



HAL
open science

Caractérisation mécanique multiaxiale de matériaux polymères, application à un PHA utilisé pour des structures d’emballages alimentaires

Erwan Guitton

► **To cite this version:**

Erwan Guitton. Caractérisation mécanique multiaxiale de matériaux polymères, application à un PHA utilisé pour des structures d’emballages alimentaires. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Bretagne Sud, 2014. Français. NNT : 2014LORIS352 . tel-01144785

HAL Id: tel-01144785

<https://theses.hal.science/tel-01144785>

Submitted on 22 Apr 2015

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

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



THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE-SUD

sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour obtenir le titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE-SUD

Mention : Sciences pour l'Ingénieur

École Doctorale SICMA

présentée par

Erwan Guitton

Préparée au LIMATB (EA 4250)

Université de Bretagne-Sud

Équipe Génie Mécanique et Matériaux

**Caractérisation
mécanique multiaxiale
de matériaux
polymères, application à
un PHA utilisé pour des
structures d'emballages
alimentaires**

Thèse soutenue le 10 Décembre 2014

devant le jury composé de :

M. Denis Favier

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes - TIMC-IMAG /
Président

Mme. Noëlle Billon

Professeur des Universités, Mines ParisTech - CEMEF / Rapporteur

M. Jean-Yves Cavillé

Professeur des Universités, INSA Lyon - MATEIS / Rapporteur

M. Stéphane Bruzaud

Professeur des Universités, Université de Bretagne-Sud - LIMATB /
Examineur

M. Jean-Benoît Le Cam

Professeur des Universités, Université de Rennes 1 - LARMAUR /
Examineur

M. Gérard Rio

Professeur des Universités, Université de Bretagne-Sud - LIMATB /
Directeur de thèse

M. Hervé Laurent

Maître de Conférences (HDR), Université de Bretagne-Sud - LIMATB /
Co-directeur de thèse

"Jamais, jamais, jamais. N'abandonnez jamais."

Winston Churchill

Remerciements

Je souhaite avant tout présenter toute ma gratitude à mes encadrants qui m'ont guidé et encouragé durant ces 3 années de travaux : Gérard Rio, pour la ligne directrice qu'il a su insuffler aux recherches ainsi que pour sa jovialité constante, son énergie, sa curiosité et ses très grandes compétences en Mécanique ; Hervé Laurent, pour m'avoir suivi au plus près ainsi que pour sa rigueur, sa volonté, ses interrogations, sa pertinence et ses connaissances sur le comportement mécanique des polymères et des élastomères. Sachez qu'il est très agréable de travailler avec vous et que vous formez un duo très complémentaire qu'envierait n'importe quel doctorant.

Je remercie Denis Favier d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse, Noëlle Billon et Jean-Yves Cavaillé pour avoir rapporté sur le manuscrit et pour leurs remarques pertinentes, ainsi que les examinateurs Stéphane Bruzard et Jean-Benoît Le Cam. Je souhaite également remercier l'entreprise Europlastiques pour l'intérêt qu'elle porte à nos travaux et pour les moyens qu'elle a mis en place pour faciliter l'avancement de ceux-ci.

Merci à mes parents et à ma famille qui ont toujours été derrière moi pour me soutenir et m'encourager à accomplir mes desseins. Une dédicace spéciale à Christophe sans qui rien de tout cela n'aurait été possible, à plusieurs titres, et à mes sœurs pour lesquelles j'essaie d'être un exemple, bien que la plus âgée ait déjà accomplie des choses formidables.

J'ai croisé le chemin de beaucoup de personnes durant ces 3 années qu'il serait difficile de les remercier toutes. Néanmoins, je souhaite remercier Anthony et Hervé pour leur aide sur les expériences et leur bonne humeur ; les doctorants de E2PIC et du LABSTICC qui se reconnaîtront, pour les parties de basket endiablées, les soirées déjantées, les festivals et les weekends de folies ; les doctorants de mon bureau, Cong Hanh, Jérémy, Nelson, Julien, Francis, du bureau 024, de la salle de pause, Yann, Julien et les autres membres du laboratoire pour les franches parties de rigolades. Je remercie également toutes les autres personnes ayant participé de près ou de loin à l'accomplissement de ces travaux.

Merci à tous les gens avec qui j'ai fait du théâtre où j'ai pu y exprimer ma folie. Merci à mes potes, mes amis de longues dates, Benoît et Florian, ne changez pas, restez comme vous êtes.

Enfin, je ne sais combien je devrais remercier Eloïse, mon petit cœur, qui m'a supporté durant toute la rédaction de la thèse et réussi à me la faire oublier par moment. Sache que sans toi, il aurait été difficile d'en arriver là.

Table des matières

Introduction générale	5
1 Développement d'un dispositif d'essais multiaxiaux	9
1.1 Introduction	9
1.2 Géométrie d'éprouvette multiaxiale spécifique	11
1.3 Description des éléments constituant le dispositif expérimental	13
1.3.1 La machine de traction/torsion	13
1.3.2 Le système de mors	13
1.3.3 L'enceinte hygrométrique	15
1.3.4 L'extensomètre	15
1.3.5 Dispositif de corrélation d'images	17
1.4 Comportement de l'éprouvette multiaxiale et évolution de son design	21
1.4.1 Comparaison avec une éprouvette de traction de type "haltère"	21
1.4.2 Vérification de l'homogénéité de l'éprouvette	24
1.4.3 Le perçage des éprouvettes	26
1.5 Conclusion	29
2 Les Polyhydroxyalcanoates	31
2.1 Introduction	31
2.2 Définition des propriétés chimiques des PHAs	32
2.3 Leurs domaines d'applications	34
2.4 Leurs productions	35
2.4.1 La production des PHAs et ses avancées	35
2.4.2 La production du Mirel F3002	38
2.5 Leurs dégradations	39
2.6 Conclusion	40
3 Essais multiaxiaux sur le Mirel F3002 et le PPC 7712	41
3.1 Introduction	41
3.2 Hypothèses et notations utilisées	42
3.2.1 Notations	42
3.2.2 Grandeurs mécaniques utilisées pour la représentation des essais	44
3.2.2.1 Expression de la déformation équivalente de Von Mises	46
3.2.2.2 Expression de la contrainte équivalente de Von Mises	47
3.3 Préambule au post-traitement des essais	48
3.3.1 Détermination du coefficient de Poisson	48
3.3.2 Conditions d'essai	49

3.3.3	Présentation des résultats	50
3.4	Étude du Mirel F3002 et du PPC 7712	50
3.4.1	Essais de traction monotone sur des éprouvettes de type "haltère"	51
3.4.2	Essais avec cycles de charge-décharge à 25°C	52
3.4.3	Essais interrompus par des relaxations à 25°C	58
3.4.4	Essais papillon (Butterfly test) à 25°C	63
3.5	Influence de la température sur le comportement du Mirel F3002	70
3.5.1	Dispositif additionnel pour le contrôle de la température	70
3.5.2	Essais interrompus par des relaxations	70
3.5.2.1	En traction	72
3.5.2.2	En torsion	72
3.5.2.3	Comparaison	73
3.5.3	Essais papillon (Butterfly test)	76
3.6	Conclusion	77
4	La loi HVH	79
4.1	Introduction	79
4.2	Le principe du modèle HVH	81
4.3	Le potentiel hyperélastique	82
4.3.1	Définitions	82
4.3.2	Présentation succincte de potentiels présents dans la littérature	85
4.3.3	Le modèle retenu	88
4.3.3.1	Partie sphérique	88
4.3.3.2	Partie déviatorique du potentiel	88
4.3.3.3	Synthèse	90
4.4	La contribution visqueuse	90
4.4.1	Introduction de quelques modèles viscoélastiques classiques	90
4.4.1.1	Le modèle de Kelvin-Voigt	91
4.4.1.2	Le modèle de Kelvin-Voigt généralisé	91
4.4.1.3	Le modèle de Maxwell	92
4.4.1.4	Le modèle de Maxwell généralisé	93
4.4.1.5	Le modèle de Zener	93
4.4.1.6	Le modèle de Burgers	94
4.4.2	Le modèle retenu	95
4.4.2.1	Théorie monodimensionnelle	95
4.4.2.2	Généralisation du modèle de Maxwell en 3D	95
4.4.2.3	Modèle de Maxwell pour la partie sphérique	97
4.4.2.4	Modèle de Maxwell pour la partie déviatorique	97
4.4.2.5	Modèle de Maxwell généralisé	98

4.4.2.6	Comportement du modèle de Maxwell dans la résolution d'un essai de cisaillement pur	98
4.5	La contribution hystérétique	100
4.5.1	Principe du modèle	100
4.5.2	La relation constitutive	102
4.5.3	Algorithme de gestion de la mémoire discrète	104
4.6	Synthèse des contributions choisies et conclusion	105
5	Identification de la loi HVH	107
5.1	Introduction	107
5.2	Méthode générale d'identification	107
5.2.1	Conditions de la simulation	107
5.2.2	Identification des contributions hyperélastique et hystérétique	108
5.2.2.1	Méthode d'identification de la partie sphérique du potentiel hyperélastique	108
5.2.2.2	Méthode d'identification de la contribution hystérétique et de la partie déviatorique du potentiel hyperélastique	110
5.2.3	Identification de la contribution visqueuse	111
5.2.3.1	Méthode d'identification de la partie visqueuse	112
5.2.3.2	Influence du nombre de branches visqueuses	116
5.2.4	Analyse générale de l'identification	116
5.3	Identification en température sur les essais de traction et de torsion	119
5.3.1	Identification des essais de torsion	120
5.3.2	Identification des essais de traction	124
5.3.3	Identification des essais de compression	126
5.4	Nouvelle analyse de la torsion par comparaison inverse	128
5.5	Conclusion	131
	Conclusion générale et perspectives	135
A	Contrôle des essais de traction	141
B	Traitement des résultats expérimentaux	143
B.1	Approximations aux petits angles pour le calcul de la déformation de cisaillement γ	143
B.2	Calcul de la section courante S	144
C	Reproductibilité des essais	147
C.1	Reproductibilité des essais avec cycles de charge-décharge	147
C.2	Reproductibilité des essais interrompus par des relaxations	149

C.2.1	En traction	149
C.2.2	En torsion	149
C.3	Reproductibilité des essais papillon	152
C.4	Reproductibilité des essais en température sur le Mirel F3002	153
C.4.1	Essais de traction interrompue par des relaxations	153
C.4.2	Essais de torsion interrompue par des relaxations	153
C.4.3	Essais papillon	153

Bibliographie

167

Introduction générale

Les matériaux polymères sont utilisés dans de nombreux domaines et font partie de notre vie quotidienne. Cette large utilisation s'explique par le fait que ces matériaux se révèlent, pour certaines applications, plus légers que les matériaux métalliques ou les verres, qu'ils peuvent accepter des déformations plus importantes et sont peu sensibles à la corrosion. Ils peuvent également être suffisamment rigides pour constituer des structures sûres et durables.

Ces caractéristiques en font des matériaux particulièrement intéressants pour l'industrie de l'emballage où le gain de poids, lors du transport de marchandises, est une donnée primordiale. De plus, la propension de certains polymères à être inerte au contact de denrées alimentaires, a fait de ces matériaux d'excellents candidats pour l'industrie de l'emballage alimentaire. Leur utilisation dans cette industrie est aujourd'hui majoritaire par rapport aux autres types d'emballages comme le verre ou bien les boîtes de conserve métalliques.

Néanmoins, malgré leur large utilisation, la caractérisation de ces matériaux polymères dans l'industrie de l'emballage se cantonne essentiellement à des essais uniaxiaux, souvent simplement des essais de traction, permettant de déterminer des caractéristiques mécaniques simples : module d'Young, limite d'élasticité, allongement ou contrainte à la rupture. Ces caractéristiques sont alors habituellement utilisées pour les "classer", en comparant ces matériaux entre eux ou avec des matériaux déjà connus. Certains industriels effectuent des essais directement sur le produit (ou la structure) final(e). Ces tests sont pour la plupart effectués pour vérifier la résistance des structures à la fatigue ou à la chute ("Drop test"). Étant chronophage et utilisant beaucoup de matières, souvent inutilisables par la suite, la tendance est donc à éviter ces campagnes de tests et à privilégier des simulations du comportement de structures.

Classiquement, dans les bureaux d'études de produits polymères, les modèles de comportement de ces matériaux sont basés sur des potentiels hyperélastiques, occultant par là même les effets liés au temps comme la viscosité. Ainsi, l'un des objectifs de ce travail est de participer au développement d'une loi de comportement dont l'identification des paramètres matériaux serait suffisamment "simple" et rapide pour être utilisée dans un contexte industriel. Cette loi, appelée Hyperélasto-Visco-Hystérésis (HVH), permet de prendre en compte des phénomènes hyperélastiques, visqueux et d'hystérésis non visqueuses, pour prédire le comportement complexe des polymères.

Le but final étant d'utiliser cette loi pour la simulation de structures, la question s'est posée de la base de données nécessaire afin d'obtenir une caractérisation mécanique précise pour reproduire le comportement 3D de ces structures et sur les types d'essais les plus adéquats à l'identification des paramètres matériaux de la loi HVH. Ces structures pouvant être sollicitées de manières complexes mettant en jeu plusieurs types de défor-

mations simultanées, un dispositif permettant d'effectuer des chargements complexes sur une même éprouvette a été développé au cours de cette thèse [Guillon et al. (2012a,b, 2014)]. Ce dispositif est présenté dans le premier chapitre de ce manuscrit. Les essais sur ce dispositif seront effectués à température contrôlée, dans le but de prendre en compte les différents environnements rencontrés par ce type de structures au cours de leurs processus de fabrication et lors de leurs stockages.

Un autre enjeu de ces travaux a été de s'intéresser à l'aspect écologique de l'utilisation des matériaux polymères dans notre société. En effet, les conséquences liées à l'utilisation massive des plastiques pétrochimiques ont conduit à la pollution d'immenses zones de la planète, notamment les océans, et constituent un désastre écologique. En mettant de côté la responsabilité humaine, la principale cause de cette pollution est que les matériaux plastiques traditionnels mettent plusieurs centaines d'années à se dégrader. Devant ce constat, l'opinion générale et, par conséquent, les industriels ont pris conscience des dégâts causés par ces matériaux et cherchent des alternatives à ces matériaux qui soient plus écologiques.

Bien que ce processus soit évidemment long, les avancées dans ce domaine ont été nombreuses ces dernières années. Parmi les polymères alternatifs et de part leurs multiples variétés et possibilités d'applications, les PolyHydroxyAlcanoates (PHAs) semblent constituer de bons candidats au remplacement, à long terme, des polymères "traditionnels". Ces matériaux sont biosourcés, d'origine microbienne, et possèdent des propriétés biodégradables. De plus, ceux-ci n'altèrent pas les aliments et possèdent de bonnes propriétés barrières avec l'environnement. Ainsi, le deuxième chapitre de ce manuscrit présentera succinctement cette famille de matériau et se concentrera sur un grade destiné à l'industrie de l'emballage alimentaire. Nos travaux s'inscrivent donc dans le développement de l'utilisation de ces matériaux afin de participer à l'essor des matériaux éco-responsables.

Bien que certains essais aient été réalisés sur un matériau polypropylène, de type PPC 7712 issu de l'industrie pétrochimique, ces travaux présenteront essentiellement une campagne d'essais réalisés sur un grade de PHA à destination de l'emballage alimentaire : un Mirel F3002 commercialisé par Metabolix comme étant spécialement développé pour être au contact d'aliments. Présentée au troisième chapitre, cette campagne est constituée d'essais uniaxiaux et multiaxiaux intégrant des trajets de chargements complexes à partir du dispositif d'essais multiaxiaux présentés précédemment. Ayant pour but principal d'enrichir la base de données servant à l'identification de la loi HVH, ce chapitre permettra également de comparer, pour des déformations modérées, la réponse thermo-mécanique du Mirel F3002 avec la réponse du PPC 7712. Les résultats montreront que ce grade de PHA possède des caractéristiques similaires au PP, pouvant ainsi lui faire concurrence d'un point de vue strictement mécanique.

La dernière partie de ces travaux, constituée des quatrième et cinquième chapitres, se concentre sur la présentation de la loi HVH et sur l'identification des paramètres ma-

tériaux du PHA. Cette étude prend la suite de celles initiées par [Zrida (2009)] sur les polypropylènes et par [Vandenbroucke (2010)] sur les élastomères où la loi HVH donnait de bonnes prédictions. Les apports de notre étude concernent le découplage de la partie sphérique et de la partie déviatorique pour l'identification de la contribution visqueuse et le choix de considérer la viscosité comme étant uniquement due aux changements de forme. La partie sphérique du potentiel hyperélastique a également été revue, sur la base des travaux de L. Mahéo et G. Rio, avec l'instauration d'un modèle polynomiale fonction de la variation de volume. La méthode d'identification des paramètres de la loi HVH sera détaillée et les limites du modèle actuel, concernant essentiellement la contribution visqueuse, seront discutées.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion sur les travaux présentés et par les perspectives de travaux futurs, comme la simulation de structures d'emballages alimentaires.

Développement d'un dispositif d'essais multiaxiaux pour la caractérisation mécanique de matériaux polymères

1.1 Introduction

Classiquement dans la littérature, la caractérisation mécanique des matériaux polymères utilise des essais mécaniques effectués dans des directions de déformation souvent uniquement uniaxiales et monotones [Brusselle-Dupend and Cangémi (2008); Drozdov (2013)]. La plupart des essais rencontrés sont des essais de traction tandis que le comportement en compression a été moins étudié [Zhang and Moore (1997); Heinz and Wiggins (2010); Qvale and Ravi-Chandar (2004)] et que les essais de cisaillement, sur ce type de matériau, se font encore plus rares [Arcan et al. (1978); Delhayé et al. (2010); G'Sell et al. (1983); Daiyan et al. (2012)]. Habituellement, ces essais de traction (les plus facilement réalisables) permettent de "classer" les matériaux polymères, en les comparant les uns par rapport aux autres, à partir de la mesure de caractéristiques mécaniques "simples" comme le module d'Young, la limite d'élasticité (pourtant difficile à estimer pour les polymères), l'allongement/ou la contrainte à la rupture.

Aussi, dans la majorité des cas, chacun de ces essais utilise une éprouvette de forme et de dimensions différentes. Lorsque l'objectif est d'obtenir un modèle numérique de comportement en trois dimensions (3D) d'un matériau polymère capable de reproduire des sollicitations multiaxiales, cette campagne de caractérisation habituelle atteint rapidement ses limites. En effet, l'utilisation d'éprouvettes de géométries différentes ne garantit pas que le matériau étudié soit absolument identique. C'est le cas par exemple pour la caractérisation des matériaux élastomères où une éprouvette haltère de traction de faible épaisseur et un plot de compression de diamètre important sont classiquement utilisés (fig. 1.1). Les phénomènes observés peuvent alors fortement dépendre de la géométrie, la mise en forme des éprouvettes pouvant, par exemple, impliquer des matériaux possédant

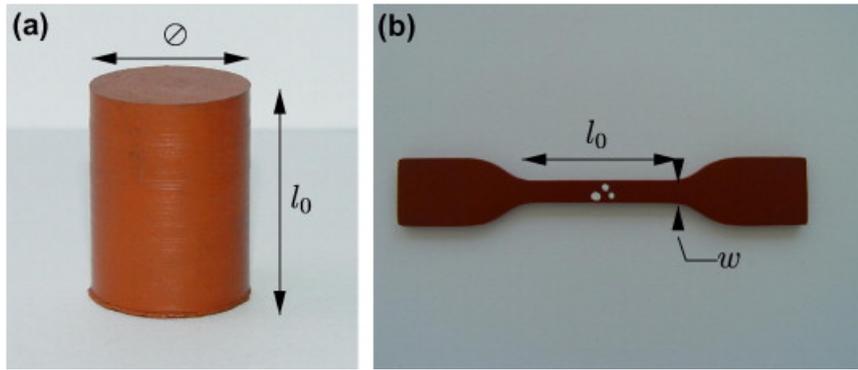


FIGURE 1.1 – Éprouvettes en élastomère [Vandenbroucke et al. (2010)] pour des essais de compression a.) et de traction b).

une histoire différente, ce qui pourrait biaiser les conclusions qui en ressortent.

Bien que des essais multiaxiaux aient déjà été effectués sur des polymères semi-cristallins [Yakimets et al. (2007); Guitton et al. (2014)], il n'existe que très peu d'études relatant ce type de sollicitations pour des matériaux polymères et quelques travaux portent sur les matériaux métalliques [Chache (2004)] et les alliages à mémoire de forme [Grabe and Bruhns (2009)]. Ainsi, les essais habituellement utilisés, se cantonnant à une seule direction de déformation, posent des difficultés lors de l'établissement d'un modèle de comportement 3D servant à simuler le comportement de structures. En effet, lors de la sollicitation mécanique d'une structure, plusieurs types de déformations sont mises en jeu simultanément avec des trajectoires et une histoire complexes. Pour l'identification d'une loi de comportement 3D, il est ainsi plus intéressant d'avoir une base de données qui contient des essais multiaxiaux sur une seule géométrie d'éprouvette, avec des trajets de déformation complexes explorant tout le plan déviatoire de déformation [Hu et al. (2001); Sweeney et al. (2009)]. L'avantage de cette méthode d'identification est de connaître la réponse mécanique avec un matériau à priori identique pour toutes les directions de sollicitations étudiées.

Pour répondre à ces enjeux, le but de ce chapitre est de présenter un dispositif d'essai inédit permettant la sollicitation de matériaux polymères en traction, en compression, en torsion ou combinant plusieurs directions de déformations simultanément avec des chemins de déformations complexes. L'élaboration d'un tel dispositif a amené à l'élaboration d'une géométrie d'éprouvette, dite "éprouvette multiaxiale", utilisée pour tous les types d'essais effectués et présentée au début de ce chapitre. Les différents éléments constituant le dispositif sont ensuite présentés, comme la machine de traction-torsion, le système de mors, l'extensomètre pilotant les essais, le système de corrélation d'images et l'enceinte hygrométrique permettant le contrôle de la température et/ou de l'humidité durant les essais. Enfin, la dernière partie de ce chapitre se consacre à montrer l'évolution du design de l'éprouvette multiaxiale. La réponse du matériau en contrainte, pour cette géométrie,

est comparée avec celle obtenue pour une éprouvette de traction de type "haltère". Les différences de comportement observées, pour ces deux types d'éprouvettes, et les tentatives d'explications de ces différences montreront comment la conception de l'éprouvette multiaxiale a évolué au cours de cette étude. Les éprouvettes utilisées pour les essais ont été élaborées pour deux types de matériau : un polypropylène (PP), le PPC 7712 commercialisé par Total Refining & Chemicals, et un polyhydroxyalcanoate (PHA), le Mirel F3002 (P(3HB-co-4HB)) distribué par la société Metabolix. Le choix ainsi que les spécificités de ces matériaux seront abordés aux chapitres 2 et 3.

1.2 Géométrie d'éprouvette multiaxiale spécifique

L'étude du comportement mécanique des polymères soulève toujours la question de la méthode d'obtention d'une éprouvette. Le PPC 7712 et le Mirel F3002 étant des matériaux semi-cristallins, ils sont composés d'une phase cristalline, mélangée dans une phase amorphe, caractérisée par un taux de cristallinité. Pour le PPC 7712, ce taux de cristallinité a été mesuré à 34.2% par [Zrida (2009)]. Pour le copolymère Mirel F3002, [Corre et al. (2012)] ont obtenu un taux de 40% après 74 jours suivant l'injection. Ce taux de cristallinité ainsi que la taille et la distribution des cristallites dans un matériau semi-cristallin influent sur ses propriétés mécaniques. Une augmentation du taux de cristallinité conduit à une ductilité réduite et une rigidité accrue [Dusunceli and Colak (2008)]. Or, la cinétique de cristallisation dépend notamment de la vitesse de refroidissement du polymère après son injection et d'un éventuel recuit [Guo et al. (1999)]. Cette cinétique dépend donc de l'épaisseur et de la forme de la géométrie injectée. Ainsi, pour des essais tels que la traction et la compression, les éprouvettes utilisées ont généralement des formes radicalement différentes ; avec par exemple des haltères pour la traction et des plots pour la compression [Farrokh and Khan (2010)]. Ces différentes formes de géométries et, donc, de méthodes d'élaboration d'éprouvettes peuvent conduire à étudier des structures différentes bien qu'issues de la même matière première.

Pour s'affranchir de ces phénomènes, une éprouvette de forme originale a été élaborée afin qu'elle puisse être sollicitée de manière indépendante ou simultanée en traction, compression et/ou torsion (fig. 1.2). Sa forme se base sur un cylindre de 20 mm de diamètre et de 60 mm de hauteur, surmonté de deux têtes hexagonales. Le rapport hauteur sur diamètre de 3 permet de limiter les effets de bords, dus aux chargements appliqués aux extrémités du cylindre grâce aux têtes hexagonales. Les deux têtes hexagonales font une hauteur de 20 mm et la liaison, avec le cylindre, est faite avec un rayon de raccordement de 7 mm de manière à limiter les effets de concentration de contrainte. Ce design original a été pensé et créé en parallèle des mors, présenté à la section 1.3, pour aisément transmettre tous les trajets de déformations qu'impliquent des essais multiaxiaux. En outre, la géométrie de l'éprouvette a été spécialement conçue pour :

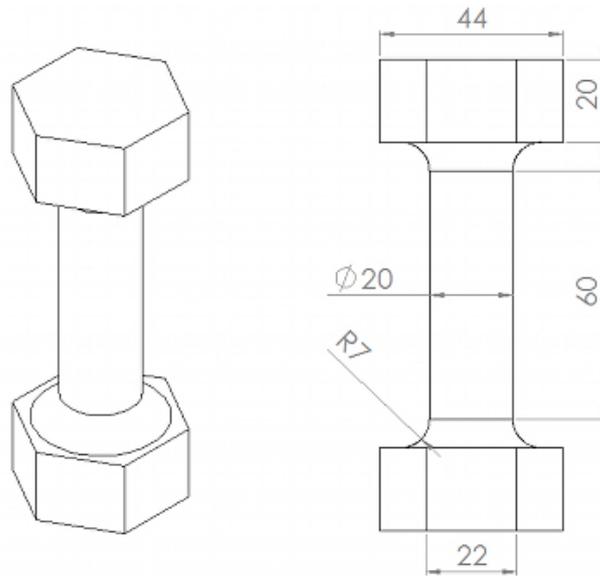


FIGURE 1.2 – Éprouvette pour chargements multiaxiaux (dimensions en mm).

- avoir un champ de déformation homogène le long de la surface de l'axe de l'éprouvette dans sa partie centrale cylindrique. L'homogénéité de ce champ étant vérifié par un système de corrélation d'images.
- obtenir une raideur en traction et en torsion en adéquation avec les capacités de mesure de la cellule de traction/torsion utilisée lors des essais.
- ne pas observer de flambage de l'éprouvette à des niveaux de déformation en compression modérés.
- avoir un design d'éprouvette permettant d'être facilement obtenue à partir des méthodes d'injections classiques.

Cette géométrie est obtenue par injection de la matière dans un moule spécialement conçu à cet effet. Les conditions d'injection de ces matériaux sont présentées dans le tableau 1.1. Ces conditions ont été obtenues après plusieurs tentatives, en s'appuyant sur

Paramètres d'injection	Mirel F3002	PPC 7712
Température vis d'injection	180°C	180°C
Pression	600 bar	600 bar
Temps de maintien	40.5 s	35.5 s
Temps de refroidissement	36 s	15 s
Température du moule	26°C	26°C

TABLE 1.1 – Paramètres d'injection des éprouvettes de Mirel F3002 et de PPC 7712.

de précédentes injections de ces matériaux [Zrida et al. (2009); Corre et al. (2012)]. Ces

éprouvettes ont été injectées à l'aide d'une machine à injection de la marque Battenfeld (modèle HM 80/210).

Dans la suite de ce document, cette géométrie sera dénommée "éprouvette multiaxiale".

1.3 Description des éléments constituant le dispositif expérimental

1.3.1 La machine de traction/torsion

Le montage utilisé pour les essais expérimentaux (fig. 1.3) a été pensé et conçu en parallèle et dans la même optique que l'éprouvette ; i.e. afin d'étudier la réponse mécanique de matériaux polymères à des sollicitations en traction, en compression et en torsion, avec la possibilité d'effectuer deux sollicitations simultanément (e.g. de la traction-torsion). Ainsi, le dispositif permet d'appliquer des trajets de chargement complexes et des contraintes variées sur un matériau polymère sans avoir à changer les conditions initiales pour chaque type d'essai souhaité.

La vue d'ensemble du dispositif montre une machine de traction-torsion Zwick, Z250/SN5A. Il s'agit d'une machine servo-hydraulique à 4 colonnes permettant le réglage, au préalable, de l'espace nécessaire au déroulement d'un essai. En outre, elle dispose de deux vérins : l'un étant dédié au déplacement vertical, l'autre au déplacement angulaire. Ces deux vérins peuvent être commandés simultanément et/ou indépendamment. La cellule de force utilisée est une cellule biaxiale admettant une force de $\pm 25\text{kN}$ dans la direction axiale et un couple de $\pm 200\text{N.m}$ en torsion.

1.3.2 Le système de mors

Deux mors sont présents pour lier l'éprouvette multiaxiale au montage par l'intermédiaire d'obstacles (fig. 1.4) :

- Les plateaux de traction permettent de maintenir les têtes des éprouvettes dans les mors lors d'un chargement en traction (**en bleu**).
- Les vis de compression viennent en contact avec les deux extrémités de l'éprouvette et permettent la transmission du déplacement du vérin lors d'une phase de compression (**en gris**).
- Les empreintes hexagonales permettent de bloquer les têtes de l'éprouvette dans les mors et, ainsi, transmettre le mouvement angulaire du vérin (**en jaune**).

En outre, la présence des lames flexibles permet d'ajuster les obstacles à chaque éprouvette dont la taille des têtes est sujette à dispersion, due au procédé d'injection. Le choix de



FIGURE 1.3 – Vue d'ensemble du dispositif.

lier l'éprouvette par obstacle se présente comme une alternative aux systèmes de serrage classiques mais présente les avantages de limiter l'apparition de contraintes mécaniques initiales et de glissements durant un essai.

Les mors sont emmanchés dans deux rallonges, afin d'accepter la présence éventuelle d'une enceinte hygrométrique via un caisson externe, et chaque mors est maintenu avec sa rallonge par une goupille. La goupille pour le mors du haut et celle pour le mors du bas sont orientées perpendiculairement pour rajouter un degré de liberté afin de ne pas sur-contraindre l'éprouvette. La présence des rallonges a rendu important le centrage dans ce dispositif. Ainsi, la rallonge du bas peut être dévissée de son support pour pouvoir être légèrement translaturée puis, une fois le centrage effectué, être fixée à nouveau.

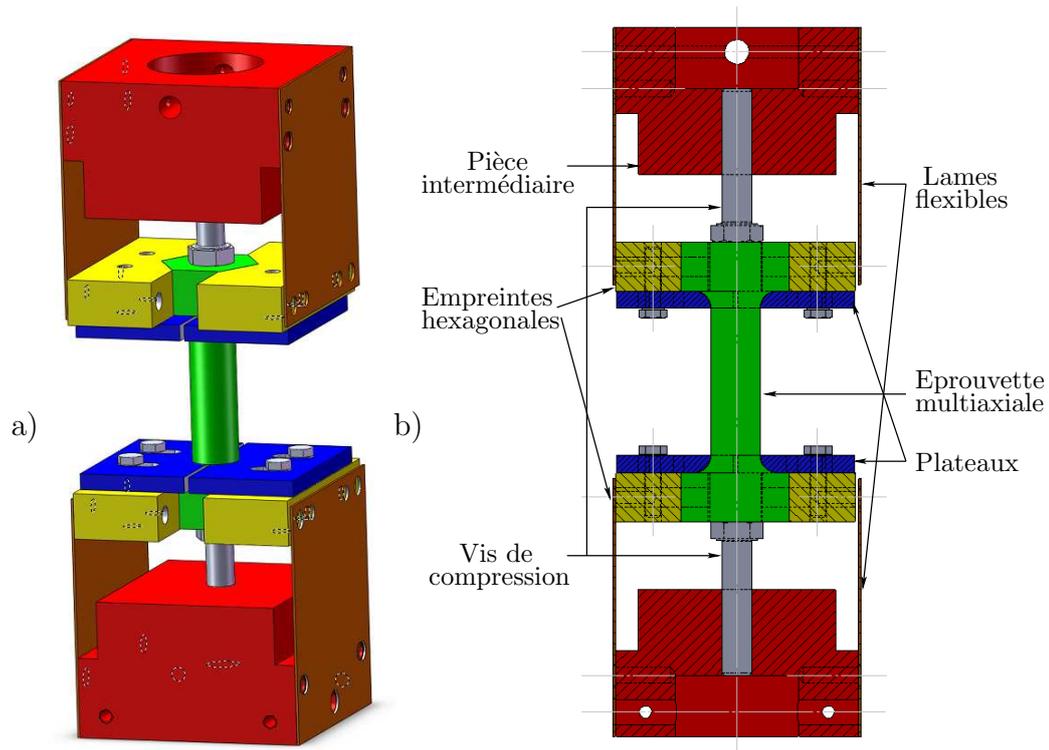


FIGURE 1.4 – Description des pièces constituant les mors du dispositif expérimental. a) Vue en 3D de la CAO du système de mors. b) Vue en coupe de la CAO.

1.3.3 L'enceinte hygrométrique

L'enceinte hygrométrique SECASI est visible avec le caisson externe monté sur le dispositif à la fig. 1.5. Ce montage donne la possibilité de réguler la température et le pourcentage d'humidité au cours d'un essai. Il est visible sur cette figure que les rallonges, supportant les mors, passent au travers d'orifices présents sur le caisson. Durant ces travaux, seule l'influence de la température sur le comportement du P(3HB-co-4HB) (Mirel F3002) a été étudiée (section 3.5). La gamme de température à laquelle la machine peut fonctionner varie entre -70°C et 180°C .

1.3.4 L'extensomètre

En pilotant le vérin en déplacement, les essais préliminaires ont montré que de forts jeux existaient au niveau des mors et, qu'ainsi, la vitesse de déformation n'était pas constante. Pour résoudre ce problème, le pilotage des vérins en vitesse et en déplacement, ainsi que l'acquisition des mesures ont été réalisés grâce à un extensomètre de marque Epsilon Technology Corp (model 3550, fig. 1.6), permettant une mesure locale et le contrôle en vitesse de la déformation nominale axiale ϵ et du cisaillement γ . Ce dernier paramètre est directement calculé par l'extensomètre.

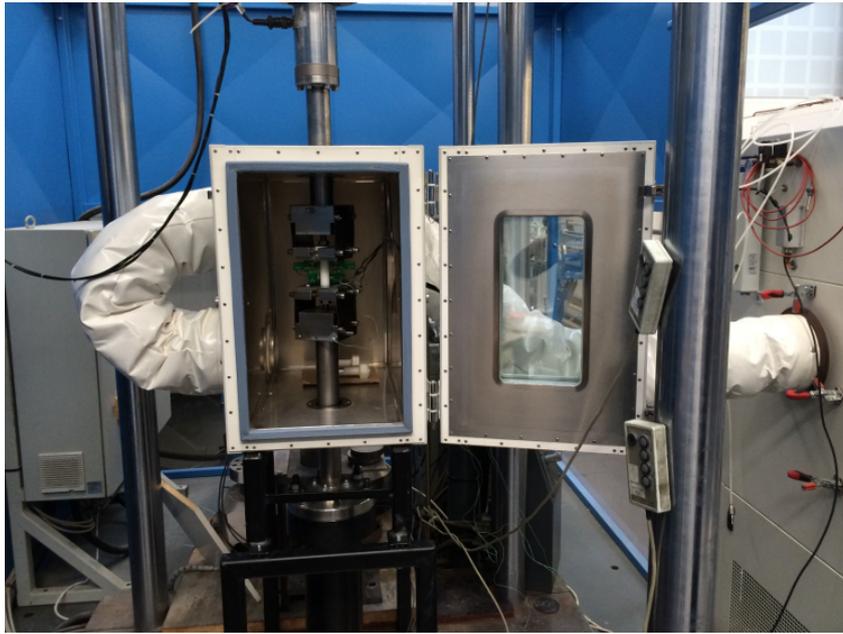


FIGURE 1.5 – Caisson externe relié à l'enceinte hygrométrique SECASI (SLH 100/70 VRT) (cf. fig. 1.14) permettant la régulation de la température et de l'humidité lors d'un essai.

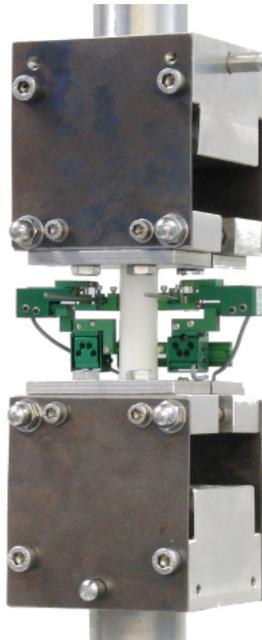


FIGURE 1.6 – Extensomètre de marque Epsilon Technology Corp (model 3550) monté sur une éprouvette multiaxiale.

Les spécifications de l'extensomètre limitent néanmoins les déformations aux alentours de $\pm 3\%$. En outre, une fois l'éprouvette mise en place, l'espacement entre les mors est tel que pour un essai de compression, si la déformation dépasse -2.15% , les mors viennent en contact avec l'extensomètre. Ce contact peut s'avérer extrêmement dangereux étant

donné que l'extensomètre pilote les essais en vitesse de déformation. Afin de ne pas risquer d'endommager le matériel durant les essais, la déformation restera comprise entre 2.14% et 3.2%.

Ces données constituent une limite importante du dispositif, afin d'étudier le comportement des deux matériaux polymères de cette étude. La base de donnée expérimentale étant constituée d'essais effectués à des niveaux de déformation inférieurs ou égaux à 3%, l'établissement du modèle de comportement dans ce travail ne sera donc valable que pour d'assez faibles déformations (d'un ordre de grandeur globalement inférieur à 6%, les grandeurs seront précisées par la suite) et posera des difficultés pour obtenir de bonnes prédictions à des niveaux de déformations supérieures. Cette limitation, due au type d'extensomètre retenu ici, est cohérente avec les matériaux étudiés dont l'endommagement commence pour de faibles déformations, de l'ordre de 5% pour le PP par exemple [Parenteau (2009)]. L'objectif principal étant à terme le dimensionnement de structures en service, la gamme d'étude a été volontairement centrée sur les déformations induisant peu d'endommagement.

1.3.5 Dispositif de corrélation d'images

Afin d'observer l'homogénéité du champ de déformation en surface de l'éprouvette multiaxiale, un dispositif de corrélation d'images de la marque GOM (ARAMIS 3D Deformation Analysis System) a été utilisé (fig. 1.7).

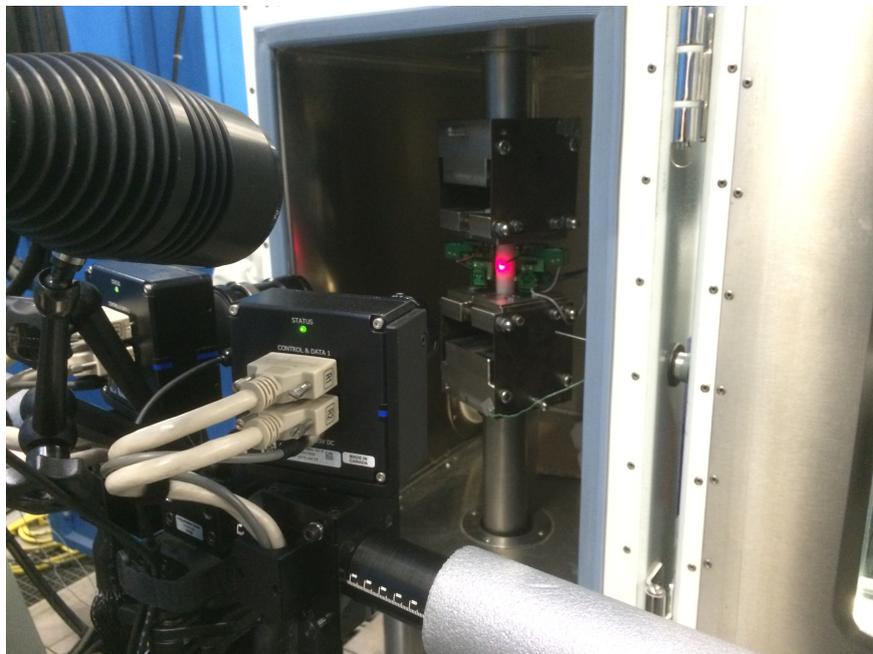


FIGURE 1.7 – Caméras du système ARAMIS pointant sur une éprouvette préparée avec un mouchetis.

Il est composé de deux caméras de 4 mégapixels à capteur CCD (images en noir et blanc

de 2050×2448 pixels prises à une fréquence de 60Hz maximum), enregistrant le mouvement d'un "mouchetis" présent sur la surface de l'éprouvette multiaxiale. Le "mouchetis" en surface de l'éprouvette est créé à l'aide d'une peinture noire de type aérosol.

Fourni avec les caméras, un logiciel de post-traitement utilise les données capturées pour obtenir le champ de déformation à la surface de l'éprouvette, sur une zone prédéfinie par l'utilisateur. Dans notre cas, la zone choisie est approximativement équivalente à la zone où l'extensomètre vient effectuer sa mesure (24×8 mm). La technique de corrélation d'images calcule la déformation au moyen de fenêtres obtenues par la discrétisation de la zone prédéfinie. La définition utilisée dans ce travail comporte des fenêtres de corrélation de 16×16 pixels avec un pas de 9 pixels ; ce qui correspond à une zone de chevauchement de 7 pixels (fig. 1.8). L'échelle obtenue est de 22 à 26 pixels/mm.

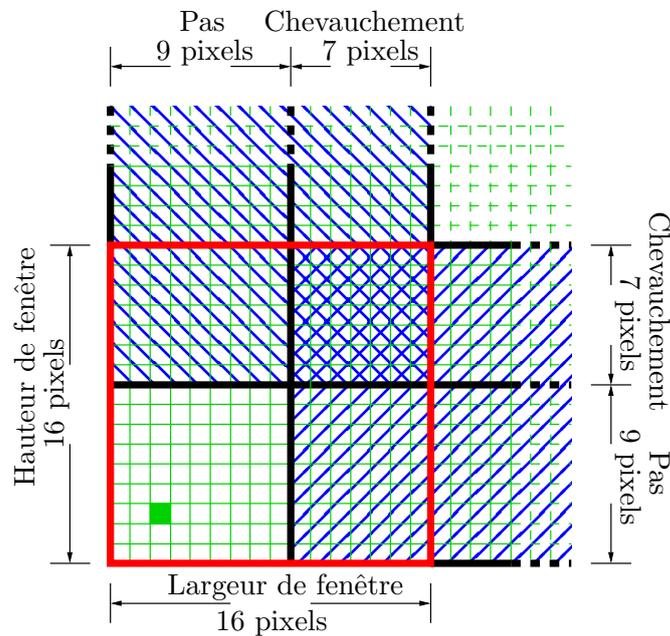


FIGURE 1.8 – Taille des fenêtres de corrélation pour le calcul de la déformation. En vert est représenté un pixel.

Le dispositif de corrélation d'images permet également de comparer sa mesure de déformation de l'éprouvette avec celle de l'extensomètre. Ainsi, les figures 1.9, 1.10 et 1.11 comparent ces deux méthodes de mesure en montrant l'évolution de la déformation au cours du temps pour, respectivement :

- un essai de **traction**, composé de 3 cycles de charge/décharge entre 1.6% et 3.2% de déformation nominale e . La déformation nominale $e = \frac{\Delta L}{L_0}$ est représentée en fonction du temps, où L_0 désigne la longueur initiale de l'extensomètre et ΔL la variation de cette longueur.
- un essai de **compression**, composé de 3 cycles de charge/décharge entre -1.1% et -2.14% de déformation nominale e . La déformation nominale e est représentée en fonction du temps.
- un essai de **torsion** entre -5.2% et +5.2% de déformation de cisaillement γ . La déformation de cisaillement γ est représentée en fonction du temps.

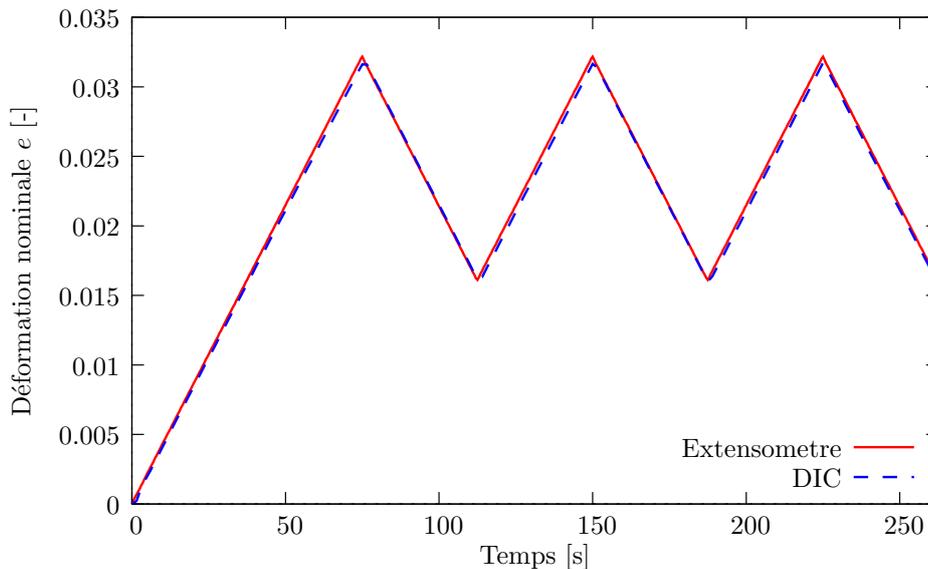


FIGURE 1.9 – Mesure de la déformation nominale e en fonction du temps pour un essai de **traction** avec cycles de charge/décharge. Comparaison entre l'extensomètre et le dispositif de corrélation d'images (DIC).

Ces figures montrent que les deux méthodes de mesures donnent des résultats très proches. La conclusion que nous pouvons en tirer est que l'extensomètre ne glisse pas au cours d'un essai. Aussi, l'évolution de la déformation au cours du temps est linéaire, ce qui prouve que le pilotage en vitesse de déformation s'effectue correctement. Il est toutefois notable que les extrema des courbes sont moins bien représentés pour la technique de

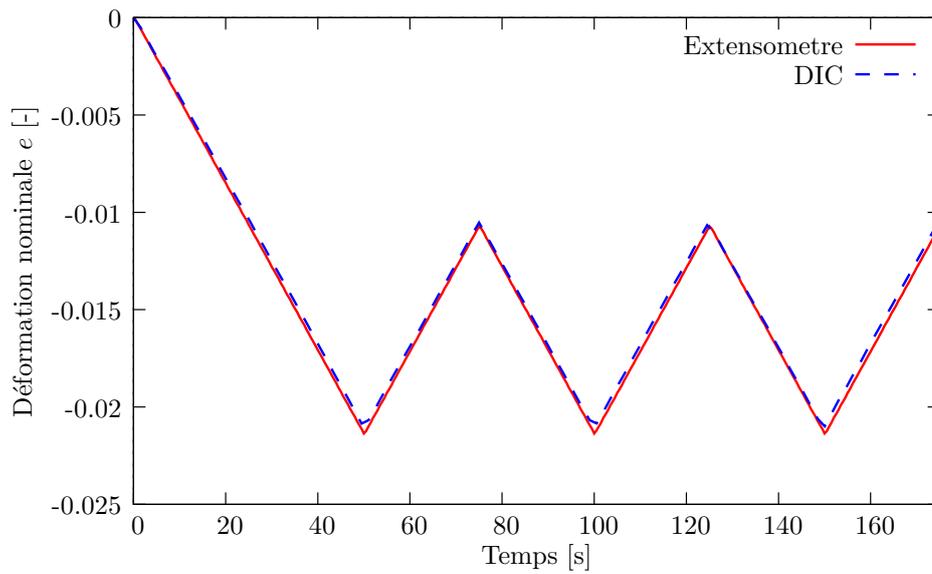


FIGURE 1.10 – Mesure de la déformation nominale e en fonction du temps pour un essai de **compression** avec cycles de charge/décharge. Comparaison entre l'extensomètre et le dispositif de corrélation d'images (DIC).

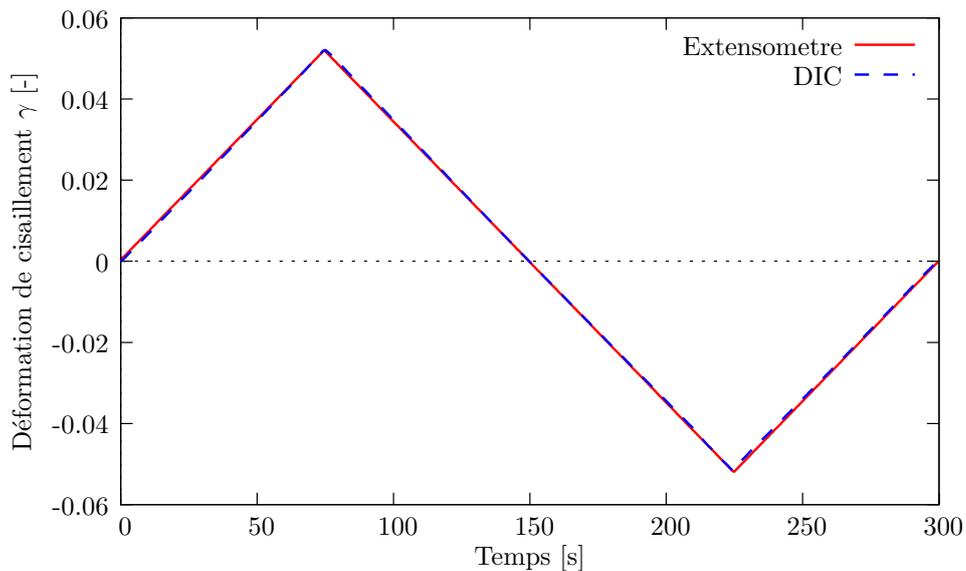


FIGURE 1.11 – Mesure de la déformation de cisaillement γ en fonction du temps pour un essai de **torsion**. Comparaison entre l'extensomètre et le dispositif de corrélation d'images (DIC).

corrélation d'images que pour l'extensomètre. Ceci s'explique par la fréquence d'acquisition qui était trois fois supérieure pour l'extensomètre que pour le dispositif de corrélation d'images.

1.4 Comportement de l'éprouvette multiaxiale et évolution de son design

1.4.1 Comparaison avec une éprouvette de traction de type "haltère"

Les premiers tests effectués sur les éprouvettes multiaxiales ont été des essais de traction à température ambiante sur le polypropylène PPC 7712. Ces premiers essais ont fait l'objet d'une comparaison avec des essais de traction sur des éprouvettes classiques de type "haltère" (fig. 1.12). Les essais sur les éprouvettes "haltères" ont, quant à eux, été ef-

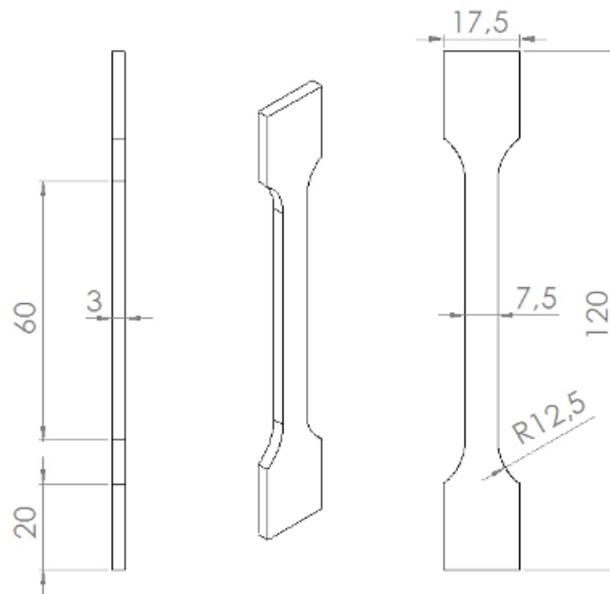


FIGURE 1.12 – Éprouvette de traction de type "haltère" (dimensions en mm).

fectués sur une machine de traction INSTRON 5566A et dans une pièce différente, réglée à 21.5°C. L'acquisition de la déformation s'est faite à l'aide d'un extensomètre (Dynamic Extensometer 2620-604, INSTRON) muni de deux couteaux et fixé sur l'éprouvette.

Les courbes contraintes/déformations de ces essais de traction montraient une différence de comportement en contrainte entre les deux types de géométrie d'éprouvette. Des tentatives d'explications et des investigations ont été entreprises pour trouver d'où pouvait provenir cette différence.

Premièrement, les deux types d'éprouvette étant obtenues par injection et refroidies de la même manière, par un moule maintenu à 26°C, la cinétique de refroidissement est donc radicalement différente pour chacune des géométries, étant donné que les épaisseurs mises en jeu sont différentes. Il a ainsi paru logique que le matériau puisse être microstructuralement différent au sein de chaque géométrie. Pour tenter de supprimer cette

éventualité, les éprouvettes ont subi un traitement thermique afin de contrôler au mieux l'homogénéité de la cristallisation de la matière. Ce traitement consiste en un recuit des éprouvettes dans une enceinte hygrométrique (SECASI Technologies SLH 100/70 VRT, fig. 1.14) à 120°C pendant 2h et suivi par un refroidissement contrôlé pour atteindre 20°C. Le contrôle du refroidissement se fait par une diminution de 10°C toutes les 2h dans l'enceinte (fig. 1.13). Les paliers de température ont été introduits dans le but de contrôler

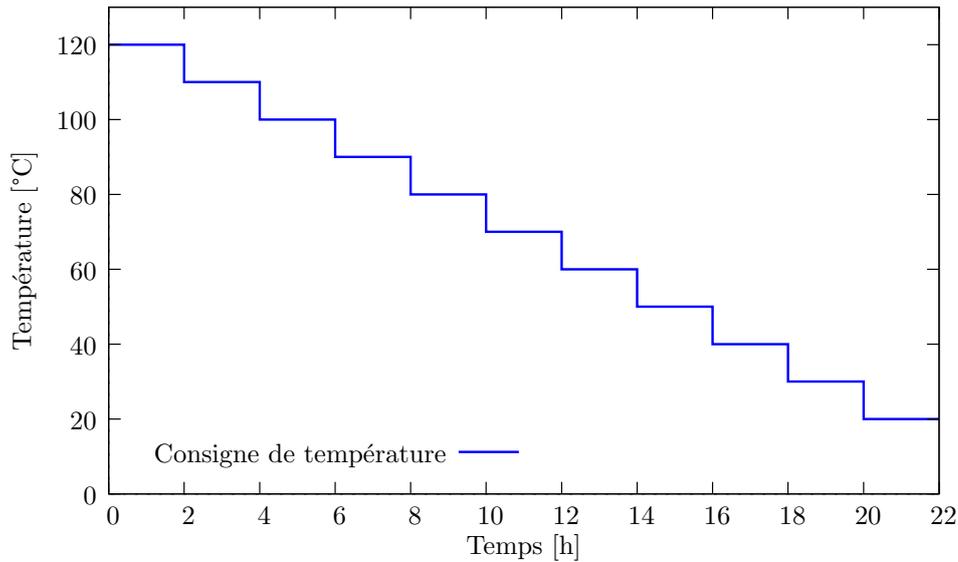


FIGURE 1.13 – Consigne de température pour le recuit des éprouvettes.

la cinétique de refroidissement et que celle-ci soit la plus proche possible entre les deux types de géométries. La température de cristallisation du PPC 7712 ayant été déterminée à 121.2°C [Zrida (2009)] et celle du Mirel F3002 à 116.2°C [Corre et al. (2012)], la température pour le départ du cycle de recuit a été imposée à 120°C. Nous n'avons pas souhaité aller au-delà de cette température pour ne pas risquer d'endommager les éprouvettes.

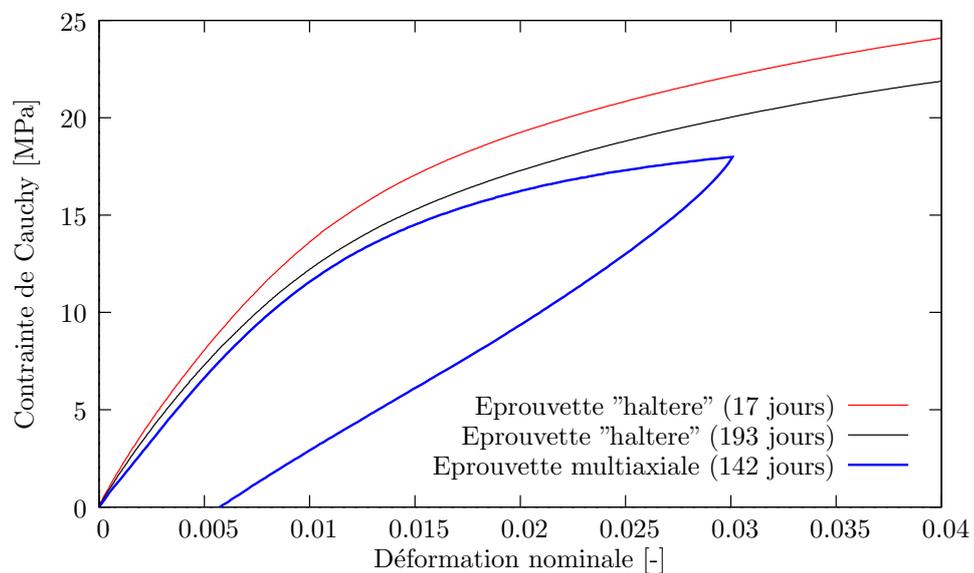
La fig. 1.15 compare un essai de traction réalisé sur les deux types d'éprouvettes. Sont représentées, en abscisse, la déformation nominale e et, en ordonnée, la contrainte de Cauchy, égale au rapport de la force sur la section courante de l'éprouvette. Ces notations sont introduites dans le chapitre 3 présentant les résultats expérimentaux, à ceci près que la section des éprouvettes haltères est ici différente.

La vitesse de déformation étant influente sur la réponse d'un matériau polymère à une sollicitation [Khan and Farrokh (2006); Zrida et al. (2010)], ces essais ont été effectués à une vitesse de déformation constante de $4.10^{-4} s^{-1}$ sur la plage de déformation allant de 0 à 3% (voir Annexe A). Cette vitesse arbitraire provient historiquement d'une vitesse de traverse de 1mm par minute sur l'INSTRON 5566A et conduit à des vitesses de déformations quasi-statiques.

Cette figure présente deux essais sur des éprouvettes de traction "haltère", avec un



FIGURE 1.14 – Enceinte hygrométrique SECASI Technologies, SLH 100/70 VRT.

FIGURE 1.15 – Comparaison, pour un essai de **traction**, entre deux géométries d'éprouvette : une éprouvette de traction "haltère", représentée par deux essais, et une éprouvette multiaxiale. Le nombre de jours désigne le temps entre le recuit de l'éprouvette et l'essai.

temps entre le recuit et l'essai de 17 jours pour l'une et de 193 jours pour l'autre, et un essai sur une éprouvette multiaxiale avec un temps de 142 jours entre ces deux moments. Il faut noter que les éprouvettes "haltères" font parties du même lot d'injection, qu'elles ont été recuites le même jour, stockées de la même manière et que les essais ont été effectués dans une pièce où la température est régulée à 21.5°C. Après avoir écarté l'hypothèse d'une mauvaise reproductibilité des essais (voir Annexe A), cette figure montre donc que la durée entre le recuit et l'essai mécanique est non négligeable. En effet, à 3% de déformation, la contrainte pour l'essai à 17 jours est supérieure de 10.55% à la contrainte pour l'essai effectué à 193 jours après l'injection. Il est également notable que le comportement du matériau pour l'essai sur l'éprouvette multiaxiale est plus proche de l'essai effectué 193 jours après l'injection que de celui effectué 17 jours après l'injection, avec une différence de contrainte à 3% de déformation de 11.1% et 22.8% respectivement.

Il subsiste donc une différence de comportement que seule la température d'essai ne pourrait expliquer. Effectivement, bien que les essais sur les deux types de géométrie ne se déroulent pas dans la même pièce, la température mesurée pour l'essai sur l'éprouvette multiaxiale était de 19.5°C. Une différence de température de seulement 2°C ne peut expliquer une différence de plus de 10% sur la réponse du matériau en contrainte. N'ayant pas, dans les mêmes conditions, un essai sur une éprouvette multiaxiale avec un temps réduit entre le recuit et l'essai, l'influence de ce temps sur le comportement du matériau n'a pas pu être observée pour cette géométrie d'éprouvette.

1.4.2 Vérification de l'homogénéité de l'éprouvette

L'observation de l'influence du temps entre le recuit des éprouvettes et les essais s'étant faite tardivement, la recherche d'autres explications a été envisagée pour comprendre les différences de comportement entre les essais en traction sur les éprouvettes "haltères" et les éprouvettes multiaxiales.

Ainsi, le dispositif de corrélation d'image, décrit à la section 1.3.5, a permis d'observer l'homogénéité du champ de déformation en surface de l'éprouvette multiaxiale, lors d'un essai de traction (fig. 1.16). Ce champ montre une déformation globalement uniforme dans la zone de l'extensomètre. L'homogénéité de la déformation n'est donc pas en cause dans la différence de comportement observée entre les deux types de géométrie.

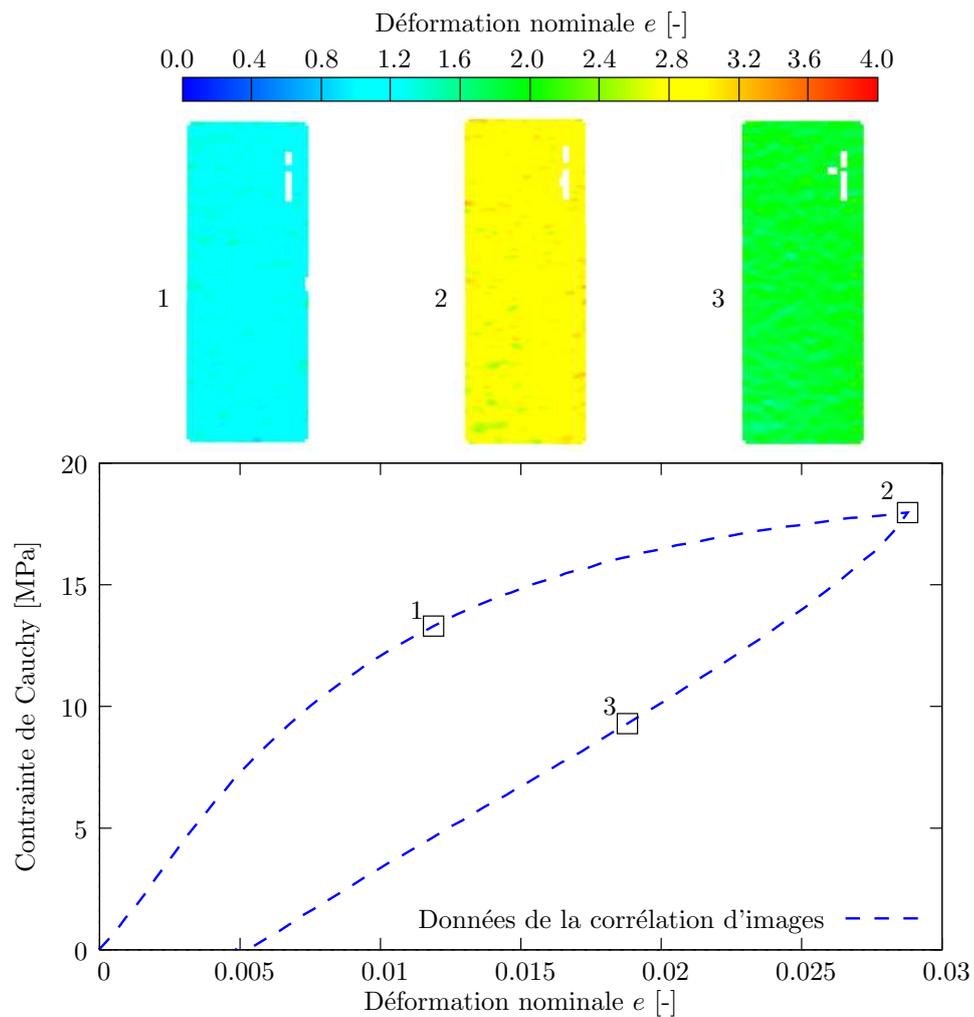


FIGURE 1.16 – Données sur le champ de déformation et la déformation nominale, calculés par le dispositif de corrélation d'image, pour un essai de **traction** sur une éprouvette multiaxiale.

1.4.3 Le perçage des éprouvettes

Il est apparu que le design de l'éprouvette multiaxiale de forme cylindrique pleine posait quelques problèmes. En effet, après avoir effectué des coupes de la section circulaire des éprouvettes, quelques éprouvettes présentaient visuellement un centre différent de la périphérie avec parfois de petites cavités dans le centre. Ces observations ont eu pour conséquences des essais souvent non reproductibles ou une rupture prématurée de l'éprouvette en traction (fig. 1.17). Elles prouvent également que l'éprouvette telle qu'elle

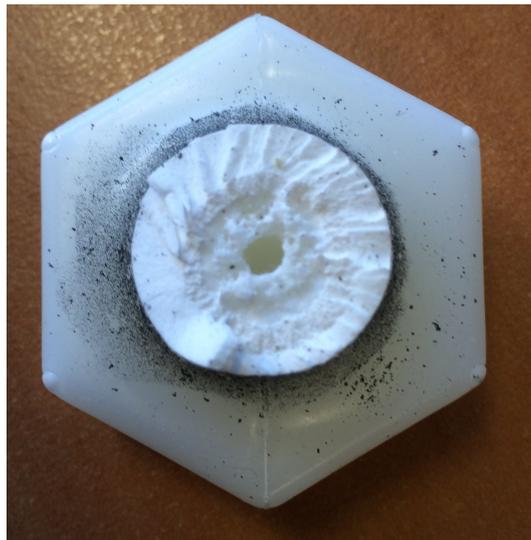


FIGURE 1.17 – Faciès d'une éprouvette présentant une rupture prématurée à un essai de traction.

a été élaborée est inhomogène dans l'épaisseur.

De plus, un premier traitement des résultats d'essais a été réalisé en effectuant l'hypothèse d'une évolution linéaire de la contrainte de cisaillement suivant le rayon du cylindre, du type $\tau = ar$ où r est le rayon de l'éprouvette et a représente le rapport entre le moment de torsion et le moment quadratique. Ainsi, la contrainte de cisaillement maximum, comparée en contrainte équivalente avec les essais de traction, présentait dans ce cas de post-traitement une différence supérieure d'environ 25% à la contrainte de traction. Un second type de traitement plus précis sera abordé par la suite (cf chapitre 5).

Toutes ces observations ont conduit à envisager des éprouvettes en forme de tube comme réponse à ces problèmes. En effet, enlever de la matière au milieu de l'éprouvette permet d'obtenir un matériau globalement plus homogène dans l'épaisseur et permet de réduire l'influence de l'hypothèse faite sur l'évolution linéaire de la contrainte de cisaillement dans l'épaisseur.

Ainsi, les éprouvettes ont été percées dans leur longueur d'un diamètre de $\text{Ø}9\text{mm}$, puis alésées d'un diamètre de $\text{Ø}10\text{mm}$, afin de supposer que la microstructure du matériau reste identique dans les 5mm d'épaisseur du cylindre et d'observer l'influence de cette nouvelle

géométrie sur l'hypothèse d'une distribution linéaire de la contrainte de cisaillement le long du rayon. Cet usinage est effectué par une fraiseuse numérique *Mini Mill* de *HAAS* où l'éprouvette à percer est maintenue dans un mandrin, lui-même bridé sur le bâti de la fraiseuse (fig. 1.18). La vitesse de rotation de la broche lors de l'alésage n'excède pas

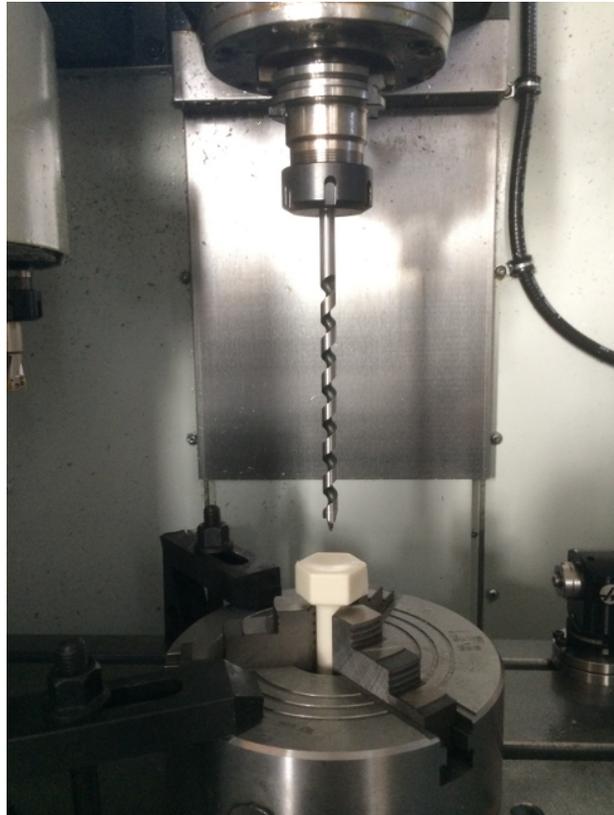


FIGURE 1.18 – Dispositif de perçage des éprouvettes.

250 tours par minute, afin d'éviter un échauffement trop important de l'éprouvette. Le temps moyen pour obtenir une éprouvette percée et alésée est de 8 minutes. Le résultat de ce perçage peut-être observé à la fig. 1.19. La présence du perçage permet d'écartier des éprouvettes qui pourraient s'avérer défectueuses. Certaines éprouvettes possèdent de petites cavités dans les têtes hexagonales dues à la présence de bulles d'air lors de l'injection. La déformation étant mesurée et pilotée sur le cylindre de l'éprouvette, la présence de ces cavités n'influe pas sur le comportement du matériau lors des essais.

La fig. 1.20 présente le comportement mécanique de l'éprouvette multiaxiale percée pour un essai de traction. Cette courbe vient se superposer à celles déjà étudiées à la fig. 1.15. L'essai sur l'éprouvette multiaxiale percée a été effectué 150 jours après le recuit de celle-ci et, pour cet essai, la température était contrôlée à 25°C. Lorsque le temps entre le recuit et la réalisation de l'essai est semblable, il est notable que le comportement du matériau pour l'éprouvette percée est proche de celui observé pour une éprouvette "haltère".



FIGURE 1.19 – Epreuve de Mirel F3002 après perçage.

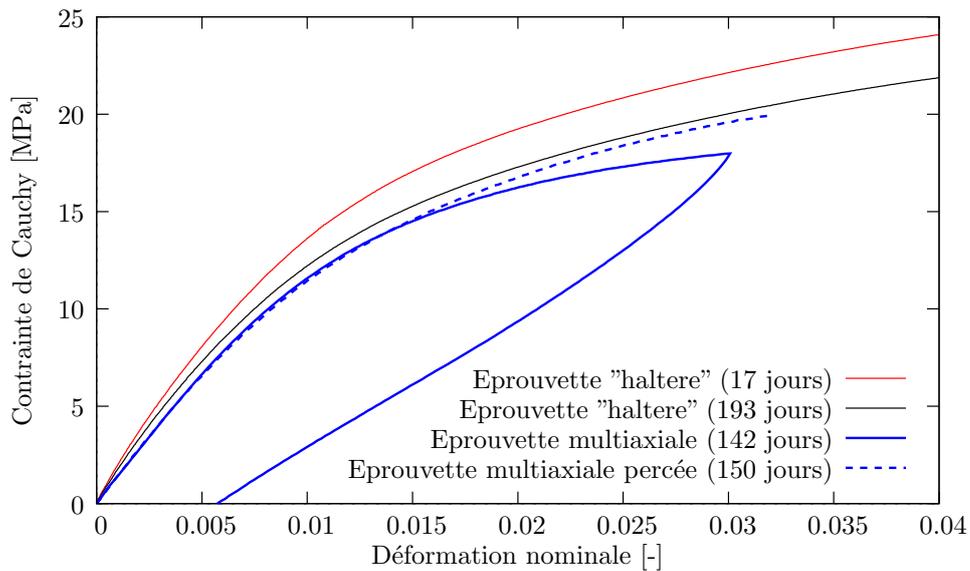


FIGURE 1.20 – Comparaison pour un essai de traction entre trois géométries d'éprouvette : une éprouvette de traction "haltère", une éprouvette multiaxiale non percée et une éprouvette multiaxiale percée. Le nombre de jours désigne le temps entre le recuit de l'éprouvette et l'essai.

Certains paramètres, comme la température, n'étant pas fixés, il existe un degré d'incertitude qui ne nous permet pas de savoir définitivement si le matériau se comporte de la même manière en traction pour l'éprouvette "haltère" et l'éprouvette multiaxiale percée. Néanmoins, les résultats obtenus permettent d'observer que ce comportement est

proche pour ces deux types de géométrie. Le choix est donc fait d'étudier le polypropylène PPC 7712 et le PHA (Mirel F3002) au travers de l'éprouvette multiaxiale percée. Dans la suite de ce document, l'éprouvette multiaxiale percée sera simplement désignée par la dénomination "éprouvette multiaxiale".

1.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les éléments d'un dispositif expérimental original permettant des essais de traction, de compression, de torsion et des essais complexes utilisant ces trois types de sollicitations. La possibilité d'effectuer des essais avec des trajets de déformations complexes sur une géométrie d'éprouvette identique est primordiale, afin d'établir une loi de comportement valable pour tous les chemins de sollicitations de l'espace des déformations. Ces lois de comportement sont indispensables pour effectuer des simulations sur des structures où les déformations mises en jeu sont complexes. Pour cela, des mors originaux ont été conçus pour lier une éprouvette par obstacle afin de limiter les contraintes initiales et les phénomènes de glissements apparaissant lors des essais.

L'extensomètre permettant le pilotage des essais en vitesse de déformation a également été présenté. Placé sur l'éprouvette, son utilisation limite la plage de déformation appliquée. Cette limite du moyen de mesure réduit la plage de validité pour l'identification du modèle de comportement, mais reste dans un domaine de sollicitations tout à fait suffisant pour les calculs sur des structures en service, dans le cas des matériaux abordés dans cette étude (le Mirel F3002 et le PPC 7712).

Une éprouvette unique, acceptant toutes les sollicitations du dispositif, a donc été élaborée. Le design de cette éprouvette a évolué pour arriver à un comportement en traction du matériau le plus proche possible des essais habituellement réalisés sur les éprouvettes de traction de type "haltère". Toutes les réflexions à l'origine de cette élaboration ont permis une maîtrise rigoureuse des paramètres pour les essais multiaxiaux qui seront décrits au chapitre 3. Enfin, le dispositif pouvant accueillir un caisson pour réguler la température, les essais présentés au chapitre 3 seront également effectués à température contrôlée sur le PPC 7712 et le Mirel F3002, un polymère biodégradable appartenant à la famille des PolyHydroxyAlcanoates (PHAs).

2

Les Polyhydroxyalcanoates

2.1 Introduction

Ce chapitre introduit une famille de polyester biodégradable, les Polyhydroxyalcanoates (PHAs), dont un représentant sera caractérisé thermo-mécaniquement par le dispositif expérimental multiaxial décrit au chapitre 1.

Confronté à l'épuisement des ressources en énergie fossile, le remplacement des matériaux plastiques "conventionnels" issus de l'industrie du pétrole, par des matériaux dits "bio", est de plus en plus au cœur des travaux des "polyméristes" [Vert et al. (1994); Ma et al. (2005); Rudnik (2008a); Deroiné et al. (2014a)]. Depuis quelques années, les biopolymères s'utilisent de plus en plus dans le domaine de l'emballage alimentaire comme pour les emballages de salades fraîches, les bouteilles d'eau, les gobelets et les sacs en plastique. À l'heure actuelle, l'acide PolyLActique (PLA) constitue la majorité de ces emballages "écologiques" [Peelman et al. (2013)] et est, de facto, le bioplastique le plus répandu.

Parmi les alternatives au PLA, les PHAs ont gagné en notoriété. Ils forment une famille de matériaux biosourcés, terme qui qualifie un matériau dont l'origine est biologique ou issue de cultures biologiques. Ils sont également biodégradables et compostables, car leur dégradation ne dégage aucune substance toxique. Ces caractéristiques sont également valables pour le PLA mais les PHAs présentent d'autres avantages. La production de PLA exploite essentiellement des hectares de plantations agricoles, conférant à ce matériau une mauvaise réputation aux yeux du grand public. Les PHAs ont l'avantage de pouvoir être obtenus directement à partir de cultures de micro-organismes se nourrissant de matières premières renouvelables ou de déchets organiques. Ces propriétés font des PHAs des matériaux qui suscitent désormais l'intérêt de nombreux scientifiques et industriels.

À titre d'exemple, le matériau PHA étudié dans ce document, a pour objectif d'être utilisé comme emballage alimentaire. Ce nouveau matériau polymère constitue un enjeu important pour le secteur de l'emballage. En effet, l'industrie de l'emballage constitue la principale destination des matières plastiques et l'emballage alimentaire est le secteur le plus demandeur de cette industrie. Le remplacement des plastiques, actuellement issus de

la pétrochimie par des bioplastiques, est donc fortement envisagé [Byun and Kim (2014)]. Les PHAs ont la capacité d'être injectés, extrudés ou thermoformés pour obtenir des contenants pouvant être en contact avec des denrées alimentaires [Bucci et al. (2005)]. Ils constituent donc une alternative crédible aux PolyPropylènes (PP) et PolyÉthylènes (PE) conventionnellement utilisés.

Les travaux de recherches pour améliorer les propriétés mécaniques des PHAs vont dans ce sens. Afin d'obtenir des caractéristiques proches de ces PP et PE, ils peuvent être mélangés avec d'autres polymères naturels, tels l'amidon ou d'autres grades de PHAs, en fonction des propriétés recherchées [El-Hadi et al. (2002); Innocentini-Mei et al. (2003); Martelli et al. (2012)]. Les avancées sur les PHAs deviennent conséquentes et leurs applications diverses avec, par exemple, des utilisations dans la médecine. N'étant pas nocif pour le corps humain, ils sont qualifiés comme étant des matériaux biocompatibles.

Une autre aptitude importante des PHAs est leur biodégradabilité. Pouvant intervenir dans des environnements variés, elle nécessite, dans la plupart des cas, un environnement possédant un niveau d'activité microbien suffisant. Pour l'industrie médicale, certains PHAs nécessitent seulement un milieu hydrolytique pour pouvoir se dégrader. Le fait que les PHAs ne se dégradent que sous certaines conditions spécifiques, leur confère des usages variés et constitue un atout primordial pour le remplacement des plastiques pétrochimiques.

L'objectif de ce chapitre est de présenter succinctement les PHAs en expliquant leurs origines et leurs propriétés chimiques, leurs domaines d'applications (en se focalisant sur le domaine de l'emballage alimentaire), leurs productions industrielles et leurs processus de dégradation. Cette présentation n'étant pas exhaustive, elle a pour but d'introduire les informations nécessaires pour comprendre l'origine de l'un des deux matériaux étudiés lors de ces travaux : un PHA destiné à l'industrie de l'emballage alimentaire.

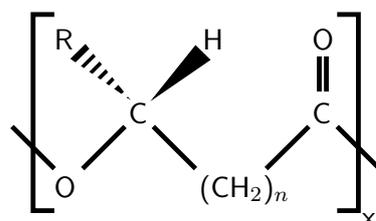
2.2 Définition des propriétés chimiques des PHAs

Le premier PHA, issu d'un processus microbien, a été découvert au sein de la bactérie *Bacillus subtilis*, par Lemoigne, au début du siècle dernier [Lemoigne (1923)]. Le polymère qu'il a synthétisé fut un Poly-(*R*)-3-HydroxyButyrate et il fait partie intégrante de la famille des PHAs. Il est couramment désigné sous l'acronyme P(3HB) ou, encore plus fréquemment, sous l'acronyme PHB. Dès 1923, il obtient la production de P(3HB) par macération aqueuse de bactéries, issues de la famille *Bacillus subtilis*, et émet l'hypothèse que ce polymère provient d'une matière utilisée comme réserve d'énergie et accumulée dans les cellules de la bactérie [Lemoigne (1924)].

S'en suivront une série d'analyses [Lemoigne (1925, 1927)] aboutissant à reconnaître dans le P(3HB) un produit cristallisable insoluble. L'hypothèse du P(3HB), comme réserve intracellulaire d'énergie pour les bactéries, sera confirmée à partir de la fin des années 50

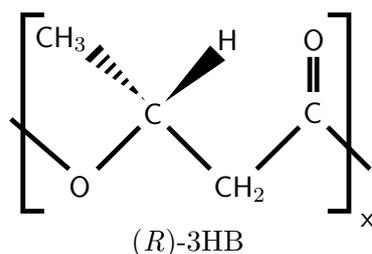
[Williamson and Wilkinson (1958); Doudoroff and Stanier (1959); Rehm (2003)] et son mécanisme de fonctionnement sera comparé à d'autres polymères (glycogène et polyphosphate) également utilisés comme réserve énergétique par des micro-organismes [Dawes and Senior (1973)]. Le P(3HB) s'avère finalement être le plus courant des polyesters biologiques produit par de nombreuses bactéries et archées¹ [Anderson and Dawes (1990)].

La grande majorité des PHAs possèdent la structure chimique générale suivante :



où $n = 1$, pour tous les PHAs utilisés commercialement, et R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne d'hydrocarbure pouvant atteindre jusqu'à 15 atomes de carbone [Rudnik (2008b)].

Le P(3HB) est un homopolymère dont la représentation de Cram du motif de répétition s'écrit, pour $R = \text{CH}_3$ (methyl) et $n = 1$:

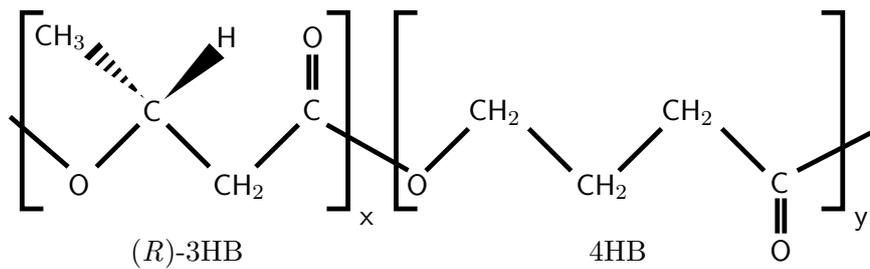


La famille des PHAs peut être divisée en trois catégories suivant la longueur de la chaîne de carbone de leur motif de répétition : les courtes (notés *sc*lPHAs) de 3 à 5 atomes de carbones, les médiums (notés *mc*lPHAs) de 6 à 15 atomes de carbones et les longues (notés *lc*lPHAs) supérieures à 15 atomes [Simon-Colin et al. (2009)]. La longueur de la chaîne de carbone dépend notamment de la longueur de la chaîne secondaire d'hydrocarbure R.

Le P(3HB) fait partie des *sc*lPHAs qui ont la particularité d'être fragile en comparaison des matériaux issus de la pétrochimie. Les *mc*lPHAs présentent une élasticité supérieure et des propriétés proches des PP et PE, tout en restant plus fragile que ces derniers [Laycock et al. (2013)]. La présence d'un second monomère dans un P(3HB), formant ainsi un copolymère, permet aussi d'en améliorer les propriétés mécaniques [Sudesh et al. (2000)].

Ainsi, le grade de PHA utilisé dans cette étude, appelé Mirel F3002 [Corre et al. (2012)], est un copolymère P(3HB-*co*-4HB) (aussi appelé P3HB4HB), fournit par la société américaine Metabolix, de motif :

1. À l'instar des bactéries, les archées sont des êtres vivants unicellulaires ne possédant pas de noyaux.



où le premier monomère (3HB) possède un méthyl comme chaîne secondaire d'hydrocarbure ($R=CH_3$) et un seul groupe méthylène ($n=1$). Quant au second monomère (4HB), il est constitué d'un atome d'hydrogène comme ramification ($R=H$) et de deux groupes méthylène ($n=2$). Dans la suite de ce document, le comportement mécanique de ce grade de PHA est étudié et comparé avec un polypropylène (PPC7712), pouvant être utilisé dans le même domaine d'application. Nous verrons que ces derniers possèdent un comportement similaire pour de faibles déformations et mettrons en exergue l'intérêt des copolymères de PHAs, à savoir un comportement se rapprochant des polymères pétrochimiques.

2.3 Leurs domaines d'applications

Les domaines d'applications des PHAs sont nombreux : l'emballage et en particulier, l'emballage alimentaire [Chen et al. (2011)]; l'industrie médicale [Philip et al. (2007)] avec une utilisation pour les sutures, les broches orthopédiques, les stents, les capsules ou la réparation tissulaire; l'industrie de l'impression de par la capacité des PHAs à être facilement colorés [Chen and Wu (2005)]; l'industrie textile (les PHAs pouvant être utilisés pour la fabrication de fibres) [Tanaka et al. (2007)] et enfin les biocarburants [Zhang et al. (2009)]. Pour cette dernière catégorie, les PHAs sont estérifiés pour former des esters méthyliques qui sont des combustibles. Contrairement à la production de bioéthanol classique, cette application dans le domaine de l'énergie a pour avantage majeur de ne pas utiliser des terres arables, lorsque le substrat des bactéries productrices de PHAs est, par exemple, issu de coproduits ou de résidus de l'industrie agroalimentaire.

Le domaine d'application qui nous intéresse tout particulièrement est l'emballage alimentaire, car c'est le domaine auquel le Mirel F3002, P(3HB-*co*-4HB), se destine. Les PHAs montrent de meilleures propriétés barrières² que les autres biomatériaux [Miguel et al. (1997)], ce qui positionne cette famille de matériaux comme une bonne candidate au développement des emballages écologiques. [Bucci et al. (2005)] ont effectué des études pour comparer des pièces d'emballages alimentaires injectées en PP et d'autres injectées en P(3HB) (fig. 2.1). Ils ont montré que le même moyen d'injection pouvait être utilisé pour des pièces en PP et en P(3HB), les conditions d'injection doivent être toutefois adaptées

². Les propriétés barrières d'un matériau sont notamment caractérisées par sa perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau.



FIGURE 2.1 – Barquettes en P(3HB) naturel et coloré [Bucci et al. (2007)].

au matériau injecté. Pour des essais de compression dynamique et des essais de chutes, les pièces injectées en P(3HB) se sont montrées globalement plus fragiles, surtout aux basses températures, mais ont donné de meilleurs résultats aux hautes températures. Les emballages alimentaires ayant des usages pouvant aller de la congélation à une utilisation dans un micro-ondes, l'étude conclut que, bien que le comportement des pièces en P(3HB) soit plus fragile, cela n'altère en rien leur capacité à stocker des denrées alimentaires dans de telles conditions.

2.4 Leurs productions

2.4.1 La production des PHAs et ses avancées

En 1982, l'Imperial Chemical Industries (ICI, UK) fût la première entreprise à produire du PHA. Celui-ci était commercialisé sous le nom Biopol et était distribué par Monsanto, USA. Il existe aujourd'hui plus d'une vingtaine d'entreprises commercialisant du PHA à travers le monde. Basée principalement en Chine et aux États-Unis, Tianjin Green Bioscience (Chine) et Metabolix (USA) en sont les principaux acteurs avec une production respective de 10 000 et 50 000 tonnes/an en 2009 [Chen (2009)]. Toutefois, la production de cette famille de polyester reste marginale en comparaison du PP dont la capacité mondiale de production était de 68 millions de tonnes en 2011 (données fournies par la Société Chimique de France³).

Au cours du processus de production des PHAs, les bactéries, sélectionnées pour leur habilité à stocker cette matière plastique comme réserve énergétique, sont placées dans un bio-réacteur afin d'en multiplier la population d'origine. La culture est alimentée par un substrat carboné comme le glucose et le sucrose, ou alors moins courant et plus coûteux comme les acides gras [Cai et al. (2009)], afin de faire croître les réserves énergétiques des bactéries. Toutes les bactéries productrices de PHAs ne stockent pas leur énergie sous la même forme et toutes ont un substrat préférentiel pour lequel elles produisent d'avantage

3. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/pp/texpp.htm>

de PHA. Ainsi, les variétés de bactéries et le substrat doivent être choisis judicieusement afin d'obtenir le type de PHA souhaité.

Ainsi, il existe plusieurs méthodes d'alimentation qui sont encore sujettes à améliorations :

- **la méthode par "batch"** où le volume du milieu de culture est constant du début à la fin de la croissance des cellules. Le milieu et la cuve du bioréacteur sont stérilisés en début de culture, afin d'éviter une contamination de la production par des organismes parasites. Le milieu est récupéré et la cuve est à nouveau stérilisée en fin de culture. Il s'agit d'une méthode d'alimentation discontinue.
- **la méthode par "fed batch"** où le volume de milieu stérile est augmenté au fur et à mesure. Cela permet de contrôler la concentration et d'obtenir une croissance plus rapide de la production. Tout comme pour la méthode par "batch", le milieu n'est récupéré qu'en fin de culture. Cette méthode est la plus utilisée et montre d'excellents résultats au niveau de la densité des cellules obtenues [Kim et al. (1994)].
- **la méthode d'alimentation continue** où la récupération et l'ajout de milieu se font simultanément de manière à garder une concentration cellulaire constante. Ainsi, contrairement aux deux méthodes d'alimentation discontinues précédentes, le milieu retiré est en permanence remplacé par du milieu stérile. Cette méthode est la plus productive, mais elle pose des problèmes de contamination, du fait que la stérilisation de la cuve du bio-réacteur ne soit pas effectuée régulièrement.

Les recherches continuent pour améliorer les méthodes d'alimentation notamment sur l'alimentation continue. Les résultats montrent qu'il est possible de faire fonctionner un bio-réacteur non-stérile en continu pendant 4 ans avec un rendement des cultures pouvant atteindre 89% du poids à sec des bactéries en 7.6 heures [Johnson et al. (2009)]. Un tel procédé permet de réduire drastiquement les coûts en matière de dépenses d'énergie liées à la stérilisation. D'autres possibilités sont également à l'étude comme l'utilisation des eaux usées issues de l'agroalimentaire [Khardenavis et al. (2007)].

Les PHAs sont développés en culture pure ou mixte [Patnaik (2005)], une culture mixte étant une culture composée d'au moins deux types de bactéries différentes. Certaines bactéries comme *Ralstonia eutropha* ne sont pas très efficaces pour produire du PHA avec des substrats communs comme le glucose ou le fructose, mais le sont beaucoup plus avec des acides organiques comme le lactate ou l'acétate. L'intérêt d'une culture mixte est donc d'avoir une première bactérie se nourrissant d'un substrat courant pour le "convertir" en un acide organique, acide qui servira de substrat à la seconde bactérie productrice de PHA.

D'autres types de substrat sont également à l'étude comme les résidus des industries agro-alimentaires. Le projet PHApack, se déroulant au sein du Laboratoire d'Ingénierie

des MATériaux de Bretagne (LIMATB), étudie la production de PHAs utilisant ce type de substrats. Le projet met en avant une production locale avec l'utilisation de bactéries marines et des résidus des industries de la région bretonne⁴.

Quelque soit la méthode utilisée, une fois la population arrivée à un excès de réserve énergétique suffisant, de 70 à 90% du poids sec de la bactérie suivant le type de bactérie utilisé, l'extraction du PHA est effectuée. Les techniques d'extraction les plus courantes utilisent des cycles de centrifugations, pour séparer les bactéries de leur milieu, et sont suivis d'une dilution de ces bactéries par des solvants comme l'acétone et le chloroforme afin de récupérer le PHA qu'elles possédaient en leur sein [Verlinden et al. (2007)]. L'utilisation en grande quantité de ces solvants pose néanmoins des problèmes écologiques et économiques. Ainsi, des solutions d'extraction alternatives sont étudiées. En mettant à part les méthodes chimiques, les méthodes physiques et biologiques sont les autres possibilités recensées. Avec notamment l'utilisation d'homogénéisateur haute pression, pour les méthodes physiques, qui utilisent la détente de la pression [Chisti and Moo-Young (1986)]. L'utilisation d'enzymes effectuant la lyse des bactéries est la méthode la plus souvent envisagée pour les méthodes biologiques [Harrison (1991)].

L'une des pistes les plus étudiées pour améliorer le rendement des productions est la manipulation génétique des bactéries pour s'affranchir des obstacles chimiques naturels [Madison and Huisman (1999); Yu et al. (2003); Tsuge et al. (2005)]. Dans cette optique, *Escherichia coli* a été recombinée en empruntant la capacité qu'ont certaines bactéries à synthétiser du P(3HB) [Vijayasankaran et al. (2005)] et fait partie des bactéries les plus employées de par leurs natures à utiliser des substrats peu coûteux, à être facilement extractibles et manipulées génétiquement [Li et al. (2009)]. Les manipulations pratiquées servent également à inhiber la réaction de bactéries à certains stress spécifiques tels la température, le pH ou l'anaérobie. Particulièrement pour ce dernier, où la production de PHAs par des bactéries se trouvant dans un milieu anaérobique est un des grands enjeux pour la baisse des coûts de production [Carlson et al. (2005)]. Or, sans manipulation préalable, les bactéries ont un rendement moindre lorsqu'elles sont stressées par un tel environnement [Wei et al. (2009)].

[Chanprateep (2010)] a fait un état des lieux du prix des PHAs en 2010 (fig. 2.2). Le P(3HB) est le plus abordable des PHAs mais ce matériau est très fragile en comparaison d'autres grades comme le P(3HB-co-4HB), plus cher, mais dont le comportement mécanique se rapproche des polymères pétrochimiques comme le PP (cf chapitre 3). À comportements mécaniques similaires, le prix du PP reste toujours plus abordable avec un prix d'environ 1,5€/kg en août 2014⁵.

4. http://www.ueb.eu/digitalAssets/65/65936_DossierPressePHAPACK.pdf

5. <http://www.europeanplasticsnews.com/resinprices/index.html>

Polymer	Trade names	Manufacturers	Capacity (tons)	Price (kg ⁻¹) (in 2010)
PHB	Biogreen®	Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. (Japan)	10,000	€2.5–3.0
PHB	Mirel™	Telles (US)	50,000	€1.50 ^a
PHB	Biocycle®	PHB Industrial Company (Brazil)	50	n/a
PHBV and PHB	Biomer®	Biomer Inc. (Germany)	50	€3.0–5.0
PHBV, PHBV + Ecoflex blend	Enmat®	Tianan Biologic, Ningbo (China)	10,000	€3.26
PHBH	Nodax™	P&G (US)	20,000–50,000	€2.50
PHBH	Nodax™	Lianyi Biotech (China)	2000	€3.70
PHBH	Kaneka PHBH	Kaneka Corporation (Japan)	1000	n/a ^b
P(3HB-co-4HB)	Green Bio	Tianjin Gree Bio-Science Co/DSM	10,000	n/a
Polyhydroxyalcanoate from P&G	Meredian	Meredian (US)	272,000 (2013)	n/a

FIGURE 2.2 – État des lieux du prix des PHAs en 2010 [Chanprateep (2010)].

2.4.2 La production du Mirel F3002

Le Mirel F3002 [DiGregorio (2009)] qui est utilisé dans cette étude et qui correspond à un P(3HB-co-4HB), est produit à partir des bactéries *Ralstonia eutropha* (naturelle) et *Escherichia coli* (manipulée génétiquement) en présence d'une solution carbonée à base de glucose et de 1,4-butanediol [Chen (2009)]. Après une fermentation de 100h dans un bioréacteur de 1m³ de capacité, ces cultures peuvent atteindre un poids à sec des cellules de 100g par litres, contenant 75% de P(3HB-co-4HB). Ces fortes concentrations sont viables économiquement et pour une telle culture, la quantité de copolymères obtenus est donc de 75kg [Chen (2009)].

Le Mirel F3002, destiné à l'industrie de l'emballage alimentaire, est décrit comme étant spécialement développé pour être en contact avec des aliments non alcoolisés⁶. Ses conditions d'applications vont du stockage en congélation, à de la contenance d'eau bouillante (100°C), tout en incluant le réchauffement au micro-onde. Il convient pour fabriquer des bols et des gobelets chauds et froids, des couvercles, des pots de yaourt, des bacs et des plateaux pour les viandes et les légumes, ainsi que pour tout autre type d'emballage individuel. En avril 2013, le prix de 1kg de granulés de Mirel F3002, prêt à être injecté, était de 5 euros. Soit entre 3 et 4 fois plus cher que le PP.

6. <http://ir.metabolix.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=522896>

2.5 Leurs dégradations

En comparaison des plastiques issus de la pétrochimie, les PHAs ont l'avantage d'être biodégradables dans le sol [Nishide et al. (1999)], le composte [Mergaert et al. (1994)] et l'eau de mer [Doi et al. (1992); Deroiné et al. (2014b)]. À titre d'exemple, le PHA se dégrade de 80% au bout de 20 jours dans du composte lorsque, dans le même temps, la poudre de cellulose est dégradée à 60% [Pagga et al. (1995)]. L'activité microbienne s'avère importante pour la dégradation des PHAs car, pour une simple hydrolyse à 37°C, les PHAs voient leur dégradation quasi nulle avec une rétention de leur poids d'origine de 99% après 6 mois d'exposition [Kanesawa and others (1990)]. Cette absence d'érosion du matériau est à nuancer avec l'évolution du poids moléculaire dans l'échantillon, dont le taux dans le cas précédent diminue de 35.5%. Toutefois, la distribution des molécules dans l'échantillon reste inchangée et les propriétés mécaniques sont conservées.

Pour initier la dégradation des PHAs, la présence d'enzymes est nécessaire. Plusieurs bactéries sécrètent de manière extracellulaire des enzymes PHA dépolymérase pour dégrader le polymère et utiliser les composants issus de la dégradation comme nutriments [Kanesawa et al. (1994)]. Ainsi, pour étudier l'influence de ces enzymes sur la dégradation des PHAs, une bactérie consommant du PHA est isolée et ces enzymes extracellulaires PHA dépolymérase sont purifiées. La bactérie *Alicycobaculum faecalis* T1, apparaissant dans l'eau et le sol, se trouve communément dans l'environnement et correspond à ces critères [Shirakura et al. (1986)]. Dans une solution aqueuse à 37°C où est présente les enzymes de cette bactérie, le P(3HB), par ailleurs hydrophobe, voit son poids diminué de 68% après une période de 20h [Doi et al. (1990)]. Le P(3HB-co-4HB) est quant à lui érodé de 64% après seulement 5h. Le processus enzymatique se caractérise par la dégradation de la surface par érosion. Les parties amorphes du PHA sont privilégiées par l'enzyme en début de processus, puis les parties cristallines et amorphes sont indifféremment dégradées par la suite [Hakkarainen (2002)].

Une étude a été menée sur la dégradation des pièces d'emballage alimentaire injectée en P(3HB) [Bucci et al. (2007)]. Il en ressort que le P(3HB) ne s'est pas dégradé dans l'eau potable, quand il aura fallu 90 jours, pour qu'il se dégrade dans un environnement organique composé d'eaux usées et de résidus. Les pièces d'emballage en PHA peuvent donc être compostées dans un environnement organique commun, a contrari des pièces injectées en PP, qui n'ont montré aucune dégradation dans la plage de temps de l'étude.

Ainsi, il ressort des études sur la biodégradation des PHAs que la vitesse de dégradation dépend de la surface du matériau exposée et du niveau d'activité microbien, caractérisé par le niveau de moisissure, l'apport nutritif, la température et le pH de l'environnement dans lequel le matériau se trouve [Rudnik (2008b)].

2.6 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter succinctement les PHAs, en abordant leurs origines, leurs propriétés chimiques, leurs domaines d'applications, leur obtention à l'échelle industrielle et leur dégradation. De ces aspects, il ressort que les PHAs forment une famille de polyester prometteuse dans l'optique de remplacer une grande partie des plastiques actuels par des biomatériaux. Parmi ceux-ci, les PHAs se positionnent comme étant biosourcés, car issus d'un processus microbien, biodégradable dans certaines conditions spécifiques, et biocompatibles, car n'altérant pas les tissus humains. Pouvant être utilisé en médecine, c'est surtout leur capacité à emballer et transporter des aliments, avec de meilleures propriétés que les autres biomatériaux, qui pourraient leur assurer un avenir dans l'industrie de l'emballage alimentaire. En effet, les industriels de ce secteur sont de plus en plus intéressés par ce type de matériaux pour des raisons d'évolution et d'écoresponsabilité, les déchets plastiques représentant un désastre écologique en perpétuelle augmentation.

Pour développer son utilisation, les procédés d'obtentions des différents PHAs doivent être améliorés et plusieurs pistes sont actuellement étudiées afin d'augmenter le rendement des productions et d'en abaisser le coût. À la vue des études effectuées sur les PHAs et de la grande variété de leurs applications, la démocratisation de ce polyester est en bonne voie, mais nécessite la mobilisation de connaissances interdisciplinaires comme la microbiologie, la chimie, la médecine et la mécanique. Sur ce dernier point, le chapitre 3 étudie les propriétés mécaniques d'un PHA, le Mirel F3002, et les compare à un PP, le PPC 7712.

3

Essais multiaxiaux sur le Mirel F3002 et le PPC 7712

3.1 Introduction

Les résultats présentés dans ce chapitre sont issus d'essais uniaxiaux et multiaxiaux, intégrant des trajets de chargements complexes, effectués à l'aide du dispositif présenté au chapitre 1. Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes percées au centre, donc de type tubulaire, appelées "éprouvettes multiaxiales", de Mirel F3002 (P(3HB-*co*-4HB)) ainsi que sur le polypropylène PPC 7712 (Total Refining & Chemicals).

L'un des objectifs de cette campagne d'essais est de comparer la réponse thermo-mécanique du PHA et du PP sur des chargements multiaxiaux afin d'établir si les caractéristiques mécaniques de ces matériaux sont équivalentes. Cette comparaison est intéressante, car, à l'instar du Mirel F3002, le PPC 7712 peut être appliqué à l'industrie de l'emballage alimentaire¹.

Le deuxième objectif est de fournir une base de données précise du PP et du PHA pour l'identification de la loi de comportement HVH qui sera réalisée au chapitre 5. À travers les essais effectués, nous cherchons à balayer les quatre quadrants du sous-espace des déformations axiales et de cisaillement afin de connaître la dépendance, de ces deux polymères, à des trajets de chargement proportionnel et non-proportionnel. Le protocole de certains essais permet également l'analyse de l'histoire du chargement sur le comportement des matériaux. Les résultats de ces essais ouvriront une discussion sur l'hypothèse utilisée pour post-traiter les essais de torsion ainsi que sur une possible dépendance des deux matériaux à l'angle de Lode et/ou à la pression hydrostatique.

Dans un premier temps, les notations et les hypothèses, pour le dépouillement des essais, sont présentées. Puis les différents essais sont abordés avec, dans l'ordre, les essais avec cycles de charge-décharge, les essais interrompus par des relaxations et les essais "papillons" constituant les essais à chargement complexe. Ces résultats seront présentés

1. <http://www.totalrefiningchemicals.com/>

en deux parties avec, en premier lieu, la comparaison entre le Mirel F3002 et le PPC 7712 à une température contrôlée de 25°C puis, dans un second temps, l'influence de la température sur le comportement du Mirel F3002 pour les essais interrompus par des relaxations et pour les essais papillons. Les conditions expérimentales pour les essais en température sont également présentées.

3.2 Hypothèses et notations utilisées

Les développements théoriques, concernant les formules et les hypothèses utilisées pour le calcul des grandeurs présentées dans cette section, se trouvent à l'annexe B.

3.2.1 Notations

Ce paragraphe décrit les notations et les formules utilisées pour le post-traitement et la présentation des résultats des essais mécaniques. Les notations des grandeurs mécaniques suivantes correspondent à :

$$e = \Delta L / L_0$$

la déformation nominale, où L_0 désigne la longueur initiale de l'extensomètre et ΔL la variation de cette longueur (voir fig. 3.1).

$$\gamma = r \frac{\Phi}{L_0 + \Delta L}$$

la déformation de cisaillement, pour une approximation aux petits angles (voir annexe B.1), où $r = r_0 + \Delta r$ désigne le rayon courant de l'éprouvette de rayon initial extérieur r_0 et Φ l'angle de torsion imposé par la consigne du vérin contrôlant le déplacement angulaire (voir fig. 3.2).

ν

le coefficient de poisson du matériau, reliant linéairement les déformations transversales nominales avec la déformation axiale nominale, tel que : $e_t = -\nu e$ avec $e_t = \frac{\Delta r}{r_0}$ représente une déformation transversale nominale.

$$\sigma = F / S$$

la contrainte de Cauchy avec F la force de traction ou de compression donnée par la cellule de force.

$$S = \pi(1 - \nu e)^2 (r_0^2 - r_p^2)$$

S est **la section courante** de l'éprouvette, exprimée en fonction du rayon initial r_0 de l'éprouvette multiaxiale et du rayon de perçage r_p (Annexe B.2).

$$\tau = (M_T/J_T)r_0$$

la contrainte de cisaillement linéaire. M_T est le couple mesuré par la cellule et $J_T = [\pi(r_0^4 - r_p^4)]/2$ le moment quadratique.

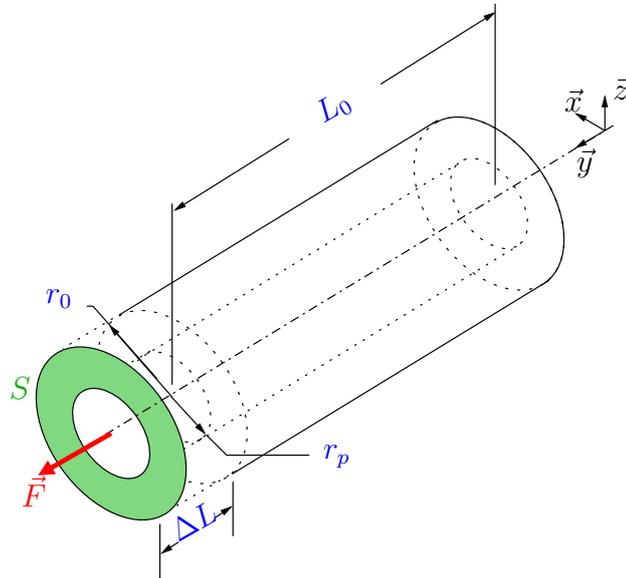


FIGURE 3.1 – Grandeurs géométriques pour l'éprouvette multiaxiale durant un essai de traction.

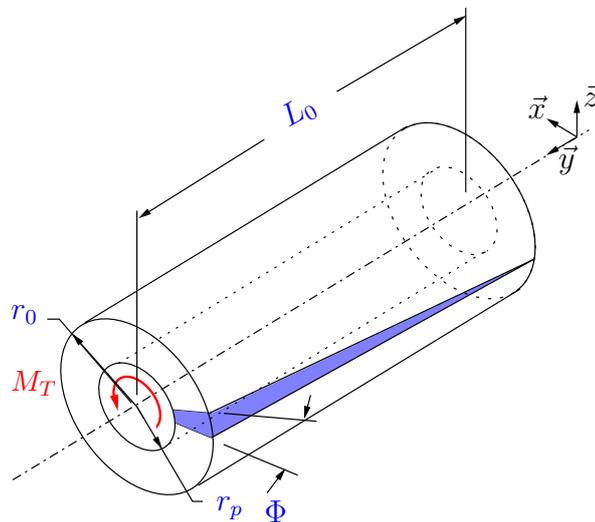


FIGURE 3.2 – Grandeurs géométriques pour l'éprouvette multiaxiale durant un essai de torsion.

La définition du cisaillement linéaire τ , donné ici, provient d'une première approximation où l'hypothèse d'une évolution linéaire de la contrainte de cisaillement, suivant le rayon du cylindre, est effectuée.

3.2.2 Grandeurs mécaniques utilisées pour la représentation des essais

Les essais, présentés dans ce chapitre, concernent différentes directions de déformation. Certains de ces essais se caractérisent également par des chargements complexes combinant des sollicitations en traction, en compression et en torsion. Dans le but de comparer les essais expérimentaux les uns aux autres, il est nécessaire de trouver un espace contrainte-déformation unique aux différentes sollicitations dans lequel il sera possible d'analyser et de comparer les différents chargements. Pour cela, établissons en premier lieu les tenseurs des déformations et des contraintes pour les trois directions de chargements principales.

Pour un essai de **traction** (fig. 3.3), en supposant un comportement isotrope, le tenseur des déformations $\tilde{\varepsilon}$ et le tenseur des contraintes $\tilde{\sigma}$ s'écrivent dans le repère cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$:

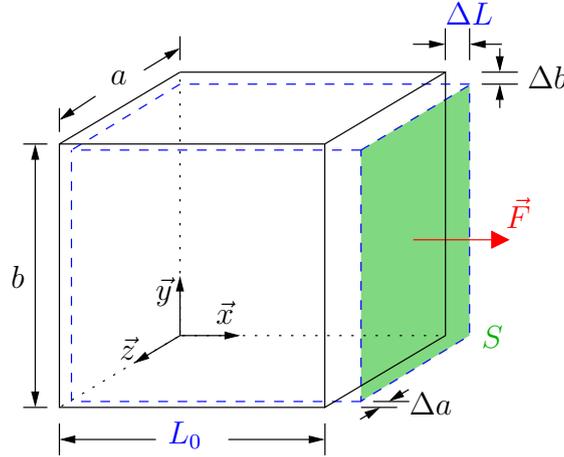


FIGURE 3.3 – Représentation d'un essai de **traction** sur un cube.

$$[\tilde{\varepsilon}] = \begin{bmatrix} e & 0 & 0 \\ 0 & -\nu e & 0 \\ 0 & 0 & -\nu e \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

où ν est le coefficient de Poisson reliant les déformations transversales avec la déformation axiale, et :

$$[\tilde{\sigma}] = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Pour un essai de **compression**, la représentation est identique, mais les valeurs des déformations et de la contrainte sont opposées.

Au cours de ces travaux, les essais de torsion ont été réalisés à des niveaux de défor-

mation de cisaillement inférieurs à 6%. Les développements théoriques sont alors effectués dans le cadre où les déformations sont supposées relativement faibles. Ainsi, pour un essai de cisaillement pur (fig. 3.4), les termes du second ordre sont négligés et les tenseurs s'écrivent dans le repère cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$:

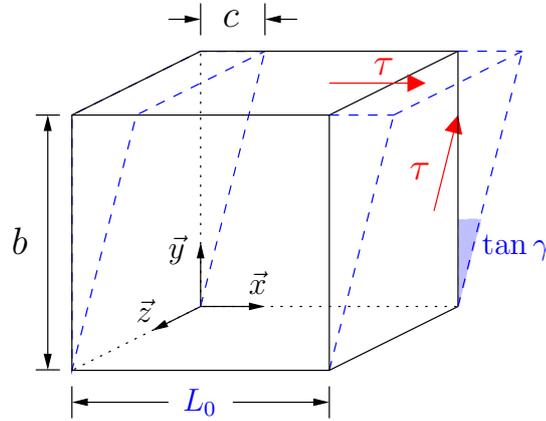


FIGURE 3.4 – Représentation d'un essai de cisaillement pur sur un cube.

$$[\tilde{\epsilon}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\gamma}{2} & 0 \\ \frac{\gamma}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

et

$$[\tilde{\sigma}] = \begin{bmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

où $\gamma = \arctan \frac{c}{b}$.

Le comportement du matériau est supposé isotrope. Au niveau des variables d'état permettant de décrire l'état de déformation, trois invariants peuvent être retenus : la variation relative de volume, l'intensité du déviateur et l'angle de Lode. Dans une première étape, la grandeur supposée comme étant la plus importante est l'intensité du déviateur. Cette intensité sera représentée par un équivalent de type Von Mises [Grabe and Bruhns (2009)]. Le choix de quantifier les résultats en ne retenant que l'intensité du déviateur permet d'unifier et simplifier la présentation des résultats. Ce choix est classique pour les métaux, car leurs comportements habituels induisent une plage de variation de volume faible, et, dans cette plage, ils sont très peu sensibles à la variation de volume. Pour les polymères, ce choix est plus discutable et il sera discuté lors de l'analyse des résultats.

3.2.2.1 Expression de la déformation équivalente de Von Mises

Dans cette section, le développement du calcul s'effectue en négligeant les termes d'ordre 2, ce qui permet la simplification de la représentation des résultats.

Ainsi, la déformation équivalente de Von Mises ε_{eq} est donné par la relation :

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\frac{2}{3} \bar{\underline{\underline{\varepsilon}}} : \bar{\underline{\underline{\varepsilon}}}} \quad (3.5)$$

où $\bar{\underline{\underline{\varepsilon}}}$ désigne le déviateur du tenseur des déformations. Pour des essais multiaxiaux combinant des chargements de traction (ou de compression) et de torsion, le tenseur des déformations $\underline{\underline{\varepsilon}}$ combinent alors des tenseurs de la forme de 3.1 et 3.3 pour s'exprimer ainsi dans le repère initial :

$$[\underline{\underline{\varepsilon}}] = \begin{bmatrix} e & \frac{\gamma}{2} & 0 \\ \frac{\gamma}{2} & -\nu e & 0 \\ 0 & 0 & -\nu e \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

L'équation 3.5 de la déformation équivalente ε_{eq} , de type Von Mises, peut également s'exprimer sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\frac{2}{3} \text{trace}(\bar{\underline{\underline{\varepsilon}}} \cdot \bar{\underline{\underline{\varepsilon}}})} \quad (3.7)$$

Pour $\text{trace}(\underline{\underline{\varepsilon}}) = e - 2\nu e$, le déviateur du tenseur des déformations s'écrit :

$$[\bar{\underline{\underline{\varepsilon}}}] = [\underline{\underline{\varepsilon}} - \frac{1}{3} \text{trace}(\underline{\underline{\varepsilon}}) \cdot I] = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2(1+\nu)e & \frac{3}{2}\gamma & 0 \\ \frac{3}{2}\gamma & -(1+\nu)e & 0 \\ 0 & 0 & -(1+\nu)e \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Pour déterminer la déformation équivalente de type Von Mises, le produit $\bar{\underline{\underline{\varepsilon}}} \cdot \bar{\underline{\underline{\varepsilon}}}$ est calculé :

$$[\bar{\underline{\underline{\varepsilon}}} \cdot \bar{\underline{\underline{\varepsilon}}}] = \frac{1}{9} \begin{bmatrix} 4(1+\nu)^2 e^2 + \frac{9}{4} \gamma^2 & \frac{3}{2}(1+\nu)e\gamma & 0 \\ \frac{3}{2}(1+\nu)e\gamma & (1+\nu)^2 e^2 + \frac{9}{4} \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & (1+\nu)^2 e^2 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

et sa trace s'exprime :

$$\text{trace}(\bar{\underline{\underline{\varepsilon}}} \cdot \bar{\underline{\underline{\varepsilon}}}) = \frac{2}{3}(1+\nu)^2 e^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \quad (3.10)$$

L'expression de la déformation équivalente de Von Mises se déduit alors de l'équation (3.10) :

$$\varepsilon_{eq} = \sqrt{\frac{2}{3} \text{trace}(\bar{\underline{\underline{\varepsilon}}} \cdot \bar{\underline{\underline{\varepsilon}}})} = \sqrt{\frac{4}{9}(1+\nu)^2 e^2 + \frac{1}{3} \gamma^2} \quad (3.11)$$

Soit la forme finale retenue :

$$\boxed{\varepsilon_{eq} = \sqrt{\varepsilon'^2 + \gamma'^2}} \quad (3.12)$$

où $\varepsilon' = \frac{2}{3}(1 + \nu)e$ est la partie associée à la traction et $\gamma' = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}$ la partie associée au cisaillement.

3.2.2.2 Expression de la contrainte équivalente de Von Mises

La démarche pour exprimer la contrainte équivalente de Von Mises σ_{eq} est semblable. La formule est la suivante :

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2} \bar{\boldsymbol{\sigma}} : \bar{\boldsymbol{\sigma}}} \quad (3.13)$$

où $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$ désigne le déviateur du tenseur des contraintes. Sachant que pour un essai combinant des sollicitations de traction (ou de compression) et de torsion, le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ s'établit, à partir des tenseurs de la même forme que 3.2 et 3.4, de sorte que dans le repère absolu de travail :

$$[\boldsymbol{\sigma}] = \begin{bmatrix} \sigma & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Le déviateur du tenseur des contraintes $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$ peut en être déduit :

$$[\bar{\boldsymbol{\sigma}}] = [\boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{3} \text{trace}(\boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{I}] = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \sigma & 3\tau & 0 \\ 3\tau & -\sigma & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

et :

$$[\bar{\boldsymbol{\sigma}} : \bar{\boldsymbol{\sigma}}] = \frac{1}{9} \begin{bmatrix} 4\sigma^2 + 9\tau^2 & 3\sigma\tau & 0 \\ 3\sigma\tau & \sigma^2 + 9\tau^2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma^2 \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

Aussi, la contrainte équivalente de Von Mises peut s'exprimer telle que :

$$\boxed{\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2} \text{trace}(\bar{\boldsymbol{\sigma}}^2)} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2} = \sqrt{\sigma^2 + \tau'^2}} \quad (3.17)$$

où $\tau' = \sqrt{3}\tau$ est la partie associée au cisaillement.

La déformation et la contrainte équivalente de Von Mises, ainsi définies, vont permettre de comparer les essais avec des sollicitations de traction, de compression et de torsion dans un espace unique.

3.3 Préambule au post-traitement des essais

3.3.1 Détermination du coefficient de Poisson

Le dispositif de corrélation d'image a permis de déterminer le coefficient de Poisson lors d'essais de traction et de compression sur les éprouvettes multiaxiales. À partir d'essais de traction et de compression effectués à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}' = 4.10^{-4} s^{-1}$, les figures 3.5 et 3.6 montrent l'évolution de la déformation transversale nominale e_t en fonction de la déformation axiale nominale e pour le Mirel F3002 et le PPC 7712 respectivement.

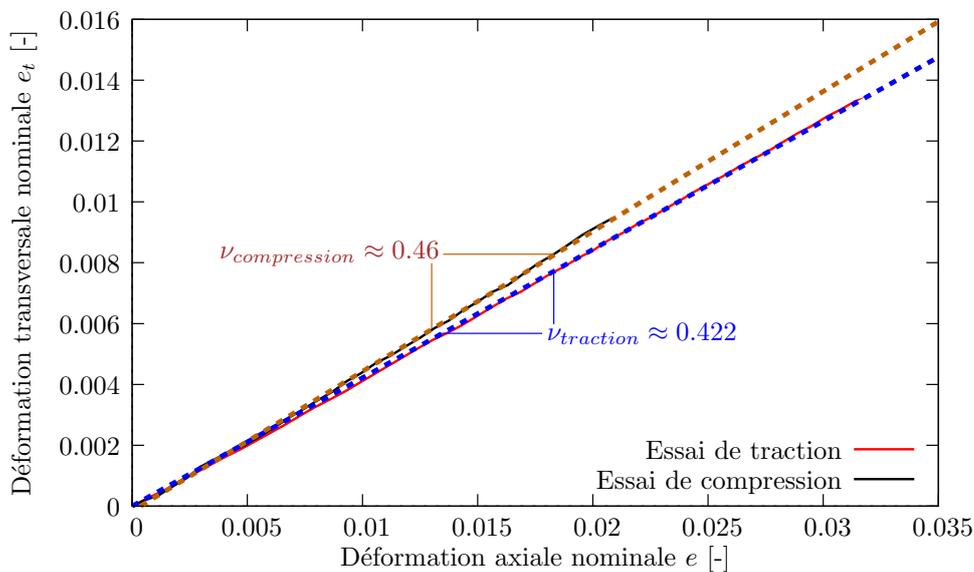


FIGURE 3.5 – Détermination du coefficient de Poisson en traction et en compression pour le **Mirel F3002**. Les courbes en pointillés sont des courbes affines approchant les résultats expérimentaux. Leurs coefficients directeurs déterminent le coefficient de Poisson retenu, avec la traction en bleue et la compression en marron.

La première remarque importante est que les coefficients de Poisson des deux matériaux sont différents en traction et en compression. La seconde remarque est que les coefficients des deux matériaux sont quasi-identiques en compression, mais sont différents en traction (voir le tableau 3.1). Il est également visible que les coefficients de Poisson sont, dans la plage d'essai, quasiment constants pour le Mirel F3002 et un peu moins, mais avec une variation très faible, pour le PPC 7712.

Compte tenu des valeurs observées, le choix a été fait d'utiliser les coefficients de Poisson mesurés par la technique de corrélation d'image plutôt que de considérer les essais comme étant isochore, impliquant un coefficient de Poisson égal à 0.5. Il semble, en effet, être plus judicieux d'utiliser ces coefficients car ceux-ci sont basés sur des mesures expérimentales. Notons que l'hypothèse d'essai isochore est classique pour les polymères

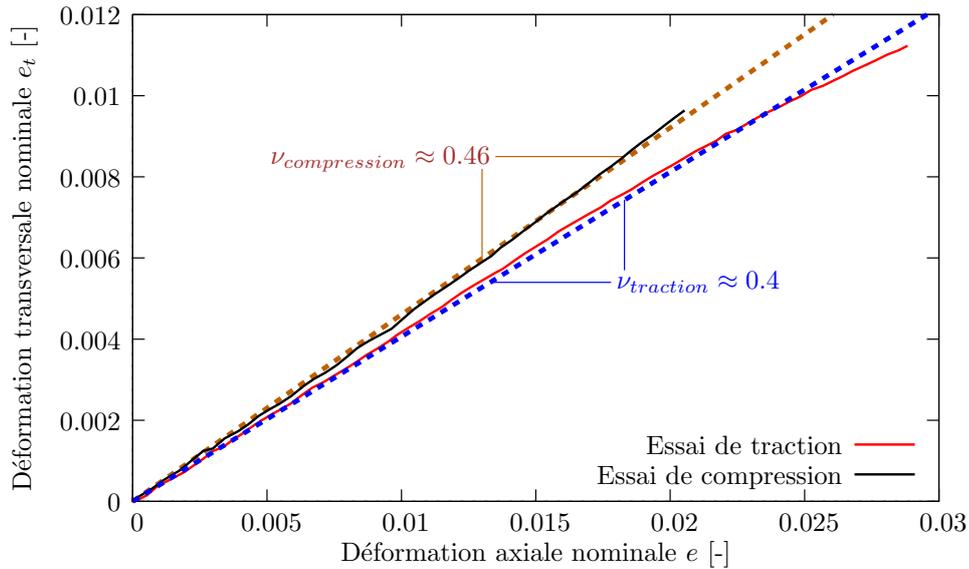


FIGURE 3.6 – Détermination du coefficient de Poisson en traction et en compression pour le **PPC 7712**. Les courbes en pointillés sont des courbes affines approchant les résultats expérimentaux. Leurs coefficients directeurs déterminent le coefficient de Poisson retenu, avec la traction en bleue et la compression en marron.

Matériau	Mirel F3002	PPC 7712
$\nu_{traction}$	0.422	0.4
$\nu_{compression}$	0.46	0.46

TABLE 3.1 – Coefficients de Poisson, en traction et en compression, du Mirel F3002 et du PPC 7712.

denses.

Ainsi dans la suite, pour un matériau donné, les déformations équivalentes et la surface S de l'éprouvette seront calculées en utilisant le coefficient de Poisson de compression $\nu_{compression}$, lorsque la sollicitation s'effectuera en compression, et en utilisant le coefficient de Poisson de traction $\nu_{traction}$, lorsque la sollicitation s'effectuera en traction.

3.3.2 Conditions d'essai

L'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique des polymères est bien connue et a été montrée sur le PPC 7712 [Zrida et al. (2010)]. L'une des priorités de ce travail a été de pouvoir contrôler la vitesse de déformation lors des essais. En effet, il s'avère que plus la vitesse de chargement est élevée, plus la réponse d'un polymère en contrainte est forte. Ainsi, tous les essais présentés dans ce chapitre ont été effectués à une vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}' = 4.10^{-4}s^{-1}$ pour les sollicitations de traction et de compression, et $\dot{\gamma}' = 4.10^{-4}s^{-1}$ pour les sollicitations de torsion. Comme expliqué au

chapitre 1, le choix de cette vitesse de déformation est arbitraire et celle-ci est équivalente à celle utilisée dans de précédentes études [Zrida et al. (2009)]. À cette vitesse, les polymères sont sollicités de manière quasi-statiques.

Pour des raisons pratiques liées aux conditions expérimentales, les consignes de vitesses $(\dot{\varepsilon}', \dot{\gamma}')$ et de déplacements (ε', γ') de l'extensomètre ont été calculées pour $\nu = 0.4$, correspondant au coefficient de Poisson du PPC 7712 en traction. Ce choix aura un impact visible sur le post-traitement des résultats et sera discuté.

Un autre point important est que le dispositif ne nous permet pas d'aller à des niveaux de compression trop élevés, sans risquer d'endommager l'extensomètre placé sur l'éprouvette. Ainsi, lorsqu'un essai est effectué dans le sens de la compression, le protocole associé à cet essai se trouve légèrement modifié par rapport à un essai dans une autre direction. La reproductibilité des essais de ce chapitre est montrée à l'annexe C.

3.3.3 Présentation des résultats

Les essais présentés, dans la suite de ce chapitre, sont de quatre types :

- Les essais suivant une direction de déformation de **traction**, pour lesquels les déformations et les contraintes de cisaillement sont supposées nulles. Ainsi, les déformations et contraintes équivalentes, utilisées pour représenter ces résultats, donnent respectivement $\varepsilon_{eq} = |\varepsilon'|$ et $\sigma_{eq} = |\sigma|$.
- Les essais suivant une direction de déformation de **compression**. À l'instar des essais suivant une direction de traction, les déformations et les contraintes de cisaillement sont supposées nulles. La représentation de ces essais sera faite avec la contrainte équivalente, $\sigma_{eq} = |\sigma|$, en fonction de la déformation équivalente, $\varepsilon_{eq} = |\varepsilon'|$.
- Les essais suivant une direction de déformation de **torsion**. Les essais sont alors représentés avec les équivalences s'exprimant telles que $\varepsilon_{eq} = |\gamma'|$ et $\sigma_{eq} = |\tau'|$.
- Les essais combinant **plusieurs directions de déformation**. La représentation de ces essais se fera dans l'espace des contraintes σ/τ' .

3.4 Étude du Mirel F3002 et du PPC 7712

Dans cette section, les essais effectués sur le Mirel F3002 sont comparés à ceux effectués sur du PPC 7712, un polypropylène dont le domaine d'application s'étend à l'industrie de l'emballage alimentaire. Il constitue ainsi un bon exemple de comparaison afin de situer le comportement mécanique du Mirel F3002 par rapport à d'autres matériaux issus de l'industrie pétrochimique et utilisés dans l'emballage alimentaire.

Un code de couleur a été mis en place pour cette section :

- Le **rouge** correspond aux sollicitations en **traction**.
- Le **bleu clair** correspond aux sollicitations en **compression**.
- Le **bleu foncé** correspond aux sollicitations en **torsion**.
- Le **noir** correspond aux sollicitations combinées telles que la **traction-torsion** ou la **compression-torsion**.

Les essais sur le Mirel F3002 sont représentés en traits pleins tandis que les essais sur le PPC 7712 sont représentés en traits pointillés. Seule la fig. 3.19, montrant la reproductibilité des essais papillons, déroge à ces règles.

3.4.1 Essais de traction monotone sur des éprouvettes de type "haltère"

La présence de l'extensomètre, sur les éprouvettes multiaxiales, ne permet pas d'aller jusqu'à la rupture de ces éprouvettes en traction. Son absence serait également préjudiciable, car les jeux, dans le dispositif expérimental, rendent impossible l'obtention d'une vitesse de déformation constante au cours de l'essai. Présentées à la section 1.4.1, les éprouvettes de traction de type "haltère" sont testées via un autre dispositif, présentant un extensomètre permettant d'acquérir des déformations bien plus grandes.

Ainsi, les deux essais de traction monotone sur le Mirel F3002 et le PPC 7712, de la fig. 3.7, se trouvent à part, car ils ne sont pas effectués sur la même géométrie d'éprouvettes que les autres essais de ce chapitre. Ils permettent néanmoins de donner une idée du comportement des deux matériaux pour des déformations importantes.

L'apparition, au cours de l'essai, d'une striction sur l'éprouvette de PPC 7712 ne rend pas pertinente l'utilisation de la contrainte de Cauchy. Les résultats sont donc présentés en contrainte et déformation nominale. Ne pouvant pas contrôler directement la vitesse de déformation via l'extensomètre de ce dispositif, la vitesse de traverse a été contrôlée de manière à "viser" une vitesse de déformation nominale de $4.10^{-4} s^{-1}$. L'écart par rapport à cette vitesse de déformation nominale cherchée est de 0.45% pour le PHA et de 7.8% pour le polypropylène. Les deux essais ont été effectués dans une pièce régulée à 21.5°C et le nombre de jours, dans la légende, correspondent au temps écoulé entre la date du recuit de l'éprouvette et son essai.

La fig. 3.7 montre que le comportement des deux matériaux est semblable jusqu'à 6% de déformation, valeur à laquelle la rupture du Mirel F3002 se produit. En effet, le PHA rompt brutalement, ce qui traduit un comportement très fragile du matériau. Au contraire, l'essai sur le PPC 7712 a été interrompu avant que la rupture ne se produise,

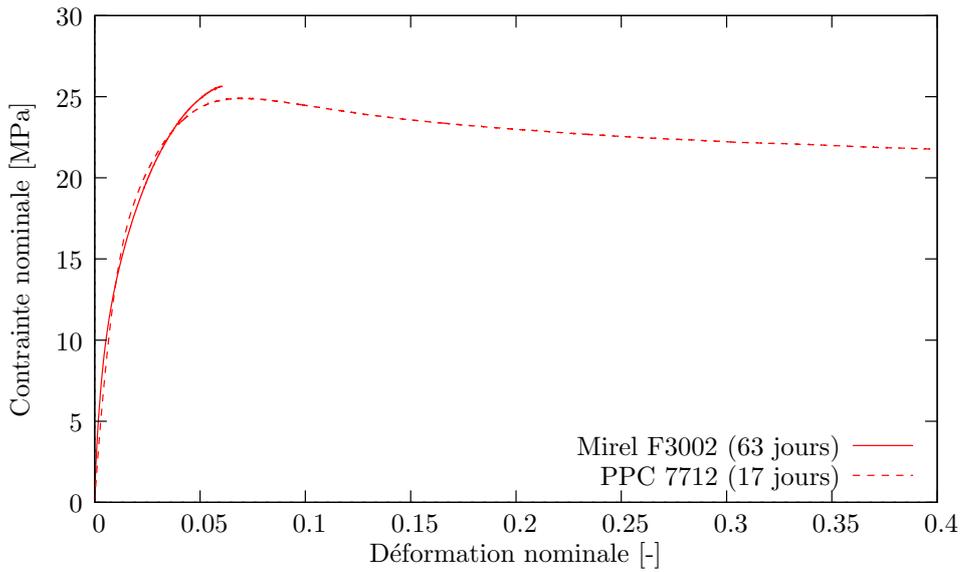


FIGURE 3.7 – Comparaison entre le PPC 7712 et le Mirel F3002 pour un essai de traction monotone.

le matériau ne cessant de s'écouler plastiquement. Ce PHA présentant un comportement fragile, son utilisation semble être limitée aux faibles déformations.

3.4.2 Essais avec cycles de charge-décharge à 25°C

Les essais avec cycles de charge-décharge mettent en évidence un comportement hystérique des polymères qui se traduit sous forme de boucles dans l'espace des contraintes et des déformations. Le trajet de chargement pour ce type d'essais en traction, en compression et en torsion est représenté respectivement aux figures 3.9.a, 3.10.a et 3.11.a.

Un chargement jusqu'à $\varepsilon_{eq} = 3\%$ puis des cycles de charge-décharge, au nombre de 10, entre $\varepsilon_{eq} = 3\%$ et 1.5% sont effectués. Pour la sollicitation en compression, l'encombrement pris par l'extensomètre oblige à modifier le protocole d'essai. Le principe de chargement est identique mis à part que les 10 cycles s'effectuent entre $\varepsilon_{eq} = 2\%$ et 1% après un premier chargement à $\varepsilon_{eq} = 2\%$.

La fig. 3.8 montre la totalité des deux essais en traction pour les deux matériaux. De manière à mieux appréhender les phénomènes apparaissant au cours de ces essais, seules la première et la dernière boucle des deux essais sont présentées sur la fig. 3.9. Cette représentation est reprise pour les sollicitations en compression et en torsion, figures 3.10 et 3.11.

Il est important d'observer, dans le domaine de déformation étudiée, que le comportement global du Mirel F3002 est similaire au polypropylène tant au niveau du trajet de la contrainte équivalente, de son intensité, de l'hystérésis des boucles ainsi que de leurs pentes. Il peut être noté toutefois quelques distinctions entre les matériaux comme la

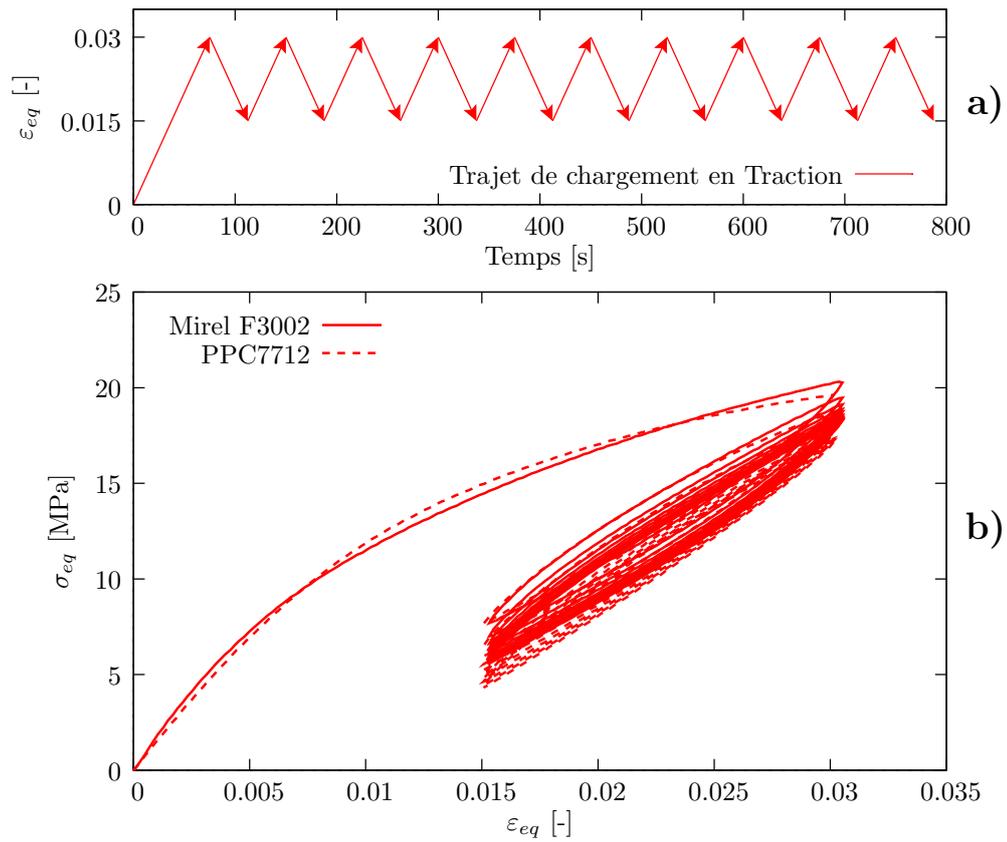


FIGURE 3.8 – Essai de **traction** à 25°C avec cycles de charge-décharge. a) Évolution de la déformation équivalente (ε_{eq}) au cours du temps. b) Comparaison du comportement mécanique entre le Mirel F3002 et le PPC 7712.

pente des boucles en traction ou une rigidité un peu plus importante du PHA vis-à-vis du polypropylène en début de déformation, particulièrement visible en torsion.

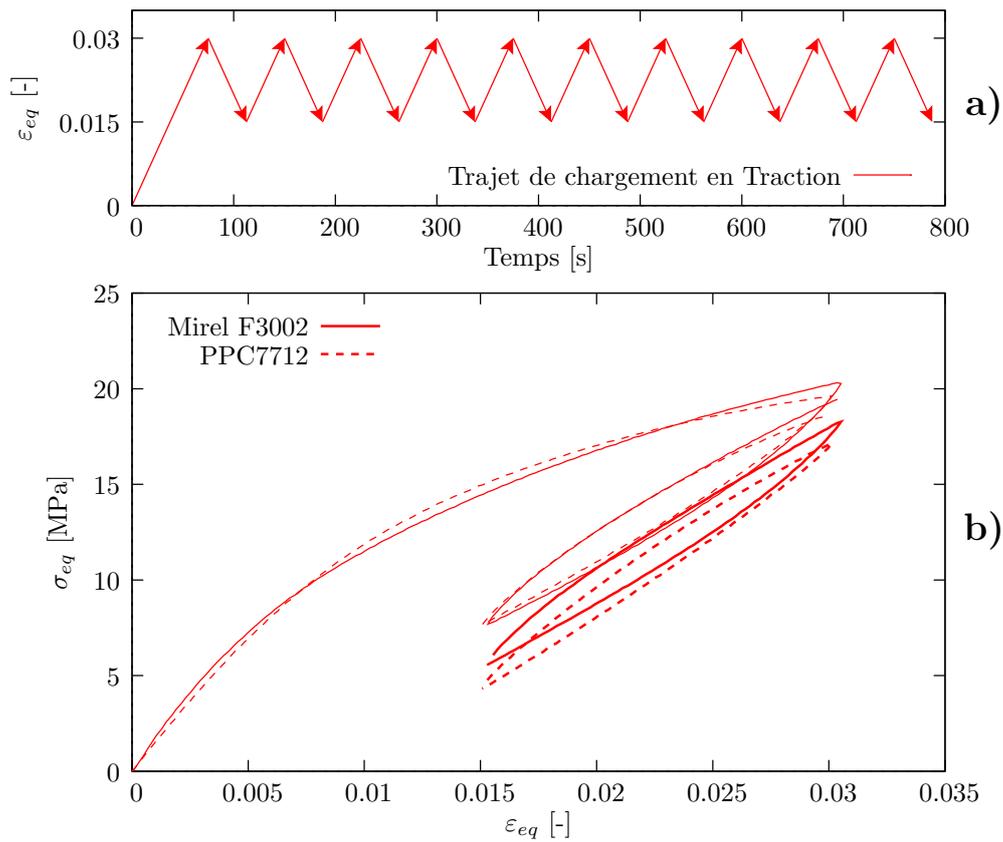


FIGURE 3.9 – Essai de **traction** à 25°C avec cycles de charge-décharge. a) Évolution de la déformation équivalente (ε_{eq}) au cours du temps. b) Comparaison du comportement mécanique entre le Mirel F3002 et le PPC 7712. Sont visibles uniquement les premières et dernières boucles, en trait plus épais pour ces dernières.

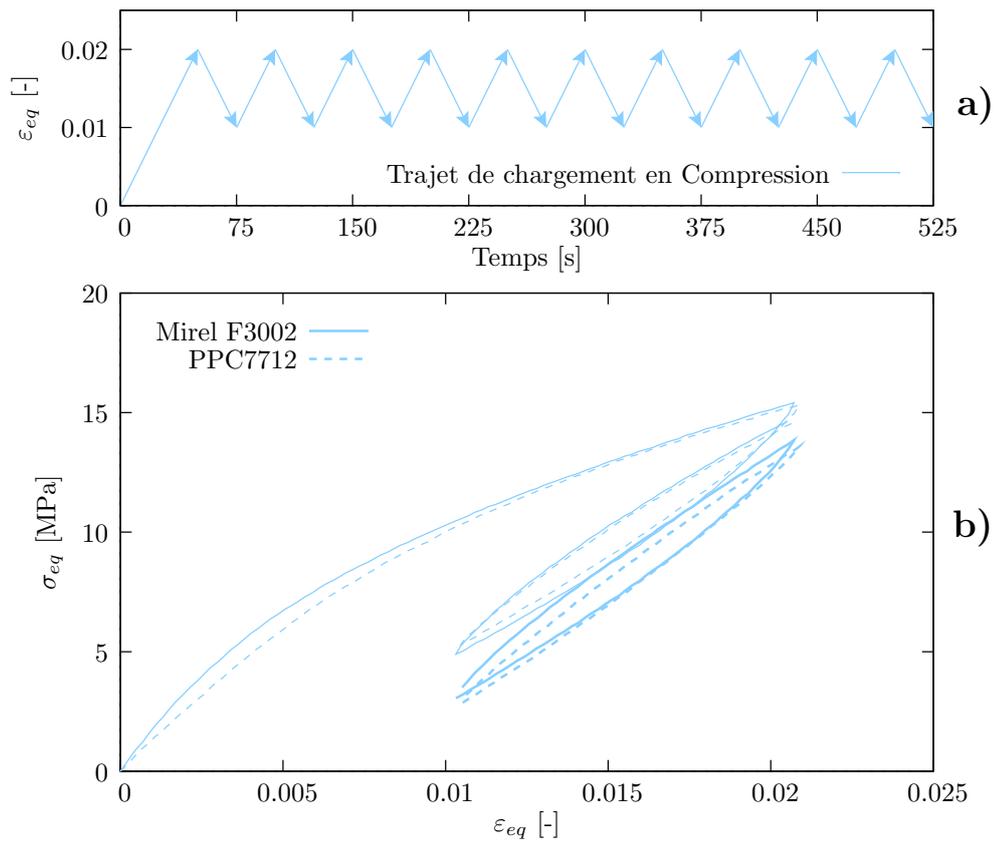


FIGURE 3.10 – Essai de **compression** à 25°C avec cycles de charge-décharge. a) Évolution de la déformation équivalente (ε_{eq}) au cours du temps. b) Comparaison du comportement mécanique entre le Mirel F3002 et le PPC 7712. Sont visibles uniquement les premières et dernières boucles, en trait plus épais pour ces dernières.

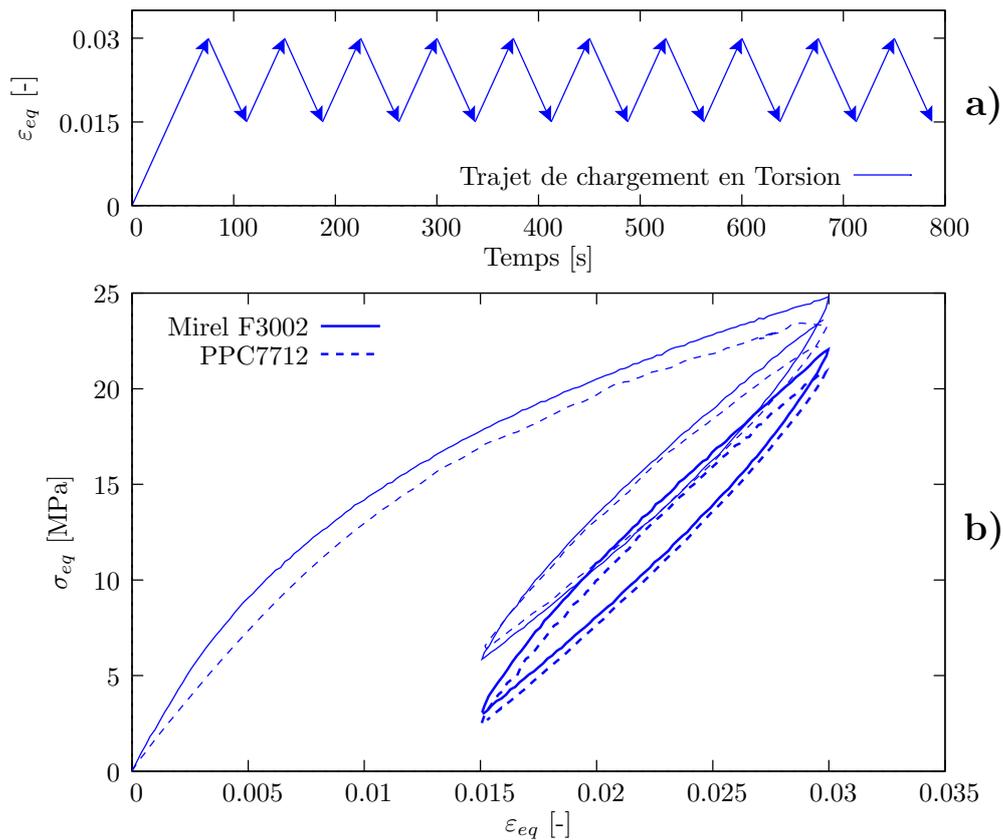


FIGURE 3.11 – Essai de **torsion** à 25°C avec cycles de charge-décharge. a) Évolution de la déformation équivalente (ε_{eq}) au cours du temps. b) Comparaison du comportement mécanique entre le Mirel F3002 et le PPC 7712. Sont visibles uniquement les premières et dernières boucles, en trait plus épais pour ces dernières.

Il peut aussi être intéressant de comparer ces trois essais sur un même graphique. La fig. 3.12 compare les trois types d'essais pour le Mirel F3002 uniquement, le comportement du polypropylène étant analogue. Il est plus facilement repérable sur cette figure que les

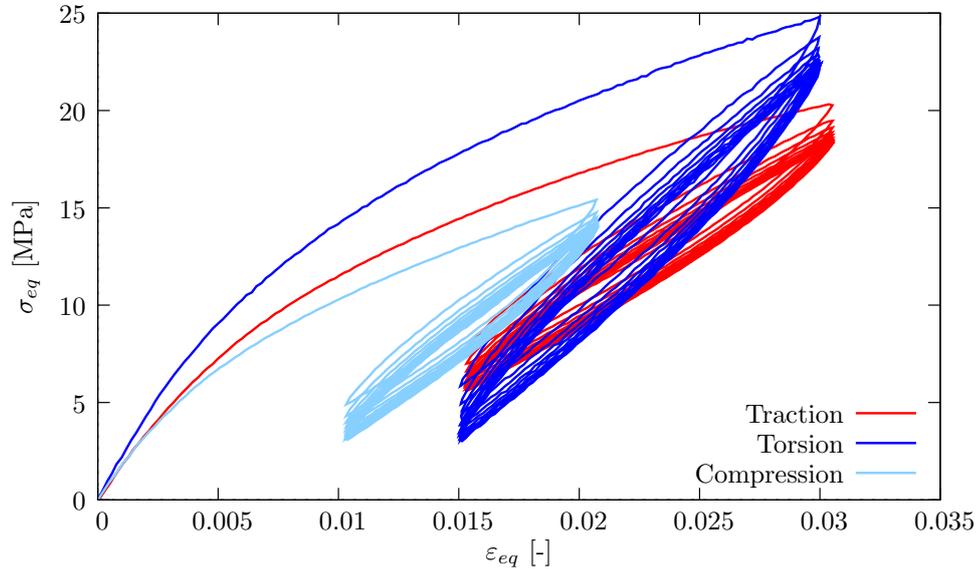


FIGURE 3.12 – Comparaison entre les différentes directions de chargement sur le Mirel F3002 à 25°C.

boucles en traction ne s'effectuent pas exactement entre $\varepsilon_{eq} = 1.5\%$ et $\varepsilon_{eq} = 3\%$, ainsi que les boucles en compression qui ne s'effectuent pas exactement entre $\varepsilon_{eq} = 1\%$ et $\varepsilon_{eq} = 2\%$. Comme expliqué en préambule (3.3.2), ceci s'explique par le fait que les consignes de l'extensomètre sont calculées pour un $\nu = 0.4$ alors que les résultats sont post-traités avec soit le $\nu_{traction}$, soit le $\nu_{compression}$, en fonction du mode de sollicitation de traction ou de compression (voir section 3.3.1). Ainsi, il existe également de petites différences en traction entre le Mirel F3002 et le PPC 7712, puisque ces deux matériaux présentent un $\nu_{traction}$ différent. Cette remarque sera valable et s'appliquera pour **tous** les essais de ce chapitre. Elle ne sera donc pas réitérée.

Tout d'abord, cette figure nous informe que quelque soit la direction de sollicitation du matériau, celui-ci présente des boucles d'hystérésis lors des cycles de charge-décharge. Le niveau de contrainte, lors de ces boucles, diminue au fur et à mesure du nombre de boucles effectuées. Néanmoins, leurs pentes ne varient pas et la répétition des cycles semble conduire à une stabilisation des boucles en régime établi. Ces courbes montrent, également, que le niveau de contrainte est plus élevé en torsion qu'en traction et que l'aire d'hystérésis est aussi plus grande pour l'essai de torsion que pour l'essai de traction. Cette remarque sera discutée à la section 3.5.2 après l'observation des essais en température. Il est difficile de comparer à cela l'essai de compression, car celui-ci n'atteint pas le même taux de déformation que les essais précédents. Néanmoins, il est tout de même notable

que le premier chargement suive une trajectoire de contrainte qui se trouve être inférieure à celle de l'essai de traction.

Ce comportement est assez inédit si l'on se réfère à la bibliographie. Pour les polymères, [Yakimets et al. (2007)] observent une allure de contrainte similaire en traction et en compression tandis que [Chen et al. (2002); Tscharnuter et al. (2012)] observent une contrainte supérieure en compression à déformation équivalente. Néanmoins, aucune de ces études n'utilise à la fois une représentation en contraintes équivalentes et un matériau dont le coefficient de Poisson est différent de 0.5, ou bien ne fait état d'un manque d'informations sur ce dernier point. Dans notre cas, la variation de volume étant plus importante en traction qu'en compression (cf. les valeurs des coefficients de Poisson), ceci pourrait peut-être expliquer le phénomène que nous observons. De plus, la surface de l'éprouvette s'élargit plus rapidement en compression qu'elle ne se rétrécit en traction et pourrait accentuer l'écart observé.

3.4.3 Essais interrompus par des relaxations à 25°C

Cette section présente des essais interrompus par des relaxations. Ces essais sont effectués, car ils permettent en un seul essai d'identifier un premier jeu de coefficients pour la loi de comportement HVH (voir Chapitre 5). Le protocole expérimental, présenté sur la fig. 3.13, consiste en un chargement jusqu'à $\varepsilon_{eq} = 3\%$ avec trois étapes de relaxations de 900 secondes à 1%, 2% et 3% de déformation équivalente, suivi d'un déchargement jusqu'à obtenir une force nulle, le déchargement étant interrompu par deux relaxations de 900 secondes à 2.5% et 1.5%.

Les essais interrompus par des relaxations sont effectués en traction (fig. 3.14), en compression (fig. 3.15) et en torsion (fig. 3.16). Le protocole pour l'essai de compression diffère légèrement avec des phases de relaxation à -1%, -1.5% et -2% de déformation équivalente pour le chargement et -1.5% et -1% pour le déchargement.

Ces essais apportent de nouvelles informations vis-à-vis des essais avec boucles. Ils semblent indiquer que, pour un même trajet de déformation dans une direction unique, l'hystérésis des deux matériaux est semblable si l'on compare l'aire comprise entre la phase de chargement et la phase de déchargement. Cette remarque vient confirmer celle faite au paragraphe sur les essais avec cycles de charge-décharge où les allures des boucles des deux matériaux paraissaient similaires. Ces essais apportent également un éclairage sur l'influence de la viscosité au sein du PP par rapport au PHA.

Il est notable que le comportement des deux matériaux soit similaire, mais l'on dénote tout de même une viscosité légèrement plus importante du PPC 7712. Ceci est particulièrement observable lors des phases de relaxations, la différence entre la contrainte en début de relaxation et celle en fin est plus importante pour le PP que pour le PHA. Cette remarque est plus facilement visible lorsque la contrainte est tracée en fonction du

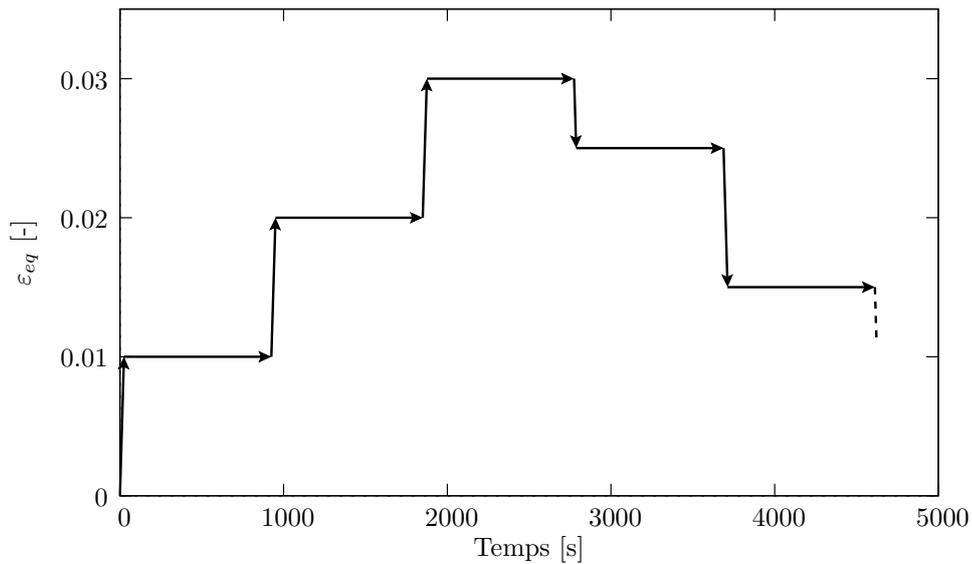


FIGURE 3.13 – Trajet de chargement d'un essai interrompu par des étapes de relaxation. La dernière étape du trajet est représentée en pointillé, car celle-ci s'arrête lorsque la force mesurée est nulle.

temps, fig. 3.14.a pour la traction et fig. 3.16.a pour la torsion. L'essai en compression pour le PPC 7712 présente une contrainte maximale plus forte que pour l'essai avec cycles de charge-décharge (fig. 3.10). Cette observation montre que l'essai en compression avec relaxation sur le PP ne semble pas tout à fait correct. Cet essai n'ayant pas été répété, ceci explique sans doute la différence entre le résultat observé sur le Mirel F3002 et le PPC 7712, différence qui était absente pour les essais avec cycles de charge-décharge. Néanmoins, cet essai donne une idée sur l'allure de la viscosité et de l'hystérésis du PP en compression.

Avant d'observer les résultats pour un trajet de chargement complexe, les résultats pour les trajets de déformation dans une direction unique permettent de voir que les comportements du PP et du PHA sont similaires. Ces résultats sont encourageants pour ce type de PHA car cela confère au Mirel F3002 la possibilité, tout du moins purement mécanique, d'être utilisé dans des domaines où le PPC 7712 est lui aussi utilisé et où seulement de faibles déformations sont mises en jeu, ce qui serait a priori le cas de structures d'emballage en service.

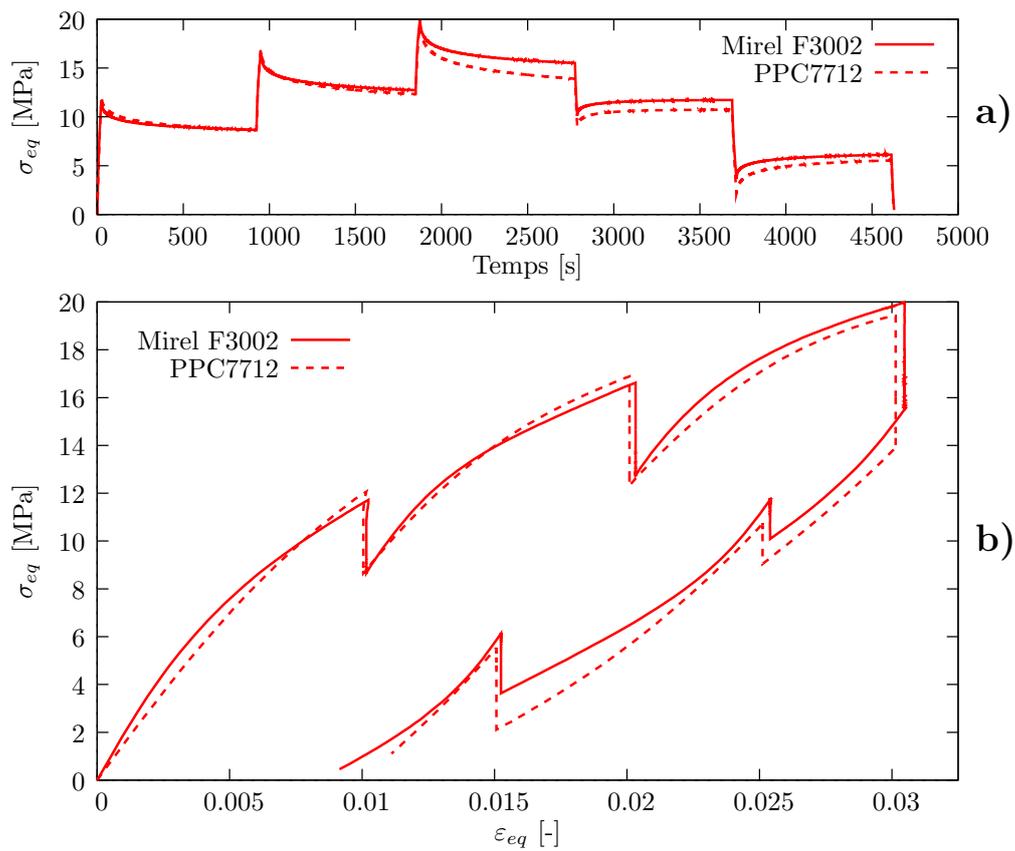


FIGURE 3.14 – Comparaison à 25°C du comportement mécanique entre le Mirel F3002 et le PPC 7712 pour un essai de **traction** interrompu par des relaxations. a) Représentation de la contrainte équivalente en fonction du temps. b) Représentation de la contrainte équivalente en fonction de la déformation équivalente.

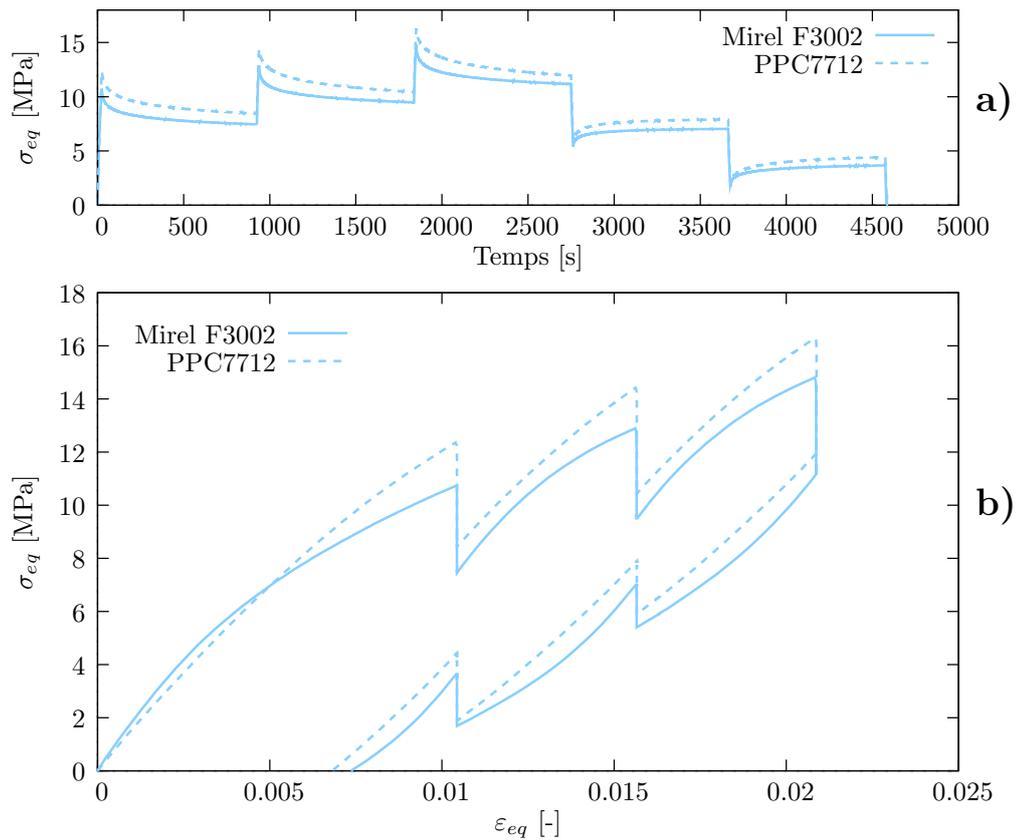


FIGURE 3.15 – Comparaison à 25°C du comportement mécanique entre le Mirel F3002 et le PPC 7712 pour un essai de **compression** interrompu par des relaxations. a) Représentation de la contrainte équivalente en fonction du temps. b) Représentation de la contrainte équivalente en fonction de la déformation équivalente.

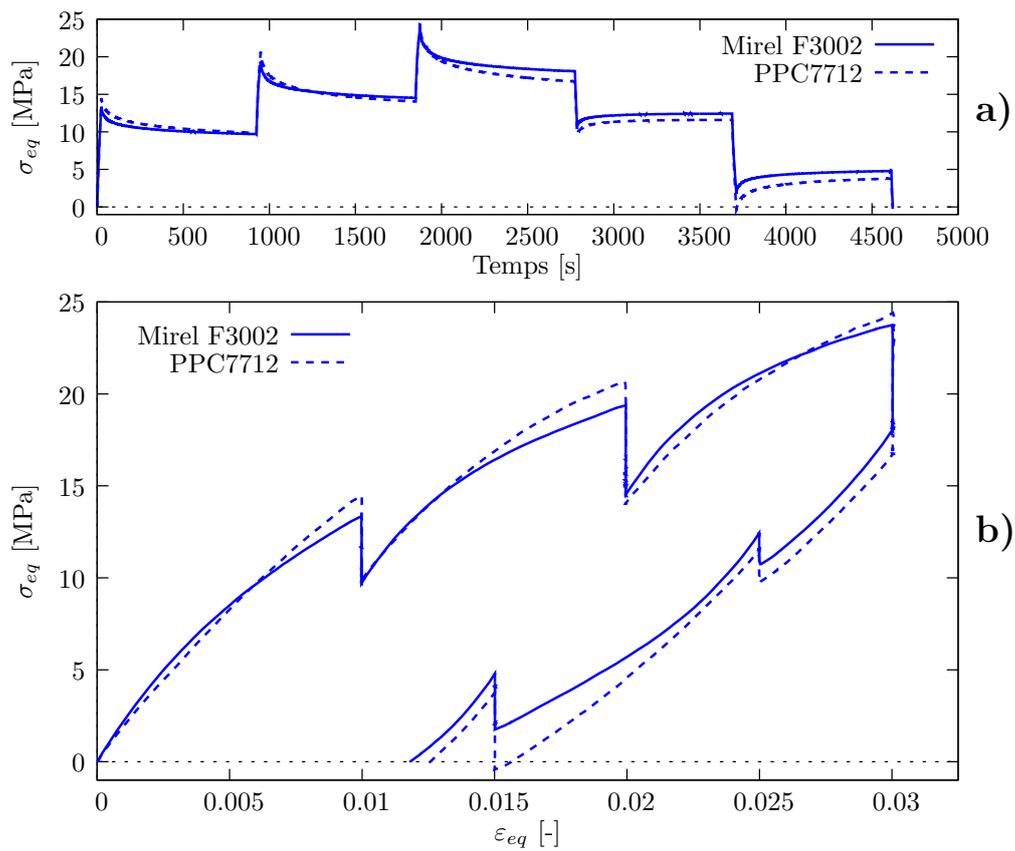


FIGURE 3.16 – Comparaison à 25°C du comportement mécanique entre le Mirel F3002 et le PPC 7712 pour un essai de **torsion** interrompu par des relaxations. a) Représentation de la contrainte équivalente en fonction du temps. b) Représentation de la contrainte équivalente en fonction de la déformation équivalente.

3.4.4 Essais papillon (Butterfly test) à 25°C

Le trajet de déformation d'un essai papillon est une façon séduisante d'étudier la dépendance d'un matériau au chemin de déformation qu'il empreinte : les quatre quadrants de l'espace des déformations (ε'/γ') sont balayés, l'origine de cet espace est traversée à plusieurs reprises et le chargement global est, à maintes reprises, diminué et augmenté. Le trajet d'un essai papillon (fig. 3.17) consiste en :

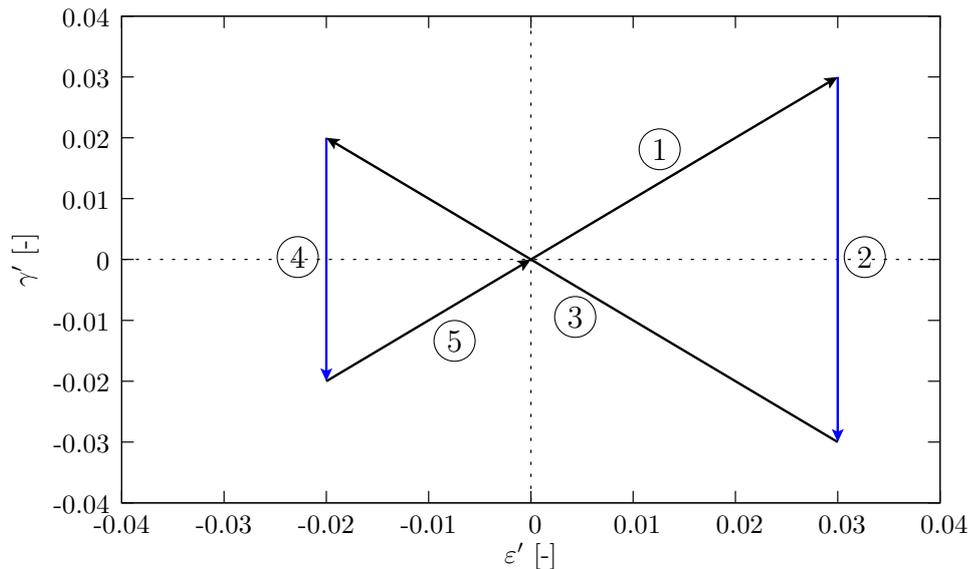


FIGURE 3.17 – Trajet de chargement d'un essai **papillon**.

- un premier chargement en traction et torsion simultané jusqu'à $\varepsilon' = 3\%$ et $\gamma' = 3\%$ (Étape ①).
- une torsion seule jusqu'à $\gamma' = -3\%$, en maintenant $\varepsilon' = 3\%$ (Étape ②).
- un chargement en compression et torsion simultané jusqu'à $\varepsilon' = -2\%$ et $\gamma' = 2\%$ (Étape ③).
- une torsion seule jusqu'à $\gamma' = -2\%$, en maintenant $\varepsilon' = -2\%$ (Étape ④).
- un déchargement simultané des deux déformations jusqu'à ce que l'une d'entre elles soit nulle (Étape ⑤).

Les flèches de cette figure indiquent le sens de la déformation pour chaque étape de déformation.

Pour étudier les résultats de ce chemin de déformation, les essais ont été tracés dans un espace "contrainte de Cauchy/contrainte de cisaillement" (σ/τ'). Les courbes ont également été décalées, de manière à ce que le croisement, entre le trajet de compression/torsion

et le second trajet de traction/torsion, se fasse au centre de l'espace σ/τ' (voir fig. 3.18). Ce décalage a été effectué dans le but d'obtenir un maximum de zones reproductibles

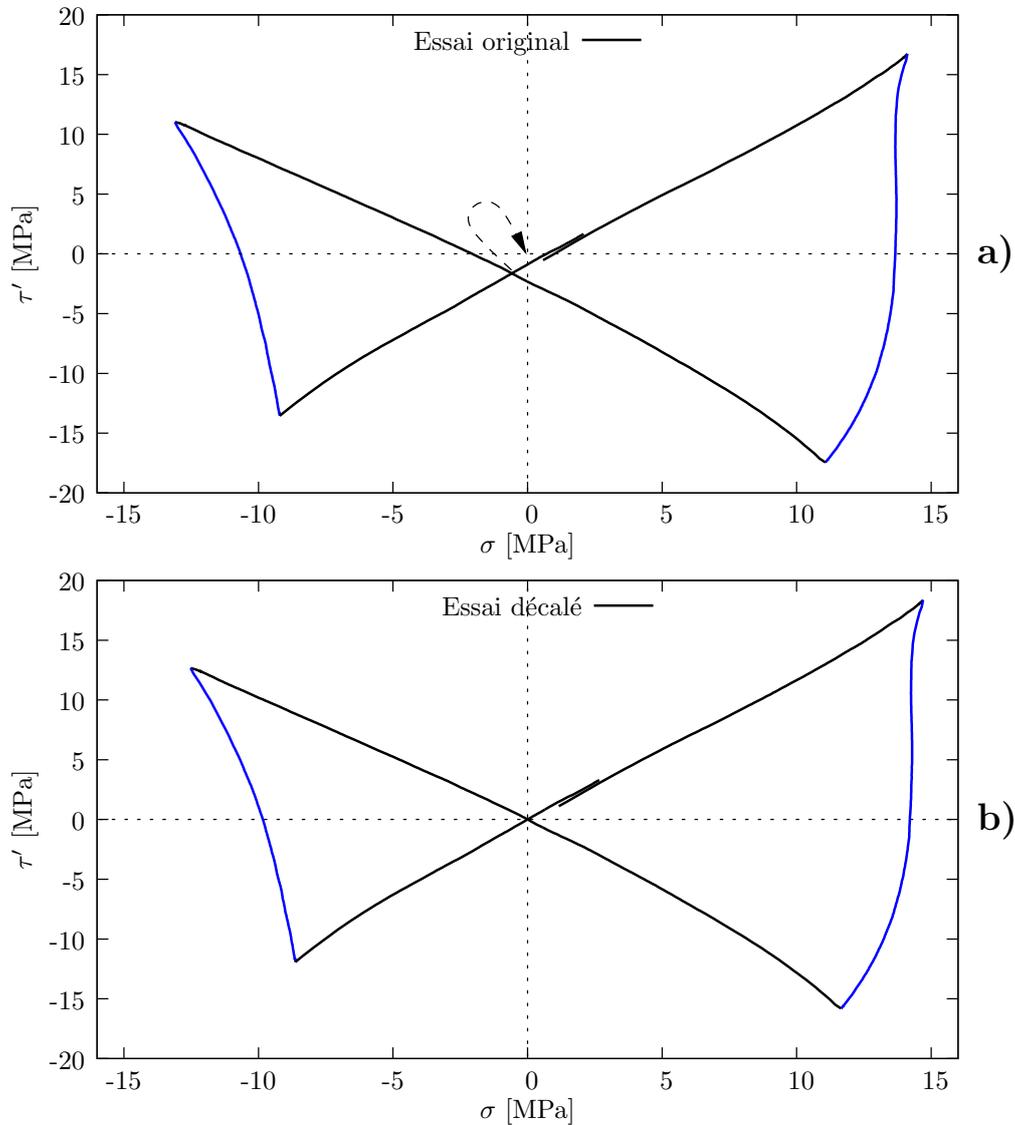


FIGURE 3.18 – Illustration du décalage effectué sur les essais **papillon**. La flèche indique que le croisement du papillon est décalé de manière à être confondu avec l'origine. **a)** Essai original. **b)** Essai décalé.

entre les essais.

En effet, il est notable à la fig. 3.19, où sont représentés trois essais à 25°C sur le Mirel F3002, que les éprouvettes ne possèdent pas le même état de contrainte à l'origine de l'essai. En effectuant le décalage décrit précédemment pour ces différents essais, il est plus aisé de voir que le matériau répond de manière similaire en contrainte. Il aurait été plus difficile d'observer cette similitude de comportement si les courbes n'avaient pas été décalées de la sorte ou bien décalées de manière à ce que leurs états de contrainte d'origine

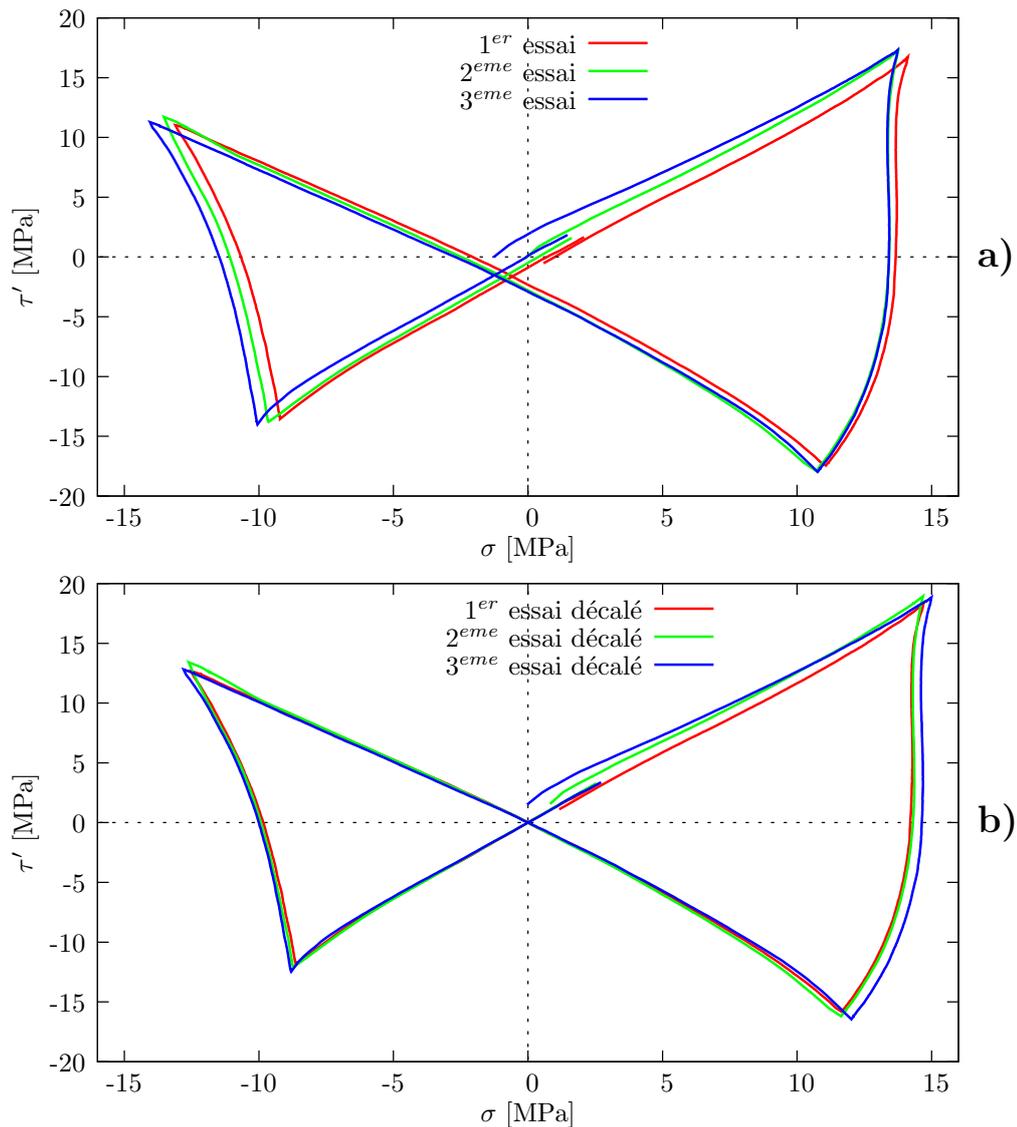


FIGURE 3.19 – Reproductibilité des essais **papillon** sur le Mirel F3002 à 25°C. a) Essais originaux. b) Essais décalés pour mieux apprécier la reproductibilité des essais.

soient superposés.

Ce type d'essai présentant un trajet de déformation avec des directions peu communes, les observations sont différentes par rapport à celles faites précédemment. La comparaison entre le Mirel F3002 et le PPC 7712 pour l'essai papillon est visible à la fig. 3.20. Bien qu'ayant des comportements similaires pour des trajets de déformation ayant une direction unique, il est intéressant de voir que leur comportement en contrainte est différent lorsqu'ils sont sollicités par un trajet de chargement complexe, tel l'essai papillon. Le PP présente ainsi un motif d'une intensité supérieure à celui du PHA dans l'espace σ/τ' .

Cette figure nous renseigne également sur l'importance de l'histoire du chargement sur le comportement des polymères. Par exemple, quelque soit le matériau, bien qu'il soit

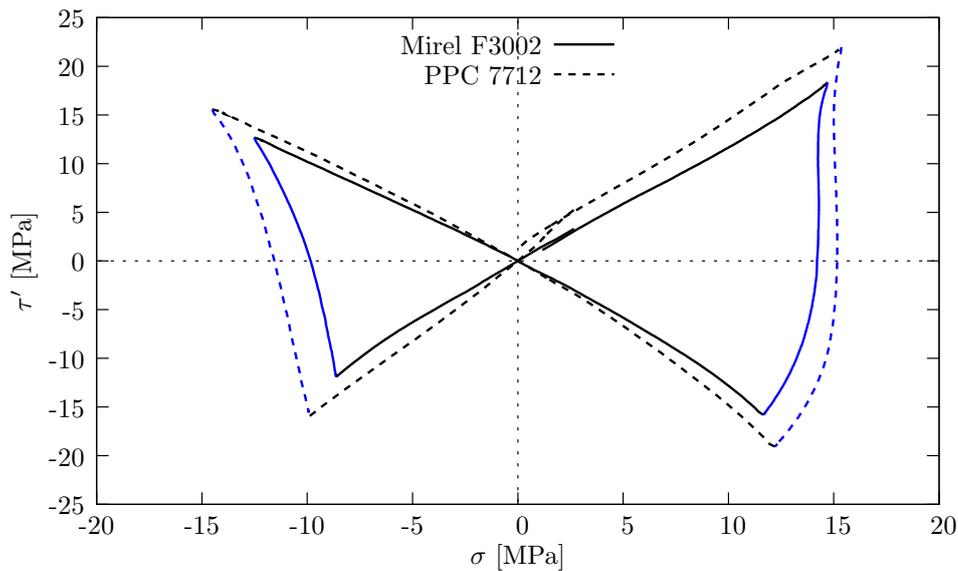


FIGURE 3.20 – Comparaison à 25°C du comportement mécanique entre le Mirel F3002 et le PPC 7712 pour un essai **papillon**.

évident que la contrainte σ diminue lors de l'étape ④, car correspondant à une relaxation dans la direction de traction, la contrainte de cisaillement est supérieure en fin d'étape qu'en début. En effet, lors de cette étape, seule la déformation de cisaillement évolue, passant de $\gamma' = 2\%$ à $\gamma' = -2\%$, donc les points de départ et d'arrivée de cette étape sont totalement symétriques dans l'espace des déformations. Or, la contrainte de cisaillement (τ') est plus importante (en valeur absolue) en fin d'étape avec une différence respective de 1.5MPa et de 3.5MPa pour le Mirel F3002 et le PPC 7712. Cette remarque, présente également lors de la phase ②, mais moins marquée, semble traduire une réorientation des directions principales de contraintes vers la direction de sollicitation.

Ce phénomène peut s'observer également sur la fig. 3.21 où seule la composante de torsion de l'essai papillon est représentée et comparée avec un essai de torsion simple. Pour les deux étapes 2 et 4, où seule la déformation de cisaillement évolue, cette figure semble aussi montrer que la contrainte de cisaillement tend vers la même valeur (les parties en bleu tendant vers la valeur encadrée en marron). Cette remarque nécessiterait d'autres essais afin d'être approfondie, mais semble montrer que le cisaillement ne dépend pas du niveau de variation de volume auquel le matériau se trouve.

Il est également notable sur cette figure que la composante de torsion soit plus faible pour l'essai combiné que pour l'essai de torsion simple. La même remarque peut être faite pour la composante de traction-compression par rapport à un essai de traction simple et un essai compression simple (fig. 3.22).

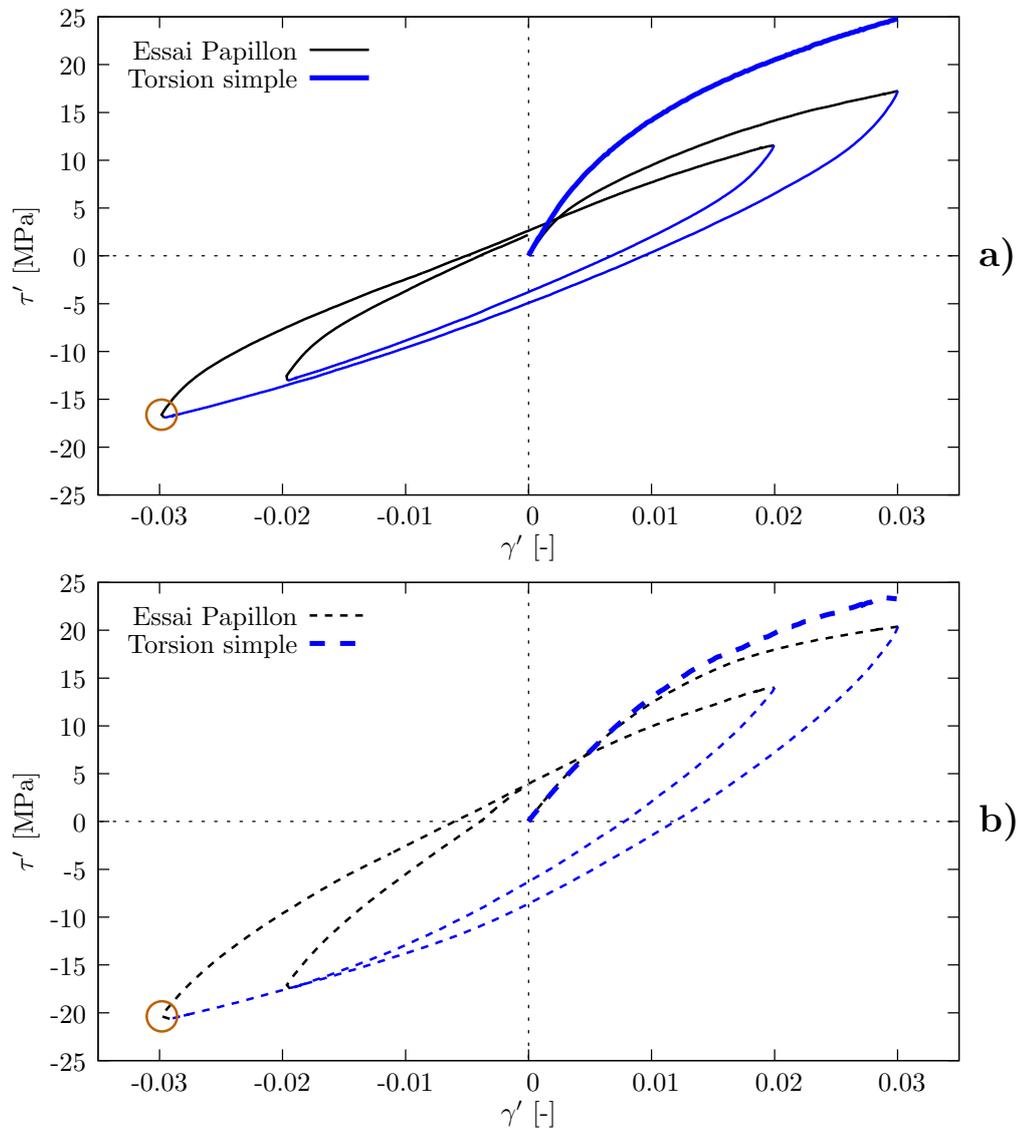


FIGURE 3.21 – Représentation de la composante de torsion pour l’essai papillon à 25°C. **a)** Comparaison, pour le **Mirel F3002**, avec un essai de torsion dont le chargement est proportionnel. **b)** Comparaison, pour le **PPC 7712**, avec un essai de torsion dont le chargement est proportionnel.

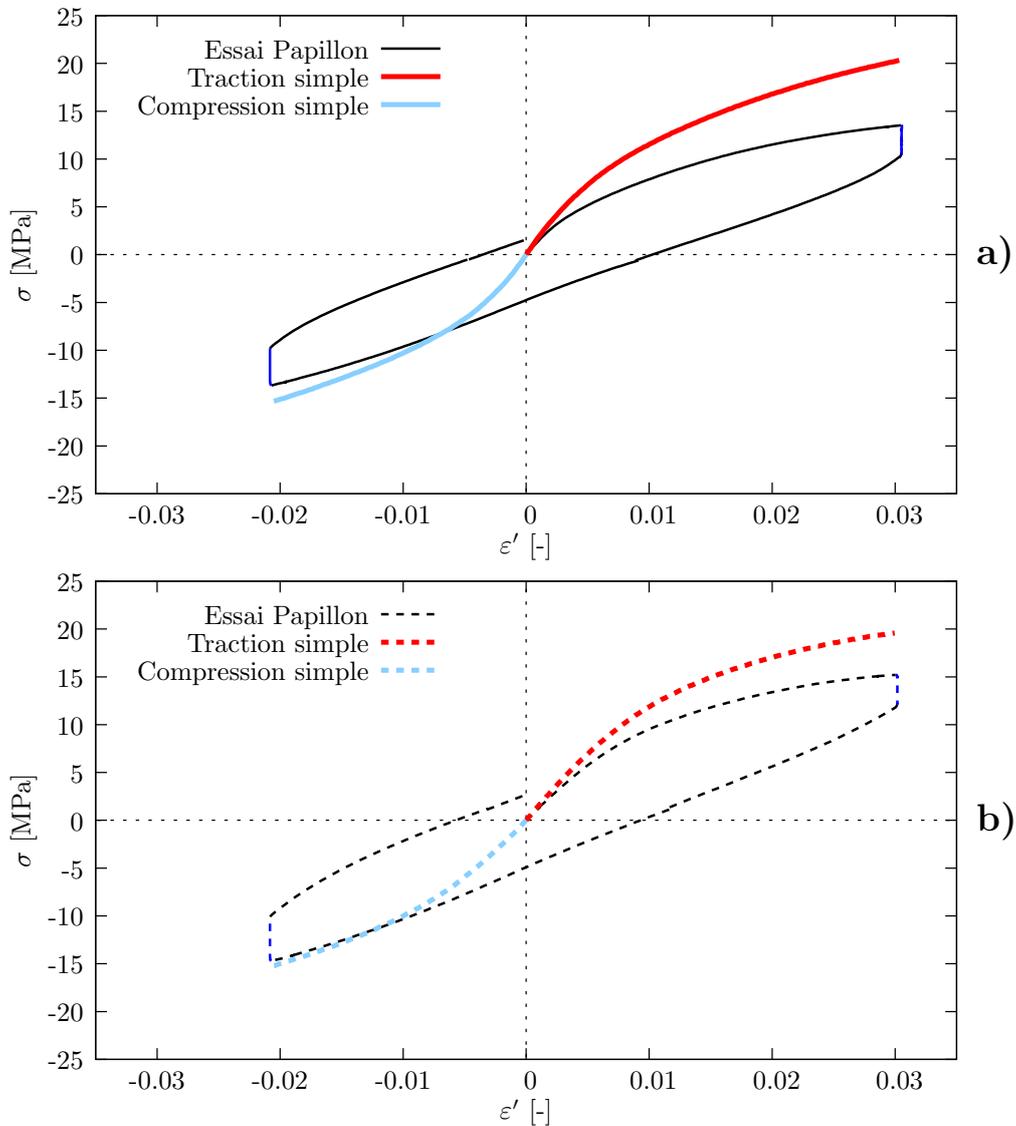


FIGURE 3.22 – Représentation de la composante de traction-compression pour l’essai papillon à 25°C. **a)** Comparaison, pour le **Mirel F3002**, avec un essai de traction et un essai de compression, dont le chargement est proportionnel. **b)** Comparaison, pour le **PPC 7712**, avec un essai de traction et un essai de compression, dont le chargement est proportionnel.

Enfin, la fig. 3.23 compare les essais papillons avec les sollicitations uniaxiales de traction, de compression et de torsion, pour le Mirel F3002 (3.23.a) et le PPC 7712 (3.23.b)), dans le domaine des déformations et contraintes équivalentes. L'allure du premier char-

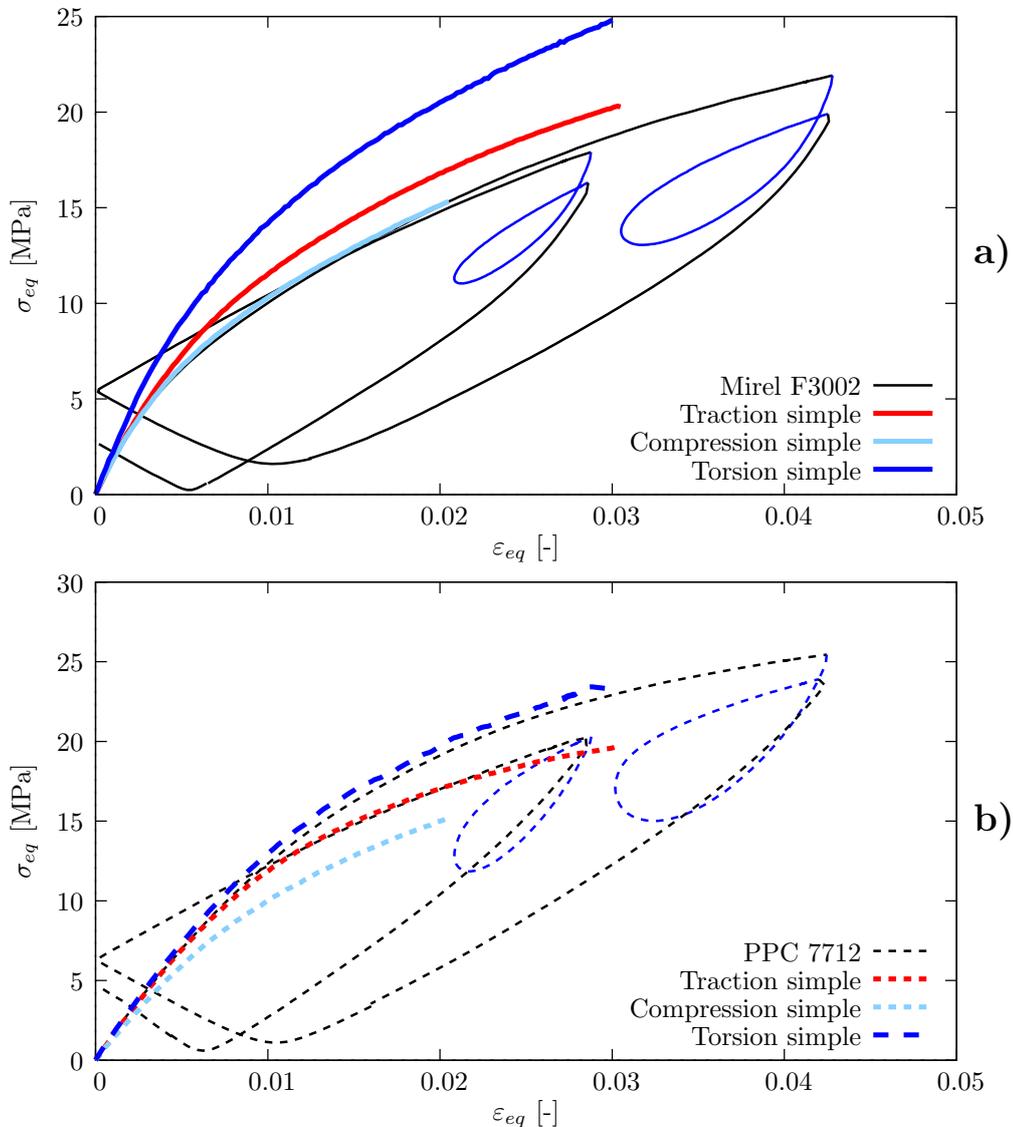


FIGURE 3.23 – Comparaison des essais papillons avec les sollicitations uniaxiales de traction, de compression et de torsion dans le domaine des déformations et contraintes équivalentes. **a)** Comparaison effectuée sur le Mirel F3002. **b)** Comparaison effectuée sur le PPC 7712.

gement (Etape ①) des essais papillon permet une nouvelle fois de souligner la différence de comportement entre le Mirel F3002 et le PPC 7712 pour des trajets de chargements multiaxiaux.

L'ensemble de ces observations met clairement en évidence les effets tridimensionnels du comportement.

3.5 Influence de la température sur le comportement du Mirel F3002

Le dispositif d'essai permettant la réalisation de tests en température, l'objectif de cette section est d'analyser l'influence de la température sur le comportement du Mirel F3002. Pour cela, un nouveau code de couleur a été mis en place afin de différencier les différentes températures mises en jeu :

- Le **rouge** correspond aux essais effectués à **0°C**.
- Le **bleu** correspond aux essais effectués à **25°C**.
- Le **marron** correspond aux essais effectués à **70°C**.
- Le **noir** correspond aux essais effectués à **100°C**.

Les essais pour un chargement en traction sont représentés en traits pleins tandis que les essais pour un chargement en torsion sont représentés en traits pointillés.

3.5.1 Dispositif additionnel pour le contrôle de la température

Les essais présentés dans cette section sont effectués pour quatre températures différentes, contrôlées durant la totalité de l'essai. L'influence de la température sur le comportement des polymères ayant été démontrée [Khan and Farrokh (2006)], un soin tout particulier a été apporté dans son contrôle durant les essais. Les quatre températures d'essais utilisées sont : 0°C, 25°C, 70°C et 100°C. Le contrôle de ces températures s'est fait au travers de trois thermocouples de type K, placés respectivement dans l'un des mors et dans deux éprouvettes témoins, une en Mirel F3002 et l'autre en PPC 7712, percées d'un diamètre de 1mm jusqu'en leur centre (fig. 3.24). Les essais ont été déclenchés lorsque la température des trois thermocouples était comprise dans un intervalle de $\pm 1^\circ\text{C}$ autour de la température de consigne.

3.5.2 Essais interrompus par des relaxations

Les essais avec relaxations en température sur le Mirel F3002 suivent le même protocole qu'à la section 3.4.3. Seul l'essai effectué à 0°C diffère un peu, puisque la dernière étape de relaxation lors du déchargement se situe à 2% de déformation équivalente, afin d'éviter que l'éprouvette entre en compression (voir fig. 3.25).

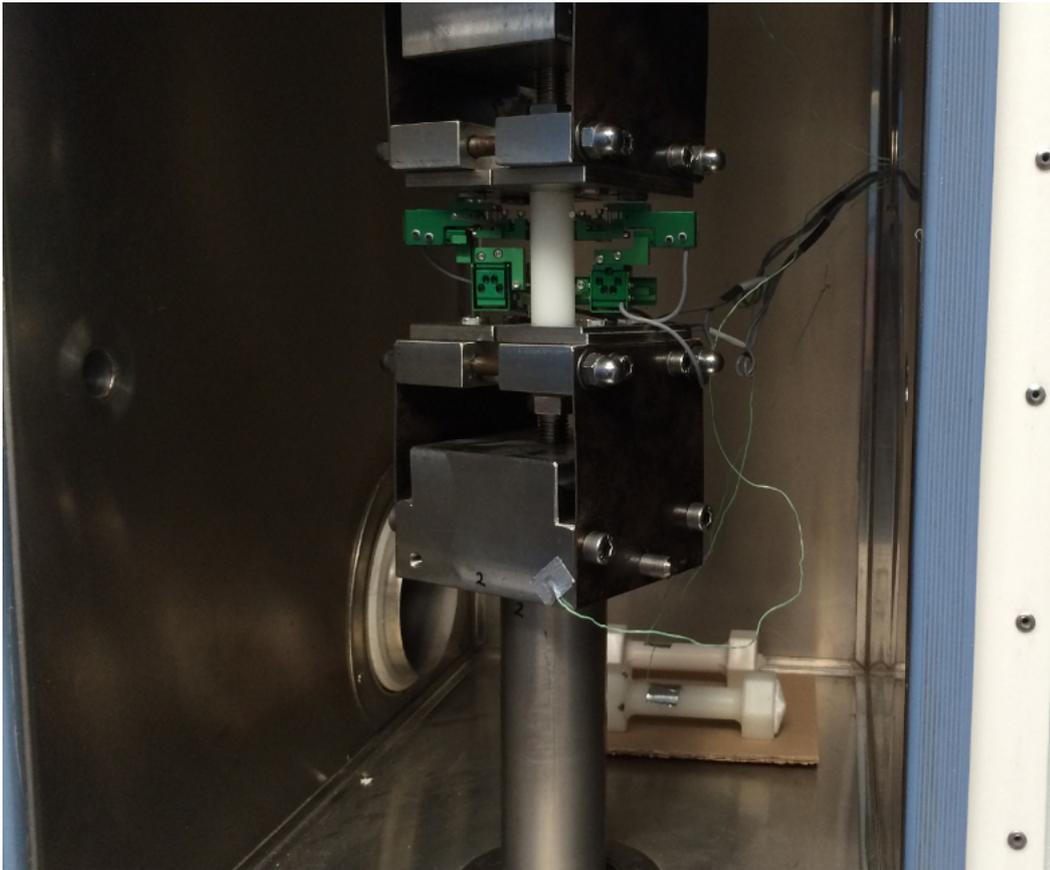


FIGURE 3.24 – Thermocouples placés sur le mors au premier plan et sur les deux éprouvettes témoins au second plan.

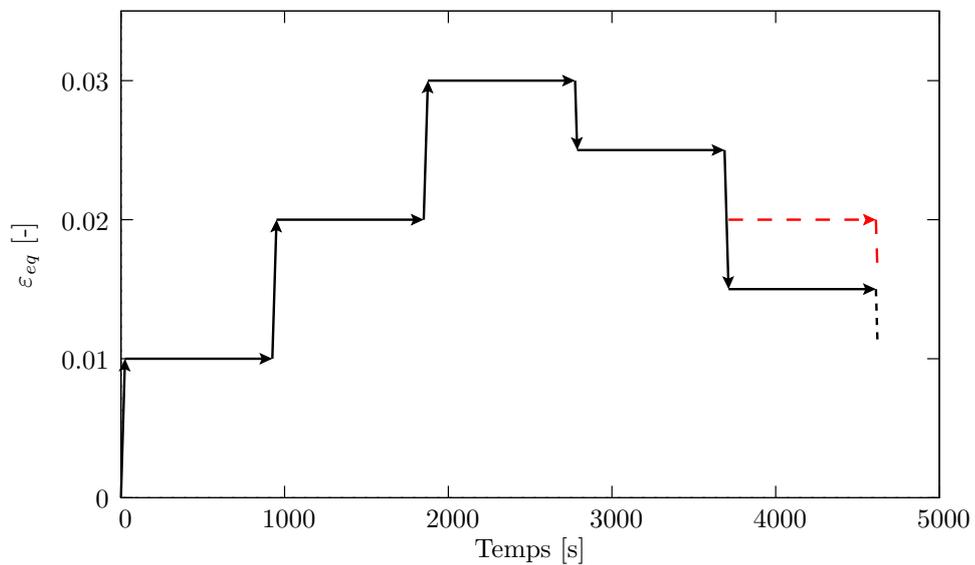


FIGURE 3.25 – Trajet de chargement d'un essai interrompu par des étapes de relaxation. Le cas particulier des essais à 0°C est représenté en rouge. La dernière étape du trajet est représentée en pointillé, car celle-ci s'arrête lorsque la force mesurée est nulle.

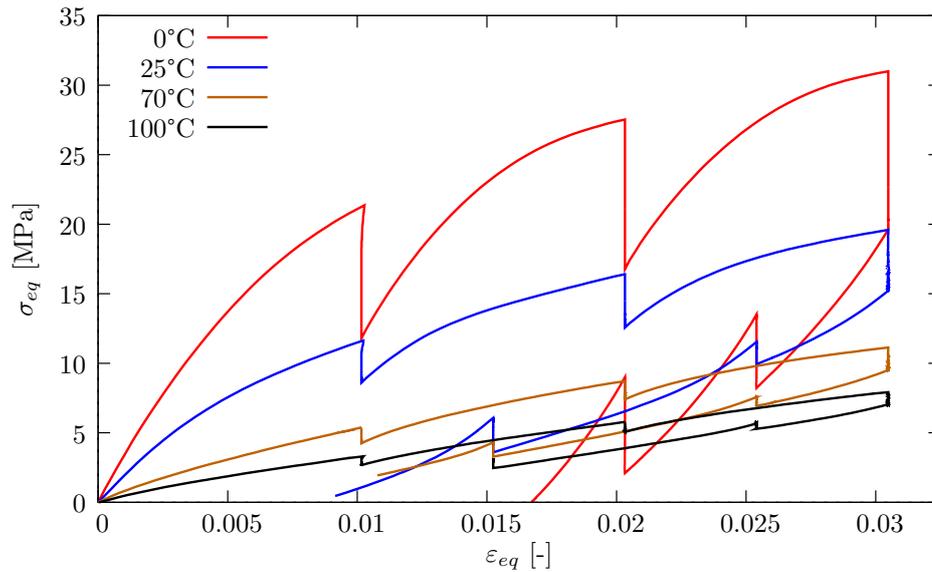


FIGURE 3.26 – Essais de **traction** interrompus par des relaxations, à différentes températures, sur le Mirel F3002.

3.5.2.1 En traction

La fig. 3.26 montre, pour les quatre températures, les résultats obtenus pour une sollicitation en traction. L'influence de la température sur le comportement mécanique des échantillons est clairement établie. Il est remarquable que plus la température diminue, plus la contrainte dans le matériau augmente pour une sollicitation identique, en notant que la température de 0°C se trouve en dessous de la température de transition vitreuse qui est de 12.1°C pour le PHA [Corre et al. (2012)]. On observe, par exemple, une augmentation de 421% entre la contrainte maximum mesurée à 100°C et celle à 0°C. La décroissance de la contrainte lors des phases de relaxation semble indiquer que la viscosité est d'autant plus importante que la température est faible. L'hystérésis du matériau suit la même tendance. Le Mirel F3002 étant un PHA destiné à l'emballage alimentaire, les conditions d'utilisations peuvent s'avérer variées et la température devenir un facteur important dans la tenue mécanique.

3.5.2.2 En torsion

Les essais de torsion interrompus par des relaxations suivent le même protocole que les essais en traction afin d'être comparés dans l'espace des contraintes et déformations équivalentes. Les résultats de ces essais en torsion sont visibles sur la fig. 3.27 Les tendances observées sur cette courbe sont les mêmes que pour les essais en traction. C'est-à-dire l'hystérésis, la viscosité et, plus généralement, la contrainte augmentent à mesure que la température des échantillons diminue.

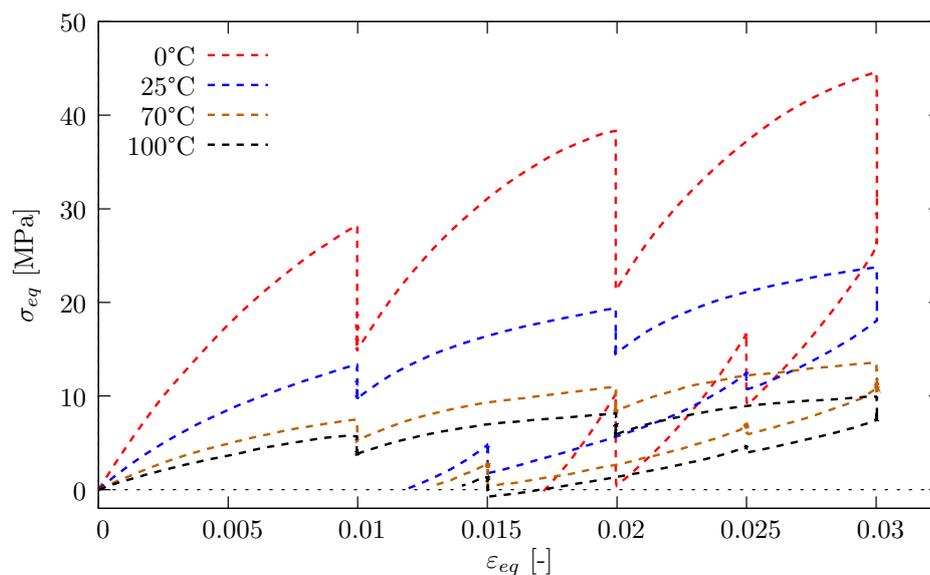


FIGURE 3.27 – Essais de torsion interrompus par des relaxations, à différentes températures, sur le Mirel F3002.

3.5.2.3 Comparaison

Les figures 3.28, 3.29, 3.30 et 3.31, qui suivent, comparent, pour chaque température, les courbes des essais de traction et de torsion interrompus.

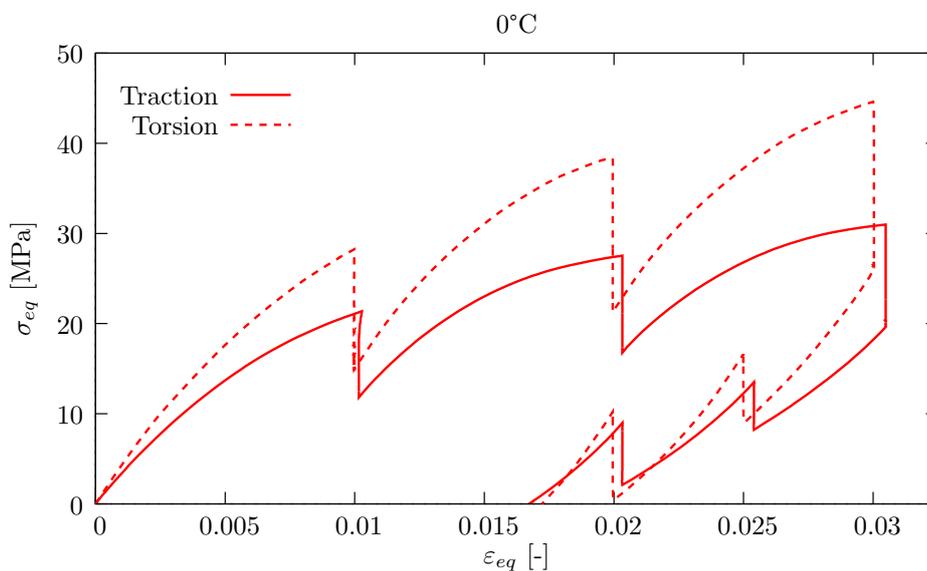


FIGURE 3.28 – Comparaison entre les essais de traction et de torsion interrompus par des relaxations à 0°C.

Ces comparaisons permettent d'observer que quelque soit la température à laquelle les essais sont effectués, la contrainte équivalente se trouve systématiquement supérieure

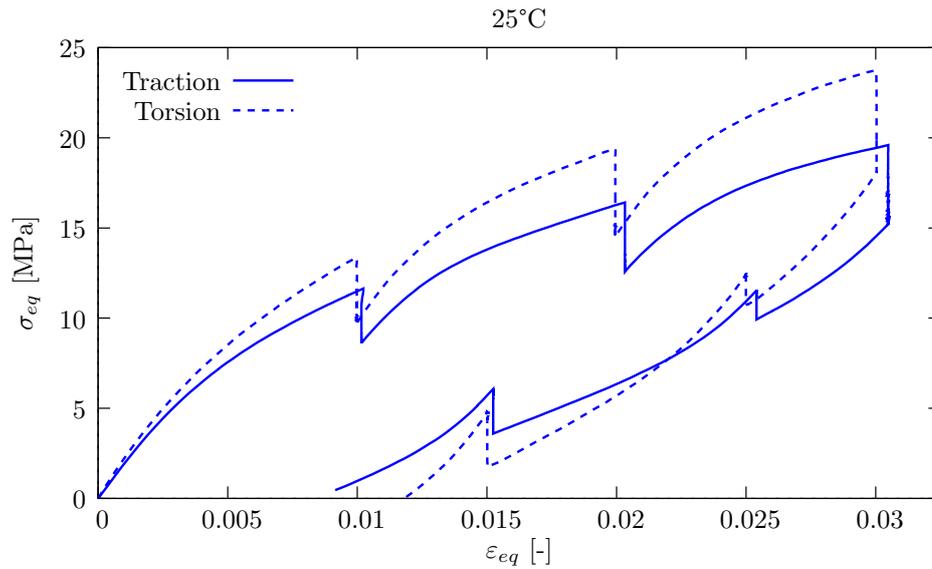


FIGURE 3.29 – Comparaison entre les essais de traction et de torsion interrompus par des relaxations à 25°C.

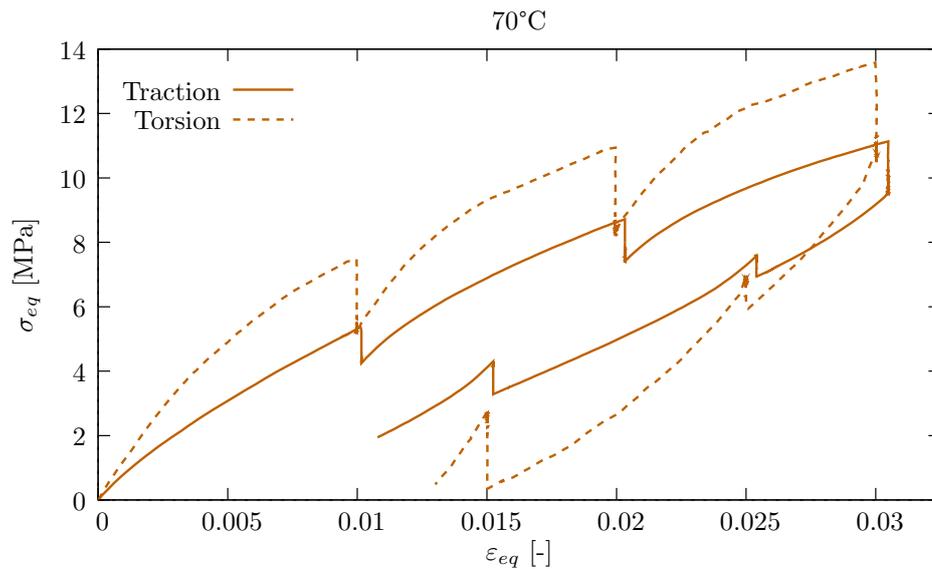


FIGURE 3.30 – Comparaison entre les essais de traction et de torsion interrompus par des relaxations à 70°C.

dans le cas d'un essai de cisaillement que pour un essai de traction. L'ordre de grandeur de cette différence se quantifie à approximativement 20% en moyenne avec les différentes températures.

L'observation d'une contrainte égale à celle obtenue en traction ou inférieure, avec une dépendance à l'angle de phase, était le comportement que nous nous attendions à obtenir. L'hypothèse d'une évolution linéaire du cisaillement suivant le rayon de l'éprouvette, utilisée pour obtenir la contrainte de cisaillement, pourrait être à l'origine de cette obser-

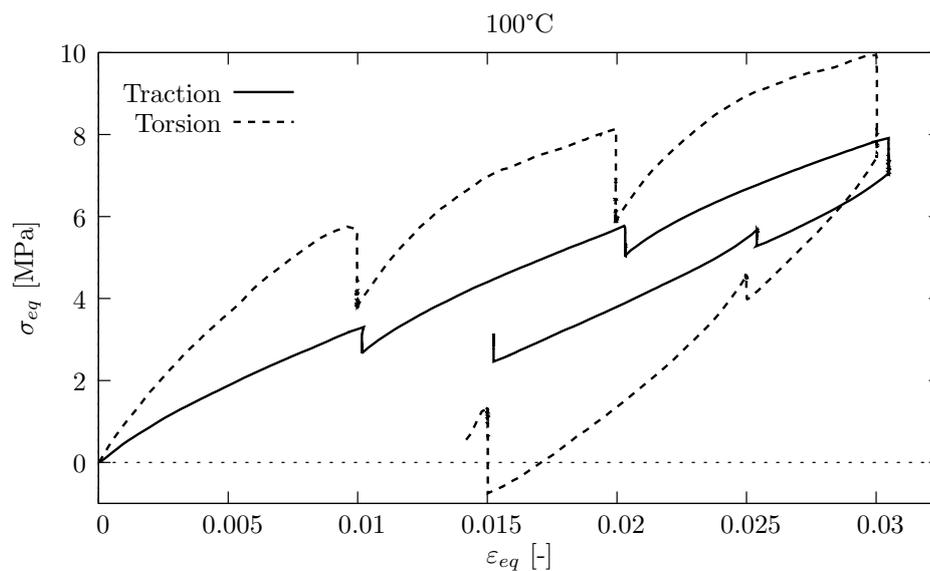


FIGURE 3.31 – Comparaison entre les essais de traction et de torsion interrompus par des relaxations à 100°C.

vation. Bien que celle-ci soit percée en son centre, il se pourrait que cette hypothèse soit trop approximative pour bien retranscrire le comportement en cisaillement du matériau lors d'une torsion de l'éprouvette. Un second type de traitement des essais de torsion, plus précis, sera abordé au chapitre 5.

3.5.3 Essais papillon (Butterfly test)

Le protocole pour cet essai a déjà été vu à la section 3.4.4. La fig. 3.32 présente le résultat en contrainte de ce trajet de chargement aux quatre températures de 0°C, 25°C, 70°C et 100°C. De manière analogue aux essais en traction et en torsion, il peut être

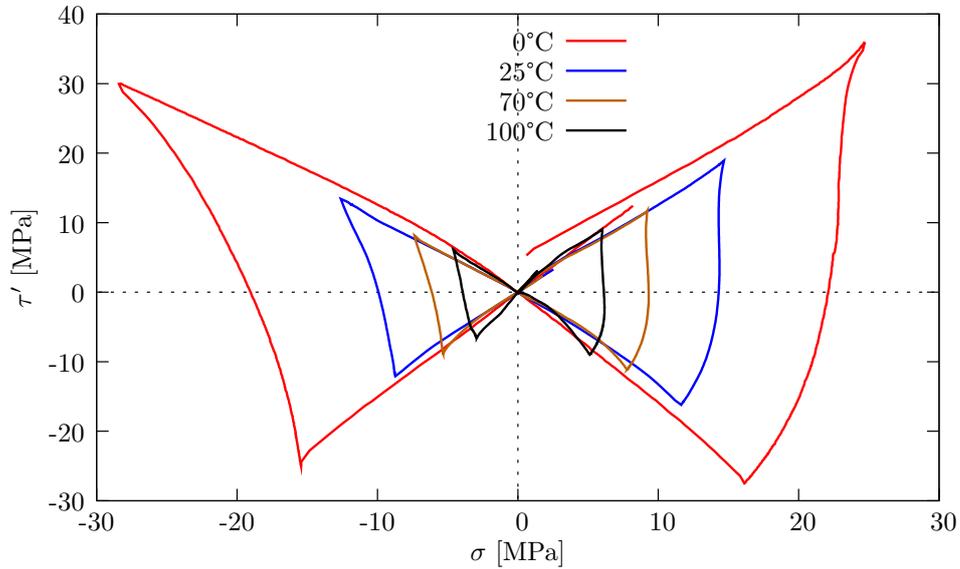


FIGURE 3.32 – Influence de la température sur la réponse mécanique du Mirel F3002 à un essai papillon.

observé que l'intensité du papillon représenté dans l'espace des contraintes diminue à mesure que la température augmente. Ce comportement doit être lié au matériau qui devient plus souple lorsque sa température s'éloigne de sa température de transition vitreuse.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a eu plusieurs objectifs. Le premier objectif était de montrer l'étendue des possibilités, donné par le dispositif expérimental, pour l'étude du comportement mécanique de matériaux polymères. Il a donc été vu qu'une même éprouvette pouvait être sollicitée en traction, torsion et compression en suivant un chemin de déformation complexe et qu'elle pouvait également être sollicitée simultanément en torsion et en traction ou compression. Ces possibilités permettent d'obtenir une base de données utile à l'élaboration d'un modèle de comportement en trois dimensions, car l'observation en chemins complexes conduit à des comportements très difficiles à imaginer lors de comportements 1D. Elles permettent également de mettre en évidence des phénomènes tels que l'histoire de chargement des matériaux ou l'influence de la variation de volume. Enfin, les observations réalisées soulèvent des questions sur la manière dont les essais sont post-traités, notamment les essais de torsion.

Le second objectif était d'observer le comportement d'un PHA en comparaison avec un PP pouvant avoir les mêmes applications. Il a pu être observé que leurs comportements mécaniques aux faibles déformations sont similaires. Le but de la société Metabolix, qui produit le Mirel F3002, a probablement été d'obtenir un matériau ayant des caractéristiques au plus près des polymères pétrochimiques à destination de l'emballage alimentaire. Les résultats de ce chapitre viennent confirmer sur le plan strictement mécanique la viabilité de ce type de matériau pour cette industrie, mais n'étudient pas l'évolution de ce matériau dans le temps.

Le dernier point concerne l'évolution du comportement mécanique du Mirel F3002 en fonction de la température. Ce matériau étant vendu comme pouvant être utilisé en congélation, tout comme pouvant accueillir de l'eau bouillante, il semblait important d'observer son comportement avec la température. Il apparaît que ce dernier évolue fortement dans la gamme de température auquel le matériau a été soumis. Ainsi, il devient important de prendre en compte ce paramètre dans le dimensionnement d'une structure, en fonction de l'utilisation que celle-ci va avoir.

Le chapitre suivant introduit la loi de comportement utilisée pour l'identification du modèle de comportement des deux polymères de notre étude.

4

La loi Hyperélasto-Visco-Hystérétique

4.1 Introduction

À l'heure actuelle, beaucoup d'industriels se basent encore sur des potentiels de type hyperélastique afin de simuler le comportement de polymères. Bien que ce type de comportement soit relativement pertinent pour déterminer la contrainte maximale au sein d'un matériau, les PHAs et, de manière générale, les polymères ont un comportement mécanique complexe que l'utilisation d'un potentiel hyperélastique seul ne suffit pas à décrire. Ce type de modélisation induit une application de coefficients de sécurité importants faisant perdre une partie de l'avantage de ces matériaux. En ce qui concerne le Mirel F3002 et le PPC 7712, les résultats expérimentaux du chapitre précédent montrent que ces matériaux présentent une évolution non-linéaire de la contrainte avec la déformation appliquée, une dépendance au temps liée à la viscosité et un comportement hystérétique d'origine non-visqueuse, observable particulièrement lors des cycles de sollicitation. Ces phénomènes apparaissent à de faibles niveaux de déformation ($< 5\%$) et sont fortement dépendants des directions et des cycles de sollicitations, ce qui complique la mise en place d'un modèle en trois dimensions capable de les décrire.

[Yakimets et al. (2007)] ont effectué des essais multiaxiaux en traction (-compression) et torsion sur un polypropylène isotactique. Leurs travaux ont ensuite consisté en l'établissement d'un modèle rhéologique 3D, permettant de décrire le comportement du matériau pour des essais uniaxiaux et multiaxiaux. L'hypothèse principale de leur modèle est que seule la partie amorphe du polymère semi-cristallin se comporte de manière viscoélastique ; la partie cristalline se comportant uniquement de manière élastique. Les résultats obtenus montrent que le modèle est capable de décrire des chargements complexes et de prendre en compte les phases de déchargements et de changements de direction de sollicitations (fig. 4.1).

Néanmoins, bien que les résultats du modèle soient proches de ceux obtenus expérimentalement, les déformations mises en jeu sont faibles, inférieures à 1.5%. De plus, le matériau utilisé présente un comportement symétrique en traction et en compression dans

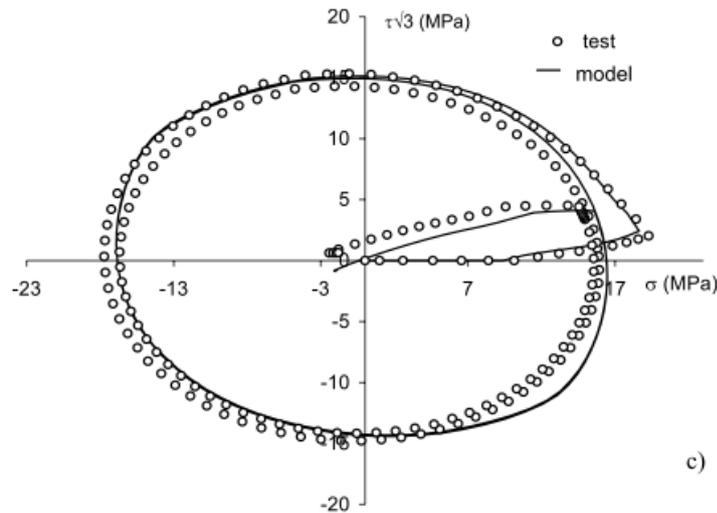


FIGURE 4.1 – Réponse en contrainte d'un polymère isotactique pour un essai complexe de traction(-compression) et de torsion simultanés. Comparaison avec les résultats de la simulation du modèle rhéologique développé par [Yakimets et al. (2007)].

cette plage de déformation. Le coefficient de Poisson mesuré pour ce matériau étant de $\nu = 0.5$, l'utilisation d'un matériau incompressible facilite la modélisation. Enfin, le modèle présenté ne décrit que les essais expérimentaux et aucune prédiction du comportement de structures plus complexes n'est envisagée.

La loi Hyperelasto-Visco-Hystérétique (HVH), faisant l'objet de ce chapitre, est développée depuis quelques années dans le but de modéliser, entre autres, des matériaux polymères et élastomères [Zrida et al. (2009); Vandembroucke et al. (2010)]. En effet, elle permet de décrire le comportement de matériaux présentant de l'hyperélasticité, de la viscosité et de l'hystérésis non visqueuse sur de larges plages de déformations [Vandembroucke (2010)]. La poursuite des travaux sur cette loi est axée, dans cette thèse, sur la simulation de structures dont les sollicitations mécaniques induisent plusieurs types de déformations simultanées avec des chargements complexes. Ainsi, la loi HVH sera "revisité" et nous tenterons de l'améliorer en tenant compte des aspects liés aux phénomènes tridimensionnels comme, par exemple, l'influence de la variation de volume.

En premier lieu, ce chapitre présentera le principe sur lequel le modèle de comportement HVH est développé. Les contributions hyperélastique, visqueuse et hystérétique, faisant partie intégrante de la loi, seront présentées avec une description de chacun des modèles choisis. Enfin, une synthèse de ces choix sera faite afin de présenter la loi HVH utilisée pour simuler le comportement des matériaux de notre étude (voir chapitre 5).

4.2 Le principe du modèle HVH

Pour décrire le comportement des polymères, trois contributions ont été déterminées comme étant principalement à l'origine de celui-ci. Un potentiel hyperélastique, pour retranscrire le comportement non-linéaire réversible du matériau, une contribution hystérétique visqueuse, dépendante du temps, et une contribution hystérétique non-visqueuse indépendante du temps, afin de caractériser la différence de chemin parcouru par le matériau pour retrouver son état d'origine. La loi Hyperélasto-Visco-Hystérétique (HVH) est basée sur ces trois contributions par le biais de la puissance des efforts intérieurs totale, considérée comme étant égale à la somme des puissances de chaque contribution :

$$P_{total} = P_e + P_v + P_h \quad (4.1)$$

$$= \int_S \underset{\sim}{\sigma}_e : \mathbf{D} dV + \int_S \underset{\sim}{\sigma}_v : \mathbf{D} dV + \int_S \underset{\sim}{\sigma}_h : \mathbf{D} dV \quad (4.2)$$

$$= \int_S (\underset{\sim}{\sigma}_e + \underset{\sim}{\sigma}_v + \underset{\sim}{\sigma}_h) : \mathbf{D} dV \quad (4.3)$$

$$= \int_S \underset{\sim}{\sigma}_{total} : \mathbf{D} dV \quad (4.4)$$

où $\underset{\sim}{\sigma}_{total} = \underset{\sim}{\sigma}_e + \underset{\sim}{\sigma}_v + \underset{\sim}{\sigma}_h$ et \mathbf{D} est la vitesse de déformation du système.

Sa particularité tient alors au fait que le comportement du matériau est décomposé en une contribution additive des contraintes, là où, classiquement en mécanique du solide, le comportement est scindé en une contribution additive des déformations. Pour mémoire, notons qu'en mécanique des fluides cette décomposition additive est courante.

Cette décomposition conduit à une maîtrise différenciée de chaque contribution, en mettant en évidence l'importance des hystérésis visqueuse et non-visqueuse. Ainsi la contrainte du matériau σ_{total} se décompose en la somme de trois contraintes : hyperélastique σ_e , visqueuse σ_v et hystérétique σ_h , correspondant aux trois différents comportements et visibles à la fig. 4.2.

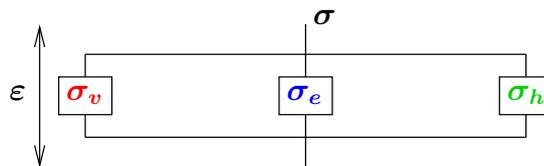


FIGURE 4.2 – Comportement global de la loi HVH

4.3 Le potentiel hyperélastique

L'hyperélasticité est une contribution qui ne dépend ni du temps ni du chemin parcouru. Ceci met en évidence un des problèmes des modèles hyperélastiques majoritairement utilisés dans l'industrie aujourd'hui, notamment pour les calculs en dynamique. En effet, les résultats obtenus à partir des potentiels hyperélastiques sont identiques quelques soient les vitesses de chargements ou les fréquences utilisées pour les essais. Cette contribution constituant l'un des sous-modèles de la loi HVH, un historique non-exhaustif ainsi que le potentiel retenu sont présentés dans cette section.

4.3.1 Définitions

Les équations du paragraphe 4.3.1 et du cas purement sphérique sont inspirées des travaux de Gérard Rio pour l'implantation de potentiels hyperélastiques dans le code de calcul Herezh++ [Rio (2014)]

Avant d'introduire la notion de potentiel hyperélastique permettant de décrire le comportement élastique non linéaire d'un matériau, considérons un volume matériel et un paramétrage matériel θ_i , fixe dans le temps, permettant le repérage de la masse volumique $\rho(\theta_i, t)$. Ces coordonnées matérielles permettent ainsi de décrire un volume de référence fixe V_{ref} par rapport au temps.

Le potentiel hyperélastique se définit comme une densité d'énergie par unité de corps. Suivant la référence considérée, celui-ci s'exprime par unité de corps déformé $\omega = e\rho$ ou par unité de corps non déformé $W = e_0\rho_0$, avec e , e_0 , ρ et ρ_0 , l'énergie par unité de masse et la masse volumique pour un corps déformé et non déformé, respectivement. Ces notations sont déduites de l'expression de l'énergie libre de Helmholtz F du solide, supposée indépendante du trajet de chargement et calculée sur le volume de référence V_{ref} du solide déformé :

$$F = \int_{V_{ref}} \omega dV = \int_{V_{ref}} \omega \sqrt{g} d\theta^i \quad (4.5)$$

$$= \int_{V_{ref}} W \sqrt{g_0} d\theta^i \quad (4.6)$$

où $\sqrt{g_0}$ et \sqrt{g} désignent respectivement, le déterminant initial et actuel du tenseur métrique, correspondant également au jacobien de la transformation de volume de matière vers le volume de référence. Nous obtenons ainsi la relation reliant les deux densités d'énergie :

$$W = \frac{\sqrt{g}}{\sqrt{g_0}} \omega = V \omega \quad (4.7)$$

où V est la variation relative de volume. À partir de ces définitions, la forme générale des

composantes du tenseur des contraintes peut être obtenue. La puissance intérieure s'écrit :

$$P = \int_{S_{ref}} \underset{\sim}{\sigma}_e : \underset{\sim}{D} \sqrt{g} d\theta^i \quad (4.8)$$

Mais celle-ci peut également s'exprimer de la manière suivante :

$$P = \dot{F} = \int_{S_{ref}} \frac{d(\omega\sqrt{g})}{dt} d\theta^i = \int_{S_{ref}} \frac{dW}{dt} \sqrt{g_0} d\theta^i \quad (4.9)$$

Soit par identification :

$$\underset{\sim}{\sigma}_e : \underset{\sim}{D} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{d(\omega\sqrt{g})}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dW}{dt} \quad (4.10)$$

L'énergie du solide étant supposée uniquement dépendante de son état de déformation, nous pouvons écrire sous forme de composantes :

$$\sigma_e^{ij} : D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial(\omega\sqrt{g})}{\partial\varepsilon_{ij}} D_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial W}{\partial\varepsilon_{ij}} D_{ij} \quad (4.11)$$

À nouveau par identification :

$$\sigma_e^{ij} = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial(\omega\sqrt{g})}{\partial\varepsilon_{ij}} = \frac{1}{V} \frac{\partial W}{\partial\varepsilon_{ij}} \quad (4.12)$$

NB : Notons que cette expression n'est correcte que pour des mesures de déformation et un repère telles que : $\frac{d\varepsilon_{ij}}{dt} = D_{ij}$ [Mora (2004)].

Les composantes du tenseur des contraintes sont ainsi obtenues en fonction de la variation du potentiel hyperélastique par rapport aux composantes du tenseur des déformations. En pratique, pour un matériau supposé isotrope, le potentiel hyperélastique s'exprime en fonction d'un choix d'invariants du tenseur des déformations (voir section 4.3.2) et les variations du potentiel, vis-à-vis de ces invariants, sont propres à chaque potentiel étudié. Quant aux variations des invariants par rapport aux composantes du tenseur des déformations, elles sont calculées indépendamment du potentiel considéré.

Cas d'un comportement purement sphérique Le potentiel hyperélastique, retenu pour la loi HVH et présenté à la section 4.3.3, fait intervenir une formule liant la pression hydrostatique p au potentiel hyperélastique ω . L'origine de cette formule se trouve dans le cas d'un changement de volume sans changement de forme (comportement sphérique), soit pour le cas où :

$$\underset{\sim}{D} = \frac{\text{trace}(\underset{\sim}{D})}{3} \cdot \underset{\sim}{I} \quad (4.13)$$

et :

$$\begin{aligned}
 \underset{\sim}{\sigma}_e : \underset{\sim}{\mathbf{D}} &= \left(\frac{\text{trace}(\underset{\sim}{\sigma}_e)}{3} \cdot \frac{\text{trace}(\underset{\sim}{\mathbf{D}})}{3} \right) \underset{\sim}{\mathbf{I}} : \underset{\sim}{\mathbf{I}} \\
 &= \frac{\text{trace}(\underset{\sim}{\sigma}_e)}{3} \cdot \text{trace}(\underset{\sim}{\mathbf{D}}) \\
 &= -p \text{trace}(\underset{\sim}{\mathbf{D}})
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Or, la trace du tenseur des vitesses de déformation s'écrit comme étant la vitesse relative de variation de volume :

$$\text{trace}(\underset{\sim}{\mathbf{D}}) = \frac{\dot{V}}{V} \tag{4.15}$$

En introduisant l'éq. (4.15) dans (4.14) :

$$\underset{\sim}{\sigma}_e : \underset{\sim}{\mathbf{D}} = -p \frac{\dot{V}}{V} \tag{4.16}$$

pouvant également s'écrire :

$$\underset{\sim}{\sigma}_e : \underset{\sim}{\mathbf{D}} \sqrt{g} = -p \dot{V} \sqrt{g_0} \tag{4.17}$$

De plus, d'après l'éq. (4.10) :

$$\begin{aligned}
 \underset{\sim}{\sigma}_e : \underset{\sim}{\mathbf{D}} \sqrt{g} &= \frac{d(\omega \sqrt{g})}{dt} \\
 &= \sqrt{g} \frac{\partial \omega}{\partial t} + \omega \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial t} \\
 &= \sqrt{g} \frac{\partial \omega}{\partial V} \dot{V} + \omega \sqrt{g_0} \dot{V} \\
 &= \dot{V} \sqrt{g_0} \left(V \frac{\partial \omega}{\partial V} + \omega \right)
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

Ainsi, d'après les équations (4.17) et (4.18), l'équation reliant la pression au potentiel s'écrit :

$$-p = V \frac{\partial \omega}{\partial V} + \omega \tag{4.19}$$

Cette équation sera utile pour la dépendance à la variation de volume du potentiel hyperélastique choisie pour la loi HVH.

4.3.2 Présentation succincte de potentiels présents dans la littérature

Les premiers potentiels hyperélastiques de type phénoménologique ont été élaborés sur l'observation du comportement de matériaux caoutchoutiques. La majorité de ces potentiels se base sur les élongations principales λ_i (fig. 4.3) avec, pour hypothèse principale, un matériau considéré comme incompressible.

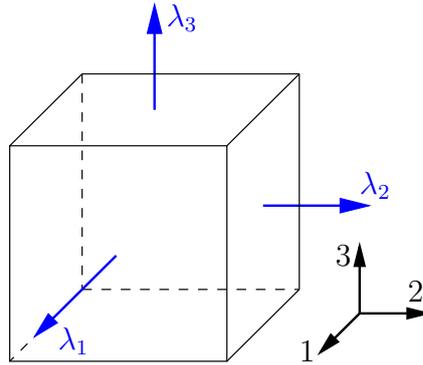


FIGURE 4.3 – Représentation des élongations principales sur un cube unitaire.

Soit :

$$\prod_{i=1}^3 \lambda_i = 1 \quad (4.20)$$

Les potentiels de Treloar ou de Mooney-Rivlin, notamment, s'expriment suivant les invariants de déformation I_1 et I_2 , définis par :

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (4.21)$$

et :

$$I_2 = \frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} = \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 + \lambda_1^2 \lambda_2^2 \quad (4.22)$$

Cette dernière égalité ne peut être écrite qu'en considérant l'eq. (4.20).

Ainsi, en se fondant sur une théorie statistique décrivant l'élasticité d'un réseau de molécules à longues chaînes, [Treloar (1943)] tente de décrire le comportement de matériaux caoutchoutiques et obtient un travail de déformation volumique, ou potentiel, fonction de l'invariant de déformation I_1 :

$$W(I_1) = \frac{1}{2}G(I_1 - 3) \quad (4.23)$$

où G désigne le module de cisaillement, tout comme dans la suite de ce chapitre. Cette forme neo-Hookéenne à l'avantage d'être aisément manipulable mathématiquement et

donne une première approximation satisfaisante de l'élasticité de ce type de matériau [Treloar (1944)].

Contemporain aux travaux de Treloar, les travaux de [Mooney (1940)] s'établissent en considérant un matériau isotrope, possédant un comportement en cisaillement proportionnel à la traction, une variation de volume et une hystérésis négligeable. Ces hypothèses lui permettent de postuler un potentiel décrivant l'équation suivante :

$$W(\lambda_i) = \frac{G}{4} \sum_{i=1}^3 \left(\lambda_i - \frac{1}{\lambda_i}\right)^2 + \frac{H}{4} \sum_{i=1}^3 \left(\lambda_i^2 - \frac{1}{\lambda_i^2}\right) \quad (4.24)$$

où les λ_i désignent les élongations principales et H un module inédit qu'il introduit. L'eq. (4.24) se retrouve plus communément sous la forme suivante [Mooney (1940); Rivlin (1949)] :

$$W(I_1, I_2) = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) \quad (4.25)$$

où C_{10} et C_{01} sont deux constantes. Cette forme, dite de Mooney ou Mooney-Rivlin, se déduit d'une forme plus générale du potentiel [Rivlin and Saunders (1951)] :

$$W(I_1, I_2) = \sum_{i=0, j=0}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j, \quad C_{00} = 0 \quad (4.26)$$

Les travaux de Rivlin et Saunders démontrent que la forme donnée par l'eq. (4.25) suffit à donner une approximation satisfaisante pour des sollicitations mettant en jeu des déformations modérées. Il met également en exergue certaines limites à ce potentiel, car, en sus des hypothèses de départ, il est difficile de déterminer les variations du potentiel par rapport aux invariants de déformation à partir des résultats expérimentaux.

Certains potentiels, comme celui de Hart-Smith, ont été élaborés de manière empirique. À partir des résultats expérimentaux de [Treloar (1944)], [Hart-Smith (1966)] développe le potentiel suivant :

$$W(I_1, I_2) = C_3 \int \exp(C_1 (I_1 - 3)^2) dI_1 + C_2 \ln\left(\frac{I_2}{3}\right) \quad (4.27)$$

où les C_i sont des constantes dépendantes du matériau. Ce potentiel donne des résultats satisfaisants aux petites et moyennes déformations et présente une tendance convenable aux grandes déformations, car il permet de rendre compte du "raidissement" de certains élastomères pour ces grandes déformations.

Toujours pour un matériau supposé incompressible et isotrope en l'absence de contraintes, [Ogden (1972)] propose de retrouver les contraintes principales de Cauchy σ_i dans les trois

directions de l'espace, suivant l'équation suivante :

$$\sigma_i = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i} - p \quad (4.28)$$

où p est une pression hydrostatique arbitraire assurant l'hypothèse d'incompressibilité du matériau. Le potentiel W considéré ici est une combinaison linéaire de l'invariant $I(\alpha_j)$, tel que :

$$W(I(\alpha_j)) = \sum_j C_j I(\alpha_j) \quad (4.29)$$

et

$$I(\alpha_j) = \frac{\lambda_1^{\alpha_j} + \lambda_2^{\alpha_j} + \lambda_3^{\alpha_j} - 3}{\alpha_j}, \quad \forall \alpha_j \neq 0 \quad (4.30)$$

Les α_j sont des entiers positifs ou négatif, le cas $\alpha_j = 0$ étant exclu, et C_j des constantes. Ainsi, pour j variant de 1 à 2 avec $\alpha_1 = 2$ et $\alpha_2 = -2$, la forme de Mooney-Rivlin est retrouvée :

$$W(I(2), I(-2)) = C_1 I(2) + C_2 I(-2) = \frac{C_1}{2}(I_1 - 3) - \frac{C_2}{2}(I_2 - 3) \quad (4.31)$$

À partir de ces équations, Ogden étudie l'influence des différents paramètres en les comparant aux essais de [Treloar (1944)] et obtient des résultats proches des résultats expérimentaux pour des trajets de chargements simples avec un jeu de paramètres comprenant 3 valeurs de α_j , et ceci pour des niveaux de déformation atteignant les 600%. Néanmoins, pour un ensemble complexe de chargements, le modèle d'Ogden pose notamment des problèmes de convexité et donc d'unicité de la solution.

Dans le cadre des matériaux métalliques, le niveau des déformations réversibles pris en compte est très faible, inférieur à 0.1% par exemple, et les comportements sphériques réversibles présentent une raideur de niveau comparable aux comportements déviatoriques, ils ne peuvent plus être négligés.

En première approximation, les comportements linéaires de type Hooke suffisent pour les modèles classiques. Dans le cadre de déformations réversibles plus importantes, de l'ordre de 1-7%, observées sur les alliages métalliques à mémoire de forme, Denis Favier [Favier (1988)] a proposé une forme de potentiel permettant de prendre en compte un comportement non-linéaire, compressible, s'appuyant sur les invariants plus classiques du domaine des métaux. Des travaux antérieurs de l'équipe [Zrida (2009); Zrida et al. (2010, 2009)] ont montré que cette approche permettait une meilleure représentation du comportement du PP comparativement aux modèles classiques utilisant les élongations. Dans ce contexte, nous avons fait le choix de poursuivre cette investigation dans le cas du PHA.

4.3.3 Le modèle retenu

Les potentiels hyperélastiques classiques de la littérature, abordés à la section 4.3.2, ont été élaborés pour décrire le comportement de matériaux élastomères et en supposant des transformations isochores. De plus, les niveaux de déformations sont en général importants, supérieurs à 10% par exemple, comparativement aux domaines étudiés dans notre cas, de l'ordre de 5% environ, seuil à partir duquel de l'endommagement peut être observé sur le PP [Parenteau (2009)]. Nous faisons donc le choix d'un potentiel hyperélastique proposé par Denis Favier.

Une variation de volume non-négligeable est apparue pour ces matériaux lors de la campagne d'essai (cf. section 3.3.1). Ainsi, la contribution hyperélastique, retenue dans ces travaux, dissocie la partie sphérique de la partie déviatorique.

4.3.3.1 Partie sphérique

La forme du potentiel de la partie sphérique s'appuie sur les travaux de recherche en cours de Laurent Mahéo et de Gérard Rio.

La partie sphérique du potentiel hyperélastique est considérée comme étant un polynôme fonction de la variation relative de volume, tel que :

$$\omega(V) = \sum_i b_i V^i \quad (4.32)$$

où b_i sont les coefficients du polynôme d'ordre i et $V = \frac{V(t)}{V(0)}$ désigne la variation relative de volume, avec $V(t)$ et $V(0)$ respectivement le volume au temps t et à l'état initial. La méthode d'obtention de ces coefficients est vue à la section 5.2, décrivant la méthode d'identification de la loi HVH.

4.3.3.2 Partie déviatorique du potentiel

La partie déviatorique du potentiel se base quant à elle sur le potentiel proposé par Denis Favier dans sa thèse [Favier (1988)] en ne retenant que la partie liée aux changements de forme. À l'origine développé pour décrire le comportement hyperélastique des Alliages à Mémoire de Forme (AMF), il est ici appliqué dans le cadre de l'étude du comportement de polymères. Ce potentiel dépendant globalement de l'intensité du déviateur des déformations et, éventuellement, de l'angle de Lode associé, se distingue ainsi des potentiels "classiques" pour les polymères basés sur les élongations principales. En considérant que le tenseur des déformations se décompose en une partie sphérique représentant la variation de volume et une partie déviatorique représentant la partie changement de forme, l'intensité du déviateur est ainsi une mesure de l'intensité de ce changement de forme.

La partie déviatorique du potentiel est donnée par l'équation suivante (cf [Favier (1988)]) :

$$\omega(Q_\varepsilon) = \frac{Q_0^2}{2G_0} \ln \left(\cosh \left(\frac{2G_0 Q_\varepsilon}{Q_0} \right) \right) + G_\infty Q_\varepsilon^2 \quad (4.33)$$

Le paramètre principal du potentiel est ici l'intensité du déviateur du tenseur des déformations Q_ε pour une représentation polaire dans le plan déviateur. Celui-ci s'écrit :

$$Q_\varepsilon = (2\bar{I}_{\tilde{\varepsilon}})^{\frac{1}{2}} \quad (4.34)$$

où :

$$\bar{I}_{\tilde{\varepsilon}} = \frac{1}{2} \text{trace}(\tilde{\underline{\varepsilon}} \cdot \tilde{\underline{\varepsilon}}) - \frac{(\text{trace}(\tilde{\underline{\varepsilon}}))^2}{6} \quad (4.35)$$

est le deuxième moment du déviateur des déformations.

Les paramètres nécessaires pour l'identification de ce potentiel sont représentés sur un essai de cisaillement pur à la fig. 4.4. Sur cette figure théorique, seule la partie de la contrainte considérée comme purement hyperélastique est représentée, i.e. que la contrainte due aux autres contributions a été retirée. Ces paramètres sont au nombre de trois :

- G_∞ , la pente à l'infini de la contrainte de cisaillement.
- G_0 , la différence entre le module de cisaillement G_e de la partie élastique, i.e. la pente à l'origine, et la pente à l'infini G_∞ .
- Q_0 , le seuil, "image" de l'ordonnée à l'origine de la pente à l'infini.

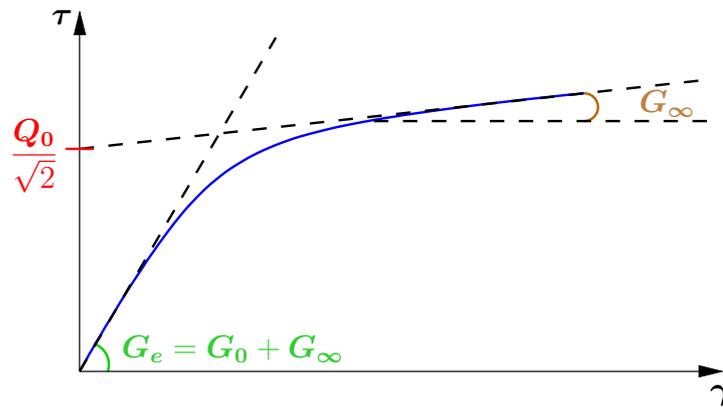


FIGURE 4.4 – Représentation des grandeurs du potentiel proposé par [Favier (1988)] pour un essai de cisaillement pur, où seule la contrainte théorique due à l'hyperélasticité est représentée.

Remarque Les 3 paramètres de contrôle du potentiel ont une signification claire, dans

le cas d'un essai de cisaillement, ce qui permet une identification immédiate sur un seul essai.

Ce potentiel est implanté dans le code de calcul Herezh++ [Rio (2014)] en utilisant les déformations d'Almansi, ce qui implique une dépendance à la variation de volume pour de grandes déformations, typiquement supérieure à 10%. Cependant, le domaine de déformation étudié pour le comportement du Mirel F3002 et du PPC 7712 ne dépassant pas 5-6%, cette faible dépendance est considérée comme négligeable dans notre cas.

Ce potentiel peut être élargi en introduisant une dépendance à l'angle de Lode, appelé également angle de phase φ_ε entre le déviateur du tenseur des déformations et la projection d'une direction principale dans le plan déviateur. La dépendance à l'angle de phase est, par exemple, intéressante pour représenter une différence de comportement entre la compression, la traction et le cisaillement, pour un niveau équivalent de Q_ε . Nous reviendrons sur ce point dans la partie identification.

4.3.3.3 Synthèse

En considérant à la fois la variation de pression et les changements de forme, le potentiel hyperélastique retenu pour cette étude à pour équation :

$$\omega(V, Q_\varepsilon) = \sum_i b_i V^i + \frac{Q_0^2}{2G_0} \ln \left(\cosh \left(\frac{2G_0 Q_\varepsilon}{Q_0} \right) \right) + G_\infty Q_\varepsilon^2 \quad (4.36)$$

L'identification des paramètres de cette contribution est effectuée au chapitre 5.

4.4 La contribution visqueuse

Les modèles viscoélastiques abordés dans ce chapitre sont de type "phénoménologique" et s'articulent autour de deux éléments rhéologiques 1D de bases :

- un **ressort** élastique, la contrainte s'exprimant à partir de la loi de Hooke $\sigma = E\varepsilon$ où E désigne le module d'Young.
- un **amortisseur** visqueux, la contrainte s'exprimant à partir de la loi de Newton $\sigma = \eta\dot{\varepsilon}$ où η désigne la viscosité. Cet élément amortisseur introduit une dépendance au temps du matériau, caractéristique des phénomènes visqueux.

4.4.1 Introduction de quelques modèles viscoélastiques classiques

La revue des modèles viscoélastiques de cette section constitue une liste non-exhaustive des modèles phénoménologiques existants, mais permet d'introduire le modèle retenu pour la loi HVH.

4.4.1.1 Le modèle de Kelvin-Voigt

Le modèle de Kelvin-Voigt présente un ressort et un amortisseur en parallèle (fig. 4.5). Ce modèle est régi par l'équation différentielle suivante :

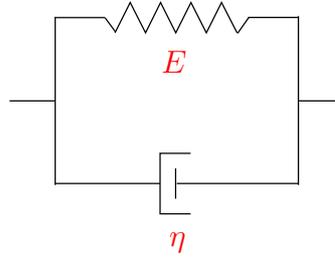


FIGURE 4.5 – Modèle rhéologique de Kelvin-Voigt

$$\sigma = \eta \dot{\varepsilon} + E\varepsilon \quad (4.37)$$

Dont l'évolution de la déformation lors de l'application d'une contrainte constante σ_0 est donnée par :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - \exp(-\frac{E}{\eta}t)) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - \exp(-\frac{t}{\tau})) \quad (4.38)$$

avec $\tau = \frac{\eta}{E}$, le temps caractéristique exprimé en seconde.

Pour ce type de sollicitation, la déformation tend vers une valeur constante $\frac{\sigma_0}{E}$. Le modèle de Kelvin-Voigt est ainsi particulièrement intéressant pour approcher un comportement visqueux lors d'un essai de fluage. Il n'est en revanche pas pertinent pour rendre compte de la viscosité d'un matériau au cours d'un essai de relaxation. En effet, pour une déformation constante ε_0 , la contrainte n'évolue pas en fonction du temps puisque l'eq. (4.37) devient :

$$\sigma(t) = E\varepsilon_0 \quad (4.39)$$

4.4.1.2 Le modèle de Kelvin-Voigt généralisé

La généralisation du modèle de Kelvin-Voigt est l'association en série de j modèle de Kelvin-Voigt (fig. 4.6) La déformation totale ε_v est ici égale à la somme des déformations de chaque modèle :

$$\varepsilon_v = \sum_j \varepsilon_j \quad (4.40)$$

L'avantage d'ajouter des modèles en série est que chaque modèle possède son propre temps caractéristique τ_j . Ainsi, il est plus aisé d'approcher l'évolution réelle de la déformation avec une forte pente en début de fluage et une pente de plus en plus faible à mesure que le temps augmente.

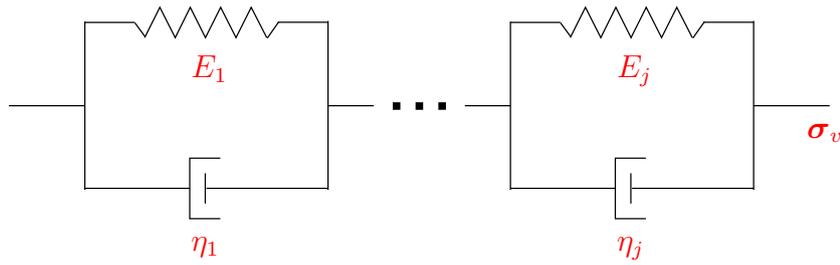


FIGURE 4.6 – Modèle rhéologique de Kelvin-Voigt généralisé

4.4.1.3 Le modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell se compose d'un ressort et d'un amortisseur en série (fig. 4.7). Il en découle l'équation différentielle suivante :

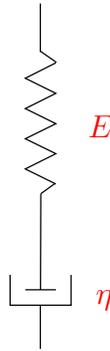


FIGURE 4.7 – Modèle rhéologique de Maxwell

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (4.41)$$

De par son modèle rhéologique, il ne peut pas décrire un essai de fluage étant donné que si une force constante est appliquée, la branche "s'étire" indéfiniment. Cela se vérifie avec l'intégration de l'eq. (4.41) pour une contrainte constante σ_0 :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta} t + C \quad (4.42)$$

où C représente une constante.

L'eq. (4.42) montre bien une évolution qui tend vers l'infini pour un temps très grand. Au contraire, le modèle de Maxwell est couramment utilisé pour décrire des essais de relaxation. Pour une déformation maintenue, l'effet retard de l'amortisseur tend à comprimer le ressort préalablement étiré, jusqu'à tendre vers sa position d'origine soit une contrainte nulle en régime établi. La résolution de l'eq. (4.41), pour une déformation constante ε_0 ,

confirme cette évolution de la contrainte :

$$\sigma(t) = E\varepsilon_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.43)$$

où $\sigma_0 = E\varepsilon_0$ est la contrainte obtenue pour le niveau de déformation ε_0 .

4.4.1.4 Le modèle de Maxwell généralisé

Le modèle de Maxwell généralisé est constitué d'un nombre fini j de branches de Maxwell en parallèles (fig. 4.8) La contrainte visqueuse correspond à la somme des contraintes

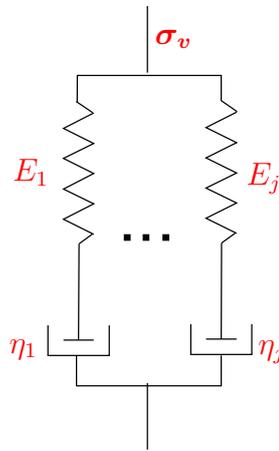


FIGURE 4.8 – Modèle rhéologique de Maxwell généralisé

de chaque branche prises indépendamment :

$$\sigma_v = \sum_j \sigma_j \quad (4.44)$$

La multiplicité des branches de Maxwell et de leurs temps caractéristiques respectifs permet de décrire plus fidèlement les essais de relaxation, à l'instar du modèle de Kelvin-Voigt généralisé pour les essais de fluage.

4.4.1.5 Le modèle de Zener

Le modèle de Zener peut se présenter sous la forme d'un ressort en série avec un modèle de Kelvin-Voigt (fig. 4.9).

Son équation caractéristique s'écrit :

$$\eta\dot{\varepsilon} + E_1\varepsilon = \frac{\eta}{E_2}\dot{\sigma} + \frac{E_1 + E_2}{E_2}\sigma \quad (4.45)$$

La solution pour un essai de fluage, soit le maintien d'une contrainte constante σ_0 , s'éta-

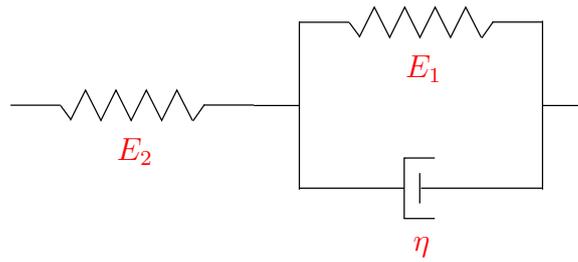


FIGURE 4.9 – Modèle rhéologique de Zener

blit comme suit :

$$\varepsilon(t) = \left[\frac{1}{E_2} + \frac{1}{E_1} (1 - \exp(-\frac{E_1}{\eta}t)) \right] \sigma_0 \quad (4.46)$$

Et pour un essai de relaxation avec une déformation constante ε_0 :

$$\sigma(t) = \frac{E_2}{E_1 + E_2} [E_1 + E_2 \exp(-\frac{E_1 + E_2}{\eta}t)] \varepsilon_0 \quad (4.47)$$

En combinant les modèles de Kelvin-Voigt et de Maxwell, le modèle de Zener a l'avantage d'être le modèle rhéologique le plus simple pouvant décrire à la fois un essai de fluage et un essai de relaxation.

4.4.1.6 Le modèle de Burgers

Le modèle de Burgers associe en série un modèle de Maxwell et un modèle de Kelvin-Voigt. L'équation constitutive pour ce modèle est la suivante :

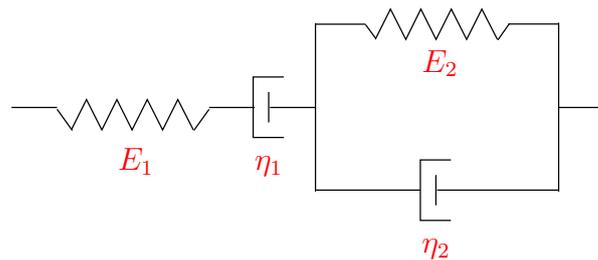


FIGURE 4.10 – Modèle rhéologique de Burgers

$$\ddot{\sigma}(t) + \left[E_1 \left(\frac{1}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} \right) + \frac{E_2}{\eta_2} \right] \dot{\sigma} + \frac{E_1 E_2}{\eta_1 \eta_2} \sigma = E_1 \ddot{\varepsilon} + \frac{E_1 E_2}{\eta_2} \dot{\varepsilon} \quad (4.48)$$

Pour une contrainte constante appliquée σ_0 , la contrainte est identique dans le modèle élémentaire de Maxwell et dans celui de Kelvin-Voigt et la déformation est égale à la

somme des déformations dans chaque modèle. Ainsi, la réponse au fluage s'écrit :

$$\varepsilon(t) = \left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - \exp\left(-\frac{E_2}{\eta_2}t\right) + \frac{t}{\eta_1} \right) \right] \sigma_0 \quad (4.49)$$

4.4.2 Le modèle retenu

Le modèle de viscosité pour la loi HVH retenu est le modèle de Maxwell généralisé (fig. 4.8). L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne peut, isolément, décrire un essai de fluage. Cependant, son intégration dans la loi HVH implique que ce modèle soit en parallèle avec le modèle hyperélastique introduit à la section 4.3.3. La présence du modèle hyperélastique a pour conséquence que le niveau de déformation saturera lors d'une sollicitation de fluage.

Les modèles viscoélastiques introduits précédemment ont l'inconvénient d'être des modèles monodimensionnels (1D). Cette section montre donc l'extension du modèle de Maxwell en 3D avec un découplage de la partie sphérique, liée au changement de volume, et de la partie déviatorique, liée au changement de forme. Un bref rappel de la théorie monodimensionnelle et la résolution du modèle de Maxwell en 3D lors d'une sollicitation de cisaillement pur sont également présentés. Enfin, la généralisation du modèle est effectuée.

4.4.2.1 Théorie monodimensionnelle

D'après le modèle de Maxwell généralisé en 1D de l'eq. (4.42), chaque branche j de Maxwell de l'eq. (4.44) est régie par l'équation différentielle suivante :

$$\dot{\sigma}_j + \frac{\sigma_j}{\tau_j} = E_j D, \quad \text{avec } \tau_j = \frac{\eta_j}{E_j} \quad (4.50)$$

où τ_j est le temps caractéristique de relaxation de la branche j et D le taux de déformation.

4.4.2.2 Généralisation du modèle de Maxwell en 3D

Dans les développements qui suivent, l'indice "r" désigne le ressort et l'indice "a" l'amortisseur. Par exemple, ε_r et ε_a désignent respectivement la déformation du ressort et la déformation de l'amortisseur. Les tenseurs surmontés d'une barre horizontale désignent les déviateurs de ces tenseurs.

Considérons le modèle de Maxwell à une branche, comprenant un ressort et un amortisseur en série. Pour la partie **élastique** (le ressort), la loi de Hooke généralisée pour un

matériau isotrope nous donne :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \tau_{12} \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda + 2G & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2G & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2G & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{12} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

Soit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \tau_{12} \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) + 2G\varepsilon_{11} \\ \lambda(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) + 2G\varepsilon_{22} \\ \lambda(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) + 2G\varepsilon_{33} \\ 2G\varepsilon_{12} \\ 2G\varepsilon_{23} \\ 2G\varepsilon_{31} \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

Nous obtenons alors :

$$\text{trace}(\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_r) = 3K \text{trace}(\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}_r) \quad (4.53)$$

avec $3K = 3\lambda + 2G$, et :

$$\underset{\sim}{\mathbf{S}}_r = \underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_r - \frac{1}{3} \text{trace}(\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_r) \cdot \underset{\sim}{\mathbf{I}} = 2G \left(\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}_r - \frac{1}{3} \text{trace}(\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}_r) \cdot \underset{\sim}{\mathbf{I}} \right) = 2G \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}_r \quad (4.54)$$

où $\boxed{\text{trace}(\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_r) = 3K \text{trace}(\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}_r)}$ est la partie volumique du tenseur des contraintes avec K le module de compressibilité et $\boxed{\underset{\sim}{\mathbf{S}}_r = 2G \underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}_r}$ la partie déviatorique avec G le module de cisaillement.

Nous pouvons alors réécrire la partie élastique du ressort de l'éq. (4.52) sous la forme :

$$\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_r = 3K \frac{1}{3} \text{trace}(\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}_r) \cdot \underset{\sim}{\mathbf{I}} + \underset{\sim}{\mathbf{S}}_r \quad (4.55)$$

Pour le modèle de Newton (l'amortisseur), dans le cas où la viscosité dépend à la fois des distorsions et des variations de volumes, la partie volumique s'écrit :

$$\boxed{\text{trace}(\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_a) = \eta_p \text{trace}(\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}}_a)} \quad (4.56)$$

et la partie déviatorique :

$$\boxed{\underset{\sim}{\mathbf{S}}_a = \eta \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}}_a} \quad (4.57)$$

où η_p et η désignent respectivement la viscosité de la partie sphérique et de la partie

déviatorique.

4.4.2.3 Modèle de Maxwell pour la partie sphérique

Établissons en premier lieu l'équation différentielle du modèle de Maxwell pour la partie sphérique. Pour prendre en compte la viscosité, ajoutons au ressort, l'amortisseur en série de viscosité η_p (partie pression de la viscosité).

Par définition du modèle de Maxwell, nous savons que :

$$\boxed{\text{trace}(\underset{\sim}{\sigma}_r) = \text{trace}(\underset{\sim}{\sigma}_a) = \text{trace}(\underset{\sim}{\sigma})} \text{ et } \boxed{\text{trace}(\underset{\sim}{\varepsilon}) = \text{trace}(\underset{\sim}{\varepsilon}_r) + \text{trace}(\underset{\sim}{\varepsilon}_a)} \text{ Et de même :}$$

$$\text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}) = \text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}_r) + \text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}_a) \quad (4.58)$$

Nous savons également que :

$$\text{trace}(\underset{\sim}{\sigma}_a) = \text{trace}(\underset{\sim}{\sigma}) = \eta_p \text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}_a) \quad (4.59)$$

Et d'après l'eq. (4.53), nous avons :

$$\text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\sigma}}_r) = \text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\sigma}}) = 3K \text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}_r) \quad (4.60)$$

Ainsi, en injectant 4.59 et 4.60 dans 4.58, nous obtenons, pour la partie sphérique du modèle de Maxwell en 3D, l'équation différentielle suivante :

$$\text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\varepsilon}}) = \frac{\text{trace}(\underset{\sim}{\dot{\sigma}})}{3K} + \frac{\text{trace}(\underset{\sim}{\sigma})}{\eta_p} \quad (4.61)$$

4.4.2.4 Modèle de Maxwell pour la partie déviatorique

De même, établissons l'équation différentielle du modèle de Maxwell pour la partie déviatorique. Reprenons le modèle de Maxwell en ajoutant l'amortisseur de viscosité η (partie déviatorique de la viscosité).

$$\text{Nous savons que : } \boxed{\underset{\sim}{\mathbf{S}}_a = \underset{\sim}{\mathbf{S}}_r = \underset{\sim}{\mathbf{S}}} \text{ et } \boxed{\underset{\sim}{\bar{\varepsilon}} = \underset{\sim}{\bar{\varepsilon}}_r + \underset{\sim}{\bar{\varepsilon}}_a}$$

Donc :

$$\underset{\sim}{\dot{\bar{\varepsilon}}} = \underset{\sim}{\dot{\bar{\varepsilon}}}_r + \underset{\sim}{\dot{\bar{\varepsilon}}}_a \quad (4.62)$$

Puis, nous avons également l'équation :

$$\underset{\sim}{\mathbf{S}}_a = \underset{\sim}{\mathbf{S}} = \eta \underset{\sim}{\dot{\bar{\varepsilon}}}_a \quad (4.63)$$

Et d'après l'eq. (4.54) :

$$\dot{\underset{\sim}{\mathbf{S}}}_r = \dot{\underset{\sim}{\mathbf{S}}} = 2G\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}}_r \quad (4.64)$$

La partie déviatorique du modèle de Maxwell en 3D s'obtient en injectant 4.63 et 4.64 dans 4.62 :

$$\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}} = \frac{\dot{\underset{\sim}{\mathbf{S}}}}{2G} + \frac{\underset{\sim}{\mathbf{S}}}{\eta} \quad (4.65)$$

4.4.2.5 Modèle de Maxwell généralisé

Les équations 4.61 et 4.65 sont écrites pour une seule branche de Maxwell pour un problème en 3D. Si un nombre j de branches de Maxwell sont utilisées (avec $1 \leq j \leq n$), la partie sphérique est donnée par :

$$trace(\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}) = \sum_j^n trace(\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_j) \quad (4.66)$$

et la partie déviatorique par :

$$\underset{\sim}{\mathbf{S}} = \sum_j^n \underset{\sim}{\mathbf{S}}_j \quad (4.67)$$

où la branche j est définie par les équations :

- pour la partie sphérique :

$$trace(\dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}}_j) + \frac{1}{\tau_{pj}} trace(\underset{\sim}{\boldsymbol{\sigma}}_j) = 3K_j \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}}, \quad \text{avec } \tau_{pj} = \frac{\eta_{pj}}{3K_j} \quad (4.68)$$

- pour la partie déviatorique :

$$\dot{\underset{\sim}{\mathbf{S}}}_j + \frac{1}{\tau_j} \underset{\sim}{\mathbf{S}}_j = 2G \dot{\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}}, \quad \text{avec } \tau_j = \frac{\eta_j}{2G} \quad (4.69)$$

4.4.2.6 Comportement du modèle de Maxwell dans la résolution d'un essai de cisaillement pur

L'écriture du modèle de Maxwell généralisé en 3D pour un essai de cisaillement pur est nécessaire pour l'identification des paramètres visqueux de la loi HVH, effectuée à la section 5.2.3. La viscosité sera alors supposée comme étant purement déviatorique.

Reprenons la schématisation d'un essai de cisaillement pur, vue au chapitre 3, avec une contrainte de cisaillement τ et une déformation γ (fig. 4.11).

Pour de petites déformations, en négligeant les termes du second ordre, le tenseur des déformations est purement déviatorique et s'écrit de la manière suivante dans le repère

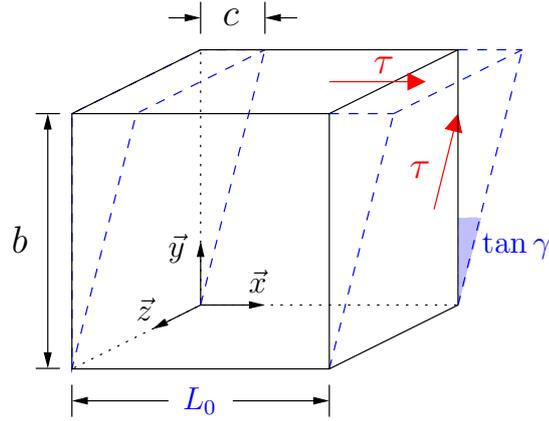


FIGURE 4.11 – Représentation d'un essai de cisaillement pur sur un cube.

cartésien $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$:

$$[\underset{\sim}{\boldsymbol{\varepsilon}}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\gamma}{2} & 0 \\ \frac{\gamma}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = [\underset{\sim}{\boldsymbol{\bar{\varepsilon}}}] \quad (4.70)$$

soit :

$$[\underset{\sim}{\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}}] = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 \\ \frac{\dot{\gamma}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.71)$$

À partir de l'éq. (4.65), en considérant une seule branche de Maxwell et en se plaçant uniquement dans le plan (xy) , l'équation différentielle du modèle s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}_{xy} = \frac{\dot{\gamma}}{2} = \frac{\dot{S}_{xy}}{2G} + \frac{S_{xy}}{\eta} \quad (4.72)$$

ou encore :

$$G\dot{\gamma} = \dot{S}_v + \frac{S_v}{\tau} \quad (4.73)$$

où $\tau = \eta/2G$ est le temps caractéristique en cisaillement et l'indice "v" est utilisé pour signifier qu'il s'agit de la partie visqueuse de la contrainte déviatorique.

La résolution de cette équation différentielle donne pour l'équation sans second membre, c'est-à-dire lorsque $\dot{\gamma} = 0$, correspondant à la description de la phase de relaxation à partir du temps t_0 de la fin de chargement :

$$S_v(t) = S_0(\exp(\frac{-t}{\tau})) \quad \forall t \geq t_0 \quad (4.74)$$

L'éq. (4.74) est valable pour une seule branche de Maxwell. En l'extrapolant à n

branches, nous obtenons :

$$S_v(t) = \sum_{j=1}^n S_{0j} \left(\exp \left(-\frac{t-t_j}{\tau_j} \right) \right) \quad \forall t \geq t_j \quad (4.75)$$

Pour retrouver la valeur des paramètres matériaux, des modules de cisaillement G_j et des viscosités du comportement déviatorique η_j des j branches de Maxwell, exploitons la résolution de l'équation avec second membre (soit dans la phase de chargement correspondant au temps $t \in [0, t_0]$) :

$$S_v(t) = G\tau\dot{\gamma} \left(1 - \exp \left(\frac{-t}{\tau} \right) \right) \quad (4.76)$$

que l'on peut également généraliser à n branches :

$$S_v(t) = \dot{\gamma} \sum_{j=1}^n G_j \tau_j \left(1 - \exp \left(\frac{-t}{\tau_j} \right) \right) \quad \forall t \in 0 \leq t \leq t_0 \quad (4.77)$$

Pour une branche quelconque j au temps t_0 , nous retrouvons ainsi :

$$G_j = \frac{S_j}{\dot{\gamma} \tau_j \left(1 - \exp \left(\frac{-t_0}{\tau_j} \right) \right)} \quad , \quad \eta_j = \tau_j \cdot 2G_j \quad (4.78)$$

avec $S_j = S_{0j} \exp \left(\frac{t_j}{\tau_j} \right)$.

Les paramètres visqueux G_j et η_j , nécessaires pour la loi de comportement HVH, seront identifiés en suivant cette démarche. La méthode analytique proposée sera décrite à la section 5.2.3.

4.5 La contribution hystérétique

4.5.1 Principe du modèle

Le modèle choisi pour décrire l'hystérésis non-visqueuse des polymères étudiés est le modèle d'élastohystérésis proposé par [Guélin (1980)]. Ce modèle a fait l'objet d'études et d'applications, notamment pour décrire des cycles de charge-décharge sur des matériaux variés comme, par exemple, les AMF [Favier (1988)], les polymères [Blès (2002); Zrida (2009)] ou les élastomères [Vandenbroucke (2010)].

Dans ce modèle, le comportement du matériau est supposé isotrope et les phénomènes d'hystérésis supposés n'être dus qu'à des changements de forme. Ils n'interviendront ainsi

que sur la partie déviatorique des contraintes. La contrainte induite de la contribution hystérétique est ainsi assimilée à son déviateur \tilde{S}_h .

Ce modèle est constitué d'une partie incrémentale (relation constitutive), d'une part, et d'un algorithme de gestion des instants particuliers, d'autre part. Ces instants particuliers se caractérisent par des moments d'inversion et des moments de coïncidence. Leur gestion permet la modélisation des sollicitations de cycles de charge et de décharge successives.

Le modèle symbolique unidimensionnel de l'hystérésis pur est basé sur un modèle de Saint-Venant composé d'un ressort de module de cisaillement G et d'un frotteur en série possédant un seuil en contrainte constant S (fig. 4.12.a)).

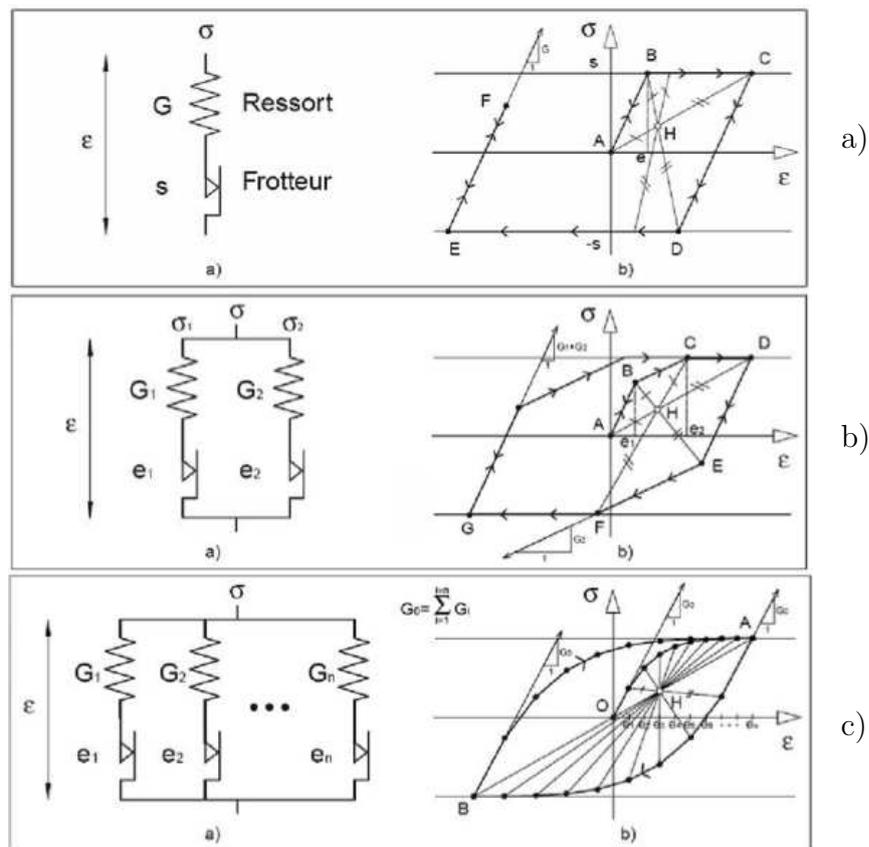


FIGURE 4.12 – Illustration du comportement du modèle de Saint-Venant [Blès (2002)] pour une branche a), deux branches b) et n branches c).

Le fonctionnement de la branche est le suivant :

- Pour une contrainte de cisaillement $\tau \in] -S; +S[$, le frotteur est "bloqué" et la branche de Saint-Venant se comporte comme un ressort seul. La pente de la courbe de charge est donc égale au module de cisaillement G et le sens d'évolution de cette courbe dépend de l'évolution de la déformation : croissante ou décroissante.
- Pour $\tau = \pm S$, le frotteur "glisse" et se déforme quand la déformation du ressort

reste constante. Ce comportement a pour conséquence une déformation croissante (ou décroissante) à contrainte constante.

- Après chaque point d'inversion, le frotteur est de nouveau "bloqué" et le comportement de la branche est celui d'un ressort.

La multiplicité des branches de Saint-Venant permet à chaque branche d'avoir ses caractéristiques propres, module de cisaillement et seuil (fig. 4.12.b) et 4.12.c), et permet de mieux décrire le comportement hystérétique du matériau étudié. Cette remarque est analogue au comportement visqueux avec le modèle de Maxwell généralisé.

Les travaux de [Guélin (1980)] ont alors consisté à considérer un modèle de Saint-Venant généralisé avec un nombre de branches en parallèle tendant vers l'infini. Le lecteur pourra s'appuyer sur les travaux de [Pegon (1988)] qui présentent la contribution hystérétique avec plus de précision.

4.5.2 La relation constitutive

Pour un matériau supposé isotrope et une hystérésis considérée comme purement déviatorique [Rio et al. (2005)], la relation constitutive du modèle hystérétique s'écrit :

$$\underset{\sim}{\dot{\mathbf{S}}}_h = 2G_h \underset{\sim}{\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}} + \beta \phi \cdot \Delta_R^t \underset{\sim}{\mathbf{S}}_h \quad (4.79)$$

où :

- $\underset{\sim}{\mathbf{S}}_h$ est le déviateur du tenseur des contraintes de la contribution purement hystérétique.
- G_h est le module de cisaillement de la partie hystérétique.
- $\underset{\sim}{\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}}$ est le déviateur du tenseur des vitesses de déformation.
- $\Delta_R^t \underset{\sim}{\mathbf{S}}_h$ est l'évolution de la contrainte déviatorique de la partie hystérétique entre le dernier moment de référence R et le temps actuel t , soit $\Delta_R^t \underset{\sim}{\mathbf{S}}_h = \underset{\sim}{\mathbf{S}}_h(t) - \underset{\sim}{\mathbf{S}}_h(R)$.
- β est défini par l'équation :

$$\beta = \frac{-2G_h}{(\omega' Q_{0h})^{n_p} (Q_{\Delta S_h})^{2-n_p}} \quad (4.80)$$

où $Q_{\Delta S_h} = \sqrt{\text{trace}(\Delta_R^t \underset{\sim}{\mathbf{S}}_h \cdot \Delta_R^t \underset{\sim}{\mathbf{S}}_h)}$.

- $\omega' = \omega \cos(\alpha)$ où ω est le paramètre de Masing dont la valeur est de 1 pour le premier chargement puis une valeur de 2 après le premier point d'inversion. Il gardera cette

dernière valeur afin d'effectuer une homothétie par rapport à la courbe de première charge. Dans le cas d'un essai uniaxial de cisaillement, la fig. 4.13 illustre cette homothétie.

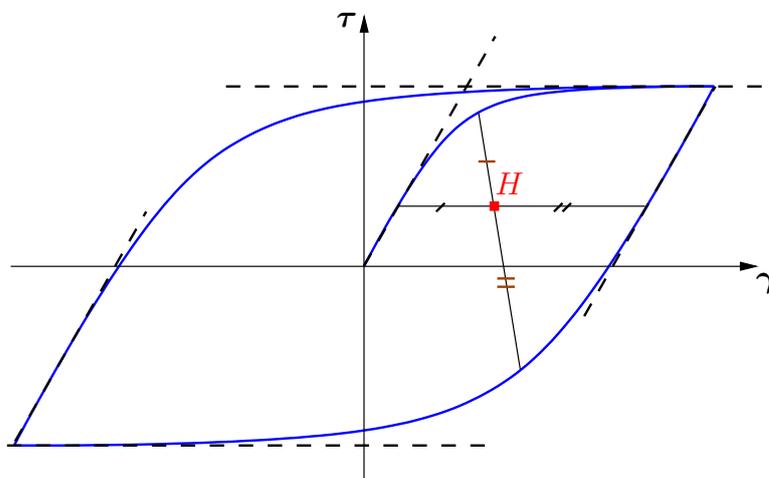


FIGURE 4.13 – Illustration de l'homothétie introduite par le paramètre de Masing sur un cycle d'hystérésis pur. Dans cet exemple, $\omega' = \omega = 2$ après le premier point d'inversion.

L'homothétie est nécessaire afin que, pour un essai uniaxial, le régime établi du cycle d'hystérésis soit symétrique par rapport à l'origine. Elle est donc, de facteur 2 dans ce cas, car le déviateur des contraintes ne change pas de direction donc $\alpha = 0$ et $\omega' = \omega$.

- α est, dans le plan déviateur, l'angle entre la direction du déviateur du tenseur des contraintes \mathbf{S}_h avant le dernier instant de référence enregistré et la direction du déviateur après cet instant de référence.
- n_p est le paramètre de Prager contrôlant le passage, plus ou moins marqué, entre la pente à l'origine de la courbe de charge et son seuil de saturation. Dans le cas d'un essai de cisaillement pur, la fig. 4.14 montre l'évolution théorique de la contrainte uniquement due à la contribution hystérétique et représente l'influence du paramètre de Prager. La pente à l'origine est donnée par le module de cisaillement G_h , le seuil de saturation à partir du paramètre Q_{0_h} .
- ϕ représente la dissipation d'origine thermique à laquelle s'ajoute la dissipation d'origine entropique. La dissipation ϕ est non-réversible et a pour équation :

$$\phi = \Delta_R^t \mathbf{S}_h : \dot{\tilde{\epsilon}} - \frac{(Q_{\Delta S_h})^2}{2G_h} \frac{\dot{\omega}'}{\omega} \quad (4.81)$$

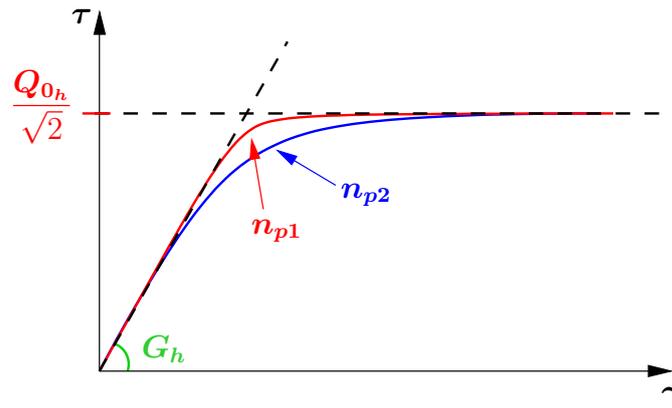


FIGURE 4.14 – Représentation des grandeurs de la contribution hystérétique pour un essai de cisaillement pur, où seule la contrainte théorique due à l’hystérésis non-visqueuse est représentée. L’influence du paramètre de Prager est montrée avec $n_{p1} > n_{p2}$.

Les trois paramètres matériaux G_h , Q_{0h} et n_p de la contribution hystérétique seront identifiés au chapitre 5.

4.5.3 Algorithme de gestion de la mémoire discrète

Afin de gérer l’apparition de cycles lors d’un chargement, l’algorithme doit tout d’abord détecter et mémoriser les points d’inversion et de coïncidence. La détection des points d’inversion se fait à l’aide du changement de signe de la dissipation ϕ qui, pour des raisons thermodynamiques, se doit d’être positive ou nulle. La fig. 4.15 illustre un exemple de la gestion de l’apparition d’un cycle dans le cas d’un cisaillement pur.

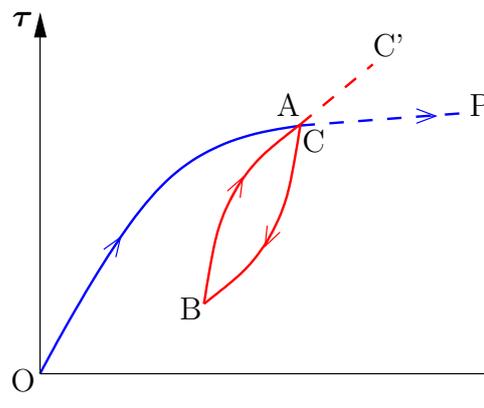


FIGURE 4.15 – Gestion de l’apparition d’un cycle dans le cas d’un cisaillement pur.

Sur cet exemple, le chargement débute au point de référence O jusqu’au point A, où une inversion est détectée. Le point A devient le nouveau point de référence jusqu’à

une nouvelle inversion au point B. Ensuite, une coïncidence est détectée au point C à l'aide d'une mesure des énergies échangées au cours des différentes branches [Blès (2002); Rio et al. (2005)]. Les instants particuliers mémorisés A, B et C sont alors effacés et le chargement suit à nouveau la première courbe de charge en direction du point P.

Ainsi, l'enchaînement de plusieurs cycles ne surcharge pas le modèle constitutif et permet la simulation d'un grand nombre de cycles.

4.6 Synthèse des contributions choisies et conclusion

Ce chapitre a présenté la loi de comportement HVH qui sera utilisée pour décrire le comportement du Mirel F3002 et du PPC 7712. Celle-ci décompose le comportement global en une contribution additive des contraintes hyperélastique, visqueuse et hystérétique non-visqueuse. Les modèles retenus pour les trois contributions ont été présentés.

Pour la partie visqueuse, l'écriture en 3D du modèle de Maxwell généralisé, a été introduit ainsi que la décomposition de la partie sphérique et déviatorique de ce modèle. Dans les thèses de [Vandenbroucke (2010)] sur les élastomères et [Zrida (2009)] sur les polypropylènes, l'identification de la viscosité était faite en considérant le modèle de Maxwell en une dimension. Le travail présenté a donc consisté à retrouver les équations du modèle de Maxwell en trois dimensions afin d'effectuer une identification des paramètres visqueux dans cet espace. Il sera vu au chapitre 5 que l'hypothèse simplificatrice d'une viscosité purement déviatorique a été retenue. La viscosité sera donc identifiée à partir des essais de torsions en utilisant les équations déterminées dans le cas d'un essai de cisaillement pur.

Pour le potentiel hyperélastique, basé sur l'intensité du déviateur du tenseur des déformations, la décomposition de la partie sphérique et déviatorique a également été précisée ainsi que l'utilisation d'un polynôme, fonction de la variation relative de volume, pour l'évolution sphérique de ce potentiel. Pour ce dernier point, nous avons décidé d'exploiter les données du dispositif de corrélation d'images afin d'obtenir une évolution plus précise de la pression que lors des travaux des années précédentes.

Le modèle rhéologique faisant la synthèse de ces contributions est visible à la fig. 4.16. Les trois contributions retenues comme étant à l'origine du comportement des polymères y sont représentées :

- en bleu, pour le potentiel hyperélastique.
- en rouge, pour le modèle de Maxwell, représentant la partie déviatorique de la viscosité puisque nous ne retenons que cette partie dans la suite.
- en vert, pour les modèles de Saint-Venant en parallèle, représentant l'hystérésis non-visqueuse purement déviatorique.

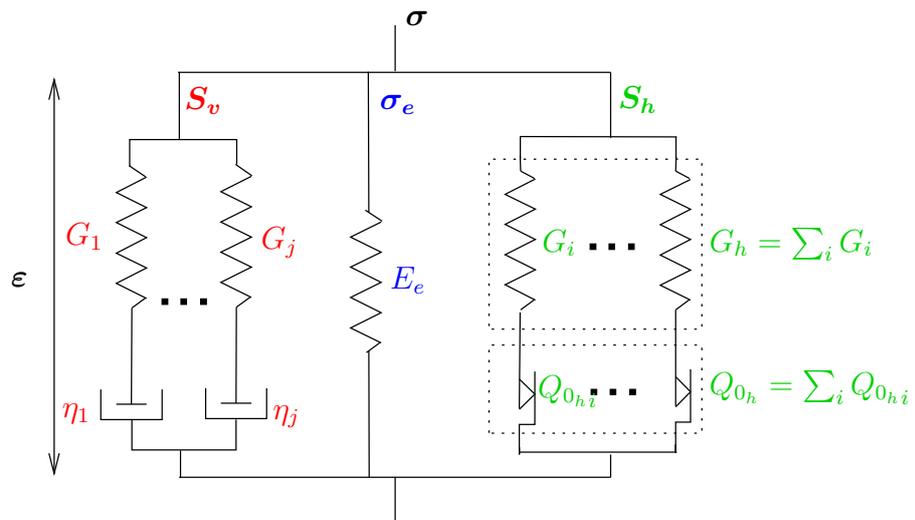


FIGURE 4.16 – Modèle rhéologique de la loi HVH faisant la synthèse des trois contributions.

Ce modèle constitue ainsi la loi Hyperélasto-Visco-Hystérétique (HVH) implémentée dans le code de calcul Herezh++ et dont les paramètres nécessitent d'être identifiés pour les matériaux de notre étude. Cette identification sera effectuée au chapitre 5.

5

Identification de la loi Hyperélasto-Visco-Hystérétique

5.1 Introduction

Dans l'objectif d'identifier les paramètres matériaux de chaque contribution de la loi HVH, différents essais présentés dans le chapitre 3 seront utilisés afin que la loi identifiée puisse appréhender au mieux les différentes sollicitations que peut rencontrer une pièce industrielle dans son utilisation. Les principaux essais utilisés pour l'identification sont les essais interrompus par des relaxations. En effet, ces essais vont permettre de déterminer directement la contribution visqueuse, via les étapes de relaxations, et les contributions hyperélastiques et hystérétiques non visqueuses, via les points de fin de relaxation.

Notons également que l'objectif final est d'obtenir une procédure d'identification suffisamment simple pour être utilisable dans un contexte industriel.

Ce chapitre présentera les méthodes utilisées pour identifier les paramètres de la loi HVH sur le Mirel F3002 aux différentes températures, puis les résultats de ces identifications. Ces derniers seront discutés et une identification inverse des essais de torsion sera effectuée, afin de conclure sur la pertinence de l'hypothèse, émise au chapitre 3, d'une distribution linéaire de la contrainte de cisaillement suivant le rayon de l'éprouvette pour le post-traitement des essais de torsion. Enfin, une validation du modèle sera effectuée avec la simulation d'un essai papillon.

5.2 Méthode générale d'identification

5.2.1 Conditions de la simulation

L'identification numérique des paramètres de la loi HVH s'effectue sur un élément hexaédrique linéaire modélisé dans le code de calcul par éléments finis Herezh++ [Rio (2014)]. La méthode d'identification mettant en jeu des sollicitations en traction et en

cisaillement, les conditions limites correspondantes à chacun de ces types d'essai sont appliquées sur l'élément.

La loi HVH est implantée dans le code élément fini en suivant la logique du modèle, c'est-à-dire que les éléments à renseigner sont une contribution hyperélastique, une contribution visqueuse et une contribution hystérétique non visqueuse. Ainsi, à partir des coefficients de chaque contribution, Herezh++ calcule les contraintes issues de chaque partie pour obtenir par addition la contrainte finale de la loi HVH.

5.2.2 Identification des contributions hyperélastique et hystérétique

5.2.2.1 Méthode d'identification de la partie sphérique du potentiel hyperélastique

Les données du dispositif de corrélation d'image, utilisées lors de certains essais présentés au chapitre 3, ont permis d'obtenir l'évolution de la pression : $-p = \frac{1}{3} \text{trace}(\underline{\underline{\sigma}})$, en fonction de la variation du volume : $V = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$. Dans le cas des essais de traction et de compression, l'obtention de la pression s'obtient directement à partir de la contrainte σ : $-p = \frac{1}{3} \sigma$. La fig. 5.1 montre cette évolution pour le Mirel F3002 à 25°C, en superposant les mesures effectuées lors du premier chargement d'un essai de compression et d'un essai de traction. Il est notable sur cette figure qu'il y ait une continuité dans l'évolution de la

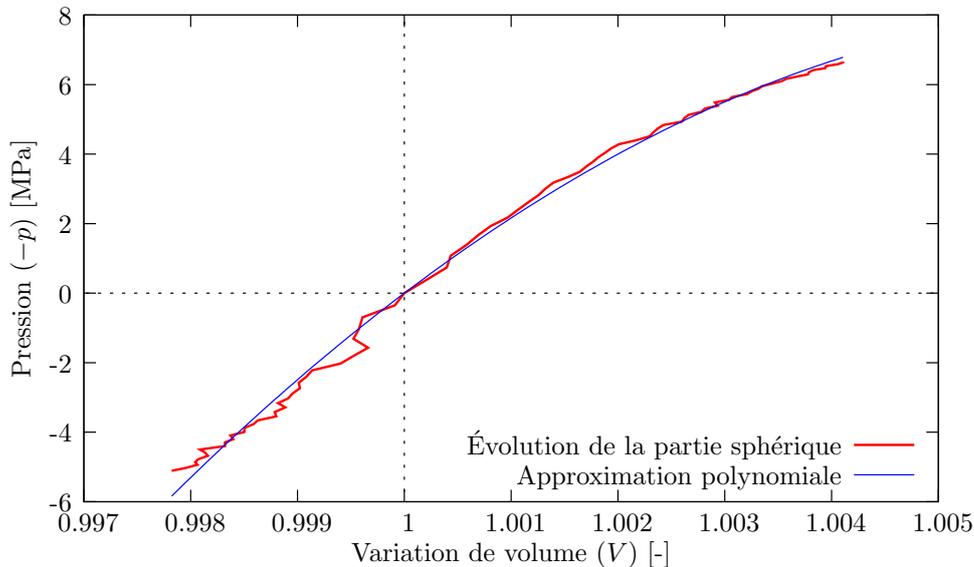


FIGURE 5.1 – Évolution de la partie sphérique ($-p$) en fonction de la variation de volume (V) pour le Mirel F3002 à 25°C.

pression entre la compression et la traction.

En utilisant une méthodologie proposée par L. Maheo et G. Rio sur l'analyse du comportement mécanique de mousse en PP, l'hypothèse de départ est de considérer la pression comme une fonction polynomiale de la variation de volume :

$$-p(V) = \sum_i a_i V^i = a_i V^i \quad \text{avec} \quad -p(1) = 0 \quad (5.1)$$

où $-p(1) = 0$ est une condition qui impose que, s'il n'y a pas de variation de volume ($V = 1$), la composante sphérique soit obligatoirement nulle. Cette condition implique que la somme des coefficients a_i du polynôme est nulle :

$$\sum_i a_i = 0 \quad (5.2)$$

Ensuite, il est postulé que le potentiel hyperélastique ω soit également un polynôme fonction du volume :

$$\omega(V) = b_i V^i \quad (5.3)$$

Or, d'après l'eq. (4.19), la pression est reliée au potentiel par : $-p = V \frac{\partial \omega}{\partial V} + \omega$. Ce qui permet d'écrire que :

$$\begin{aligned} -p &= V \frac{\partial(b_i V^i)}{\partial V} + b_i V^i \\ &= V(i \cdot b_i V^{i-1}) + b_i V^i \\ &= (i + 1)b_i V^i \end{aligned} \quad (5.4)$$

Par identification, entre les équations 5.1 et 5.4, une équivalence entre les coefficients des deux polynômes est obtenue :

$$b_i = \frac{a_i}{i + 1} \quad (5.5)$$

La méthode consiste donc à effectuer une approximation polynomiale de la courbe d'évolution de la pression en fonction du volume, afin d'obtenir les coefficients a_i avec pour condition que la somme de ces coefficients soit nulle. Ensuite, de ces coefficients sont déduit les coefficients b_i qui permettent l'écriture de la partie sphérique du potentiel. Il peut être nécessaire d'imposer la valeur du coefficient a_0 afin d'obtenir une densité d'énergie ω positive sur l'intervalle de variation de volume auquel le matériau sera contraint.

Remarque : Les travaux sur la partie sphérique du potentiel sont en cours afin d'obtenir une forme analytique qui satisfasse les conditions physiques que nous avons répertoriées :

- $-p(1) = 0$
- $\omega(1) = 0$

- $\omega(V) > 0, \quad \forall V$

5.2.2.2 Méthode d'identification de la contribution hystérétique et de la partie déviatorique du potentiel hyperélastique

La méthode pour identifier la contribution hyperélastique et hystérétique non visqueuse s'inspire de celle initiée dans la thèse de Aude Vandembroucke [Vandembroucke (2010)]. La fig. 5.2 illustre un exemple avec un essai de traction interrompu par des relaxations à 25°C sur le Mirel F3002.

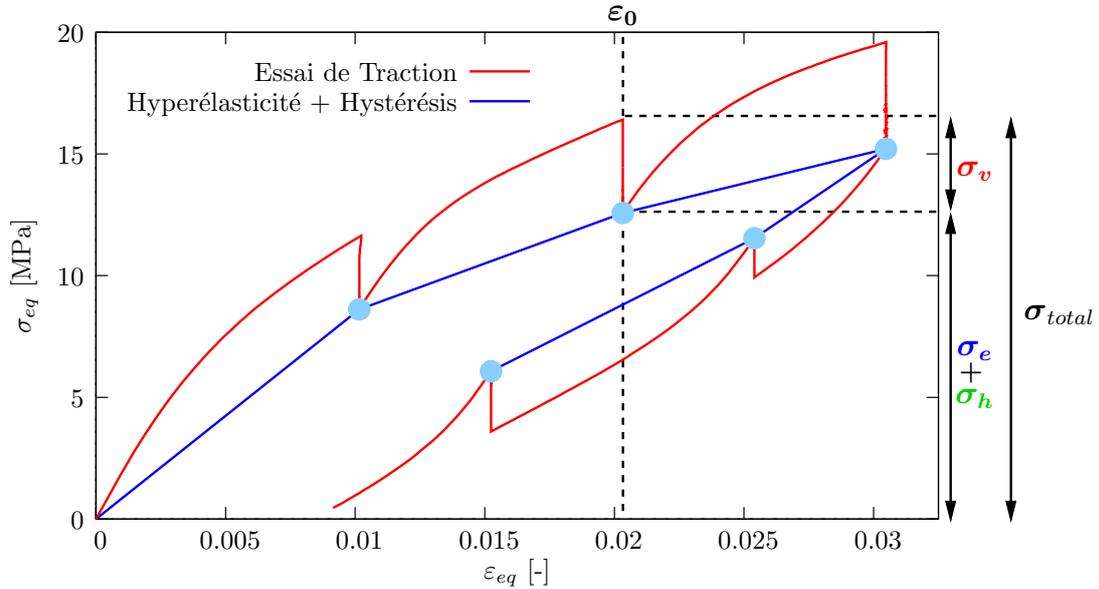


FIGURE 5.2 – Illustration de l'hypothèse de répartition des différentes contributions pour un essai de traction interrompu par des relaxations à 25°C sur le **Mirel F3002**.

L'hypothèse émise pour cette méthode est que la contrainte visqueuse (\mathbf{S}_v), à chaque fin de relaxation représentée par les points en bleu clair, est nulle (cf. **Remarque** ci-dessous). À ces moments particuliers, la contrainte totale est donc égale à la somme de la contrainte hyperélastique et hystérétique ($\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_h$). "L'apport" de l'hyperélasticité et de l'hystérésis dans la contrainte totale est représenté par la courbe bleue théorique passant par les points de fin de relaxation.

Ainsi, les paramètres hyperélastiques et hystérétiques sont identifiés conjointement, afin de s'approcher de cette courbe théorique (voir fig. 5.3), tandis que la contribution visqueuse est mise à zéro. Les paramètres de cette dernière nécessitent donc d'être identifiés par une autre méthode.

Remarque : Notons que les contraintes obtenues en fin de relaxation dépendent du temps de relaxation imposé expérimentalement. Intuitivement, ce temps doit être choisi de manière à ce qu'un plateau ait été atteint. Or, en particulier pour les thermoplastiques,

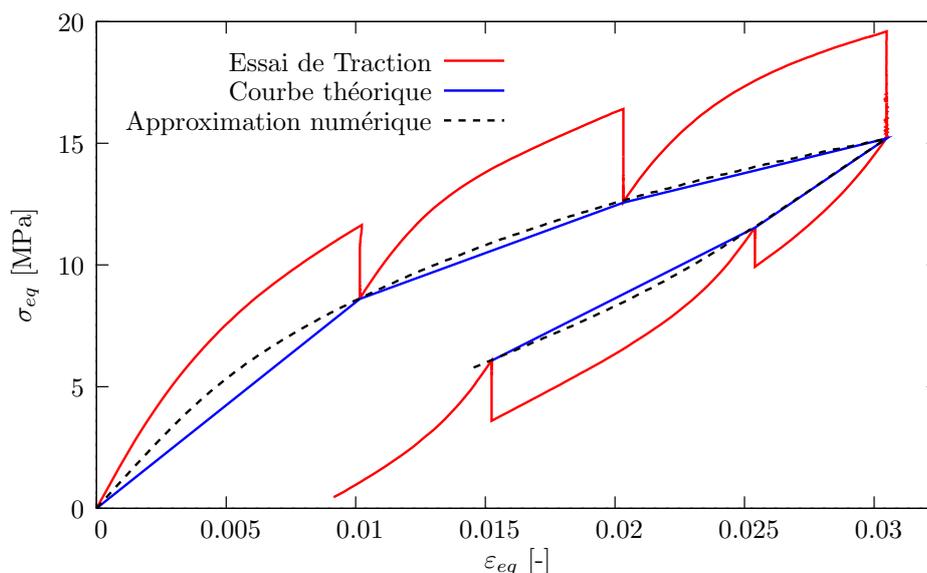


FIGURE 5.3 – Exemple de l’approximation numérique de la courbe théorique représentant les contributions hyperélastiques et hystérétiques.

la détermination de ce plateau n’est pas toujours évidente. Dans ce contexte, l’analyse des choix retenus peut-être la suivante : le modèle sera correctement dimensionné pour des évolutions de durée inférieure aux temps de relaxation retenus, la partie hystérétique englobe alors les phénomènes non visqueux ainsi que les phénomènes visqueux de temps caractéristiques supérieurs aux temps de relaxation retenus.

5.2.3 Identification de la contribution visqueuse

Pour cette étude, le choix a été fait de considérer la viscosité comme étant indépendante de la variation de volume, c’est-à-dire de considérer une partie visqueuse purement déviatorique. Ce choix a été motivé par le résultat de quelques tests préliminaires d’identification, montrant que l’ajout d’une partie sphérique visqueuse ne semblait pas apporter d’amélioration sensible à la simulation. Par contre, cela complexifiait la procédure d’identification.

Contrairement à l’étude effectuée par [Vandenbroucke (2010)], qui ne considérait pour l’identification de la partie visqueuse que les essais de compression et de traction avec relaxation, les paramètres de la contribution visqueuse seront identifiés à partir des essais de torsion avec relaxation. Le code de calcul Herezh++ permet l’ajout en parallèle de plusieurs branches de Maxwell indépendantes, possédant chacune ses caractéristiques propres. Les paramètres visqueux à renseigner pour chaque branche sont le module d’Young, la viscosité et le coefficient de Poisson du matériau, ce dernier reste inchangé quelque soit la branche considérée. Comme précédemment exposé, il est possible d’indiquer au code de calcul que la viscosité est supposée comme étant dû uniquement aux distorsions et non

aux variations de volume. Ainsi, le seul paramètre à indiquer pour la viscosité est celui de la partie déviatorique. La résolution du modèle de Maxwell en 3D, dans le cas d'un essai de cisaillement, a été introduite à la section 4.4.2.

La méthode utilisée pour identifier les paramètres des branches de Maxwell est basée sur la première étape de relaxation des essais de torsion avec relaxation. Pour l'exemple présenté dans cette section, 5 branches visqueuses sont identifiées sur l'étape de relaxation à 1% de déformation équivalente pour un essai de torsion avec relaxation à 25°C (fig. 5.4).

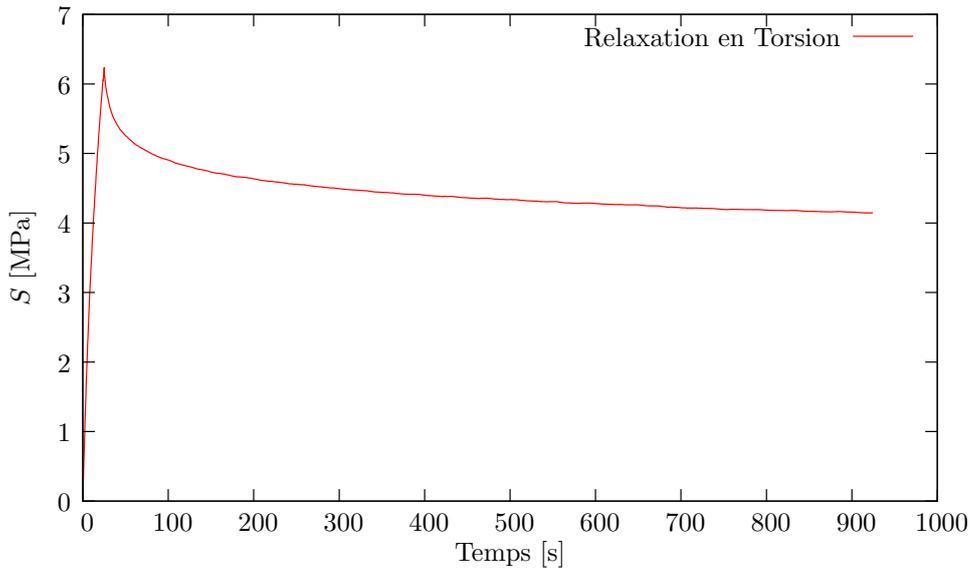


FIGURE 5.4 – Etape de relaxation à 1% de déformation équivalente pour un essai de torsion avec relaxation à 25°C.

5.2.3.1 Méthode d'identification de la partie visqueuse

Pour l'identification de la partie visqueuse, seule la phase de relaxation est nécessaire et un changement de repère est effectué de manière à ce que l'origine de cette nouvelle courbe soit au début de la phase de relaxation et que la contrainte soit nulle à la fin de cette phase de relaxation

La méthode consiste ensuite à déterminer le comportement de la tangente à la courbe au voisinage de certains points, fonction du nombre de branches visqueuses de Maxwell choisi, pour déterminer les temps caractéristiques de chacune de ces branches.

Prenons l'exemple de l'obtention de 5 branches visqueuses. Le principe est de déterminer en premier la 5^{ème} et dernière branche visqueuse, celle ayant le temps caractéristique le plus long. Le temps t_5 de cette branche est, dans un premier temps, fixé arbitrairement et se situe vers la fin de la relaxation. En effectuant à nouveau un changement de repère

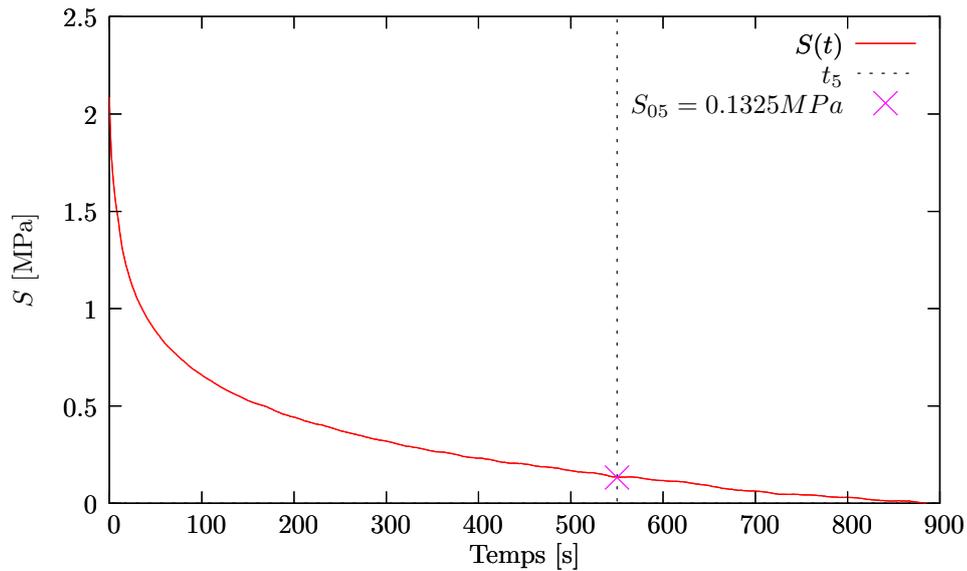


FIGURE 5.5 – Détermination de la 5eme branche : Positionnement en fin d'essai de relaxation à t_5 .

afin d'avoir l'origine au temps $t_5 = 550$ s, la fig. 5.6 est obtenue en laissant apparaître la tangente à la courbe.

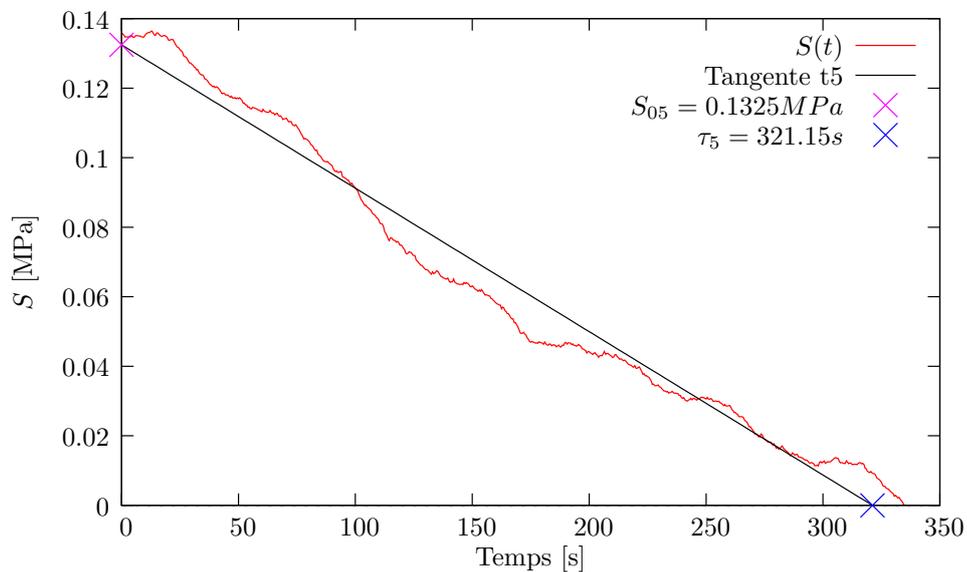


FIGURE 5.6 – Détermination de la 5eme branche : Tangente à la courbe au temps t_5 .

Le temps caractéristique de la branche visqueuse est ainsi obtenu, noté $\tau_5 = 321.15$ s, correspondant à l'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses. On relève également la valeur de la contrainte de cisaillement à l'origine S_{05} , correspondant à l'intersection de la tangente avec l'axe des ordonnées, et le temps à l'origine $t_5 = 550$ s. L'eq. (4.75) nous

renseigne sur l'équation de cette branche visqueuse :

$$S_5(t) = S_5 \exp\left(\frac{-t}{\tau_5}\right), \quad \text{où } S_5 = S_{05} \exp\left(\frac{t_5}{\tau_5}\right) \quad (5.6)$$

Le principe de la méthode est ensuite de retirer la courbure de cette branche de Maxwell à la courbe totale $S(t)$ (fig. 5.7), pour obtenir :

$$S'(t) = S(t) - S_5(t) \quad (5.7)$$

Ces opérations doivent être réitérées jusqu'à l'obtention des 5 branches de Maxwell. Il

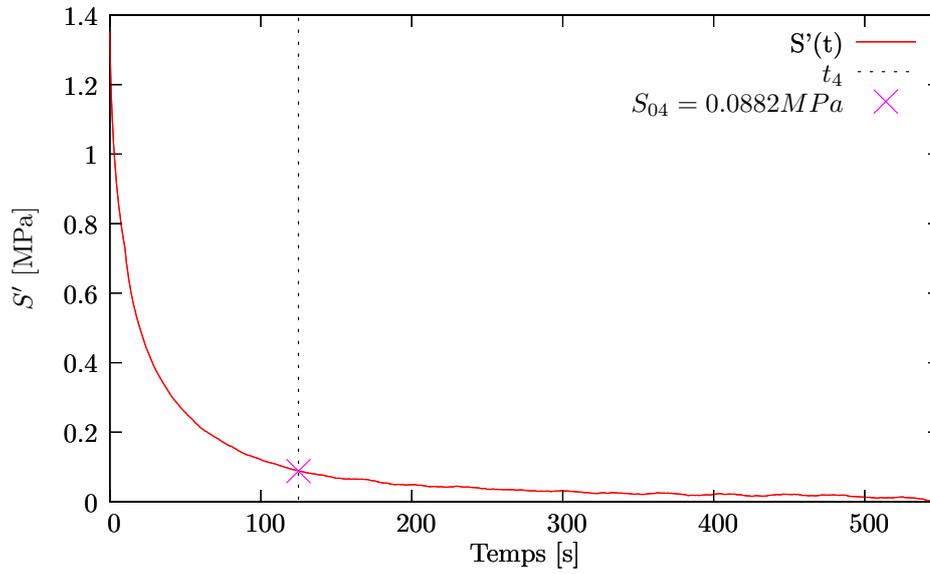


FIGURE 5.7 – Détermination de la 4ème branche en t_4 .

est nécessaire pour chaque branche visqueuse j d'effectuer un changement de repère pour avoir l'origine à t_j et en prenant soin d'avoir la fin de la courbe tendant vers une ordonnée nulle. Seulement après cette opération, la tangente peut être tracée. Ainsi, l'eq. (4.75) donne, pour le cas de 5 branches visqueuses, les équations suivantes :

$$S(t) = \sum_{j=1}^5 S_j \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) \right), \quad \forall t \geq t_j \quad (5.8)$$

$$\text{avec } S_j = S_{0j} \exp\left(\frac{t_j}{\tau_j}\right) \quad (5.9)$$

La difficulté de cette méthode réside dans la détermination des temps t_j auxquels les différentes tangentes sont tracées. En effet, nous supposons que le temps t_{k+1} dépend du

temps caractéristique de la branche k par la relation :

$$4\tau_k < t_{k+1}, \quad k \in [1, i-1] \quad (5.10)$$

afin que les différentes branches soient quasiment indépendantes ($\exp(-4) \approx 2\%$). Or, les branches sont déterminées à rebours, en partant de la dernière pour arriver à la première. Il est alors souvent nécessaire de devoir revenir sur ses pas pour modifier le ou les temps t_j précédents. Ainsi, la détermination de ces temps est réalisée pas à pas et le nombre de branches visqueuses est également limité par la durée de l'essai.

Pour vérifier les paramètres identifiés par cette méthode, l'approximation numérique, donnée par l'éq. (4.75), est tracée et comparée à la courbe expérimentale (fig. 5.8).

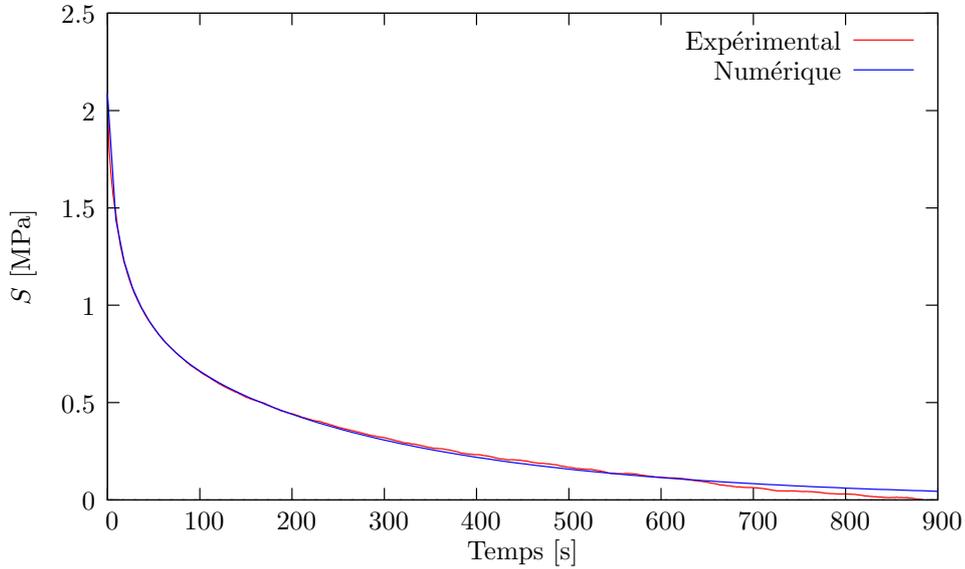


FIGURE 5.8 – Vérification de la pertinence des branches visqueuses.

À partir des données préalablement identifiées, les relations de l'éq. (4.78) permettent de retrouver le module de cisaillement G_j et la viscosité η_j de chaque branche :

$$G_j = \frac{S_j}{\dot{\gamma}\tau_j(1 - \exp(-\frac{t_0}{\tau_j}))} \quad (5.11)$$

$$\eta_j = \tau_j \cdot 2G_j \quad (5.12)$$

où t_0 correspond au temps de chargement avant relaxation et $\dot{\gamma}$ à la vitesse de chargement durant le chargement en cisaillement. Le module d'Young, nécessaire pour l'écriture de la loi en 3D dans Herezh++, est retrouvé à partir du module de cisaillement (G_j) et du coefficient de Poisson du matériau (ν) avec l'équation : $E_j = 2G_j(1 + \nu)$.

5.2.3.2 Influence du nombre de branches visqueuses

Pour présenter la méthode d'identification, 5 branches de Maxwell ont été utilisées pour tenter de retranscrire au mieux la viscosité du matériau. Ce paragraphe s'attache à montrer l'influence du nombre de branches visqueuses utilisées sur la réponse numérique en contrainte. La figure fig. 5.9 présente cette influence.

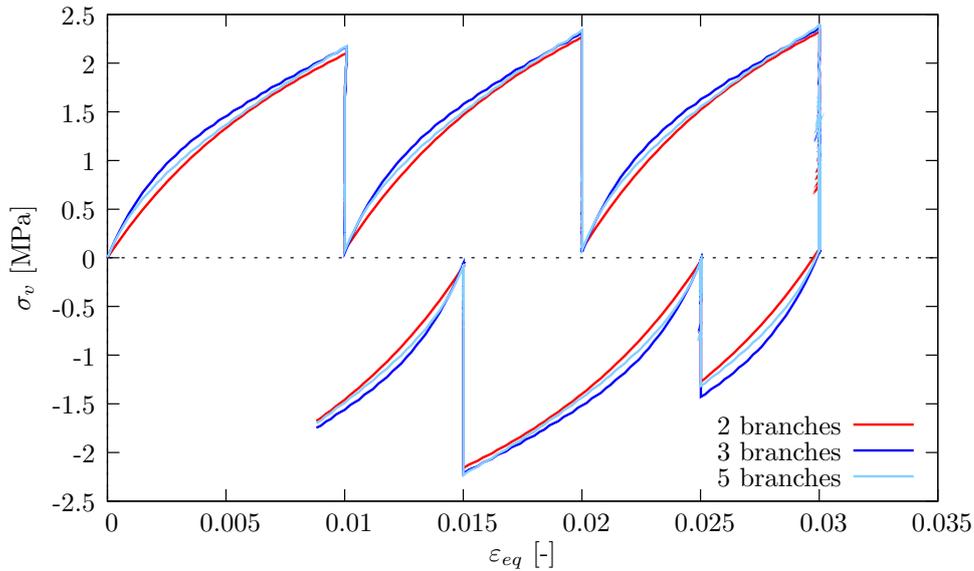


FIGURE 5.9 – Influence du nombre de branches de Maxwell sur la contribution visqueuse.

Il est à noter que l'utilisation de 3 ou 5 branches de Maxwell permet de décrire de manière plus fidèle une plus forte viscosité en début de sollicitation que ne l'entraîne l'utilisation de 2 branches visqueuses. L'intérêt d'avoir plus de 3 branches visqueuses est plus contrasté, les résultats obtenus ne sont pas toujours améliorés comme c'est le cas ici. Après plusieurs tests, il apparaît que l'utilisation de plus de 3 branches pour un essai de relaxation de 900s n'est pas nécessaire et a pour effet de rallonger les temps de calcul. En revanche, pour des essais de relaxation plus longs, cela permet de mieux retranscrire la réalité. Pour ce travail, 3 branches de Maxwell sont donc utilisées pour reproduire la viscosité du matériau.

5.2.4 Analyse générale de l'identification

Une fois les paramètres identifiés pour les contributions hyperélastiques et hystériques, dans un premier temps, puis pour la contribution visqueuse dans un second temps, la cohérence de l'ensemble de ces paramètres est vérifiée en effectuant la simulation de l'essai avec toutes les contributions mises en jeu. La fig. 5.10 illustre cette vérification pour un essai de traction interrompu par des relaxations à 25°C sur le Mirel F3002. Pour cet exemple sur un essai de traction, l'identification de l'hyperélasticité et de l'hystérésis

a été effectuée à partir des instants de fin de relaxation et l'identification de la viscosité sur la première phase de relaxation d'un essai de torsion à 1% de déformation équivalente.

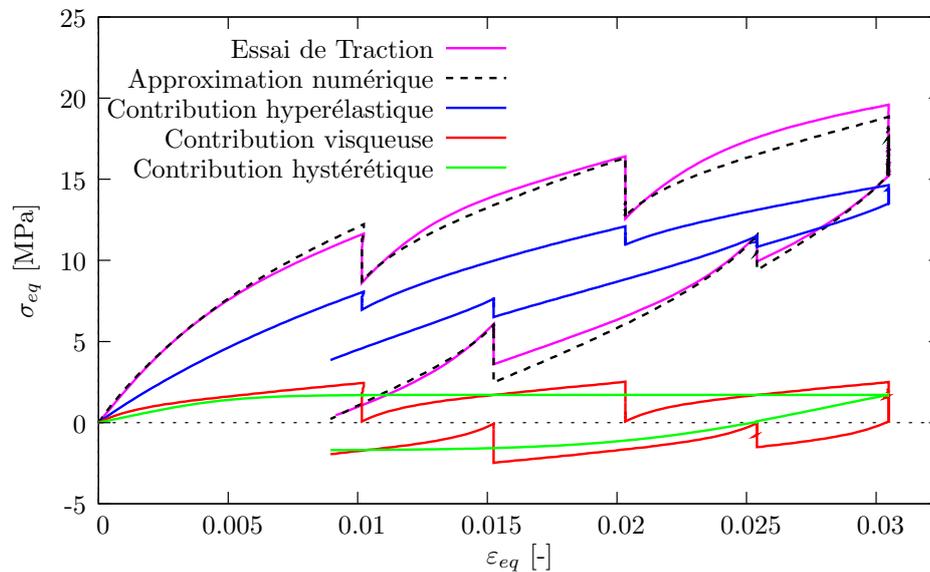


FIGURE 5.10 – Exemple d'un résultat d'identification d'un essai de **traction** interrompu par des relaxations sur le Mirel F3002 à 25°C. Les différentes contributions sont représentées et les paramètres visqueux utilisés ont été identifiés à 1% de déformation équivalente.

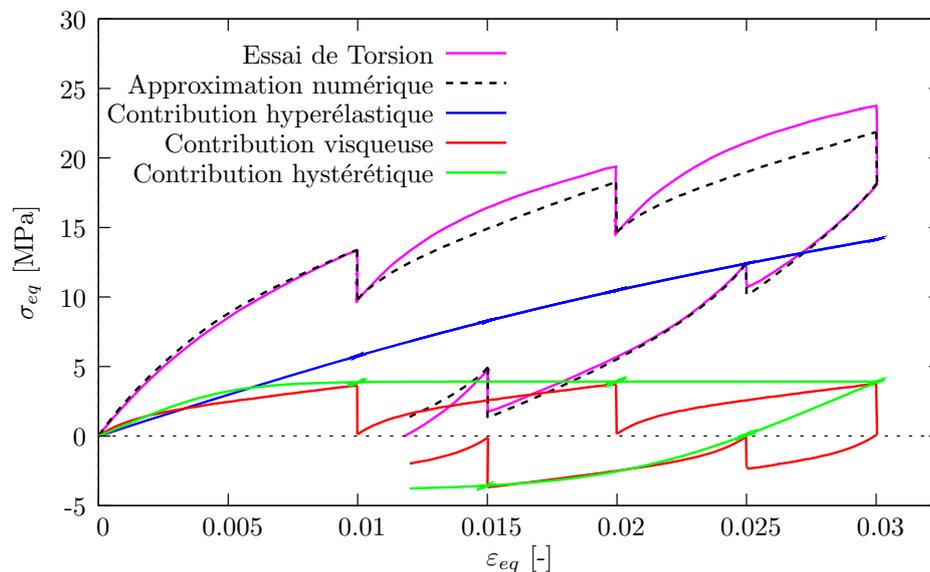


FIGURE 5.11 – Exemple d'un résultat d'identification d'un essai de **torsion** interrompu par des relaxations sur le Mirel F3002 à 25°C. Les différentes contributions sont représentées et les paramètres visqueux utilisés ont été identifiés à 1% de déformation équivalente.

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de cette figure. La première est que la

contribution hyperélastique présente une hystérésis, ce phénomène provient du mode de construction de la contrainte globale, sous forme d'une combinaison additive des phénomènes hyperélastique visqueux et hystérétique. Ce choix entraîne, lors d'essais de traction-compression, un couplage entre les différentes combinaisons. Durant ce type d'essai, il y a conjointement une variation de forme et une variation de volume. Par contre, lors d'un essai de cisaillement, il n'y a pas de variation de volume et, ainsi, aucun couplage n'apparaît. Ce résultat est clairement visible sur la fig. 5.11, lors de l'identification d'un essai de torsion avec relaxation, où aucune hystérésis de la partie hyperélastique n'est présente.

Il faut également noter que la diminution de la contrainte, pour tous les paliers de relaxation, ne suit pas exactement l'expérience. Ceci s'explique par l'une des limites du modèle pour la prise en compte de la viscosité. En effet, la contribution visqueuse n'évolue pas en fonction du niveau de déformation ou de contrainte auquel le matériau se trouve. Ce phénomène est nettement plus visible sur l'identification d'un essai de torsion avec relaxation présentée sur la fig. 5.11.

De plus, sachant que les paramètres de la viscosité ont été identifiés à 1% de déformation équivalente pour cette simulation, il est clairement visible que la contribution visqueuse (en rouge), définie dès le début de l'essai, reste identique tout au long de l'essai. Le choix de l'étape de relaxation utilisée pour l'identification de la partie visqueuse a donc son importance. Ainsi, plus l'identification est effectuée à un niveau de déformation important, plus la contribution de la viscosité sera importante.

Enfin, il faut également remarquer, surtout sur l'essai de torsion de la fig. 5.11, que la courbe expérimentale est bien suivie jusqu'au premier palier de relaxation puis, après ce palier, la pente de la courbe numérique est bien plus faible que pour l'expérimentale. Ce phénomène est dû à la contribution hystérétique, qui sature aux alentours de 0.6% de déformation, et reste constante jusqu'au point d'inversion à 3% de déformation. Ainsi, au début de la simulation la somme des pentes visqueuse et hystérétique permet de suivre la courbe expérimentale, puis après 0.6% seule la viscosité évolue, l'hystérésis restant constante. Or, comme la pente de la viscosité reste identique tout au long de la simulation, elle ne peut pas venir compenser l'écart qui se creuse avec la courbe expérimentale.

Remarque : Notons qu'il est possible d'utiliser une forme plus complexe de l'hystérésis utilisant, par exemple, une loi d'évolution du paramètre de Prager "n" [Pegon (1988); Chache (2004)] de manière à décrire une dépendance à la déformation maximum. Faute de temps, cette possibilité n'a pas été explorée dans ce travail.

5.3 Identification en température sur les essais de traction et de torsion

Cette section présente les résultats de l'identification du Mirel F3002 aux différentes températures de 0°C, 25°C, 70°C et 100°C pour les essais de traction et de torsion en relaxation, à partir des essais expérimentaux présentés au chapitre 3. L'essai de compression n'a été identifié qu'à la température de 25°C, la seule température testée en compression dans ce travail. Il n'a donc été possible d'obtenir l'évolution de la pression en fonction de la variation de volume que pour la température de 25°C (voir fig. 5.1).

En suivant la méthode décrite à la section 5.2.2.1, l'approximation polynomiale de la courbe d'évolution de la pression en fonction du volume a permis d'obtenir l'équation de la partie sphérique du potentiel hyperélastique :

$$\omega(V) = -5.59.10^4 V^3 + 1.69.10^5 V^2 - 1.71.10^5 V + 5.80.10^4 \quad (5.13)$$

Les coefficients polynomiaux ont été arrondis ici pour une question de lisibilité. En première approximation, cette forme permet d'obtenir une évolution de la pression s'approchant de l'expérience. Néanmoins, les travaux sont en cours pour obtenir une forme analytique de ω qui soit pertinente vis à vis de la physique (cf. **Remarque** de la section 5.2.2.1)

Pour les autres températures, la partie sphérique du potentiel hyperélastique revêt une forme proposée par Denis Favier [Favier (1988)] :

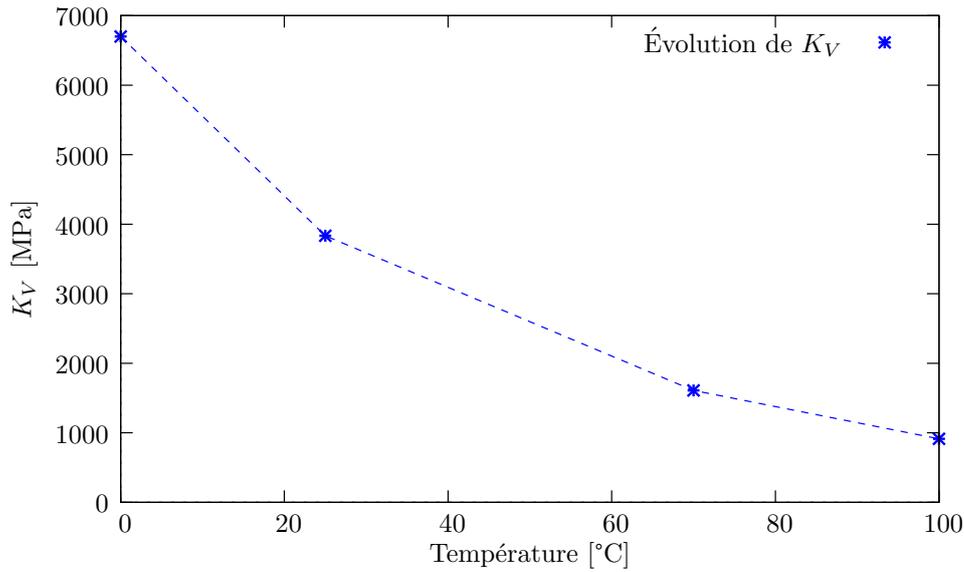
$$\omega(V) = \frac{K_V}{6} \ln^2(V) \quad (5.14)$$

où K_V est le coefficient de compressibilité volumique. En comparaison avec la loi de Hooke, l'équivalence suivante pour les faibles déformations peut être établie : $K_V = \frac{E}{1 - 2\nu}$. Les valeurs de K_V , obtenues pour les différentes températures, sont répertoriées dans le tableau 5.1 et la fig. 5.12 représente son évolution en fonction de ces températures.

	0°C	25°C	70°C	100°C
Valeurs de K_V	6700 MPa	3835 MPa	1610 MPa	914 MPa

TABLE 5.1 – Valeurs du module de compressibilité volumique K_V du Mirel F3002 à différentes températures.

Les paramètres visqueux ont été identifiés pour les phases de relaxation de torsion à 1% et 2% de déformation équivalente, suivant la méthode décrite à la section 5.2.3, aux quatre températures. Les résultats de ces identifications sont présentés dans les tableaux 5.2 et 5.3.

FIGURE 5.12 – Visualisation de l'évolution de K_V en fonction de la température.

Identification à $\varepsilon_{eq} = 1\%$					
Paramètres		0°C	25°C	70°C	100°C
1 ^{ere} branche	G_1	799.5 MPa	363.4 MPa	200.0 MPa	210.3 MPa
	η_1	6954.3 MPa.s	1964.6 MPa.s	1521.6 MPa.s	1229.3 MPa.s
	τ_1	4.35 s	2.7 s	3.8 s	2.92 s
2 ^{eme} branche	G_2	179.8 MPa	47.1 MPa	32.6 MPa	29.2 MPa
	η_2	22671.7 MPa.s	7487.4 MPa.s	4220.9 MPa.s	3304.3 MPa.s
	τ_2	63.04 s	79.5 s	64.7 s	56.61 s
3 ^{eme} branche	G_3	116.0 MPa	43.7 MPa	18.8 MPa	15.4 MPa
	η_3	87073.6 MPa.s	31235.3 MPa.s	12637.7 MPa.s	10175.5 MPa.s
	τ_3	375.21 s	357.05 s	336.29 s	330.8 s

TABLE 5.2 – Paramètres visqueux du Mirel F3002 identifiés à 1% de déformation.

Ces paramètres visqueux seront utilisés quelque soit le type de sollicitation simulé (traction, compression ou torsion) puisque l'hypothèse simplificatrice d'une viscosité purement déviatorique a été effectuée. Le choix de l'utilisation des paramètres identifiés à 1% ou 2% de déformation équivalente sera discuté dans la suite de ce chapitre en fonction des résultats des simulations.

5.3.1 Identification des essais de torsion

Présentés au chapitre 3, les résultats des essais de torsion ont, dans un premier temps, été traités en utilisant l'hypothèse d'une distribution linéaire de la contrainte de cisaillement dans le rayon de l'éprouvette. Toujours dans une hypothèse de première approxima-

Identification à $\varepsilon_{eq} = 2\%$					
Paramètres		0°C	25°C	70°C	100°C
1 ^{ere} branche	G_1	937.1 MPa	349.6 MPa	168.8 MPa	181.7 MPa
	η_1	10626.1 MPa.s	3113.2 MPa.s	1806.5 MPa.s	1509.0 MPa.s
	τ_1	5.67 s	4.45 s	5.35 s	4.15 s
2 ^{eme} branche	G_2	187.5 MPa	48.0 MPa	31.8 MPa	29.8 MPa
	η_2	26478.0 MPa.s	8366.5 MPa.s	4536.3 MPa.s	4190.7 MPa.s
	τ_2	70.6 s	87.08 s	71.25 s	70.36 s
3 ^{eme} branche	G_3	159.5 MPa	59.5 MPa	28.1 MPa	21.0 MPa
	η_3	107857.5 MPa.s	39883.1 MPa.s	20522.3 MPa.s	14941.6 MPa.s
	τ_3	338.05 s	335.25 s	364.52 s	356.14 s

TABLE 5.3 – Paramètres visqueux du Mirel F3002 identifiés à 2% de déformation.

tion, les essais de torsion ont été identifiés en appliquant des conditions limites simulant un essai de cisaillement pur sur un élément hexaédrique linéaire. Le tableau 5.4 présente les paramètres hyperélastiques et hystérétiques identifiés pour les quatre températures et la fig. 5.13 montre l'évolution des modules de cisaillement en fonction de la température.

Paramètres		0°C	25°C	70°C	100°C
Hyperélastiques	Q_0	6 MPa	6 MPa	6 MPa	6 MPa
	G_0	236 MPa	126 MPa	74 MPa	54.6 MPa
	G_∞	162 MPa	84 MPa	35 MPa	15.8 MPa
Hystérétiques	Q_{0h}	4.9 MPa	3.1 MPa	1.7 MPa	1.4 MPa
	G_h	464 MPa	272 MPa	170 MPa	146 MPa
	n_p	3	3	3	3

 TABLE 5.4 – Paramètres hyperélastiques et hystérétiques du Mirel F3002, à différentes températures, identifiés en **torsion**.

Les résultats des identifications des essais de cisaillement pur, aux différentes températures, sont présentés sur les figures 5.14 et 5.15 en utilisant respectivement les paramètres visqueux identifiés à 1% et 2% de déformation équivalente.

Comme déjà évoqué à la section 5.2.4, ces figures montrent que le modèle visqueux actuel ne permet pas de représenter précisément toutes les étapes de relaxation. Ainsi, comme nous pouvions nous y attendre, la première étape de relaxation est mieux représentée avec les paramètres identifiés à 1% de déformation, tandis que la deuxième étape est mieux représentée avec les paramètres identifiés à 2% de déformation.

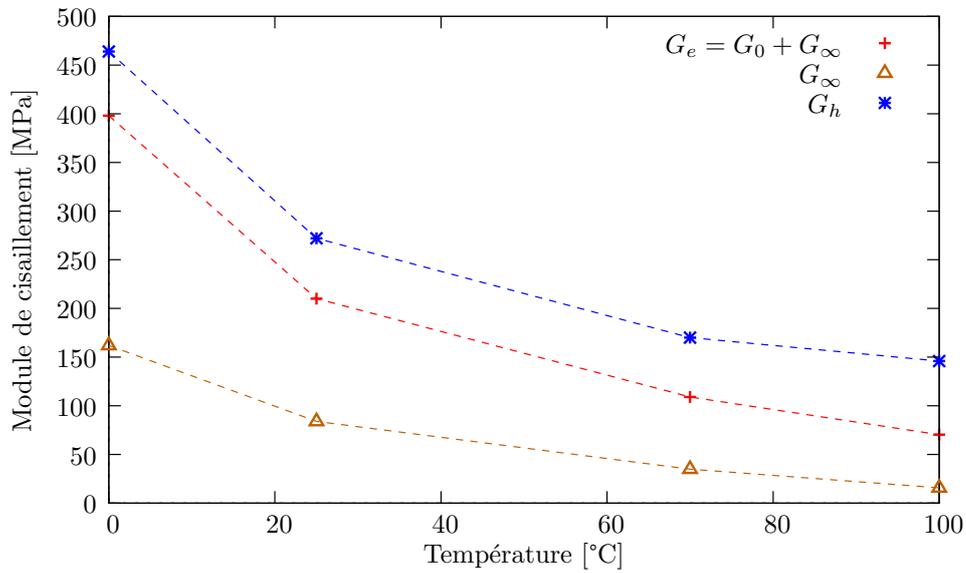


FIGURE 5.13 – Évolution des modules de cisaillement identifiés en **torsion**, pour la contribution hyperélastique et hystérétique, en fonction de la température

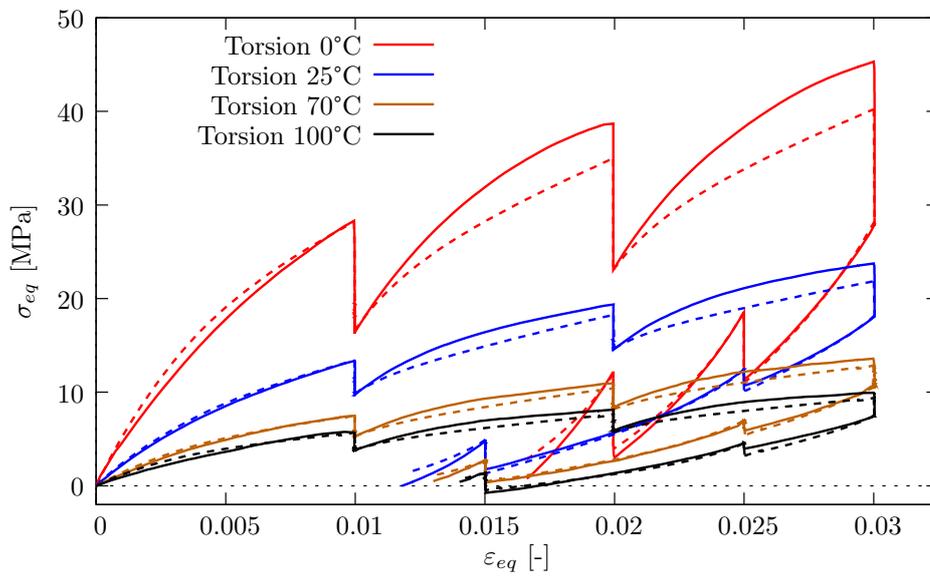


FIGURE 5.14 – Identification en **torsion** utilisant les coefficients visqueux identifiés à 1%. Les résultats des identifications sont représentés en trait discontinu.

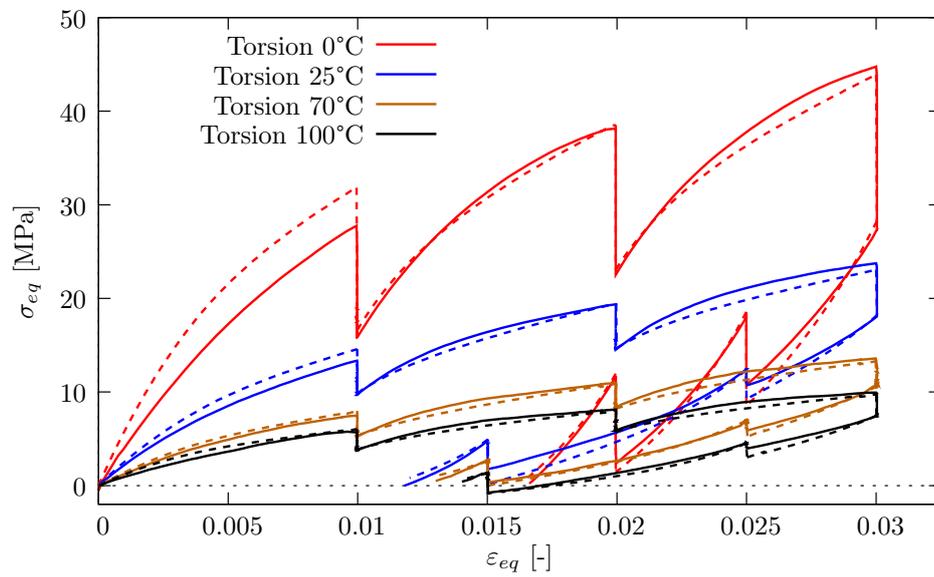


FIGURE 5.15 – Identification en **torsion** utilisant les coefficients visqueux identifiés à 2%. Les résultats des identifications sont représentés en trait discontinu.

5.3.2 Identification des essais de traction

Les essais de traction ont été identifiés en appliquant des conditions limites adéquates à un élément hexaédrique linéaire. Le tableau 5.5 présente les paramètres hyperélastiques et hystérétiques identifiés pour ces essais et la fig. 5.16 montre l'évolution des modules de cisaillement en fonction de la température.

Paramètres		0°C	25°C	70°C	100°C
Hyperélastiques	Q_0	6 MPa	6 MPa	6 MPa	6 MPa
	G_0	182 MPa	154 MPa	94 MPa	52.8 MPa
	G_∞	94 MPa	66 MPa	35 MPa	27.1 MPa
Hystérétiques	Q_{0h}	3.6 MPa	2.1 MPa	0.74 MPa	0.3 MPa
	G_h	332 MPa	174 MPa	70 MPa	27.8 MPa
	n_p	3	3	3	3

TABLE 5.5 – Paramètres hyperélastiques et hystérétiques du Mirel F3002, à différentes températures, identifiés en **traction**.

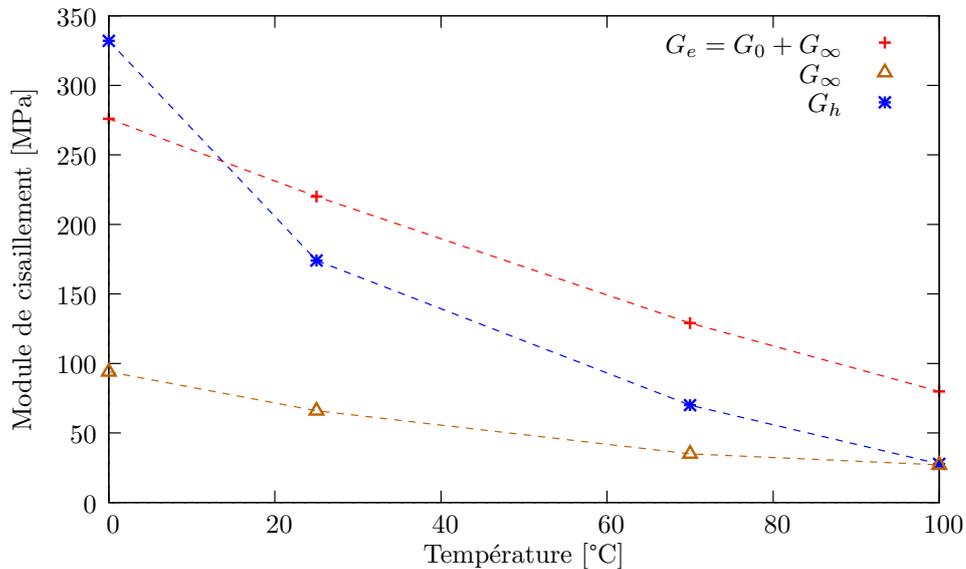


FIGURE 5.16 – Évolution des modules de cisaillement identifiés en **traction**, pour la contribution hyperélastique et hystérétique, en fonction de la température

Les figures 5.17 et 5.18 montrent les résultats de la simulation des essais de traction interrompus par des relaxations. Sur ces figures, il est notable que les paramètres visqueux identifiés à 2% de déformation, sur les essais de torsion avec relaxations, surestiment la viscosité apparaissant lors de ces essais de traction. Les paramètres identifiés à 1% donnent des résultats satisfaisants, bien que la viscosité de la première relaxation soit

systématiquement surestimée quelque soit la température.

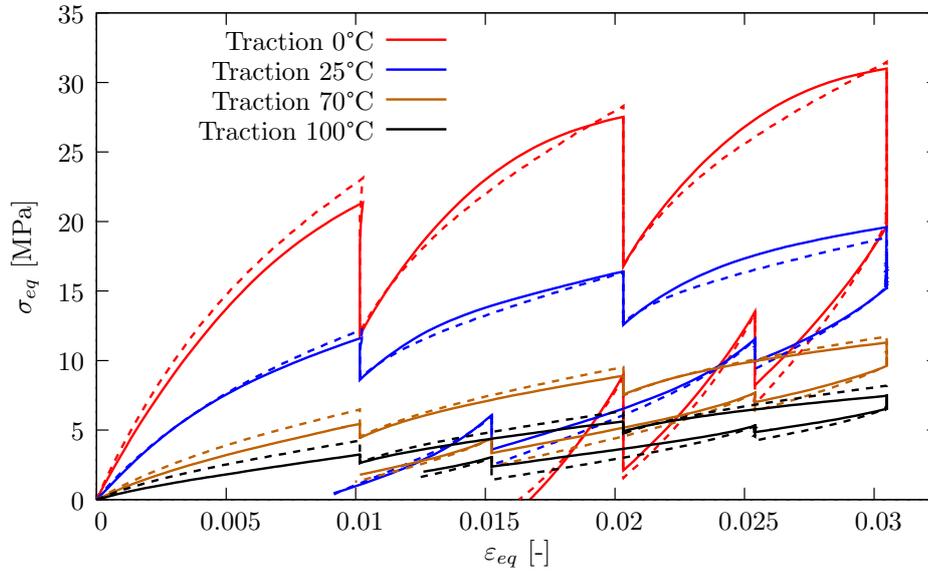


FIGURE 5.17 – Identification en **traction** utilisant les coefficients visqueux identifiés à 1%. Les résultats des simulations sont représentés en trait discontinu.

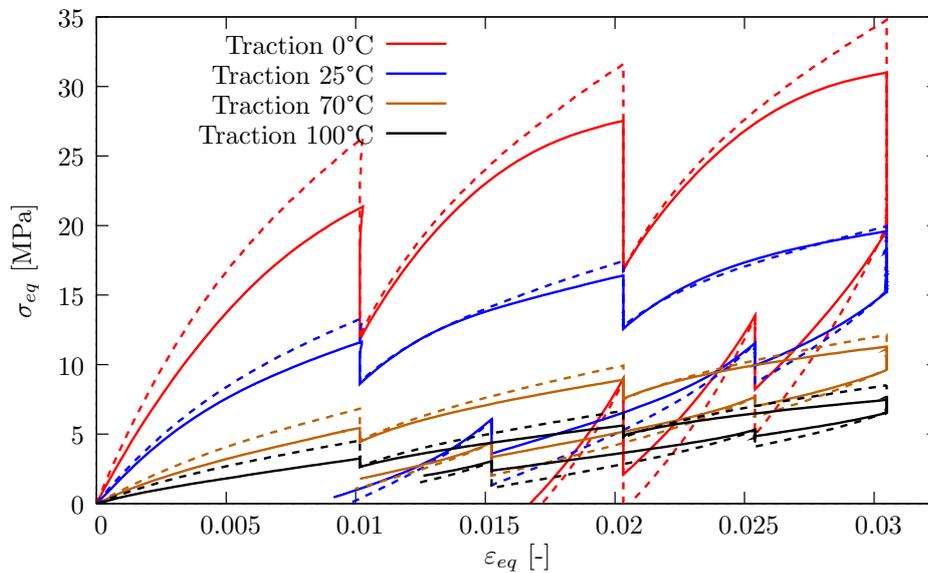


FIGURE 5.18 – Identification en **traction** utilisant les coefficients visqueux identifiés à 2%. Les résultats des simulations sont représentés en trait discontinu.

Ces remarques sur la viscosité peuvent être imputées à deux facteurs. Le premier pourrait être l'hypothèse d'une contribution visqueuse purement déviatorique qui expliquerait une moins bonne représentation de la viscosité pour la simulation des essais de traction. Le deuxième facteur pourrait provenir du fait que les paramètres visqueux sont identifiés

à partir des relaxations en torsion qui sont traitées en considérant une distribution linéaire de la contrainte de cisaillement dans le rayon de l'éprouvette. Cela aurait pour effet que la relaxation soit représentée comme étant plus importante qu'elle ne l'est en réalité. Nous reviendrons sur ce point à la section 5.4.

5.3.3 Identification des essais de compression

Le tableau 5.6 présente les paramètres hyperélastiques et hystérétiques identifiés à 25°C pour un essai de compression. Les figures 5.19 et 5.20 montrent respectivement le résultat de la simulation de ces essais pour les paramètres visqueux identifiés à 1% et 2% de déformation équivalente sur les essais de torsion.

Paramètres		25°C
Hyperélastiques	Q_0	6 MPa
	G_0	141 MPa
	G_∞	44 MPa
Hystérétiques	Q_{0h}	1.7 MPa
	G_h	172 MPa
	n_p	3

TABLE 5.6 – Paramètres hyperélastiques et hystérétiques du Mirel F3002, à 25°C, identifiés en **compression**.

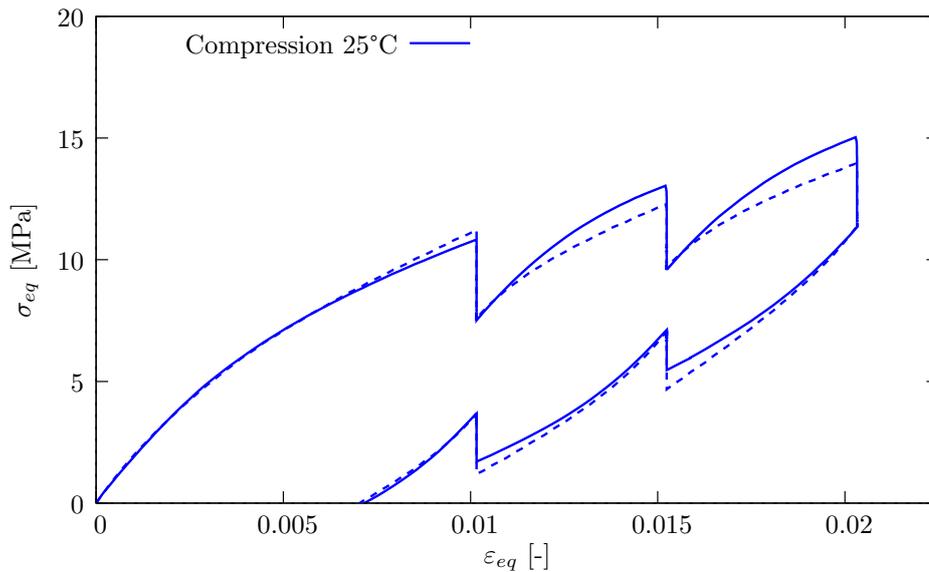


FIGURE 5.19 – Identification en **compression** utilisant les coefficients visqueux identifiés à 1%. Les résultats des simulations sont représentés en trait discontinu.

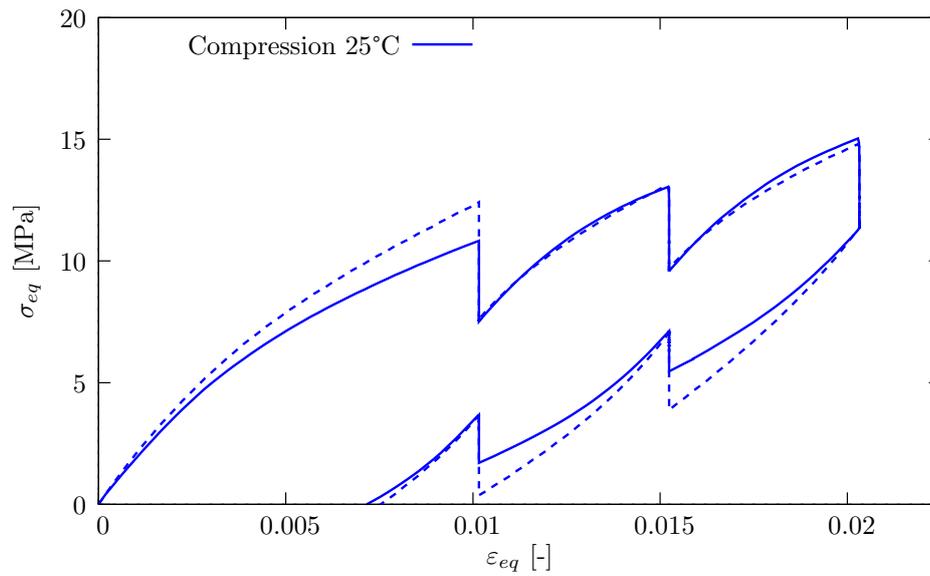


FIGURE 5.20 – Identification en **compression** utilisant les coefficients visqueux identifiés à 2%. Les résultats des simulations sont représentés en trait discontinu.

Les mêmes remarques, évoquées pour la simulation des essais de traction, peuvent être appliquées dans le cas de la simulation de l'essai de compression à 25°C. Ainsi, le choix de retenir les paramètres visqueux identifiés à 1% de déformation équivalente lors des essais de torsion avec relaxations, pour l'identification de la loi HVH, semble être le plus judicieux.

5.4 Nouvelle analyse de la torsion par comparaison inverse

La comparaison des résultats des essais de torsion et des essais de compression soulève des questions quant à la manière dont les essais de torsion ont été post-traités. Au cours de ce post-traitement, l'hypothèse d'une répartition linéaire de la contrainte de cisaillement, le long du rayon du cylindre de l'éprouvette multiaxiale, a été retenue. Les résultats expérimentaux (cf par exemple la fig. 3.12) ont montré une contrainte équivalente supérieure d'environ 15-20% en faveur des essais de torsion par rapport aux essais de traction. Ainsi, afin de voir si la contrainte de cisaillement n'a pas été surestimée par cette hypothèse, une analyse inverse a été envisagée.

La méthodologie est, dans un premier temps, la suivante. Les paramètres de la loi HVH, identifiés pour un essai de **cisaillement** sur l'élément hexaédrique, sont utilisés pour la simulation d'un essai de **torsion** sur un maillage éléments finis représentant le cylindre de l'éprouvette. Tout comme les rayons internes et externes, la hauteur du cylindre correspond à celle de l'éprouvette expérimentale sans les congés, soit 60mm. Le moment de torsion obtenu pour cette simulation est ensuite comparé au moment de torsion obtenu expérimentalement, afin de conclure sur l'influence de l'hypothèse de la distribution de la contrainte de cisaillement.

Le maillage du cylindre de l'éprouvette est composé d'éléments hexaédriques quadratiques complets à 27 points d'intégration (voir fig. 5.21). Il comprend trois éléments dans

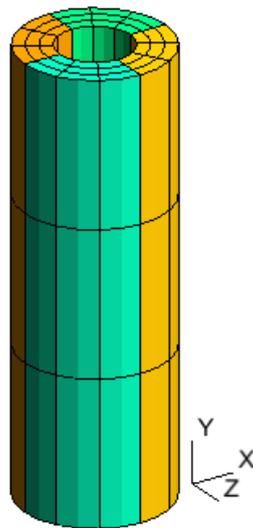


FIGURE 5.21 – Maillage du cylindre de l'éprouvette utilisée pour la torsion, composée d'éléments hexaédriques quadratiques complets à 27 points d'intégration.

la hauteur et trois éléments dans l'épaisseur du cylindre creux. Ce choix de maillage constitue un compromis entre le temps de calcul de l'identification inverse et la pertinence des

résultats.

Afin d'effectuer la comparaison en torsion, les conditions limites imposées sont les suivantes : la base du cylindre est encastree tandis que le haut du cylindre effectue une rotation afin que la deformation soit identique à la deformation imposée expérimentalement (voir fig. 5.22).

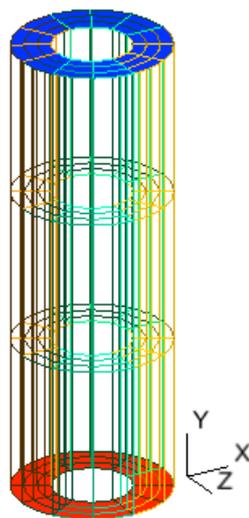


FIGURE 5.22 – Conditions limites imposées aux cylindres pour l'identification inverse de torsion. La base du cylindre, en rouge, est encastree tandis que le haut du cylindre, en bleu, effectue une rotation afin que la deformation soit identique à la deformation imposée expérimentalement.

La fig. 5.23 présente les résultats de la simulation pour un essai de torsion à 25°C, en utilisant les coefficients identifiés sur un essai de cisaillement pur et avec les coefficients visqueux identifiés à 1% et 2% de déformation équivalente. Il est évident, sur cette figure, que les moments issus des simulations surestiment le moment de torsion mesuré expérimentalement. Il est, par contre, délicat de quantifier l'écart entre les simulations et l'expérience dans ce cas, car, comme expliqué précédemment, la viscosité numérique n'est pas bien représentée pour toutes les étapes de relaxation. Néanmoins, il est possible d'estimer l'erreur commise par la simulation en comparant les moments obtenus à la fin des étapes de relaxation. Ainsi, cette erreur se caractérise par une surestimation du moment numérique de 15.8% à la fin de l'étape de relaxation à $\gamma = 5.196\%$.

Les résultats de cette première étape montrent donc que l'hypothèse d'une répartition linéaire de la contrainte de cisaillement le long du rayon de l'éprouvette, pour le post-traitement des résultats des essais de torsion, est à l'origine des forts écarts observés entre la contrainte équivalente des essais de traction et la contrainte équivalente des essais de torsion. Il convient alors d'évaluer quelle est la valeur réelle de la contrainte de cisaillement.

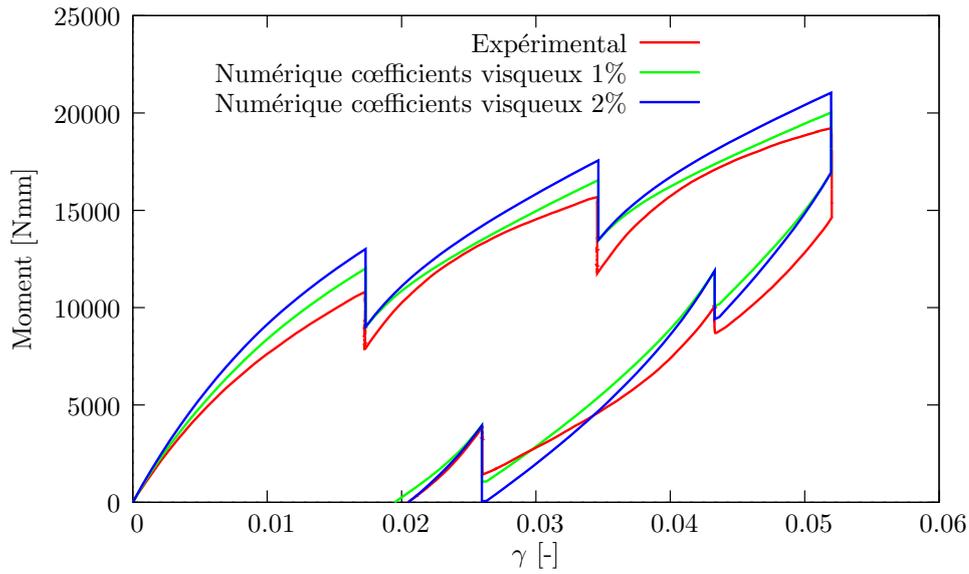


FIGURE 5.23 – Comparaison entre le moment de torsion obtenu expérimentalement, durant l’essai de torsion, avec les moments résultats de l’identification inverse, obtenus avec les coefficients visqueux identifiés à 1% et 2% de déformation équivalente.

Utilisation d’une loi hybride

Pour cela, nous émettons l’hypothèse que la réponse du matériau en contrainte et déformation équivalente pour un essai de torsion se trouve être entre la réponse du matériau en traction et en compression. Ainsi, une loi hybride faisant la moyenne entre les paramètres hyperélastiques et hystérétiques (voir tableau 5.7), identifiés en traction et en compression, est utilisée pour effectuer la simulation de l’essai de torsion interrompu par des relaxations.

Paramètres		25°C
Hyperélastiques	Q_0	6 MPa
	G_0	147.5 MPa
	G_∞	55 MPa
Hystérétiques	Q_{0h}	1.9 MPa
	G_h	173 MPa
	n_p	3

TABLE 5.7 – Paramètres hyperélastiques et hystérétiques du Mirel F3002, à 25°C, effectuant la moyenne des paramètres identifiés en **traction** et en **compression**.

La fig. 5.24 montre le résultat obtenu pour la simulation de torsion en utilisant cette loi hybride ainsi que le résultat en utilisant la loi identifiée en traction. Dans ces deux cas, les paramètres de viscosité utilisés sont ceux issus de l’identification à 1% de déformation

équivalente. En mettant de côté les problèmes liés à la viscosité, nous pouvons remarquer

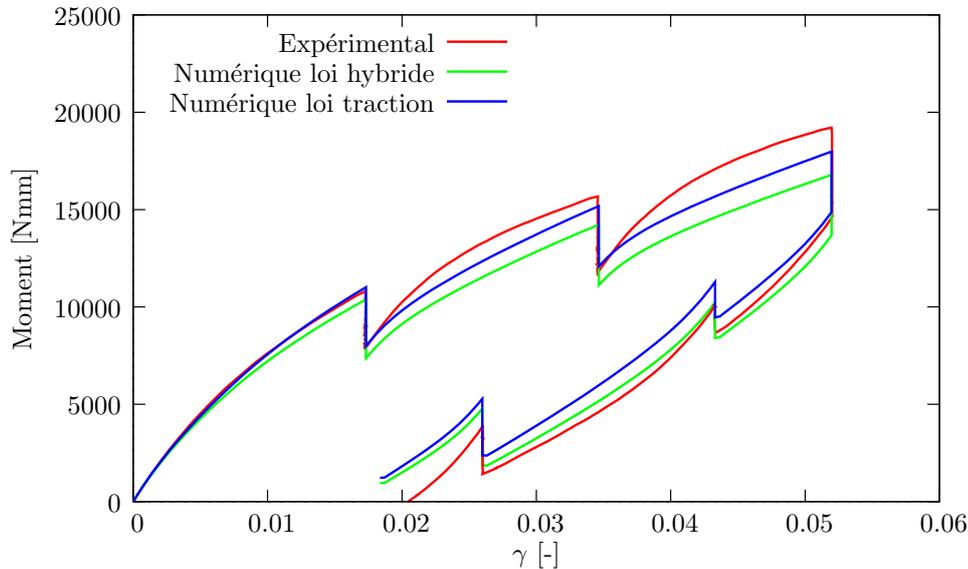


FIGURE 5.24 – Comparaison entre le moment de torsion obtenu expérimentalement, durant l’essai de torsion, avec les moments des simulations utilisant la loi hybride et la loi identifiée en traction.

que ces deux lois permettent une meilleure prédiction du moment de torsion expérimental que les lois identifiées en cisaillement pur. Notamment la loi identifiée en traction qui prédit les points de fin de relaxation de la phase de chargement avec une faible erreur. Ces mêmes points dans la phase de déchargement sont moins bien prédits, ce qui indique que l’hystérésis non visqueuse de l’expérience est plus importante.

À la vue de ces résultats, ces deux lois sont les deux lois retenues pour l’identification du Mirel F3002 à 25°C avec, pour la loi hybride, une loi cherchant à représenter au mieux les 3 types de sollicitations abordées dans ces travaux et, pour la loi identifiée en traction, une loi prédisant les meilleurs résultats en traction et en torsion.

5.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté la méthode d’identification des paramètres de la loi HVH ainsi que les résultats obtenus sur les essais de traction, compression et torsion interrompus par des phases de relaxation. La méthode d’identification développée se veut être suffisamment simple et rapide afin de pouvoir être utilisée dans un contexte industriel, pour le dimensionnement de pièces d’emballage alimentaire en PHA notamment.

Il a été vu que la partie sphérique du potentiel peut être décrite par un polynôme afin de mieux représenter l’évolution de la pression en fonction de la variation de volume. Les paramètres hyperélastiques (déviatoriques) et hystérétiques ont été identifiés conjointe-

ment au travers de moments particuliers de fin de relaxation où la contribution visqueuse est considérée nulle. Cette dernière a été considérée comme étant purement déviatorique à partir de résultats préliminaires et afin de simplifier la méthode d'identification.

Les paramètres visqueux ont été identifiés sur les essais de torsion en relaxation à deux niveaux de déformation différents : $\varepsilon_{eq} = 1\%$ et $\varepsilon_{eq} = 2\%$. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la viscosité identifiée à 1% de déformation équivalente. Néanmoins, le modèle visqueux actuel de la loi HVH demande à être amélioré afin de rendre la viscosité dépendante du niveau de déformation ou de contrainte atteint. L'ensemble des paramètres identifiés a ensuite été vérifié en effectuant la simulation des essais de traction, de torsion et de compression interrompus par des relaxations.

Un autre point important a été abordé dans ce chapitre, l'hypothèse d'une répartition linéaire de la contrainte de cisaillement le long du rayon de l'éprouvette. Pour discuter ce point, une comparaison inverse a été effectuée. Elle a montré que la méthode utilisée pour le post-traitement des essais de torsion, présentée au chapitre 3, surestimait la contrainte de cisaillement réellement mise en jeu au sein de l'éprouvette.

Une loi faisant la moyenne des paramètres identifiés en traction et en compression, et la loi identifiée en traction ont montré de bonnes prédictions du moment de torsion mesuré expérimentalement. Avec l'utilisation des déformations équivalentes, ce résultat semble montrer que le niveau réel de la contrainte de cisaillement se situerait plutôt entre la contrainte obtenue en traction et celle obtenue en compression.

Les résultats de l'identification ont permis d'obtenir des résultats en cohérence avec les résultats expérimentaux. Néanmoins, comme souligné précédemment, le modèle visqueux est un handicap empêchant la bonne représentation de ces essais, amenant à des différences importantes si l'on compare les contraintes équivalentes expérimentales et numériques pour la déformation maximum. Les discussions sur la viscosité ont déjà été entamées au cours des thèses de [Zrida (2009)] et de [Vandenbroucke (2010)], sans toutefois pouvoir être conclues sur ce point, car les éprouvettes utilisées pour les essais de traction et de compression étaient différentes et soulevaient trop d'incertitudes.

Ceci n'est plus notre cas, puisque dans nos essais, quelque soit la direction de déformation appliquée, l'éprouvette est identique. De plus, en confrontant les premières simulations aux essais, nous avons remarqué que l'ajout de la torsion et des trajets complexes permet de s'interroger sur des phénomènes apparaissant avec certains essais. Par exemple, en reprenant la fig. 3.23.a), comparant l'essai papillon sur le Mirel F3002 aux sollicitations unidirectionnelles (visible ici fig. 5.25.a)), nous remarquons des comportements surprenants. Effectivement, sur cette figure, nous pouvons nous apercevoir que, bien que le comportement en traction et compression unidirectionnelle soit bien différent, le comportement en traction et en compression, couplé avec de la torsion est équivalent. De plus, la contrainte équivalente de l'essai papillon est inférieure aux essais unidirectionnels alors que la contrainte de cisaillement est déjà surestimée dans cette représentation.

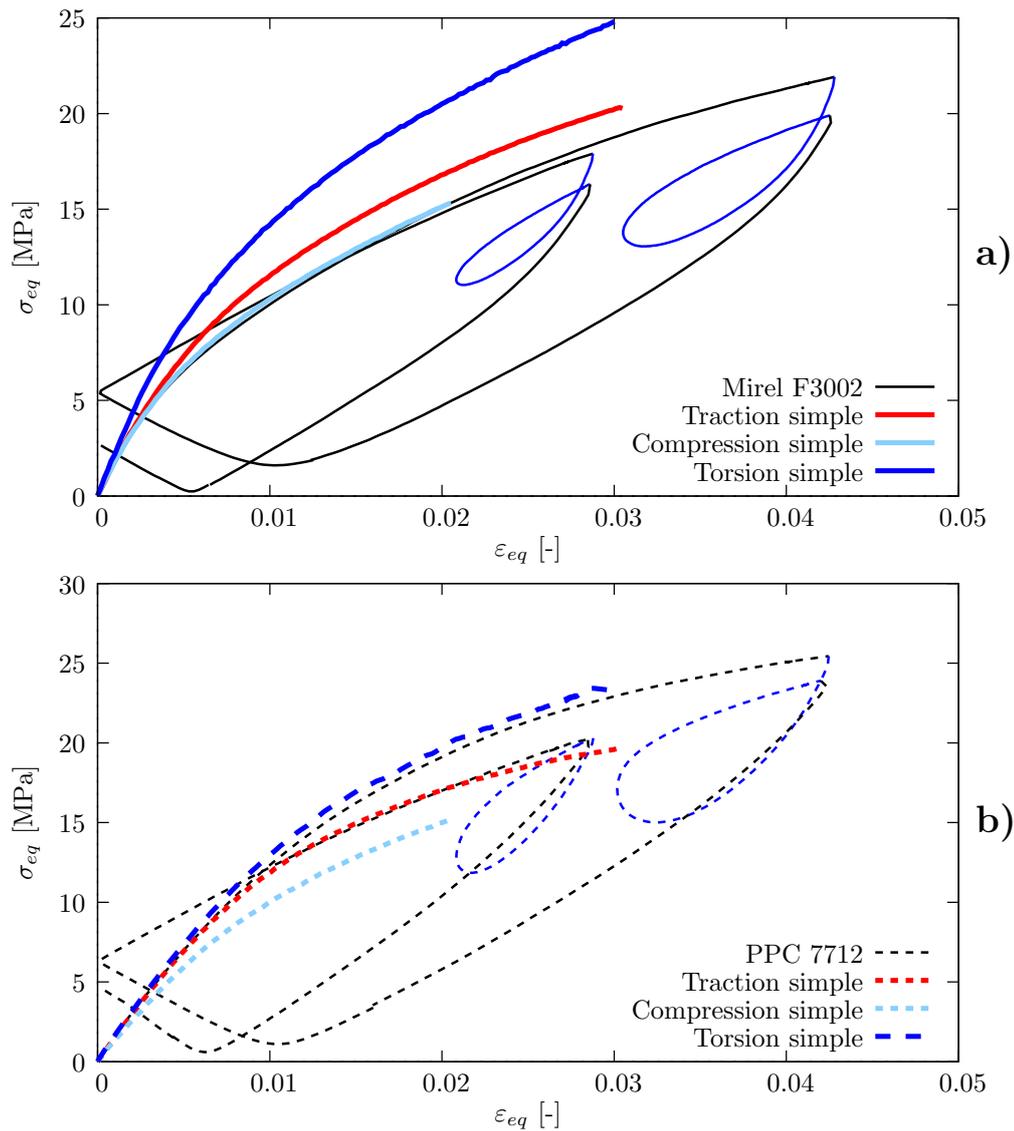


FIGURE 5.25 – Comparaison des essais papillon avec les sollicitations uniaxiales de traction, de compression et de torsion dans le domaine des déformations et contraintes équivalentes. **a)** Comparaison effectuée sur le Mirel F3002. **b)** Comparaison effectuée sur le PPC 7712.

Le choix a été fait dans ces travaux de considérer le comportement du matériau indépendant de l'angle de phase (ou angle de Lode). Or, les simulations préliminaires et les résultats expérimentaux, grâce à leurs aspects 3D, mettent en lumière des comportements particuliers, mais ne sont cependant pas encore suffisants pour conclure sur ce point. Par exemple, des essais proportionnels plus nombreux balayant plusieurs directions de déformation dans le plan déviatoire, combinant traction et cisaillement, permettraient d'avoir plus de données pour discuter de ce point. Les résultats expérimentaux présentés dans ce travail montrent que le dispositif expérimental développé doit permettre d'atteindre cet objectif. Un travail complémentaire reste donc à effectuer.

Ce chapitre se situe au sein d'un objectif plus général qui, à terme, est la simulation de structures d'emballage alimentaire en PHA avec la loi HVH. L'identification des paramètres matériaux de ce modèle est une étape nécessaire pour atteindre cet objectif. Plus généralement, les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent tous dans ce contexte et contribuent à tendre vers ce but. Ce point sera développé au chapitre suivant, présentant la conclusion générale de ce travail et les perspectives des travaux à venir.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse tenaient en trois points clefs.

Connaissant les essais habituellement effectués pour caractériser les matériaux polymères, le premier travail consistait à développer des essais multiaxiaux, avec des trajectoires de déformation complexes, permettant leur caractérisation. En effet, les chargements subis par des structures en service couplant différents types de sollicitations, il est nécessaire de pouvoir observer expérimentalement le comportement du matériau dans ces conditions.

Un dispositif expérimental a donc été présenté pour effectuer ces chargements complexes à vitesses de déformation et température contrôlées. Une éprouvette unique a été élaborée afin d'accepter l'ensemble des trajectoires de déformations envisagées. Beaucoup de questions, comme le temps après injection ou l'homogénéité du comportement mécanique dans l'épaisseur, ont été soulevées pour son obtention et l'éprouvette finale, avec un perçage en son centre, a permis de répondre à certaines de ces questions. L'avantage principal d'avoir une géométrie unique est de maîtriser, de manière certaine, que le matériau testé est identique quelque soit la direction de sollicitation testée. Dans ce contexte, les essais effectués ont permis d'élaborer une base de données expérimentale conséquente du comportement multiaxiaux de deux matériaux polymères.

Un deuxième point important à noter est que l'un de ces matériaux testés était un polymère biodégradable faisant partie de la famille des PolyHydroxyAlcanoates (PHAs). Les dommages environnementaux liés à l'utilisation massive des polymères dans l'industrie provoquent aujourd'hui une émulation autour de ces nouveaux matériaux écoresponsables. Bien que biosourcés, biodégradables et biocompatibles, c'est essentiellement leur habilité à emballer et transporter des aliments qui a suscité l'intérêt des industriels. Possédant de meilleures propriétés barrières que la plupart des autres biomatériaux, ils constituent en cela une alternative intéressante aux polymères pétrochimiques. Le remplacement de ces derniers fait partie d'un long processus, c'est pourquoi les recherches sur l'amélioration des techniques d'obtentions et sur l'abaissement des coûts de production sont en cours. Pour arriver à ce résultat, beaucoup de secteurs des sciences doivent donc être mis à contribution et la mécanique en fait partie.

Les travaux présentés dans ce document ont suivi cette logique en apportant une caractérisation mécanique avancée, inédite à notre connaissance, d'un P(3HB-*co*-4HB) (Mirel F3002). Ce comportement mécanique a été comparé à un polypropylène (PP) dont l'une des applications est similaire à celle pour lequel le Mirel F3002 a été développé : l'emballage alimentaire. Il a été montré que ces deux matériaux sont similaires à 25°C et que le Mirel F3002 peut être utilisé dans une gamme de température allant de 0°C à 100°C. Il a donc été confirmé que, d'un point de vue mécanique, ce matériau est utilisable pour le stockage des denrées alimentaires.

De plus, les essais réalisés ont permis de créer une base de données pour la constitution d'un modèle de comportement 3D dont le but final est de permettre la simulation de structure d'emballage alimentaire. La construction de ce modèle dont le but est de pouvoir être applicable dans un contexte industriel est le dernier point important de ces travaux. La loi Hyperélasto-Visco-Hystérétique à la base de ce modèle a été présentée et propose une manière originale de prédire le comportement d'un matériau. Tout comme en mécanique des fluides, cette loi est basée sur une addition de trois contributions de contraintes pour expliquer le comportement mécanique macroscopique des polymères : l'hyperélasticité, la viscosité et une hystérésis considérée comme non-visqueuse.

À potentialité industrielle, cette loi a été développée depuis plusieurs années dans le but d'être simple et rapide à identifier. Ce manuscrit a présenté en détail la méthode d'identification des paramètres de la loi et les résultats de cette identification. Une comparaison inverse a été effectuée afin de comprendre les écarts de comportement en traction et en torsion lors du post-traitement des essais.

L'ajout des directions de torsion et des trajets complexes a permis de mettre en exergue les limites du modèle actuel que sont la contribution visqueuse et, potentiellement, l'hypothèse d'une indépendance vis-à-vis de l'angle de Lode. Les possibilités d'améliorations de la loi HVH seront abordées dans les perspectives suivantes.

Perspectives

Plusieurs aspects de ces travaux nécessitent d'être explorés et approfondis.

Tout d'abord, revenons à l'objectif final, dans lequel s'inscrivent les travaux de cette thèse, qui est la simulation de structures en PHA par le biais de la loi HVH. Bien que des simulations aient été effectuées sur des structures d'emballages existantes (cf. fig. 5.26), fournies par la société EUROPLASTIQUES (Changé, France), le temps accordé à la thèse n'a pas permis de présenter ces aspects de manières claires. Ainsi, cette partie simulation de structures est un axe primordial sur lequel mes travaux futurs vont s'orienter.

Une campagne expérimentale d'essais de compression quasi-statique sur plusieurs pièces fournies par la société EUROPLASTIQUES a déjà été initiée pendant la thèse (cf. fig. 5.27 et 5.28). Nous avons également effectué des essais préliminaires en dynamique utilisant un projectile afin de simuler la chute d'une structure et réfléchi à la manière de rendre ces essais reproductibles. Conjointement avec EUROPLASTIQUES, nous avons également operculé des pièces d'emballages, pour nous rapprocher des conditions d'utilisations finales de celles-ci, et des essais de gonflements sur les films les recouvrant ont déjà été effectués.

Toute cette partie sur la simulation de structures reste donc à explorer et amènerons à déterminer quels sont les essais d'identification les plus à même de simuler le comportement de ces structures. En effet, plusieurs possibilités d'essais ont été montrées, mais nous

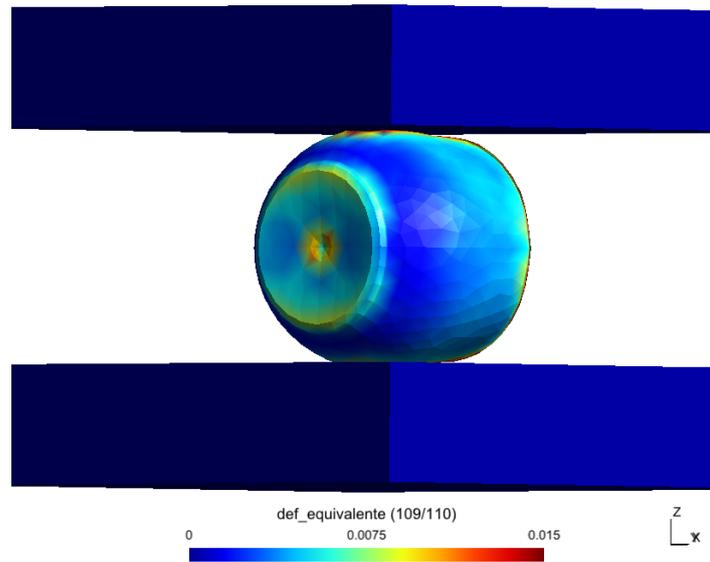


FIGURE 5.26 – Simulation EF de compression effectuée sur une structure représentant un bol alimentaire de la société EUROPLASTIQUES.

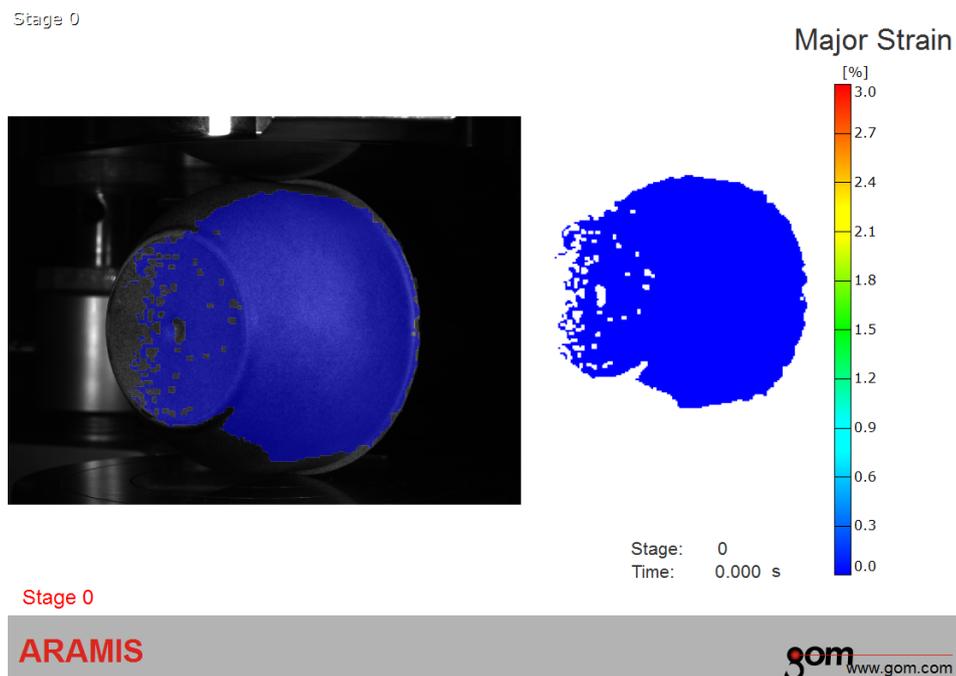


FIGURE 5.27 – Essai de compression statique effectué sur un bol alimentaire injecté en PHA (Mirel F3002).

n'avons pas pu conclure et déterminer quel essai était le plus déterminant pour obtenir un jeu de paramètres le plus efficace possible. Cela reste donc un travail à effectuer.

Pour le modèle de comportement, il reste des pistes d'amélioration assez nettes à explorer. Les résultats des identifications ont notamment montré que le modèle visqueux de



FIGURE 5.28 – Essai de compression statique effectué sur une **barquette** alimentaire injectée en PHA (Mirel F3002).



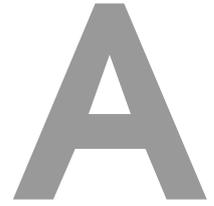
FIGURE 5.29 – Essai préliminaire en dynamique pour simuler la chute d'une structure d'emballage de type bol alimentaire.

la loi HVH empêchait de bien représenter la viscosité observée expérimentalement. Ainsi, il est envisagé d'inclure un modèle visqueux qui puisse dépendre du niveau de déformation ou de contrainte atteint. De plus, pour la partie sphérique du potentiel hyperélastique,

les travaux sont en cours afin d'obtenir une forme analytique qui satisfasse toutes les conditions que nous impose la physique.

Aussi, afin de conclure sur la dépendance du Mirel F3002 à l'angle de Lode, des essais, balayant plusieurs directions dans le plan déviatoire des déformations combinant, par exemple, de la traction et du cisaillement, sont envisagés.

Enfin, nous sommes actuellement en train d'explorer une manière de représenter le comportement de l'éprouvette multiaxiale, avec seulement quelques éléments, afin notamment de pouvoir identifier rapidement le comportement du matériau lors d'essais complexes. Après quelques essais infructueux, nous en sommes à envisager d'inclure dans le code de calcul Herezh++ des éléments particuliers répondant à une cinématique de traction torsion, de manière semblable à des éléments axisymétriques, et possédant un nombre réduit de degrés de liberté : rotation, déplacements axial et longitudinal.



Contrôle des essais de traction

La fig. A.1 présente l'évolution de la déformation en fonction du temps des courbes présentées sur la fig. 1.15, afin de vérifier que la vitesse de déformation est bien constante durant l'essai et égale à $4.10^{-4}s^{-1}$. Seul l'essai sur l'éprouvette multiaxiale est réellement

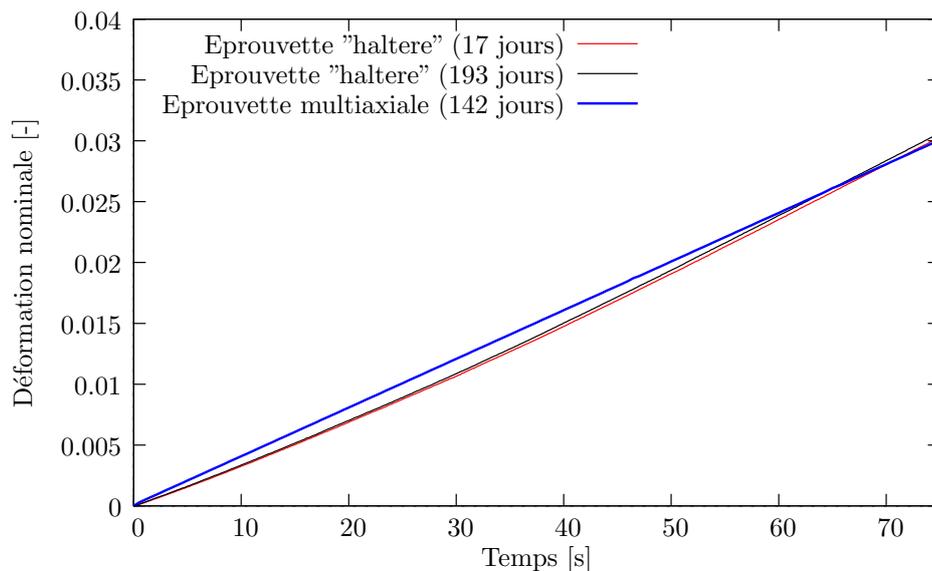


FIGURE A.1 – Évolution de la déformation en fonction du temps pour un essai de traction mettant en jeu deux géométries d'éprouvette : une éprouvette de traction "halterer", représentée par deux essais, et une éprouvette multiaxiale. Le nombre de jours désigne le temps entre le recuit de l'éprouvette et l'essai.

piloté en vitesse de déformation avec un extensomètre. Les essais sur les éprouvettes de type "halterer" sont pilotés en vitesse de traverse en visant une vitesse de déformation de $4.10^{-4}s^{-1}$ sur la plage allant de 0 à 3% de déformation nominale.

La fig. A.2 montre la reproductibilité des essais de traction sur les éprouvettes haltères, en fonction du temps qui s'est déroulé entre le recuit et l'essai. Pour un même temps entre le recuit et l'essai, cette figure montre que les essais sur les éprouvettes de type "halterer"

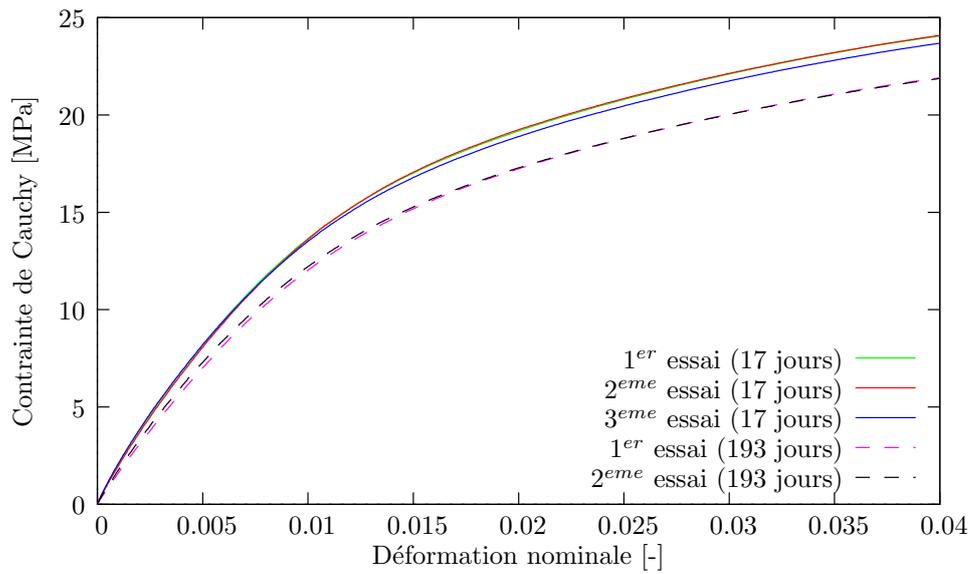


FIGURE A.2 – Reproductibilité des essais de traction sur les éprouvettes haltères. Le nombre de jours désigne le temps entre le recuit de l'éprouvette et l'essai.

sont reproductibles, avec une erreur maximale de 1.6% sur la plage allant de 0 à 4% de déformation nominale.

B

Traitement des résultats expérimentaux

B.1 Approximations aux petits angles pour le calcul de la déformation de cisaillement γ

Cette section fait apparaître l'hypothèse effectuée sur le calcul de la déformation de cisaillement, γ , et analyse l'erreur maximale qu'elle engendre sur les essais de torsion de ce document.

Reprenons le schéma faisant apparaître les grandeurs géométriques mises en œuvre lors d'un essai de torsion (fig. B.1). La relation géométrique reliant la déformation de

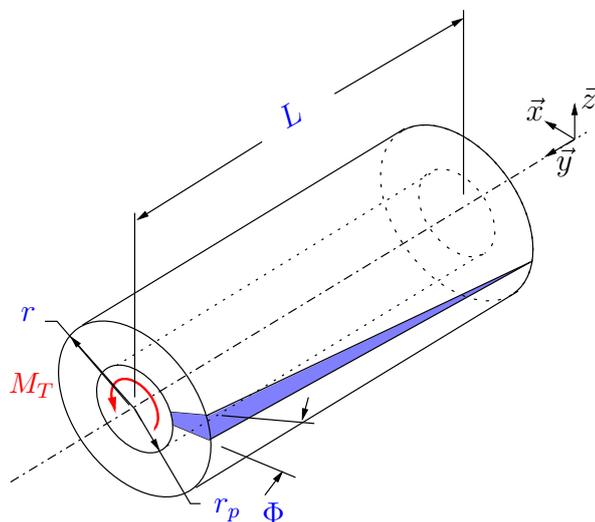


FIGURE B.1 – Grandeurs géométriques de l'éprouvette multiaxiale mises en œuvre durant un essai de **torsion**.

cisaillement γ à l'angle de torsion Φ est la suivante :

$$\tan \gamma = r \frac{\Phi}{L} \quad (\text{B.1})$$

où r et L désignent respectivement le rayon courant de l'éprouvette et la longueur courante de l'extensomètre. La documentation de l'extensomètre¹ indique qu'une approximation aux petits angles est faite telle que :

$$\gamma \approx \tan \gamma \approx r \frac{\Phi}{L} \quad (\text{B.2})$$

Pour justifier une telle hypothèse, observons l'erreur qu'elle engendre sur les mesures. La déformation de cisaillement maximale atteinte, lors des essais présentés au chapitre 3, est de 5.196%. En réalité, il s'agit de

$$\tan \gamma = 0.05196 \quad (\text{B.3})$$

Par conséquent,

$$\gamma = \arctan(0.05196) \approx 0.05191 \quad (\text{B.4})$$

Ainsi, l'erreur relative maximale, sur la mesure de la déformation de cisaillement lors des essais, est de :

$$\text{erreur} = \left| \frac{\tan \gamma - \gamma}{\gamma} \right| \approx 0.096\% \quad (\text{B.5})$$

L'erreur obtenue étant faible, l'hypothèse effectuée est donc tout à fait recevable.

B.2 Calcul de la section courante S

À la section 3.2, l'équation de la section courante est exprimée en fonction du rayon initial r_0 et du rayon de perçage initial r_p de l'éprouvette :

$$S = \pi(1 - \nu e)^2(r_0^2 - r_p^2) \quad (\text{B.6})$$

Pour retrouver cette équation, on écrit l'équation de la section courante d'un tube :

$$S = \pi[r^2 - {}^c r_p^2] \quad (\text{B.7})$$

où $r = r_0 + \Delta r$ et ${}^c r_p = r_p + \Delta r_p$ désignent respectivement le rayon extérieur courant de l'éprouvette et le rayon courant du trou de perçage.

Les essais de ce document ont permis de mesurer le coefficient de Poisson en traction et en compression pour les deux matériaux. Le coefficient de Poisson relie linéairement les évolutions des déformations, de sorte qu'en se plaçant dans un repère cylindrique, en

1. <http://www.epsilontech.com/3550.htm>

hypothèse de petites déformations :

$$\frac{(r - {}^c r_p) - (r_0 - r_p)}{(r_0 - r_p)} = -\nu \frac{\Delta L}{L_0}$$

$$\text{d'où } (r - {}^c r_p) = (r_0 - r_p)(1 - \nu e)$$

Le dispositif d'essai ne nous donnant pas accès à l'évolution du rayon de perçage en fonction de la déformation nominale e . La simulation d'une portion du cylindre de l'éprouvette a été effectuée. Cette portion possède une hauteur, égale à $2/25^{\text{eme}}$ de la longueur initiale de l'extensomètre, et une base, égale à $1/24^{\text{eme}}$ de la section S du cylindre de l'éprouvette. La fig. B.2 nous montre le maillage déformé de cette portion maillée avec trois éléments hexaédriques quadratiques complets à 27 points d'intégration, après un essai de traction.

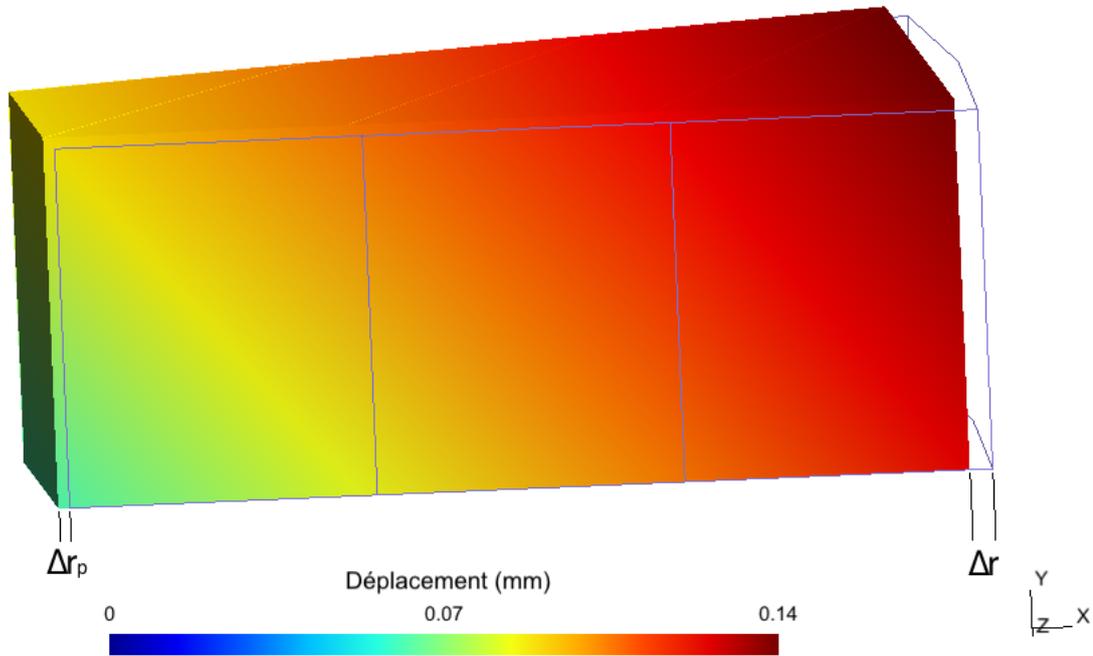


FIGURE B.2 – Maillage déformé, par une simulation de traction, d'une portion du cylindre de l'éprouvette multiaxiale. La loi utilisée est une loi élastique.

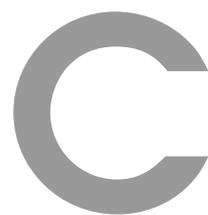
La simulation utilise une loi élastique et montre que le rayon extérieur du cylindre se rétracte. Les valeurs numériques montrent que cette rétractation suit l'évolution donnée à l'eq. (B.8).

$$r = (1 - \nu e)r_0 \quad (\text{B.8})$$

Elle renseigne également que l'évolution du rayon de perçage est analogue à l'évolution du rayon extérieur, tel que :

$${}^c r_p = (1 - \nu e)r_p \quad (\text{B.9})$$

Ainsi, l'équation de la section courante B.6 est également retrouvée en injectant les équations B.8 et B.9 dans B.7.



Reproductibilité des essais

Cette annexe s'attache à monter la reproductibilité des essais vus au Chapitre 3.

C.1 Reproductibilité des essais avec cycles de charge-décharge

Cette section montre la reproductibilité des essais de la section 3.4.2 sur le Mirel F3002.

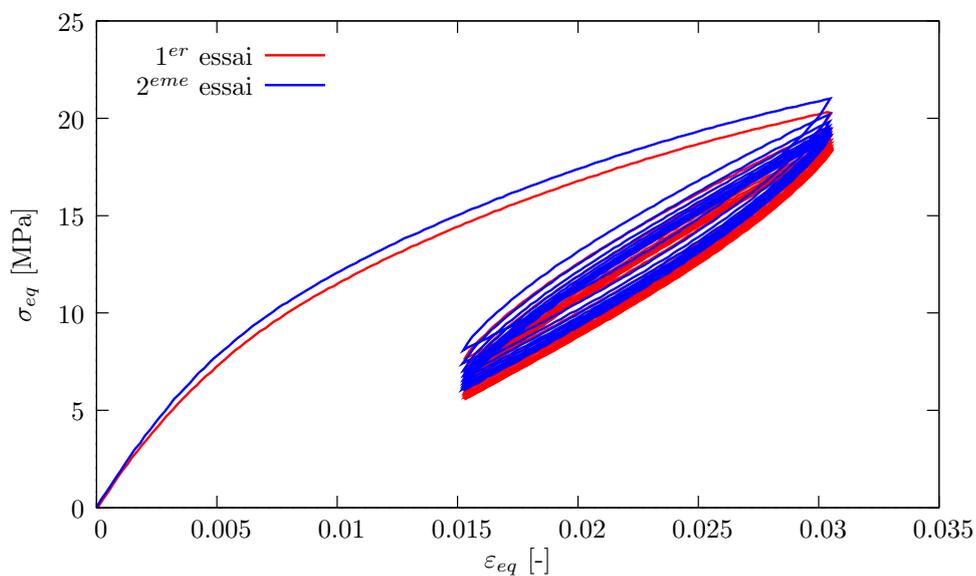


FIGURE C.1 – Reproductibilité des essais de charge-décharge en traction sur le **Mirel F3002**.

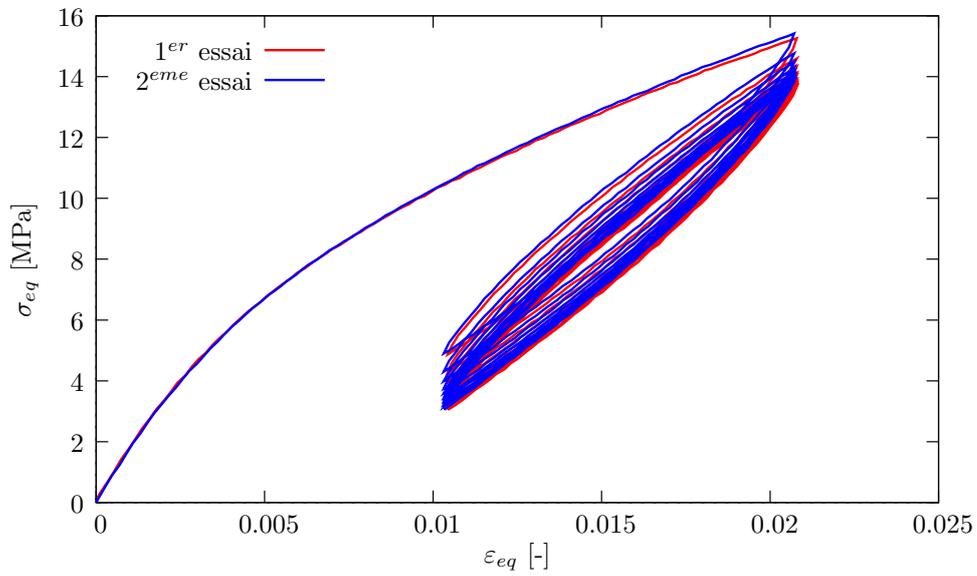


FIGURE C.2 – Reproductibilité des essais de charge-décharge en compression sur le **Mirel F3002**.

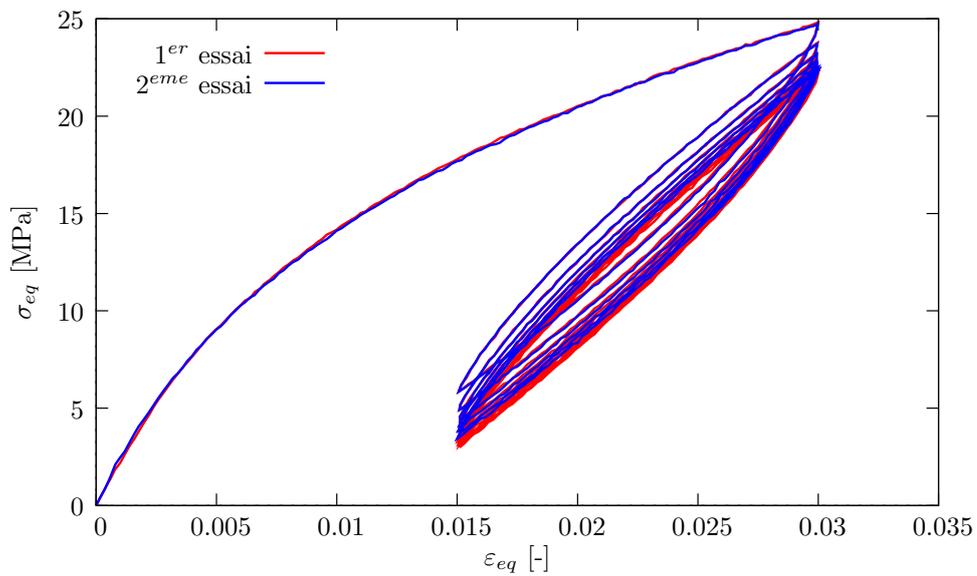


FIGURE C.3 – Reproductibilité des essais en torsion sur le **Mirel F3002**.

C.2 Reproductibilité des essais interrompus par des relaxations

Cette section montre la reproductibilité des essais interrompu par des relaxations à 25°C sur le Mirel F3002 et le PPC7712 vu à la section 3.4.3.

C.2.1 En traction

Figures C.4 et C.5.

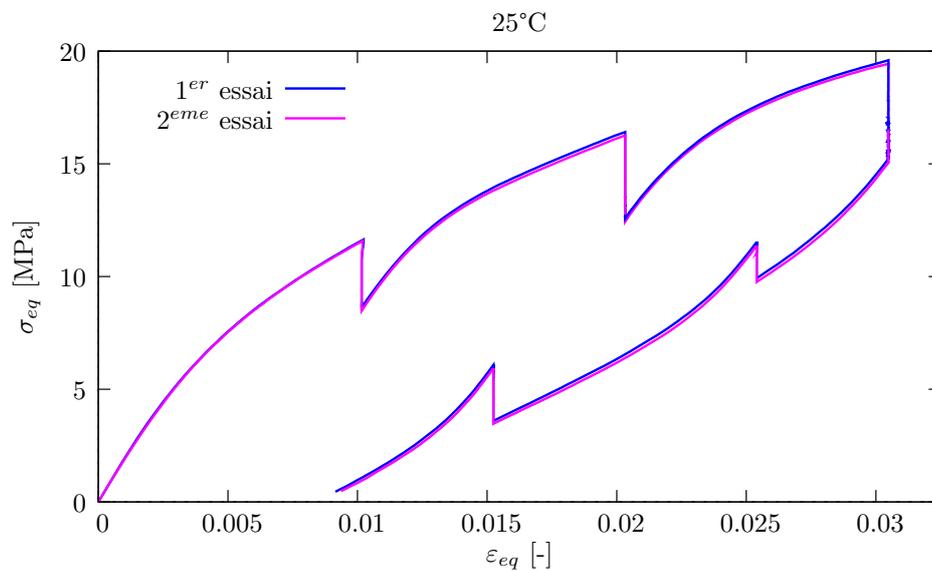


FIGURE C.4 – Reproductibilité des essais de traction interrompus par des relaxations à 25°C sur le Mirel F3002.

C.2.2 En torsion

Figures C.6 et C.7.

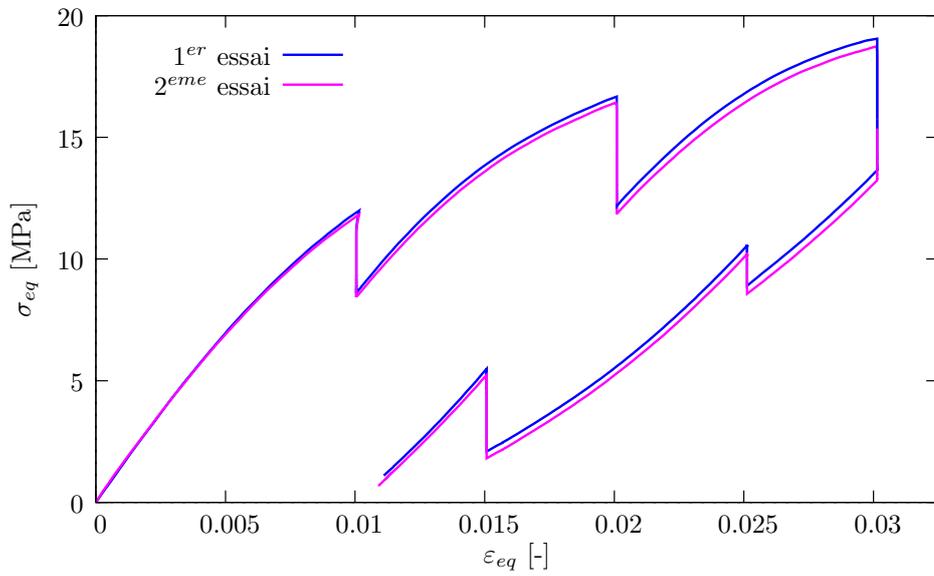


FIGURE C.5 – Reproductibilité des essais de traction interrompus par des relaxations à 25°C sur le **PPC7712**.

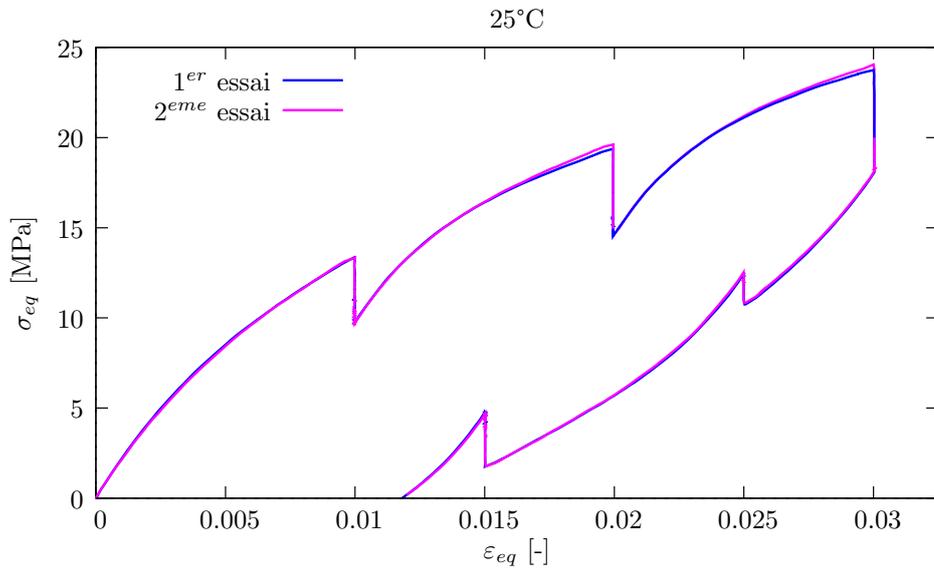


FIGURE C.6 – Reproductibilité des essais de torsion interrompus par des relaxations à 25°C sur le **Mirel F3002**.

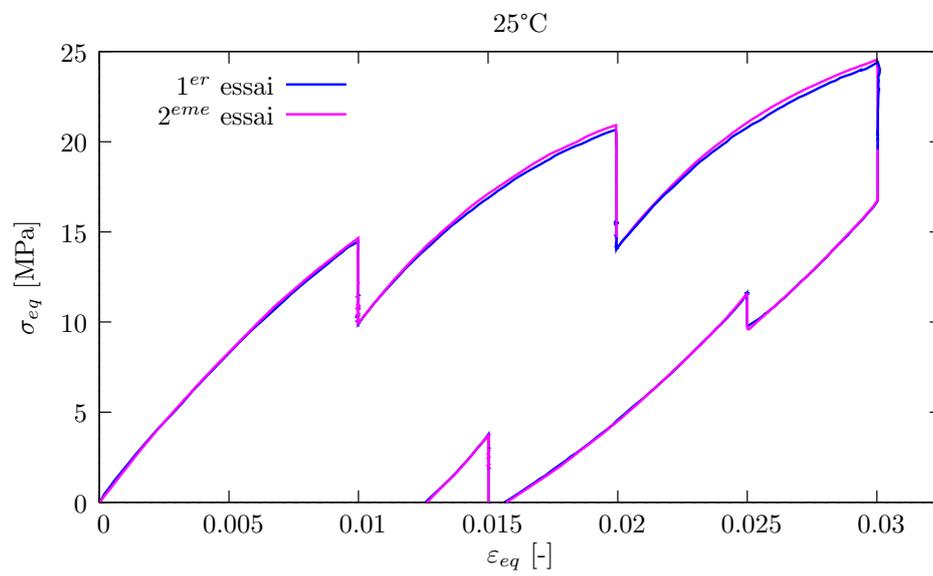


FIGURE C.7 – Reproductibilité des essais de torsion interrompus par des relaxations à 25°C sur le **PPC7712**.

C.3 Reproductibilité des essais papillon

Cette section montre la reproductibilité des essais de la section 3.4.4.

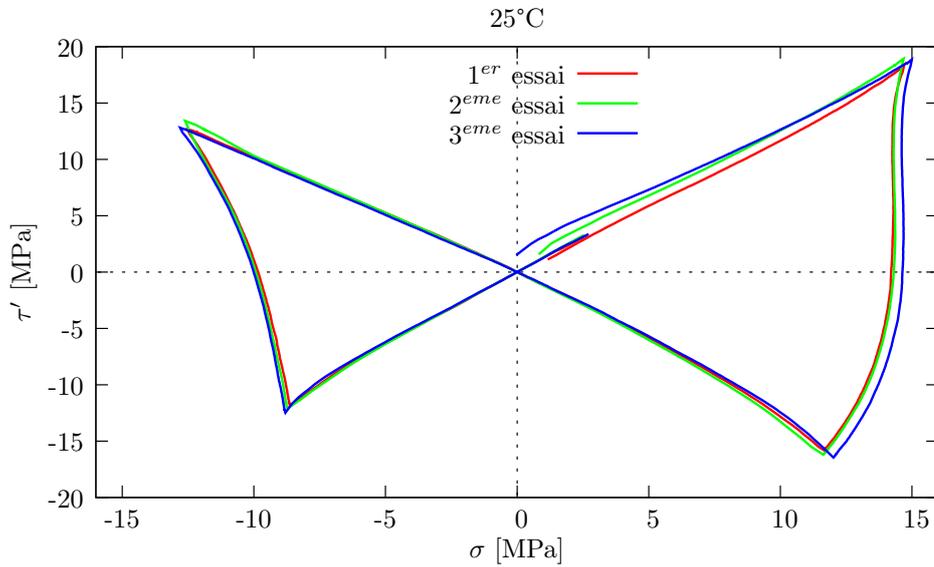


FIGURE C.8 – Reproductibilité des essais papillon à 25°C sur le **Mirel F3002**.

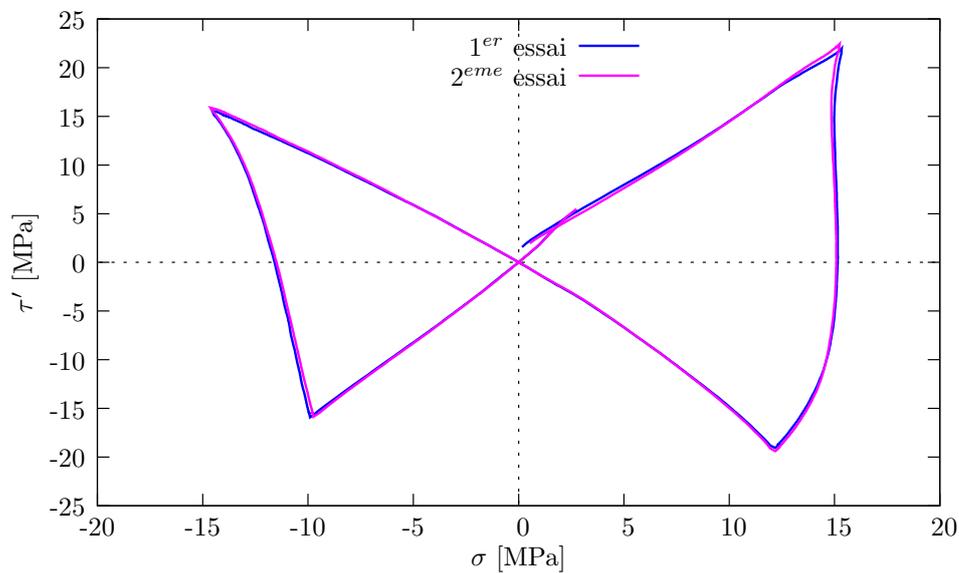


FIGURE C.9 – Reproductibilité des essais papillon à 25°C sur le **PPC7712**.

C.4 Reproductibilité des essais en température sur le Mirel F3002

Cette section montre la reproductibilité des essais de la section 3.5.

C.4.1 Essais de traction interrompue par des relaxations

Figures C.10, C.11 et C.12.

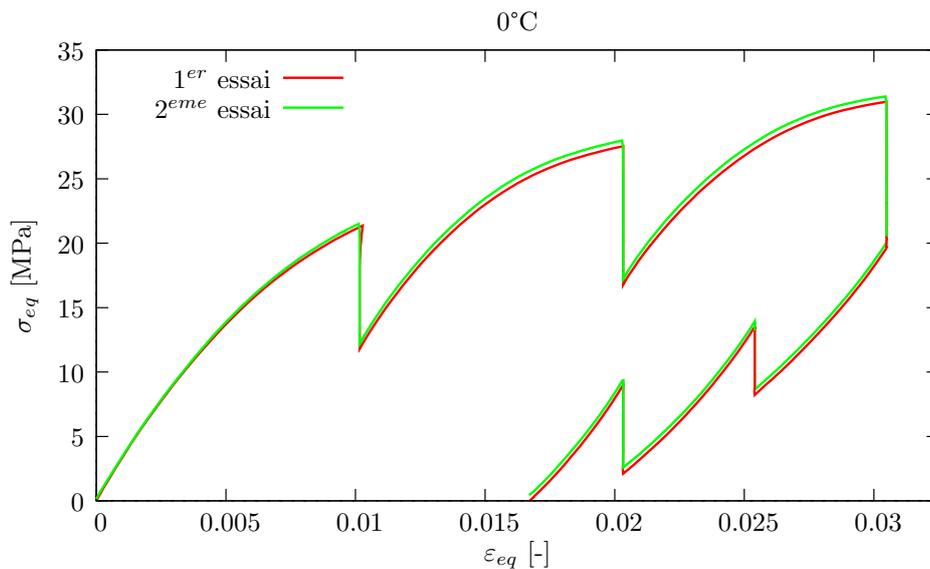


FIGURE C.10 – Reproductibilité des essais de traction interrompue par des relaxations à 0°C sur le Mirel F3002.

C.4.2 Essais de torsion interrompue par des relaxations

Figures C.13, C.14 et C.15.

C.4.3 Essais papillon

Figures C.16, C.17 et C.18.

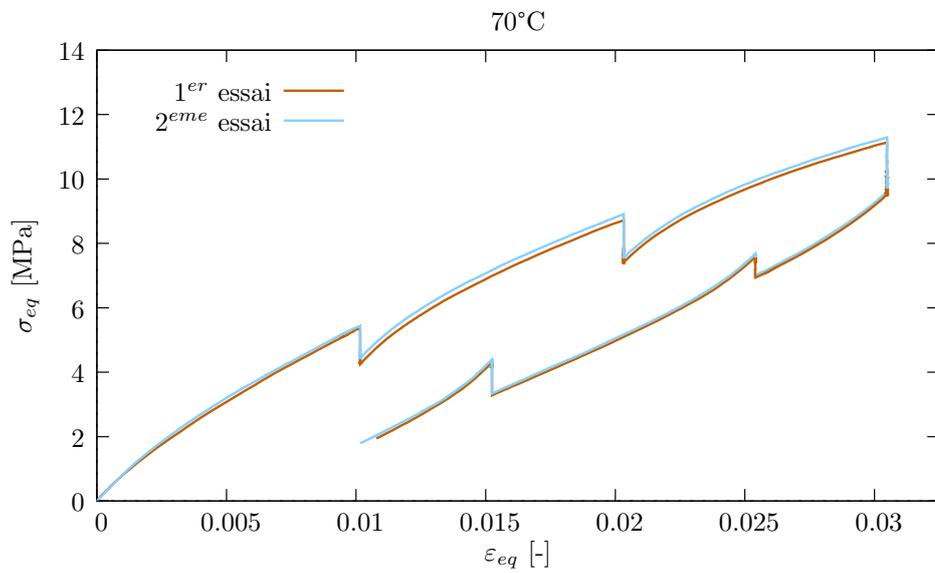


FIGURE C.11 – Reproductibilité des essais de traction interrompus par des relaxations à 70°C sur le **Mirel F3002**.

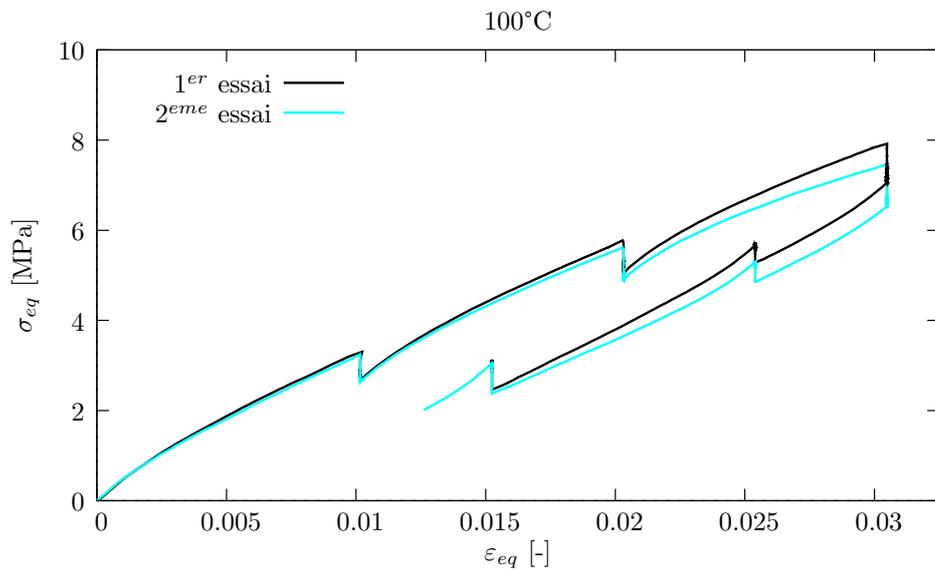


FIGURE C.12 – Reproductibilité des essais de traction interrompus par des relaxations à 100°C sur le **Mirel F3002**.

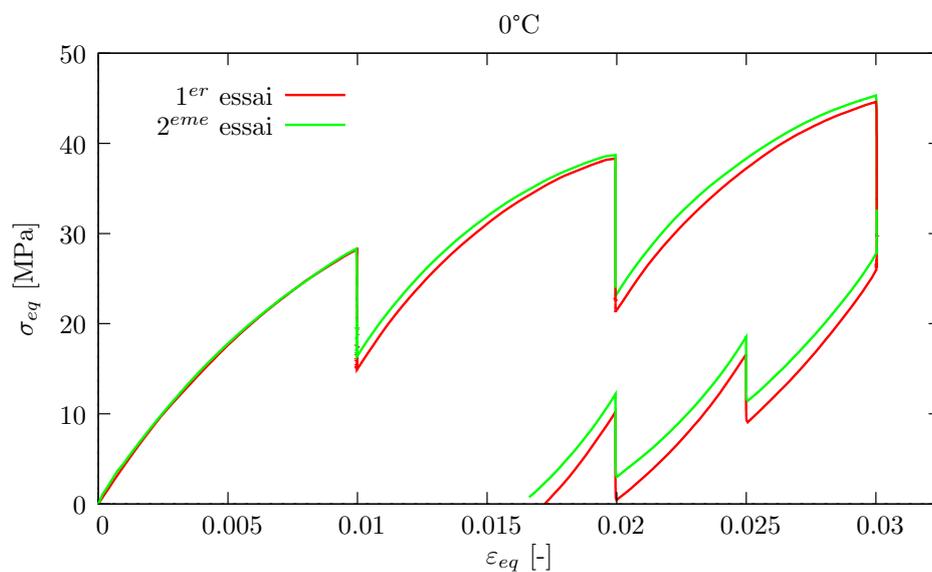


FIGURE C.13 – Reproductibilité des essais de torsion interrompus par des relaxations à 0°C sur le **Mirel F3002**.

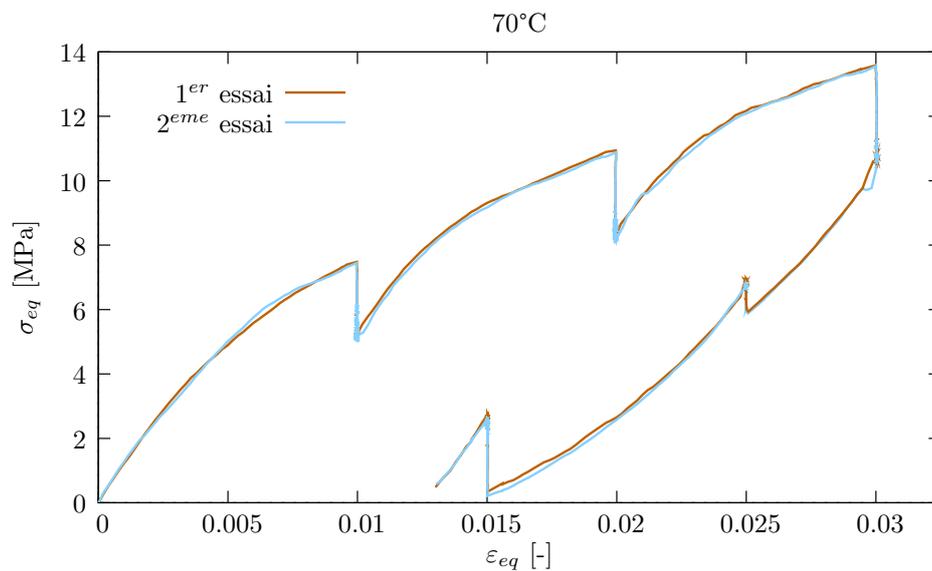


FIGURE C.14 – Reproductibilité des essais de torsion interrompus par des relaxations à 70°C sur le **Mirel F3002**.

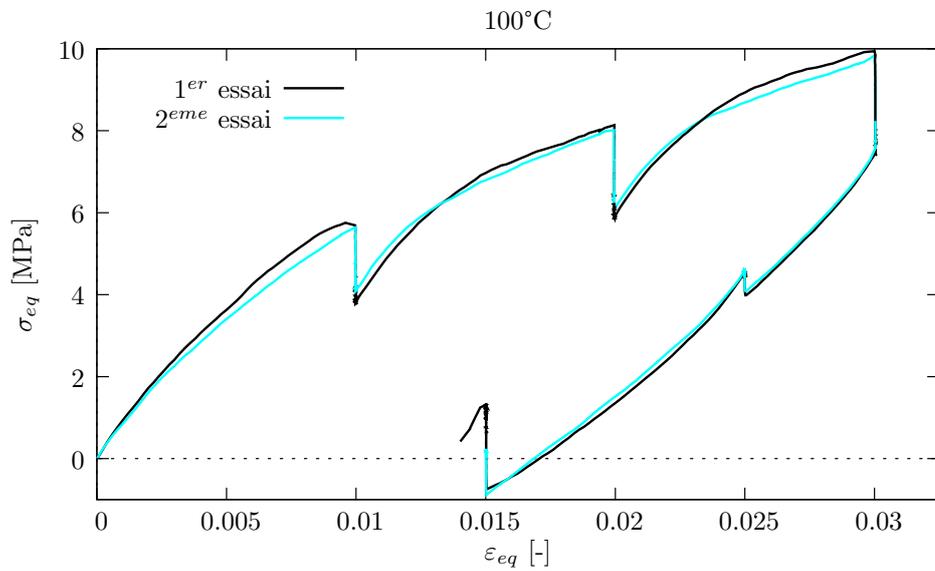


FIGURE C.15 – Reproductibilité des essais de torsion interrompus par des relaxations à 100°C sur le **Mirel F3002**.

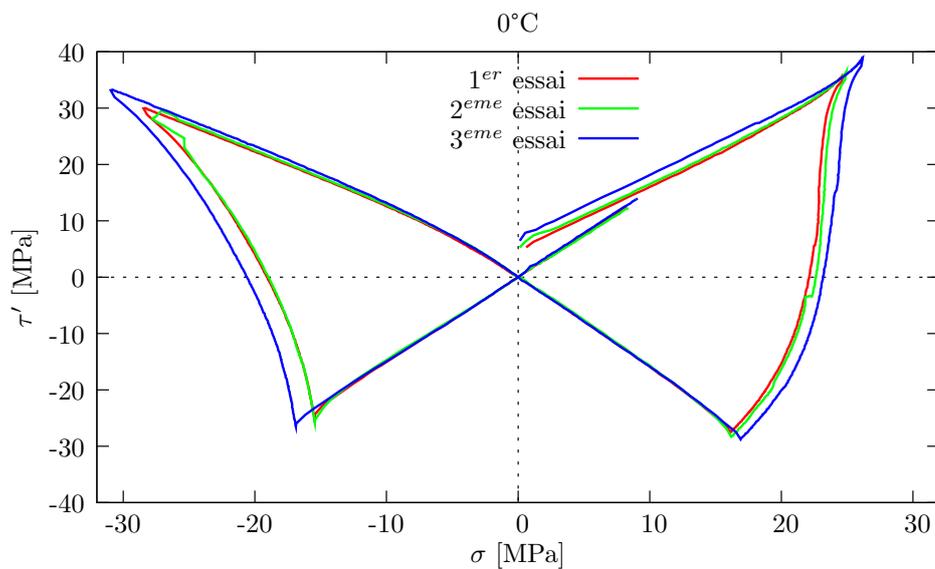


FIGURE C.16 – Reproductibilité des essais papillon à 0°C sur le **Mirel F3002**.

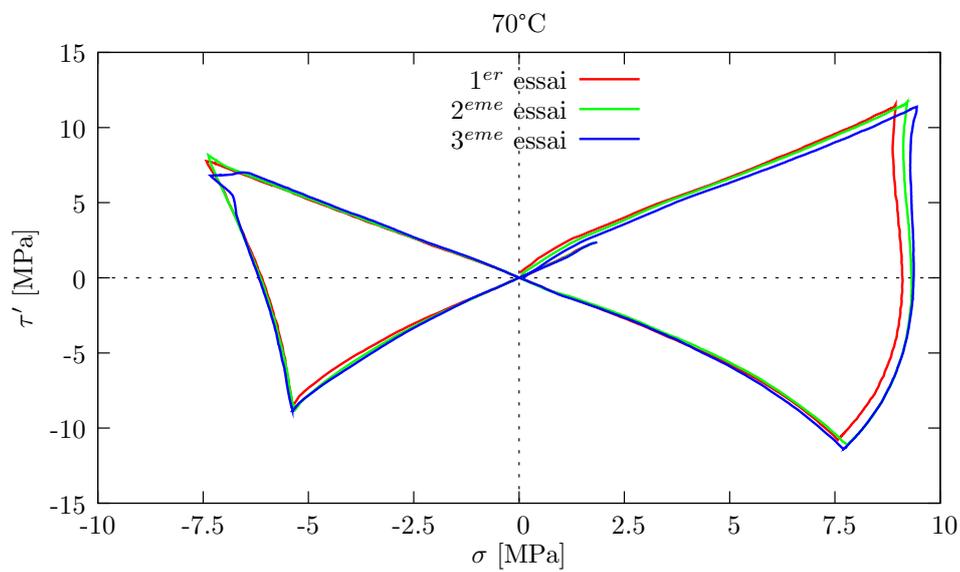


FIGURE C.17 – Reproductibilité des essais papillon à 70°C sur le Mirel F3002.

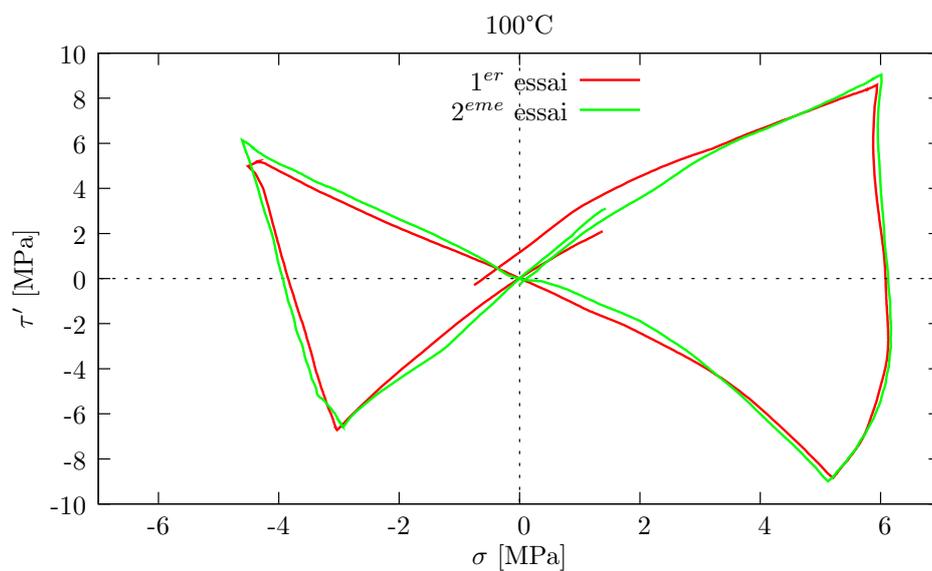


FIGURE C.18 – Reproductibilité des essais papillon à 100°C sur le Mirel F3002.

Bibliographie

- Anderson, A. J. and Dawes, E. A. (1990). Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiological reviews*, 54(4) :450–472.
- Arcan, M., Hashin, Z., and Voloshin, A. (1978). A method to produce uniform plane-stress states with applications to fiber-reinforced materials. *Experimental Mechanics*, 18 :141–146.
- Blès, G. (2002). *Bases thermomécaniques de la modélisation du comportement des matériaux tissés et des polymères solides*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble (France).
- Brusselle-Dupend, N. and Cangémi, L. (2008). A two-phase model for the mechanical behaviour of semicrystalline polymers. Part I : Large strains multiaxial validation on HDPE. *Mechanics of Materials*, 40(9) :743–760.
- Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., and Sell, I. (2005). PHB packaging for the storage of food products. *Polymer Testing*, 24(5) :564–571.
- Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., and Sell, I. (2007). Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. *Polymer Testing*, 26(7) :908–915.
- Byun, Y. and Kim, Y. T. (2014). Utilization of bioplastics for food packaging industry. In *Innovations in Food Packaging*, pages 369–390. Elsevier.
- Cai, L., Yuan, M.-Q., Liu, F., Jian, J., and Chen, G.-Q. (2009). Enhanced production of medium-chain-length polyhydroxyalkanoates (PHA) by PHA depolymerase knockout mutant of pseudomonas putida KT2442. *Bioresource Technology*, 100(7) :2265–2270.
- Carlson, R., Wlaschin, A., and Srienc, F. (2005). Kinetic studies and biochemical pathway analysis of anaerobic poly-(r)-3-hydroxybutyric acid synthesis in escherichia coli. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(2) :713–720.
- Chache, M. (2004). *Etude de l'écrouissage cyclique des matériaux métalliques et du phénomène de rochet*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Chanprateep, S. (2010). Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110(6) :621–632.
- Chen, G.-Q. (2009). A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chemical Society Reviews*, 38(8) :2434.

- Chen, G.-Q. and Wu, Q. (2005). The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials*, 26(33) :6565–6578.
- Chen, G. Q., Wu, Q., Jung, Y. K., and Lee, S. Y. (2011). PHA/PHB. In Moo-Young, M., editor, *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*, pages 217–227. Academic Press, Burlington.
- Chen, W., Lu, F., and Cheng, M. (2002). Tension and compression tests of two polymers under quasi-static and dynamic loading. *Polymer Testing*, 21(2) :113–121.
- Chisti, Y. and Moo-Young, M. (1986). Disruption of microbial cells for intracellular products. *Enzyme and Microbial Technology*, 8(4) :194–204.
- Corre, Y.-M., Bruzaud, S., Audic, J.-L., and Grohens, Y. (2012). Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates : A comprehensive and comparative study. *Polymer Testing*, 31(2) :226–235.
- Daiyan, H., Andreassen, E., Grytten, F., Osnes, H., and Gaarder, R. (2012). Shear testing of polypropylene materials analysed by digital image correlation and numerical simulations. *Experimental Mechanics*, 52 :1355–1369.
- Dawes, E. A. and Senior, P. J. (1973). The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms. In A.H. Rose and D.W. Tempest, editor, *Advances in Microbial Physiology*, volume 10, pages 135–266. Academic Press.
- Delhaye, V., Clausen, A., Moussy, F., Hopperstad, O., and Othman, R. (2010). Mechanical response and microstructure investigation of a mineral and rubber modified polypropylene. *Polymer Testing*, 29(7) :793 – 802.
- Deroiné, M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G., and Bruzaud, S. (2014a). Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments : Comparative study between distilled water and seawater. *Polymer Degradation and Stability*.
- Deroiné, M., M., Le Duigou, A., Corre, Y.-M., Le Gac, P.-Y., Davies, P., César, G., and Bruzaud, S. (2014b). Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer Degradation and Stability*, 105 :237–247.
- DiGregorio, B. E. (2009). Biobased performance bioplastic : Mirel. *Chemistry & Biology*, 16(1) :1 – 2.
- Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M., and Saito, T. (1990). Biodegradation of microbial copolyesters : poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, 23(1) :26–31.

- Doi, Y., Kanesawa, Y., Tanahashi, N., and Kumagai, Y. (1992). Biodegradation of microbial polyesters in the marine environment. *Polymer Degradation and Stability*, 36(2) :173–177.
- Doudoroff, M. and Stanier, R. Y. (1959). Role of poly-beta-hydroxybutyric acid in the assimilation of organic carbon by bacteria. *Nature*, 183(4673) :1440–1442.
- Drozдов, A. (2013). Mechanical response of polypropylene under multiple-step loading. *International Journal of Solids and Structures*, 50(5) :815 – 823.
- Dusunçeli, N. and Colak, O. U. (2008). Modelling effects of degree of crystallinity on mechanical behavior of semicrystalline polymers. *International Journal of Plasticity*, 24(7) :1224–1242.
- El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Müller, G., and Henning, S. (2002). Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polymer Testing*, 21(6) :665–674.
- Farrokh, B. and Khan, A. S. (2010). A strain rate dependent yield criterion for isotropic polymers : Low to high rates of loading. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 29(2) :274–282.
- Favier, D. (1988). *Contribution à l'étude théorique de l'élastohystérésis à température variable : application aux propriétés de mémoire de forme*. PhD thesis, Université Joseph Fourier & Institut National Polytechnique de Grenoble.
- Grabe, C. and Bruhns, O. (2009). Path dependence and multiaxial behavior of a polycrystalline NiTi alloy within the pseudoelastic and pseudoplastic temperature regimes. *International Journal of Plasticity*, 25(3) :513–545.
- G'Sell, C., Boni, S., and Shrivastava, S. (1983). Application of the plane simple shear test for determination of the plastic behaviour of solid polymers at large strains. *Journal of Materials Science*, 18 :903–918.
- Guillon, E., Laurent, H., Rio, G., Corre, Y.-M., Bruzaud, S., and Grohens, Y. (2012a). Caractérisation expérimentale en traction/compression/torsion d'un matériau biosourcé type PHA. In *24eme colloque des DEformation des POLymères Solides (DEPOS24)*, Ecully, France.
- Guillon, E., Laurent, H., Rio, G., Corre, Y.-M., Bruzaud, S., and Grohens, Y. (2012b). Mechanical Characterization and simulation under multiaxial conditions of PolyHydroxyAlkanoates. In *28th International Conference of the Polymer Processing Society PPS28*, Pattaya, Thaïlande.

- Guittou, E., Rio, G., and Laurent, H. (2014). A new multiaxial loading test for investigating the mechanical behaviour of polymers. *Polymer Testing*, 36 :32–43.
- Guo, X., Isayev, A. I., and Demiray, M. (1999). Crystallinity and microstructure in injection moldings of isotactic polypropylenes. Part II : Simulation and experiment. *Polymer Engineering & Science*, 39(11) :2132–2149.
- Guélin, P. (1980). Remarques sur l’hystérésis mécanique : les bases d’un schéma thermo-mécanique à structure héréditaire. *Journal de mécanique*, 19(2) :217–247.
- Hakkarainen, M. (2002). Aliphatic polyesters : Abiotic and biotic degradation and degradation products. In *Degradable Aliphatic Polyesters*, number 157 in Advances in Polymer Science, pages 113–138. Springer Berlin Heidelberg.
- Harrison, S. T. L. (1991). Bacterial cell disruption : A key unit operation in the recovery of intracellular products. *Biotechnology Advances*, 9(2) :217–240.
- Hart-Smith, L. J. (1966). Elasticity parameters for finite deformations of rubber-like materials. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP*, 17(5) :608–626.
- Heinz, S. R. and Wiggins, J. S. (2010). Uniaxial compression analysis of glassy polymer networks using digital image correlation. *Polymer Testing*, 29(8) :925 – 932.
- Hu, Y., Ellyin, F., and Xia, Z. (2001). An experimental investigation of normal and shear stress interaction of an epoxy resin and model predictions. *Polymer Engineering & Science*, 41(11) :2047–2060.
- Innocentini-Mei, L. H., Bartoli, J. R., and Baltieri, R. C. (2003). Mechanical and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate) blends with starch and starch derivatives. *Macromolecular Symposia*, 197(1) :77–88.
- Johnson, K., Jiang, Y., Kleerebezem, R., Muyzer, G., and van Loosdrecht, M. C. M. (2009). Enrichment of a mixed bacterial culture with a high polyhydroxyalkanoate storage capacity. *Biomacromolecules*, 10(4) :670–676.
- Kanesawa, Y. and others (1990). Hydrolytic degradation of microbial poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 11(12) :679–682.
- Kanesawa, Y., Tanahashi, N., Doi, Y., and Saito, T. (1994). Enzymatic degradation of microbial poly(3-hydroxyalkanoates). *Polymer Degradation and Stability*, 45(2) :179–185.

- Khan, A. S. and Farrokh, B. (2006). Thermo-mechanical response of nylon 101 under uniaxial and multi-axial loadings : Part I, Experimental results over wide ranges of temperatures and strain rates. *International Journal of Plasticity*, 22(8) :1506–1529.
- Khardenavis, A. A., Suresh Kumar, M., Mudliar, S. N., and Chakrabarti, T. (2007). Biotechnological conversion of agro-industrial wastewaters into biodegradable plastic, poly- β -hydroxybutyrate. *Bioresource Technology*, 98(18) :3579–3584.
- Kim, B. S., Lee, S. C., Lee, S. Y., Chang, H. N., Chang, Y. K., and Woo, S. I. (1994). Production of poly(3-hydroxybutyric acid) by fed-batch culture of *alcaligenes eutrophus* with glucose concentration control. *Biotechnology and Bioengineering*, 43(9) :892–898.
- Laycock, B., Halley, P., Pratt, S., Werker, A., and Lant, P. (2013). The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates. *Progress in Polymer Science*.
- Lemoigne, M. (1923). Production d'acide β -oxybutyrique par certaines bactéries du groupe du bacillus subtilis. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, pages 1761–1763.
- Lemoigne, M. (1924). Sur le mécanisme de la production de l'acide β -oxybutyrique par voie biochimique. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, pages 1093–1095.
- Lemoigne, M. (1925). Sur l'origine de l'acide β -oxybutyrique obtenu par processus microbien. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, pages 1539–1541.
- Lemoigne, M. (1927). Etudes sur l'autolyse microbienne, acidification par formation d'acide β -oxybutyrique. *Annales de l'Institut Pasteur*, pages 144–173.
- Li, Z.-J., Cai, L., Wu, Q., and Chen, G.-Q. (2009). Overexpression of NAD kinase in recombinant *escherichia coli* harboring the *phbCAB* operon improves poly(3-hydroxybutyrate) production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 83(5) :939–947.
- Ma, X., Yu, J., and Kennedy, J. F. (2005). Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 62(1) :19–24.
- Madison, L. L. and Huisman, G. W. (1999). Metabolic engineering of poly (3-hydroxyalkanoates) : from DNA to plastic. *Microbiology and molecular biology reviews*, 63(1) :21–53.
- Martelli, S. M., Sabirova, J., Fakhoury, F. M., Dyzma, A., de Meyer, B., and Soetaert, W. (2012). Obtention and characterization of poly(3-hydroxybutyric acid-co-hydroxyvaleric acid)/mcl-PHA based blends. *LWT - Food Science and Technology*, 47(2) :386–392.

- Mergaert, J., Anderson, C., Wouters, A., and Swings, J. (1994). Microbial degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in compost. *Journal of environmental polymer degradation*, 2(3) :177–183.
- Miguel, O., Fernandez-Berridi, M. J., and Irui, J. J. (1997). Survey on transport properties of liquids, vapors, and gases in biodegradable poly (3-hydroxybutyrate)(PHB). *Journal of applied polymer science*, 64(9) :1849–1859.
- Mooney, M. (1940). A theory of large elastic deformation. *Journal of Applied Physics*, 11(9) :582.
- Mora, V. (2004). *Etude de l'intégration temporelle du tenseur taux de déformation, application à la modélisation de l'élastoplasticité en grandes transformations*. PhD thesis, Université Européenne de Bretagne, Lorient.
- Nishide, H., Toyota, K., and Kimura, M. (1999). Effects of soil temperature and anaerobiosis on degradation of biodegradable plastics in soil and their degrading microorganisms. *Soil Science and Plant Nutrition*, 45(4) :963–972.
- Ogden, R. W. (1972). Large deformation isotropic elasticity - on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 326(1567) :565–584.
- Pagga, U., Beimborn, D. B., Boelens, J., and De Wilde, B. (1995). Determination of the aerobic biodegradability of polymeric material in a laboratory controlled composting test. *Chemosphere*, 31(11-12) :4475–4487.
- Parenteau, T. (2009). *Modélisation micromécanique de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène*. PhD thesis, Université de Bretagne Sud.
- Patnaik, P. R. (2005). Perspectives in the modeling and optimization of PHB production by pure and mixed cultures. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25(3) :153–171.
- Peelman, N., Ragaert, P., Meulenaer, B. D., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Impe, F. V., and Devlieghere, F. (2013). Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 32(2) :128 – 141.
- Pegon, P. (1988). *Contribution à l'étude de l'hystérésis élastoplastique*. Thèse d'état, Institut National Polytechnique, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Philip, S., Keshavarz, T., and Roy, I. (2007). Polyhydroxyalkanoates : biodegradable polymers with a range of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(3) :233–247.

- Qvale, D. and Ravi-Chandar, K. (2004). Viscoelastic characterization of polymers under multiaxial compression. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 8 :193–214.
- Rehm, B. (2003). Polyester synthases : natural catalysts for plastics. *Biochemical Journal*, 376(1) :15.
- Rio, G. (2014). *Herezh++*. <http://kleger.univ-ubs.fr/Herezh/>.
- Rio, G., Laurent, H., and Blès, G. (2005). Modélisation phénoménologique du comportement hyper-visco-hystérétique d’une nuance de caoutchouc naturel. *Rapport de contrat, LG2M-UBS, MSN-ENSIETA, CF GOMMA*.
- Rivlin, R. S. (1949). Large elastic deformations of isotropic materials. v. the problem of flexure. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 195(1043) :463–473.
- Rivlin, R. S. and Saunders, D. W. (1951). Large elastic deformations of isotropic materials. VII. experiments on the deformation of rubber. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 243(865) :251–288.
- Rudnik, E. (2008a). Chapter 2 - compostable polymer materials – definitions, structures and methods of preparation. In Rudnik, E., editor, *Compostable Polymer Materials*, pages 10–36. Elsevier, Amsterdam.
- Rudnik, E. (2008b). Chapter 6 - biodegradability testing of compostable polymer materials. In Rudnik, E., editor, *Compostable Polymer Materials*, pages 112–166. Elsevier, Amsterdam.
- Shirakura, Y., Fukui, T., Saito, T., Okamoto, Y., Narikawa, T., Koide, K., Tomita, K., Takemasa, T., and Masamune, S. (1986). Degradation of poly(3-hydroxybutyrate) by poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *alcaligenes faecalis* t1. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 880(1) :46–53.
- Simon-Colin, C., Alain, K., Raguénès, G., Schmitt, S., Kervarec, N., Gouin, C., Cras-sous, P., Costa, B., and Guezennec, J. G. (2009). Biosynthesis of medium chain length poly(3-hydroxyalkanoates) (mcl PHAs) from cosmetic co-products by *pseudomonas ra-guenesii* sp. nov., isolated from tetiaroa, french polynesia. *Bioresource Technology*, 100(23) :6033–6039.
- Sudesh, K., Abe, H., and Doi, Y. (2000). Synthesis, structure and properties of polyhy-droxyalkanoates : biological polyesters. *Progress in polymer science*, 25 :1503–1555.
- Sweeney, J., Spares, R., and Woodhead, M. (2009). A constitutive model for large mul-tiaxial deformations of solid polypropylene at high temperature. *Polymer Engineering & Science*, 49(10) :1902–1908.

- Tanaka, T., Yabe, T., Teramachi, S., and Iwata, T. (2007). Mechanical properties and enzymatic degradation of poly[(r)-3-hydroxybutyrate] fibers stretched after isothermal crystallization near T_g . *Polymer Degradation and Stability*, 92(6) :1016–1024.
- Treloar, L. R. G. (1943). The elasticity of a network of long-chain molecule-II. *Transactions of the Faraday Society*, 39 :241–246.
- Treloar, L. R. G. (1944). Stress-strain data for vulcanised rubber under various types of deformation. *Transactions of the Faraday Society*, 40 :59.
- Tscharnutter, D., Gastl, S., and Pinter, G. (2012). Modeling of the nonlinear viscoelasticity of polyoxymethylene in tension and compression. *International Journal of Engineering Science*, 60 :37–52.
- Tsuge, T., Yano, K., Imazu, S.-i., Numata, K., Kikkawa, Y., Abe, H., Taguchi, S., and Doi, Y. (2005). Biosynthesis of polyhydroxyalkanoate (PHA) copolymer from fructose using wild-type and laboratory-evolved PHA synthases. *Macromolecular Bioscience*, 5(2) :112–117.
- Vandenbroucke, A. (2010). *Etude du comportement mécanique pour différentes températures d'un élastomère : caractérisations expérimentale et modélisation numérique*. PhD thesis, Université de Bretagne Sud.
- Vandenbroucke, A., Laurent, H., Hocine, N. A., and Rio, G. (2010). A Hyperelasto-Visco-Hysteresis model for an elastomeric behaviour : experimental and numerical investigations. *Computational Materials Science*, 48(3) :495–503.
- Verlinden, R., Hill, D., Kenward, M., Williams, C., and Radecka, I. (2007). Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Applied Microbiology*, 102(6) :1437–1449.
- Vert, M., Mauduit, J., and Li, S. (1994). Biodegradation of PLA/GA polymers : increasing complexity. *Biomaterials*, 15(15) :1209–1213.
- Vijayasankaran, N., Carlson, R., and Srienc, F. (2005). Metabolic pathway structures for recombinant protein synthesis in escherichia coli. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 68(6) :737–746.
- Wei, X.-X., Shi, Z.-Y., Yuan, M.-Q., and Chen, G.-Q. (2009). Effect of anaerobic promoters on the microaerobic production of polyhydroxybutyrate (PHB) in recombinant escherichia coli. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(4) :703–712.
- Williamson, D. H. and Wilkinson, J. F. (1958). The isolation and estimation of the poly- β -hydroxy-butyrates inclusions of bacillus species. *Journal of General Microbiology*, 19(1) :198–209.

- Yakimets, I., Lai, D., and Guigon, M. (2007). Model to predict the viscoelastic response of a semi-crystalline polymer under complex cyclic mechanical loading and unloading conditions. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 11 :47–60.
- Yu, H., Shi, Y., Yin, J., Shen, Z., and Yang, S. (2003). Genetic strategy for solving chemical engineering problems in biochemical engineering. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78(2-3) :283–286.
- Zhang, C. and Moore, I. D. (1997). Nonlinear mechanical response of high density polyethylene. Part I : Experimental investigation and model evaluation. *Polymer Engineering & Science*, 37(2) :404–413.
- Zhang, X., Luo, R., Wang, Z., Deng, Y., and Chen, G.-Q. (2009). Application of (R)-3-hydroxyalkanoate methyl esters derived from microbial polyhydroxyalkanoates as novel biofuels. *Biomacromolecules*, 10(4) :707–711.
- Zrida, M. (2009). *Simulation du comportement d'un polymère par un modèle d'hyper-visco-hystérésis : application à trois nuances de polypropylène*. PhD thesis, Université de Bretagne Sud.
- Zrida, M., Laurent, H., Grolleau, V., Rio, G., Khlif, M., Guines, D., Masmoudi, N., and Bradai, C. (2010). High-speed tensile tests on a polypropylene material. *Polymer Testing*, 29(6) :685–692.
- Zrida, M., Laurent, H., Rio, G., Pimbert, S., Grolleau, V., Masmoudi, N., and Bradai, C. (2009). Experimental and numerical study of polypropylene behavior using an hyper-visco-hysteresis constitutive law. *Computational Materials Science*, 45(2) :516–527.

Caractérisation mécanique multiaxiale de matériaux polymères, application à un PHA utilisé pour des structures d'emballages alimentaires

Résumé L'étude porte sur la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux polymères et notamment d'un grade d'une famille de matériaux biodégradables et biosourcés : les PolyHydroxyAlcanoates (PHAs). Afin d'étudier ce matériau, un montage expérimental original a été mis en place pour des essais multiaxiaux sur une géométrie unique d'éprouvettes cylindriques. Celui-ci permet d'effectuer des cycles de sollicitations successives et/ou simultanées de traction-compression-torsion. L'objectif est de pouvoir effectuer des chemins complexes, avec changements de direction et cycles au cours d'un même essai, permettant ainsi d'explorer tout le plan déviatoire de déformation avec prise en compte de l'histoire du chargement. De nombreux essais ont été effectués sur le grade de PHA à différentes températures pour développer une base de données expérimentale servant à l'identification d'un modèle de comportement proposé d'Hyperélasto-Visco-Hystérésis (HVH). La méthodologie d'identification des paramètres matériaux est suffisamment simple pour être étendue à une large variété de polymères. Cette identification met particulièrement en évidence les faiblesses et les qualités du modèle. Pour le PHA étudié, la base expérimentale montre ainsi l'insuffisance de la partie visqueuse du modèle, contrairement aux travaux antérieurs utilisant des essais classiques unidirectionnels. Néanmoins, le modèle HVH fournit des réponses précises pour les composantes hyperélastique et hystérique non-visqueuse dans la gamme $[0-100]^{\circ}\text{C}$. Cette loi a pour but d'être utilisée pour vérifier la tenue mécanique en statique et en dynamique de structures dans le domaine de l'emballage alimentaire en PHA.

Mots clefs Polymère, PolyHydroxyAlcanoates, Sollicitations Multiaxiales, Loi de comportement, Identification, Simulation Éléments finis.

Multiaxial mechanical characterization of polymers, application to a PHA used for food packaging structures

Abstract This study deals with the mechanical properties characterization of polymers. One of the studied polymers is part of a biodegradable and biobased family of materials : the PolyHydroxyAlkanoates (PHAs). In order to study its behavior, an original setup has been designed to perform tests with multiaxial loadings on a unique cylindrical specimen. It allows to carry out multiple cycles of loadings mixing tensile, compression and torsion. The goal is to be able to perform complex deformation paths with changes in the deformation direction and cycles in a single test. These possibilities allows to scan the deviatoric subspace of deformations with the consideration of the loading history. Many tests has been carried out on the PHA polymer at different temperatures to develop a database used for the identification of a Hyperelasto-Visco-Hysteresis constitutive model. The methodology identification of the mechanical parameters is simple enough to be extend at a large variety of polymers. This identification points out the model weaknesses and qualities. For the studied PHA, the experimental data shows the viscous contribution insufficiency in the constitutive model, unlike previous studies using uniaxial classical tests. Nevertheless, the HVH model gives precise predictions for hyperelastic and non-viscous hysteresis components in the range of $[0-100]^{\circ}\text{C}$. The constitutive law has been developed in order to check the strength of structures behavior in static and dynamic in the field of food packaging in PHA.

Key words Polymer, PolyHydroxyAlkanoates, Multiaxial loadings, Constitutive law, Identification, Finite Element simulation.