - décharge avant le maximum de contrainte sont étudiés dans le but de pouvoir examiner la phase initiale de la courbe. Ces essais peuvent être complétés par un maintien après chaque décharge. Puis, les cycles de charge-décharge-maintien sont effectués sur une large gamme de déformations.

3.5.1. Essais de type charge - décharge en compression à faibles déformations

Ces essais de compression comportent des phases de charges et de décharges complètes. Plusieurs cycles sont ainsi réalisés à niveaux de déformation croissants. Dans ce travail, ces déformations restent faibles afin d'examiner ce qui se passe avant le pic de contrainte.

D'après la courbe contrainte vraie - déformation vraie obtenue pour un essai, le maximum de contrainte apparaît à ≈ 7% de déformation vraie et est, dans beaucoup d'approches [GSE 95], associé au déclenchement de l'écoulement plastique du matériau. Le comportement est parfaitement élastique pour des déformations très faibles, c'est dans cette phase que l'on peut déterminer le module élastique. Cette phase élastique est très limitée ; sur la figure 3.16, elle peut être estimée à 1-2% de déformation. A partir de 3% de déformation, la réponse obtenue n'est plus linéaire; on note une certaine courbure de plus en plus importante à mesure que l'on s'approche du maximum de contrainte et un phénomène d'hystérésis est observé lorsque la contrainte est relâchée. Ce comportement est souvent associé au caractère visqueux des polymères [GSE 95]. De plus, à mesure que l'on s'approche du maximum de contrainte, le retour devient partiel.

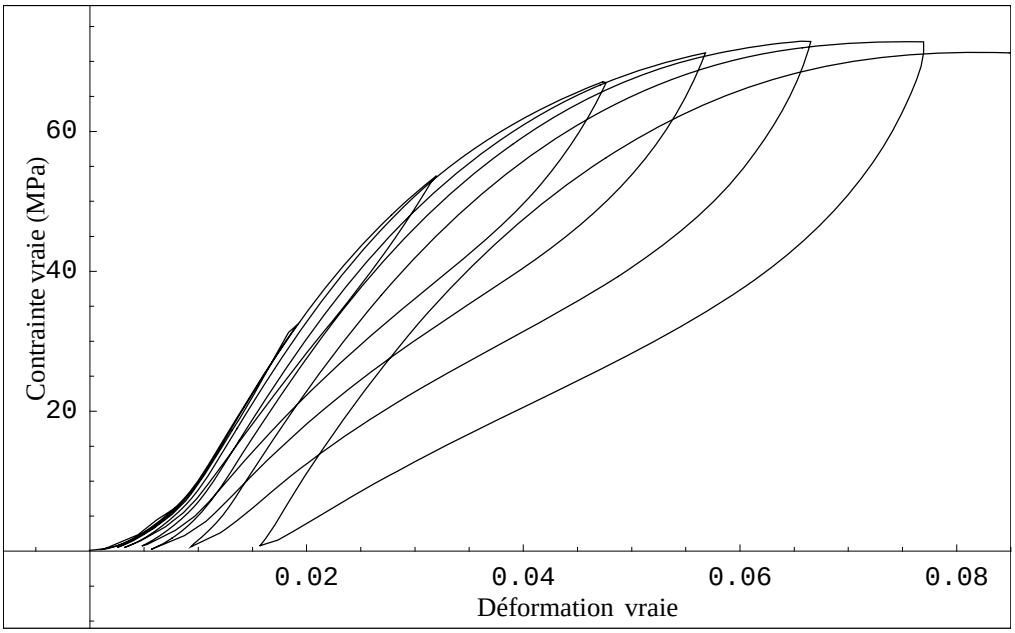


Figure 3.16. Essais de type charges - décharges dans la partie initiale de la courbe à $10^{-3}\,s^{-1}$: courbe contrainte vraie - déformation vraie

On peut donc en conclure que la réponse du matériau est élastique jusqu'à une déformation de l'ordre de 2 %. Passée cette déformation, ces essais ne permettent pas de savoir si le retour partiel obtenu est dû à l'apparition de la plasticité ou à de la viscosité. Ces essais sont donc complétés par des maintiens

après chaque décharge à contrainte quasiment nulle et pendant des temps raisonnables (120 à 1200 s). Ils sont présentés dans le paragraphe suivant.

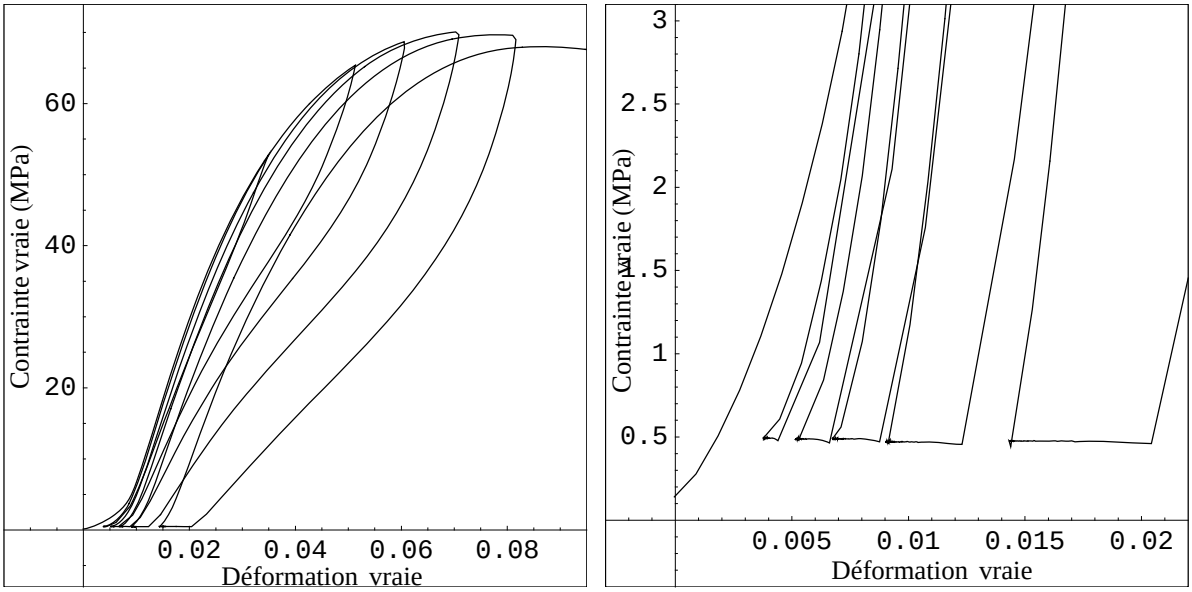
3.5.2. Essais de type charge - décharge - maintien en compression

Il s'agit d'essais de chargements cycliques en compression. Les 5 cycles se composent chacun de trois parties. Dans un premier temps, on comprime l'éprouvette jusqu'à un niveau de déformation donné et le chargement est piloté en vitesse de déformation constante. Ensuite l'éprouvette est déchargée à vitesse de charge constante jusqu'à atteindre un effort donné. Une fois cette valeur de charge obtenue, celle-ci est maintenue pendant un temps t. Les phases de chargement sont effectuées à $10^{-3}\,s^{-1}$ et les décharges à 100 N/s. La machine Instron ®5866 impose un pilotage en vitesse de charge constante lors de la décharge pour permettre un maintien en effort. Cinq valeurs de déformation sont choisies de manière judicieuse. La première correspond à une contrainte dans la partie initiale de la courbe, la seconde est associée au pic de contrainte. La troisième est une valeur de déformation se situant dans la phase descendante de la contrainte après écoulement plastique. Enfin deux valeurs sont choisies dans la partie finale de la courbe contrainte - déformation. Lors du maintien en effort, deux paramètres d'essai vont varier : le temps et le niveau d'effort. Les essais sont effectués pour des temps de maintien de 120, 1200 et 12000 s et à des charges élevées (1800 - 2500 N) ou basses (20-50 N). Le temps joue un rôle très important dans la déformation de ce matériau. En effet, les essais de G'Sell et Jonas [GSE 81] ont mis en évidence son rôle sur l'écoulement plastique du matériau. Nos essais sont assez similaires à ceux de G'Sell et Jonas dans l'idée première. Cependant, nous avons cherché à faire varier nos niveaux et temps de maintien dans le but de nous rendre compte de l'effet du niveau de maintien sur l'écoulement plastique et de la quantité d'écoulement ou de restauration obtenue en fonction du temps de maintien.

3.5.2.1. Aux faibles déformations

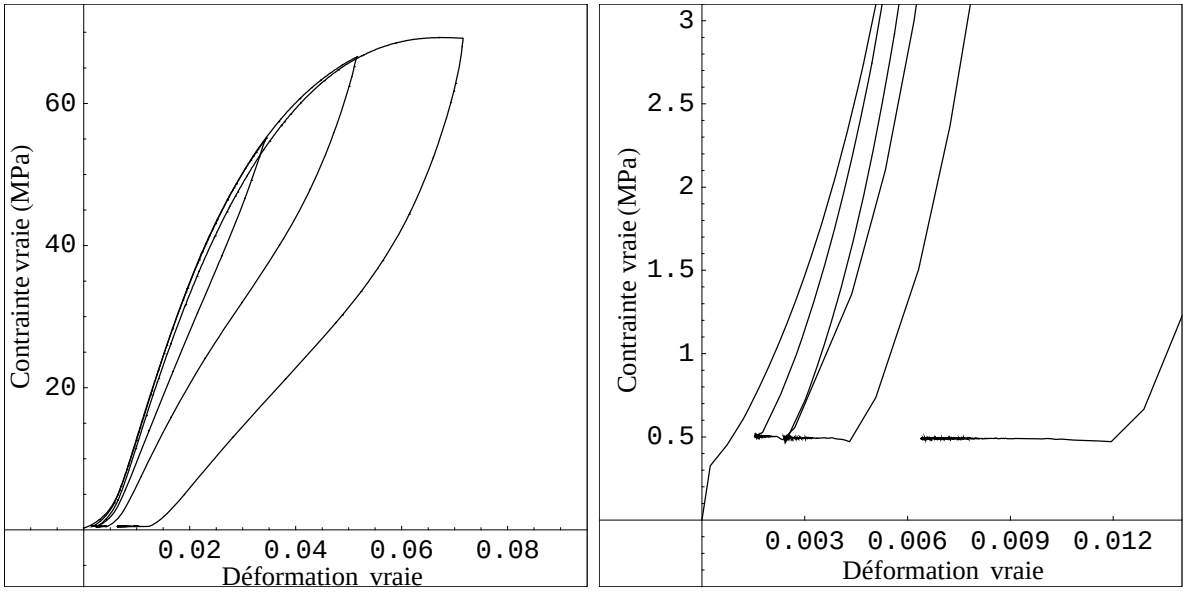
Les figures 3.17 et 3.18 représentent l'allure des courbes contrainte vraie - déformation vraie pour un essai de type charge - décharge - maintien à 20 N pendant 120 et 1200 s, pour des déformations relativement faibles n'excédant pas le niveau de déformation associé au maximum de contrainte ($\approx$7 - 8%). Les figures 3.17 (b) et 3.18 (b) sont les agrandissements des différents paliers effectués à 120 et 1200 s. Lors des premières décharges, la déformation tend à se restaurer complètement, surtout lors de maintiens pendant 1200 s. A partir de 6% avant décharge, cette observation est moins évidente. Il est difficile de conclure quelles sont les parts de déformations plastique et anélastique à ce stade de déformation. De plus, 1200 s reste un temps relativement court. Sur la figure 3.19 (a) correspondant à l'évolution de la déformation en fonction du temps lors d'un palier de 1200 s et effectué après 5% de déformation, la valeur résiduelle est faible et l'on peut supposer que le retour sera complet si l'on poursuit le maintien. Cependant, si l'on examine la figure 3.19 (b) représentant l'évolution de la déformation en fonction du temps lors d'un

palier de 1200 s et effectué après 7% de déformation, il apparaît clairement que la déformation tend vers une valeur très faible mais non nulle de 0.6%.



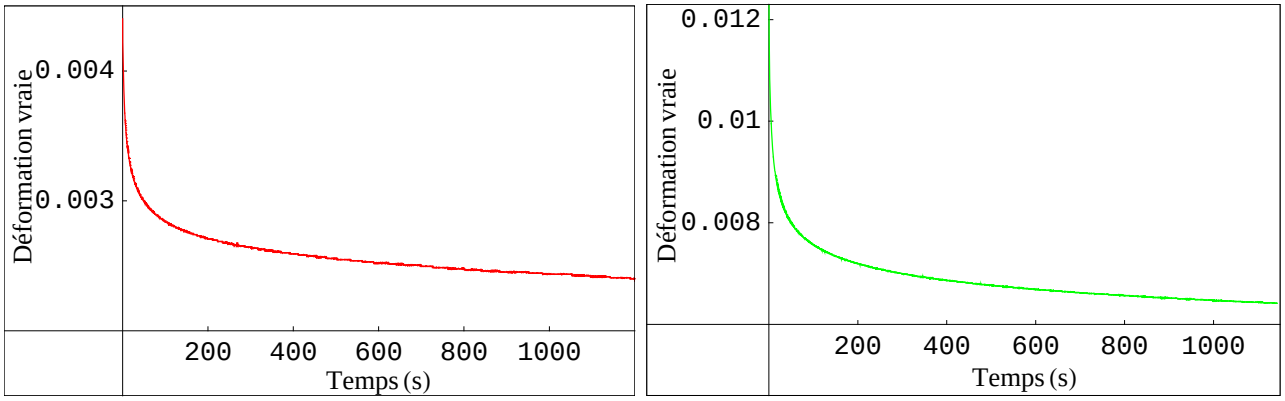
(a) (b)

Figure 3.17. (a) et (b) Essai de type charge - décharge - maintien à 20 N pendant 120 s, courbe contrainte vraie - déformation vraie



(a) (b)

Figure 3.18. (a) et (b) Essai de type charge - décharge - maintien à 20 N pendant 1200 s, courbe contrainte vraie - déformation vraie



(a) (b)

Figure 3.19. Evolution de la déformation en fonction du temps lors du palier de 1200 s pour une déformation de :
(a) 5% avant décharge et (b) 7% avant décharge

Malgré les maintiens effectués pendant 120 et 1200 s, il est donc difficile d'estimer à partir de quelle valeur de déformation la plasticité opère. Cependant, la figure 3.19 nous permet tout de même de conclure qu'à partir de 6 - 7%, la plasticité est enclenchée. On observe également que la phase élastique est très petite et que la déformation anélastique est présente très tôt.

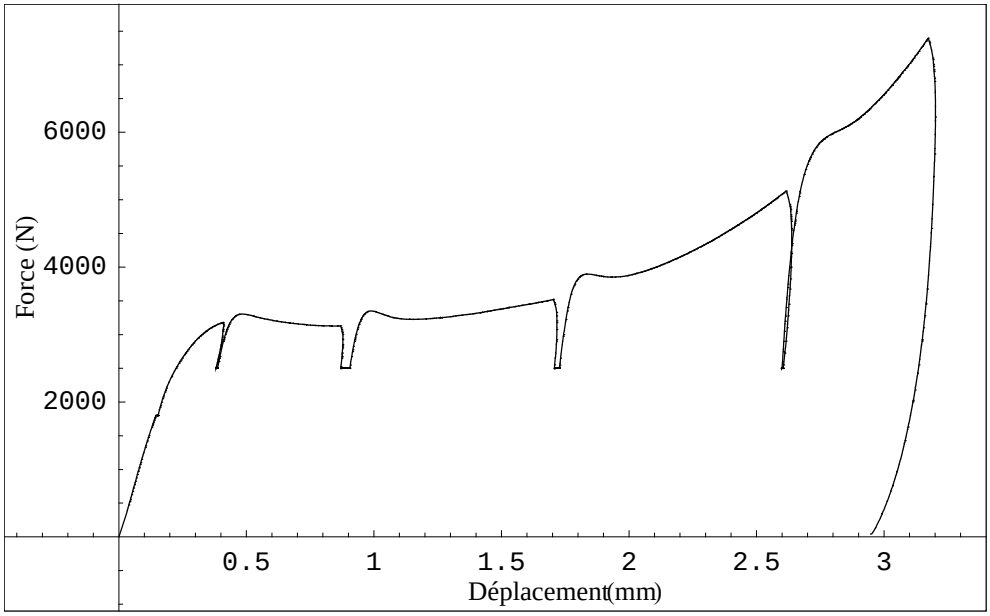
3.5.2.2. Variation du niveau de maintien

Les figures 3.20 et 3.21 illustrent un essai de type charge - décharge - maintien avec respectivement un maintien à 2500 N et à 50 N pendant 120 s et la figure 3.22 présente l'allure des courbes contrainte vraie - déformation vraie pour trois niveaux de maintien différents.

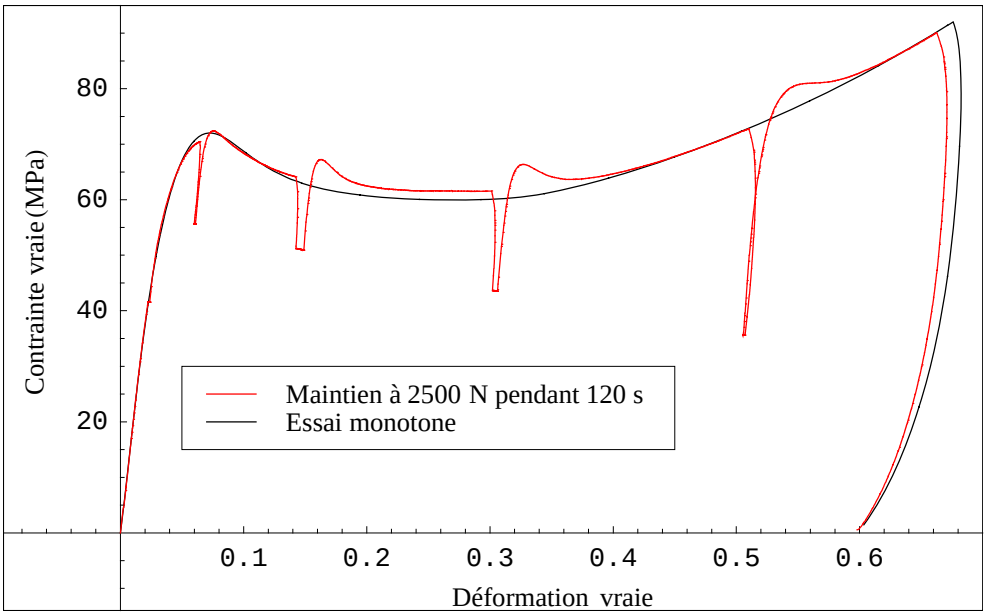
Sur les figures 3.20 et 3.21, les courbes contrainte vraie - déformation vraie des essais de charge - décharge - maintien à 2500 N et à 50 N sont toutes deux comparées à l'essai monotone à même vitesse de déformation. Globalement, l'allure générale de la courbe de chargements cycliques suit celle obtenue lors de l'essai monotone. Elle présente tout de même des différences en rapport avec le choix du niveau de charge maintenu. Suivant l'effort imposé et le palier considéré, le matériau peut se restaurer ou continuer à se déformer pendant le maintien à charge constante. Dans le cas de l'essai avec effort maintenu à 2500 N par exemple, le PC continue à se déformer lors des paliers à 7, 15 et 30% de déformation. A 50%, on constate par contre une recouvrance. Pour un effort maintenu à 50 N, l'éprouvette tend à se restaurer à chaque palier. L'essai représenté à la figure 3.20 concernant le maintien à 2500 N nous permet d'en déduire que le matériau admet du fluage lors des paliers où l'amplitude de la contrainte entre le début et la fin de la décharge est faible.

Un autre phénomène observé est l'apparition d'un pic de contrainte plus ou moins prononcé après chaque recharge essentiellement dans le cas de maintien d'effort élevé (figure 3.20). Ce crochet est très

prononcé pour un effort maintenu de 2500 N et diminue avec ce niveau comme sur la figure 3.21. La figure 3.22 illustre également le développement de ce crochet pour trois niveaux de maintien différents.



(a)



(b)

Figure 3.20. Essai de type charge - décharge - maintien à 2500 N pendant 120 s : (a) courbe force - déplacement, (b) courbe contrainte vraie - déformation vraie

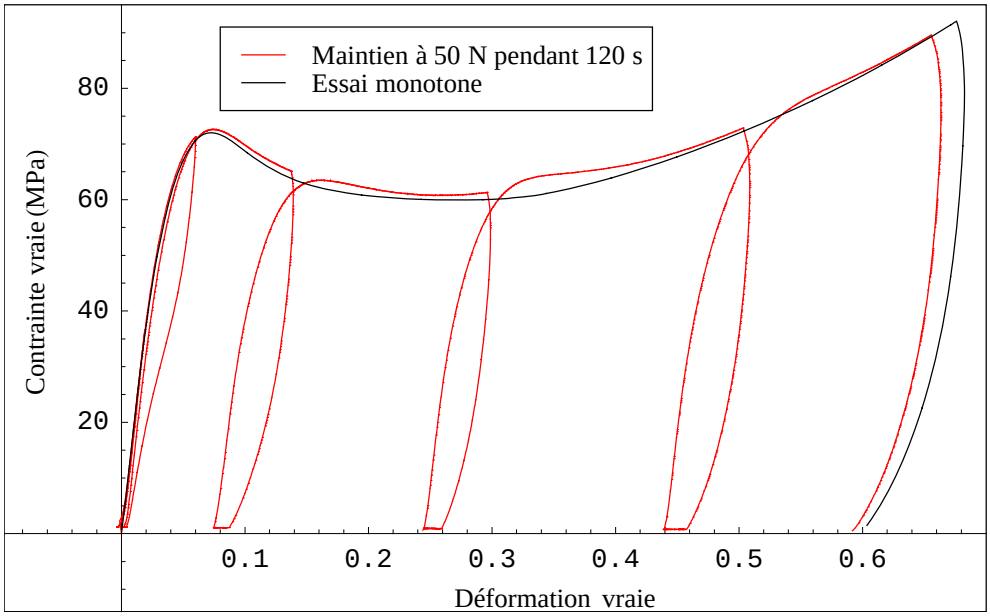


Figure 3.21. Essai de type charge - décharge - maintien à 50 N pendant 120 s : courbe contrainte vraie - déformation vraie

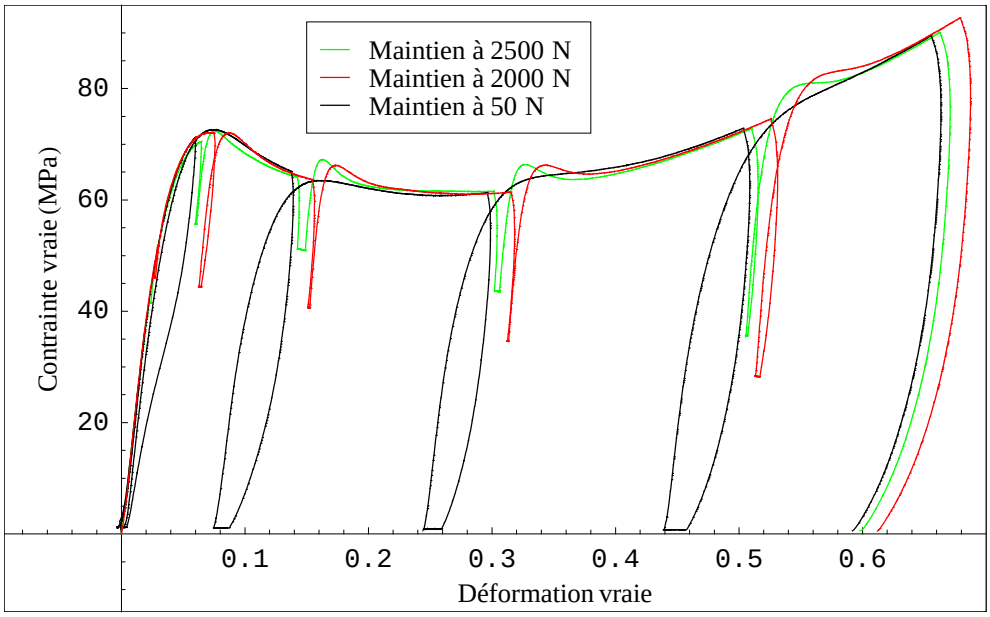


Figure 3.22. Comparaison des essais de type charge - décharge - maintien pour des niveaux de 50, 2000 et 2500 N et un temps de maintien de 120 s à chaque palier : courbe contrainte vraie - déformation vraie

3.5.2.3. Variation du temps de maintien

Le temps de maintien a également un impact sur l'allure de la courbe contrainte vraie - déformation vraie. En effet, la figure 3.23 représente la comparaison des courbes contrainte vraie - déformation vraie pour les essais de type charge - décharge - maintien à 50 N pendant 120 s et 12000 s. On observe une

restauration du matériau à tous les paliers et celle-ci est à chaque fois plus importante à 12000 s mais pas proportionnelle au temps de maintien.

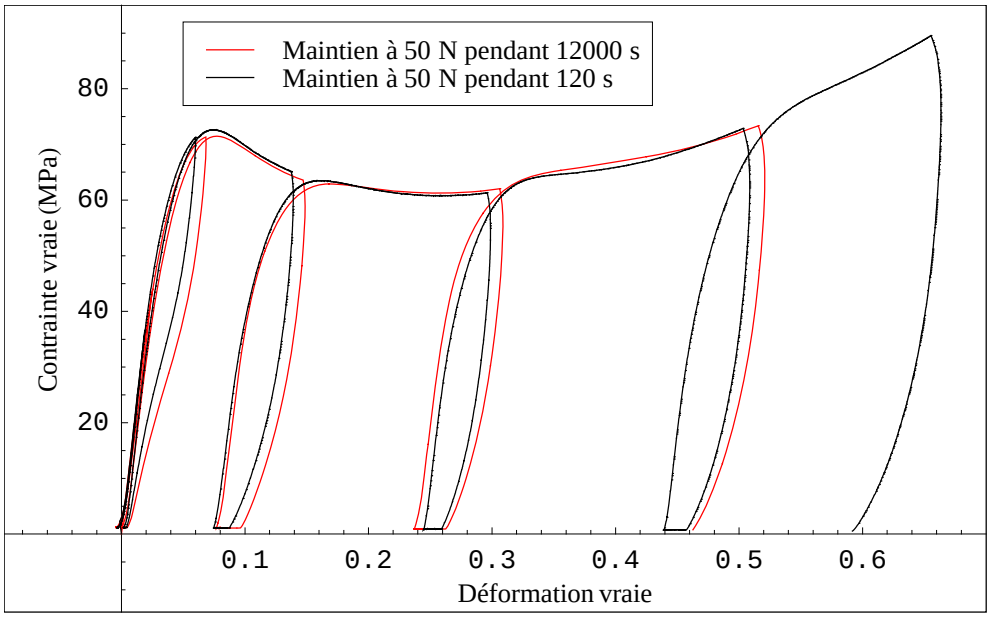


Figure 3.23. Comparaison des essais de type charge - décharge - maintien pour des maintiens à 50 N pendant 120 et 12000 s : courbe contrainte vraie - déformation vraie

De la même manière, pour des maintiens à niveau de charge plus ou moins élevé, la restauration ou déformation du matériau n'est pas du tout proportionnelle au temps de maintien. C'est ce que l'on peut observer sur la figure 3.24 lors de la comparaison d'essais cycliques avec maintien à 1800 N pendant 120, 1200 et 12000 s. En effet, le matériau se déforme très peu lors des paliers à 3, 7, 15 et 30% et se restaure lors du dernier palier situé à 50% de déformation. Cette restauration/déformation est dans tous les cas amplifiée mais pas proportionnellement au temps. De plus, le temps de maintien influence l'amplitude du crochet après recharge. L'amplitude du crochet est très importante lorsque le temps de maintien est de 12000 s, comme on peut le remarquer sur la figure 3.24.

Le temps et le niveau de maintien jouent donc un rôle sur la déformation anélastique puisque celle-ci varie suivant les différents cas observés. Les chargements complexes modifient également la réponse du PC. En effet, suivant le niveau de maintien, un pic de recharge peut apparaître et son amplitude augmente avec le temps. Ce phénomène a également été observé par G'Sell et al. [GSE 81] lors d'essais de traction en chargements complexes montrant l'influence de la phase de relaxation sur ce pic de recharge. Celui-ci augmente avec le temps de relaxation. Dans leurs travaux, ils ont établi que l'apparition de ce pic de recharge, similaire au pic initial, signifiait que le matériau ne gardait pas en mémoire les effets de cette relaxation.

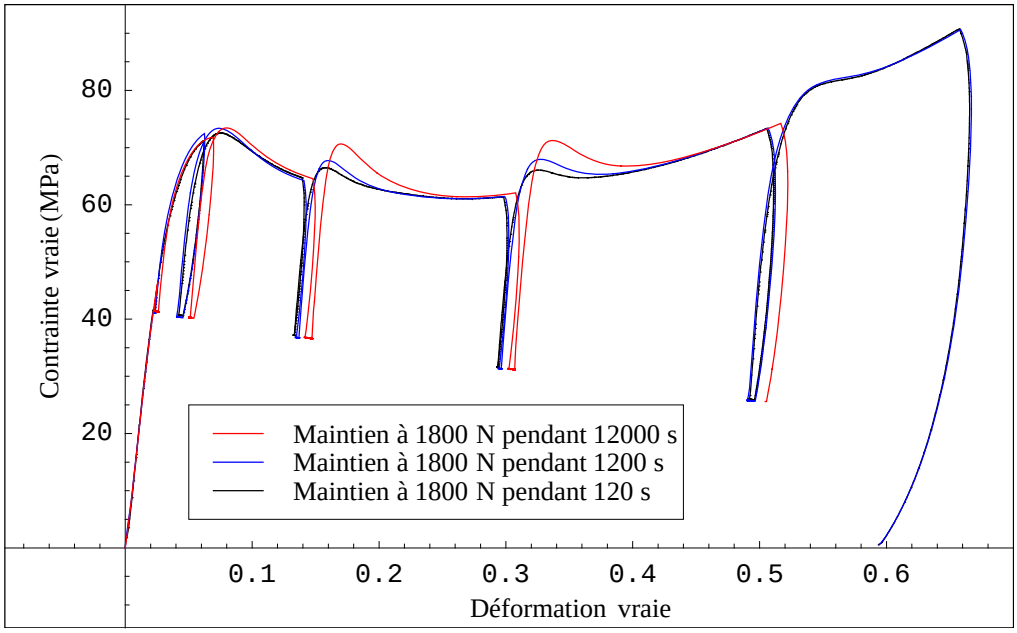


Figure 3.24. Comparaison des essais de type charge - décharge - maintien pour des maintiens à 1800 N pendant 120, 1200 et 12000 s

3.6. Comparaisons modèle BPA - essais de compression en chargements complexes

Dans cette partie, nous comparons les résultats des essais expérimentaux complexes présentés ci-dessus à ceux fournis par les simulations numériques à l'aide du modèle BPA. Les figures 3.25 à 3.30 présentent les résultats de ces simulations.

Le modèle est tout d'abord utilisé pour simuler un maintien de 120 s et pour différents niveaux de maintien : 2500, 1800 et 50 N.

Nous avons pu constater grâce aux essais que la matière continue à se déformer ou se restaure suivant le palier considéré et le niveau de maintien imposé. La figure 3.25 illustre la comparaison essai - simulation pour un maintien à 2500 N effectué pendant 120 s. Sur cette figure, les maintiens situés à 7 et 15% de déformation sont correctement décrits par le modèle ; celui-ci reproduit en effet le fluage de la matière observé expérimentalement. Cette quantité de déformation est tout de même sous estimée par le modèle BPA. Concernant les autres paliers, les prévisions du modèle sont inexactes puisque le modèle n'admet aucune variation de la déformation. De même, lors de la simulation d'essais à 1800 N (figure 3.26), tous les paliers simulés restent à déformation constante contrairement à ceux obtenus expérimentalement.

Pour les essais des maintiens à 50 N dont les courbes sont tracées sur la figure 3.29, le modèle reproduit la recouvrance de la déformation telle qu'elle est observée expérimentalement mais uniquement pour le palier situé à 50% de déformation. De plus, cette recouvrance est surestimée. L'apparition de cette recouvrance ou du fluage lors des différents paliers simulés est obtenue grâce à la contrainte

orientationnelle ***B***, celle-ci agit dans un sens ou dans l'autre en fonction de l'état de contrainte imposé pendant le maintien.

Il apparaît également que, contrairement aux essais expérimentaux, le modèle ne prévoit pas de pic de contrainte à la recharge.

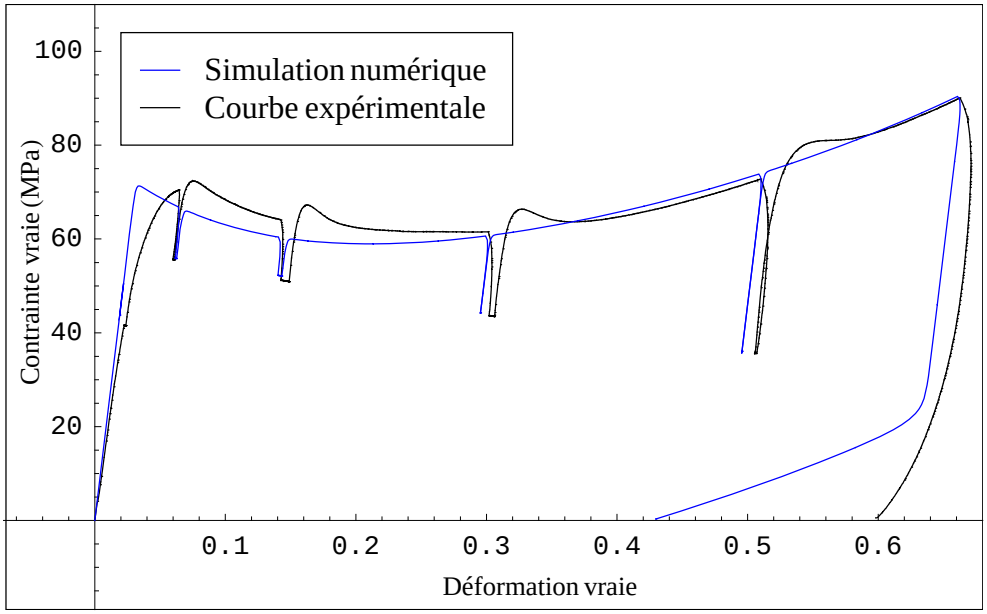


Figure 3.25. Essai de type charge - décharge - maintien à 2500 N pendant 120 s : courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentale et simulée

L'effet du temps de maintien sur les simulations numériques est ensuite analysé. Les figures 3.26 à 3.28 représentent les courbes contrainte vraie - déformation vraie obtenues lors de maintiens à 1800 N pendant 120, 1200 et 12000 s. Pour un tel niveau de maintien, le modèle fournit une déformation constante après décharge quelque soit le cycle simulé et le temps imposé. Le rôle du temps de maintien n'est donc pas correctement reproduit par le modèle. Par contre, lors des maintiens à 50 N pendant 120 et 12000 s illustrés par les figures 3.29 et 3.30, l'influence du temps de maintien apparaît sur les courbes simulées lorsque le palier simulé admet de la recouvrance mais cette influence est dans certains cas beaucoup plus importante que celle mesurée expérimentalement. En effet, la recouvrance simulée pour le palier à 50% de déformation maintenu pendant 12000 s est de 20% : expérimentalement, cette valeur n'est que de 4%. Le pic de recharge observé expérimentalement n'apparaît pas non plus lorsque le temps de maintien est important.

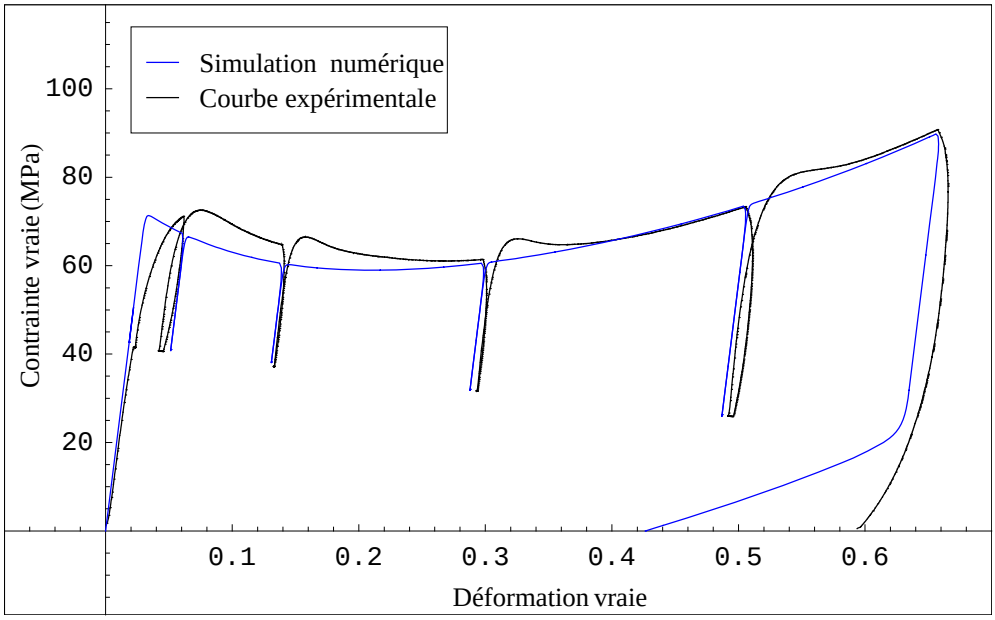


Figure 3.26. Essai de type charge - décharge - maintien à 1800 N pendant 120 s : courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentale et simulée

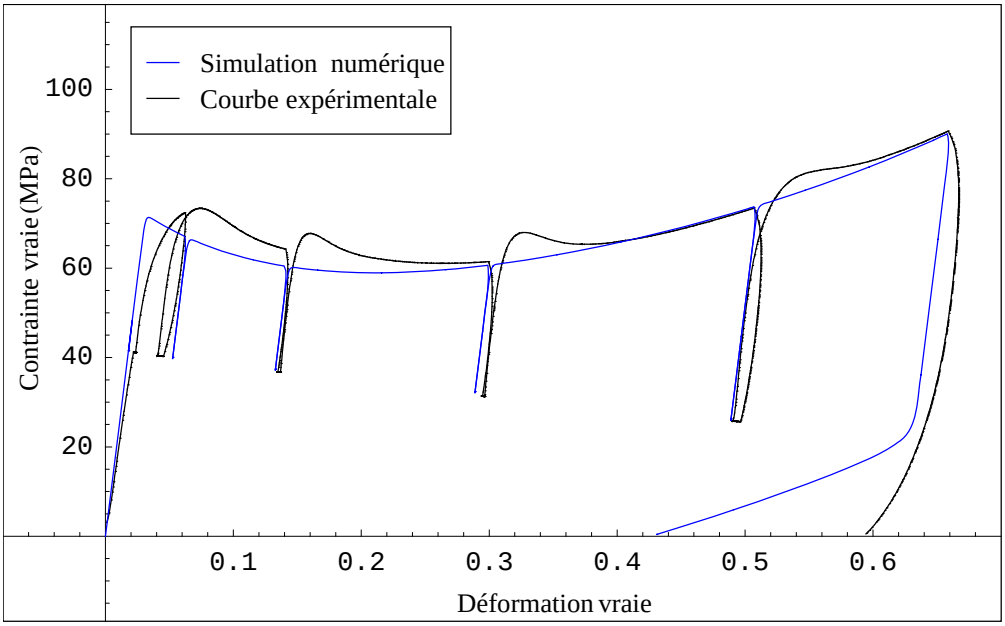


Figure 3.27. Essai de type charge - décharge - maintien à 1800 N pendant 1200 s : courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentale et simulée

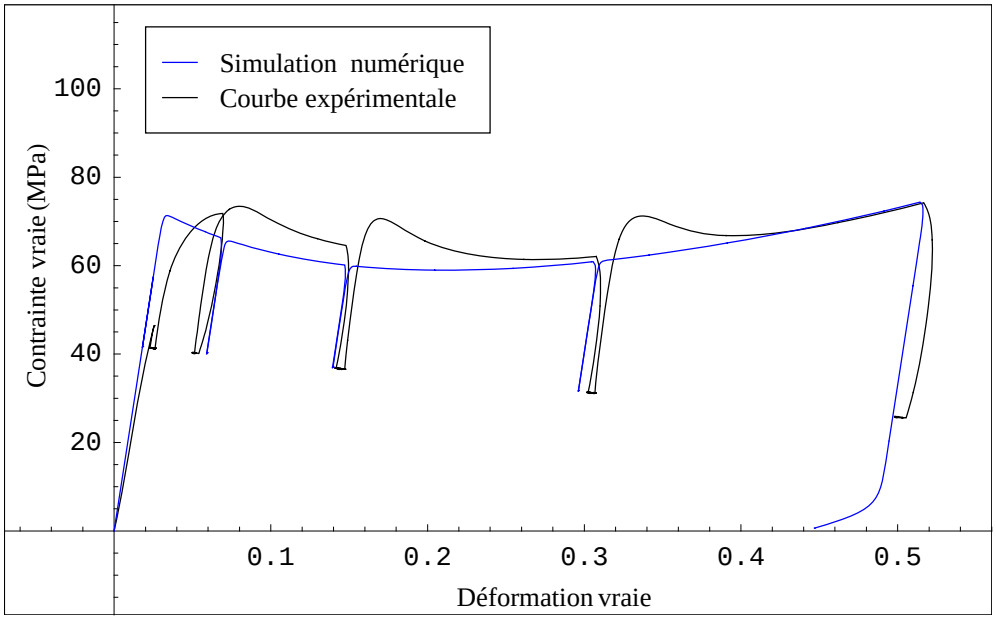


Figure 3.28. Essai de type charge - décharge - maintien à 1800 N pendant 12000 s : courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentale et simulée

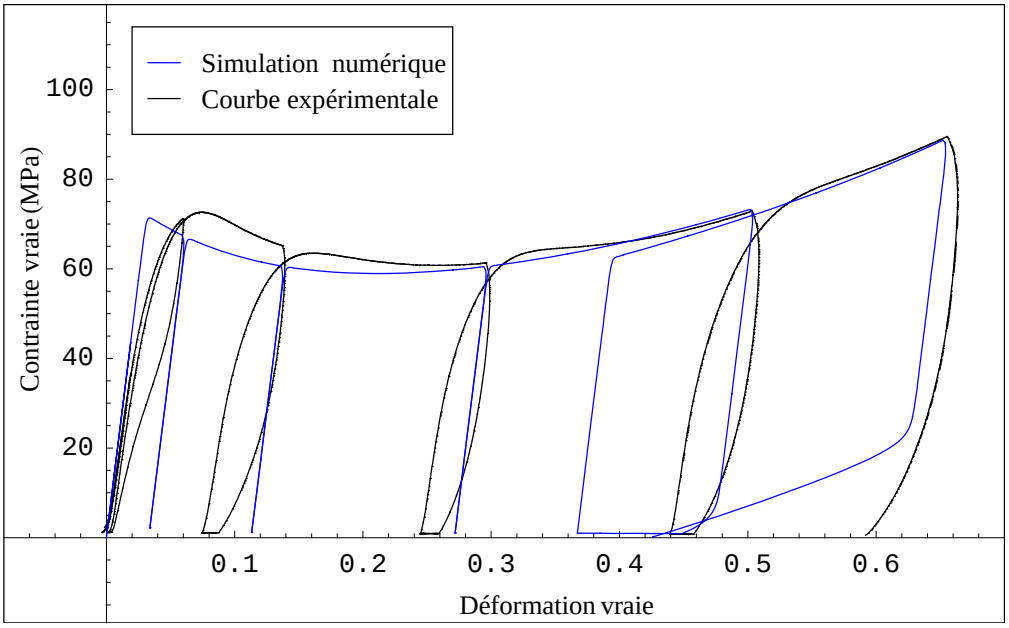


Figure 3.29. Essai de type charge - décharge - maintien à 50 N pendant 120 s : courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentale et simulée

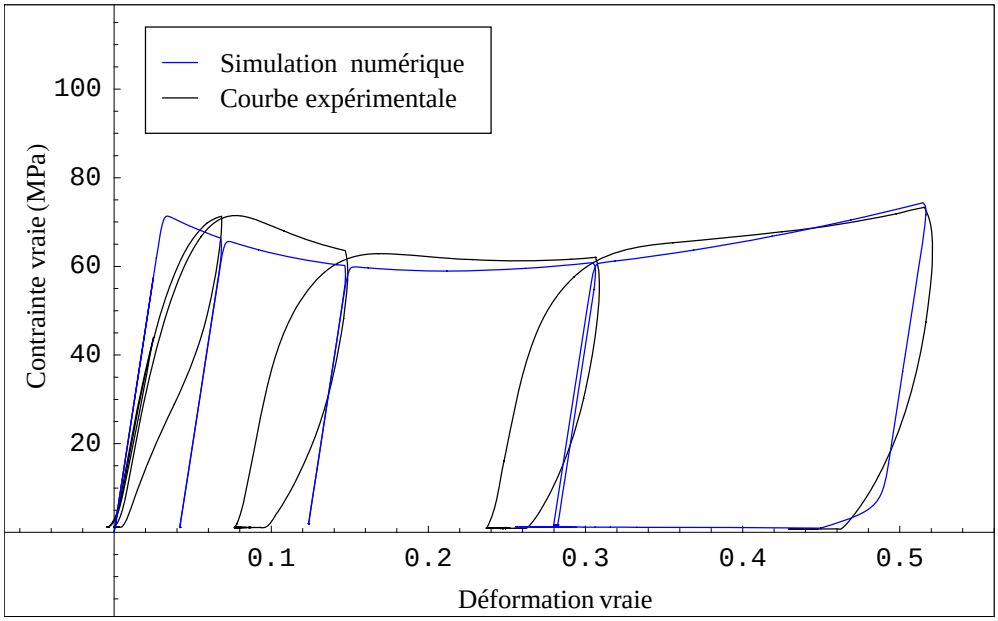


Figure 3.30. Essai de type charge - décharge - maintien à 50 N pendant 12000 s : courbes contrainte vraie - déformation vraie expérimentale et simulée

3.7. Conclusions

Dans ce chapitre, les prévisions du modèle BPA ont été confrontées aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent.

Dans son ensemble, le modèle BPA permet de correctement décrire l'essai de compression simple. Toutefois, on constate que la réponse initiale reste surestimée et quasi linéaire, contrairement aux observations expérimentales. Ceci a également été mis en évidence par Anand et Ames [ANA 06] qui ont cherché à corriger l'estimation de cette partie initiale.

La modélisation de la décharge pose également des problèmes. En effet, elle est au départ linéaire et quasi élastique puis l'enclenchement de la plasticité lui confère un changement de pente. Ces phénomènes ne sont pas du tout observés expérimentalement. De plus, à partir d'une décharge de plus de 50 % de déformation, le modèle prédit toujours une déformation de 45% à la relâche complète de la contrainte.

Les résultats obtenus par le modèle concernant le maintien à contrainte nulle sont très différents de ceux obtenus lors des essais expérimentaux. Dans certains cas, le modèle ne prédit aucune recouvrance alors que dans d'autres, celle-ci est exagérée comparée à celle mesurée expérimentalement.

Lors de la simulation d'essais de compression sur PC prédéformé, le modèle prend en compte une anisotropie induite par déformation plastique mais celle-ci est mal modélisée.

Le modèle BPA est ensuite modifié dans le but d'introduire la notion de déformation permanente. Les prévisions du modèle BPA modifié sont plus proches des résultats expérimentaux. En effet, la

recouvrance obtenue à partir du modèle BPA tend à être totale tandis que celle obtenue par le modèle BPA modifié stoppe au moment où le critère de plasticité n'est plus vérifié. Cette étape permet de mettre en évidence la mauvaise prise en compte de la décomposition de la déformation. Le modèle modifié prévoit une décomposition du type élastique et plastique alors que la déformation plastique modélisée par le modèle BPA est en fait une déformation anélastique.

Une étude plus poussée du comportement du PC est réalisée à partir d'essais complexes dont les résultats sont interprétés dans la troisième partie de ce chapitre et ensuite comparés au modèle BPA.

Ces essais permettent de confirmer la décomposition de la déformation en déformations élastique, anélastique et plastique. Par des essais de type charge - décharge et charge - décharge - maintien aux faibles déformations, on a pu mettre en évidence que la phase initiale élastique est très faible. La part anélastique prend très vite une importance dans la déformation du PC. La déformation plastique, quant à elle, apparaît aux environs de 5 - 6%, juste avant le pic de contrainte. Ces essais complexes mettent également l'accent sur le caractère fortement visqueux du PC. Lors des maintiens, la matière se déforme à charge constante lorsque celle-ci est élevée. Si la charge imposée constante est faible, la matière tend à se restaurer partiellement. Le temps joue également un rôle sur la déformation anélastique puisque la restauration ou la déformation observée augmente avec le temps mais pas de façon proportionnelle (figure 3.15). Un autre phénomène apparaît lors de ces chargements complexes : lorsque l'éprouvette est à nouveau comprimée, un pic plus ou moins prononcé se forme à la recharge. Ce pic est très similaire à celui obtenu au chargement initial.

Les comparaisons entre les essais de chargements complexes et les prévisions du modèle BPA confirment dans un premier temps les remarques évoquées dans la première partie de ce chapitre : le modèle ne prédit pas correctement la décharge et le maintien en effort quelque soit le niveau et le temps d'effort. En effet, bien que l'on ait pu constater des tendances similaires entre le modèle et les essais lors des paliers, en terme d'amplitude, le modèle surestime ou sous estime les résultats. De plus, le pic de recharge spécifique aux chargements complexes n'est pas du tout reproduit par le modèle.

Ces constatations très intéressantes sont donc à prendre en compte dans la mise en place d'un nouveau modèle. La déformation anélastique apparaît comme un élément important à intégrer dans la modélisation du comportement du PC. En effet, c'est elle qui est à l'origine de la non linéarité de la phase initiale avant le pic de contrainte et du phénomène de recouvrance ou de déformation lors des maintiens à charge constante. Le chapitre suivant est consacré à la présentation d'un nouveau modèle dans lequel nous avons pris en compte les défauts et observations évoqués dans ce chapitre.

Chapitre 4 : Modèle micromécanique du comportement des polymères amorphes

Durant les trois dernières décennies, de nombreux travaux dédiés à la plasticité des matériaux polycristallins (Taylor [TAY 34], Lin [LIN 57], Hill [HIL 65], Lipinski [LIP 89]), ont mis en évidence les avantages de l'approche micromécanique par rapport à l'approche classique de la loi de comportement. Dans le cas des polymères semi-cristallins, une telle approche a été utilisée pour la première fois par Dahoun [DAH 92]. Elle est basée sur le schéma auto-cohérent viscoplastique développé par Molinari, Canova et Ahzi [MOL 87] et a permis une bonne prise en compte de l'anisotropie induite par la déformation plastique. Dans ce modèle, le comportement élastique des polymères est négligé. Les cristallites interagissent entre elles à travers un milieu homogène équivalent. Elles se déforment par glissement plastique sur les systèmes qui sont parallèles ou perpendiculaires aux chaînes moléculaires [DAH 92]. Cette cinématique a permis aux auteurs de reproduire l'effet de l'écrouissage aux grandes déformations sans le recours aux notions telles que la contrainte orientationnelle. Avant de pouvoir proposer une modélisation micromécanique du comportement des polymères amorphes basée sur la cinématique des déformations plastiques définie pour les métaux, les bases physiques de la déformation sont rappelées ci-dessous.

4.1. Bases physiques de la déformation des polymères à froid

Le concept des défauts physiques introduit en métallurgie physique au siècle dernier s'est avéré très prolifique pour expliquer le comportement des matériaux cristallins. Les polymères amorphes sont formés par des arrangements désordonnés de chaînes moléculaires, elles-mêmes constituées d'unités structurales. Malgré cette différence fondamentale, les notions de défauts développées en métallurgie physique, tels que les défauts ponctuels et linéaires, peuvent être étendues au cas de ces types de matériaux (Perez [PER 92], [ZAI 05]). L'objectif de ce paragraphe est l'introduction des notions de base justifiant le développement théorique qui sera présenté au chapitre suivant.

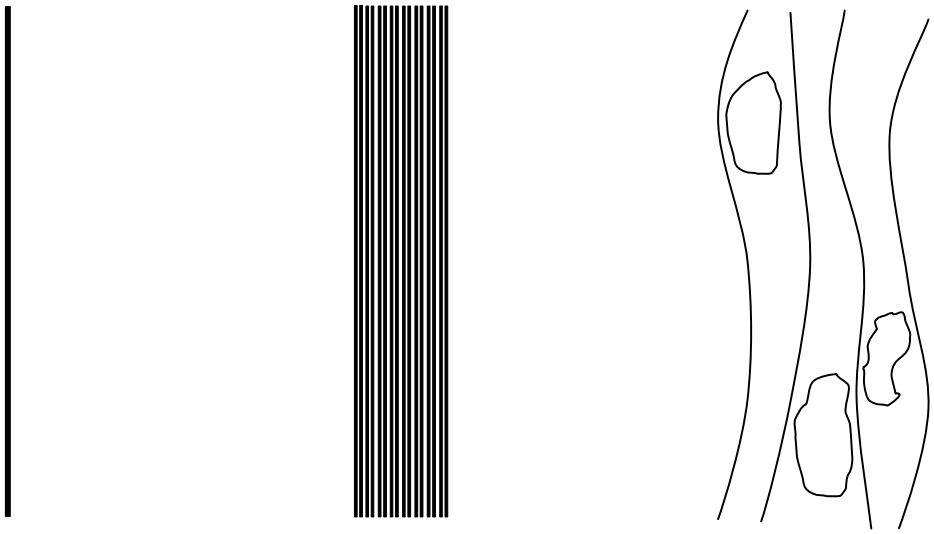
Le concept de défaut ponctuel tel que les lacunes et interstices est étendu ici à la notion de **défaut quasi ponctuel** (DQP) correspondant à une unité structurale et ses premières voisines dont le niveau

d'enthalpie libre est supérieur à la valeur moyenne de l'ensemble des unités structurales. Ces défauts sont alors des sites de fluctuation de la densité du matériau désordonné. Le cas du site à densité plus faible que la moyenne correspond à la lacune dans des cristaux, tandis que la configuration avec la densité plus élevée que cette moyenne fait penser à l'interstitiel. Comme nous le verrons plus loin, ces notions de DQP et de la concentration de tels défauts sont utiles pour expliquer, par exemple, le pic de contrainte observé lors d'essais mécaniques sur les polymères amorphes. Il est à souligner que ce concept remplace avantageusement l'idée du volume libre introduit par Cohen et Turnbull [COH 59, COH 61] et utilisé par exemple par Hasan et Boyce [HAS 95].

Les notions de dislocation et de disinclinaison ont été introduites par Volterra en 1907. Il s'agit d'une singularité en contraintes provoquée par une translation ou rotation des lèvres d'une coupure mathématique (sans épaisseur) initialement disloquée ou disinclinée. Cette idée du défaut linéaire, ou du lieu de la singularité des contraintes, est parfaitement adaptée aux matériaux ordonnés, mais n'est pas directement applicable aux polymères amorphes. Cette conception a été étendue par Peierls, à travers l'introduction du cœur de dislocation de largeur finie, permettant de passer d'une singularité à une concentration de contraintes dans ce cœur d'épaisseur finie. La structure du cœur de dislocation reste pour l'instant mal décrite et le recours à l'image de dislocation infinitésimale est fréquent pour représenter la dislocation de Peierls. La même idée a été employée pour des matériaux désordonnés conduisant à la définition de la **dislocation de Somigliana** (DS) accompagnée par les micro-boucles de dislocations traduisant le désordre de la matière. L'image de ces trois types de dislocations, suggérée dans Perez [PER 92], est présentée sur la figure 4.1.

L'existence de ces défauts ponctuels et linéaires et leur mobilité dans un polymère amorphe solide sont reconnues aujourd'hui être à l'origine de la déformation anélastique et (visco) plastique de ces matériaux. De plus, il est admis que l'écoulement plastique de ces polymères correspond à l'activation thermique de sites de cisaillement.

C'est à Argon [ARG 73] que revient la première modélisation de la déformation de polymère basée sur la notion d'une barrière enthalpique nécessaire pour former un pliage en double genou d'un morceau d'une chaîne moléculaire. La figure 4.2 illustre ce mécanisme. Cette configuration géométrique peut être interprétée à l'aide de deux boucles de disinclinaison coins, défaut linéaire mentionné plus haut, permettant le calcul de l'énergie élastique associée.

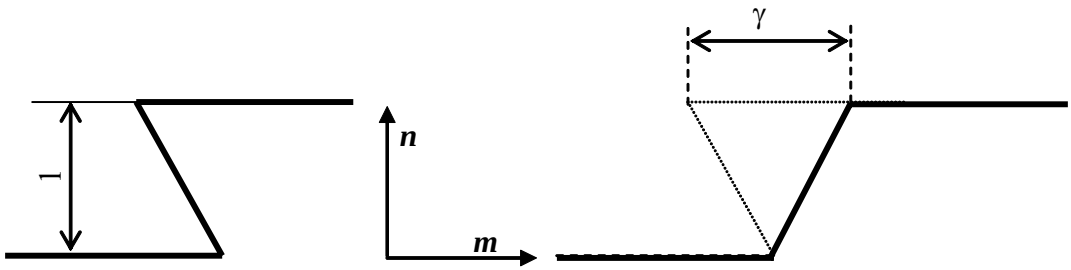


Dislocation de Volterra (cœur de largeur nulle)

Cœur de la dislocation de Peierls et des dislocations infinitésimales

Cœur de la dislocation de Somigliana et les micro - boucles

Figure 4.1. Schéma représentatif d'une dislocation de Volterra, de Peierls et de Somigliana



Etat initial

Etat déformé

Figure 4.2. Représentation du mécanisme de déformation introduit par Argon [ARG 73]

La première tentative de description du cisaillement des polymères en fonction de la nucléation de boucles de dislocation a été entreprise par Bowden et Raha [BOW 74]. La même expression d'enthalpie libre que celle du modèle d'Argon est dégagée, mais les expressions de l'énergie de la boucle et du travail des forces extérieures sont différentes. Les auteurs déterminent l'existence d'un rayon critique de la boucle en dessous duquel toute boucle disparaît et au dessus duquel les boucles de dislocations peuvent grandir et contribuer à la déformation irréversible du matériau.

La directivité (conformation) et la rigidité des liens intramoléculaires sont bien reconnues aujourd'hui. Il en résulte que tout mouvement moléculaire dans les polymères amorphes doit respecter ces liaisons, c'est-à-dire préserver leur longueur et angles entre elles. Cette constatation conduit à la conclusion que les unités de répétition peuvent uniquement effectuer les mouvements de rotation autour de l'axe de chaque liaison. Un tel mouvement est nommé "mouvement de manivelle". Pour reproduire un mouvement

élémentaire (de glissement par exemple), plusieurs unités de répétition doivent y participer. Un grand nombre de configurations est alors disponible, caractérisant l'état désordonné de la matière. La probabilité que parmi ces configurations se trouvent les unités structurales caractérisées par un excès d'entropie et d'enthalpie est élevée. Ces sites correspondent alors aux fluctuations de volume spécifique et répondent à la définition des défauts quasi ponctuels (DQP) que nous avons évoquée précédemment ou à la notion du volume libre figé.

Quand une contrainte mécanique est appliquée à un polymère vitreux, les mouvements moléculaires apparaissent tout d'abord dans les DQP. Cela consiste à faire changer à un certain nombre d'unités structurales leur configuration. Les changements provoquant un glissement local sont effectués car cette déformation est énergétiquement privilégiée. Une telle déformation résultant du mouvement Brownien, polarisée par la contrainte, disparaît suite à la suppression de la contrainte. Parmi les configurations avec déformation locale existe une classe particulière appelée "**micro - domaines cisaillés**" (MDC) ayant la possibilité de s'étendre par réarrangements successifs des molécules en leur bordure. Il est admis que les MDC se forment sur des sites de plus grand désordre, c'est-à-dire à partir de DQP. La ligne entourant le MDC correspond à une boucle de DS. Elle est caractérisée par une énergie élastique élevée. Alors, si la contrainte est supprimée, la boucle disparaît et le MDC se rétracte sur le DQP. La déformation locale et la déformation macroscopique, résultant de l'activité d'un grand nombre de MDC, sont recouvrables. Il s'agit alors de la déformation anélastique. Par contre, si l'expansion du MDC est assistée par une contrainte importante, et pendant une période de temps suffisante, les bordures des MDC voisins se rejoignent et donnent lieu à l'annihilation des lignes bordantes ou des dislocations de Somigliana. Ce processus est irréversible et conduit à une déformation non recouvrable ou viscoplastique.

Par ce rappel des bases physiques de la déformation des polymères amorphes, il apparaît clairement que les concepts de plasticité développés pour des métaux peuvent être appliqués à la description du comportement non linéaire des polymères amorphes.

Le modèle est ensuite développé.

4.2. Description du volume élémentaire représentatif

Pour décrire le comportement des polymères amorphes, nous nous plaçons à une échelle intermédiaire ou mésoscopique qui est suffisamment petite par rapport aux instabilités plastiques observées à l'échelle d'une éprouvette et suffisamment grande pour disposer d'un nombre important de processus microscopiques à l'échelle d'une chaîne macromoléculaire. Un tel volume se distingue alors par une longueur caractéristique de l'ordre de 10 à 100 μm pour la majeure partie des polymères amorphes. C'est à cette échelle que nous définissons les tenseurs des contraintes et des déformations. Un volume élémentaire représentatif (VER) d'un polymère amorphe à cette échelle de modélisation est composé d'un très grand nombre de chaînes moléculaires fréquemment enchevêtrées quand leur masse moléculaire est importante. A l'état amorphe, ces chaînes ont une conformation globale désordonnée, formant des « pelotes statistiques ».

Ces pelotes ont été mises en évidence expérimentalement par des mesures de diffusion de la lumière. Nous situons le diamètre d'une pelote à 3 à 4 ordres de grandeur plus petite que celui du VER. Un nombre limité de chaînes constitue la pelote. La longueur bout-à-bout d'une chaîne (distance entre deux extrémités libres d'une chaîne) correspond au diamètre de la pelote. Leur orientation dans l'espace est aléatoire traduisant la microstructure désordonnée du polymère. Le VER est donc modélisé par un ensemble de pelotes. Leur nombre est noté *NP*. Les pelotes n'ont pas de forme précise et leurs positions relatives ne sont pas prises en compte par le modèle. Chaque chaîne formant une « pelote statistique » est modélisée par un tube de la même orientation que la chaîne. Le nombre de tubes constituant une pelote est noté *nt*. La figure 4.3 illustre la microstructure modélisée du VER.

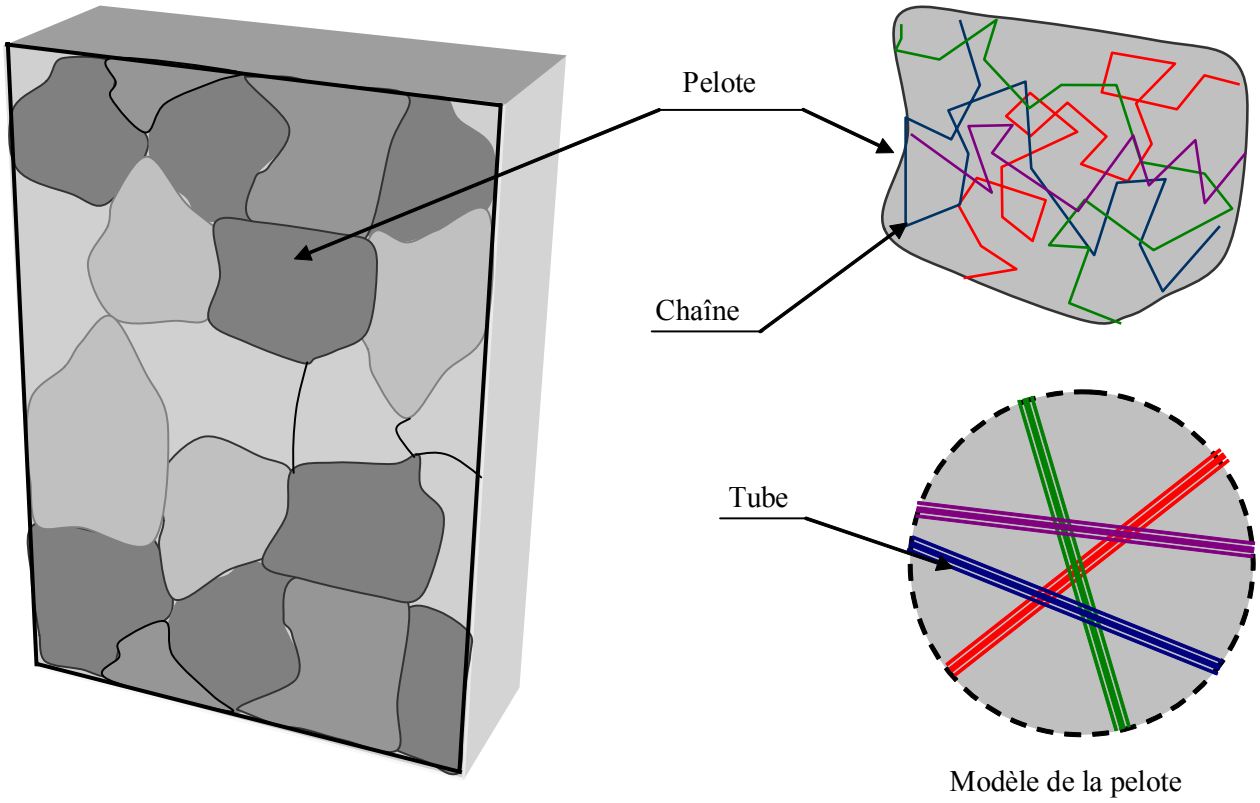


Figure 4.3. Modélisation retenue du VER

Les interactions entre les pelotes, retenues dans notre approche, sont celles définies par le modèle de Lin [LIN 57]. En effet, nous supposons que chaque pelote *I* est soumise au même gradient de transformation égal à sa valeur macroscopique :

$$F^I = F \qquad I = 1, 2, \ldots, NP \tag{4.1}$$

Nous supposons également que les propriétés élastiques du VER sont homogènes. L'hypothèse de Lin [LIN 57] conduit à un champ de contraintes internes constant par morceau (pelote). En effet, la déformation plastique d'une pelote dépend des orientations des tubes constituant cette dernière. Elle est donc différente

d'une pelote à l'autre. Il en résulte un champ de déformations élastiques hétérogène engendrant le champ de contraintes internes $\boldsymbol{\sigma}^I$ constant par morceau. La connaissance des contraintes de Cauchy à au niveau de la pelote permet sa détermination à l'échelle du VER. En effet, nous avons (Hill [HIL 65], Mandel [MAN 81]) :

$$\boldsymbol{\Sigma} = \sum_{I=1}^{NP} \frac{V^I}{V} \boldsymbol{\sigma}^I = \sum_{I=1}^{NP} f^I \boldsymbol{\sigma}^I \tag{4.2}$$

Dans cette expression, V indique le volume du VER, V^I le volume de la pelote I et f^I sa fraction volumique. Σ représente ici la contrainte globale de Cauchy appliquée sur le VER.

D'autres modèles d'interactions sont envisageables. Citons ici par exemple le modèle auto-cohérent qui a été utilisé avec succès en élasto-plasticité des métaux polycristallins (Lipinski [LIP 89]). L'emploi de ce dernier dans le cadre du comportement élasto-viscoplastique est cependant relativement difficile (Paquin [PAQ 99]).

Nous supposons que la déformation (visco) plastique des polymères amorphes résulte d'une activité d'un ensemble $\mathcal{G}$ de mécanismes de déformation :

$$\mathcal{G} = [\,1,\ 2,\ \ldots,\ N\,] \tag{4.3}$$

Il est communément admis [CRI 97] que la déformation plastique de ces polymères se produit pratiquement sans changement de volume de l'élément de matière concerné. Une pareille déformation peut alors être décrite par des glissements plastiques sur des systèmes géométriquement bien définis. Un tel mécanisme de déformation dans les polymères a été initialement imaginé par Argon [ARG 73] et est connu sous le nom de "double kink". Le mouvement du segment de chaîne moléculaire résulte ici d'une rotation de ce segment comme illustré sur la figure 4.2.

On constate sur cette même figure, qu'un glissement de l'amplitude γ se produit dans la direction $\boldsymbol{m}$ sur un plan de normale $\boldsymbol{n}$. Les deux vecteurs étant orthogonaux, la déformation ainsi obtenue préserve le volume initial de l'élément de matière.

La notion de dislocation de Somigliana offre un cadre bien plus confortable pour introduire des tels mécanismes. Malgré les différences importantes entre la déformation plastique des cristaux ordonnés et la déformation viscoplastique des polymères désordonnés, un raisonnement parallèle peut être mené avec succès. Nous définissons donc pour chaque tube un nombre donné de systèmes. La direction $\boldsymbol{m}^t$ correspond à la direction de glissement et est identique à celle du tube ($t = \{1,\ \ldots,\ nt\}$), chaque système est défini par son vecteur normal $\boldsymbol{n}^{ti}$, ($i = \{1,\ \ldots,\ ns\}$, avec ns le nombre de systèmes par tube). La déformation de la chaîne engendre alors les glissements sur les systèmes de glissement définissant le tube, et l'évolution de la microstructure est prise en compte par la réorientation des tubes de chaque pelote. Nous allons tout

d'abord définir la notion de mécanismes de déformation par glissement sur chaque système. Ensuite une discussion détaillée des équations comportementales de ce modèle sera présentée.

4.3. Modélisation des mécanismes de la déformation viscoplastique par cisaillement

Le grand avantage des modèles micromécaniques réside dans la prise en compte de la microstructure du matériau et de son évolution. Dans le cas de notre modèle, l'évolution de la microstructure correspond à la réorganisation des tubes dans une pelote. Supposons que dans sa configuration initiale (non-déformée) K_o, l'axe du tube est défini à l'aide du vecteur $\boldsymbol{M}^t$ traduisant une direction de glissement possible dans la pelote. Ce vecteur est matériel. Son orientation change alors avec la déformation de la pelote. Supposons également que le tube possède *ns* plans de glissement dont les vecteurs normaux, dans la configuration initiale K_o, sont désignés par $\boldsymbol{N}^{ti}$, l'exposant t indiquant ici le numéro du tube et l'indice i le numéro du plan de glissement du tube t. On considère que ce tube contient une chaîne moléculaire qui est censée glisser par rapport à une matrice constituée d'autres chaînes moléculaires. Le vecteur $\boldsymbol{M}^t$ vaut alors :

$$\boldsymbol{M}^t = \frac{\boldsymbol{r}}{\|\boldsymbol{r}\|} \tag{4.4}$$

où $\boldsymbol{r}$ est le vecteur liant les extrémités libres d'une chaîne ou vecteur bout-à-bout. La figure 4.4 illustre une famille de systèmes liée à un tube à trois systèmes.

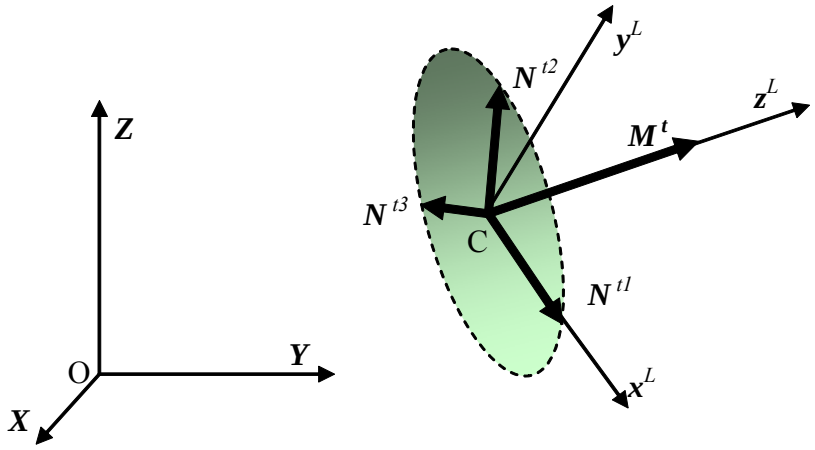


Figure 4.4. Représentation d'une famille de systèmes liée à un tube à trois systèmes dans la configuration initiale

Un repère local (C; $\boldsymbol{x}^L$, $\boldsymbol{y}^L$, $\boldsymbol{z}^L$) est attaché au tube tel que le vecteur $\boldsymbol{x}^L$ est confondu avec le vecteur $\boldsymbol{N}^{t1}$ et le vecteur $\boldsymbol{z}^L$ avec le vecteur $\boldsymbol{M}^t$. La lettre (exposant) L fait référence au repère local. L'orientation de ce repère par rapport au système de coordonnées global (O; $\boldsymbol{X}$, $\boldsymbol{Y}$, $\boldsymbol{Z}$) est définie par les trois angles d'Euler φ_1, ϕ, φ_2.

Le mouvement imaginé est donc du type "pensile glide". D'autres chaînes, à leur tour, sont emboîtées dans d'autres tubes dont les volumes s'interpénètrent. Les orientations initiales des tubes sont supposées aléatoires. La répartition angulaire des vecteurs $\boldsymbol{n}^{ti}$ pour un tube donné peut être, quant à elle, régulière ou aléatoire. L'ensemble de ces tubes représente la pelote telle qu'elle a été définie dans le paragraphe précédent.

Par construction :

$$\boldsymbol{M}^{t} \perp \boldsymbol{N}^{ti} \quad \text{ou} \quad \boldsymbol{M}^{t} \cdot \boldsymbol{N}^{ti} = 0$$

Il s'agit également des vecteurs matériels. Un système de glissement dans la configuration initiale est donc défini par son facteur de Schmid, dont la définition est identique à celle des matériaux cristallins :

$$\boldsymbol{P}_{o}^{ti} = \boldsymbol{M}^{t} \otimes \boldsymbol{N}^{ti} \tag{4.5}$$

Dans la configuration actuelle ou déformée K_t, ce même facteur de Schmid s'écrit :

$$\boldsymbol{P}^{ti} = \boldsymbol{m}^{t} \otimes \boldsymbol{n}^{ti} \tag{4.6}$$

où $\boldsymbol{m}^{t}$ et $\boldsymbol{n}^{ti}$ sont respectivement les vecteurs unitaires spécifiant la direction de glissement et la normale au plan de glissement dans la configuration actuelle. Ils sont toujours orthogonaux et de longueur unitaire ; $\boldsymbol{m}^{t} \cdot \boldsymbol{n}^{ti}$. Puisque les vecteurs $\boldsymbol{M}^{t}$ et $\boldsymbol{N}^{ti}$ sont matériels, leurs images respectives $\boldsymbol{\mu}^{t}$ et $\boldsymbol{\nu}^{ti}$ dans la configuration actuelle sont données par la règle de transport convectif :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}^{t} &= \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{M}^{t} \\ \boldsymbol{\nu}^{ti} &= \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{N}^{ti} \end{aligned} \tag{4.7}$$

Ces deux vecteurs ne sont pas perpendiculaires et leurs longueurs sont d'ordinaire différentes de 1. En normalisant le vecteur $\boldsymbol{\mu}^{t}$, nous obtenons :

$$\boldsymbol{m}^{t} = \frac{\boldsymbol{\mu}^{t}}{\|\boldsymbol{\mu}^{t}\|} \tag{4.8}$$

Pour déterminer le vecteur $\boldsymbol{n}^{ti}$, nous construisons d'abord le vecteur $\boldsymbol{k}^{ti}$ perpendiculaire à la fois à $\boldsymbol{\mu}^{t}$ et $\boldsymbol{\nu}^{ti}$

$$\boldsymbol{k}^{ti} = \boldsymbol{\mu}^{t} \bigwedge \boldsymbol{\nu}^{ti} \tag{4.9}$$

puis

$$\boldsymbol{n}^{ti} = \frac{\boldsymbol{k}^{ti} \bigwedge \boldsymbol{\mu}^{t}}{\|\boldsymbol{k}^{ti} \bigwedge \boldsymbol{\mu}^{t}\|} = \frac{(\boldsymbol{\mu}^{t} \wedge \boldsymbol{\nu}^{ti}) \bigwedge \boldsymbol{\mu}^{t}}{\|(\boldsymbol{\mu}^{t} \wedge \boldsymbol{\nu}^{ti}) \bigwedge \boldsymbol{\mu}^{t}\|} \tag{4.10}$$

La figure 4.5 illustre bien cette construction.

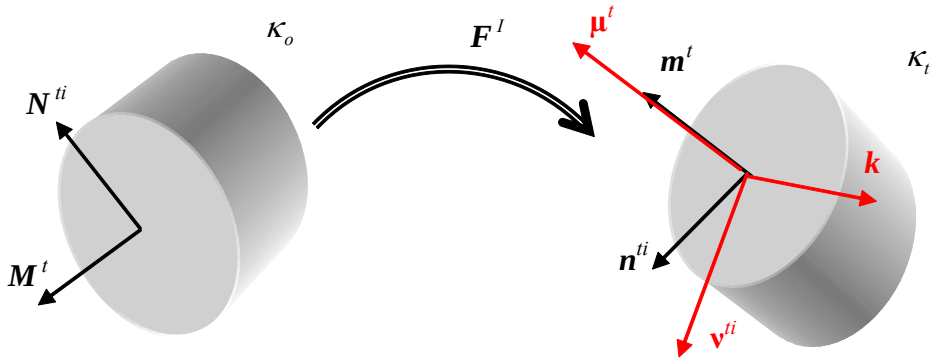


Figure 4.5. Réactualisation de la microstructure (réorientation des systèmes)

La réorientation des systèmes de glissement des pelotes constituant le VER participe à ce que nous appelons pour les métaux l'écrouissage textural du matériau. Dans notre modèle, ce phénomène remplace la contrainte orientationnelle $\boldsymbol{B}$ du modèle BPA.

Chaque système de glissement *ti* est donc défini par ces deux vecteurs unitaires orthogonaux $\boldsymbol{m}^t$ et $\boldsymbol{n}^{ti}$ dans la configuration actuelle. Un glissement plastique s'effectue sur ce système avec une vitesse de glissement $\dot{\gamma}_p^{ti}$. Alors, le gradient de vitesse $(\boldsymbol{L}^p)^{ti}$ associé à ce mouvement s'écrit :

$$(\boldsymbol{L}^p)^{ti} = \dot{\gamma}_p^{ti}\, \boldsymbol{P}^{ti} \tag{4.11}$$

Le tenseur de Schmid $\boldsymbol{P}^{ti}$ peut être décomposé en partie symétrique $\boldsymbol{S}^{ti}$ et antisymétrique $\boldsymbol{R}^{ti}$:

$$\boldsymbol{S}^{ti} = \frac{1}{2}\,(\boldsymbol{P}^{ti} + {}^T\boldsymbol{P}^{ti}) = \frac{1}{2}\,(\boldsymbol{m}^{ti} \otimes \boldsymbol{n}^{ti} + \boldsymbol{n}^{ti} \otimes \boldsymbol{m}^{ti}) \tag{4.12}$$

$$\boldsymbol{R}^{ti} = \frac{1}{2}\,(\boldsymbol{P}^{ti} - {}^T\boldsymbol{P}^{ti}) = \frac{1}{2}\,(\boldsymbol{m}^{ti} \otimes \boldsymbol{n}^{ti} - \boldsymbol{n}^{ti} \otimes \boldsymbol{m}^{ti}) \tag{4.13}$$

permettant le calcul de la vitesse de déformation et du spin plastiques :

$$(\boldsymbol{D}^p)^{ti} = \dot{\gamma}_p^{ti}\, \boldsymbol{S}^{ti} \tag{4.14}$$

$$(\boldsymbol{W}^p)^{ti} = \dot{\gamma}_p^{ti}\, \boldsymbol{R}^{ti} \tag{4.15}$$

Le tube peut être considéré comme un "super système de glissement" pour lequel le calcul du gradient de vitesse plastique, effectué dans le repère local $(C; \boldsymbol{x}^L, \boldsymbol{y}^L, \boldsymbol{z}^L)$ est facile. En effet, puisque dans ce repère :

$$\{m^t\}^L = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{Bmatrix}; \quad \{n^{ti}\}^L = \begin{Bmatrix} \cos\beta^{ti} \\ \sin\beta^{ti} \\ 0 \end{Bmatrix} \quad \forall\, \beta^{ti} = \frac{(i-1)\,\pi}{ns} \text{ avec } i = 1,\ 2,\ \ldots,\ 2\,ns \tag{4.16}$$

où $2ns$ désigne le nombre de système par tube, les angles β^{ti} couvrent les valeurs entre 0 et 2π. Nous observons qu'à chaque système $\boldsymbol{P}^{ti}$; i = 1, 2, ..., ns correspond un système $\boldsymbol{P}^{t(ns+i)}$, tel que $\boldsymbol{P}^{t(ns+i)} = -\boldsymbol{P}^{ti}$. Un calcul simple conduit au résultat suivant :

$$[P^{ti}]^{L} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \cos\beta^{ti} & \sin\beta^{ti} & 0 \end{bmatrix} \tag{4.17}$$

Remarquons que, quand le système $\boldsymbol{P}^{ti}$ est actif, le système du vecteur normal opposé, c'est-à-dire $\boldsymbol{P}^{t(ns+i)}$, est forcement inactif. En admettant que les vitesses de glissements plastiques sur ces systèmes valent $\dot{\gamma}_p^{ti}$, le gradient de vitesse, dans le repère local, devient :

$$[L^p]_t^L = \sum_{i=1}^{2ns} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma}_p^{ti}\cos\beta^{ti} & \dot{\gamma}_p^{ti}\sin\beta^{ti} & 0 \end{bmatrix} \tag{4.18}$$

En comparant ces deux dernières expressions, nous confirmons que le tube se comporte comme un super système de glissement.

Le passage du repère local au global s'effectue selon la formule :

$$[L^p]_t = [\alpha]\,[L^p]_t^{L\,T}[\alpha] \tag{4.19}$$

où $[\alpha]$ représente la matrice de changement de repère du local au global :

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} c\varphi_1\, c\varphi_2 - s\varphi_1\, c\phi\, s\varphi_2 & -c\varphi_1\, s\varphi_2 - s\varphi_1\, c\phi\, c\varphi_2 & s\varphi_1\, s\phi \\ s\varphi_1\, c\varphi_2 + c\varphi_1\, c\phi\, s\varphi_2 & -s\varphi_1\, s\varphi_2 + c\varphi_1\, c\phi\, c\varphi_2 & -c\varphi_1\, s\phi \\ s\phi\, s\varphi_2 & s\phi\, c\varphi_2 & c\phi \end{bmatrix} \tag{4.20}$$

Les lettres *s* et *c* indiquent les fonctions sinus et cosinus de l'angle qui suit.

L'addition des gradients obtenus pour tous les tubes représentant une pelote permet alors la détermination de la vitesse de déformation et du spin plastiques de celle-ci.

$$\boldsymbol{L}^p = \sum_{t=1}^{nt} \boldsymbol{L}_t^p \tag{4.21}$$

$$\boldsymbol{D}^p = \frac{1}{2}\,(\boldsymbol{L}^p + {}^T\boldsymbol{L}^p) \tag{4.22}$$

$$\boldsymbol{W}^p = \frac{1}{2}\,(\boldsymbol{L}^p - {}^T\boldsymbol{L}^p) \tag{4.23}$$

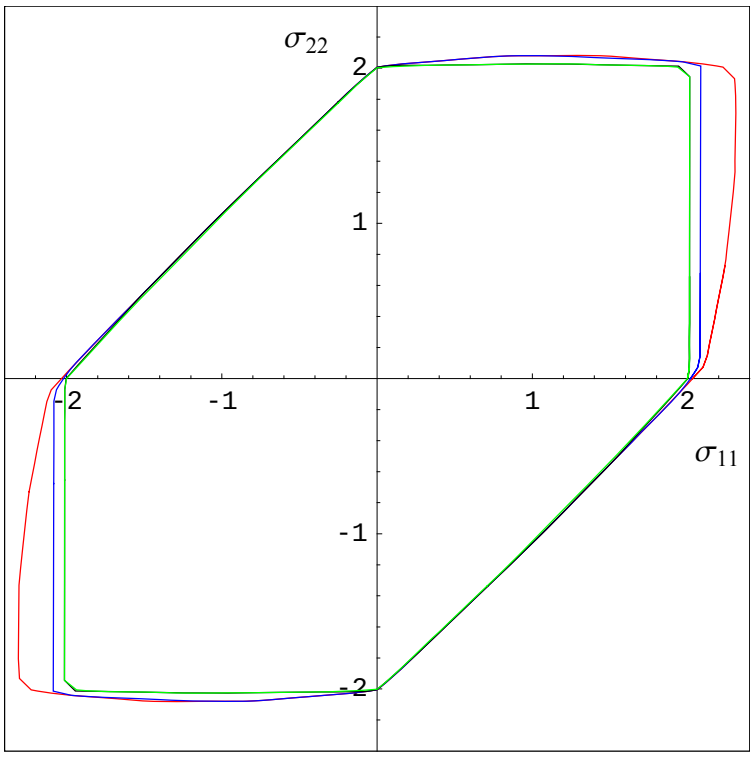
La relation suivante est évidemment vérifiée :

$$\boldsymbol{L}^p = \boldsymbol{D}^p + \boldsymbol{W}^p \tag{4.24}$$

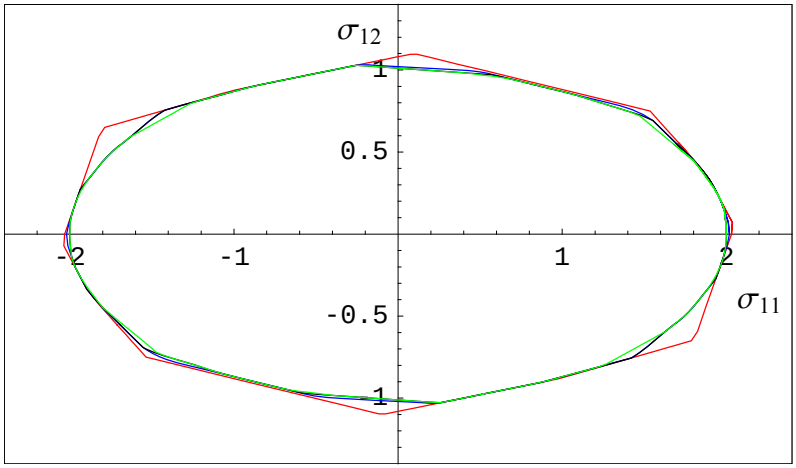
nt figurant dans la première de ces expressions indique le nombre de tubes considérés définissant une pelote.

Afin d'estimer le nombre minimal de systèmes et de tubes pour reproduire avec une bonne précision l'isotropie initiale du matériau, nous avons généré une liste de triplés aléatoires des angles d'Euler pour orienter les tubes formant une super-pelote. Dans un premier temps, le nombre de tubes *nt* varie de 10 à 70 pour un nombre de systèmes *ns* fixé à 20. Puis, pour un nombre de tubes donné ($nt = 60$), le nombre de systèmes *ns* varie de 3 à 12.

Pour chaque configuration ainsi obtenue, les domaines élastiques dans les sous-espaces de contraintes $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ et $\sigma_{11} - \sigma_{12}$ sont tracés. La figure 4.6 retrace l'influence du nombre *nt* pour *ns* constant, la figure 4.7 celle de *ns* pour *nt* constant. Les graphes sont normalisés par une contrainte de référence supposée identique pour tous les systèmes et quelle que soit la configuration.

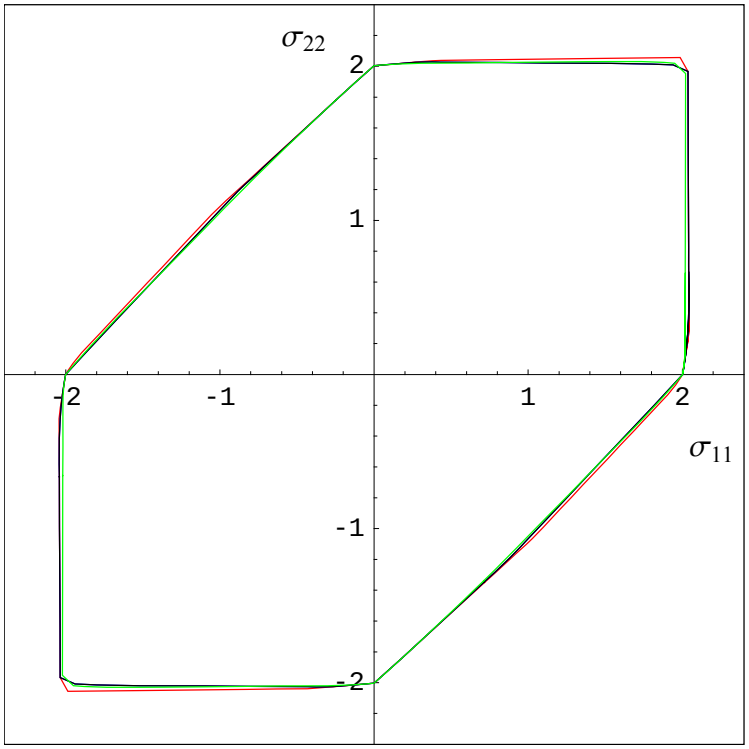


(a)

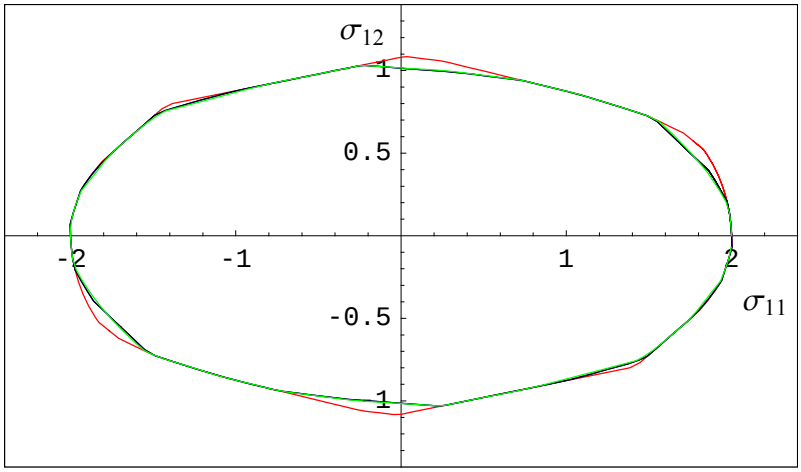


(b)

Figure 4.6. Tracés des domaines élastiques dans les sous-espaces de contraintes $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ (a) et $\sigma_{11} - \sigma_{12}$ (b) pour $ns = 20$:
en rouge : nt = 10, en bleu : $nt = 30$, en noir : $nt = 50$, en vert : $nt = 70$



(a)

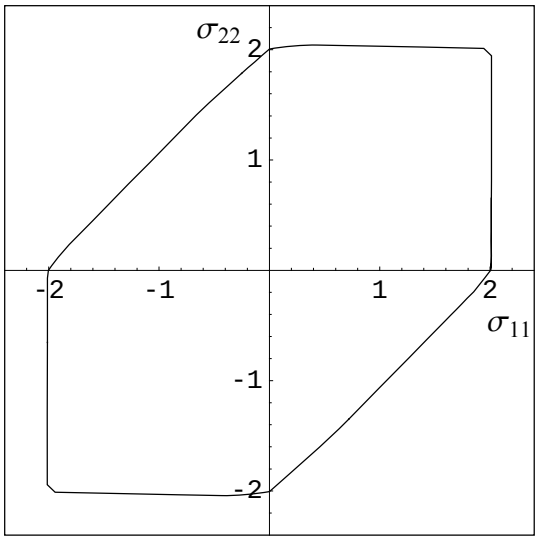


(b)

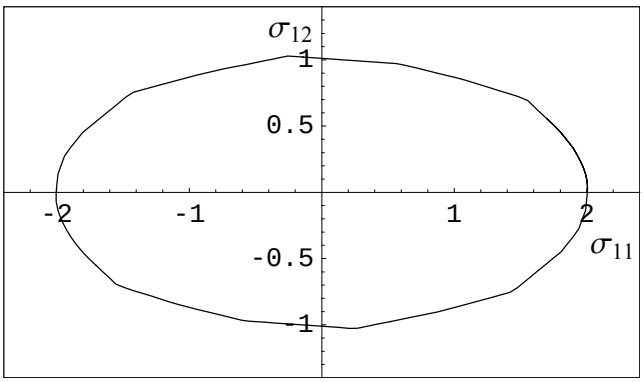
Figure 4.7. Tracés des domaines élastiques dans les sous-espaces de contraintes $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ (a) et $\sigma_{11} - \sigma_{12}$ (b) pour $nt = 60$:
en rouge : $ns = 3$, en bleu : $ns = 6$, en noir : $ns = 9$, en vert : $ns = 12$

Grâce à ces deux graphes, nous constatons qu'il est important de choisir un nombre de tubes *nt* suffisamment grand pour décrire correctement un matériau isotrope. Pour un nombre de tubes de 60 (figure 4.7), l'influence du nombre de systèmes est peu visible, le domaine élastique isotrope est bien décrit à partir d'un nombre de systèmes *ns* de 6.

Par ces observations, le choix s'est porté sur le couple $\{nt = 50,\ ns = 10\}$, dont les tracés $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ et $\sigma_{11} - \sigma_{12}$ sont indiqués en figure 4.8.



(a)



(b)

Figure 4.8. Tracés des domaines élastiques dans les sous-espaces de contraintes $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ (a) et $\sigma_{11} - \sigma_{12}$ (b) pour $nt = 50$ et $ns = 10$

Les simulations des essais de compression seront effectuées avec ces données, c'est-à-dire un VER composé d'au moins 50 tubes possédant 10 systèmes de glissement chacun.
A présent, définissons la loi de comportement de la pelote.

4.4. Loi de comportement d'une pelote

La cinématique des grandes déformations que nous utilisons dans ce travail est celle développée par Boyce et al [BOY 88]. Nous avons présenté leur approche dans le chapitre 1. Cependant, notre interprétation de la décomposition du gradient de transformation $\boldsymbol{F}$ est légèrement différente. En effet, nous supposons que ce gradient se décompose multiplicativement en parties élastique $\boldsymbol{F}^e$ et non élastique $\tilde{\boldsymbol{F}}$:

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^e \cdot \tilde{\boldsymbol{F}} \tag{4.25}$$

Cette dernière est due à une transformation (visco) plastique et anélastique ou recouvrable. Les hypothèses majeures introduites par Boyce et al [BOY 88] sont maintenues ici. Il est admis que :

1. les transformations élastiques du polymère sont petites,

2. le tenseur de rotation $\boldsymbol{R}$ résultant de la décomposition polaire de $\boldsymbol{F}$ est purement non élastique : $\boldsymbol{R}^e = \boldsymbol{1}$ et $\tilde{\boldsymbol{R}} = \boldsymbol{R}$,

3. la transformation non élastique est incompressible : $\det \tilde{\boldsymbol{F}} = 1$.

Ramenées à l'échelle d'une pelote *I*, les hypothèses 2 et 3 demandent une adaptation conforme au modèle de Lin, que nous souhaitons utiliser :

2. le tenseur de rotation $\boldsymbol{R}$ résultant de la décomposition polaire de $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{F}^I$ est purement inélastique : $\boldsymbol{R}^e = \boldsymbol{1}$ et $\tilde{\boldsymbol{R}}^I = \boldsymbol{R}$,

3. la transformation inélastique est incompressible : $\det \tilde{\boldsymbol{F}}^I = 1$.

Comme dans le modèle original BPA, nous supposons que le tenseur des contraintes de Cauchy est défini de manière unique par l'expression :

$$\boldsymbol{\sigma}^I = \frac{1}{J}\, \boldsymbol{C}^e : [\ln \boldsymbol{V}^{eI}] = \frac{1}{J}\, \boldsymbol{C}^e : [\ln \boldsymbol{F}^{eI}] \tag{4.26}$$

en admettant l'homogénéité des propriétés élastiques du polymère. De plus, nous supposons qu'une représentation isotrope du tenseur des constantes d'élasticité est suffisante. Nous avons alors :

$$\boldsymbol{C}^e = 2\,\mu\,\boldsymbol{I} + \left(K - \frac{2}{3}\,\mu\right) \boldsymbol{1} \otimes \boldsymbol{1} \tag{4.27}$$

Suivant Perez [PER 92] et Hasan et Boyce [HAS 95], nous admettons que la déformation non élastique peut être décomposée en déformations plastique et anélastique. Dans les travaux de Perez discutés auparavant, le concept de MDC sert à justifier cette décomposition. L'auteur suggère que pour les contraintes faibles (inférieures à la contrainte d'écoulement plastique), il y a nucléation et croissance réversible de ces domaines traduisant le caractère anélastique de la déformation. Au delà de cette

contrainte, le phénomène de coalescence des boucles de dislocations rend le processus de déformation irréversible. Conformément aux développements présentés dans le paragraphe précédent, nous supposons que la déformation non élastique des polymères résulte de l'activité des mécanismes de glissement. Nous postulons alors que la partie non élastique du gradient de vitesse de la pelote I vaut :

$$\tilde{\boldsymbol{L}}^{I} = \sum_{ti \in \mathcal{G}} \dot{\tilde{\gamma}}^{ti} \boldsymbol{P}^{ti} \tag{4.28}$$

La vitesse de glissement $\dot{\tilde{\gamma}}^{ti}$ résulte de deux modes de déformation qui peuvent se dérouler en même temps. D'une part, l'écoulement plastique du polymère qui est caractérisé par les vitesses de glissement plastique $\dot{\gamma}_p^{ti}$ et d'autre part l'écoulement anélastique qui est défini par les vitesses de glissement anélastique $\dot{\gamma}_a^{ti}$ sur tous les systèmes de la pelote :

$$\dot{\tilde{\gamma}}^{ti} = \dot{\gamma}_p^{ti} + \dot{\gamma}_a^{ti} \tag{4.29}$$

En substituant (4.29) dans (4.28), nous obtenons :

$$\tilde{\boldsymbol{L}}^{I} = \sum_{ti \in \mathcal{G}} (\dot{\gamma}_p^{ti} + \dot{\gamma}_a^{ti}) \boldsymbol{P}^{ti} = \sum_{ti \in \mathcal{G}} \dot{\gamma}_p^{ti} \boldsymbol{P}^{ti} + \sum_{ti \in \mathcal{G}} \dot{\gamma}_a^{ti} \boldsymbol{P}^{ti} \tag{4.30}$$

Cette dernière expression peut être réécrite comme :

$$\tilde{\boldsymbol{L}}^{I} = \boldsymbol{L}_p^{I} + \boldsymbol{L}_a^{I} \tag{4.31}$$

faisant intervenir les parties plastique et anélastique du gradient de vitesse :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{L}_p^{I} &= \sum_{ti \in \mathcal{A}} \dot{\gamma}_p^{ti} \boldsymbol{P}^{ti} \\ \boldsymbol{L}_a^{I} &= \sum_{ti \in \mathcal{G}} \dot{\gamma}_a^{ti} \boldsymbol{P}^{ti} \end{aligned} \tag{4.32}$$

Dans la suite du chapitre, nous proposons des lois d'écoulement pour les deux composantes du glissement non-élastique que sont $\dot{\gamma}_p^{ti}$ et $\dot{\gamma}_a^{ti}$.

La déformation non élastique des polymères amorphes est due à la mobilité moléculaire. La rigidité relativement élevée des liaisons covalentes intermoléculaires, caractérisée par la longueur des liaisons et également l'angle entre elles, restreint le nombre de degrés de liberté de cette mobilité des unités de répétitions. Le « mouvement manivelle » autour de l'axe de liaisons apparait comme le mécanisme élémentaire géométriquement compatible avec cette rigidité. Pour le réaliser, plusieurs unités de répétition, ayant des liaisons intermoléculaires avec les unités voisines affaiblies, doivent participer à ce mouvement. Cet affaiblissement, image du désordre de la matière, se manifeste par des fluctuations locales de l'entropie et de l'enthalpie correspondant à la notion des défauts quasi-ponctuels (DQP) que nous avons introduits précédemment. Le mouvement moléculaire consiste à faire passer les unités structurales d'une

configuration à une autre sous l'action des contraintes mécaniques. Ce changement de configuration est recouvrable car il résulte, pour les faibles contraintes, des mouvements impliquant l'activation thermique. Une fois la contrainte supprimée, le mouvement inverse peut se produire. Ce type de mouvement est associé à la relaxation β qui est observable sur pratiquement tous les systèmes vitreux. Son temps caractéristique sera noté t_β. Quand le temps de l'application de la contrainte est suffisamment long, les déformations locales (au voisinage des DQP) peuvent conduire à l'apparition de micro domaines cisaillés (MDC). Si ce temps de chargement est encore plus long, les réarrangements successifs des molécules en bordure des MDC étendent ces derniers. Cependant, si la sollicitation (contrainte) extérieure est supprimée, les MDC dont l'énergie élastique est importante, peuvent se rétracter. Il s'agit alors, toujours, de la déformation recouvrable que nous qualifions d'anélastique. Au-delà d'un certain rayon, lié à la densité de micro domaines, les MDC voisins commencent à interagir en annulant l'énergie élastique des lignes qui les bordent (dislocations). Le processus de déformation, qui jusqu'àlors était recouvrable, devient irréversible. Débute alors la déformation qualifiée de viscoplastique.

En résumé, la déformation des polymères vitreux résulte de deux processus distincts :

- le processus 1, dont le temps de relaxation t_1 est compris entre t_β et $t_{1\,\max}$, donnant lieu à une déformation anélastique, recouvrable. Il est associé à la relaxation β, à la création de MDC et leur extension.
- le processus 2 débute quand les lignes bordant les MDC commencent à s'annihiler. Il est caractérisé par le temps de relaxation t_2 et correspond à la déformation irréversible ou viscoplastique du polymère.

Il est raisonnable de supposer que le processus 1 se termine quand le processus 2 commence, c'est-à-dire admettre que :

$$t_{1\,\max} \approx t_2 \tag{4.33}$$

Nous pouvons alors ordonner ces temps de relaxation de la façon suivante :

$$t_\beta < t_1 < t_2 \tag{4.34}$$

Il apparaît que, tout au long du processus 1, le système (matière) analysé n'est pas ergodique c'est-à-dire qu'il se trouve en dehors de l'équilibre. Par conséquent, le temps de relaxation du processus 1 évolue avec le temps physique, $t_1 = t_1(t)$. Sa plage d'évolution correspond au domaine identifié plus haut, à savoir :

$$t_\beta < t_1\,(t) < t_2 \tag{4.35}$$

Nous constatons alors que la description de la déformation anélastique demande une extension de la théorie de viscoélasticité classique pour prendre en compte une distribution de temps de relaxation. Une des voies possible est celle proposée par Kohlrausch, Williams et Watts et appliquée au polymère par Matsuoka en 1992 [MAT 92]. Elle fait appel au formalisme des exponentielles étendues.

Concernant la déformation viscoplastique, nous admettrons qu'elle induit une modification du nombre de DQP. La déformation plastique entraine la formation de nouveaux DQP mais, à partir d'un certain niveau de déformation, la relaxation structurale contrebalance cette création des DQP. De cette

compétition résulte une croissance rapide du nombre de défauts pour les faibles déformations viscoplastiques, suivie par une saturation qui s'opère pour les déformations plus importantes.
Rappelons que l'objectif annoncé de ce travail se situe à une échelle mésoscopique. Pour cette raison, dans la suite du chapitre, nous proposons des lois de comportement simples mais suffisamment complètes pour reproduire les observations expérimentales macroscopiques majeures telles que l'adoucissement des polymères vitreux à faible déformation, leur durcissement à grandes déformations ou leur recouvrance partielle suite à une décharge. Cependant, le modèle proposé ici reste assez ouvert pour intégrer des lois plus complexes, avec plus de physique, telles que celles proposées par Perez et al [PER 92] ou G'Sell [GSE 81].

4. 4. 1. Déformation anélastique

L'existence de divers temps de relaxation liés à la mobilité moléculaire, ou plus exactement d'un spectre de ces temps relativement large, conduit à l'introduction de l'exponentielle étendue dans la description de la relaxation des matériaux vitreux. Rendell et al [REN 87] et Perez et al [PER 88] ont proposé une interprétation de ce résultat basée sur la notion des corrélations hiérarchisées des mouvements moléculaires en s'appuyant sur les travaux de Palmer et al [PAL 84]. L'idée générale consiste à supposer que la déformation du polymère résulte d'une série de mouvements, commençant par le mouvement élémentaire, dont le temps caractéristique est très court, préparant ainsi le mouvement plus complexe avec un temps caractéristique plus long, lui-même nécessaire pour réaliser un mouvement encore plus complexe, etc. La description d'un essai de relaxation passe par la résolution d'une équation du type :

$$\dot{\gamma}_a^{ti} = A \frac{\tau^{ti}}{t_1(t)} \tag{4.36}$$

où A est une constante. La notion de contrainte résolue, pour un système de glissement donné, est introduite de la manière suivante :

$$\tau^{ti} = \boldsymbol{P}^{ti} : \boldsymbol{\sigma}^I \tag{4.37}$$

L'équation (4.36) est mal adaptée aux chargements non monotones engendrant par exemple une décharge totale ou partielle de l'élément de la matière. En effet, pendant cette décharge, tant que la contrainte τ^{ti} garde le même signe, le glissement continue à se produire dans la direction de chargement initial. Ceci est contraire, au moins vers la fin de la décharge, aux observations expérimentales. Pour pallier à cet inconvénient, une formulation équivalente, faisant intervenir une contrainte de réaction τ_R^{ti}, peut être utilisée [PER 92] :

$$\dot{\gamma}_a^{ti} = A \frac{\tau^{ti} - \tau_R^{ti}}{t_1(t)} \tag{4.38}$$

accompagnée d'une équation spécifiant l'évolution de τ_R^{ti} :

$$\dot{\tau}_R^{ti} = \frac{\tau^{ti} - \tau_R^{ti}}{t_1(t)} \tag{4.39}$$

Nous admettons que la contrainte de réaction est nulle au début du processus de déformation. On remarque facilement que la vitesse de glissement change de signe quand la différence $(\tau^{ti} - \tau_R^{ti})$ change de signe. Comme la vitesse de glissement, sa vitesse change le signe quand la différence $(\tau^{ti} - \tau_R^{ti})$ change de signe, c' est-à-dire par exemple pendant la phase de décharge. L'équation d'évolution de τ_R^{ti} montre que cette contrainte de réaction suit la contrainte résolue.

4. 4. 2. Déformation viscoplastique

Contrairement au modèle BPA, nous supposons ici que la déformation viscoplastique est pilotée directement par la contrainte de Cauchy $\boldsymbol{\sigma}^I$ s'exerçant dans une pelote *I*. Dans ce travail, nous admettons que tous les systèmes sont actifs.

Le cadre théorique proposé par Perzyna [PEZ 71] adapté au cas de systèmes de glissements multiples, est utilisé pour calculer les vitesses de glissements plastiques. Dans notre cas, nous admettons qu'il y a constamment glissement puisque le domaine élastique est réduit à un point. Nous supposons l'existence la fonction phénoménologique monotone croissante $\phi = \phi(\tau^g)$ suivante, dépendant de la valeur de la contrainte résolue τ^g d'un système $g \in \mathcal{G}$.

Perzyna [PEZ 71] propose alors la loi d'écoulement sous la forme :

$$\dot{\gamma}_p^g = \frac{1}{\eta}\,\phi(\tau^g, \{\gamma_p\}) \tag{4.40}$$

où η est une constante du matériau appelée paramètre de fluidité (viscosité).

Pour les métaux, cette fonction phénoménologique $\phi(\tau^g, \{\gamma_p\})$ est fréquemment de type exponentiel ou puissance. Dans notre travail, nous optons dans un premier temps pour une approche de type Eyring :

$$\dot{\gamma}_p^g = \frac{1}{\eta}\,\phi(\tau^g, \{\gamma_p\}) = \dot{\gamma}_0 \exp\left(\frac{-v_a\, s^g}{k\,\theta}\left(1 - \frac{\tau^g}{s^g}\right)\right) \tag{4.41}$$

avec $\dot{\gamma}_0$ la vitesse de glissement de référence considérée comme une constante du matériau et s est la résistance athermique au cisaillement. v_a est le volume d'activation, ce volume évolue de la manière suivante ; il est tout d'abord de valeur importante, diminue au fur et à mesure que la déformation anélastique se développe, pour se stabiliser quand on parvient au régime d'écoulement plastique. Dans l'équation (4.41), cette évolution permet d'enclencher plus tardivement la déformation plastique. Il est également possible d'utiliser d'autres approches telles que celles développées par Argon ou encore Perez. Nous avons vu dans le chapitre 1 que tous ces modèles sont capables de correctement modéliser l'écoulement plastique des polymères amorphes. La fonction $\phi(\tau^g, \{\gamma_p\})$ correspond donc ici à :

$$\phi\left(\tau^g, \{\gamma_p\}\right) = \exp\left(\frac{-v_a\, s^g}{k\,\theta}\left(1 - \frac{\tau^g}{s^g}\right)\right) \tag{4.42}$$

Les variables internes sont associées aux glissements plastiques $\{\gamma_p\}$ sur l'ensemble des systèmes de glissement. Celles-ci interviennent dans la fonction ϕ par le biais de $s = s(\{\gamma_p\})$. En effet, nous supposons que la résistance athermique du système g est donnée par l'expression :

$$s^g = s_o^g + H\left(\sum_{\forall h \epsilon \mathcal{G}} d^{gh}\,\gamma_p^h\right) \tag{4.43}$$

faisant intervenir une fonction d'écrouissage H dont l'argument est une combinaison linéaire des glissements plastiques cumulés de tous les systèmes. La matrice d^{gh} décrit les interactions entre les systèmes de glissement dans une pelote, le terme s_o^g donne la valeur initiale de la résistance athermique. La loi d'évolution de la résistance athermique se déduit facilement de cette relation. En effet, en dérivant cette dernière par rapport au temps nous obtenons :

$$\dot{s}^g = \frac{\partial H}{\partial\left(\sum_{\forall f \in \mathcal{G}} d^{gf}\,\gamma_p^f\right)} \sum_{\forall h \in \mathcal{G}} d^{gh}\,\dot{\gamma}_p^h \tag{4.44}$$

Tous les événements plastiques courants modifient donc la résistance athermique du matériau. Cette expression peut être réécrite sous une forme plus compacte :

$$\dot{s}^g = \sum_{\forall h \in \mathcal{G}} H_1^{gh}\;\dot{\gamma}_p^h \tag{4.45}$$

en introduisant la notion de matrice d'écrouissage H_1^{gh} telle que :

$$H_1^{gh} = \frac{\partial H}{\partial\left(\sum_{\forall f \in \mathcal{G}} d^{gf}\,\gamma_p^f\right)}\, d^{gh} \tag{4.46}$$

On remarque également que, si la matrice d'interactions d^{gh} est symétrique, la matrice d'écrouissage l'est également. Les termes H_1^{gg} se trouvant sur sa diagonale seront appelés coefficients d'auto-écrouissage et les autres termes, tels que $H_1^{gh}=H_1^{hg}$, coefficients d'écrouissage latent.

La structure de la matrice d'interactions dépend des orientations relatives des systèmes les uns par rapport aux autres. S'agissant de matériaux désordonnés, l'étude de ces interactions est très difficile. Très peu de données expérimentales concernant ce problème existent. Néanmoins, on sait que dans le cas de polymères semi-cristallins, le mouvement des dislocations sur un système influence peu la résistance au cisaillement d' autres systèmes. Confrontés à ce manque de données, nous envisageons deux structures simples de la matrice d'interactions.

Dans la première approche, nous supposons que les interactions entre les systèmes de glissement

sont négligeables. Ceci correspond à la prise en compte uniquement de l'auto - écrouissage des systèmes. La matrice d'interactions s'écrit alors :

$$d^{gh} = \delta_{gh} \tag{4.47}$$

où δ_{gh} est le symbole de Kronecker. L'équation (4.43) devient dans ce cas :

$$s^g = s_o^g + H\left(\sum_{\forall h \in G} \delta^{gh}\, \gamma_p^h\right) \tag{4.48}$$

La matrice d'écrouissage prend ici une forme simple :

$$H_1^{gh} = \frac{\partial H}{\partial \gamma_p^g}\, \delta^{gh} \tag{4.49}$$

Dans la deuxième approximation, nous supposons trois types d'interactions entre les systèmes d'une pelote. Tout d'abord, nous introduisons un coefficient de pondération d_o correspondant à l' auto-écrouissage, puis un coefficient d_1 décrivant les interactions entre les systèmes d'un tube donné et enfin d_2 traduisant les interactions entre deux tubes dont les vecteurs direction de glissement sont orthogonaux. Nous admettons que $d_2 > d_1$, car les glissements plastiques sur deux plans différents s' effectuant dans la même direction interagissent moins que les glissements sur deux plans différents dans deux directions perpendiculaires.

Pour tout autre angle entre ces vecteurs, nous proposons la relation trigonométrique suivante :

$$d^{gh} = d_2 + (d_1 - d_2)\, \boldsymbol{m}^g \cdot \boldsymbol{m}^h \tag{4.50}$$

On vérifie aisément que, lorsque les vecteurs direction de glissement sont parallèles, le produit scalaire $\boldsymbol{m}^g \cdot \boldsymbol{m}^h = 1$ et nous retrouvons $d^{gh} = d_1$, cas des systèmes du même tube. Par contre, quand ces vecteurs sont orthogonaux, leur produit scalaire est nul et nous obtenons $d^{gh} = d_2$.

En résumant, la matrice d'interactions s'écrit :

$$d^{gh} = \begin{cases} w_o & \text{si } g = h \\ w_1 + (w_2 - w_1)\, \boldsymbol{m}^g \cdot \boldsymbol{n}^h & \text{si } g \neq h \end{cases} \tag{4.51}$$

On remarque que cette construction préserve la symétrie de la matrice d^{gh} et par conséquent celle de la matrice d'écrouissage. Le tableau 4.1 illustre la structure de cette matrice dans le cas d'une pelote à 12 systèmes de glissements correspondant à quatre tubes avec trois systèmes chacun. Pour fixer les coefficients, nous admettons que les tubes 1, 2 et 3 sont orthogonaux deux à deux et que le tube 4 est parallèle au tube 3.

t	⟶		1			2			3			4		
↓	*ti*	⟶	*1*	*2*	*3*	*1*	*2*	*3*	*1*	*2*	*3*	*1*	*2*	*3*
	↓	g / h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	*1*	1	d_0	d_1	d_1	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2
	2	2	d_1	d_0	d_1	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2
	3	3	d_1	d_1	d_0	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2
2	*1*	4	d_2	d_2	d_2	d_0	d_1	d_1	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2
	2	5	d_2	d_2	d_2	d_1	d_0	d_1	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2
	3	6	d_2	d_2	d_2	d_1	d_1	d_0	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2
3	*1*	7	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_0	d_1	d_1	d_1	d_1	d_1
	2	8	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_1	d_0	d_1	d_1	d_1	d_1
	3	9	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_1	d_1	d_0	d_1	d_1	d_1
4	*1*	10	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_1	d_1	d_1	d_0	d_1	d_1
	2	11	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_1	d_1	d_1	d_1	d_0	d_1
	3	12	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_2	d_1	d_1	d_1	d_1	d_1	d_0

Tableau 4.1. Structure de la matrice d^{gh} dans le cas de 12 systèmes de glissement correspondant à quatre tubes de trois systèmes chacun

Dans le but d'évaluer l'approche développée ci-dessus, une simulation est effectuée dans le cas d'un seul système de glissement. S'agissant d'un seul système, seul l'auto - écrouissage pourrait être modélisé. Nous avons supposé pour cette simulation que le coefficient d'écrouissage est nul. La figure 4.9 présente l'évolution de la contrainte de cisaillement τ^g en fonction du cisaillement γ^g. Le modèle tel qu'il est défini reproduit bien la non-linéarité avant le pic de contrainte, l'apparition du pic de contrainte et l'adoucissement du matériau. Dans le cas général, c'est la réorientation de tous les tubes qui est censée générer l'écrouissage textural.

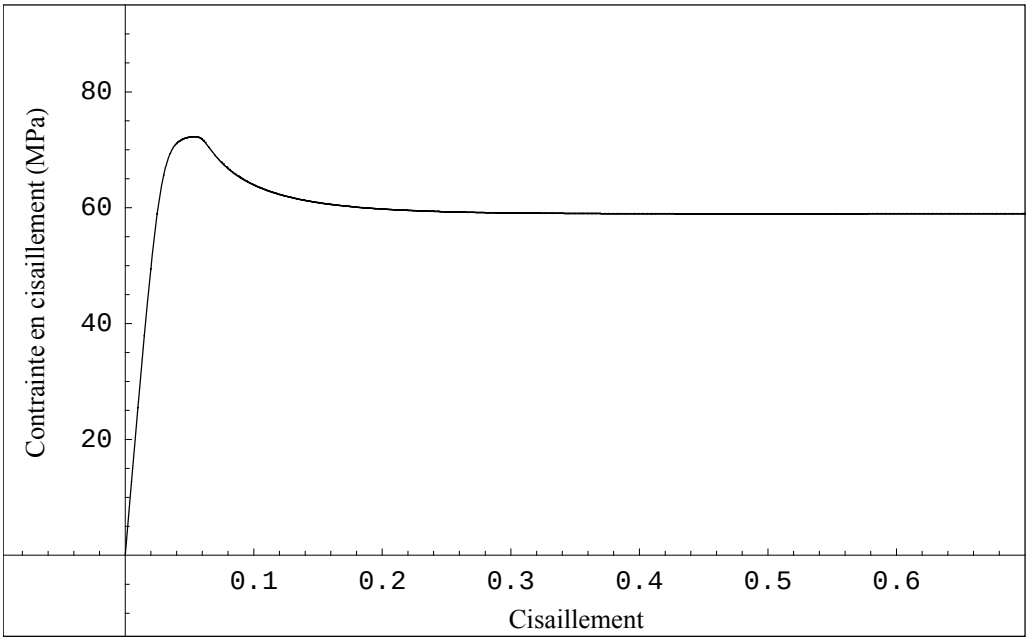


Figure 4.9. Evolution de la contrainte en fonction de la déformation dans le cas d'un seul système de glissement

Encouragés par ces résultats, nous cherchons à programmer le modèle dans son intégralité.

4.5. Programmation de la nouvelle loi de comportement

La figure 4.10 présente les différentes étapes suivies pour programmer le modèle présenté ci-dessus. Il nous faut tout d'abord lire tous les paramètres du matériau, à savoir les constantes élastiques, plastiques et anélastiques définies dans les lois de comportement données plus haut. La structure du polymère est ensuite initialisée ; le nombre de pelotes, de tubes par pelotes et de systèmes par tubes sont donnés et l'orientation initiale aléatoire des tubes ainsi que celle des systèmes sont enregistrées. Avant de commencer les calculs proprement dits, le choix du type de chargement est défini. Pour l'instant, seul un pilotage en vitesse de déformation est programmé. Les vitesses de glissements plastique et anélastique sont ensuite calculées localement afin de pouvoir déterminer la déformation élastique et la contrainte de Cauchy associée pour chaque pelote. La contrainte macroscopique est enfin obtenue par le critère de Lin ([LIN57]).

La description plus détaillée de la programmation faite sur Fortran est ensuite présentée avec, pour chaque partie importante, l'organigramme associé.

Dans un premier temps, l'initialisation des données et paramètres du matériau et la définition de la structure du polymère sont réalisées. Les constantes élastiques, viscoplastiques et anélastiques sont tout d'abord enregistrées. Toutes ces constantes ont été définies lors de la description du nouveau modèle.

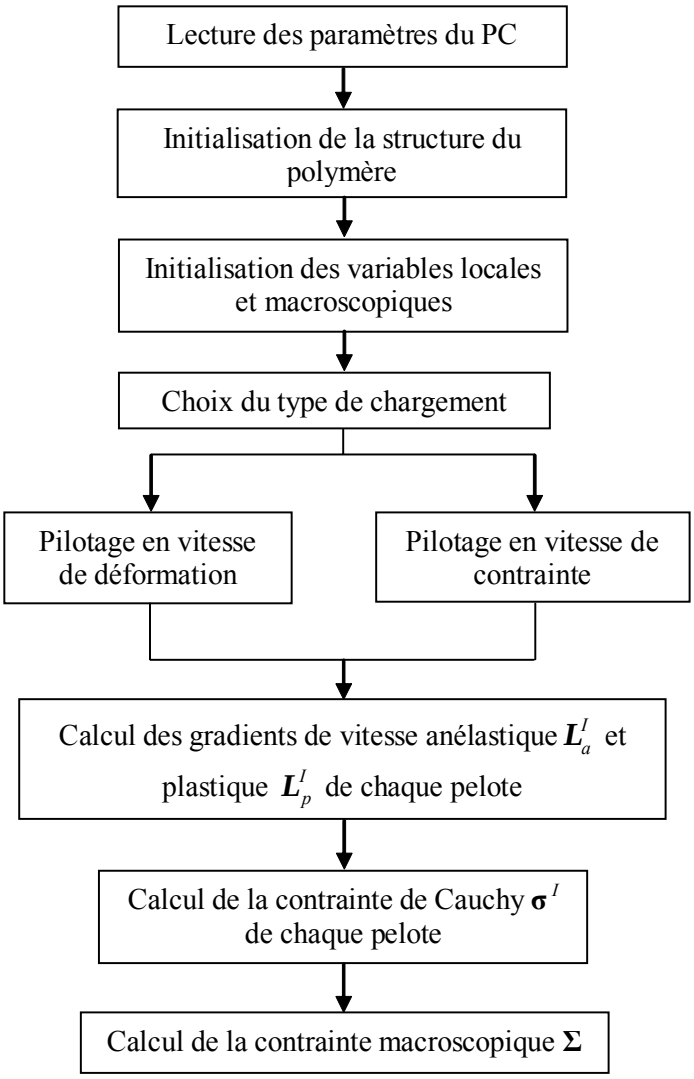


Figure 4.10. Organigramme principal de calcul

La figure 4.11 présente l'algorithme de calcul suivi pour la description du polymère. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, la modélisation de la structure du polymère est basée sur la décomposition de celui-ci en plusieurs pelotes. Chaque pelote contient un certain nombre de tubes orientés de manière aléatoire et représentant les macromolécules. Sont ensuite définis pour chaque tube les systèmes de glissement.

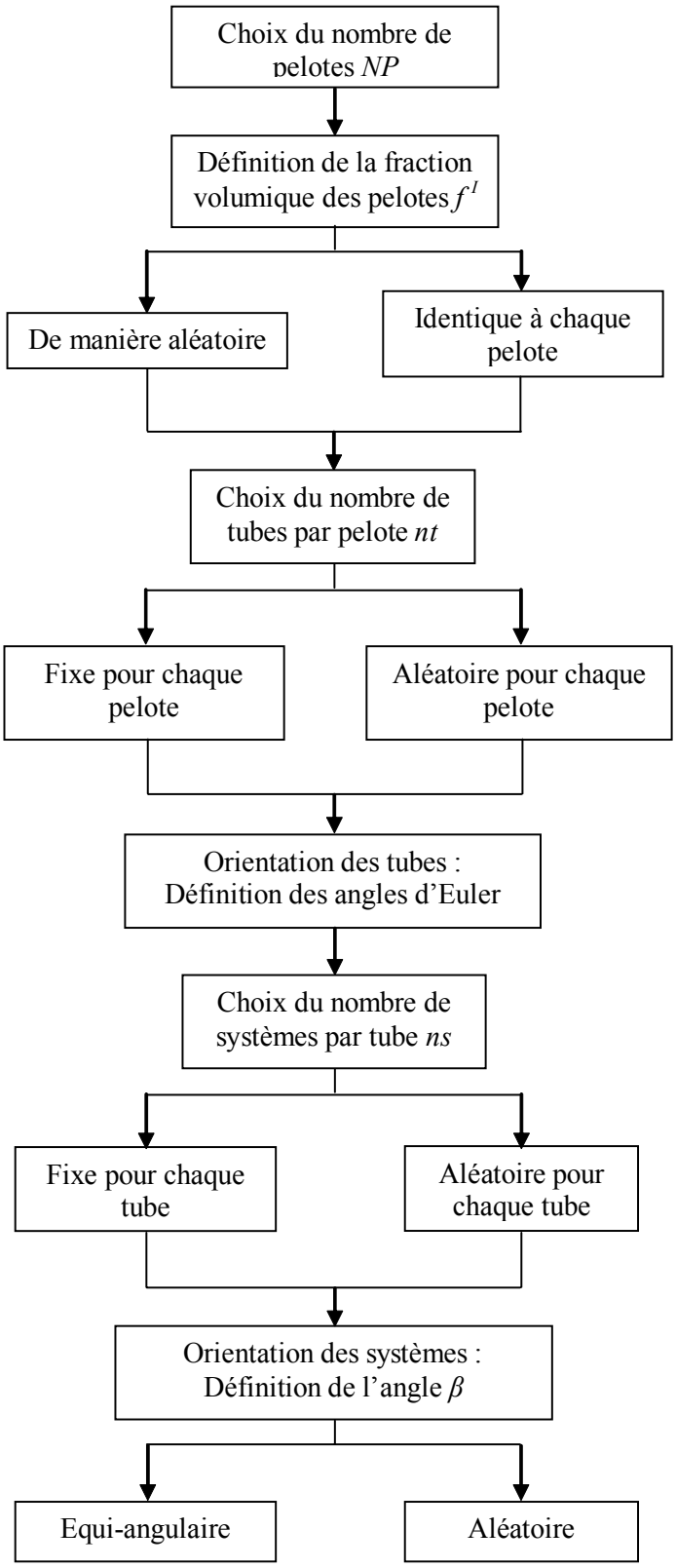


Figure 4.11. Organigramme de calcul concernant l'initialisation de la structure du polymère

Au départ, on définit donc dans le programme le nombre de pelotes. Le calcul de la fraction volumique se fait de telle sorte qu'il est possible d'obtenir des pelotes de même taille ou de taille différente. Le nombre de

tubes est ensuite enregistré pour chaque pelote, ce nombre peut être identique à chaque pelote ou défini aléatoirement, permettant d'obtenir des pelotes de consistance différente. L'orientation de chaque tube est définie par les angles d'Euler choisis de façon aléatoire pour conserver l'aspect amorphe du polymère. De la même manière, nous définissons ensuite le nombre de systèmes associé à chaque tube. Là encore, il est possible de définir un nombre fixe pour tous les tubes ou un choix fait au hasard pour chaque tube. Une fois que l'on a déterminé le nombre de systèmes par tube, il faut également définir leur orientation par rapport au tube. La figure 4.4 illustre le cas d'une famille de trois systèmes de glissements associé à un tube. Chaque système de glissement est défini par sa direction de glissement $\boldsymbol{M}^t$ et par le vecteur normal au plan de glissement $\boldsymbol{N}^{ti}$. La direction de glissement est définie par l'orientation du tube modélisée auparavant dans le programme et attachée à l'axe $\mathbf{z}^L$ du repère local comme l'indique la figure 4.4. Ensuite, il est possible d'imposer une répartition régulière des directions $\boldsymbol{N}^{ti}$ des plans de glissement ou une répartition aléatoire de ces directions, et ceci pour tous les systèmes de tous les tubes. Le vecteur normal du premier système $\boldsymbol{N}^{t1}$ est toujours attaché à l'axe $\boldsymbol{x}^L$ du repère local. L'orientation des autres systèmes est également faite dans le repère local. La matrice associée aux angles d'Euler définissant chaque tube permettra ensuite d'obtenir ces orientations dans le repère global. A ce stade, la structure du polymère est totalement programmée.

Avant de débuter la simulation d'un essai de traction ou de compression, on initialise toutes les variables qui vont nous permettre de calculer les déformations et les contraintes du matériau. Elles sont définies macroscopiquement mais aussi localement pour chaque tube. Au départ, il nous faut imposer la température et la vitesse de déformation de chargement. Dans nos travaux, nous considérons le modèle de Lin [LIN 57], c'est à dire que nous supposons que chaque pelote est soumise au même gradient de transformation égale à sa valeur macroscopique. Le calcul de la déformation plastique dans chaque pelote va dépendre de l'activation des systèmes associés pour chaque tube et de l'orientation de ces tubes. Ainsi, la déformation élastique calculée ne sera pas la même pour chaque pelote, ce qui confère des contraintes différentes à chaque pelote.

Dans un premier temps, nous calculons les gradients de vitesses plastique et anélastique pour chaque système activé. Rappelons que lorsque le système $\boldsymbol{P}^{ti}$ est actif, le système du vecteur normal opposé, c'est-à-dire $\boldsymbol{P}^{t(ns+i)}$, est forcement inactif. Sur la figure 4.12 est représenté l'organigramme de calcul concernant cette partie. Les nouvelles orientations des systèmes après déformation sont tout d'abord définies. Pour chaque tube t, on calcule le vecteur $\boldsymbol{m}^t$ dans la configuration actuelle correspondant à la direction du tube dans le repère global. Ensuite, les vecteurs $\boldsymbol{n}^{ti}$ sont réorientés et calculés dans le repère global comme cela a été défini dans le modèle. A partir de ces nouveaux vecteurs $\boldsymbol{m}^t$ et $\boldsymbol{n}^{ti}$, il est possible de calculer le tenseur de Schmid et ainsi la contrainte résolue τ^{ti} associée à chaque système de glissement. A partir de ces éléments et des données viscoplastiques et anélastiques introduites lors de l'initialisation du matériau, les vitesses de glissement anélastique et plastique sont calculées. Ceci est effectué pour chaque système et les gradients de vitesse anélastique et plastique sont ainsi calculés pour chaque pelote.

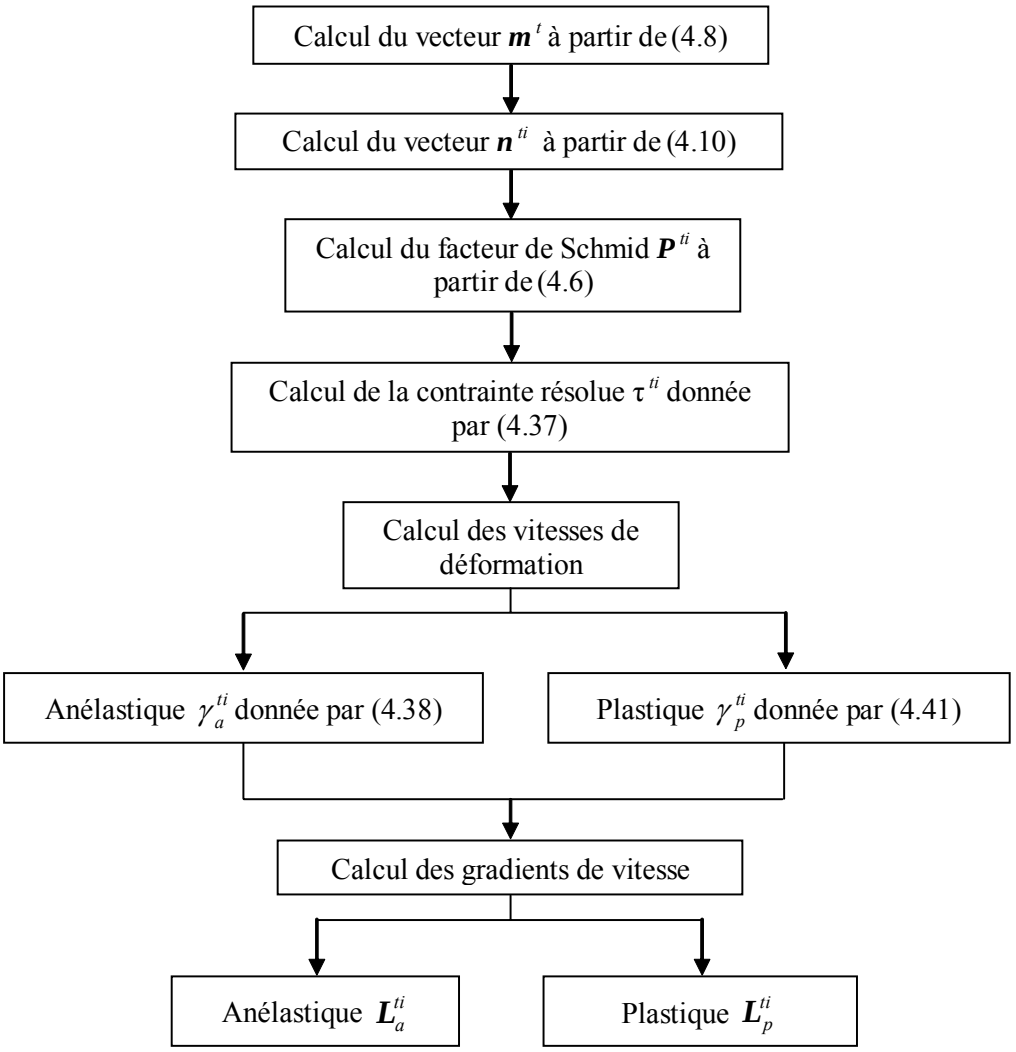


Figure 4.12. Organigramme de calcul suivi pour les calculs des gradients de vitesse, cas pour un système

La troisième partie de ce travail consiste en la détermination de la contrainte de Cauchy pour chaque pelote. L'algorithme suivi pour cette étape est donné sur la figure 4.13. Il s'agit en premier lieu de calculer la quantité de déformation non élastique pour chaque pelote. A l'instant $t + \Delta t$, le tenseur gradient de transformation non élastique est calculé comme suit :

$$\tilde{\boldsymbol{F}}^I_{t+\Delta t} = \tilde{\boldsymbol{F}}^I_t + \Delta t\, \tilde{\boldsymbol{g}}^I_t \;\; \tilde{\boldsymbol{F}}^I_t \tag{4.52}$$

Les composantes principales du tenseur de déformation non élastique pure sont obtenues à partir de la diagonalisation du tenseur de Cauchy - Green gauche $\tilde{\boldsymbol{B}}$:

$$\tilde{\boldsymbol{B}}^I = \tilde{\boldsymbol{F}}^I \tilde{\boldsymbol{F}}^{I^T} = \tilde{\boldsymbol{V}}^I.\tilde{\boldsymbol{V}}^I = (\tilde{\boldsymbol{V}}^I)^2 \quad \text{et} \quad \ln \tilde{\boldsymbol{F}}^I = \ln \tilde{\boldsymbol{B}}^I \tag{4.53}$$

Une fois le calcul du tenseur de déformation non élastique pure effectué, il est facile de calculer le tenseur de déformation élastique pure à partir de la loi multiplicative en considérant que $\boldsymbol{R}^e = \boldsymbol{1}$. Il ne reste plus qu'à calculer les contraintes dans chaque pelote.

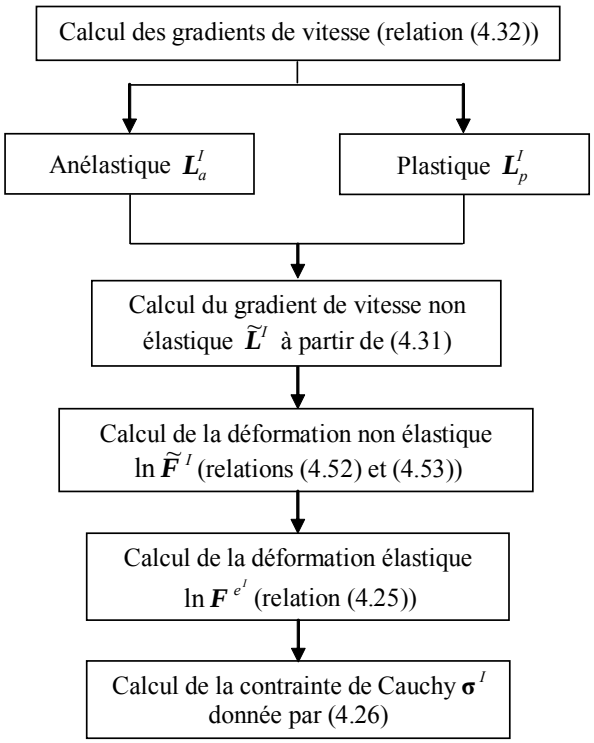


Figure 4.13. Organigramme de calcul de la contrainte d'une pelote

Finalement, la contrainte macroscopique notée $\boldsymbol{\Sigma}$ est calculée à partir de l'équation (4.2).

Nous avons pu constater que le concept tel qu'il est défini donne de bons résultats lorsqu'il est appliqué à un seul système. Cependant la programmation de ce modèle dans son intégralité est beaucoup plus complexe. Les lois de comportement données pour le calcul des vitesses de déformation plastique et anélastique n'offrent pas encore complète satisfaction. Pour pouvoir obtenir les différentes phases observées sur les courbes expérimentales, les évolutions des vitesses de déformation plastique et anélastique doivent avoir les allures tracées sur la figure 4.14 obtenues dans le cas d'un seul système. La vitesse de déformation anélastique est tout d'abord importante générant une part anélastique prépondérante, puis cette vitesse diminue, laissant la place à la vitesse de déformation plastique.

Dans le cas du VER, ces vitesses de déformation sont calculées pour chaque système. Dans l'état actuel de ce travail, nous n'obtenons pas encore de résultats de ce type, les lois telles qu'elles sont définies posent des problèmes de stabilité dans le programme. Cette instabilité concerne essentiellement le calcul de la déformation anélastique. En effet, en isolant la partie plastique, nous avons tout de même pu remarquer que celle-ci répond correctement. Cependant, combinée à la vitesse de déformation anélastique, la loi de vitesse de déformation plastique a également des conséquences sur le problème d'obtention de la réponse simulée dans son intégralité. En effet, il apparaît pour l'instant impossible d'obtenir une somme de vitesses de déformations anélastique et plastique supérieure à la vitesse de déformation totale, condition indispensable à l'obtention de la chute de la contrainte et bien vérifiée dans la programmation d'un seul système (cf figure 4.14).

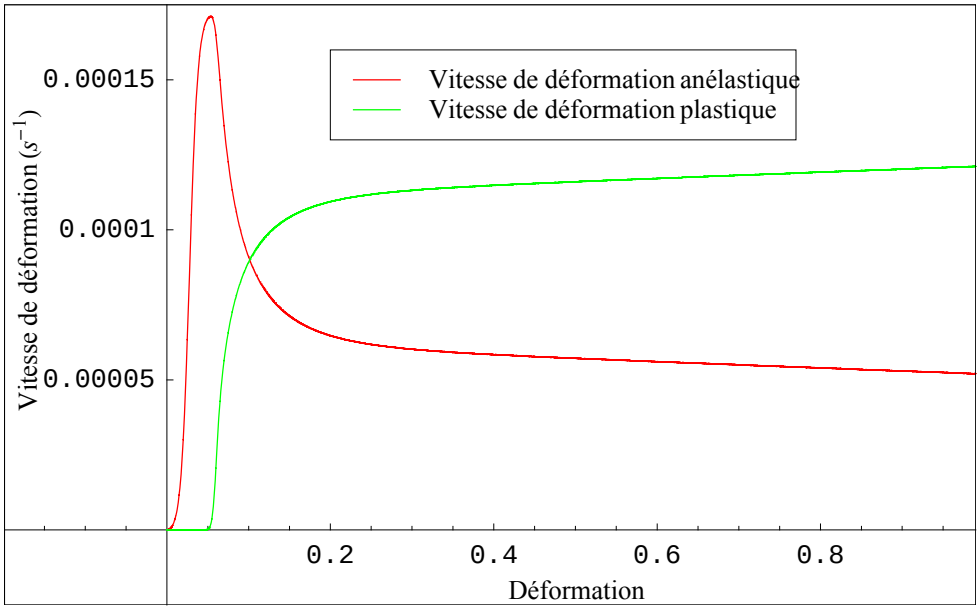


Figure 4.14. Evolution des vitesses de déformation anélastique et plastique dans le cas d'un seul système de glissement pour une vitesse de déformation de $10^{-3}\ s^{-1}$

Par contre, il est possible de tracer la première partie de la courbe contrainte vraie - déformation vraie. Cette courbe est présentée sur la figure 4.15. L'allure de cette partie de courbe est bien décrite par le modèle puisqu'elle admet une première phase très courte linéaire correspondant à la réponse élastique du matériau, puis l'augmentation de la déformation anélastique fait apparaître la non linéarité observée sur les courbes expérimentales à ce stade de la déformation. Le passage par un maximum est visible mais est immédiatement suivi d'une instabilité numérique, non résolue jusqu'à présent.

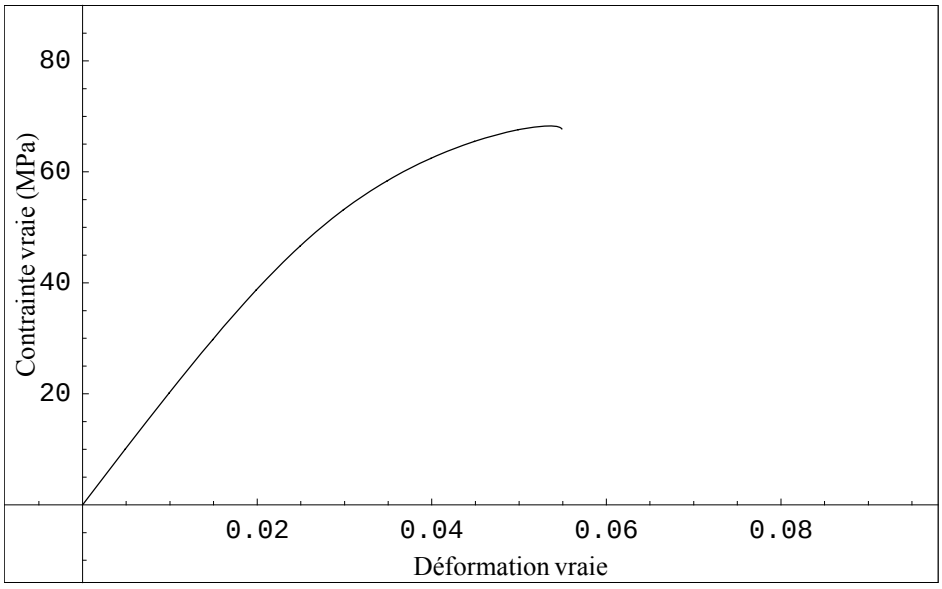


Figure 4.15. Courbe contrainte vraie - déformation vraie obtenue à partir de la simulation de notre nouveau modèle

Dans ce chapitre, une modélisation micromécanique du comportement des polymères amorphes est proposée. Tout d'abord, la modélisation de la structure du polymère est basée sur la notion de pelotes, de tubes et de systèmes. Ceci permet de prendre en compte l'évolution de la microstructure grâce à la réorientation des tubes. Dans notre approche, la déformation non élastique est basée sur l'approche des mécanismes de glissements tels qu'ils sont définis pour les métaux. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une analogie peut être mise en œuvre entre ces processus et les déformations anélastique et viscoplastique des polymères amorphes. De plus, contrairement au modèle BPA, nous introduisons la notion de déformation anélastique telle qu'elle a été définie par Perez [PER 92] et la déformation plastique est correctement intégrée dans ce modèle dans le but d'obtenir une déformation permanente après relâche complète de la contrainte. La décomposition artificielle de la contrainte comme elle est présentée par Boyce et al. n'a plus lieu d'être dans notre approche; les contraintes internes sont obtenues grâce à l'application du critère de Lin. En effet, la déformation totale est supposée identique dans chaque pelote et le calcul de la déformation non élastique est différent pour chaque pelote puisqu'il dépend des glissements effectués sur chaque système. De ce fait, la déformation élastique est unique pour chaque pelote.

La simulation appliquée à un seul système nous montre que ce modèle est apte à reproduire la non linéarité de la partie initiale, le pic de contrainte et l'adoucissement du matériau. L'évolution de la microstructure doit nous permettre d'obtenir l'écrouissage aux grandes déformations observé sur les courbes expérimentales. Cependant cet aspect n'a pas encore pu être vérifié à l'heure actuelle à cause de l'instabilité numérique rencontrée. Notre travail se poursuit donc actuellement afin de tenter de résoudre ce problème. Toutefois, les premiers résultats fournis par ce modèle s'avèrent très encourageants (figure 4.15) et les perspectives de développement sont donc nombreuses.

Conclusions et perspectives

L’objectif principal de notre travail était de caractériser le comportement du polycarbonate à l’ aide d’essais expérimentaux et d’une modélisation capable de reproduire ces essais de façon précise. Pour parvenir à cet objectif, les étapes rappelées ci-dessous ont été suivies :

- la caractérisation du PC à partir d'essais de compression en chargements simples et complexes,
- la comparaison de ces essais avec les prévisions d'un modèle existant : le modèle BPA,
- la formulation d'un modèle micromécanique présentant une forte analogie avec les mécanismes de déformation plastique des métaux.

Les essais de compression simple ont été réalisés dans le but de caractériser les paramètres du PC et afin d'évaluer l'anisotropie induite par déformation plastique. Par ces essais, nous avons tout d'abord vérifié l'isotropie initiale du matériau. Nous avons ensuite pu constater que la précharge du PC jouait un rôle sur le second chargement ; cette précharge génère un matériau texturé. De plus, il est apparu clairement qu'une anisotropie est induite par déformation plastique. Nous avons vu qu'elle était due à l'évolution de la microstructure du matériau lors de la déformation.

Grâce aux essais de chargements complexes, nous avons tout d'abord pu mettre en évidence la décomposition de la déformation en parties élastique, anélastique et plastique et le rôle de la déformation anélastique lors des paliers à différents niveaux et temps de maintien. En effet, ces essais montrent que le matériau peut se restaurer ou se déformer lors des différents paliers. Ce phénomène dépend du niveau de maintien et du palier considéré. Cette restauration /déformation est, de plus, influencée par le temps de maintien. Un autre phénomène est caractéristique de ces essais complexes : un pic de recharge plus ou moins prononcé apparaît après chaque maintien.

S'appuyant sur l'ensemble de nos résultats expérimentaux, la suite de l'étude a été consacrée à la comparaison de ces essais avec les prévisions du modèle BPA. Ce modèle décrit correctement la déformation du PC dans son ensemble. La réponse initiale reste toutefois surestimée et quasi linéaire, contrairement aux observations expérimentales. Cependant, le modèle ne permet pas de simuler correctement deux phases importantes du cycle de chargement complexe du PC à savoir : la décharge et le maintien. De plus, aucune déformation permanente finale n'est reproduite par ce modèle. Par ailleurs, l'anisotropie induite par déformation plastique observée expérimentalement est mal modélisée. Lors de la simulation des essais complexes, on constate que le pic de recharge observé pour les essais complexes n'est pas du tout prédit par le modèle. Le modèle permet tout de même d'obtenir une recouvrance ou une déformation lors de certains paliers, mais en terme d' amplitude, celle-ci est mal reproduite. Le temps a également une influence sur les paliers simulés dont la variation de déformation est non nulle, mais celle-ci est mal modélisée.
L'introduction d'un seuil de plasticité dans le modèle BPA a permis d'améliorer les prévisions de ce modèle en admettant une déformation permanente après relâche complète de la déformation.

Toutes ces observations nous ont permis d'aboutir à l'élaboration d'un nouveau modèle basé sur la microstructure du matériau et l'évolution de celle-ci. Contrairement au modèle BPA, la déformation non élastique se décompose en parties anélastique et viscoplastique afin de combler les différentes lacunes mises en évidence précédemment. La vitesse de déformation non élastique a été introduite à partir de la cinématique des mécanismes de glissements telle qu'elle est définie pour les métaux. Le concept de pelote constituée de tubes a été utilisé afin de matérialiser les différents systèmes de glissement. De plus, la mise en place du modèle de Lin [LIN 57] permet d'obtenir des contraintes différentes dans chaque pelote, ce qui introduit la notion de contrainte interne dans notre modèle. Ceci remplace avantageusement la décomposition de la contrainte définie par le modèle BPA. La réorientation des tubes de chaque pelote va donc engendrer ces différences de contrainte et doit nous permettre de reproduire l'écrouissage observé aux grandes déformations, associé à la réorientation des chaînes du polymère.

Nous avons pu constater que la simulation de la déformation pour un seul système permet déjà de reproduire la non linéarité initiale, le pic de contrainte et l'adoucissement observés expérimentalement. Ce modèle a ensuite été programmé dans son intégralité en Fortran. Cette programmation n'est pas encore aboutie, il subsiste quelques erreurs ne permettant pas d'obtenir la réponse dans son intégralité. A l'heure actuelle, les lois de comportement pour le calcul des

vitesses de déformation plastique et anélastique engendrent une instabilité dans le calcul bien qu' elles permettent d'obtenir les contributions recherchées dans le cas de la simulation d'un seul système. Toutefois, la phase initiale simulée de ce modèle offre déjà des résultats particulièrement encourageants.

La suite de notre travail va donc consister, dans un premier temps, à solutionner le problème d'instabilité numérique afin de poursuivre la simulation de l'essai de charge-décharge. Les essais complexes pourront ensuite être modélisés afin de pouvoir reproduire et expliciter les phénomènes de restauration ou de fluage rencontrés lors des différents maintiens. L'influence des hypothèses posées lors de l'élaboration du modèle pourra également être analysée. Ainsi, parmi les évolutions envisageables, nous pouvons citer les points suivants :

- introduction de l'écrouissage latent, à savoir les interactions entre les systèmes de glissement, en remplacement de l'unique auto-écrouissage pris en compte actuellement,
- étude d'autres lois pour les vitesses de déformations anélastique et plastique (Perez [PER 92] ou G'Sell [GSE 81] pour la partie plastique par exemple),
- analyse de cas de chargements complexes tels que le chargement bidirectionnel,
- prise en compte de l'influence de la vitesse de déformation et de la température.

Cette liste est bien entendu non exhaustive car le travail amorcé offre de nombreuses possibilités.

Références Bibliographiques

[ANA 06] **Anand L., Ames N. M. (2006)**, On modeling the micro-indentation response of an amorphous polymer, *International Journal of Plasticity*, 22, 1123-1170

[ARG 73] **Argon A.S. (1973)**, A theory for th low-temperature plastic deformation of glassy polymers, *Philosophical Magazine*, 28, 839-865

[ARR 93a] **Arruda E. M., Boyce M. C. (1993)**, A three - Dimensional Constitutive Model for the Large Stretch Behavior of Rubber Elastic Materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41, 389-412

[ARR 93b] **Arruda E. M., Boyce M. C. (1993)**, Evolution of Plastic Anisotropy in Amorphous Polymers during Finite Straining, *International Journal of Plasticity*, 9, 697-720

[ARR 93c] **Arruda E. M., Boyce M. C., Quintus-Bosz H. (1993)**, Effects of initial anisotropy on the finite strain deformation behavior of glassy polymers, *International Journal of Plasticity*, 9, 783-811

[ARR 95] **Arruda E. M., Boyce M. C., Jayachandran R. (1995)**, Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers, *Mechanics of Materials*, 19,193-212

[BAU 73] **Bauwens-Crowet C. (1973)**, Effects The compression yield behavior of PMMA over a wide range of temperature and strain rates, *Journal of Materials Science*, 7, 968-979

[BOD 75] **Bodner S. R., Partom Y. (1975)**, Constitutive equations for elastic-viscoplastic strain hardening materials, *Journal of Applied Mechanics*, 42, 385-389

[BOW 74] **Bowden P. B., Raha S. (1974)**, A molecular model for yield and flow in amorphous glassy polymers making use of a dislocation analogue, *Philosophical Magazine*, 29, 149-166

[BOY 86] **Boyce M. C. (1986)**, Large inelastic deformation of glassy polymers, Ph.D. thesis, The Massachussetts Institute of Technology

[BOY 88] **Boyce M. C., Parks D. M., Argon A. S. (1988)**, Large inelastic deformation of glassy polymers Part I: rate dependent constitutive model, *Mechanics of Materials*, 7, 15-33

[BOY 90] **Boyce M. C., Arruda E. M. (1990)**, An experimental and analytical investigation of the large strain compressive and tensile response of glassy polymers, *Polymer Engineering and Science*, 30, 1288-1298

[BOY 94] **Boyce M. C., Arruda E. M., Jayachandran R. (1994)**, The large Strain Compression, Tension and simple Shear of Polycarbonate, *Polymer Engineering and Science*, 34, 9, 716-725

[BOY 00] **Boyce M. C., Arruda E. M. (2000)**, Constitutive models of rubber elasticity : a review, *Rubber Chemistry and Technology*, 73, 504-523

[BRA 03] **Bras C. (2003)**, Etude de la loi de comportement du polycarbonate, *DEA*

[BRO 86] **Brown N. (1986),** Yield behaviour of polymers, in Failure of plastics, *Ed W. Broston et R. D. Corneliussen, Hanser*, Munich, 9,118

[COH 59] **Cohen M. H., Turnbull D. (1959)**, Molecular transport in liquids and glasses, *Journal of Chemical Physics*, 31, 1164-1169

[COH 61] **Cohen M. H., Turnbull D. (1961)**, Free-volume model of the amorphous phase : glass transition, *Journal of Chemical Physics*, 34, 120-125

[COM 05a] **Combette P., Ernoult I. (2005)**, Physique des polymères, I Structure Fabrication emploi, *Edition Hermann*

[COM 05b] **Combette P., Ernoult I. (2005)**, Physique des polymères, II Propriétés mécaniques, *Edition Hermann*

[CRI 97] **Crist B. (1997)**, Yield processes in glassy polymers, dans The physics of glassy polymers, *Edited by Haward and Young*, chap 3, 155-212

[DAH 92] **Dahoun A. (1992)**, Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction et en cisaillement simple, *Thèse de doctorat, INPL, Nancy*

[ETI 02] **Etienne S., David L. (2002)**, Introduction à la physique des polymères, *Editions Dunod*

[FLO 43] **Flory P. J., Rehner J. (1943)**, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks, *Journal of Chemical Physics*, 11, 512-520

[GSE 81] **G'Sell C., Jonas J.J. (1981)**, Yield and transient effects during the plastic deformation of solid polymers, *Journal of Materials Science*, 16, 1956-1974

[GSE 85] **G'Sell C., Gopez A. J. (1985)**, Plastic banding in glassy polycarbonate under plane simple shear, *Journal of Materials Science*, 20, 3462-3478

[GSE 88] **G'Sell C. (1988)**, Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides, *Revue de Physique Appliquée*, 23, 1085-1101

[GSE 92] **G'Sell C., Hiver J.M., Dahoun A et Saouhi A. (1992)**, Video controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point, *Journal of Materials Science.*, 27, 5031-5039

[GSE 95] **G'Sell C. (1995)**, Lois de comportement mécanique des polymères solides, dans Introduction à la mécanique des polymères, *Edité par G'Sell et Haudin*, 141-165

[GSE 97] **G'Sell C., Souahi A. (1997)**, Modélisation entropique du durcissement plastique des polymères vitreux, dans Génie mécanique des caoutchoucs et des élastomères thermoplastiques, *Edité par G'Sell et Coupard*, 105-124

[HAS 93] **Hasan O. A., Boyce M.C. (1993)**, Energy storage during inelastic deformation of glassy polymers, *Polymer*, 34, 5085-5092

[HAS 95] **Hasan O. A., Boyce M.C. (1995)**, A constitutive model for the nonlinear viscoelastic viscoplastic behavior of glassy polymers, *Polymer Engineering and Science*, 35, 331-344

[HAW 68] **Haward R. N., Thackray G. (1968)**, The use of mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics, *Proceedings of the Royal Society*, 302, 453-472

[HIL 65] **Hill R. (1965)**, Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13, 89-101

[KAU 01] **Kausch H.-H., Heymans N., Plummer C. J. G., Decroly P. (2001)**, Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, *Presses polytechniques et universitaires romandes*

[KAH 78] **Kahar N., Duckett R. A., Ward I. M. (1978)**, Stress optical studies of oriented polymethylmethacrylate, *Polymer*, 19, 136-144

[LI 70] **Li J. C. M., Gilman J. J. (1970)**, Disclination loops in polymers, *Journal of Applied Physics*, 41, 4248-4256

[LIN 57] **Lin T. H. (1957)**, Analysis of elastic and plastic strains of a FCC crystal, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 5, 143-149

[LIP 89] **Lipinski P., Berveiller M. (1989)**, Elastoplasticity of micro-inhomogeneous metals at large strains, *International Journal of Plasticity*, 5, 149-172

[MAN 81] **Mandel J. (1981)**, Sur la définition de la vitesse de déformation élastique et sa relation avec la vitesse de contrainte, *International Journal of Solids Structures*, 17, 873-878

[MAT 92] **Matsuoka, S. (1992)**, Relaxation phenomena in polymers, Hanser, New York

[MOL 87] **Molinari A., Canova G., Ahzi S. (1987),** A self-consistent approach of the large deformation polycrystal viscoplasticity, *Acta Metall*, 35, 2283-2994

[MUL 06] **Mulliken A. D., Boyce M. C. (2006)**, Mechanics of the rate - dependent elastic - plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates, *International Journal of Solids and Structures*, 43, 1331-1356

[PAL 84] **Palmer, R.G., Stein, D.L., Abrahams, E., Anderson P.W. (1984)**, Models of Hierarchically Constrained Dynamics for Glassy Relaxation, *Physical Review Letters*, 53, 958-961

[PAQ 99] **Paquin A. Sabar H., Berveiller M. (1999)**, Integral formulation and self-consistent modelling of elastoviscoplastic behavior of heterogeneous materials, *Archive of Applied Mechanics*, 69, 14-35

[PAR 84] **Parks D.M., Argon A.S., Bagepalli B. (1984)**, Large Elastic-Plastic deformation of glassy polymers, *MIT program in Polymer Science and Technology*

[PER 88] **Perez, J., Cavaillé, J.Y., Etienne, S., Jourdan, C. (1988)**, Physical interpretation of the rheological behaviour of amorphous polymers through the glass transition, *Revue de physique appliquée*, 23, 125-135

[PER 92] **Perez J. (1992)**, Physique et mécanique des polymères amorphes, *Edition Lavoisier*

[PEZ 71] **Perzyna (1971)**, Large Elastic-Plastic deformation of glassy polymers, *MIT program in Polymer Science and Technology*

[RAH 72] **Raha S., Bowden P. B. (1972)**, Birefringence of plastically deformed polymethylmetacrylate, *Polymer*, 13, 174-183

[REE 55] **Ree T., Eyring H. (1955)**, Theory for non-Newtonian flow I. Solid plastic system, *Journal of Applied Physics*, 26, 793-800

[REN 87] **Rendell, R.W., Ngai, K.L., Fong, G.R., Bankert, R.J. (1987)**, Nonlinear viscoelasticity and yield : application of a coupling model, *Polymer Engineering and Science*, 27, 2-15

[RIC 05] **Richeton J., Ahzi S., Daridon L., Rémond Y. (2005)**, A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures, *Polymer*, 46, 6035-6043

[RIE 90] **Rietsch F., Bouette B. (1990)**, The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures, *European Polymer Journal*, 10, 1071-1075

[RIH 02] **Richard L. (2002)**, Etude du comportement dynamique du polycarbonate, DEA

[ROB 66] **Robertson R. E. (1966)**, The equation of the plasticity of glassy polymers, *Journal of Chemical Physics*, 44, 3950-3956

[ROE 65] **Roetling J. (1965)**, Yield stress behavior of polymethylmethacrylate, *Polymer*, 6, 311-317

[SOU 92] **Souahi A (1992)**, Etude du comportement des polymères amorphes au voisinage de le température de transition vitreuse - Application au PMMA, *Thèse de Doctorat, INPL, Nancy*

[SPI 79] **Spitzig W. A., Richmond O. (1979)**, Effect of hydrostatic pressure on the behaviour of polyethylene and polycarbonate in tension and compression, *Polymer Engineering and Science*, 19, 1129-1138

[TAY 34] **Taylor G. I. (1934)**, The mechanism of plastic deformation of crystals, *Proceedingd of the Royal Society London A*, 145, 362-387

[TRE 75] **Treloar L.R.G. (1975)**, The physics of rubber elasticity, *Clarendon, Oxford, 3rd ed.*

[VAN 92] **Van der Giessen E., Wu P.D. (1992)**, On improved 3 D non gaussian network models for rubber elasticity, *Mechanics Research Communications*, 19, 427-433

[WAN 52] **Wang M.C., Guth E.J. (1952)**, Statistical Theory of Networks of Non-Gaussian Flexible Chains, *Journal of Chemical Physics*, 20, 1144

[XU 89] **Xu Z., Jasse B., L. Monnerie (1989)**, Fourrier Transform infrared study of conformational changes occuring at the yield point in uniaxially drawn polymers, *Journal of Polymer Science Part B*, 27, 355-368

[YOU 00] **Young R. J., Lovell P. A. (2000)**, Introduction to polymers, *Edition Stanley et Thornes*, 242-291

[ZAI 05] **Zairi F., Woznica K., Naït-Abdelaziz M. (2005)**, Phenomenological nonlinear modelling of glassy polymers, *Comptes Rendus Mecanique*, 333, 359-364