HAL
open science

Contribution à l'utilisation des polymères à mémoire de forme pour les structures à amortissement contrôlé

Pauline Butaud

To cite this version:

Pauline Butaud. Contribution à l'utilisation des polymères à mémoire de forme pour les structures à amortissement contrôlé. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Franche-Comté, 2015. Français. NNT : 2015BESA2018 . tel-01494998

HAL Id: tel-01494998

https://theses.hal.science/tel-01494998v1

Submitted on 24 Mar 2017

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.

SPIM

Thèse de Doctorat

école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**

UFC UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Contribution à l'utilisation des polymères à mémoire de forme pour les structures à amortissement contrôlé

Pauline Butaud

SPIM

Thèse de Doctorat

école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**

UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Thèse présentée par

Pauline BUTAUD

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

spécialité : Sciences pour l'Ingénieur

CONTRIBUTION À L'UTILISATION DES POLYMÈRES À MÉMOIRE DE FORME POUR LES STRUCTURES À AMORTISSEMENT CONTRÔLÉ

Soutenue le 01 décembre 2015 devant le jury composé de

Président du jury	Jean-François DEÜ	LMSSC, Cnam (Paris), France
Rapporteurs	Yann MARCO	LBMS, ENSTA Bretagne (Brest), France
	Fabrizio SCARPA	ACCIS, Univ. de Bristol, Angleterre
Examinateur	Renaud RINALDI	MATEIS, INSA (Lyon), France
Directeurs	Morvan OUISSE	FEMTO-ST, ENSMM (Besançon), France
	Emmanuel FOLTÊTE	FEMTO-ST, ENSMM (Besançon), France
	Cécile ROGUEDA-BERRIET	FEMTO-ST, UFC (Besançon), France

Remerciements

A l'issue de ces trois années de thèse, je suis convaincue que la recherche est loin d'être un travail solitaire. De nombreuses personnes ont en effet participé à la réussite de ces travaux, il va être difficile de remercier tout le monde en seulement quelques lignes. Donc pour commencer, un grand merci à tous ceux qui m'ont soutenue et aidée, de près ou de loin, durant cette phase délicate "d'apprenti-chercheur".

Je souhaite par ailleurs exprimer mes plus vifs remerciements à mes directeurs de thèse, Morvan Ouisse, Emmanuel Foltête et Cécile Rogueda-Berriet. Morvan, toujours disponible, attentif et pertinent, a su, à travers de nombreuses discussions (scientifiques ou non), me guider tout au long de ces trois années. J'avais choisi cette thèse parce que je savais pouvoir compter sur lui, je ne le regrette vraiment pas, il est trop fort, c'était super, merci ! Manu, toujours calme et serein, a le don de dédramatiser toutes les situations, il sait trouver les mots justes pour rassurer et faire avancer les choses. J'ai beaucoup appris grâce à vous messieurs, scientifiquement parlant bien sûr, mais humainement tout autant. J'espère avoir l'occasion de "grandir" encore à vos côtés ! Merci également à Cécile pour son soutien dans la phase difficile de rédaction du manuscrit.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Jean-François Deü, président du jury de soutenance, aux rapporteurs de thèse, Yann Marco et Fabrizio Scarpa, ainsi qu'à Renaud Rinaldi pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ce travail et pour l'ensemble de leurs remarques et questions qui ont fait de cette soutenance un moment de discussions et d'échanges, et ont permis d'éclairer et d'ouvrir les travaux sur de nouvelles perspectives.

Durant ces années de thèse, j'ai pu compter sur le soutien scientifique de nombreuses personnes. Je remercie tout particulièrement Vincent Placet qui est présent derrière chacun des essais expérimentaux de ces travaux et qui a su, à maintes reprises, donner des réponses claires et précises à mes nombreuses "petites" questions. Je remercie également Anne, Fabien, Patrick, Yves, Thomas, Gaël, Franck, Scott, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon sujet et au matériau associé, et pour les nombreux essais et discussions qui en ont découlé.

La bonne ambiance au département Mécanique Appliquée est pour beaucoup dans la réussite de ces travaux. Merci à Isabelle, Delphine et Christine, qui sont au

cœur du labo et répondent toujours présentes pour participer à son animation. Merci à tous les collègues du "miam" pour les débats et rigolades autour des tupp' et des mots fléchés. Merci à Clément et Seb, pour les pauses croissants et petits poneys (accessoirement pour le dépannage des PC). Un grand merci aux collègues doctorants et post-doc, pour le soutien scientifique et moral de tous les jours, merci à Anne, Emile, Kevin, Julien, Thomas, Xavier, Gaël, Fabien, et beaucoup d'autres ! Enfin, je remercie particulièrement les collègues du 44H ; les tout premiers, Youssef, Agathe, Hou et Hamza, avec qui j'ai partagé bien plus qu'un bureau, et les nouveaux, Romain, Saber, Alessandra, Justine et Kevin ; merci pour tous ces rires et discussions animées.

Il y a bien sûr une vie en dehors de la thèse ! Merci beaucoup Anne-So et Lucie, pour votre soutien depuis les bancs de l'école et jusqu'au jour J de la soutenance. Un grand merci à Claude pour ses discussions passionnées si édifiantes. Un immense merci à mes parents, à mes sœurs et à ma famille pour leur présence et leur soutien de toujours, merci d'avoir toujours été si fiers de moi. Enfin, un énoooorme merci à Thomas, pour la patience, la confiance et le réconfort quotidien inestimable ; sans oublier les kilomètres de tandem remède à tous les problèmes.

Table des matières

Introduction **9**

1 Éléments contextuels et bibliographiques **11**
1.1 Les polymères à mémoire de forme 12
1.1.1 Les polymères 12
1.1.2 L'effet mémoire de forme des polymères 14
1.1.3 Polymères à mémoire de forme et propriétés mécaniques . . . 20
1.2 Amortissement structural 22
1.2.1 Méthodes de réduction de niveau vibratoire 22
1.2.2 Matériaux viscoélastiques et amortissement 23
1.3 Focus sur le tBA/PEGDMA 25
1.3.1 Propriétés du tBA/PEGDMA 25
1.3.2 Élaboration du tBA/PEGDMA 27
1.4 Conclusions 29

2 Caractérisation dynamique du tBA/PEGDMA et modélisation de son comportement viscoélastique **31**
2.1 Analyses Dynamiques Mécaniques du tBA/PEGDMA 32
2.1.1 Présentation 32
2.1.2 Dispositifs expérimentaux 33
2.1.3 DMA dans l'état vitreux 38
2.1.4 DMA dans l'état caoutchoutique 40
2.1.5 DMA dans tous les états 40
2.2 Construction des courbes maîtresses par Équivalence Temps-Température 43
2.2.1 Principe d'Équivalence Temps-Température 43
2.2.2 Construction des courbes maîtresses 47
2.2.3 Lois WLF et Arrhénius 51
2.2.4 Discussion 53
2.3 Modélisation du comportement viscoélastique 54
2.3.1 Modèles rhéologiques 54
2.3.2 Modèle fractionnaire de Zener 56
2.3.3 Modèle 2S2P1D 59
2.4 Conclusions 62

3 Investigations sur le domaine de validité de l'équivalence temps-température : caractérisation mécanique large bande 63
3.1 Détermination des propriétés quasi-statiques du tBA/PEGDMA . . 64
3.1.1 Dispositif expérimental 65
3.1.2 Détermination du module d'Young apparent 67
3.1.3 Évaluation du coefficient de Poisson 68
3.1.4 Observation au MEB 72
3.1.5 Comportement thermique 74
3.1.6 Bilan 76
3.2 Analyse modale en température 77
3.2.1 Analyse modale expérimentale 77
3.2.2 Modèle numérique 78
3.2.3 Corrélation calculs-essais 79
3.2.4 Résultats et discussion 82
3.2.5 Bilan 85
3.3 Viscoanalyseur Haute Fréquence 88
3.3.1 Présentation du système expérimental 88
3.3.2 Post-traitement et résultats 88
3.3.3 Limites expérimentales et analytiques 90
3.3.4 Bilan 93
3.4 Méthodes de caractérisation complémentaires 94
3.4.1 Nanoindentation 94
3.4.2 SMM (Scanning Microdeformation Microscopy) 97
3.4.3 Ultrasons 98
3.4.4 Bilan 99
3.5 Conclusions 100

4 Utilisation du tBA/PEGDMA pour la conception d'une structure composite à amortissement contrôlé 103
4.1 Pilotage de l'amortissement 104
4.1.1 Contrôle des vibrations 104
4.1.2 Focus sur le tBA/PEGDMA 105
4.2 Modélisation éléments finis d'une structure sandwich, cœur en polymère à mémoire de forme 108
4.2.1 Implémentation du modèle 108
4.2.2 Résultats 110
4.2.3 Bilan 116
4.3 Analyse modale expérimentale d'un sandwich aluminium-tBA/PEGDMA 118
4.3.1 Dispositif expérimental et démarche 118
4.3.2 Résultats 119
4.4 Corrélation calculs/essais 121
4.4.1 Recalage 121
4.4.2 Discussion 122

4.5 Perspectives 124
4.5.1 Structuration nid d'abeille 124
4.5.2 Gradient de température 126
4.6 Conclusions 127

Conclusions générales et perspectives **129**

A Résultats complémentaires sur le composite à base de tBA/PEGDMA **133**
A.1 FRF colocalisées numériques et expérimentales 133
A.2 Fréquences et amortissements identifiés sous le logiciel Modan 140

Bibliographie **151**

Listes des figures **158**

Listes des tables **159**

Introduction

La problématique de l'allègement des structures est présente dans de nombreux secteurs industriels en France et dans le monde. Les domaines de l'aéronautique, l'aérospatial, des transports terrestres ou nautiques tentent depuis plusieurs décennies de remplacer les structures métalliques par des éléments composites. Ces matériaux ont pour principal atout un compromis entre une rigidité élevée et une masse réduite, ce qui permet de limiter la masse totale des systèmes et, par voies de conséquence de réduire leurs impacts environnementaux et d'améliorer leur efficacité énergétique. Cette rupture technologique soulève des challenges scientifiques liés à l'élaboration, au vieillissement, à la réponse et à la résistance aux sollicitations extérieures. Parmi ces aspects, le problème sur lequel nous nous focalisons, est le comportement vibratoire de ces structures composites. Leur faible masse, associée à leur rigidité élevée et à leur amortissement faible, induit un comportement vibratoire et acoustique qui est souvent moins satisfaisant que celui des structures métalliques classiques. De nombreuses solutions permettent de limiter les niveaux vibratoires grâce à l'utilisation de matériaux polymères, qui permettent la dissipation de l'énergie de déformation. Cependant, les solutions actuelles sont en général optimisées pour une nature d'excitation particulière i.e. pour une gamme de fréquences données. De plus elles sont souvent adaptées à un environnement thermique spécifique. Les travaux présentés dans ce manuscrit visent à s'affranchir de ces limites, en combinant l'utilisation d'un matériau à fort potentiel dissipatif avec des stratégies de pilotage de ses propriétés via un contrôle en température. L'objectif, à terme, est de disposer d'un matériau composite dont les propriétés amortissantes sont régulées en fonction des conditions opérationnelles.

Dans le domaine en plein essor des matériaux dits intelligents, une importante activité scientifique s'est développée depuis une dizaine d'années sur les polymères à mémoire de forme qui semblent présenter de nombreux atouts. Leur capacité de changer de forme sous l'effet d'un stimulus extérieur, par exemple thermique, présente un intérêt certain pour les applications biomédicales et de déploiement de structures. C'est d'ailleurs pour des perspectives de "morphing" de structures aéronautiques que les premières recherches sur les polymères à mémoire de forme ont été lancées au Département Mécanique Appliquée de l'institut FEMTO-ST en 2008. Dans la lignée des activités précédemment développées autour des alliages à mémoire de forme, les études menées sur le matériau Veriflex® ont permis de renforcer la double approche matériau et structure à travers la confrontation d'analyses dynamiques mécaniques et

d'analyses modales expérimentales. Mais elles ont aussi révélé deux caractéristiques essentielles du comportement des polymères à mémoire de forme : une très grande différence de rigidité entre les états vitreux et caoutchoutique d'une part, et une valeur importante du facteur de perte au passage de la transition vitreuse d'autre part, ouvrant la perspective nouvelle d'utilisation de polymères à mémoire de forme pour le contrôle vibratoire passif ou semi-actif des structures.

Les objectifs généraux de cette thèse ont alors été définis ainsi :
- identifier un polymère à mémoire de forme adapté aux besoins et maîtriser son procédé de fabrication ;
- caractériser et comprendre son comportement thermomécanique dans une large gamme de fréquences et de températures ;
- proposer un modèle de comportement représentatif et adapté au calcul de structures ;
- évaluer le potentiel du polymère intégré dans une structure composite en termes de pouvoir amortissant et de contrôlabilité.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre précise le positionnement vis-à-vis de l'état de l'art et du contexte de l'étude, conduisant au choix du matériau retenu. Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés mécaniques dynamiques du tBA/PEGDMA sur une large bande de fréquences et de températures dans l'optique de déterminer les paramètres d'un modèle rhéologique représentatif de son comportement. Le troisième chapitre s'emploie à investiguer le domaine de validité du modèle défini par le biais de multiples moyens de caractérisation expérimentaux. Finalement une structure composite est dimensionnée par le biais d'un modèle éléments finis puis un prototype est élaboré et testé expérimentalement afin de démontrer le pouvoir amortissant du polymère à mémoire de forme contrôlable par un pilotage thermique.

1

Éléments contextuels et bibliographiques

Sommaire

1.1 Les polymères à mémoire de forme 12

1.1.1 Les polymères 12

1.1.2 L'effet mémoire de forme des polymères 14

1.1.3 Polymères à mémoire de forme et propriétés mécaniques . 20

1.2 Amortissement structural 22

1.2.1 Méthodes de réduction de niveau vibratoire 22

1.2.2 Matériaux viscoélastiques et amortissement 23

1.3 Focus sur le tBA/PEGDMA 25

1.3.1 Propriétés du tBA/PEGDMA 25

1.3.2 Élaboration du tBA/PEGDMA 27

1.4 Conclusions 29

Préambule

Ce premier chapitre présente les éléments contextuels et bibliographiques nécessaires pour la compréhension de l'orientation de ces travaux de thèse. Il permet d'établir le lien possible entre le domaine des polymères à mémoire de forme et celui de l'amortissement structural. En faisant le point sur ces deux thématiques, ce chapitre explique en quoi les polymères à mémoire de forme sont potentiellement intéressants pour la dissipation d'énergie vibratoire. Enfin, la fin du chapitre se concentre sur le tBA/PEGDMA qui est le polymère à mémoire de forme choisi pour l'étude.

1.1 Les polymères à mémoire de forme

Dans cette partie, une première section présente les polymères de façon générale. Cette description est notamment basée sur l'ouvrage de P. Combette et I. Ernoult [Combette 05]. Cela permet ensuite de mieux aborder l'effet mémoire de forme des polymères, d'expliquer son origine et les différentes applications possibles qui en découlent. Finalement la classe des polymères à mémoire de forme est présentée ainsi que les propriétés mécaniques propres à cette classe de matériau.

1.1.1 Les polymères

Il est d'usage de distinguer quatre grandes classes de matériaux :
- les métaux et leurs alliages,
- les céramiques et les verres,
- les **polymères**,
- les matériaux composites.

Nous nous intéressons ici à la classe des polymères.
Les polymères, appelés communément "matières plastiques" se sont imposés dans tous les domaines, utilisés dans des objets les plus communs jusque dans des applications les plus sophistiquées. Leurs propriétés dépendent de l'architecture des chaînes atomiques les constituant. On distingue :
- les **thermoplastiques**,
- les **élastomères**,
- les **thermodurcissables**.

Les polymères **thermoplastiques** sont recyclables. Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées, la cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires de Van der Waals. Certains de ces polymères sont semi-cristallins, ils contiennent alors des zones amorphes et des régions cristallines ordonnées.
Les **élastomères** sont des matériaux amorphes. Ils sont constitués de macromolécules linéaires reliées entre elles par quelques pontages entre leurs chaînes. La réaction chimique conduisant à ces liaisons entre chaînes s'appelle la vulcanisation et permet une réticulation du matériau.
Les polymères **thermodurcissables** sont amorphes et sont formés par un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont réticulés, le taux de réticulation étant de 10 à 100 fois plus élevé que dans les élastomères.

Lorsque la température augmente, un polymère peut traverser quatre domaines d'état structural délimités par trois températures :
- la **température de transition vitreuse** T_g, cette transition étant observée dans la phase amorphe du polymère,
- la **température de fusion** T_f qui ne concerne que la phase cristalline du polymère si elle existe,

- la **température de décomposition thermique** T_d où le polymère perd son intégrité.

Dans l'**état vitreux**, quand la température T du polymère est inférieure à la température de transition vitreuse T_g, les molécules n'ont aucun ordre, elles forment des "pelotes" enchevêtrées *–souvent assimilées à un plat de spaghettis–*. La cohésion entre les chaînes est assurée par les liaisons de Van der Waals *–assimilées au Comté dans les pâtes–*. La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse, ce qui confère au polymère une bonne rigidité, une résistance mécanique correcte et une faible capacité de déformation.

Dans l'**état caoutchoutique**, quand $T_g < T < T_f$ ou T_d , une partie des liaisons de Van der Waals sont rompues du fait de l'agitation thermique *–le Comté fond–*, et le volume du polymère augmente. Il en résulte une plus grande facilité de mouvement des molécules. Cette mobilité moléculaire, accrue par rapport à l'état vitreux, confère :

- aux **élastomères** leurs propriétés élastiques remarquables. Cette grande capacité de déformation réversible est due à la souplesse des chaînes et à la longueur des segments moléculaires entre deux nœuds de réticulation. À température ambiante, les élastomères se trouvent dans un état caoutchoutique, leur T_g étant comprise entre -100°C et -5°C suivant le matériau considéré [Le Saux 10] ;
- aux **polymères thermodurcissables** une souplesse et un allongement élastique réduits par rapport aux élastomères du fait de leur taux de réticulation très élevé ;
- aux **polymères thermoplastiques** amorphes un comportement caoutchoutique temporaire. En effet, les molécules linéaires non réticulées par des nœuds chimiques peuvent être liées les unes aux autres par des nœuds d'enchevêtrement. Mais cet état est temporaire et disparaît lorsque les molécules se démêlent par reptation et glissent les unes sur les autres pour atteindre l'état fluide. Pour les semi-cristallins, les zones cristallines jouent le rôle de nœuds de réticulation et apportent une certaine élasticité à faible contrainte.

La table 1.1 présente un **bilan du comportement mécanique des polymères** en fonction de la température. Nous verrons par ailleurs, dans le chapitre 2, que les propriétés mécaniques des polymères dépendent également de la fréquence à laquelle ils sont sollicités.

Table 1.1 – Comportement mécanique des différentes classes de polymères en fonction des domaines d'état structural [Combette 05].

Thermoplastique	Amorphe	noeud d'enchevêtrement	Vitreux; Etat caoutchoutique temporaire; Désenchevêtrement; Fluide; Décomposition thermique; Température; Module élastique élevé; T_g; Module = quelques MPa, Allongement réversible ≤ 200%; T_d
	Semi-cristallin	lamelle cristalline; phase amorphe	Vitreux; Etat caoutchoutique; T_f; Fluide; Décomposition thermique; Température; Module élastique élevé; T_g; Module : augmente avec la cristallinité, Allongement réversible ≤ 200%; T_d
Elastomère	(Amorphe)	chaîne; noeud chimique (vulcanisation)	Vitreux; < 0°C; Etat caoutchoutique; Décomposition thermique; Température; Module élastique élevé; T_g; Module ≈ 0.1 à 10 MPa, Allongement réversible ≤ 1000%; T_d
Thermodurcissable	(Amorphe)	chaîne; noeud chimique de réticulation	Vitreux; Etat caoutchoutique; Décomposition thermique; Température; Module élastique élevé; T_g; Module ≈ 10 à 50 MPa, Allongement réversible faible; T_d

1.1.2 L'effet mémoire de forme des polymères

La sensibilité des propriétés mécaniques des polymères à la température leur confère ce que l'on appelle une "mémoire de forme". La mémoire de forme, plus ou moins intéressante selon la classe du polymère considéré, est présentée ci-après.

1.1.2.1 Principe

L'effet mémoire de forme est la capacité pour un matériau d'être déformé de manière stable dans un certain domaine de température et de retrouver sa forme initiale sous l'action d'un stimulus extérieur [Sillion 02]. Plusieurs stimulus peuvent être utilisés pour activer la mémoire de forme d'un polymère : l'eau, la chaleur, les ultraviolets, l'électricité, etc. [Behl 07, Ratna 08, Wang 12].

La figure 1.1 montre l'effet mémoire de forme d'un polymère répondant à un stimulus thermique, c'est l'activation la plus courante à ce jour et celle étudiée dans cette thèse.
La première étape est la "programmation" du matériau, cela consiste à le déformer

mécaniquement à chaud ($T > T_g$) jusqu'à obtenir la forme secondaire souhaitée. Durant la seconde étape, le matériau est refroidi tout en maintenant la force appliquée. Ensuite, les contraintes sont relâchées donnant lieu à un faible retour élastique du matériau. À ce stade si aucun traitement thermique n'est appliqué, la forme secondaire est conservée. Finalement, la forme initiale, ou permanente, est restituée en chauffant le matériau libre d'efforts extérieurs. La température au-delà de laquelle le matériau doit être chauffé pour fixer la forme secondaire et retrouver la forme permanente est comprise dans le domaine de transition vitreuse du matériau.

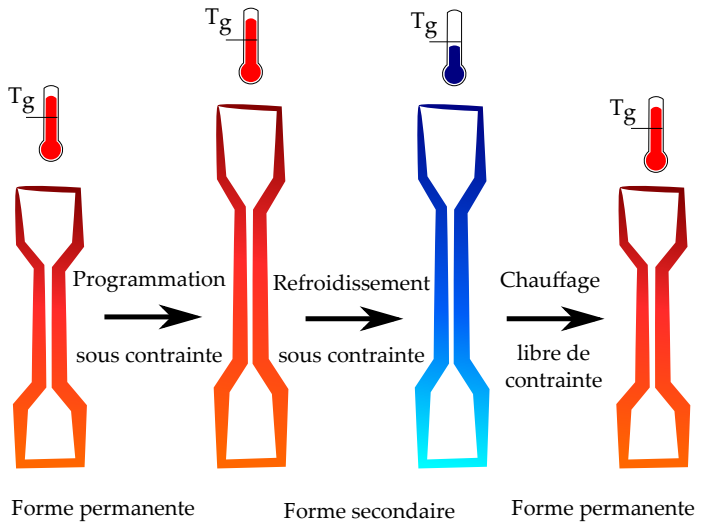


Figure 1.1 – L'effet mémoire de forme par activation thermique.

L'effet mémoire de forme est plus ou moins intéressant selon la classe du polymère étudié [Liu 07].
La mémoire des polymères **thermoplastiques amorphes** est limitée car seuls les nœuds d'enchevêtrement garantissent une légère mémoire de forme. Mais l'application d'une déformation trop importante entraîne le désenchevêtrement des chaînes et donc des déformations non réversibles.
Les polymères **thermoplastiques semi-cristallins** sont plus efficaces, ce sont les cristallites qui permettent la mémoire de forme [Liu 02]. La température de mémoire de forme correspond alors à la température de fusion T_f des cristallites au delà de laquelle le matériau gagne en mobilité et peut être déformé.
Les **élastomères**, leur température de transition vitreuse étant inférieure à 0°C, sont moins utilisés pour leur effet mémoire de forme
Les principaux polymères à mémoire de forme étudiés sont des polymères **thermodurcissables** [Lin 99, McClung 12, Gall 05]. La figure 1.2 explique le fonctionnement de la mémoire de forme d'un polymère thermodurcissable. Dans sa forme permanente à température ambiante, en phase (1), la rigidité du polymère est assurée par les liaisons de Van der Waals. En chauffant (2), ces liaisons disparaissent et permettent la mobilité des chaînes dans la limite des nœuds de réticulation (l'allongement du matériau sera d'autant plus élevé que la longueur des chaînes entre nœuds de réticulation

est grande). Le polymère peut donc être déformé (3). Des contraintes internes apparaissent car la conformation des molécules ne correspond plus à leur état stable. En maintenant la déformation et en refroidissant (4), les liaisons de Van der Waals se reforment et maintiennent le polymère dans la forme secondaire. Par chauffage, les liaisons de Van der Waals se rompent, et le polymère reprend sa forme permanente sous l'effet des contraintes internes (5). C'est la mémoire de forme d'un polymère thermodurcissable [Lendlein 02b].

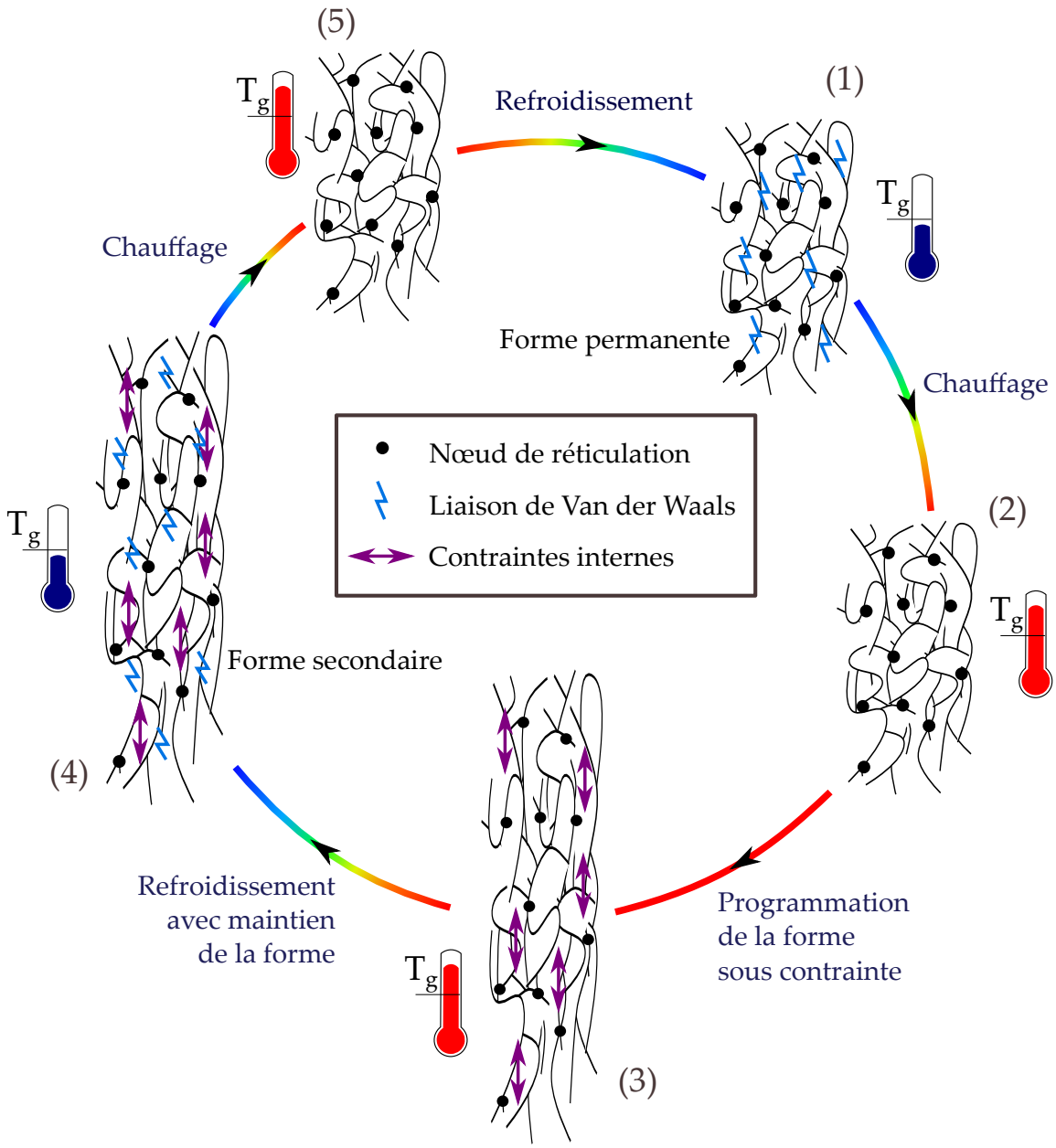


Figure 1.2 – Fonctionnement de l'effet mémoire de forme.

Cette mémoire de forme des polymères est connue depuis de nombreuses années

mais suscite ces deux dernières décennies un certain intérêt dans le monde de la recherche, comme dans les milieux industriels, car de nombreuses applications innovantes sont envisagées.

1.1.2.2 Applications et travaux de recherche associés

Les applications de la mémoire de forme des polymères sont nombreuses [Behl 10, Dietsch 07].
La plupart d'entre eux étant biocompatibles [Yakacki 07], les applications récentes visées sont principalement axées sur le domaine biomédical [El Feninat 02, Small IV 07]. Elles comprennent par exemple des stents [Gall 05], des dispositifs cardiovasculaires [Small IV 05], des capsules pharmacologiques [Fernandes 12], des sutures [Lendlein 02a] (figure 1.3), etc.

Figure 1.3 – Mémoire de forme d'un polymère utilisée pour une suture ; la fermeture de la plaie se fait grâce au rétrécissement du polymère avec la température [Lendlein 02a].

L'effet mémoire de forme peut également offrir des possibilités intéressantes en aéronautique [Leng 12, Sofla 10] et aérospatial [Liu 14] pour le déploiement de structures. En effet la structure peut être fabriquée dans sa forme permanente déployée, ensuite chauffée et pliée à la forme temporaire choisie et finalement refroidie. Au moment voulu, la structure est chauffée et se déploie dans sa forme permanente (figure 1.4). Cela offre une alternative aux systèmes mécaniques complexes. Cette possibilité a été testée pour la navette spatiale de la mission STS-134 [Santo 13].

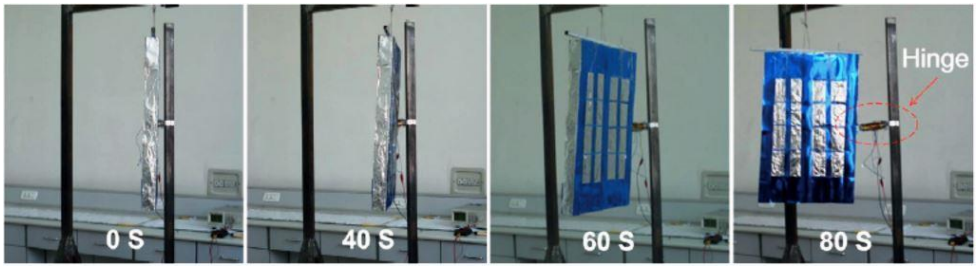


Figure 1.4 – Déploiement d'un panneau solaire grâce à la mémoire de forme d'une charnière en polymère [Lan 09].

Des applications plus orientées grand public sont aussi envisagées, pour l'ameublement par exemple. La figure 1.5 présente l'œuvre de l'artiste Carl de Smet [Noumenon 12].

Ce fauteuil en mousse polyuréthane est livré aplati et se déploie sous l'action de la chaleur. On comprend bien tous les avantages qu'auraient ce genre d'ameublement, la facilité de montage bien sûr, mais également un impact sur l'empreinte carbone vis-à-vis du gain de place pour le transport de ces meubles.

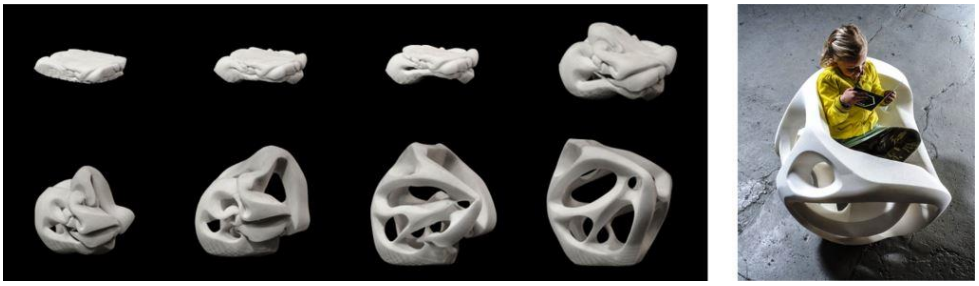


Figure 1.5 – Fauteuil à mémoire de forme [Noumenon 12].

Afin de valider la faisabilité de ces applications et les dimensionner, un grand nombre de travaux sont dédiés à la définition de modèles capables de décrire l'effet mémoire de forme des polymères [Hu 12]. En effet grâce à la modélisation, un certain nombre de phénomènes peuvent être prédits et vérifiés, tels que les effets mémoire de forme avec ou sans contrainte, leur dépendance à la température, au temps, pour différents taux de déformation... La modélisation peut également permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes de la mémoire de forme.

Les travaux sur la modélisation de l'effet mémoire de forme peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les modèles fondés sur une **représentation biphasée du matériau**, proposée par Liu et al. [Liu 06] et améliorée par la suite [Chen 08, Qi 08, Volk 10],
- les modèles basés sur une **approche thermoviscoélastique** introduite par Tobushi et al. [Tobushi 97] et étendue dans plusieurs travaux [Diani 06, Nguyen 08, Srivastava 10].

Modèle biphasé. Liu et al. [Liu 06] considèrent que deux phases purement élastiques coexistent dans le polymère durant la transition vitreuse définie par T_g : la **phase vitreuse** (état rigide) et la **phase caoutchoutique** (état souple). La figure 1.6 montre la représentation schématique du polymère dans ce modèle biphasé. Le modèle combine ainsi la rigidité de chaque état pour décrire le comportement du matériau "composite" comprenant les deux phases. Le modèle biphasé représente la dépendance en température du comportement du polymère par le changement de sa "microstucture", en faisant évoluer la répartition, en fraction volumique, des deux phases du matériau. La formulation de la fraction volumique de chacune des phases, en fonction de la température, est obtenue en ajustant les paramètres à partir d'essais expérimentaux.

Gilormini et Diani [Gilormini 12] ont montré que ce modèle ne permet pas de simuler une mémoire de forme à différentes vitesses de chauffage du fait de la dé-

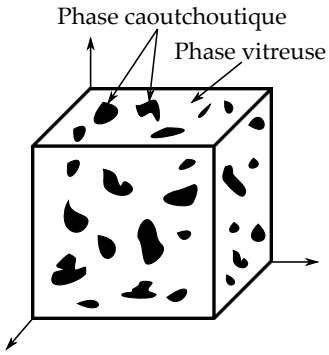


Figure 1.6 – Représentation schématique du polymère dans un modèle biphasé de Lui et al. [Liu 06].

termination empirique des fractions volumiques. Ils montrent par ailleurs que cette dépendance à la vitesse de l'effet mémoire de forme est difficile à intégrer dans un modèle biphasé et complexifie largement les équations. En conséquence pour chaque cycle de mémoire de forme, les paramètres du modèle nécessitent un recalage par rapport aux résultats expérimentaux, de tels modèles apparaissent donc uniquement descriptifs et non prédictifs.

Modèle thermoviscoélastique. Une autre approche pour modéliser le comportement thermomécanique de mémoire de forme consiste plutôt à se baser sur les propriétés viscoélastiques des polymères. Elle a été développée par Tobushi et al. [Tobushi 97]. La mémoire de forme est modélisée à partir d'un schéma rhéologique combinant en parallèle une branche visqueuse (ressort-amortisseur) et une branche élastoplastique (ressort-patin) (figure 1.7). Les paramètres rhéologiques sont déterminés à partir d'une série d'essais menés dans la zone de température de la transition vitreuse. Ce modèle permet d'exprimer le comportement de mémoire de forme du polymère en fonction de la température.

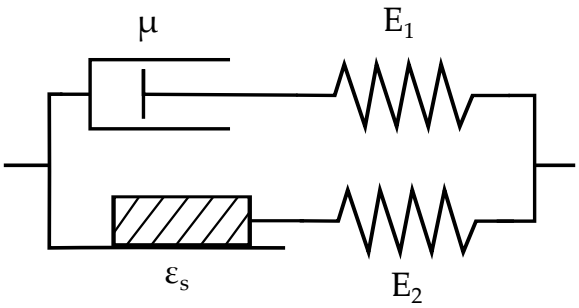


Figure 1.7 – Représentation schématique du modèle rhéologique de Tobushi et al. [Tobushi 97]. E_1 et E_2 sont des ressorts linéaires, μ est un amortisseur et ε_s est un patin (ou élément de Saint-Venant).

Cette approche viscoélastique a été utilisée et améliorée par [Diani 06, Nguyen 08, Srivastava 10]. Afin d'obtenir une meilleure concordance entre les résultats numériques et expérimentaux, des branches visqueuses (ressort-amortisseur) sont ajoutées en parallèle du modèle de base. En augmentant le nombre de paramètres, jusqu'à 12 branches [Diani 12], il est possible de prédire correctement le retour mémoire de forme du polymère en petites déformations, et plus récemment en grandes déformations [Escobar 14]. Néanmoins, on peut se poser la question de la signification "physique" de tous ces paramètres.

L'effet mémoire de forme des polymères est donc largement étudié, beaucoup d'équipes de recherche travaillent à sa modélisation pour parvenir à prédire la mémoire de forme du matériau et dimensionner de nouvelles applications.

Les travaux présentés dans les prochains chapitres ne s'attacheront pas à élaborer ou améliorer ces modèles. Nous nous intéresserons plutôt aux propriétés mécaniques spécifiques aux polymères à mémoire de forme. En effet seulement certains polymères méritent ce titre, la partie suivante présente cette catégorie de polymères.

1.1.3 Polymères à mémoire de forme et propriétés mécaniques

Afin de mettre en évidence les capacités de mémoire des polymères à mémoire de forme, un cycle de chargement thermo-mécanique (figure 1.8) est réalisé sur le Veriflex®. Le Veriflex® est un polymère à mémoire de forme thermodurcissable à base de styrène, commercialisé par CRG Industries.

Sur la figure 1.8, au point (1), l'éprouvette de Veriflex® est dans sa forme permanente, chauffée au delà de sa T_g, donc dans un état caoutchoutique. Entre (1) et (2) une force est appliquée sur l'éprouvette afin de la déformer jusqu'à dans une forme secondaire, à près de 100% de déformation nominale. S'ensuit une courte phase de relaxation du matériau entre (2) et (3) (due au pilotage machine). Le polymère est ensuite refroidi, entre (3) et (4), tout en conservant la contrainte appliquée pour maintenir l'éprouvette dans sa forme secondaire. Une fois le polymère dans son état vitreux, la force est relâchée (5). À ce stade si aucun traitement thermique n'est appliqué, l'éprouvette reste dans sa forme secondaire stable. La dernière étape, le stimulus thermique, permet à l'éprouvette de retrouver sa forme initiale par mémoire de forme (6). Moins de 1% de déformation résiduelle est observé sur les 100% de déformation appliqués.
La figure 1.9 montre les photographies de la mémoire de forme d'un échantillon de Veriflex®.

Le Veriflex® est ainsi classé comme polymère à mémoire de forme car il admet des déformations après T_g très grandes, pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de pour-cents, et peut revenir à son état initial sans déformation résiduelle importante.

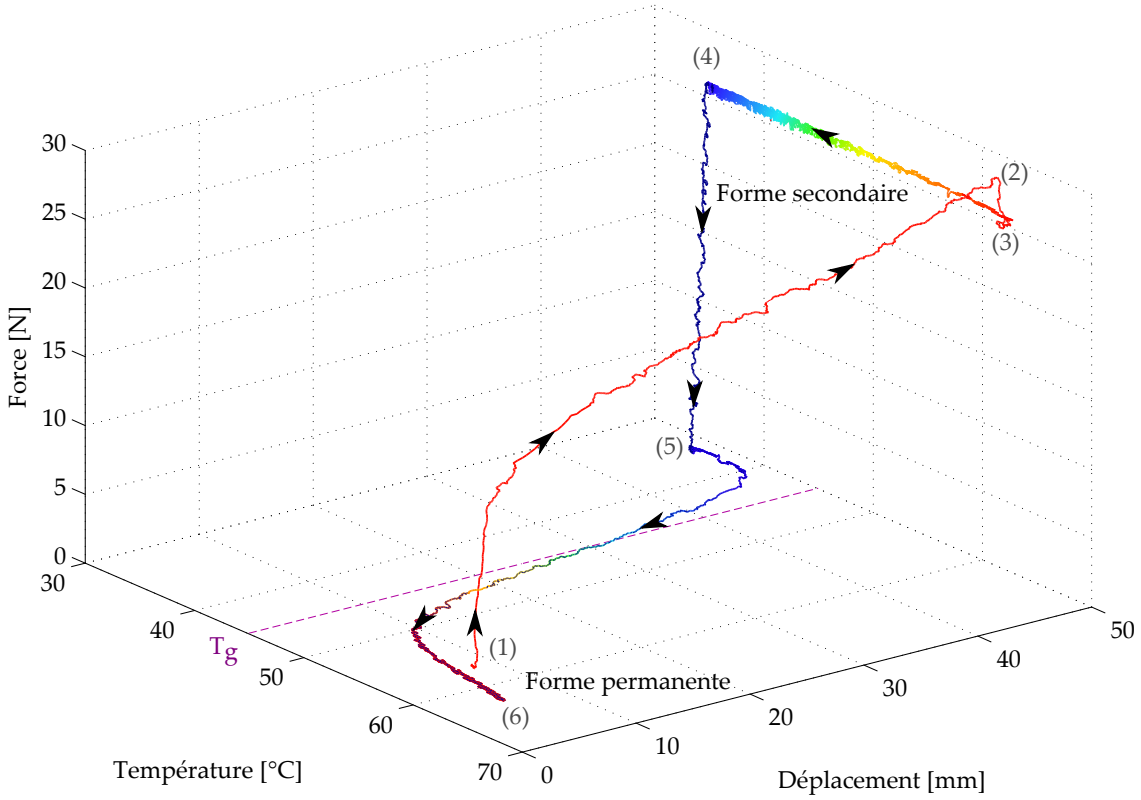


Figure 1.8 – Cycle de mémoire de forme mesuré sur une éprouvette de Veriflex® (45×4.5×1.5 mm^3) en traction sur une machine électromécanique (Instron 6025) [Butaud 15e].

Sans avoir à tracer le cycle de mémoire de forme, qui expérimentalement peut être délicat à obtenir, les polymères à mémoire de forme peuvent être identifiés grâce à leurs propriétés mécaniques intrinsèques. En effet les polymères à mémoire de forme présentent par exemple une **transition de phase rapide**, dans un faible intervalle de température autour de T_g (une vingtaine de degrés environ) [Sillion 02].
Par ailleurs, le module de l'état vitreux d'un polymère à mémoire de forme est 100 à 1 000 fois supérieur au module de son état caoutchoutique. Plus le **rapport entre les modules** est **grand** plus la mémoire de forme est rapide, et plus le polymère développe une force importante au retour à sa forme permanente [Du 10]. Les mesures du module vitreux et du module caoutchoutique donnent donc une information essentielle sur les capacités de mémoire du polymère étudié.
Une autre propriété mécanique définissant la mémoire de forme d'un polymère est son angle de perte δ durant la transition vitreuse. L'angle de perte, défini précisément dans la Section 2.1.1, caractérise d'un point de vue macroscopique le frottement interne entre les molécules des chaînes rendues mobiles sous l'effet de la sollicitation. Cette mobilité structurale est associée au comportement visqueux du matériau lors de la transition de phase définie par T_g. Il apparaît que plus le **facteur de perte** (tangente de l'angle de perte) d'un polymère est **élevé** plus sa mémoire de forme

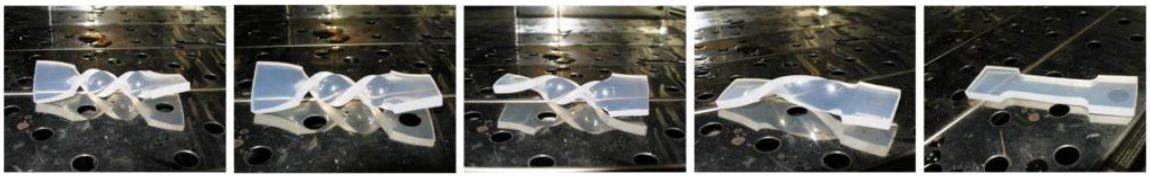


Figure 1.9 – Démonstration de la mémoire de forme du Veriflex®, l'éprouvette retrouve sa forme d'origine sous l'action de la chaleur.

est importante et rapide [Chun 02, Tsai 08, Barwood 14]. Les polymères à mémoire de forme ont une valeur maximale de facteur de perte, au moment de la transition de phase, pouvant varier de 0.5 [Biju 13], à plus de 2.5 [Ortega 08] pour certains, la plupart oscillant entre 1 et 2 [Ellson 15, Xie 09, Tandon 09]. C'est cette propriété des polymères à mémoire de forme, non exploitée à ce jour à notre connaissance, qui va nous intéresser par la suite et sur laquelle nous allons nous focaliser. Car lorsque le facteur de perte est élevé, il y a dans le polymère une perte importante de l'énergie mécanique fournie, ce facteur représentant la capacité amortissante du matériau [Chu 80]. Un bon polymère à mémoire de forme sera donc également un bon candidat pour l'**amortissement structural**.
La partie suivante présente quelques éléments contextuels sur l'amortissement structural, cette partie se veut concise, les détails étant présentés tout au long du manuscrit aux moments adéquats.

1.2 Amortissement structural

Le contrôle des vibrations et la réduction du bruit sont devenus des enjeux majeurs dans de nombreux domaines aussi variés que l'instrumentation, l'automobile, l'aéronautique ou l'aérospatial. Un niveau élevé de vibrations peut en effet être source d'inconfort, peut engendrer des risques de rupture par fatigue ou perturber la réponse du système. Les objectifs recherchés quant à l'amortissement des vibrations revêtent donc différents aspects tels que l'amélioration du confort acoustique, la stabilité des structures et l'augmentation de la durée de vie des matériaux et des structures.

1.2.1 Méthodes de réduction de niveau vibratoire

Les vibrations et le bruit dans les systèmes dynamiques peuvent être réduits par un certain nombre de moyens. Par exemple, le **contrôle actif** est une méthode en vogue aujourd'hui.
L'amortissement actif peut être introduit par le biais de matériaux piézoélectriques qui jouent un rôle de capteurs et d'actionneurs. Une couche de matériaux piézoélectriques est collée sur la structure, sa déformation produit un signal électrique ; inversement un signal électrique peut leur être transmis pour appliquer des efforts locaux et ainsi contrôler le comportement vibratoire [Trindade 00]. Cette approche présente de nombreux avantages tels que l'adaptabilité et la performance du contrôle

des vibrations [Sunar 99, Tateo 14, Collet 14]. Néanmoins cette technique nécessite une source d'énergie et une partie électronique qui viennent complexifier la structure. C'est pourquoi, les techniques passives restent d'actualité. Elles apportent une solution fiable et robuste, à faible coût [Rao 03]. L'amortissement passif ne requiert pas d'énergie extérieure, et se base plutôt sur l'ajout de matériaux possédant des propriétés dissipatives, comme les matériaux viscoélastiques.

1.2.2 Matériaux viscoélastiques et amortissement

1.2.2.1 Matériaux viscoélastiques

L'ajout de matériaux viscoélastiques sur une structure permet une réduction notable des niveaux vibratoires, et de ce fait, une diminution des niveaux du bruit émis par cette structure. En effet, lorsqu'il se déforme, ce type de matériau possède une capacité naturelle à dissiper de l'énergie. On parle dans ce cas d'amortissement structural ou hystérétique, par référence à l'hystérésis qui est observée sur un diagramme force - déplacement (figure 1.10). L'aire de la surface obtenue représente l'énergie dissipée durant le cycle. Elle est pilotée par la capacité amortissante du matériau : plus l'aire est grande plus la quantité d'énergie dissipée est importante.

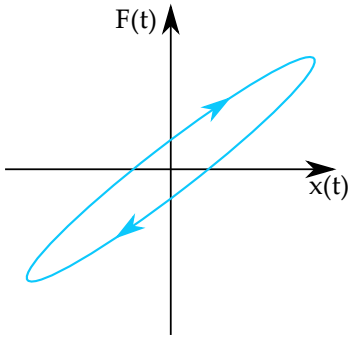


Figure 1.10 – Diagramme d'hystérésis force F(t) - déplacement x(t).

La surface d'un cycle d'hystérésis est liée à l'angle de perte du matériau viscoélastique qui doit donc être le plus élevé possible pour dissiper un maximum d'énergie [Huang 14]. Néanmoins, Hartman et al. [Hartmann 94] ont montré que plus un matériau a un facteur de perte élevé moins il amorti sur une large bande de fréquence. Il faut donc trouver un compromis entre la valeur du facteur de perte et sa plage fréquentielle d'action étant donné qu'il est *impossible* qu'un matériau viscoélastique ait un bon rendement sur une très grande plage de températures et de fréquences [Foin 99]. Pour s'adapter aux diverses conditions de fréquences et de températures rencontrées dans l'industrie, les manufacturiers de matériaux viscoélastiques proposent donc toute une gamme de matériaux (figure 1.11).

(a) (b)

Figure 1.11 – Exemples de dispositfs amortissants. (a) Plots viscoélastiques (doc. Paulstra Vibrachoc). (b) Patchs viscoélastiques (doc. Farrat).

1.2.2.2 Intégration de dispositifs amortissants dans les structures

Le point principal dans l'amortissement des structures par des matériaux viscoélastiques consiste à placer le matériau amortissant de telle sorte qu'il maximise son énergie de déformation. En effet, plus le matériau amortissant se déforme et plus il dissipe de l'énergie.
On distingue deux configurations parmi les traitements dissipatifs pour contrôler les vibrations :

- les traitements libres,
- les traitements contraints.

Le **traitement libre** (figure 1.12) consiste à fixer un matériau viscoélastique à la surface de la structure. Lorsque celle-ci est déformée en flexion, le matériau viscoélastique est sollicité principalement en traction/compression et dissipe une partie de l'énergie.

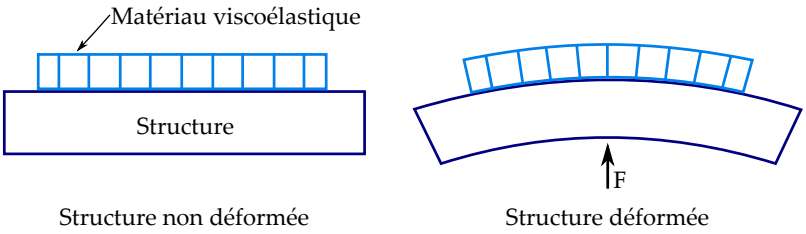


Figure 1.12 – Traitement viscoélastique libre.

L'efficacité du patch viscoélastique augmente si sa longueur ou son épaisseur augmente, cela au détriment du poids de la structure. Par ailleurs, pour obtenir un amortissement important avec un traitement libre, la différence entre la rigidité du matériau viscoélastique et celle de la structure doit être la plus faible possible ; mais les matériaux viscoélastiques qui ont une rigidité élevée sont peu dissipatifs...

La deuxième configuration, en **traitement contraint**, permet généralement d'aboutir à de meilleures performances. En effet, cette solution (figure 1.13) développée

par Kerwin et al. [Kerwin 59], augmente la capacité de dissipation du traitement en contraignant la couche viscoélastique par une plaque de raideur élevée fixée sur le matériau viscoélastique. Le matériau viscoélastique se déforme alors par cisaillement et les déformations sont plus importantes [Cai 04, Granger 09], il y a donc plus d'énergie dissipée.

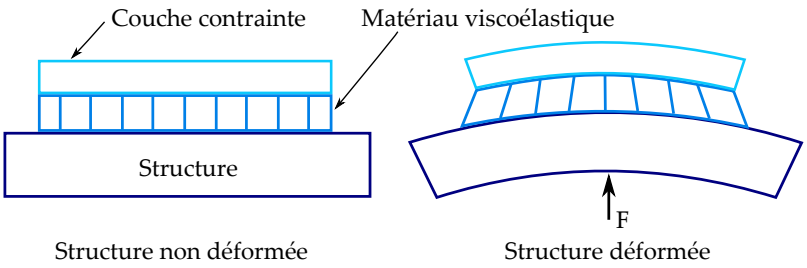


Figure 1.13 – Traitement viscoélastique contraint.

Ainsi les solutions amortissantes passives reposent sur un choix judicieux du matériau viscoélastique et de son positionnement sur la structure. Le matériau doit posséder un facteur de perte suffisamment élevé sur une large bande de fréquences et de températures pour dissiper un maximum d'énergie.
Cela nous ramène alors aux polymères à mémoire de forme qui possèdent un facteur de perte important pour avoir une mémoire de forme intéressante. Les polymères à mémoire de forme sont donc potentiellement de bons candidats pour l'amortissement structural. Ceci est mis en évidence par la suite grâce aux essais menés sur le tBA/PEGDMA, polymère à mémoire de forme de l'étude.

1.3 Focus sur le tBA/PEGDMA

1.3.1 Propriétés du tBA/PEGDMA

Le choix du polymère à mémoire de forme adéquat pour ces travaux de thèse s'est basé sur plusieurs critères :
- impact environnemental faible,
- disponibilité d'un protocole d'élaboration détaillé,
- valeur du facteur de perte élevée.

Le Veriflex®, polymère à mémoire de forme précédemment étudié au Département de Mécanique Appliquée, a été retiré de la vente suite à des problèmes sanitaires du fait de sa composition à base de styrène. Il nous paraissait donc important, suite à cette expérience, de choisir un polymère à mémoire de forme à faible impact environnemental.
Notre choix s'est orienté initialement vers le vitrimère, découverte récente de l'équipe de Ludwik Leibler [Montarnal 11], qui est un polymère à mémoire de forme aux caractéristiques de thermodurcissable, donc relativement rigide, mais recyclable comme les

thermoplastiques. Malheureusement le protocole d'élaboration de ce matériau n'était pas assez détaillé pour réussir à le fabriquer en interne de façon fiable et reproductible.
Le tBA/PEGDMA, à base de tert-butyl acrylate (tBA) et de poly(éthylène glycol) diméthacrylate (PEGDMA), est alors apparu comme étant une bonne alternative. Le tBA/PEGDMA est un polymère à mémoire de forme thermodurcissable amorphe dont le protocole d'élaboration est disponible dans les travaux de Yakacki et al. [Yakacki 07] et de Srivastava et al. [Srivastava 10]. Les travaux de recherche effectués sur ce matériau sont principalement orientés vers des applications bio-médicales, les polymères à base d'acrylate et d'éthylène-glycol ayant fait leurs preuves en terme de biocompatibilité [Wichterle 60, Roether 04]. Les deux premiers critères de sélection semblent donc remplis par le tBA/PEGDMA. La figure 1.14 apporte les informations quant au troisième critère sur le facteur de perte.

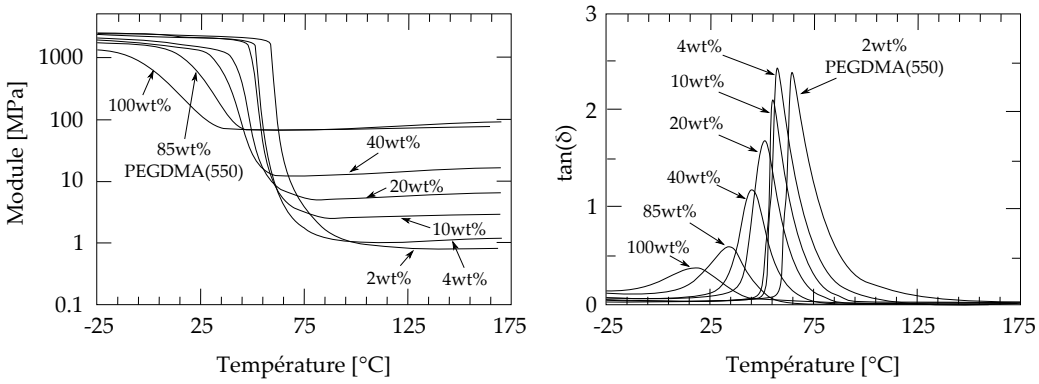


Figure 1.14 – Pour différentes proportions de PEGDMA (550), module et facteur de perte du tBA/PEGDMA en fonction de la température, d'après [Ortega 08].

Les travaux de Ortega et al. donnent l'évolution des propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA avec la température. Ils montrent que la proportion des constituants du polymère à mémoire de forme influe sur la valeur de la température de transition vitreuse, sur le rapport entre le module vitreux et le module caoutchoutique ainsi que sur les valeurs du facteur de perte tan(δ) en fonction de la température. La valeur maximale du facteur de perte varie ainsi entre 0.5, pour un mélange avec 100 wt% (pourcentage massique) de PEGDMA, et 2.5, pour moins de 4 wt% de PEGDMA dans la composition du tBA/PEGDMA. Le facteur de perte atteint ainsi des valeurs très intéressantes, puisque les matériaux classiquement utilisés pour l'amortissement structural, et réputés très amortissants, ont un facteur de perte d'environ 1.5 [3M^{TM} 12]. Le troisième critère semble donc largement abordable avec une composition de tBA/PEGDMA pauvre en PEGDMA.

Le polymère à mémoire de forme étudié dans ces travaux de thèse est donc le tBA/PEGDMA, dans les proportions de 95 wt% de tBA et 5 wt% de PEGDMA. Le matériau choisi a, selon les travaux d'Ortega et al. [Ortega 08], un module à l'état vitreux d'environ 2000 MPa, un module caoutchoutique autour de 1 MPa et une

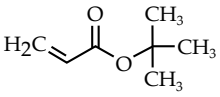
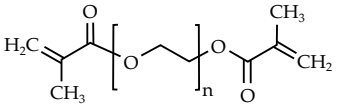
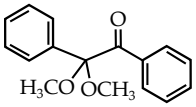
transition vitreuse aux alentours de 55°C avec un facteur de perte avoisinant les 2.5. *On peut alors s'interroger sur la classification du tBA/PEGDMA en tant que thermodurcissable. Il parait difficile de le ranger dans une classe ou une autre en se basant sur le bilan du comportement mécanique des polymères en fonction de la température de la table 1.1. Le tBA/PEGDMA a en effet plutôt les propriétés mécaniques d'un élastomère mais une température de transition vitreuse positive... La même question se pose pour la plupart des polymères à mémoire de forme thermodurcissables qui admettent des déformations réversibles très importantes dans leur état caoutchoutique remettant en cause leur appartenance à la classe des polymères thermodurcissables. Cette question reste ouverte.*
Avant de présenter la caractérisation de ce polymère à mémoire de forme et son utilisation pour l'amortissement structural, il reste à relever le défi de son élaboration, décrite dans la partie suivante.

1.3.2 Élaboration du tBA/PEGDMA

Deux stagiaires, Nicolas Brault et Antoine Poulain, ont participé à la mise au point d'un protocole de fabrication de plaques de tBA/PEGDMA, en s'inspirant des travaux de Yakacki et al. [Yakacki 07] et de Srivastava et al. [Srivastava 10].
Le tBA et le PEGDMA(550) sont tous deux sous forme liquide, et le photo-initiateur, sous forme de poudre. Les 5 wt% de PEGDMA sont mélangés aux 95 wt% de tBA dans un bécher. Le photo-initiateur, dans les proportions de 0.5 wt% du poids total des produits, est ajouté. Le tout est mélangé sous hotte aspirante à l'aide d'un agitateur magnétique. Préalablement, un moule de format A5, composé de plaques de verre séparées par un joint torique, assemblé à l'aide de pinces double clip, est préparé en prenant soin de nettoyer le verre et de le traiter avec l'anti-adhésif Rain-X®. Le mélange est versé dans le moule puis exposé dix minutes aux ultraviolets pour amorcer la polymérisation. Soixante minutes en enceinte thermique à 90°C permettent de finaliser la polymérisation. Les plaques obtenues peuvent être ensuite usinées en commande numérique. Ce protocole est détaillé dans la table 1.2.
Plusieurs problèmes ont été rencontrés avant de converger vers ce protocole. Une première difficulté concerne la casse du verre en cours de polymérisation. Il est primordial de choisir un verre de bonne qualité, et d'adapter son épaisseur en fonction de l'épaisseur de tBA/PEGDMA choisie. Les plaques de verre utilisées de 5 mm d'épaisseur, permettent de fabriquer des plaques de tBA/PEGDMA jusqu'à 3 mm d'épaisseur. Un moule en plexiglas a également été envisagé, mais une réaction durant la polymérisation entre le mélange et le plexiglas a lieu, le démoulage est impossible. Une deuxième difficulté est l'adhérence du tBA/PEGDMA aux plaques de verre. L'anti-adhésif Rain-X® doit-être appliqué avec soin, et deux couches sont nécessaires pour garantir un démoulage *facile*.
Le protocole proposé a permis de fabriquer toutes les éprouvettes de tBA/PEGDMA testées dans ces travaux de thèse.

Table 1.2 – Protocole pour l'élaboration du tBA/PEGDMA.

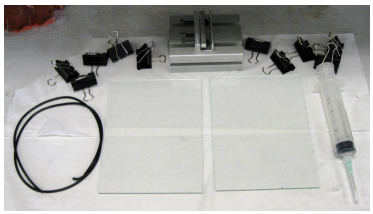
Composition :

Monomère 95 wt%	Agent de réticulation 5 wt%	Photo-initiateur 0.5 wt%
		
tert-butyl acrylate	poly(ethylene glycol) dimethacrylate (550)	2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone
Liquide	Liquide	Poudre

Commandés chez Sigma Aldrich

wt% = *pourcentage massique, le photoinitiateur étant mis à part.*

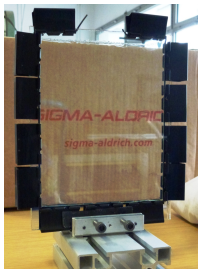
Préparation du moule :



2 plaques de verre (200x150x5 mm^3) propres traitées au Rain-X® (anti-adhésif) deux fois,
un joint torique (diam. 1,5 à 3,2 mm) pour les séparer, des pinces double clip pour serrer le tout,
un étau pour tenir le moule à la verticale et y verser le mélange à l'aide de la seringue.

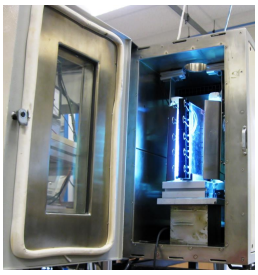
Préparation du mélange (sous hotte aspirante) :

Verser le tBA dans un bécher à l'aide d'une pipette,
ajouter le PEGDMA et le photo-initiateur,
mélanger à l'agitateur magnétique pendant 5 min,
conserver le mélange à l'abri de la lumière.
Remplir le moule, attention aux bulles d'air !



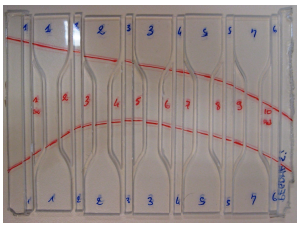
Polymérisation :

Placer le moule verticalement dans l'enceinte UV
pendant 10 min à 10 mW/cm^2,
pour amorcer la polymérisation.
Finaliser la polymérisation en enceinte thermique à 90°C pendant 1h.
Laisser refroidir l'ensemble avant de démouler avec précautions...



Usinage des échantillons :

La plaque obtenue peut-être usinée sur commande numérique,
6000 trs/min, 1800 mm/min, 2 passes,
fraise 2 tailles 2 dents droites diamètre 2 mm.



1.4 Conclusions

Ce **premier chapitre** présente une vue d'ensemble des différentes classes de polymères et décrit l'effet mémoire de forme inhérent à chacun d'eux. Pourtant, seulement certains polymères sont classés dans les **polymères à mémoire de forme**. Pour obtenir ce titre, leur transition vitreuse doit être rapide, avec un ratio entre le module à l'état vitreux et le module à l'état caoutchoutique important (de 100 à 1000), et un **facteur de perte élevé**. C'est cette dernière propriété qui a retenu notre attention. Ce facteur de perte représente en effet les capacités amortissantes d'un matériau. Les polymères à mémoire de forme semblent donc être des matériaux viscoélastiques adéquats pour l'amortissement structural. Dans ces travaux de thèse, nous nous attacherons à montrer les performances du **tBA/PEGDMA**, polymère à mémoire de forme thermodurcissable amorphe biocompatible, pour le **contrôle des vibrations**.

Le **deuxième chapitre** propose la caractérisation dynamique mécanique du tBA/PEGDMA. Cette caractérisation est effectuée sur un viscoanalyseur sur une large bande de fréquences et de températures. L'évolution des propriétés du matériau en fonction de la température et de la fréquence est ensuite représentée par une courbe maîtresse construite via le principe d'équivalence temps-température. Un modèle rhéologique est alors établi pour rendre compte du comportement viscoélastique du tBA/PEGDMA et exprimer les variations de son module complexe avec la fréquence et la température.

Le **troisième chapitre** cherche le domaine de validité du principe d'équivalence temps-température pour le tBA/PEGDMA. Des méthodes de caractérisation variées sont utilisées. De l'essai quasi-statique à l'analyse modale, en passant par la nanoindentation, la miscroscopie acoustique, les ultrasons ou encore la viscoanalyse haute fréquence, des larges bandes de fréquences et de températures sont investiguées. Ces divers moyens expérimentaux permettent de s'assurer de la validité du modèle rhéologique défini au chapitre 2. Cette étape nous a paru d'autant plus importante que le principe d'équivalence temps-température est largement exploité pour les polymères "classiques", mais on peut s'interroger sur sa validité pour la nouvelle famille des polymères à mémoire de forme difficile à ranger dans une classe ou une autre, oscillant entre élastomères et thermodurcissables. Ce chapitre permet par ailleurs d'effectuer un "benchmark" des méthodes expérimentales pour la caractérisation des propriétés mécaniques dynamiques des polymères selon la plage de fréquence, de température ou de déformation visée.

Le **quatrième chapitre** cherche à utiliser les capacités amortissantes du tBA/-PEGDMA. À ce stade du manuscrit le comportement thermomécanique dynamique du matériau est caractérisé, modélisé, et donc facilement implémentable dans un modèle éléments finis. L'outil numérique permet de dimensionner une structure composite sandwich dont les propriétés amortissantes varient avec la température. Cette structure est ensuite fabriquée et testée expérimentalement. Le pouvoir amortissant remarquable du tBA/PEGDMA est constaté et conduit à des perspectives intéressantes.

2

Caractérisation dynamique du tBA/PEGDMA et modélisation de son comportement viscoélastique

Sommaire

2.1 Analyses Dynamiques Mécaniques du tBA/PEGDMA . 32
2.1.1 Présentation 32
2.1.2 Dispositifs expérimentaux 33
2.1.3 DMA dans l'état vitreux 38
2.1.4 DMA dans l'état caoutchoutique 40
2.1.5 DMA dans tous les états 40
2.2 Construction des courbes maîtresses par Équivalence Temps-Température 43
2.2.1 Principe d'Équivalence Temps-Température 43
2.2.2 Construction des courbes maîtresses 47
2.2.3 Lois WLF et Arrhénius 51
2.2.4 Discussion 53
2.3 Modélisation du comportement viscoélastique 54
2.3.1 Modèles rhéologiques 54
2.3.2 Modèle fractionnaire de Zener 56
2.3.3 Modèle 2S2P1D 59
2.4 Conclusions 62

Préambule

Ce chapitre est consacré à la caractérisation dynamique mécanique du tBA/-PEGDMA effectuée sur viscoanalyseur. L'objectif est d'obtenir une cartographie des

propriétés viscoélastiques du polymère, en fréquence et en température, pour permettre la modélisation de son comportement. Le modèle rhéologique choisi, basé sur l'équivalence temps-température présentée dans ce chapitre, permet de rendre compte de l'évolution, en fréquence et en température, des propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA.

2.1 Analyses Dynamiques Mécaniques du tBA/PEGDMA

2.1.1 Présentation

Une Analyse Dynamique Mécanique –ou *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA)– consiste à appliquer une contrainte dynamique harmonique au matériau à une fréquence f et à mesurer sa réponse. Le signal de contrainte peut s'écrire

$$\sigma(t) = \sigma_0 sin(\omega t) \ , \tag{2.1}$$

avec t le temps, $\omega = 2\pi f$ la pulsation, et σ_0 l'amplitude du cycle de contrainte (figure 2.1).
La déformation résultante est supposée également harmonique, de même fréquence, mais déphasée (figure 2.1) :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 sin(\omega t - \delta) \ , \tag{2.2}$$

ε_0 est l'amplitude du cycle de déformation et δ est l'angle de perte traduisant le déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation induite.

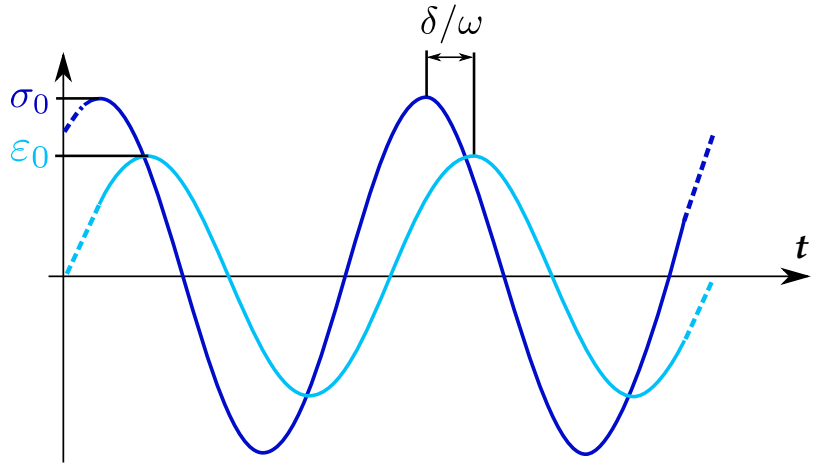


Figure 2.1 – Contrainte appliquée à l'échantillon et déformation résultante mesurée, déphasée d'un angle δ.

Le comportement viscoélastique du matériau peut alors être représenté par un **module d'élasticité complexe** E^*, dépendant de la pulsation ω et de la tempéra-

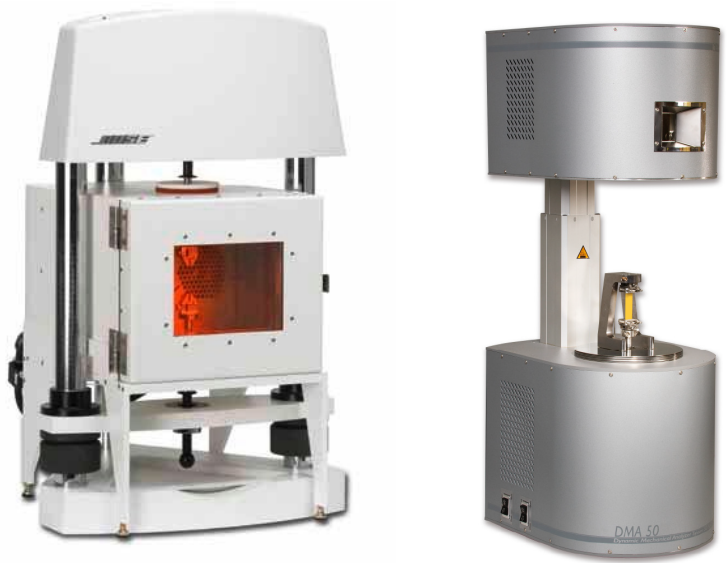
ture T de l'essai, défini par

$$E^*(\omega, T) = E'(\omega, T) + jE''(\omega, T) \quad (2.3)$$
$$= E'(\omega, T) \times (1 + j\tan(\delta(\omega, T)))\ , \quad (2.4)$$

où j est le nombre complexe défini par $j^2 = -1$. La partie réelle du module complexe $E'(\omega, T)$ est appelée **module de stockage** et traduit la capacité du matériau à stocker et à restituer l'énergie de déformation. La partie imaginaire $E''(\omega, T)$ est appelée **module de perte** et représente la composante visqueuse du matériau. Le **facteur de perte** $\tan(\delta(\omega, T))$ est le rapport entre ces deux modules et exprime l'aptitude du matériau à dissiper l'énergie mécanique. L'analyse dynamique mécanique permet d'estimer les valeurs de ces trois grandeurs qui varient en fonction de la fréquence et de la température de l'essai.

2.1.2 Dispositifs expérimentaux

Deux appareils de mesures ont été utilisés pour mener à bien l'analyse dynamique mécanique en traction du tBA/PEGDMA.
Les essais sur le viscoanalyseur *Bose Electroforce 3200* (figure 2.2a) ont été effectués en interne, au Département de Mécanique Appliquée. La société ACOEM-Metravib, à Lyon, a réalisé les mesures sur le viscoanalyseur *Metravib DMA50* (figure 2.2b). Les dispositifs expérimentaux mis en place, pour chacun de ces deux appareils, sont présentés ci-après.



(a) (b)

Figure 2.2 – Viscoanalyseurs (a) *Bose Electroforce 3200*. (b) *Metravib DMA50*.

2.1.2.1 Mesures sur Bose Electroforce 3200

Dimensions des éprouvettes. Les éprouvettes testées sur le viscoanalyseur *Bose Electroforce 3200* mesurent $2.9 \times 4 \times 110$ mm^3. Elles sont dimensionnées de façon à ce que leur raideur soit très faible devant celle de la cellule de force. En effet, le déplacement étant mesuré au niveau des mors et non par une extensométrie locale, il faut s'assurer de bien estimer les déformations de l'éprouvette et non pas celles de la cellule de force (figure 2.3).

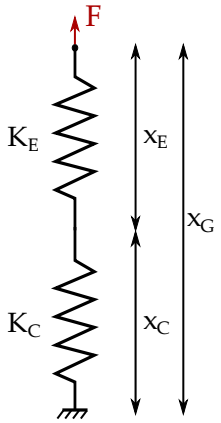


Figure 2.3 – Schéma essai DMA, raideur cellule de force et échantillon.

Avec une extensométrie globale, seule l'amplitude de déplacement x_G est mesurée, somme de l'amplitude de déplacement de l'échantillon x_E et de l'amplitude de déplacement de la cellule de force x_C,

$$\mathrm{x}_G = \mathrm{x}_E + \mathrm{x}_C \ . \tag{2.5}$$

F, la force appliquée à l'échantillon, vérifie $F = K_G \times \mathrm{x}_G$ avec K_G la raideur globale définie par

$$K_G = \frac{1}{\dfrac{1}{K_C} + \dfrac{1}{K_E}} \ , \tag{2.6}$$

où K_E est la raideur de l'échantillon, et K_C la raideur de la cellule de force.

Ainsi,

- si $K_C \gg K_E$ alors $K_G \simeq K_E$ et on mesure bien la raideur de l'échantillon ;
- si $K_C \ll K_E$ alors $K_G \simeq K_C$ et on mesure la raideur de la cellule de force ;
- si $K_C \simeq K_E$ il est impossible de conclure.

La **raideur de l'échantillon** est définie par

$$K_E = \frac{ES_0}{L_0} \ , \tag{2.7}$$

avec E le module d'élasticité de l'échantillon, S_0 la section de l'éprouvette, et L_0 la longueur entre les mors. Il est donc nécessaire de minimiser la section de l'éprouvette,

dans la limite des capacités d'usinage, et de maximiser la longueur de l'éprouvette, limitée par la taille du viscoanalyseur, pour diminuer au plus la raideur de l'éprouvette.
Le module de stockage du tBA/PEGDMA dans l'état vitreux, d'après les essais de Ortega et al. [Ortega 08] (figure 1.14), est de l'ordre de 2000 MPa. Après la transition vitreuse, dans l'état caoutchoutique, il est de l'ordre de 1 MPa. Avec une section de 11.6 mm^2, et une longueur entre les mors de 90 mm, la raideur de l'éprouvette à l'état vitreux est donc :

- $K_E^v \simeq 250$ N/mm à l'état vitreux,
- $K_E^c \simeq 0.12$ N/mm à l'état caoutchoutique.

Cellule de force. Les cellules de force à disposition sont une cellule de 22 N et une cellule de 450 N. La raideur et la résolution de chacune des cellules sont données dans la table 2.1.

Table 2.1 – Cellules de force de l'appareil *Bose Electroforce 3200*, résolution et raideur.

Cellule	Raideur K_c [N/mm]	Résolution [N]
22 N	140	0.01
450 N	3500	0.1

Concernant la raideur, la cellule de force de 22 N convient donc très bien à un essai dans l'état caoutchoutique car $K_c \gg K_E^c$, mais n'est pas adaptée à un essai dans l'état vitreux car $K_c \approx K_E^v$. La raideur de la cellule de force de 450 N convient, elle, pour des essais dans les deux états, caoutchoutique et vitreux.

Concernant la résolution des cellules, il convient généralement d'appliquer une déformation maximale de 0.05% pour s'assurer d'effectuer les essais dans le domaine linéaire du matériau. Cette valeur est retenue pour l'état vitreux du tBA/PEGDMA. Pour l'état caoutchoutique, un essai de charge-décharge successive après la transition vitreuse, à 70°C, 80°C et 90°C, a permis de vérifier le comportement linéaire du matériau jusqu'à 1.3% de déformation (figure 2.4).

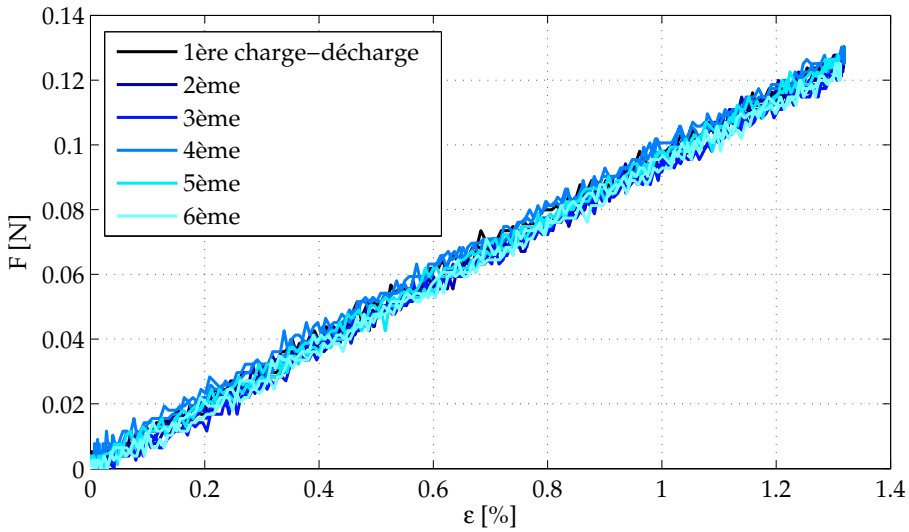


Figure 2.4 – Force-déformation pour un essai charge-décharge à 90°C à 5.10^{-3} N/s, répété 6 fois.

La table 2.2 résume les paramètres liés à chaque état du matériau avec la force maximale définie par

$$F_{max} = E\varepsilon_{max}S_0. \tag{2.8}$$

Table 2.2 – État vitreux et caoutchoutique, raideur, déformation ε_{max} et force F_{max} maximales admissibles pour un essai dans le domaine linéaire.

État	Raideur [N/mm]	ε_{max} [%]	F_{max} [N]
Vitreux	250	0.05	10
Caoutchoutique	0.12	1.3	0.12

La cellule de force de 450 N n'est donc pas adaptée pour l'état caoutchoutique, elle n'a pas une résolution assez importante mais la cellule de 22 N, elle, convient.

On doit ainsi utiliser la cellule de force de 450 N pour l'état vitreux et la cellule de force de 22 N pour l'état caoutchoutique. Les essais en température sur le *Bose Electroforce 3200* auront donc l'inconvénient de ne pas pouvoir traverser la transition vitreuse, un changement de capteur devant être effectué entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Ce problème n'est habituellement pas rencontré sur cet appareil, le ratio entre les modules vitreux et caoutchoutique n'étant pas si important sur les matériaux usuels.

Asservissement et capteur. L'asservissement pour les essais sur le tBA/PEGDMA est effectué en force pour éviter tout problème de flambement de l'échantillon lors de la montée en température. L'amplitude crête à crête imposée pour les essais avant la transition vitreuse est de 6 N autour d'une valeur moyenne de 4 N. Pour

les essais dans l'état caoutchoutique, l'amplitude crête à crête est de 0.1 N autour d'une valeur moyenne de 0.1 N. L'actionneur est électromagnétique. Le déplacement est mesuré par un capteur LVDT –*Linear Variable Differential Transformer*–. C'est un capteur électrique passif (inductif) de déplacements linéaires, avec une amplitude crête à crête maximale de 5 mm et une précision de 1 µm.

Fréquences de sollicitation. Les échantillons n'ont pas été testés jusqu'à la fréquence maximale de sollicitation de l'appareil *Bose Electroforce 3200* qui est annoncée à 200 Hz. En effet, afin d'éviter une dérive possible des résultats en raison de la résonance de la machine, mesurée autour de 70 Hz [Placet 10], la plage de fréquences a été limitée à [0.1–10] Hz, avec 3 points de mesure par décade.

Températures des essais. L'analyse dynamique mécanique est effectuée dans une enceinte thermique régulée en température. La plage des températures testées est de -30°C à 90°C avec des incréments de température de 2 à 5°C selon l'essai. La température est mesurée par un thermocouple, inséré dans un échantillon témoin, placé au plus près de l'éprouvette. La montée en température se fait à 0.1°C/s, et des paliers de deux minutes sont respectés à chaque nouvelle température d'essai pour obtenir une température stabilisée et homogène dans l'éprouvette.
La question d'auto-échauffement de l'éprouvette durant une sollicitation fréquentielle a été écartée grâce à une observation par caméra thermique lors d'un essai dynamique entre 0.1 et 10 Hz (9 points de mesure) à température ambiante (28°C). La figure 2.5 montre que la température moyenne de l'éprouvette est stable tout au long de l'essai. La variation de température enregistrée par thermographie infrarouge n'est pas significative, le niveau de variation étant inférieur au niveau de bruit. L'hypothèse d'un test isotherme est donc vérifiée, il n'y a pas d'auto-échauffement significatif de l'échantillon sous une sollicitation mécanique. Nous reviendrons sur ces aspects dans la Section 3.1.5.

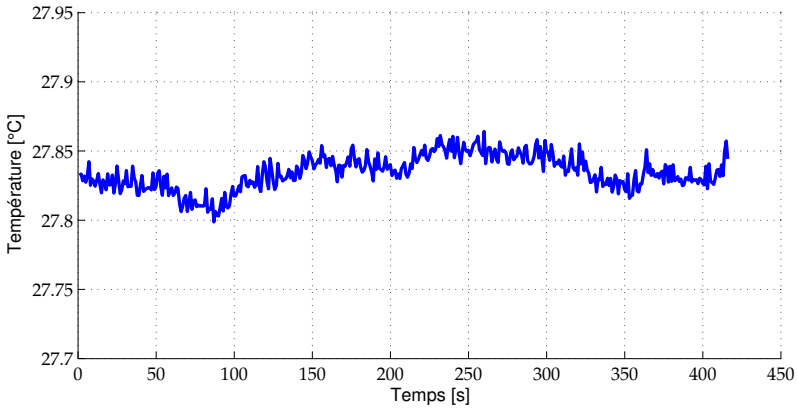


Figure 2.5 – Température moyenne de l'éprouvette au cours d'un essai dynamique à température ambiante.

2.1.2.2 Mesures sur Metravib DMA50

Les conditions d'essais ont été choisies par la société ACOEM-Metravib.
Les **éprouvettes** testées sur le *Metravib DMA50* mesurent $3 \times 6 \times 29$ mm^3.
Les échantillons sont testés entre 0 et 90°C tous les 5 ou 10°C. Une rampe à 0.03°C/s est appliquée. La **température** n'étant pas stabilisée entre chaque essai, cela peut entrainer une température non homogène dans l'échantillon et fausser l'estimation de la température de transition vitreuse.
Les **fréquences** testées varient entre 0.1 Hz et 180 Hz, avec 13 points de mesure (répartition logarithmique) selon la température testée.
L'**asservissement** est effectué en déplacement, le déplacement imposé étant de 10 µm. Le risque de ce type d'asservissement est de voir l'échantillon entrer en compression, ou même flamber, du fait de sa dilatation lors de la montée en température. N'ayant pas accès aux données temporelles, la nature de la sollicitation, traction pure ou traction/compression, n'a pas pu être vérifiée.
La **force** d'excitation est déduite directement des données d'alimentation électrique de l'actionneur électromagnétique. Le problème de la raideur de la cellule de force ne se pose donc pas car il n'y a pas de cellule de force. La raideur limite est alors celle de l'appareil, soit 10^{10} N/mm, pour une raideur d'échantillon à l'état vitreux de 10^9 N/mm. Le savoir-faire d'ACOEM-Metravib permet de pouvoir déduire des données électriques une mesure de la force d'excitation, en prenant en compte les paramètres physiques de l'actionneur (résistante, inductance, capacité) et les paramètres de l'essai (fréquence d'excitation, échauffement de l'actionneur), avec une résolution importante sur une grande plage de raideur d'échantillon.
Dans ces conditions d'essais, les propriétés mécaniques dynamiques ont pu être déterminées à l'état vitreux, à l'état caoutchoutique mais également pendant la transition vitreuse.

Les parties suivantes présentent les résultats de l'analyse dynamique mécanique pour les différents états du polymère.

2.1.3 DMA dans l'état vitreux

À l'état vitreux, les deux appareils mesurent des propriétés mécaniques dynamiques comparables pour le tBA/PEGDMA. Les données du *Metravib DMA50*, s'étalant sur une plage de température plus grande, sont présentées dans la Section 2.1.5 (figure 2.9).
Les mesures du *Bose Electroforce 3200*, avec la cellule de force de 450 N, sont présentées sur la figure 2.6. Comme indiqué dans la Section 1.1.1, les propriétés mécaniques du matériau évoluent avec la température. Le module de stockage diminue avec l'augmentation de la température quand le facteur de perte augmente. Un aspect non évoqué dans le premier chapitre, et visible sur la figure 2.6, est la dépendance des propriétés des polymères à la fréquence. En effet, le module de stockage augmente avec la fréquence, quand le facteur de perte, dans l'état vitreux, diminue.
Le module de stockage dans l'état vitreux est mesuré à 2200 MPa, une valeur com-

parable à celle estimée par Ortega et al. [Ortega 08]. Le facteur de perte dans l'état vitreux est cohérent également, avec une valeur relativement faible.

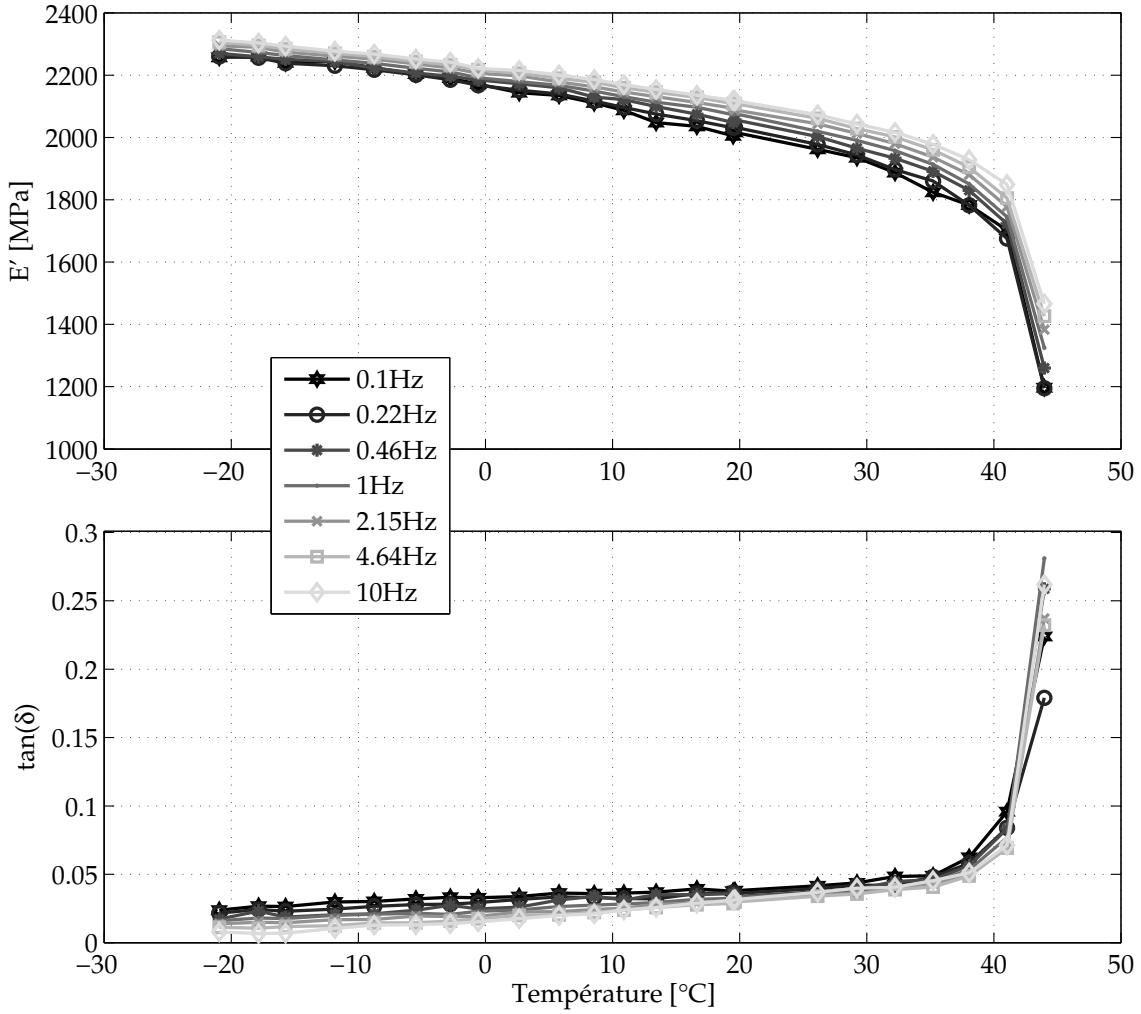


Figure 2.6 – Module de stockage et facteur de perte en fonction de la température à l'état vitreux, mesurés sur *Bose Electroforce 3200* pour plusieurs fréquences.

Le dernier point de mesure à l'état vitreux du *Bose Electroforce 3200* (non tracé dans la figure 2.6) est à 48°C et 0.1 Hz. Le facteur de perte augmente alors fortement, aux alentours de 2, et le module chute drastiquement à 40 MPa. L'essai s'arrête ensuite car la limite de l'amplitude de déplacement de 5 mm est dépassée. En effet, d'une part la force appliquée est trop grande pour le faible module du tBA/PEGDMA et d'autre part, le facteur de perte étant très grand, les déplacements s'accumulent au cours de la sollicitation dynamique (figure 2.7), l'arrêt d'urgence se déclenche donc. L'appareil *Bose Electroforce 3200* n'est pas capable de mesurer les propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA aux abords de la transition vitreuse.

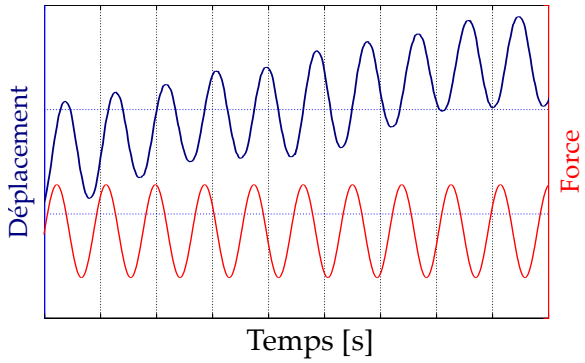


Figure 2.7 – Illustration du problème rencontré sur le *Bose Electroforce 3200* aux abords de la transition vitreuse.

2.1.4 DMA dans l'état caoutchoutique

Au delà de la transition vitreuse, dans l'état caoutchoutique, les deux appareils mesurent des propriétés mécaniques dynamiques comparables pour le tBA/PEGDMA (figure 2.9). Les données du Metravib DMA 50 sont présentées dans la Section 2.1.5. Les mesures du *Bose Electroforce 3200*, avec la cellule de force de 22 N, sont présentées sur la figure 2.8.
L'évolution des propriétés du tBA/PEGDMA avec la température et la fréquence est nette, le module de stockage et le facteur de perte diminuent avec la température, tandis qu'ils augmentent avec la fréquence.
Le module de stockage dans l'état caoutchoutique, et pour les basses fréquences, est mesuré à 1 MPa, une valeur comparable à celle estimée par Ortega et al. [Ortega 08].
Le facteur de perte à l'état coutchoutique présente des valeurs intéressantes, il augmente à près de 1.5 (à 10 Hz et 72°C).
Des mesures à la seule fréquence de 1 Hz sont également obtenues à 60°C et 65°C (non présentées sur la figure 2.8), le facteur de perte atteint une valeur de 2, et le même problème de dérive du déplacement est alors observé déclenchant l'arrêt d'urgence.

L'appareil *Bose Electroforce 3200* ne permet donc pas d'effectuer des mesures viables entre 40 et 70°C sur le tBA/PEGDMA, c'est pourtant dans cette zone de température que le facteur de perte sera le plus important et des mesures dans la transition vitreuse sont donc indispensables pour la suite du travail sur l'amortissement. La partie suivante présente les résultats de l'appareil *Metravib DMA50* qui permet d'obtenir ces informations.

2.1.5 DMA dans tous les états

Le *Metravib DMA50* permet d'obtenir des données continues entre 0°C et 90°C, incluant donc les états vitreux et caoutchoutique ainsi que la transition vitreuse entre les deux états. Le module de stockage et le facteur de perte sont tracés en fonction de la température pour plusieurs fréquences sur la figure 2.9.

Cette figure met en évidence l'évolution importante des propriétés du tBA/-

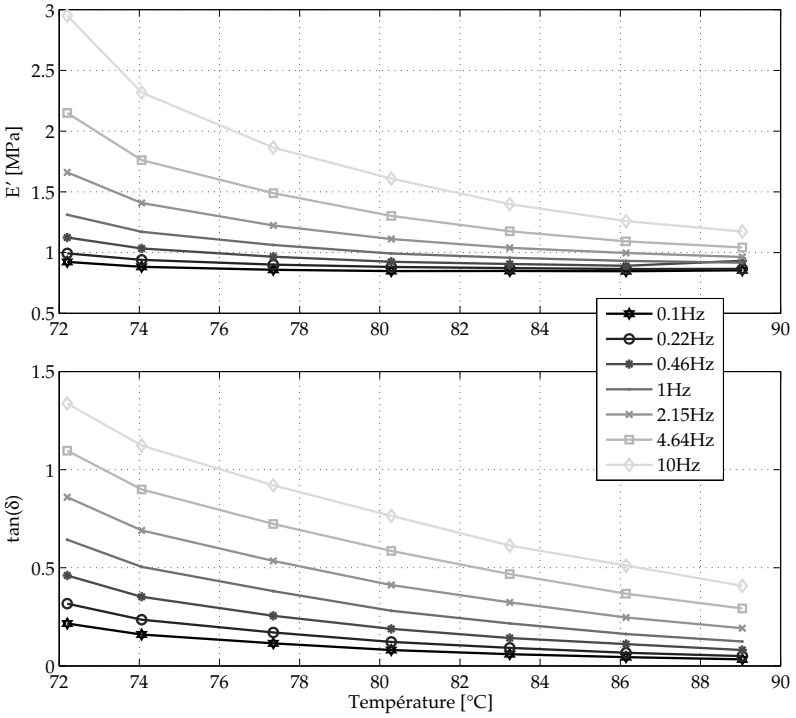


Figure 2.8 – Module de stockage et facteur de perte en fonction de la température à l'état caoutchoutique mesurés sur *Bose Electroforce 3200* pour plusieurs fréquences.

PEGDMA avec la température. Concernant le module de stockage, le plateau vitreux à 2200 MPa est net, le plateau caoutchoutique se distingue à 1 MPa. La transition vitreuse entre les deux états s'étale sur une vingtaine de degrés selon la fréquence. La température de transition vitreuse T_g, que l'on associe à la température du pic de tan(δ), varie entre 50℃ et 65℃ selon la fréquence de sollicitation.
Pour être tout à fait rigoureux, ce n'est pas la température de transition vitreuse T_g qui dépend de la fréquence mais la température de relaxation principale T_α. T_g représente le passage d'un état thermodynamique à un autre. Elle est estimée en mesurant l'évolution des paramètres physiques du matériau, tels que l'enthalpie ou le coefficient de dilatation, en fonction de la température, en diminuant la température de l'état caoutchoutique à l'état vitreux. Elle va dépendre de la vitesse à laquelle le domaine de transition est traversé. Mais cette température varie peu, d'une dizaine de degrés maximum. Elle est souvent confondue avec T_α qui, elle, représente le passage d'un état à l'autre sous une sollicitation mécanique, et varie habituellement de 3 ℃ à chaque fois que la fréquence est multipliée par 10 [Combette 05]. Cependant dans les conditions usuelles, soit pour une vitesse de refroidissement de 10 ℃/min pour T_g et une fréquence de 0.1 Hz pour T_α, ces deux températures sont très proches d'où l'abus de langage courant. On parlera d'ailleurs par la suite de T_g car la température de relaxation principale est très bien connue en mécanique des matériaux, mais beaucoup moins utilisée en mécanique vibratoire.
À la température de transition vitreuse, le facteur de perte est maximal et atteint

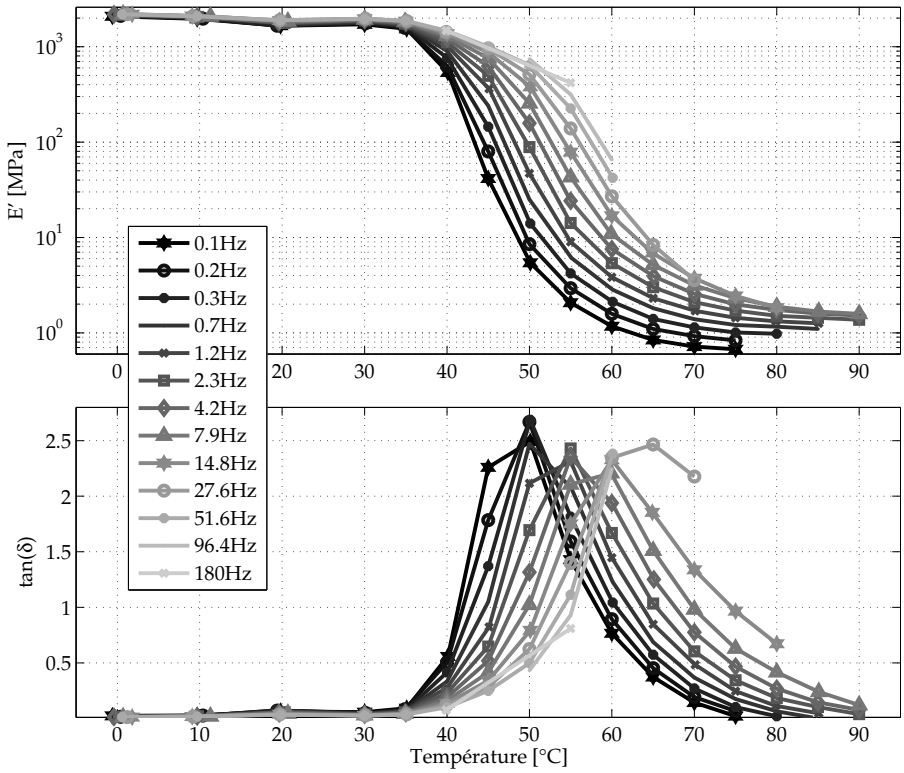


Figure 2.9 – Module de stockage et facteur de perte du tBA/PEGDMA en fonction de la température à plusieurs fréquences, mesurés sur le *Metravib DMA50*.

ici, selon la fréquence, une valeur de plus de 2.5, soit un angle de déphasage δ de près de 70°.

L'appareil *Metravib DMA50* fournit ainsi toutes les données nécessaires pour la suite des travaux de thèse. Les mesures effectuées sur le *Bose Electroforce 3200* permettent tout de même de confirmer les grandeurs évaluées par le *Metravib DMA50* sur les plateaux vitreux et caoutchoutiques (à 1 Hz sur la figure 2.10) ce qui permet de valider la capacité d'ACOEM-Metravib à s'affranchir d'une cellule de force pour obtenir des données fiables. Un décalage en température est tout de même observé, qui souligne l'attention à apporter aux conditions d'essais. En effet, ici, le contrôle de la température qui diffère entre les deux appareils explique probablement cet écart. Par la suite seules les données *Metravib DMA50* seront étudiées.

La partie suivante établit le lien entre la dépendance en fréquence et la dépendance en température des propriétés mécaniques, ce qui permet de prédire le comportement sur une plus large bande de fréquence et de température que celle testée.

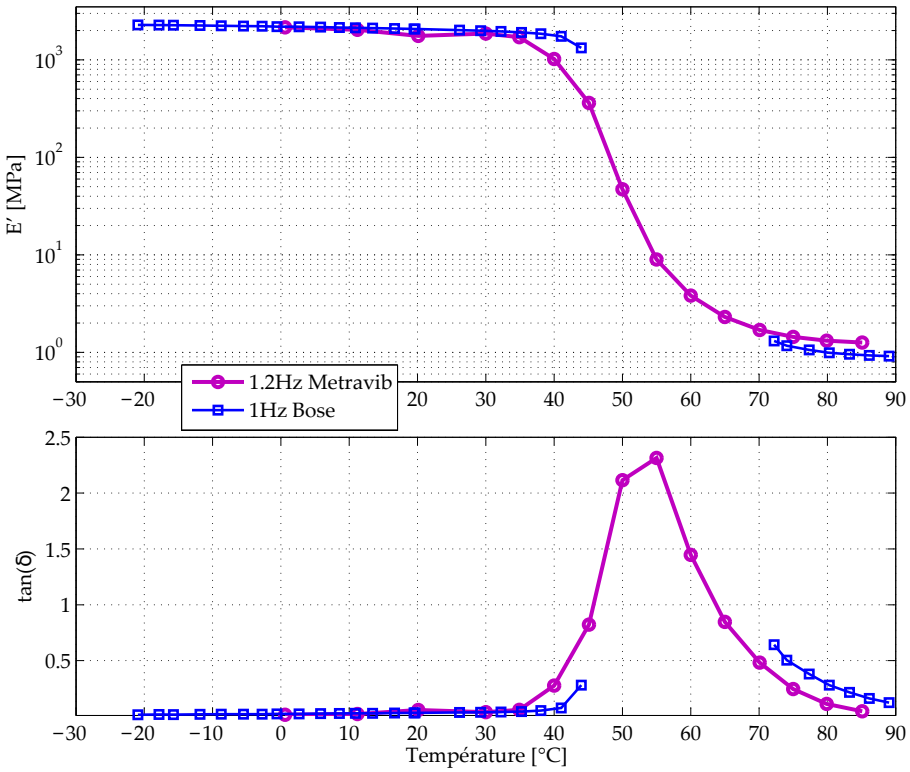


Figure 2.10 – Module de stockage et facteur de perte du tBA/PEGDMA en fonction de la température à 1 Hz, pour les essais sur les appareils *Bose Electroforce 3200* et *Metravib DMA50*.

2.2 Construction des courbes maîtresses par Équivalence Temps-Température

2.2.1 Principe d'Équivalence Temps-Température

2.2.1.1 Présentation

Le premier a avoir suggéré une équivalence entre l'influence de la vitesse de sollicitation et celle de la température sur les propriétés mécaniques des matériaux viscoélastiques est Leaderman [Leaderman 41]. En effet, il a constaté que le comportement d'un matériau viscoélastique à basse température pour des temps de sollicitation longs est équivalent à celui de ce même matériau à haute température pour des temps courts. Il est donc possible de superposer les propriétés viscoélastiques d'un polymère obtenues dans une même fenêtre de pulsation mais à des températures différentes.
Pour mettre en évidence ce **principe d'équivalence temps-température** des matériaux viscoélastiques, une courbe maîtresse peut-être tracée [Williams 55, Emri 05]. Une **courbe maîtresse** consiste à translater horizontalement les courbes isothermes les unes sur les autres (figure 2.11). Le facteur de translation appliqué est dépendant

de la température et doit être identique pour le module de stockage et le facteur de perte [Dealy 09], il est noté a_T.

La figure 2.11a présente l'évolution du module de stockage d'un matériau en fonction de la fréquence pour plusieurs températures. Pour tracer une courbe maîtresse comme celle présentée en figure 2.11b, une température de référence est choisie arbitrairement, ici 40°C, et les autres isothermes sont translatées horizontalement sur la courbe de référence figée. La courbe à 35°C est translatée à droite en multipliant la fréquence f par le facteur $a(35) > 1$, tandis que la courbe à 45°C est translatée à gauche en multipliant l'abscisse fréquentiel par le facteur $a(45) < 1$. Et ainsi de suite pour les courbes à 30°C et à 50°C jusqu'à obtenir une courbe unique sur la figure 2.11b. Cette figure représente le module de stockage en fonction de la fréquence réduite f_r définie par

$$f_r = f.a_T \ , \tag{2.9}$$

avec a_T le facteur de translation, égal à 1 pour la température de référence $T_0 =$ 40°C. Cette courbe maîtresse permet donc d'extrapoler les données mesurées. Ici par exemple, la courbe maîtresse nous donne accès au module de stockage du matériau entre 0.01 et 1000 Hz à la température de référence de $T_0 = 40$°C, alors qu'initialement les fréquences testées étaient comprises entre 0.1 et 10 Hz. Les informations des autres températures sont bien sûr également disponibles en divisant la fréquence réduite par le facteur de translation concerné. Par exemple, à 30°C, le module de stockage sera estimé entre 10^{-4} et 10 Hz. La construction de ce type de courbes est donc très intéressante. Elles permettent de connaître les propriétés d'un matériau sur une large bande de fréquence en le testant uniquement sur une plage limitée de températures et donc de gagner beaucoup en terme de temps d'essais.

Dans la partie suivante, nous vérifions si ce principe est applicable au tBA/-PEGDMA.

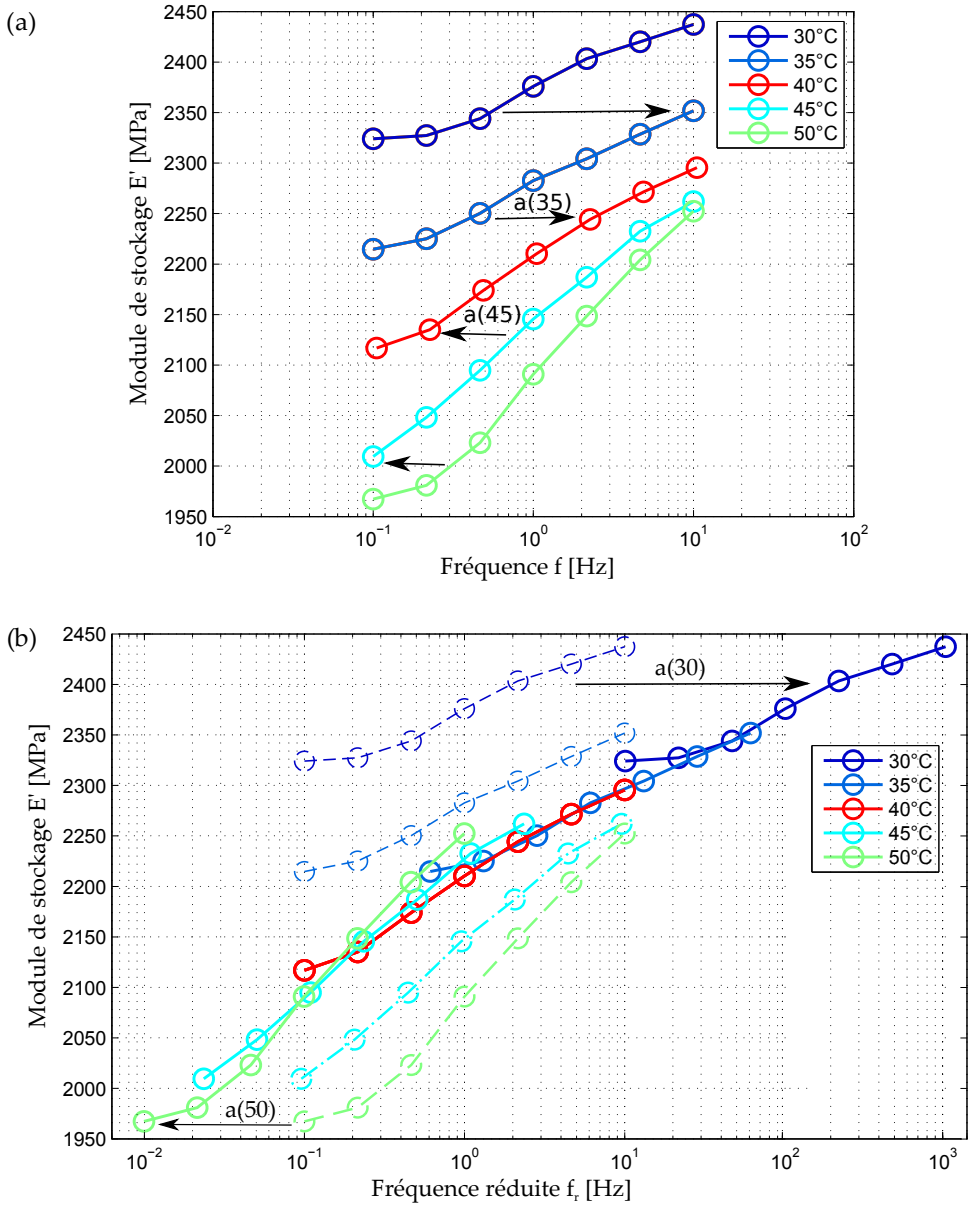


Figure 2.11 – Principe de l'équivalence temps-température, construction d'un courbe maîtresse.

2.2.1.2 Applicabilité du Principe d'Équivalence Temps-Température

Le principe d'équivalence temps-température est applicable seulement aux matériaux viscoélastiques **thermo-rhéologiquement simples**. Deux indicateurs sont couramment utilisés pour vérifier la simplicité thermo-rhéologique d'un matériau :

- le diagramme **Cole-Cole** [Han 93] : le module de perte E'' est tracé en fonction du module de stockage E',
- le diagramme **Wicket** [Van Gurp 98] : la phase δ est tracée en fonction de la norme du module complexe $|E^*|$.

Les données mesurées sur l'appareil *Metravib DMA50* pour le tBA/PEGDMA sont utilisées pour tracer le diagramme Cole-Cole et le diagramme Wicket, présentés sur les figures 2.12 et 2.13.

Sur ces deux graphiques, les différents isothermes de 0 à 50°C ne forment qu'une seule courbe. Le tBA/PEGDMA est donc thermo-rhéologiquement simple sur cette plage de fréquences et de températures et peut prétendre à l'applicabilité du principe d'équivalence temps-température. Les premières mesures entre 50°C et 80°C semblent s'écarter de la tendance générale, ainsi que les derniers points entre 60 et 80°C sur le diagramme Wicket. Ces isothermes ne sont donc peut-être pas viables pour la construction des courbes maîtresses. Cependant il apparaît tout de même difficile de faire un choix justifié des points à écarter. Par ailleurs le retrait de ces mesures pourraient entraîner un manque de recouvrement des courbes et limiter les translations possibles pour la construction des courbes maîtresses comme nous le verrons dans la Section 2.2.2. Dans la suite des travaux toutes les données mesurées ont donc été conservées.

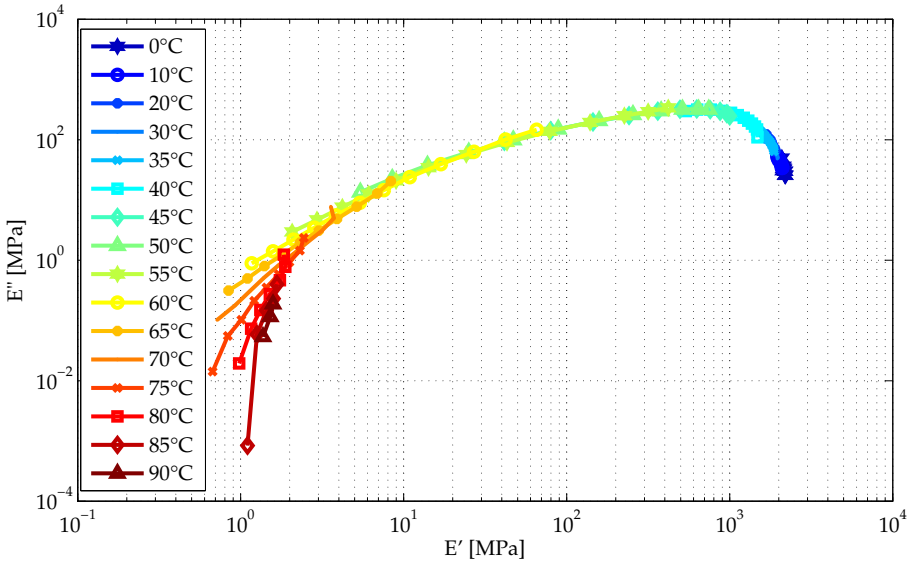


Figure 2.12 – Diagramme Cole-Cole du tBA/PEGDMA à partir des données de l'appareil *Metravib DMA50*.

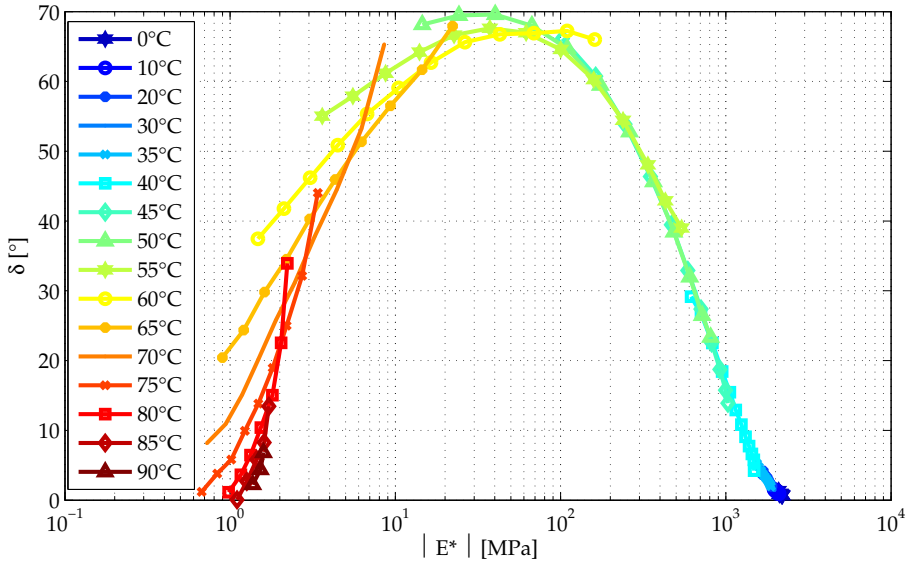


Figure 2.13 – Diagramme de Wicket du tBA/PEGDMA à partir des données de l'appareil *Metravib DMA50*.

2.2.2 Construction des courbes maîtresses

Les module de stockage, module de perte et facteur de perte du tBA/PEGDMA, mesurés sur l'appareil *Metravib DMA50*, sont tracés en fonction de la fréquence pour plusieurs températures (figure 2.14). Ce sont ces courbes isothermes qui vont être translatées les unes sur les autres. Néanmoins, comme mis en évidence sur la figure 2.15, à basse température, l'échantillonnage en température, trop grossier, ne permet pas, par exemple, de translater la courbe à 35°C sur la courbe à 40°C. Il n'y a en effet pas de recouvrement des modules ou du facteur de perte entre ces deux courbes.
Les courbes maîtresses sont donc construites à partir des données entre 40°C et 90°C. La température de référence est choisie arbitrairement à $T_0 = 40$°C.

Différentes stratégies sont disponibles pour effectuer le décalage des isothermes et déterminer les facteurs de translation. Les techniques manuelles sont couramment utilisées [Ferry 80] pour déterminer ces coefficients mais manquent d'objectivité. Les méthodes automatiques qui optimisent les facteurs pour obtenir une courbe unique sont plus adaptées [Sihn 99, Gergesova 11] mais ne donnent pas de sens physique aux coefficients de glissement. Les courbes maîtresses sont donc parfois déterminées en utilisant un algorithme d'optimisation contraint où la signification physique des facteurs de translation est assuré par un modèle viscoélastique déterminé a priori et sur lequel s'appuie la translation [Madigosky 06, Guedes 11]. Cette stratégie est séduisante, mais une connaissance a priori du comportement du matériau est nécessaire puisque l'utilisation d'un modèle inadapté au comportement du polymère peut entraîner des écarts significatifs entre le modèle et l'expérience [Corn 12]. Les récents travaux de L. Rouleau et al. [Rouleau 13a] mettent en place une stratégie pour la dé-

termination des coefficients de translation basée sur les relations de Kramers-Kronig. Ces relations s'assurent du respect du principe de causalité du module complexe E^*. Des facteurs de translation verticale peuvent alors intervenir si le matériau s'avère non thermo-rhéologiquement simple [Menard 08]. Les relations de Kramers-Kronig permettent ainsi d'obtenir une courbe maîtresse qui respecte les principes de la thermodynamique.

Dans les travaux présentés ici, une méthode de recalage automatique simple est adoptée pour obtenir les courbes maîtresses du tBA/PEGDMA. La fonction *lsqnonlin* de la boîte à outils d'optimisation de Matlab© est utilisée afin de minimiser la distance entre les courbes translatées. Cette minimisation se fait sur le module de stockage comme sur le facteur de perte, par une méthode des moindres carrés pour lisser au mieux les courbes finales.

Les courbes maîtresses obtenues sont présentées sur la figure 2.16. La méthode appliquée pour le calcul des facteurs de translation conduit à une superposition plutôt bonne des isothermes pour le module de stockage et le facteur de perte. Certains points s'écartent tout de même de la tendance générale, ceux-là même repérés sur les diagrammes Cole-Cole et Wicket.

Ces courbes maîtresses valident le principe d'équivalence temps-température pour le tBA/PEGDMA. Il est alors envisageable d'extrapoler ces courbes maîtresses à d'autres températures en faisant appel aux lois WLF et Arrhénius présentées ci-après.

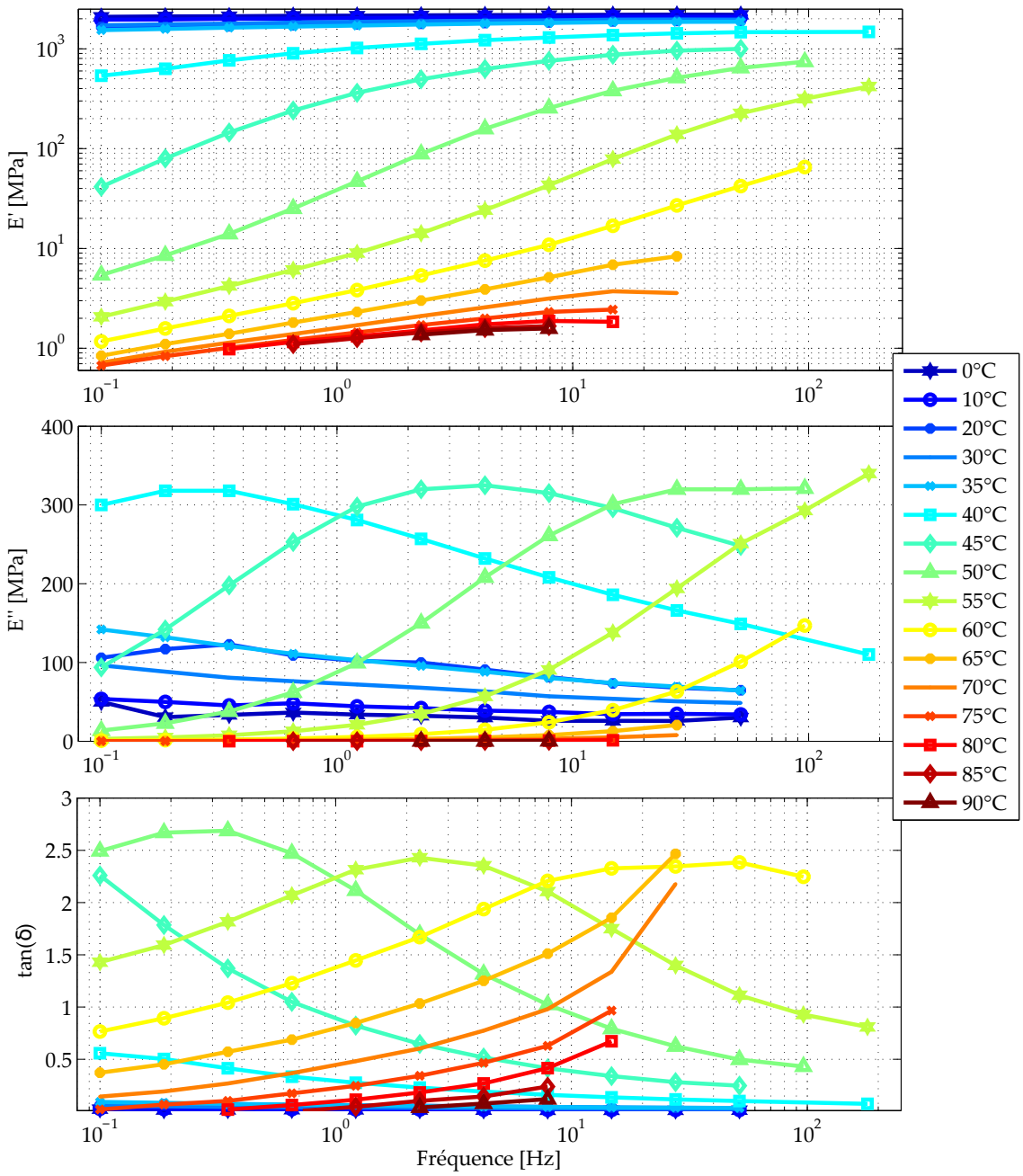


Figure 2.14 – Module de stockage, module de perte et facteur de perte du tBA/PEGDMA en fonction de la fréquence à plusieurs températures, mesurés sur le *Metravib DMA50*.

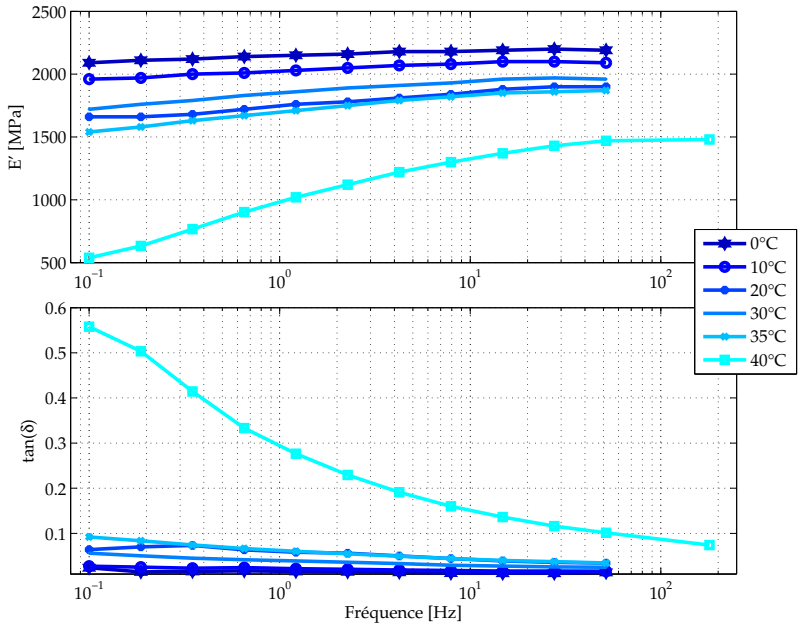


Figure 2.15 – Module de stockage et facteur de perte en fonction de la fréquence, dans l'état vitreux, mesurés par *Metravib DMA50*. Mise en évidence d'un manque de recouvrement pour la construction d'une courbe maîtresse.

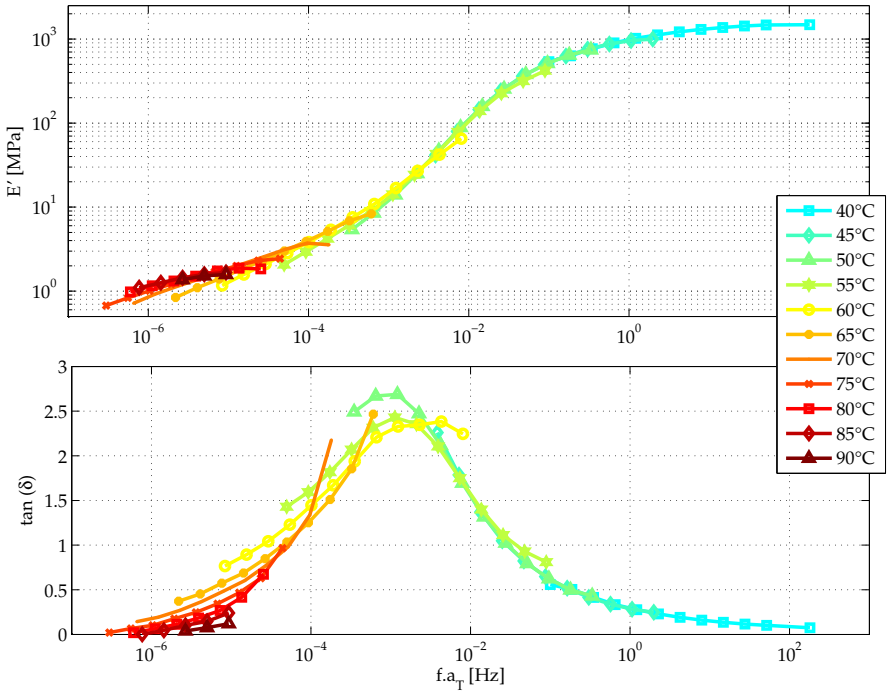


Figure 2.16 – Courbes maîtresses du module de stockage E' et du facteur de perte tan(δ), à la température de référence $T_0 = 40$°C, en fonction de la fréquence réduite $f.a_T$ (d'après les données *Metravib DMA50*).

2.2.3 Lois WLF et Arrhénius

La courbe maîtresse (figure 2.16) a été obtenue par une translation des isothermes d'un facteur a_T défini par une procédure d'optimisation sous Matlab©. Dans cette partie nous cherchons à déterminer si ces facteurs de translation suivent une loi et si oui laquelle, afin d'interpoler/extrapoler les données actuelles à d'autres températures et de ce fait à d'autres fréquences.

2.2.3.1 Loi d'Arrhénius

Le facteur de translation a_T pourrait être représenté par la loi d'Arrhénius [Seitz 68], définie par

$$\log(a_T) = \frac{E_a}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}), \tag{2.10}$$

où E_a est l'énergie d'activation apparente, $R = 8.314$ J.mol^{-1}.K^{-1} est la constante universelle des gaz parfaits, T est la température de l'essai et T_0 la température de référence en Kelvin.
La figure 2.17 trace les valeurs de $\log(a_T)$, déterminées précédemment lors de la construction de la courbe maîtresse, en fonction de $1/T$. Si la loi d'Arrhénius était vérifiée alors ces points devraient former une droite. Le polynôme de degré 1, lissé sur ces points, ne semblent pas représenter correctement l'évolution des $\log(a_T)$, la loi d'Arrhénius n'identifie donc pas correctement l'équivalence temps-température du tBA/PEGDMA.

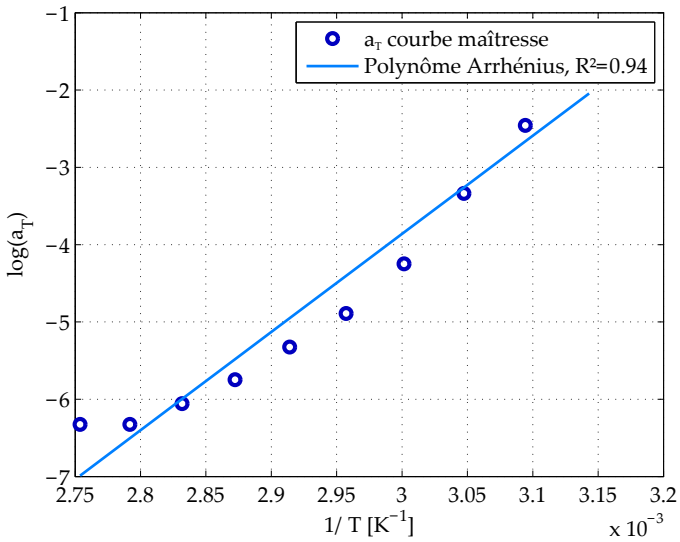


Figure 2.17 – Facteurs de translation (∘) déterminés par construction de la courbe maîtresse et approximation par un polynôme pour identifier la loi d'Arrhénius.

2.2.3.2 Loi WLF

Une deuxième loi couramment utilisée est la loi de Williams-Landel-Ferry (WLF) [Williams 55], la dépendance de a_T à la température est alors décrite par

$$\log(a_T) = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)} \ , \tag{2.11}$$

qui peut également s'écrire

$$\frac{T - T_0}{\log(a_T)} = -\frac{1}{C_1^0}(T - T_0) - \frac{C_2^0}{C_1^0} \ , \tag{2.12}$$

avec C_1^0 et C_2^0 les constantes de la loi pour une température de référence T_0.
La figure 2.18 montre $(T - T_0)/\log(a_T)$ en fonction de $(T - T_0)$. Si le comportement mécanique du tBA/PEGDMA suivait la loi WLF alors les données expérimentales devraient être alignées. Un polynôme de degré 1, lissé sur les points expérimentaux, montre la validité de la loi WLF, le coefficient de corrélation étant de 0.99.
Les constantes de la loi peuvent donc être identifiées : C_1^0 =10.87 et C_2^0 =32.57 K, à la température de référence $T_0 = 40$°C.

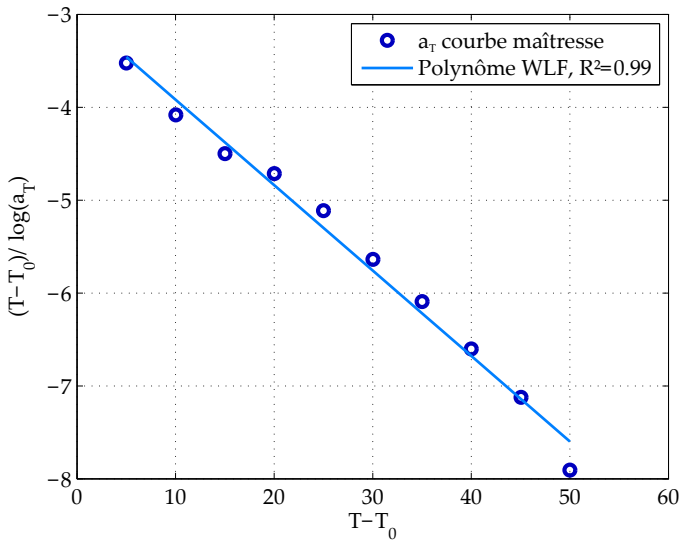


Figure 2.18 – Facteurs de translation (○) déterminés par construction de la courbe maîtresse et approximation par un polynôme pour identifier la loi WLF.

Cette loi permet donc d'extrapoler les données de la courbe maîtresse à d'autres températures. Par exemple, les facteurs de translation n'ont pu être déterminés qu'à partir de 40°C faute de recouvrement des courbes avant cette température (figure 2.15). Ces données peuvent maintenant être intégrées, seules les courbes à 30 et 35 °C sont prises en considération car la courbe à 20°C avec un module inférieur à celui de 30°C ne semble pas fiable (figure 2.15). La figure 2.19 montre les courbes maîtresses finales obtenues en prenant comme facteurs de translation ceux déterminés par la loi WLF.

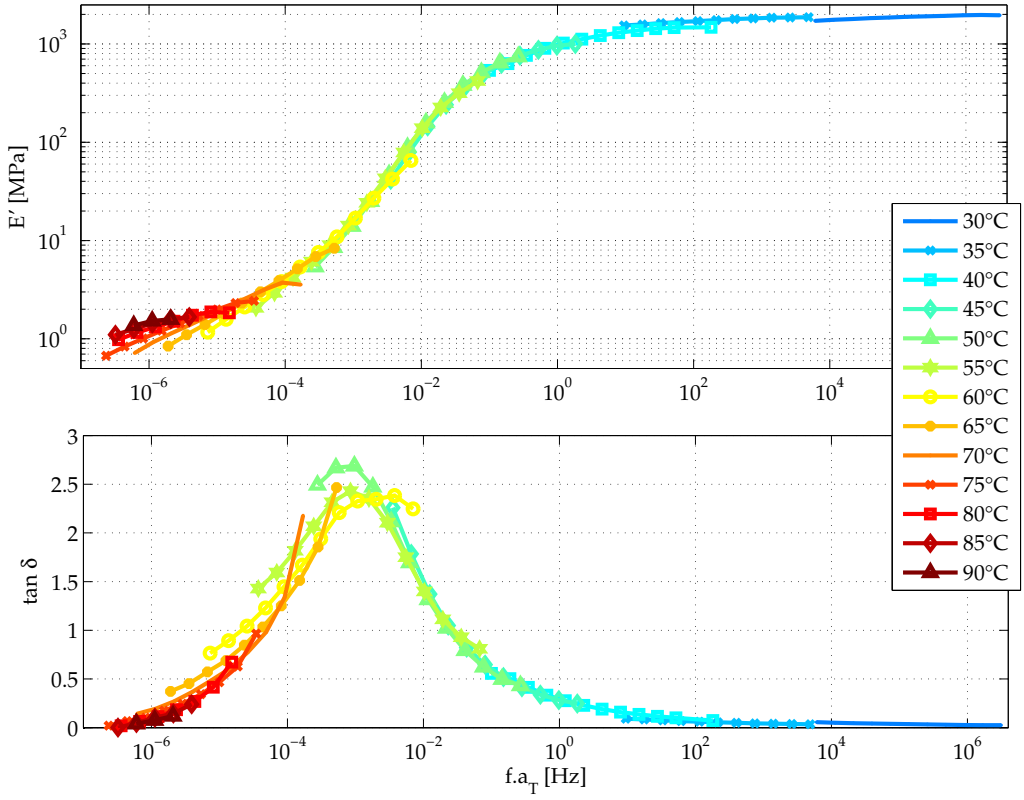


Figure 2.19 – Courbes maîtresses étendues du module de stockage E' et du facteur de perte tan(δ) à la température de référence $T_0 = 40$°C en fonction de la fréquence réduite $f.a_T$, avec a_T déterminé par la loi WLF.

2.2.4 Discussion

Ces courbes maîtresses sont utilisées par la suite pour déterminer un modèle rhéologique, qui permettra l'implémentation des propriétés du tBA/PEGDMA dans un logiciel de simulation par éléments finis. Elles ont donc une importance non négligeable pour la suite des travaux. Pourtant, il est difficile d'évaluer la qualité des courbes maîtresses, elles sont uniquement jugées sur leur "apparence", des critères précis n'étant pas disponibles pour contrôler l'exactitude de celles-ci. Il serait intéressant ultérieurement de mettre en place la stratégie de détermination des coefficients de translation, basée sur les relations de Kramers-Kronig [Rouleau 13a], afin de s'assurer du respect du principe de causalité du module complexe E^*. Cependant ces relations n'assureront pas pour autant l'unicité des courbes maîtresses. Une solution pour contrôler ces courbes est de les comparer avec des résultats large bande obtenus par d'autres méthodes de mesure ne nécessitant pas l'application du principe d'équivalence temps-température.
Finalement, pour la suite, il convient de ne pas oublier que les courbes maîtresses sont dépendantes de la précision et de la répétabilité des mesures, ainsi que de la méthode d'identification choisie. Il en sera de même pour le modèle rhéologique déterminé ci-après et pour les simulations numériques qui en découleront. À l'avenir, il

serait intéressant d'identifier la sensibilité réelle des résultats à un décalage fréquentiel des courbes maîtresses qui devrait être somme toute mineur.

2.3 Modélisation du comportement viscoélastique

Cette partie s'attache à identifier le comportement du tBA/PEGDMA à l'aide d'un modèle rhéologique en vue de son implémentation dans un code de calcul éléments finis. Un modèle rhéologique, au contraire d'une table de valeurs basée sur les courbes maîtresses, permet de représenter simplement les variations du module complexe avec la fréquence à l'aide d'un jeu de paramètres restreint. Ces derniers sont identifiés à partir des courbes maîtresses expérimentales. Bien que ces aspects ne soient pas abordés dans cette thèse, l'utilisation d'un modèle viscoélastique facilitera par exemple à l'avenir un passage du domaine fréquentiel au domaine temporel.

2.3.1 Modèles rhéologiques

2.3.1.1 Élements rhéologiques

Le premier chapitre montre que le comportement d'un matériau viscoélastique combine les propriétés d'un solide purement élastique à celles d'un fluide purement visqueux. Trois éléments rhéologiques sont couramment utilisés pour représenter ce comportement (figure 2.20) :

- le **ressort** représente l'élasticité pure, sa raideur k correspond au coefficient de proportionnalité entre la force et le déplacement : $F = kx$,
- l'**amortisseur** représente la viscosité, le paramètre associé η correspond au coefficient de proportionnalité entre la contrainte et le taux de déformation : $\sigma = \eta\dot{\varepsilon}$,
- l'**élément parabolique** ou "spring-pot", plus évolué, regroupe les deux aspects :

$$\sigma = \tau^{\alpha} E \frac{d^{\alpha}\varepsilon}{dt} \tag{2.13}$$

  avec $\tau = \eta/E$ le temps de relaxation, et $0 \leq \alpha \leq 1$:
  - si $\alpha = 0$ alors l'élément parabolique est équivalent à un ressort,
  - si $\alpha = 1$, l'élément parabolique a un comportement purement visqueux.

2.3.1.2 Modèles rhéologiques simples

Plusieurs modèles rhéologiques reposent sur les deux éléments de base, le ressort et l'amortisseur [Jones 01], en les associant en série ou en parallèle.
Les trois modèles les plus courants sont :

- le modèle de **Kelvin-Voigt** (figure 2.21a), le module complexe correspondant étant

$$E^*(\omega) = E(1 + j\omega\tau) \ , \tag{2.14}$$

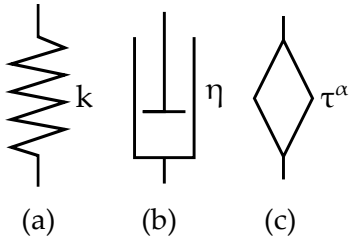


Figure 2.20 – Éléments rhéologiques élémentaires : (a) le ressort, (b) l'amortisseur, (c) l'élément parabolique.

– le modèle de **Maxwell** (figure 2.21b), où

$$E^*(\omega) = E\frac{j\omega\tau}{1 + j\omega\tau} \ , \tag{2.15}$$

– le modèle de **Zener** (figure 2.21c) avec

$$E^*(\omega) = \frac{E_0 + E_\infty j\omega\tau}{1 + j\omega\tau} \ . \tag{2.16}$$

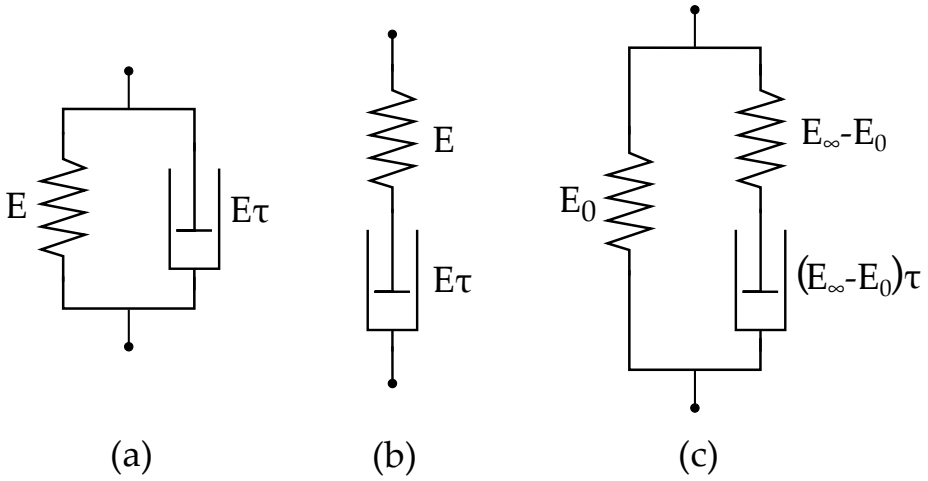


Figure 2.21 – (a) Modèle de Kelvin-Voigt. (b) Modèle de Maxwell.(c) Modèle de Zener.

L'avantage de ces trois modèles viscoélastiques est leur grande simplicité, malheureusement ils ne sont pas représentatifs d'un comportement expérimental complet. Le modèle de Kelvin-Voigt tout d'abord, ne permet pas de représenter le phénomène de relaxation. Le modèle de Maxwell, lui, n'est pas adapté pour la modélisation d'un essai de fluage. Enfin le modèle de Zener, plus représentatif pour ces sollicitations simples, ne permet pas généralement de faire face à un essai dynamique. Des modèles plus complexes peuvent représenter correctement ces phénomènes.

2.3.1.3 Modèles rhéologiques complexes

Des modèles rhéologiques plus complexes, mais toujours sur la base des éléments simples ressort et amortisseurs, existent. Le modèle de Maxwell généralisé [Jones 01]

par exemple consiste en n éléments de Maxwell montés en parallèle avec un ressort. Le modèle de Golla-Hugues-McTavish (GHM) [McTavish 93] est similaire au modèle de Maxwell généralisé mais à chaque branche de Maxwell est ajoutée une masse m_n afin de constituer une série de mini-oscillateurs. Le modèle "Anelastic Displacement Fields" (ADF) [Lesieutre 95] est composé d'un assemblage en série d'éléments de Voigt et d'un ressort isolé.
Lucie Rouleau dans ses travaux de thèse [Rouleau 13b], identifie le comportement d'un matériau viscoélatique, le Deltane 350, avec chacun de ces modèles et montre qu'un nombre de paramètres relativement importants est nécessaire pour obtenir une approximation satisfaisante des propriétés viscoélastiques du matériau. Ces modèles complexes rendent compte correctement du comportement viscoélastique en fréquence et en température du matériau mais au prix d'un nombre de paramètres très grand qui remet en cause la signification physique de ces modélisations.
Une autre approche consiste à utiliser le 3ème élément rhéologique : l'élément parabolique à dérivée fractionnaire. Dans la partie suivante le comportement viscoélastique du tBA/PEGDMA est approximé par un modèle fractionnaire de Zener.

2.3.2 Modèle fractionnaire de Zener

Le modèle fractionnaire de Zener [Rouleau 12] définit l'expression du module complexe dans le domaine fréquentiel par

$$E^*(\omega) = \frac{E_0 + E_\infty (i\omega\tau)^\alpha}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \ . \tag{2.17}$$

La représentation schématique associée est donnée sur la figure 2.22.

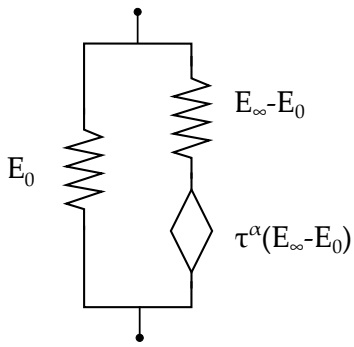


Figure 2.22 – Modèle fractionnaire de Zener.

Son comportement dans le domaine fréquentiel est défini entre deux valeurs asymptotiques, à savoir le module d'élasticité caoutchoutique E_0 et la limite du module d'élasticité à haute fréquence, le module vitreux E_∞ ; τ est le temps de relaxation et α est l'ordre de la dérivée fractionnaire.
Afin que le second principe de la thermodynamique soit vérifié il faut : $0 < \alpha < 1$, $\tau > 0$ et $E_\infty > E_0$.

L'estimation des quatre paramètres, E_0, E_∞, α et τ, est obtenue à partir des données expérimentales et Galucio et al. [Galucio 04] donnent leur formulation analytique :

$$\begin{cases} E_0 = \lim\limits_{\omega \to 0} E^*(\omega), \\ E_\infty = \lim\limits_{\omega \to \infty} E^*(\omega), \\ \alpha = \dfrac{2}{\pi} \arcsin \left[\eta_{\text{pic}}(E_\infty - E_0) \times \dfrac{2\sqrt{E_0 E_\infty} + (E_\infty + E_0)\sqrt{1 + \eta_{\text{pic}}^2}}{\eta_{\text{pic}}^2 (E_\infty + E_0)^2 + (E_\infty - E_0)^2} \right], \\ \tau = \dfrac{1}{\omega_{\text{pic}}} \left(\dfrac{E_0}{E_\infty} \right)^{\dfrac{1}{2\alpha}}, \end{cases} \tag{2.18}$$

où ω_{pic} est la pulsation réduite correspondant au maximum du pic du facteur de perte η_{pic}. Le modèle fractionnaire de Zener a donc l'avantage d'avoir seulement quatre paramètres, qui sont par ailleurs très facilement identifiables à partir des courbes maîtresses. Les paramètres de ce modèle sont déterminés pour le tBA/PEGDMA à partir des courbes maîtresses (figure 2.19), ils sont donnés dans la table 2.3.

Table 2.3 – Paramètres de Zener pour le tBA/PEGDMA.

E_0 (MPa)	E_∞ (MPa)	α	τ_0 (s)
1	2200	0.78	1.22

La figure 2.23 compare les courbes maîtresses expérimentales du module de stockage E', du module de perte E'' et du facteur de perte $\tan(\delta)$ au modèle fractionnaire de Zener défini par l'équation 2.17. Le comportement viscoélastique du tBA/PEGDMA, prédit par le modèle fractionnaire de Zener, pourrait sembler fiable en n'étudiant que le module de stockage et le facteur de perte. Mais le tracé du module de perte met en évidence la limite majeure du modèle fractionnaire de Zener qui se trouve dans l'incapacité de représenter un comportement asymétrique de la dissipation d'énergie autour de la transition vitreuse. C'est pourquoi un modèle fractionnaire plus général est utilisé dans la partie suivante.

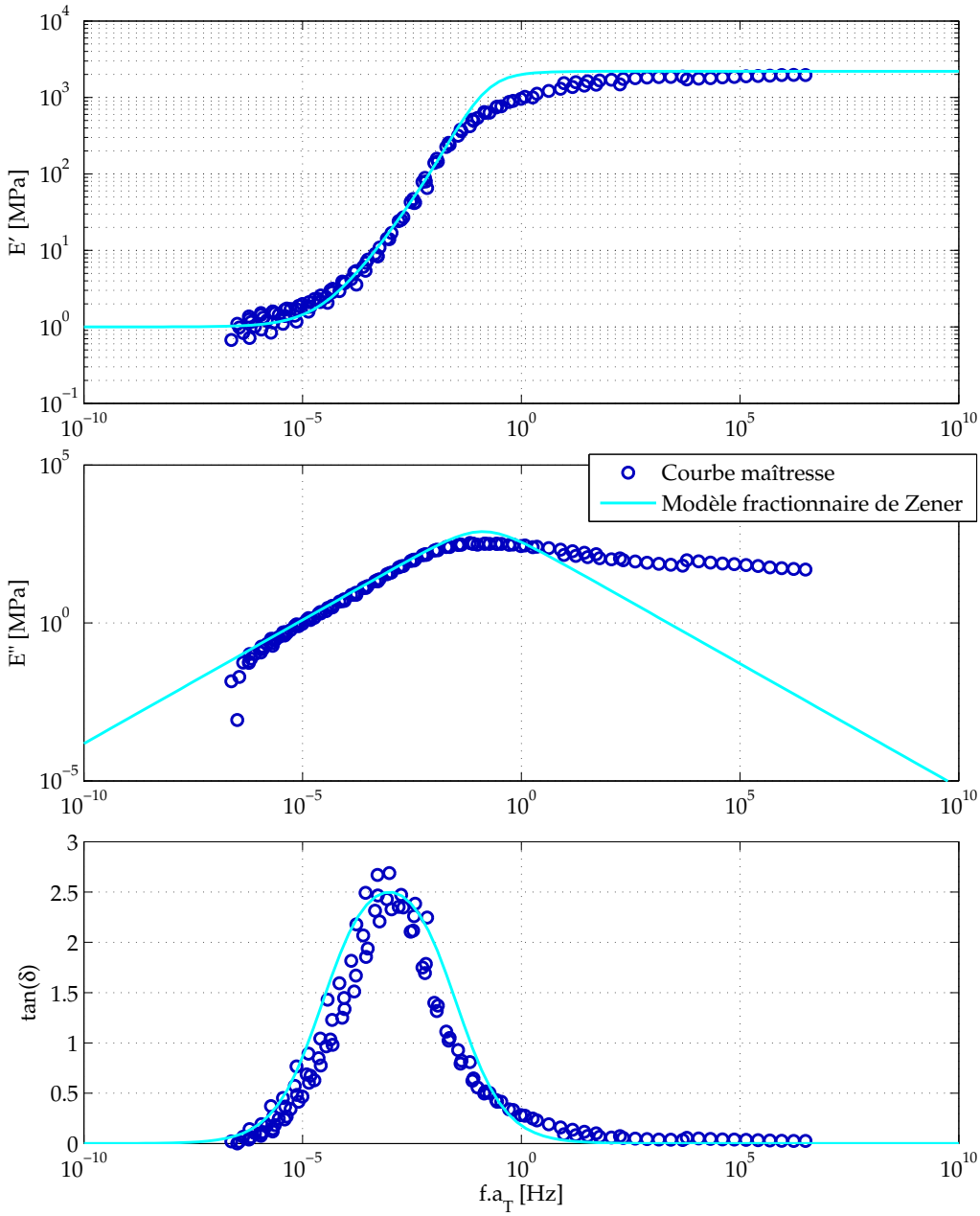


Figure 2.23 – Courbes maîtresses E', E'' et $\tan(\delta)$ à $T_0 = 40$°C en comparaison au modèle fractionnaire de Zener (paramètres de la table 2.3) : non prise en compte de l'asymétrie du module de perte.

2.3.3 Modèle 2S2P1D

Le modèle 2S2P1D est un modèle à dérivée fractionnaire. C'est l'association de deux ressorts, deux éléments paraboliques et d'un amortisseur, soit *"**2 S**pring, **2 P**arabolic creep element, **1 D**ashpot"* qui lui valent son nom. Il a été développé par Yusoff et al. [Yusoff 13] dans le domaine des matériaux de revêtements de chaussées et a récemment prouvé son intérêt pour les matériaux viscoélastiques [Gourdon 15]. Le modèle 2S2P1D introduit sept paramètres, la figure 2.24 montre sa représentation mécanique.

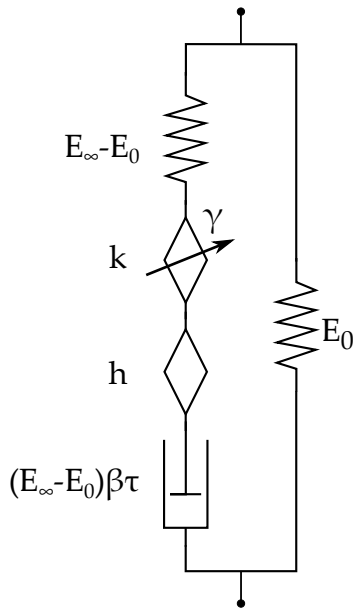


Figure 2.24 – Représentation mécanique du modèle 2S2P1D.

Le module complexe du modèle 2S2P1D est donné par

$$E^*(\omega) = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + \gamma(j\omega\tau)^{-k} + (j\omega\tau)^{-h} + (j\omega\beta\tau)^{-1}} \ , \tag{2.19}$$

où k et h sont des exposants tels que $0 < k < h < 1$,
γ et β sont des constantes,
E_0 est le module caoutchoutique quand $\omega \to 0$,
E_∞ est le module vitreux quand $\omega \to \infty$.
τ est le temps de relaxation, dont la valeur varie uniquement avec la température. Il est déterminé par le principe d'équivalence temps-température par

$$\tau(T) = a_T(T).\tau_0 \ , \tag{2.20}$$

où $a_T(T)$ est le facteur de translation à la température T et $\tau_0 = \tau(T_0)$ est déterminé à la température de référence T_0.

Pour déterminer les sept paramètres du modèle, une première étape consiste à fixer les valeurs des deux paramètres E_0 et E_∞ à $\pm 5\%$ autour des valeurs des asymptotes de la courbe maîtresse du module de stockage. Une procédure d'optimisation aux moindres carrés est ensuite utilisée pour déterminer les cinq autres paramètres. La fonction *lsqnonlin* de la boîte à outils d'optimisation de Matlab© permet de minimiser la distance entre la courbe maîtresse et le modèle 2S2P1D. Selon les valeurs initiales choisies pour les deux paramètres E_0 et E_∞ plusieurs possibilités de jeux de paramètres sont envisageables pour le modèle 2S2P1D, la table 2.4 présente trois alternatives ((a), (b) et (c)).

Table 2.4 – Jeux de paramètres possibles pour le modèle 2S2P1D.

2S2P1D	k	h	γ	β	τ_0 (s)	E_0 (MPa)	E_∞ (MPa)
(a)	0.16	0.79	1.68	3.8e+4	0.61	0.67	2210
(b)	0.17	0.79	1.43	3.1e+4	0.83	1.01	2190
(c)	0.17	0.79	1.52	3.5e+4	0.94	1.49	2380

Les modélisations de ces trois jeux de paramètres sont confrontées aux courbes maîtresses sur la figure 2.25. Au contraire du modèle fractionnaire de Zener, le modèle 2S2P1D représente correctement l'asymétrie du module de perte autour de la transition vitreuse. Il représente également très convenablement l'évolution des propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA avec la fréquence, autant pour le module de stockage que pour le facteur de perte. Les trois possibilités paraissent donc viables. Il paraît alors difficile de faire un choix motivé du modèle à conserver, il serait intéressant de revenir à la fois sur les points de mesure à écarter d'après les diagrammes de Cole-Cole et Wicket, ainsi que sur l'identification des courbes maîtresses dépendante de la précision des mesures expérimentales. Dans la suite du manuscrit, seuls les jeux de paramètres (a) et (b) sont utilisés, aux hasards des évolutions impromptues des travaux de thèse. *(Le chapitre 3 se base sur le modèle 2S2P1D (b), le chapitre 4 se base sur le modèle 2S2P1D (a).)*

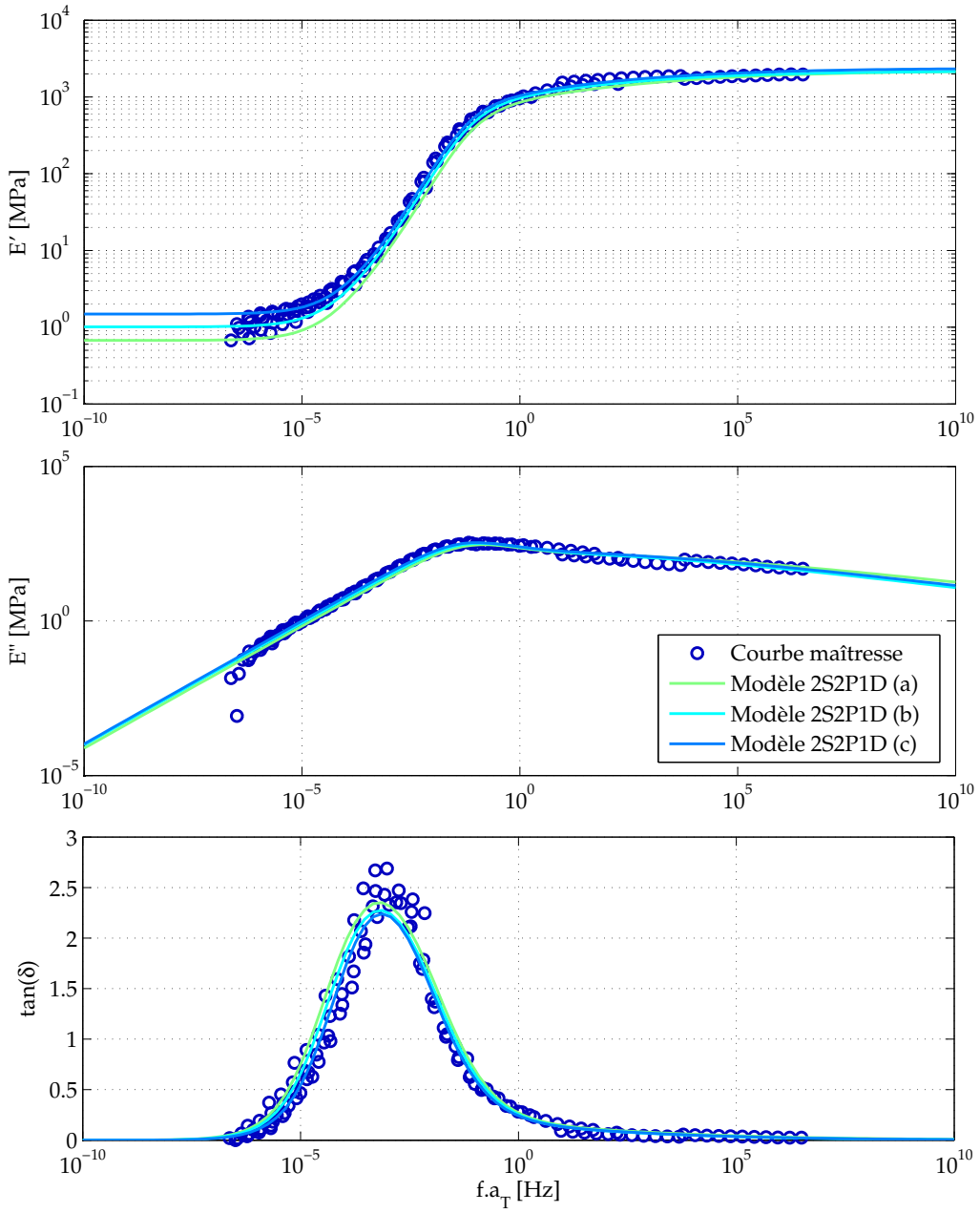


Figure 2.25 – Courbe maîtresse à $T_0 = 40°C$ en comparaison au modèle 2S2P1D avec les trois jeux de paramètres différents définis dans la table 2.4.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre l'analyse dynamique mécanique du tBA/PEGDMA en température est effectuée et les problèmes expérimentaux pouvant être rencontrés sont présentés. Cette caractérisation dynamique permet de déterminer l'évolution des propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA en fréquence et en température, de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Par la suite, le principe d'équivalence temps-température est appliqué pour obtenir les courbes maîtresses du matériau. Les coefficients de translation définis suivent la loi WLF. Un modèle rhéologique, appelé 2S2P1D, qui représente correctement le comportement dynamique du tBA/PEGDMA, est ensuite déterminé. Ce modèle est tributaire des courbes maîtresses dont nous avons souligné la difficulté à juger de leur exactitude, le principe d'équivalence temps température n'assurant pas leur unicité.
Afin d'établir le domaine de validité de ce modèle rhéologique, le chapitre suivant présente des essais réalisés sur une large bande de fréquence, dans des configurations non utilisées pour la construction du modèle et notamment par d'autres type de sollicitations.

3

Investigations sur le domaine de validité de l'équivalence temps-température : caractérisation mécanique large bande

Sommaire

3.1 Détermination des propriétés quasi-statiques du tBA/-PEGDMA 64
3.1.1 Dispositif expérimental 65
3.1.2 Détermination du module d'Young apparent 67
3.1.3 Évaluation du coefficient de Poisson 68
3.1.4 Observation au MEB 72
3.1.5 Comportement thermique 74
3.1.6 Bilan 76
3.2 Analyse modale en température 77
3.2.1 Analyse modale expérimentale 77
3.2.2 Modèle numérique 78
3.2.3 Corrélation calculs-essais 79
3.2.4 Résultats et discussion 82
3.2.5 Bilan 85
3.3 Viscoanalyseur Haute Fréquence 88
3.3.1 Présentation du système expérimental 88
3.3.2 Post-traitement et résultats 88
3.3.3 Limites expérimentales et analytiques 90
3.3.4 Bilan 93
3.4 Méthodes de caractérisation complémentaires 94
3.4.1 Nanoindentation 94
3.4.2 SMM (Scanning Microdeformation Microscopy) 97
3.4.3 Ultrasons 98

3.4.4 Bilan 99
3.5 Conclusions 100

Préambule

À ce stade du manuscrit, les propriétés mécaniques dynamiques du Polymère à Mémoire de Forme étudié, le tBA/PEGDMA, ont été déterminées par une Analyse Dynamique Mécanique (DMA) classique à plusieurs fréquences et pour différentes températures. Cette DMA a permis la construction des courbes maîtresses basées sur le principe d'équivalence temps-température. Ces courbes maîtresses donnent l'évolution du module de stockage et du facteur de perte en fonction de la fréquence réduite, soit pour tout couple fréquence-température étudié. Un modèle visco-élastique, le 2S2P1D, a été choisi et établi pour représenter les propriétés mécaniques dynamiques du tBA/PEGDMA sur une large bande de fréquences et de températures.
Dans ce chapitre, nous cherchons à valider expérimentalement le principe d'équivalence temps-température, sur lequel se basent et les courbes maîtresses et le modèle 2S2P1D, à travers une caractérisation mécanique large bande. En effet, il nous a paru intéressant de vérifier à l'aide de divers moyens expérimentaux les propriétés déduites par l'équivalence temps-température et la validation des données ainsi extrapolées. Les basses fréquences sont investiguées par un essai quasi-statique en traction. Les moyennes fréquences sont testées par Analyse Modale. Les hautes fréquences sont atteintes par une Analyse Dynamique Mécanique sur un Visco-analyseur Hautes Fréquences. D'autres méthodes comme la nano-indentation, les essais ultrasons ou encore une analyse SMM (Scanning Microdeformation Microscopy) sont présentées en complément. Quand les moyens expérimentaux le permettent, ces essais sont effectués à différentes températures afin de balayer une plus large gamme de propriétés mécaniques. Enfin, tous ces essais sont corrélés avec le modèle visco-élastique 2S2P1D déterminé via le principe d'équivalence temps-température afin de le valider ou de le mettre en défaut. Les nombreux moyens expérimentaux mis en œuvre sollicitent le tBA/PEGDMA à différentes échelles, à différents niveaux de déformation et avec différents modes de sollicitation ; une discussion sur la complémentarité de ces méthodes est engagée.

3.1 Détermination des propriétés quasi-statiques du tBA/PEGDMA

Des essais quasi-statiques ont été réalisés sur le tBA/PEGDMA dès les premières plaques fabriquées afin de vérifier, comprendre, appréhender son comportement. Afin de corréler différents phénomènes, plusieurs moyens de mesures ont été installés : extensomètre, caméra optique, caméra thermique. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

3.1.1 Dispositif expérimental

Les essais ont été réalisés conformément à la norme ASTM D 638-03 [Standard 03], sur une machine électromécanique (Instron 6025) de capacité ±100 kN. L'ensemble du dispositif expérimental est présenté sur la figure 3.1.

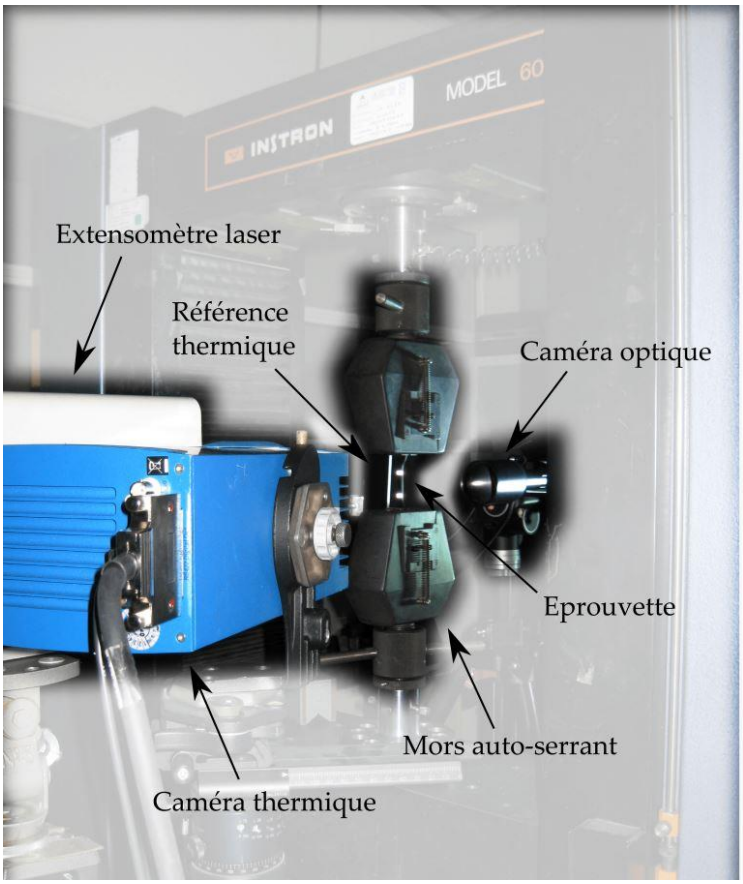


Figure 3.1 – Photographie du montage expérimental pour les essais de traction quasi-statiques.

Les **éprouvettes** sont maintenues par des mors auto-serrants. Les éprouvettes testées sont de type haltère avec une section droite de 3 × 6 mm^2. La zone utile pour la mesure des déformations est de 33 mm (figure 3.2a). Les éprouvettes sont toutes issues de la même plaque de tBA/PEGDMA. Elles sont recouvertes sur une face d'une peinture noire (figure 3.2b) pour une plus grande émissivité favorisant les mesures thermiques. Des bandes réfléchissantes sont collées pour les mesures extensométriques (figure 3.2b). Sur l'autre face un mouchetis noir et blanc est réalisé (figure 3.2(c)) pour les mesures optiques.

Les déformations ont été mesurées à l'aide d'un **extensomètre laser** (EIR LE05) doté d'une précision de mesure du déplacement de l'ordre de 5 µm. Les essais sont effectués à température ambiante (21°C ±1°C) à une vitesse de déplacement imposée

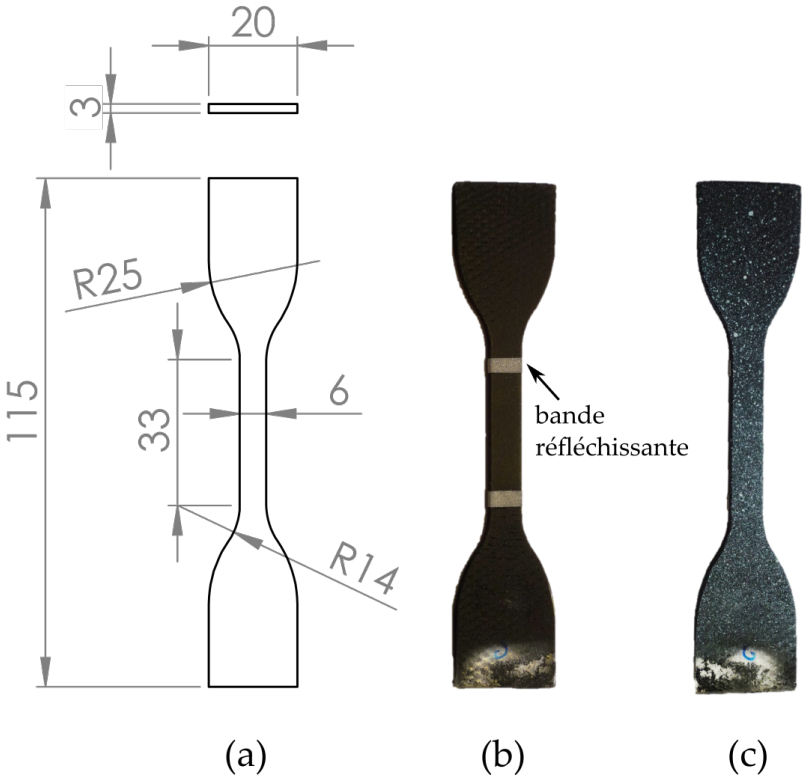


Figure 3.2 – (a) Dimensions des éprouvettes de type haltère pour les essais de traction quasi-statiques (en mm). (b) Recto mesure thermique et extensométrie. (c) Verso mesure optique.

à 1 mm/min ou 5 mm/min selon l'essai.

Le champ thermique a été mesuré par **thermographie infrarouge** en utilisant une caméra CEDIP Jade III MWIR (figure 3.1). La zone analysée représente 240 × 320 pixels soit 60 × 80 mm^2. La fréquence d'acquisition est réglée à 25 Hz et le temps d'intégration est de 430 µs, sur une plage de mesure de 5 à 90°C.

Une **caméra optique** (uEye 1Mpixel 8bit) (figure 3.1) a été utilisée pour évaluer les champs de déplacement par corrélation d'images numériques –ou *Digital Image Correlation* (DIC)–. L'appareil est équipé d'une lentille télécentrique (0.20× TechSpec série Argent télécentrique - 63073 - Edmund Optics) qui évite les distorsions optiques et assure une grande profondeur de champ (d'environ 6 mm), cela garantit la netteté des images même en cas de striction. Un éclairage puissant est installé afin de renforcer les contrastes et donc améliorer la DIC. L'acquisition des images est déclenchée, à l'aide d'une application Labview, à la fréquence de une image par seconde.

Ces différents équipements expérimentaux nous ont permis de disposer des mesures nécessaires à la caractérisation quasi-statique du tBA/PEGDMA.

3.1.2 Détermination du module d'Young apparent

On s'intéresse dans un premier temps à la détermination du module d'Young apparent. Il est question ici de module d'Young "apparent" du fait de la dépendance du module à la fréquence et à la température pour les polymères.

En restriction monodimensionnelle, la contrainte nominale σ, aussi appelée contrainte de l'ingénieur, est définie par

$$\sigma = F/S_0 \ , \tag{3.1}$$

avec F la force appliquée au cours de l'essai et S_0 la section nominale de l'éprouvette. La déformation ε nominale est définie par

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \ , \tag{3.2}$$

avec ΔL l'élongation de l'éprouvette et L_0 sa longueur nominale.

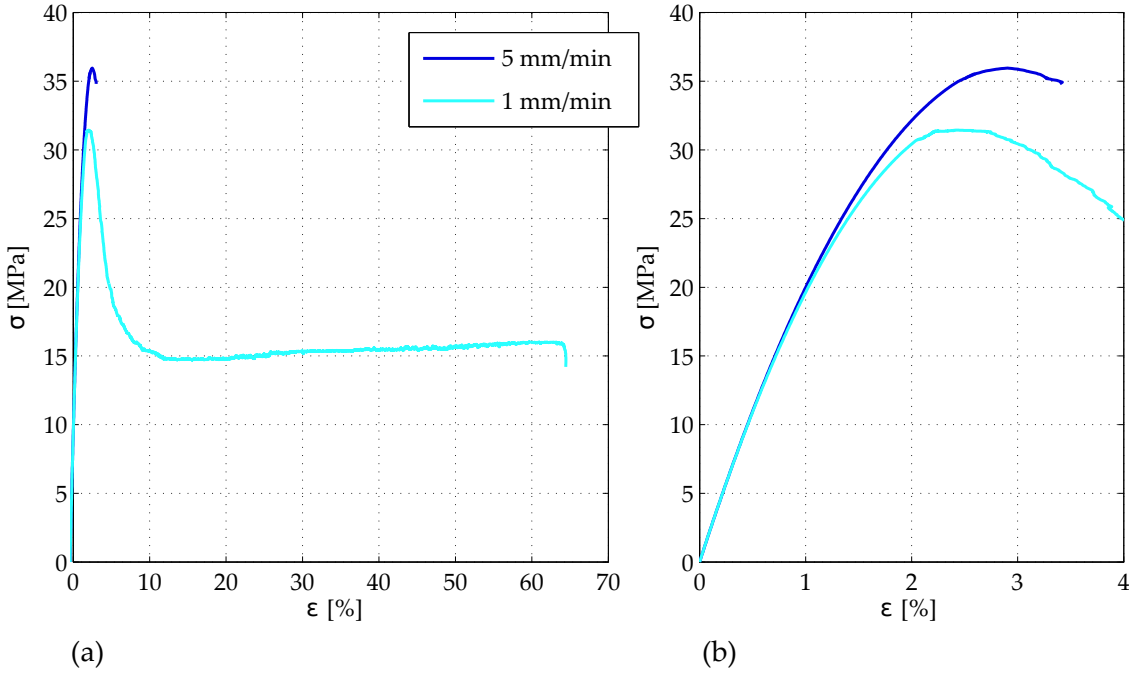


Figure 3.3 – Contrainte nominale en fonction de la déformation pour deux vitesses de sollicitation. (a) Mise en évidence d'un comportement fragile ou ductile selon la vitesse de sollicitation de l'échantillon. (b) Zoom entre 0 et 4 % de déformation longitudinale.

La figure 3.3(a) montre l'évolution de la contrainte nominale σ en fonction de la déformation ε pour les deux vitesses de sollicitation : 5 mm/min ($\dot{\varepsilon} = 0.25\%\ \mathrm{s}^{-1}$) et 1 mm/min ($\dot{\varepsilon} = 0.05\%\ \mathrm{s}^{-1}$).
Les éprouvettes testées à 5 mm/min présentent un comportement fragile avec une limite à la rupture d'environ 36 MPa et une déformation à rupture de 3.4 %.

Les éprouvettes testées à 1 mm/min présentent un comportement ductile : on observe un domaine élastique avec une contrainte au seuil d'écoulement de 32 MPa à 3 % de déformation, puis un écoulement avec l'apparition de striction (figure 3.4) où l'échantillon se déforme à force quasiment constante jusqu'à rupture à près de 65 % de déformation.
Le comportement à rupture du tBA/PEGDMA semble donc fortement dépendant de la vitesse de sollicitation, nous reviendrons sur cet aspect dans la Section 3.1.4 où les faciès de rupture seront présentés.

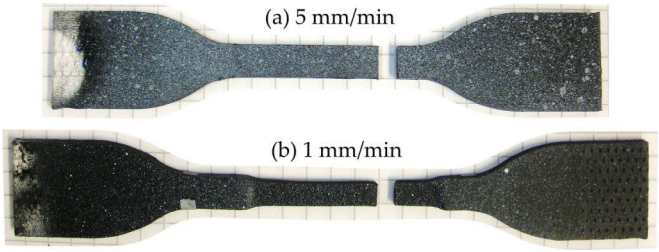


Figure 3.4 – États des éprouvettes après rupture selon la vitesse de sollicitation imposée : (a) rupture fragile, (b) rupture ductile avec striction de l'éprouvette.

Le module d'Young apparent semble indépendant de la vitesse de traction pour les deux vitesses concernées (figure 3.3(b)).
Un module tangent initial $E_0 = 2180\ MPa$ est mesuré par la pente de la partie linéaire de la courbe σ-ε avec ε pris entre 0 et 0.5 %.
Une autre méthode pour déterminer le module consiste à utiliser la pente de la tangente à la courbe σ-ε_L à un taux de déformation donné. Ainsi, selon la méthode choisie pour la mesure, et selon la plage de déformation sélectionnée, le module d'Young apparent peut varier de 1850 MPa à 2500 MPa, soit de $\pm 15\%$ autour de E_0.
Pour le tBA/PEGDMA comme pour de nombreux polymères, la détermination d'un module d'Young n'est pas triviale et la notion même de module d'Young n'a pas nécessairement de sens puisque le matériau ne présente pas un comportement élastique parfaitement linéaire. Pour la suite de l'étude, la valeur du module tangent initial E_0 sera utilisée pour définir le module d'Young apparent quasi-statique du tBA/PEGDMA.

À notre connaissance, aucun résultat relatif à l'analyse quasi-statique du tBA/-PEGDMA n'est disponible dans la littérature, mais cette valeur de module est cohérente avec le module vitreux identifié par DMA (Section 3.1.6).

3.1.3 Évaluation du coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν du tBA/PEGDMA est déterminé ici par corrélation d'images numériques -ou *Digital Image Correlation* (DIC)– [Hild 06] durant les essais quasi-statiques à température ambiante. La corrélation d'images repose sur la comparaison de deux images : une image de référence correspondant à la configuration

initiale et une image déformée correspondant à la configuration courante. Chaque pixel des images est repéré par un vecteur de coordonnées x. L'image de référence étant désignée par $f(x)$ et l'image déformée par $g(x)$, il est supposé que :

$$f(x + u(x)) = g(x) \ , \tag{3.3}$$

avec $u(x)$ le champ de déplacement recherché.
La mesure consiste à chercher le champ de déplacement $u(x)$ qui satisfait "au mieux" l'équation 3.3. Cette étape est réalisée à l'aide d'un code de corrélation globale développé au Département de Mécanique Appliquée et implémenté dans Octave, sur la base des travaux de J. Réthoré et al. [Réthoré 07].

La figure 3.5 montre la première et la dernière image enregistrées lors d'un essai quasi-statique à 5 mm/min. La zone d'intérêt –ou *Zone Of Interest* (ZOI)– pour effectuer la corrélation d'image est choisie de façon à ce qu'elle reste dans le champ de la caméra durant l'essai : le mors mobile étant en bas, la ZOI est tracée suffisamment haute sur l'image (figure 3.5).

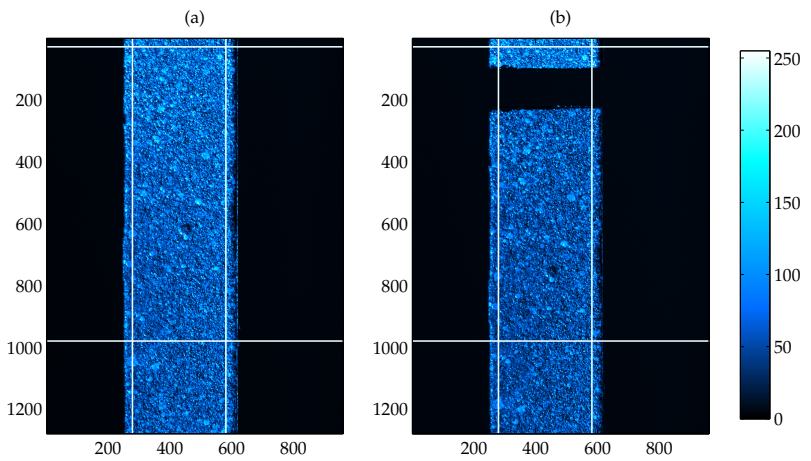


Figure 3.5 – Première image (a) et dernière image (b) enregistrées lors d'un essai quasi-statique à 5 mm/min. Le rectangle blanc représente la ZOI sélectionnée pour la DIC, les axes sont en pixel (1 pxl=16 µm), l'échelle de couleur est en niveau de gris.

Comme le détail des champs de déplacement n'est pas recherché et afin de limiter les erreurs sur l'évaluation des champs de déformation, un seul élément est utilisé pour mailler toute la ZOI. L'élément choisi est un élément Q4 (isoparamétrique quadrangulaire) de 300×950 pixels, soit 4.8×15.2 mm^2. Pour s'affranchir d'une éventuelle erreur d'orientation de la caméra, les champs des déformations principales transversale ε_T et longitudinale ε_L sont calculés en diagonalisant la matrice des déformations mesurées (figure 3.6).

Pour juger de la qualité de la corrélation d'images, le résidu, qui représente la différence entre l'image calculée $f(x + u(x))$ et l'image réelle déformée $g(x)$, est

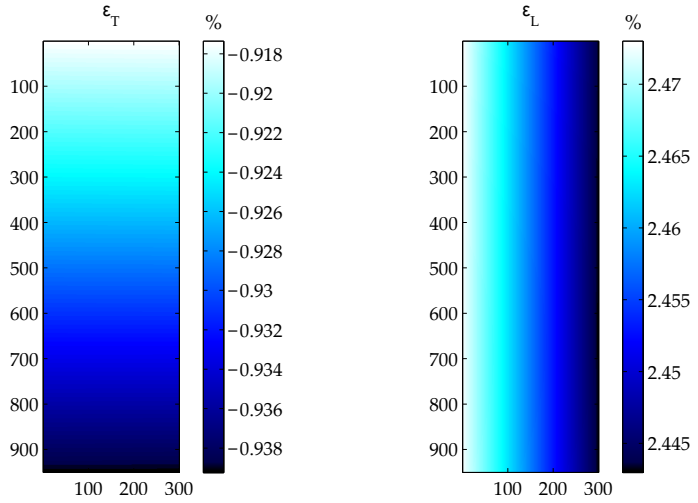


Figure 3.6 – Champs de déformation principale transversale et longitudinale en % sur la ZOI, pour un essai quasi-statique à 5 mm/min.

comparé à la dynamique de l'image :

$$R = \left| \frac{f(x + u(x)) - g(x)}{\max(g(x)) - \min(g(x))} \right| . \tag{3.4}$$

La figure 3.7a présente trois calculs de résidu au cours de l'essai à 5 mm/min. Pour la 10ème et la 22ème image de l'enregistrement, soit à respectivement 1% et 2.46% de déformation longitudinale, le résidu est homogène et sa valeur moyenne R_{moy} est de 2.03% et 2.71%. L'évaluation des champs de déformation est donc a priori satisfaisante. Par contre à partir de la 23ème image, le résidu n'est plus uniforme, et sa moyenne atteint 13.5%. À l'approche de la rupture, les déformations de l'éprouvette ont pu altérer le mouchetis, le calcul des déformations n'est plus correct. Pour évaluer le coefficient de Poisson, seules les images 1 à 22 sont donc considérées.
Finalement, une régression linéaire d'ordre 1 de la courbe $(-\varepsilon_T)/(\varepsilon_L)$ (figure 3.7b) permet de mesurer le coefficient de Poisson ν du tBA/PEGDMA avec :

$$\varepsilon_T = -\nu \varepsilon_L \ . \tag{3.5}$$

Une valeur de 0.37 ($\pm$2%) est estimée selon la zone de déformation choisie pour la régression linéaire et selon l'essai de traction étudié.
Par ailleurs, les essais réalisés ont montré que comme pour le module d'Young apparent, les vitesses de sollicitation concernées ne semblent pas influencer la valeur du coefficient de Poisson obtenue.

Dans la littérature, le coefficient de Poisson à l'état vitreux est souvent distingué du coefficient de Poisson à l'état caoutchoutique [Greaves 11, Xiao 13]. Cependant des travaux ont mis évidence la variation du coefficient de Poisson avec la fréquence et la température pour les polymères comme le PVC [Caracciolo 96] ou le PP et le

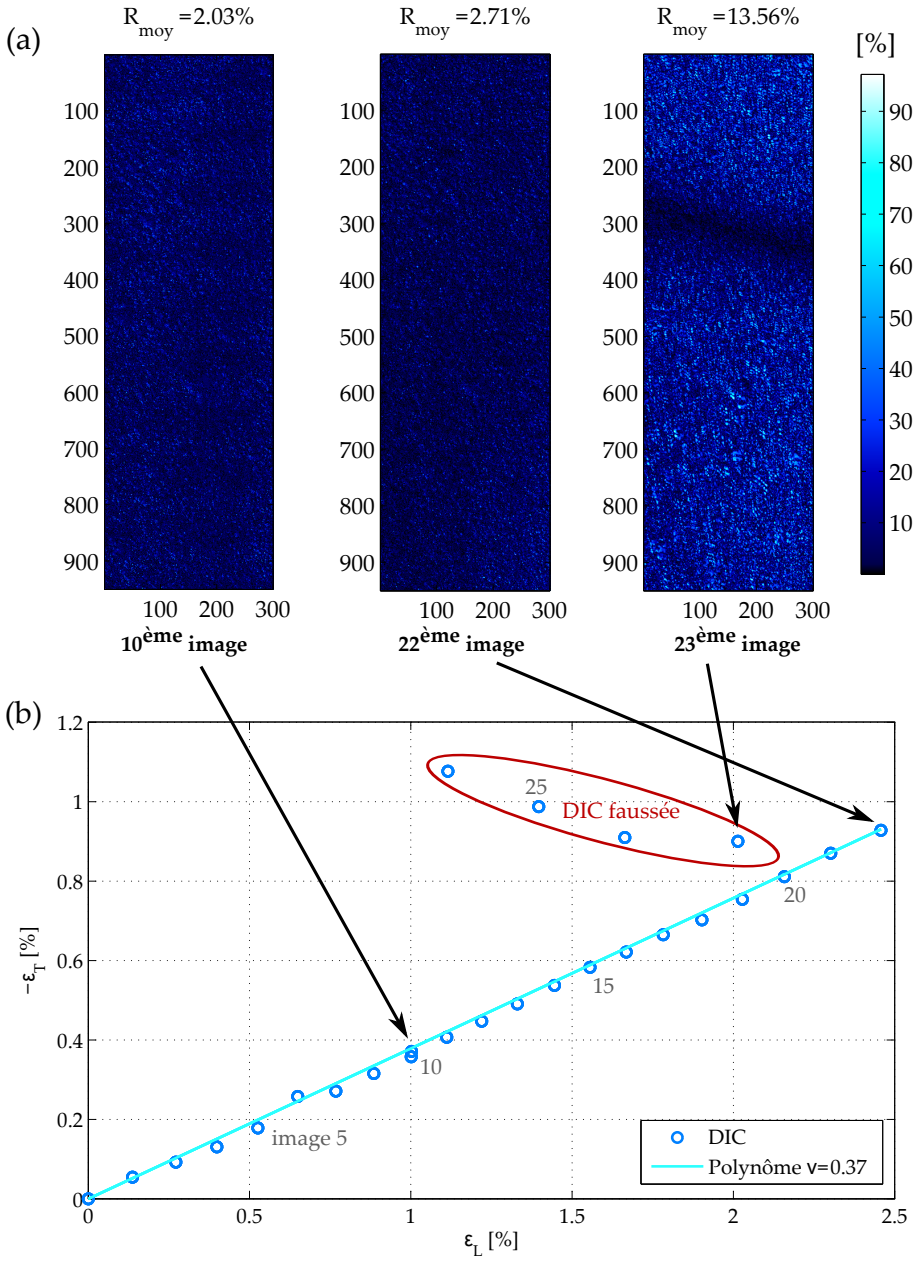


Figure 3.7 – Essai à à 5 mm/min. (a) Résidus de corrélation pour 3 niveaux de chargement. (b) Déformations transversales $-\varepsilon_T$ en fonction des déformations longitudinales ε_L, une régression linéaire d'ordre 1 donne le coefficient de Poisson.

PMMA [Mousavi 04]. Cette dépendance doit être d'autant plus vraie pour le tBA/-PEGDMA au vu de la variation importante de ses propriétés mécaniques entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Il serait donc intéressant de poursuivre les investigations quant à la possible évolution en température, et donc en fréquence, du coefficient de Poisson. Les moyens expérimentaux à mettre en place pour mesurer cette dépendance étant assez lourds, elle n'a pu être observée dans le cadre de cette

thèse. Celui-ci est fixé pour la suite de l'étude à 0.37 pour tout couple température/fréquence.

Les propriétés mécaniques, module d'Young et coefficient de Poisson, étant déterminées, nous étudions dans la partie suivante l'impact de la vitesse de l'essai sur le comportement à rupture du matériau en observant les faciès de rupture des éprouvettes.

3.1.4 Observation au MEB

Les faciès de rupture des éprouvettes testées à 1 mm/min et 5 mm/min ont été observés par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) après dépôt d'une très fine couche d'or à la surface.
La figure 3.8 présente les clichés d'une éprouvette au comportement fragile testée à 5 mm/min. La rupture a lieu à 3% de déformation. La figure 3.8a montre l'image globale du faciès de rupture de l'éprouvette, la surface est irrégulière. La figure 3.8b met en évidence l'aspect rugueux de la surface qui découle de la nature fragile de la rupture. La figure 3.8c montre une structure de type sphérolitique mais le tBA/-PEGDMA étant amorphe, cette structure semble plutôt être le fruit d'une polymérisation initiée par de multiples inclusions ou petits défauts amorçant la rupture.
La figure 3.9 présente les clichés obtenus sur le faciès de rupture d'une éprouvette au comportement ductile testée à 1 mm/min avec plus de 60% de déformation nominale à rupture. La figure 3.9a montre l'image globale du faciès de rupture de l'éprouvette, la surface est cette fois lisse. Les figures 3.9b et 3.9c montrent une micro-structure très ordonnée. Une organisation s'est créée sous les forts niveaux de déformation de l'éprouvette. Un damier fin et régulier se forme autour de particules plus grosses ; ces particules sont probablement des impuretés/poussières piégées durant l'élaboration du tBA/PEGDMA qui n'est pas effectuée en milieu stérile.
Ces clichés MEB mettent en évidence l'impact de la vitesse de l'essai de traction quasi-statique sur la micro-structure des éprouvettes. Sur l'image globale, la différence est nette entre la structure rugueuse de l'une et l'aspect lisse de l'autre. Et à plus petites échelles, la micro-structure a incontestablement changé. À l'avenir, il serait intéressant d'étudier la micro-structure du tBA/PEGDMA sous grande déformation à haute température, lors d'un cycle de mémoire de forme par exemple, afin de déterminer si la même organisation se crée.

La partie suivante présente les résultats de l'imagerie thermique qui apporte des informations supplémentaires sur le comportement du tBA/PEGDMA aux deux vitesses d'essais concernées.

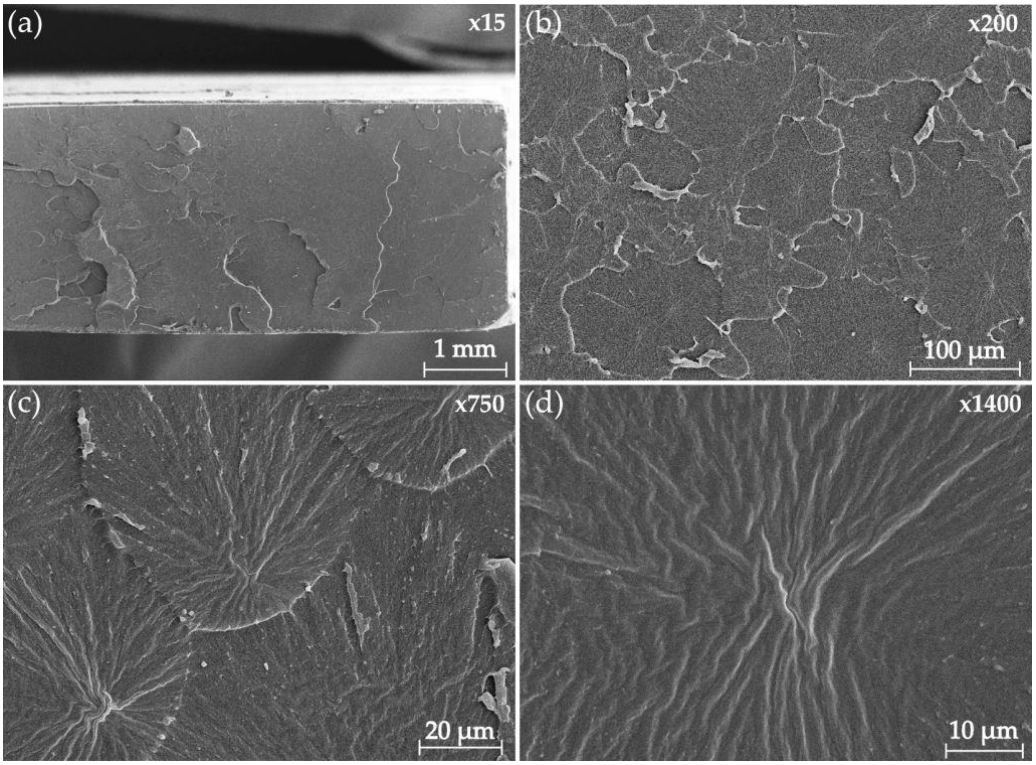


Figure 3.8 – Images MEB pour l'essai quasi-statique à 5 mm/min, rupture fragile.

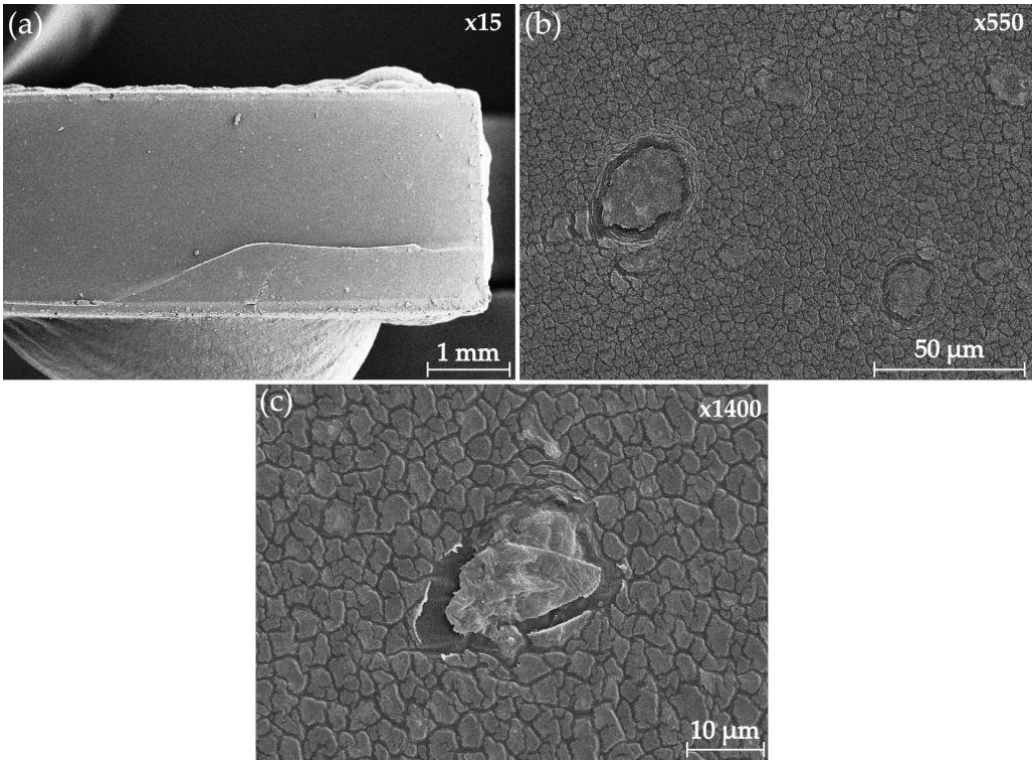


Figure 3.9 – Images MEB pour l'essai quasi-statique à 1 mm/min, rupture ductile.

3.1.5 Comportement thermique

Une caméra thermique est utilisée durant les essais quasi-statiques afin de détecter un éventuel auto-échauffement de l'échantillon qui pourrait fausser la valeur du module d'Young apparent établie pour une température donnée. La figure 3.10a présente l'image thermique de la fin de l'essai à 1 mm/min, l'éprouvette est cassée et l'on devine la striction de l'échantillon. Les zones bleu clair, sur l'éprouvette, correspondent aux bandes réfléchissantes pour les mesures extensométriques. Une zone de référence thermique est sélectionnée sur un échantillon neutre, peint en noir, placé à côté de l'éprouvette lors de l'essai (figure 3.10b). La figure 3.10c montre la zone d'estimation thermique pour l'éprouvette de tBA/PEGDMA.

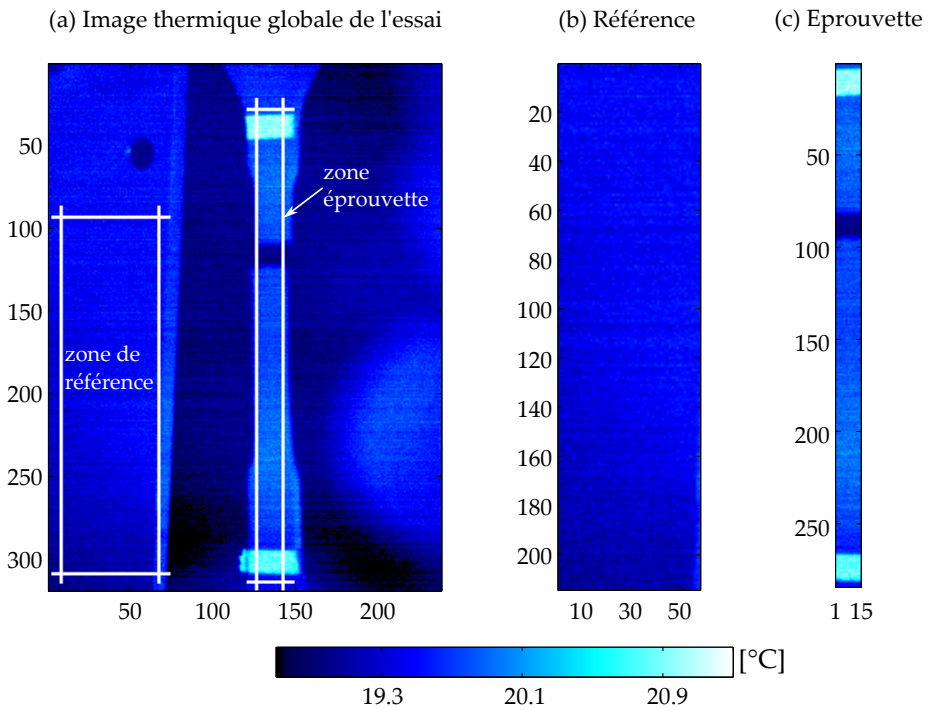


Figure 3.10 – Images thermiques de la fin de l'essai : (a) image de l'ensemble, (b) zone de référence thermique, (c) zone de mesure pour l'éprouvette. Les axes sont en pixel (1 pxl=250 µm), l'échelle de couleur en degré Celsius.

La figure 3.11a présente le diagramme spatio-temporel estimé sur la zone de l'éprouvette (figure 3.10c) : la température moyenne de chaque ligne de pixels de l'éprouvette est tracée en fonction du temps sur toute la hauteur de l'éprouvette. Le mors mobile de la machine de traction étant en bas, la bande réfléchissante pour l'extensomètre "descend" au cours du temps avec l'allongement de l'éprouvette. La figure 3.11b présente la température moyenne estimée sur la zone de référence et sur la zone de l'éprouvette au cours de l'essai. Est tracée également sur ce graphique, la contrainte nominale en fonction du temps afin de pouvoir relier les effets thermiques à la mécanique de l'essai. Quatre phénomènes apparaissent :

– un refroidissement élastique de l'éprouvette au début de l'essai ($0 \rightarrow 120\ s$),

– un échauffement viscoélastique au centre de l'éprouvette (120 → 550 s),
– une propagation de la chaleur avec des lèvres de striction et une perte de chaleur au centre de l'éprouvette (550 → 1350 s),
– la fracture de l'éprouvette avec un retour à la température initiale (1350 → 1550 s).

Ce comportement thermique est caractéristique des polymères.

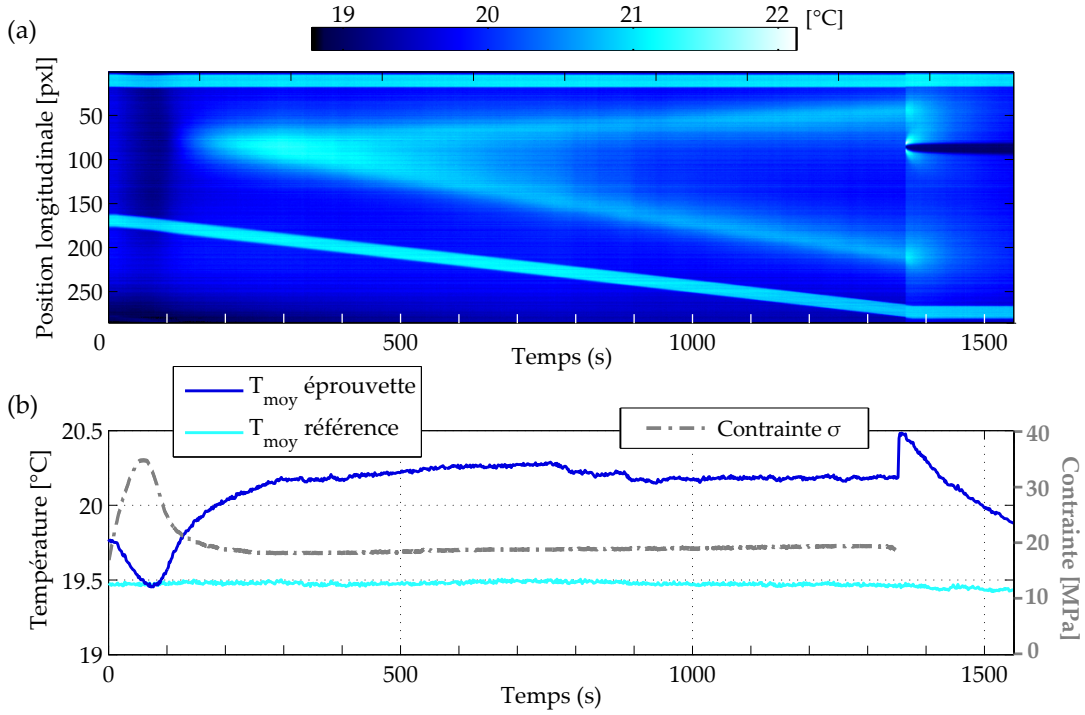


Figure 3.11 – (a) Diagramme spatio-temporel du film infrarouge sur la zone de l'éprouvette. (b) Évolution de la température de l'éprouvette et de la zone de référence, et contrainte au cours de l'essai.

La variation de la température au cours de l'essai a également été tracée en fonction de la déformation, afin de pouvoir comparer les essais à 1 mm/min et à 5 mm/min. La figure 3.12 met en évidence l'influence de la vitesse de l'essai sur le refroidissement élastique : plus l'essai est rapide plus le refroidissement est rapide et important. Néanmoins, ces variations de température au cours de l'essai restent très faibles, de l'ordre de 1°C, ce qui est inférieur à la marge d'incertitude fixée pour la température de l'essai (20°C ± 1°C). Ces images thermiques nous permettent donc de vérifier la condition isotherme de l'essai. Et par ailleurs, elles confirment un comportement thermique classique du tBA/PEGDMA qui aurait pu se distinguer du comportement habituel des polymères du fait de sa nature de PMF.

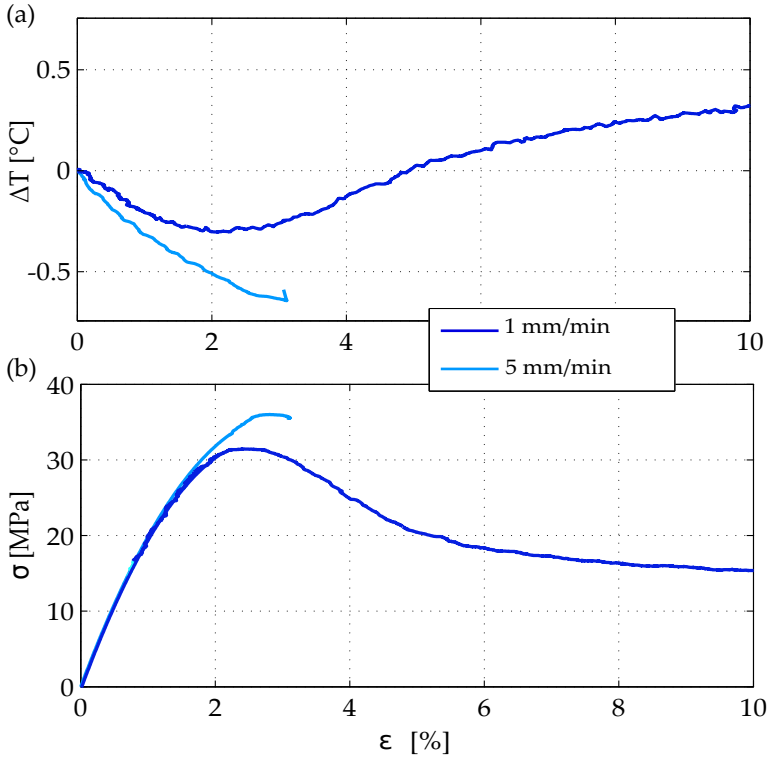


Figure 3.12 – Pour les deux vitesses de sollicitation, correspondance entre (a) l'écart de température et (b) la contrainte nominale dans l'éprouvette, en fonction de la déformation longitudinale.

3.1.6 Bilan

Les essais quasi-statiques sur le tBA/PEGDMA ont montré avant tout un comportement cohérent du matériau et ont donc permis de vérifier la validité du protocole d'élaboration du polymère à mémoire de forme.
Vis-à-vis de l'objectif principal de ce chapitre, les essais quasi-statiques permettent d'ajouter deux points de mesure à la caractérisation dynamique du tBA/PEGDMA. La vitesse de déformation des éprouvettes est choisie comme référence pour définir la fréquence des essais quasi-statiques. Un module de 2180 MPa est donc mesuré à 2.5×10^{-3} Hz et 5×10^{-4} Hz pour une température de 20°C. Il est ainsi possible d'ajouter sur la courbe maîtresse DMA, et le modèle 2S2P1D associé, les points de mesures quasi-statiques comme le montre la figure 3.13 (tracée à une température de référence T_0 de 20°C). Les essais quasi-statiques valident donc l'asymptote du modèle 2S2P1D à haute fréquence réduite ($f.a_T$, définie dans la section 2.2.1).

Pour essayer de valider le modèle 2S2P1D sur une plus large bande de fréquence, la partie suivante présente une analyse modale en température.

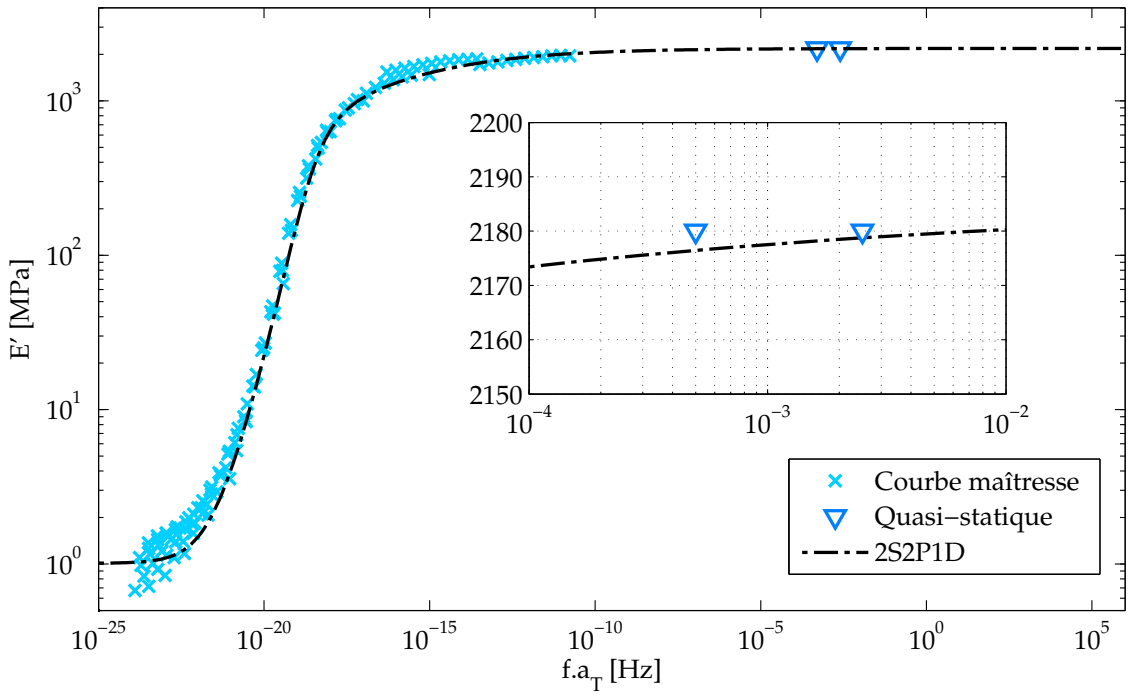


Figure 3.13 – Module de stockage en fonction de la fréquence réduite ($T_0 = 20°C$) : courbe maîtresse + modèle 2S2P1D + essais quasi-statiques.

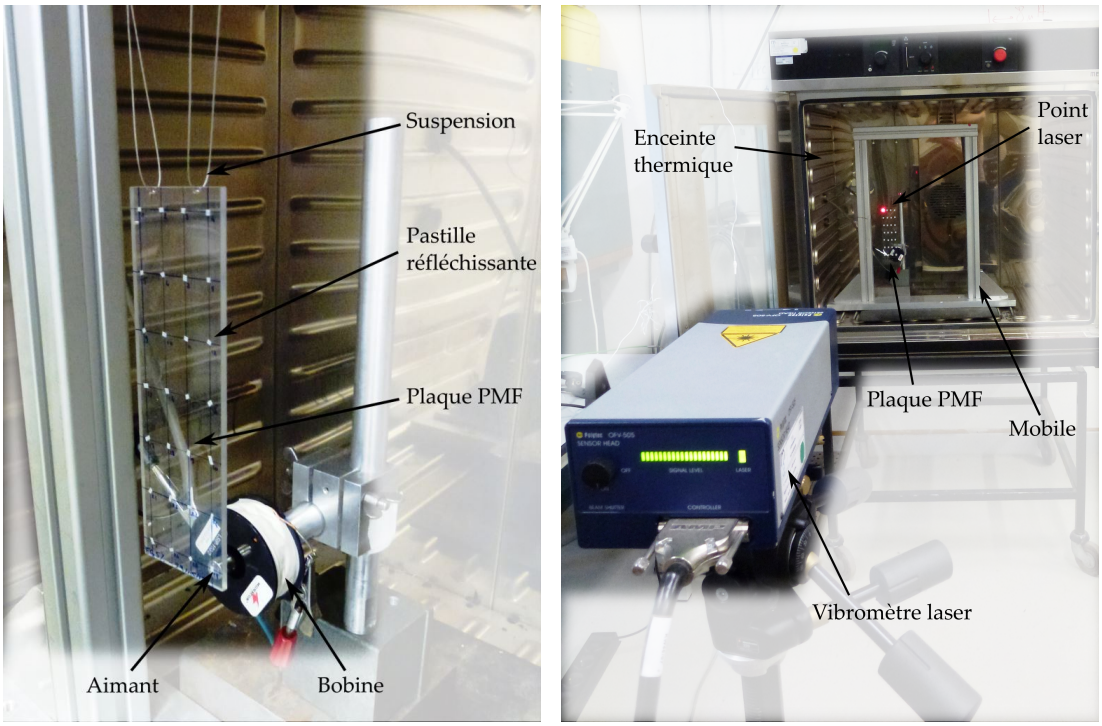
3.2 Analyse modale en température

Une analyse modale est un essai expérimental vibratoire avec excitation aléatoire large bande permettant l'identification des modes d'une structure. En parallèle un Modèle Éléments Finis de la structure est établi. Un recalage de ce modèle par rapport aux résultats expérimentaux permet la détermination des propriétés mécaniques du matériau aux fréquences de résonance de la structure. Cette méthode estime le module de stockage et le facteur de perte du tBA/PEGDMA sur une large bande de fréquence et à plusieurs températures.

3.2.1 Analyse modale expérimentale

Une analyse modale expérimentale est réalisée sur une plaque de tBA/PEGDMA. Cette plaque mesure 157.5 mm×45.5 mm pour une épaisseur moyenne de 3.06 mm (±80 µm). Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 3.14. Afin de réaliser l'analyse modale expérimentale dans des conditions libre-libre, la plaque est suspendue à un portique par des fils d'acier. Une excitation de type bruit blanc est appliquée entre 150 et 5000 Hz. Afin de limiter le caractère intrusif de l'essai, l'excitation et la mesure se font sans contact. L'effort dynamique est appliqué par un système bobine/aimant. L'aimant est collé sur la plaque de tBA/PEGDMA de façon à exciter le plus de modes possibles, au coin de la plaque. La bobine est centrée sur l'aimant (figure 3.14a). La réponse vibratoire est mesurée par un vibromètre

laser Polytec OFV-505 (figure 3.14b) dont le faisceau est successivement dirigé sur 28 pastilles réfléchissantes réparties sur la surface de la plaque (figure 3.14a et figure 3.15). Cet assemblage est placé dans une chambre thermique pour un contrôle de la température à ±2°C entre 22 et 43°C (incrément 7°C). La température est mesurée par un thermocouple placé sur un échantillon de référence. La température maximale est limitée par la température de transition vitreuse du tBA/PEGDMA au delà de laquelle le matériau est trop souple pour une analyse modale expérimentale. Les fréquences modales, les coefficients d'amortissement modaux et les déformées modales sont identifiés d'après les mesures des fonctions de réponse en fréquence –ou *Frequency Response Functions* (FRFs)–. L'identification modale est conduite avec l'algorithme Least Square Complex Frequency (LSCF) [Guillaume 98] implémenté sous Modan©, un logiciel développé au Département de Mécanique Appliquée [Piranda 94].



(a) Système d'excitation bobine-aimant. (b) Enceinte thermique et vibromètre laser.

Figure 3.14 – Dispositif pour l'Analyse Modale Expérimentale.

3.2.2 Modèle numérique

En parallèle des essais expérimentaux, un Modèle Éléments Finis (MEF) de la plaque de tBA/PEGDMA avec aimant, est élaboré sous Patran™2012. Le modèle éléments finis est maillé avec 21 500 éléments tétraédriques Tet10. Il y a deux éléments dans l'épaisseur de la plaque (figure 3.15).

Table 3.1 – Propriétés matériaux implémentées dans le modèle éléments finis pour l'aimant.

Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson	Masse volumique (kg/m^3)
210	0.33	7460

Les propriétés matériau associées à l'aimant sont données dans la table 3.1. Le module d'Young et le coefficient de Poisson sont ceux de l'acier, la masse volumique est déterminée par pesée et selon les dimensions de l'aimant (8 mm de hauteur, 4 mm de rayon). Pour le tBA/PEGDMA, le module d'Young est fixé arbitrairement, il sera recalé par la suite grâce aux essais modaux expérimentaux. Le coefficient de Poisson de 0.37 déterminé par les essais quasi-statiques est utilisé. La masse volumique du tBA/PEGDMA est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à 1000 kg/m^3 ($\pm$1%). La plaque de tBA/PEGDMA est supposée homogène et isotrope.

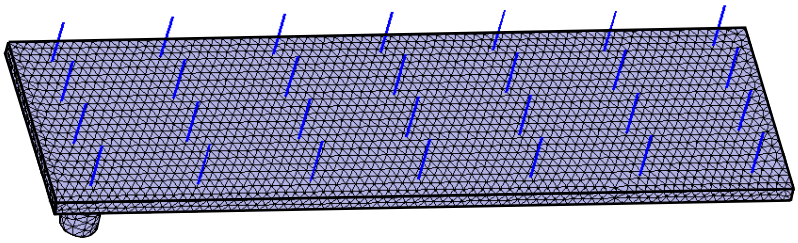


Figure 3.15 – Maillage du modèle éléments finis et les 28 points expérimentaux d'observation pour l'analyse modale.

Une analyse modale numérique permet de déterminer les fréquences et les vecteurs propres réels de la plaque.

3.2.3 Corrélation calculs-essais

La corrélation calculs-essais est effectuée sous le logiciel AESOP©. Afin de corréler les modes complexes expérimentaux aux modes réels numériques, le logiciel effectue une projection des modes complexes expérimentaux sur une base réelle. La méthode utilisée pour cela consiste à chercher un angle ϕ qui maximise la partie réelle du mode complexe, et à considérer cette partie réelle comme vecteur propre réel. Par la suite, pour évaluer la corrélation entre les vecteurs propres de l'analyse expérimentale et ceux du Modèle Éléments Finis, le critère de MAC (*Modal Assurance Criterion*) [Allemang 03] est utilisé. La matrice de MAC obtenue pour les mesures à température ambiante est présentée sur la figure 3.16. Cette matrice permet de quantifier le degré de corrélation entre les vecteurs propres calculés par le modèle éléments finis et les vecteurs propres mesurés expérimentalement par un nombre compris entre 0 et 1. A partir de 0.7 la corrélation est en général jugée satisfaisante. Pour l'essai à 22°C, 14 modes paraissent donc correctement corrélés.

Pour chacun de ces modes le module de stockage E' et le facteur de perte $\tan(\delta)$ sont estimés (figure 3.17). Le module étant proportionnel au carré de la fréquence,

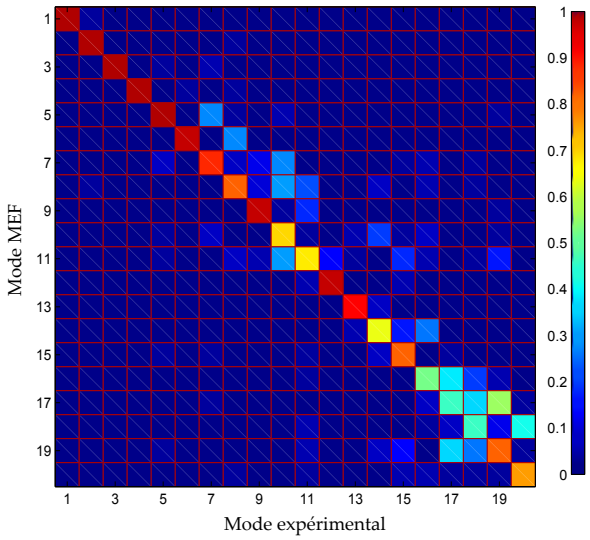


Figure 3.16 – Matrice de MAC pour l'essai à 22°C.

le module de stockage E' est identifié pour chaque fréquence par

$$E' = E_{MEF} \times \left(\frac{f_{exp}}{f_{MEF}} \right)^2 , \tag{3.6}$$

avec E_{MEF} le module d'Young fixé arbitrairement dans le modèle éléments finis, f_{exp} les fréquences propres des modes identifiés expérimentalement, et f_{MEF} les fréquences propres calculées par le modèle éléments finis.
La présence de l'aimant pouvant fausser l'équation 3.6, une vérification a posteriori permet de s'assurer que les valeurs du module déterminées sont bien correctes.
Le facteur de perte est directement déduit de l'amortissement modal ξ sans utiliser le modèle éléments finis avec

$$\tan(\delta) = 2\xi \ . \tag{3.7}$$

Certaines valeurs de module de stockage paraissent biaisées (figure 3.17) : les modes 7, 8, 15, 19 et 20 conduisent à une valeur de module plus faible que la moyenne observée pour les autres modes. L'indice de MAC de ces cinq modes est plus faible que celui des autres modes, mais tout de même supérieur à 0.7, la corrélation semble donc être suffisamment importante pour justifier leur prise en compte. C'est en observant la figure 3.18 que ces modes peuvent être écartés. La figure 3.18 met effectivement en évidence une concentration des déformations de la plaque au niveau de l'aimant pour ces cinq modes. La force appliquée étant dépendante de la position de l'aimant par rapport à la bobine, et des conditions de collage de l'aimant, il est possible que les fréquences mesurées soient faussées. Ces modes ne seront donc pas pris en compte pour l'identification des propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA à 22°C.

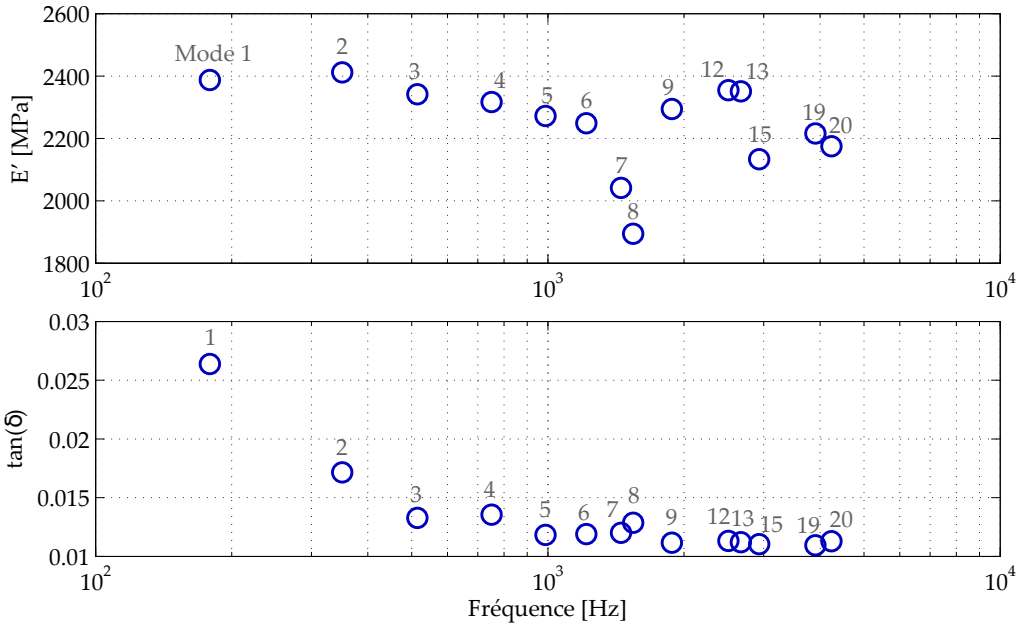


Figure 3.17 – Module de stockage et facteur de perte estimés par analyse modale à 22°C en fonction de la fréquence.

L'ensemble de la procédure permettant de déterminer les modes à conserver pour une bonne estimation des propriétés mécaniques, est effectuée de la même façon pour les autres températures. Les résultats sont présentés dans la section ci-après.

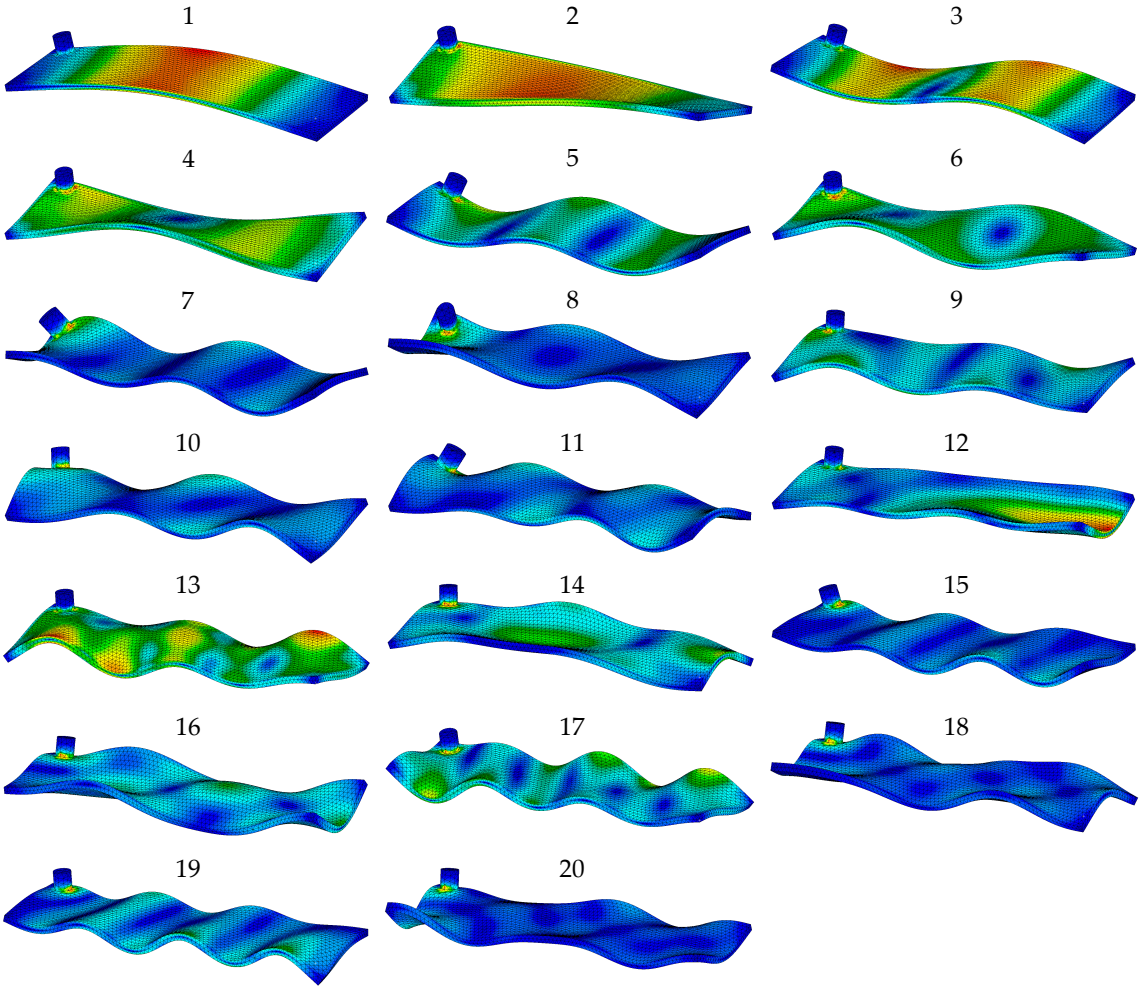


Figure 3.18 – Magnitude des déformées et moyenne des invariants du tenseur de déformation des 20 premiers modes propres de la plaque de tBA/PEGDMA avec aimant.

3.2.4 Résultats et discussion

La variation du module de stockage et du facteur de perte en fonction de la fréquence et de la température, est présentée sur la figure 3.19.

Les essais modaux montrent une évolution habituelle du module de stockage et du facteur de perte avec la température, soit une diminution de E' et une augmentation de $\tan(\delta)$. L'évolution du facteur de perte avec la fréquence semble également cohérente. Par contre, le comportement du module de stockage vis à vis de la fréquence est étonnant. Le module semble diminuer avec l'augmentation de la fréquence sur les premiers modes puis augmente à nouveau. Cette tendance est notable pour toutes les températures étudiées.
La méthode d'identification inverse par le biais d'un modèle éléments finis implique de pouvoir modéliser parfaitement l'essai expérimental. Dans la suite, plusieurs pistes sont investiguées pour expliquer l'allure du module de stockage.

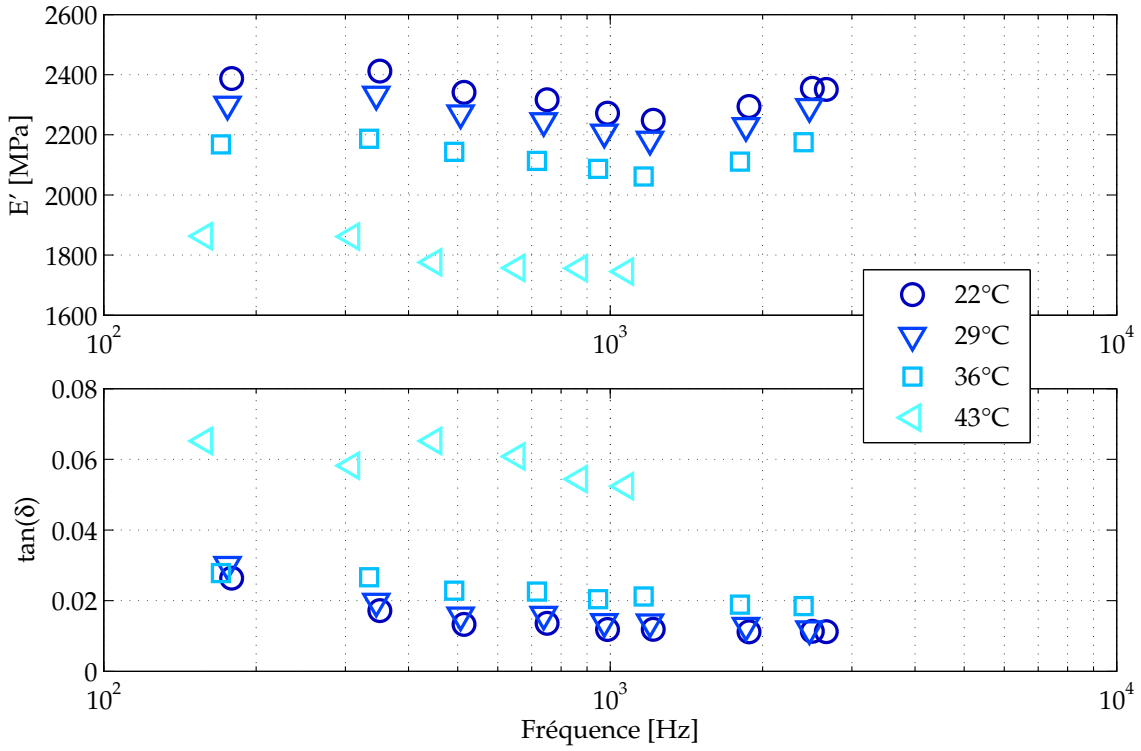


Figure 3.19 – Module de stockage et facteur de perte estimés par analyse modale à différentes températures en fonction de la fréquence.

3.2.4.1 Type d'excitation et de mesure

Concernant le système d'excitation, plusieurs choix sont possibles. Une excitation par pot-vibrant est courante [Corn 12] mais le moindre défaut d'alignement implique l'application de couples et d'efforts transverses parasites, et la modification structurale apportée par la cellule de force est importante et difficilement modélisable. Le marteau d'impact est satisfaisant pour produire l'excitation [Corn 12] mais excite les modes de suspension et l'utilisation d'un vibromètre est alors problématique. Le recours à un accéléromètre, collé sur la plaque, est possible mais induit des modifications structurales difficiles à modéliser ; d'autant plus que pour apparier correctement les modes, entre le modèle éléments finis et l'essai, plusieurs points de mesure sont nécessaires ce qui implique un nombre important d'accéléromètres à coller et donc des répercussions notables sur le comportement dynamique de la plaque. L'excitation bobine-aimant semblait donc être un bon compromis entre la faisabilité expérimentale et la fiabilité des résultats. Néanmoins, la diminution du module de stockage avec la fréquence pose la question de l'influence de ce type d'excitation sur les fréquences propres de la plaque. Afin de vérifier l'impact du système d'excitation, les essais modaux sont reconduits avec une excitation au marteau et une excitation par haut-parleur. Ces essais ne sont effectués qu'à température ambiante, avec une mesure en un seul point, et seuls les six premiers modes sont observés. Finalement les résultats obtenus semblent montrer qu'avec ces excitations variées, on retrouve

les mêmes tendances sur le module de stockage qu'avec l'excitation bobine-aimant. Le système bobine-aimant n'est donc pas remis en cause.

3.2.4.2 Propriétés matériau et géométrie

Dans le modèle éléments finis, le coefficient de Poisson du tBA/PEGDMA doit être renseigné. C'est la valeur déterminée en quasi-statique qui est retenue par défaut. Cependant comme discuté en Section 3.1.3 le coefficient de Poisson pourrait évoluer avec la fréquence. Une variation du coefficient de Poisson de plus ou moins 5% autour de 0.37 implémentée dans le modèle éléments finis entraîne une variation du module de stockage de ±0.2% à ±3% selon le mode concerné(table 3.2).

Table 3.2 – Variation des modules de stockage identifiés selon la valeur du coefficient de Poisson.

Coeff. de Poisson	Module de stockage identifiés [MPa]								
0.35	2389	2380	2346	2290	2279	2230	2295	2379	2358
0.37	2387	2411	2341	2316	2271	2248	2294	2354	2350
0.39	2385	2443	2336	2342	2264	2266	2292	2328	2340

L'incertitude sur le coefficient de Poisson ne peut pas expliquer à elle seule l'évolution du module de stockage qui chute de presque 7% sur la plage de fréquence concernée. Néanmoins cette analyse confirme qu'une perspective intéressante pourrait être la détermination de l'évolution du coefficient de Poisson avec la fréquence et la température étant donné les incertitudes qui subsistent ici.

L'épaisseur de la plaque de tBA/PEGDMA est considérée constante dans le modèle éléments finis. En pratique les moyens d'élaboration ne permettent pas d'assurer cette homogénéité. La figure 3.20 montre la cartographie des épaisseurs de la plaque testée obtenue par interpolation des mesures par micromètre effectuées aux 28 points expérimentaux d'observation.
Ces incertitudes sur l'épaisseur sont étudiées avec la méthode de Monte Carlo. 500 tirages aléatoires sont réalisés en chaque point du maillage du modèle éléments finis pour définir une épaisseur variable de la plaque comprise entre 2.98 mm et 3.14 mm. Ainsi une variation de ±2.6% autour de 3.06 mm entraîne une variation du module de stockage de plus ou moins 0.75%. La géométrie incertaine de la plaque ne peut pas non plus à elle seule expliquer l'évolution du module de stockage avec la fréquence.

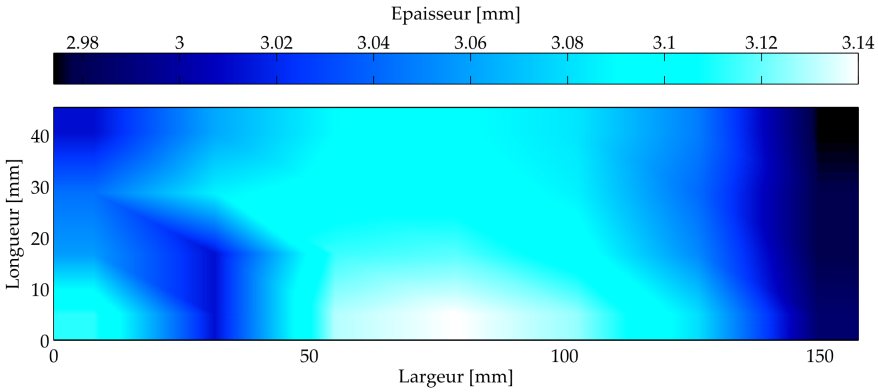


Figure 3.20 – Cartographie des épaisseurs de la plaque testée par analyse modale.

3.2.4.3 Autres incertitudes possibles

Avant de considérer cette évolution particulière du module de stockage avec l'augmentation de la fréquence comme une propriété intrinsèque du tBA/PEGDMA d'autres pistes potentielles d'incertitudes restent encore à explorer : l'influence des conditions aux limites, la méthode de recalage, l'hétérogénéité en terme de masse volumique ou de module élastique, ou encore l'auto-échauffement du tBA/PEGDMA au cours de l'essai. Cet aspect thermique a été vérifié pour les essais DMA (Section 2.1.2.1) mais les niveaux de fréquence étant ici plus élevés, un auto-échauffement du polymère sous l'excitation fréquentielle croissante est possible et pourrait entraîner une diminution du module.

3.2.5 Bilan

En combinant les différentes sources d'erreur possibles, à la fois géométrique, thermique et mécanique, la stabilité du module pourrait finalement être observée sur la plage de fréquence concernée.
Les essais modaux à 22°C estiment un module de stockage moyen de 2330 MPa ($\pm 3.5\%$) sur la plage de fréquence [170 - 3000] Hz, valeur légèrement supérieure à celle correspondant au comportement asymptotique du modèle 2S2P1D. Néanmoins la figure 3.21, obtenue par translation horizontale des isothermes grâce aux facteurs a_T déterminés dans la Section 2.2.3.2, montre une tendance générale correcte en comparaison à la courbe maîtresse DMA et au modèle associé.

Par ailleurs, les essais modaux permettent la mesure du facteur de perte à haute fréquence réduite, là où le modèle 2S2P1D fournit seulement une asymptote hypothétique. Le facteur de perte semble supérieur à celui prédit par le modèle.

Par contre, ces essais modaux ne permettent pas d'aborder le comportement du tBA/PEGDMA dans la phase de transition vitreuse. Pour atteindre ces propriétés

par analyse modale la méthode d'Oberst [Oberst 52] pourrait être utilisée. Cette procédure est définie dans la norme ASTM-1998 [AST 98]. Son principe est de tester non pas le matériau visco-élastique seul mais de l'associer à une ou deux couches de matériau plus rigide, pris en sandwich par exemple. L'échantillon à tester est alors assez rigide dans la phase vitreuse pour un essai modal. Néanmoins cette méthode ajoute des incertitudes au Modèle Élements Finis qui devient tributaire non seulement des conditions limites mais aussi des propriétés mécaniques des matériaux ajoutés.

Finalement l'analyse modale semble être une méthode expérimentale intéressante pour tester les matériaux viscoélastiques à hautes fréquences réduites et espérer estimer correctement le facteur de perte. La mise en œuvre est simple, rapide, peu coûteuse et non destructive. Elle offre en outre la possibilité d'étudier des structures de géométrie "non normalisée". Le seul bémol à cette méthode est la nécessité d'une corrélation entre l'expérimental et le modèle ; le modèle éléments finis reste difficile à établir étant donné les incertitudes liées aux conditions expérimentales (conditions limites, géométrie, conditions environnementales, excitation, comportement matériau...).

Les basses fréquences réduites n'étant toujours pas atteintes sur la caractérisation large bande du tBA/PEGDMA, la partie suivante présente une méthode expérimentale permettant de tester le tBA/PEGDMA à haute fréquence et en température.

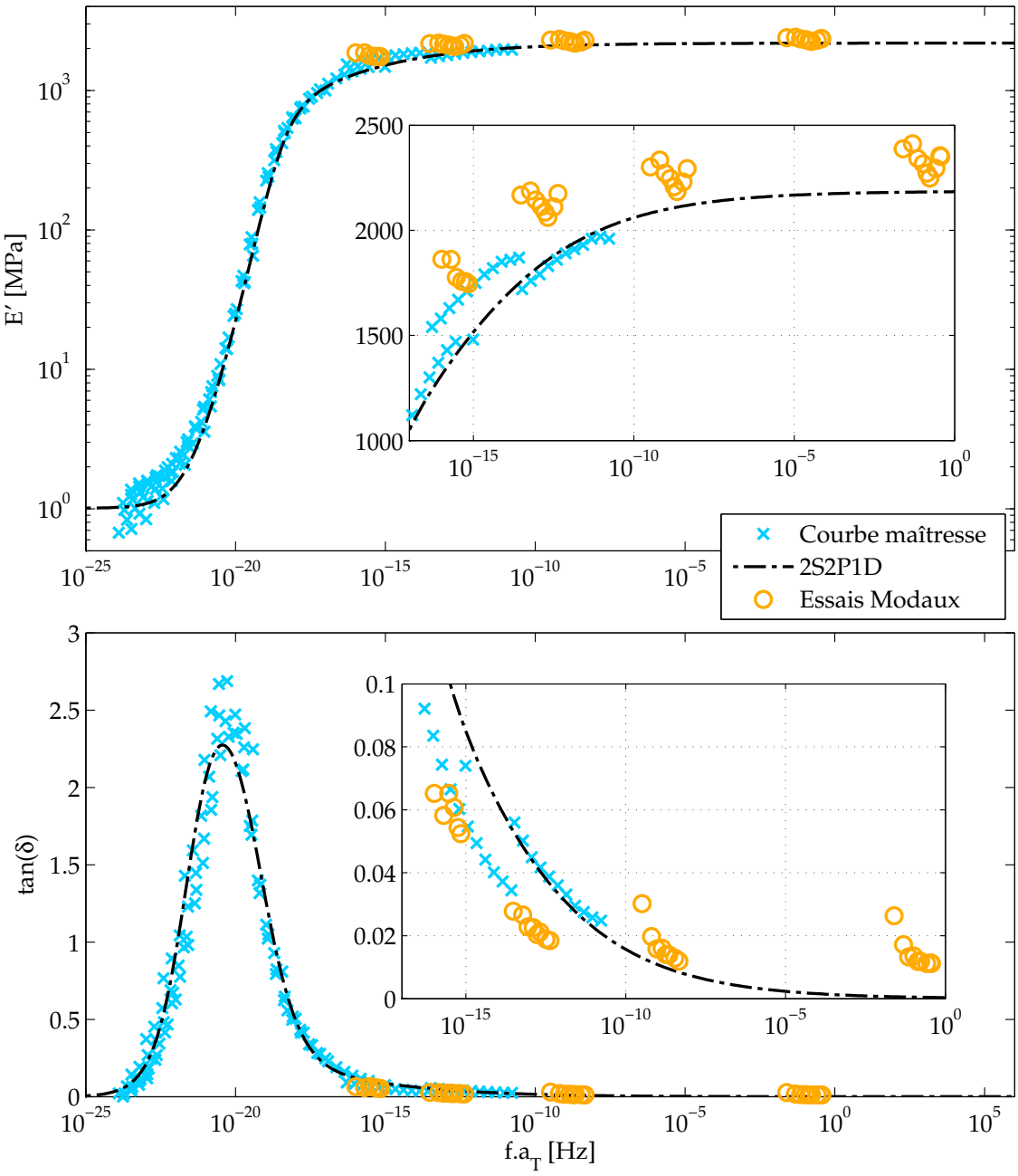


Figure 3.21 – Module de stockage en fonction de la fréquence réduite ($T_0 = 20°C$) : courbe maîtresse + modèle 2S2P1D + essais modaux.

3.3 Viscoanalyseur Haute Fréquence

Cette section présente une étude réalisée sur un analyseur dynamique mécanique en cisaillement. Ces essais, effectués à différentes températures, permettent de balayer les propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA de la phase vitreuse à la transition de phase et donc d'ajouter des points de mesure à basse fréquence réduite. Cette analyse donne également l'occasion de tester les limites de ce dispositif, initialement développé pour les matériaux élastomères et seulement à température ambiante.

3.3.1 Présentation du système expérimental

Le Viscoanalyseur Haute Fréquence –ou *High Frequency Viscoanalyser* (HFV)– développé par F. Renaud et al. [Renaud 11a] permet de mesurer les propriétés mécaniques de matériaux viscoélastiques sur une grande plage de fréquences : de [100 - 200] Hz à [2000 - 5000] Hz selon la rigidité du matériau. La figure 3.22 montre une photographie du HFV et son schéma de principe. Quatre échantillons sont pincés entre les mâchoires et les supports d'échantillons. Ce type de montage est symétrique et permet de solliciter les échantillons en cisaillement pur sans flexion. Une pré-charge normale statique est appliquée grâce à un boulon M6 au centre des mâchoires. Le cisaillement des échantillons est obtenu en déplaçant les supports en opposition de phase. Pour cela, deux chaînes d'actionnement, composées d'un actionneur piézo-électrique et d'un capteur de force, sont placées entre les supports. Les actionneurs piézo-électriques (PI 842.10) permettent d'atteindre des fréquences élevées supérieures à 10 kHz. Cependant la limite fréquentielle supérieure de caractérisation est imposée par le premier mode de résonance du HFV. Le HFV est suspendu par des élastiques pour le découpler des modes propres du bâti. Les efforts dynamiques sont mesurés par des capteurs de force (B&K 8200). L'effort de pré-charge est mesuré par une jauge d'extensométrie située sous la mâchoire inférieure. Six accéléromètres piézoélectriques sont placés sur les côtés des mâchoires et des supports pour mesurer les accélérations de part et d'autre des quatre échantillons.

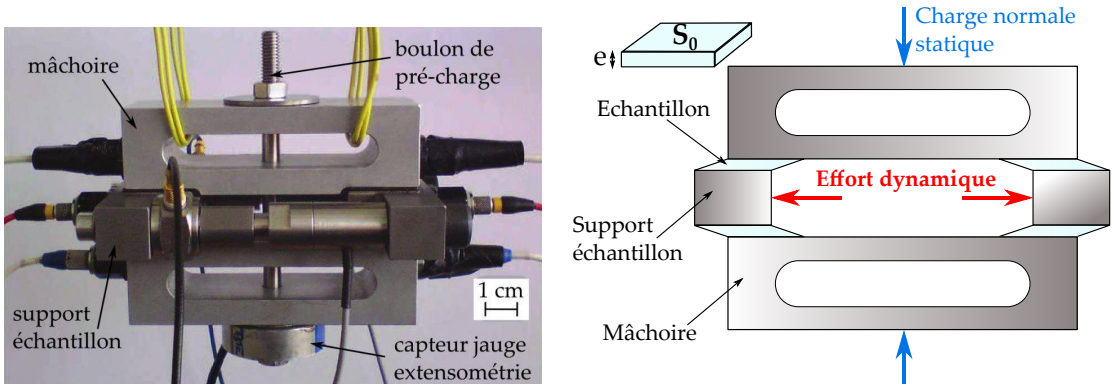
Les essais sur le tBA/PEGDMA sont effectués dans une enceinte thermique. Les capteurs de force limitent la température maximale à 80°C. Les échantillons de $20 \times 30 \times 2.5$ mm^3 sont testés entre 20°C et 80°C (incrément 10°C). On observe après un cycle en température sous pré-charge que les échantillons adhèrent à l'aluminium, le boulon de pré-charge a donc été enlevé pour les essais.

3.3.2 Post-traitement et résultats

En supposant la contrainte nominale de cisaillement σ_{12} uniforme dans l'échantillon, on a

$$\sigma_{12} = \frac{F}{S_0} \ , \tag{3.8}$$

avec F la charge effective appliquée sur les supports d'échantillon et S_0 la section cisaillée de l'échantillon (figure 3.22).



(a) Dispositif HFV [Renaud 11b].

(b) Schéma de principe du HFV.

Figure 3.22 – Viscoanalyseur Haute Fréquence.

On suppose que la déformation de cisaillement ε_{12} et la distorsion γ sont également uniformes dans l'échantillon,

$$2\varepsilon_{12} = \gamma = \frac{u}{e} \ , \tag{3.9}$$

avec u le déplacement effectif de chaque support et e l'épaisseur de l'échantillon (figure 3.22).
Le module de cisaillement statique G, rapport entre la contrainte de cisaillement et la déformation, est alors défini par

$$G = \frac{\sigma_{12}}{\gamma} = \frac{F}{u}\frac{e}{S} \ . \tag{3.10}$$

Cependant, dans le cas du HFV, le module de cisaillement ne peut pas être estimé en post-traitant les données des capteurs via l'équation 3.10 en raison des efforts d'inertie dus à l'équipement (figure 3.23), et plus particulièrement :

- la masse des mâchoires M_m,
- la masse des actionneurs piézoélectriques et des capteurs de force M_{ac},
- la masse des supports M_{S1}, M_{S2}.

Le Principe Fondamental de la Dynamique appliqué au modèle rhéologique présenté sur la figure 3.23, conduit à l'expression de la rigidité de l'échantillon [Renaud 11b, Butaud 15d] :

$$K_E = \frac{\omega^2((M_{S_1} - M_{ac})\hat{a}_2 + M_{S_2}\hat{a}_5) - 2F_C}{2\hat{a}_2 + 2\hat{a}_5 - \hat{a}_1 - \hat{a}_3 - \hat{a}_4 - \hat{a}_6} \ , \tag{3.11}$$

avec $\hat{a}_i$ la transformée de Fourier de l'accélération du $i^{\text{ème}}$ accéléromètre divisée par la pulsation fréquentielle ω,
et F_C la force mesurée par les capteurs.

Le module de cisaillement est ainsi défini par :

$$G = K_E \frac{e}{S} \ . \tag{3.12}$$

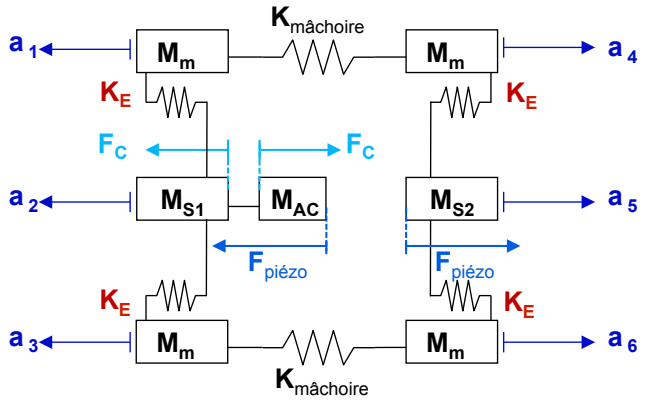


Figure 3.23 – Modélisation du HFV, avec $K_{\text{mâchoire}}$ la raideur de la mâchoire et $F_{\text{piézo}}$ la force appliquée par les actionneurs.

Ce post-traitement est effectué à chaque fréquence d'excitation afin d'obtenir le comportement fréquentiel et plus particulièrement le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ en fonction de la fréquence. Les résultats bruts sont présentés sur la figure 3.24 à plusieurs températures.

À basse fréquence, entre 70 et 200 Hz, les données ne sont pas exploitables. Les accélérations ne sont pas suffisamment grandes et les accéléromètres pas assez sensibles pour obtenir un signal correct c'est à dire non bruité. À haute fréquence, à partir de 2000 Hz, les effets de la résonance du système HFV, à 3000 Hz, commencent à être visibles, particulièrement sur la phase à haute température. Par la suite les mesures sont donc exploitées seulement entre 200 et 2000 Hz.

Pour permettre la comparaison avec les autres essais expérimentaux, le module complexe E^* est déduit du module de cisaillement complexe G^* par :

$$E^*(\omega) = 2G^*(\omega)(1+\nu) \ , \tag{3.13}$$

avec $\nu = 0.37$, déterminé par les essais quasi-statiques.
Le module de stockage E' et le facteur de perte $\tan(\delta)$, estimés par HFV en fonction de la fréquence sont présentés pour plusieurs températures sur la figure 3.25. Le module de stockage estimé varie entre 2.8 MPa et 1540 MPa, le facteur de perte entre 0 et 2.1, selon la température et la fréquence. Ces résultats sont discutés ci-après en fonction des freins expérimentaux et analytiques rencontrés.

3.3.3 Limites expérimentales et analytiques

Initialement le banc d'essai HFV a été dimensionné pour des matériaux silicones. Leur module d'élasticité, à température ambiante, est beaucoup plus faible que celui du tBA/PEGDMA, de l'ordre de 100 MPa contre 2500 MPa pour le PMF. La modélisation analytique actuelle est adaptée à ces matériaux moins rigides, elle est ici mise en défaut lorsque le matériau est en phase vitreuse. En effet, en phase vitreuse,

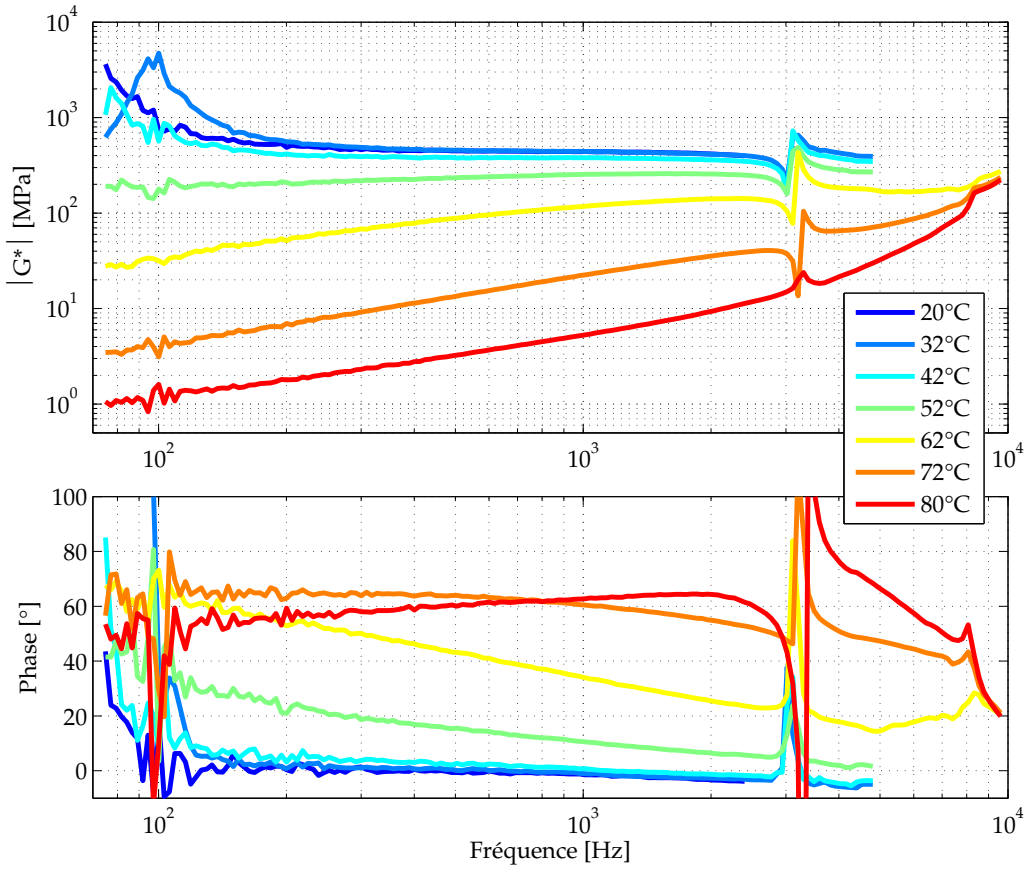


Figure 3.24 – Résultats bruts d'essais HFV à plusieurs températures : valeur absolue du module de cisaillement complexe, et phase, en fonction de la fréquence et pour plusieurs températures.

la raideur des échantillons testés est du même ordre de grandeur que la raideur des mâchoires. Les données accélérométriques étant mesurées sur le banc d'essai, et non directement sur l'échantillon, il est difficile de dé-corréler la rigidité du système et la rigidité de l'échantillon par le biais du modèle analytique. Le module estimé pour le tBA/PEGDMA à basse température s'en trouve sous-estimé par rapport aux essais DMA. Pour pallier cette limitation, un modèle numérique inverse 3D complet du banc HFV pourrait être envisagé, pour espérer isoler la rigidité du banc de celle des échantillons plus précisément qu'avec le modèle analytique développé par F. Renaud [Renaud 11b].

Par ailleurs avant cette campagne de mesures, le banc HFV n'avait jamais été utilisé pour des essais en température. Le contrôle en température a été réalisé en utilisant un thermocouple placé dans un échantillon de tBA/PEGDMA. Néanmoins, l'inertie thermique du banc, due aux pièces métalliques massives, n'a pas été prise en compte. La précision sur les températures s'en trouve amoindrie. Du fait de la variation très importante des propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA avec la tem-

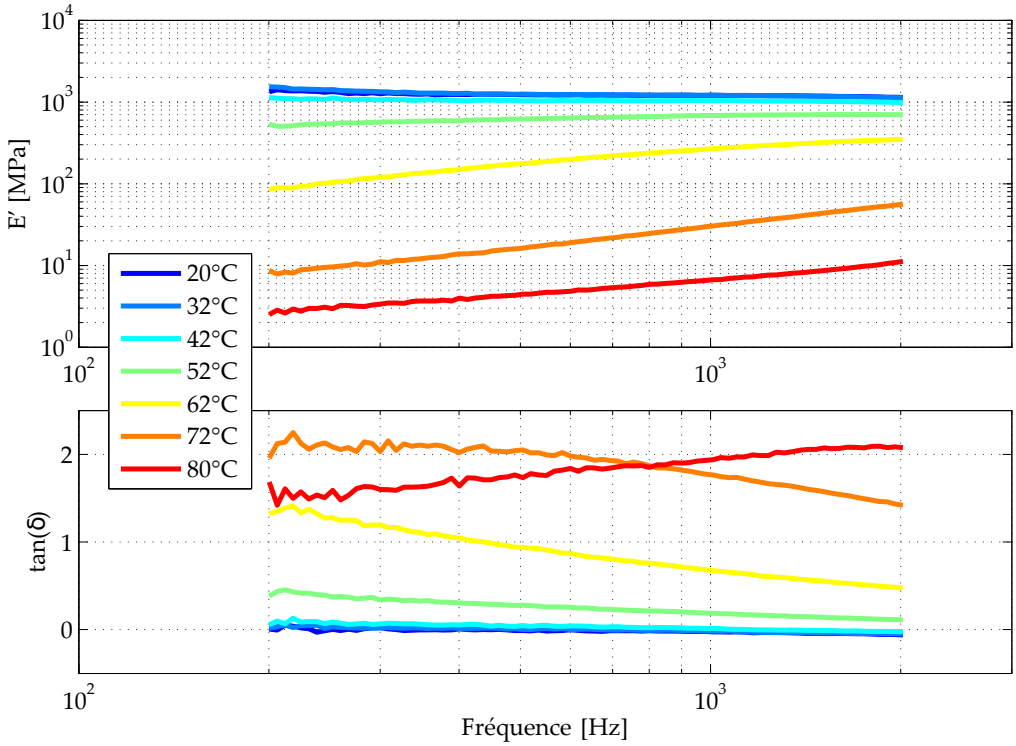


Figure 3.25 – Module de stockage et facteur de perte mesurés par HFV tracés pour plusieurs températures en fonction de la fréquence.

pérature, les résultats sont d'autant moins précis.

Des incertitudes résident également sur la pré-charge appliquée au tBA/PEGDMA. Les échantillons de tBA/PEGDMA ayant adhéré au support après un cycle en température, le boulon de pré-charge avait été enlevé. Cependant, des charges axiales provoquées par le poids des éléments mécaniques (mâchoires, mors, actionneurs) entraînent certainement une pré-charge sur les échantillons. Certains matériaux polymères voient leurs propriétés mécaniques varier avec la pré-charge [Festjens 12], cet aspect reste donc à explorer.

La relation directe entre G^* et E^* peut être discutée car, encore une fois, la dépendance à la fréquence du coefficient de Poisson est courante pour les matériaux polymères [Caracciolo 96, Pritz 07]. Une comparaison de valeurs dynamiques mesurées en traction/compression et de valeurs mesurées en cisaillement sur une même bande de fréquence, pourrait permettre de répondre à cette question. Malheureusement les bandes de fréquences ne se recoupant pas entre les essais DMA et les essais HFV, la dépendance du coefficient de Poisson à la fréquence n'a pu être observée. Cette relation est par ailleurs tributaire de l'isotropie du matériau qui n'a pas été validée.

3.3.4 Bilan

Malgré ces incertitudes, la figure 3.26 montre une bonne concordance entre les résultats HFV et le modèle 2S2P1D. Il y a, en effet, une sous-estimation du module de stockage à basse fréquence réduite, et un certain décalage en fréquence sur la phase de transition, néanmoins, la tendance générale reste correcte et les essais HFV valident un facteur de perte stupéfiant, supérieur à 2 durant la phase de transition. Ce dispositif est donc capable, contrairement aux autres méthodes, de mesurer des valeurs dans la transition vitreuse pourtant si difficile à aborder avec le tBA/PEGDMA, même pour un analyseur dynamique reconnu comme le *Bose Electroforce 3200* (Section 2.1.2.1). Ce viscoanalyseur HFV est donc prometteur et les essais sur le tBA/PEGDMA ont par ailleurs permis la mise en évidence des limites expérimentales et analytiques du dispositif. Des améliorations pourront donc être ajoutées au prochain prototype.

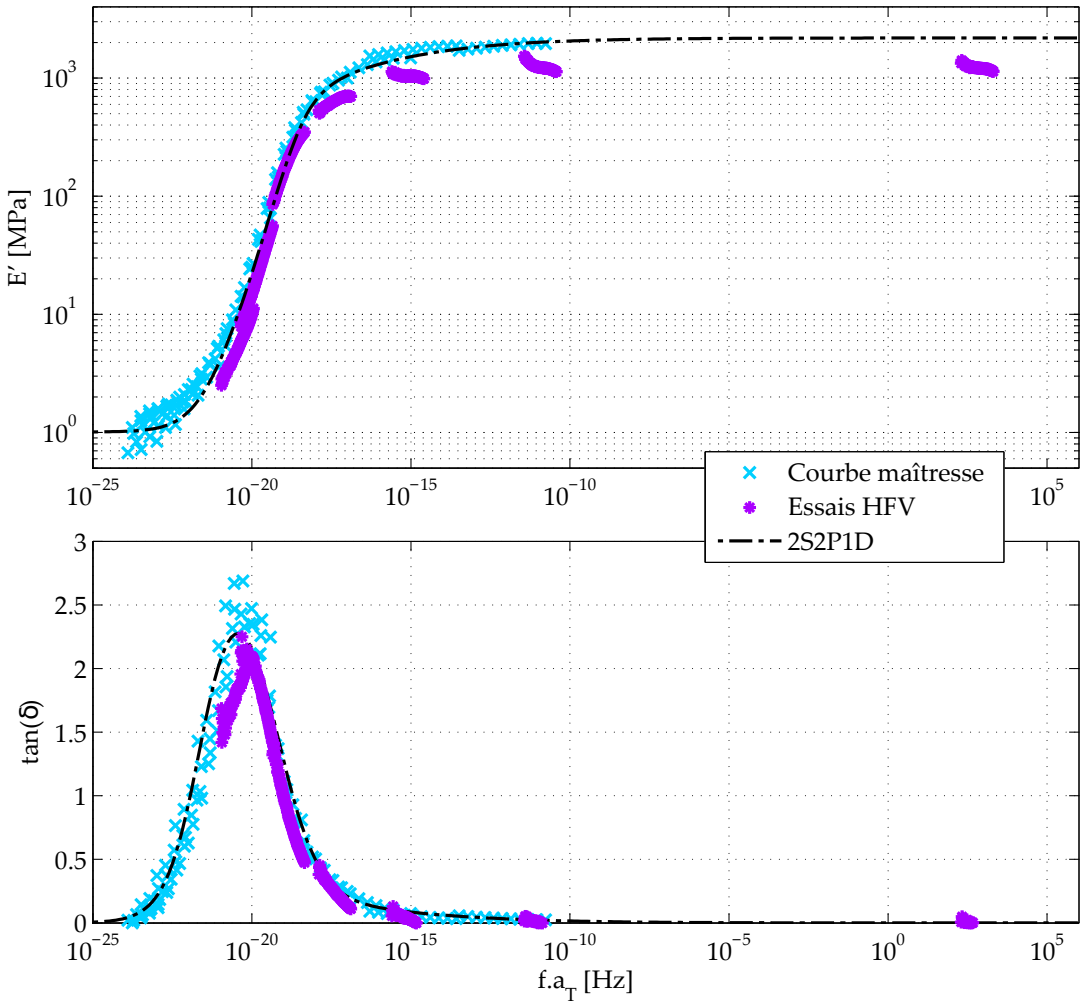


Figure 3.26 – Module de stockage en fonction de la fréquence réduite ($T_0 = 20$°C) : courbe maîtresse + modèle 2S2P1D + HFV (Viscoanalyseur Hautes Fréquences).

La partie suivante présente trois moyens d'essais expérimentaux et clôture la caractérisation large bande du tBA/PEGDMA, en fournissant en outre deux méthodes de détermination du coefficient de Poisson jusque-là estimé seulement en quasi-statique.

3.4 Méthodes de caractérisation complémentaires

Des essais sur le tBA/PEGDMA sont réalisés en nano-indentation, par SMM –*Scanning Microdeformation Microscopy*– et par analyse ultra-sonore. Ces trois méthodes permettent d'atteindre des hautes fréquences à température ambiante et donc de compléter le "benchmark" de caractérisation sur les hautes fréquences réduites. Ces essais donnent par ailleurs l'occasion de caractériser le matériau à très petites échelles (nano-indentation et SMM) et de vérifier si son comportement reste le même. Enfin, les mesures sur le tBA/PEGDMA par SMM permettent également de tester ce dispositif résonant en cours de développement.

3.4.1 Nanoindentation

Les essais de nano-indentation sur le tBA/PEGDMA ont été effectués par Patrick Delobelle, Ingénieur de Recherche au Département de Mécanique Appliquée. La nano-indentation consiste à faire pénétrer un indenteur, dont le rayon de pointe est nano-métrique, dans l'échantillon, puis à le retirer. L'analyse de la rigidité de contact à la décharge permet d'accéder au module d'indentation du matériau. Pour obtenir ses propriétés élastiques, deux méthodes ont été utilisées :

- la méthode classique CMC –ou *Continuous Multi Cycle*– de type charge-décharge proposée par W.C. Oliver et al. [Oliver 92] qui donne une mesure statique,
- la technique CSM –ou *Continuous Stiffness Method*– décrite par X. Li et al. [Li 02], qui ajoute une force harmonique à la méthode classique et donne une mesure dynamique.

Ces deux méthodes permettent de déterminer le module d'élasticité réduit du matériau :

$$E_r = \frac{E}{(1-\nu^2)} \ . \tag{3.14}$$

Les essais sont réalisés sur un nano-indenteur Anton-Paar, équipé d'un indenteur conique. La vitesse de pénétration de l'indenteur est de 4.2 µN/s.

En CMC (figure 3.27), le chargement $P_{max} = 500$ µN est maintenu 300 s avant d'effectuer la décharge afin de s'affranchir des problèmes de mesure dus au fluage possible du tBA/PEGDMA. La fréquence de l'essai quasi-statique est évaluée à 0.01 Hz par :

$$f = \frac{1}{h_{max}} \frac{dh}{dt} = 10^{-2} \ s^{-1} \ , \tag{3.15}$$

avec h_{max} la profondeur d'indentation maximale de 350 nm, et $\frac{dh}{dt}$ la vitesse d'indentation de 3.5 nm/s maximum.

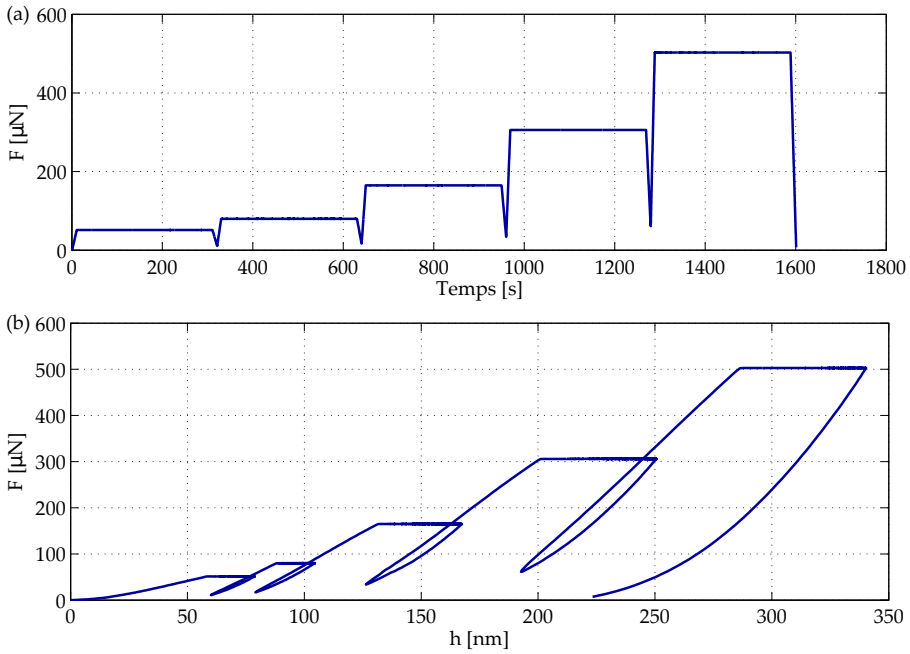


Figure 3.27 – Méthode CMC avec un temps de maintien de 300 s sur le tBA/PEGDMA, chargement F en fonction (a) du temps, (b) de la profondeur d'indentation h.

En dynamique (figure 3.28), l'échantillon est testé à 2, 20, 80 et 200 Hz. Les essais sont effectués à température ambiante (20°C $\pm$ 1°C).

Pour extraire une valeur de module d'élasticité à partir de l'équation 3.14, la valeur du coefficient de Poisson déterminée par DIC est utilisée. Les valeurs de module de stockage obtenues en fonction de la fréquence sont présentées sur la figure 3.29. Le nano-indenteur ne détecte pas de déphasage entre l'excitation et la réponse et estime donc un facteur de perte nul. Le module de stockage mesuré par nano-indentation varie de 11% autour d'une valeur moyenne de 2250 MPa. Une diminution nette du module de stockage est observée entre la mesure statique et les mesures dynamiques. Néanmoins aucune conclusion sur les propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA ne peuvent en être déduites, le changement de méthodes (CMC à CSM) explique cette chute du module. Par ailleurs l'augmentation du module de stockage, à partir de 80 Hz et pour 200 Hz également, incombe probablement au passage de la résonance de la machine de nano-indentation qui se trouve aux alentours de 80 Hz. Ces résultats seront discutés en regard du modèle 2S2P1D dans la Section 3.4.4.

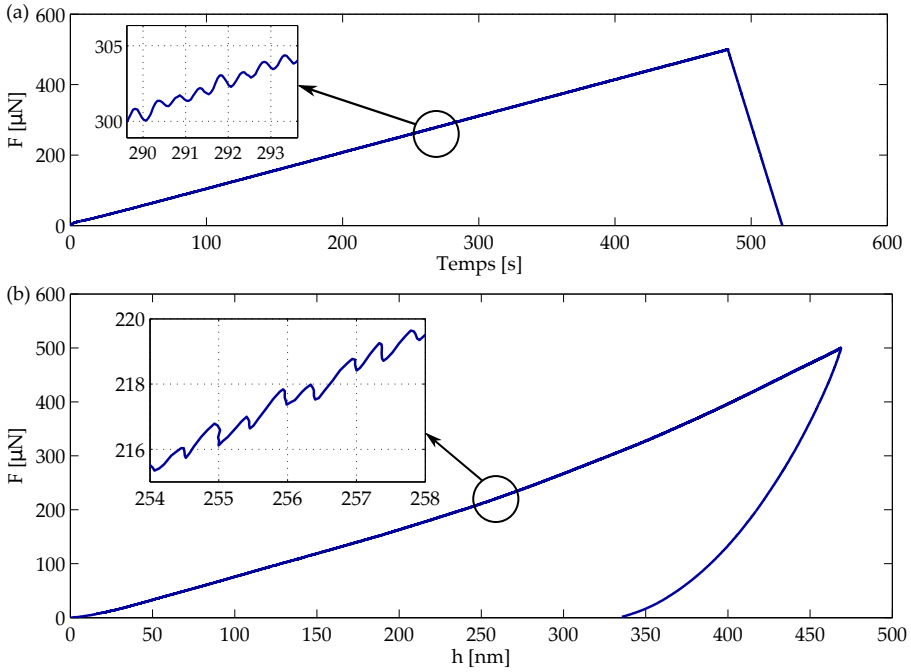


Figure 3.28 – Méthode CSM à 2 Hz sur le tBA/PEGDMA, chargement F en fonction (a) du temps, (b) de la profondeur d'indentation h.

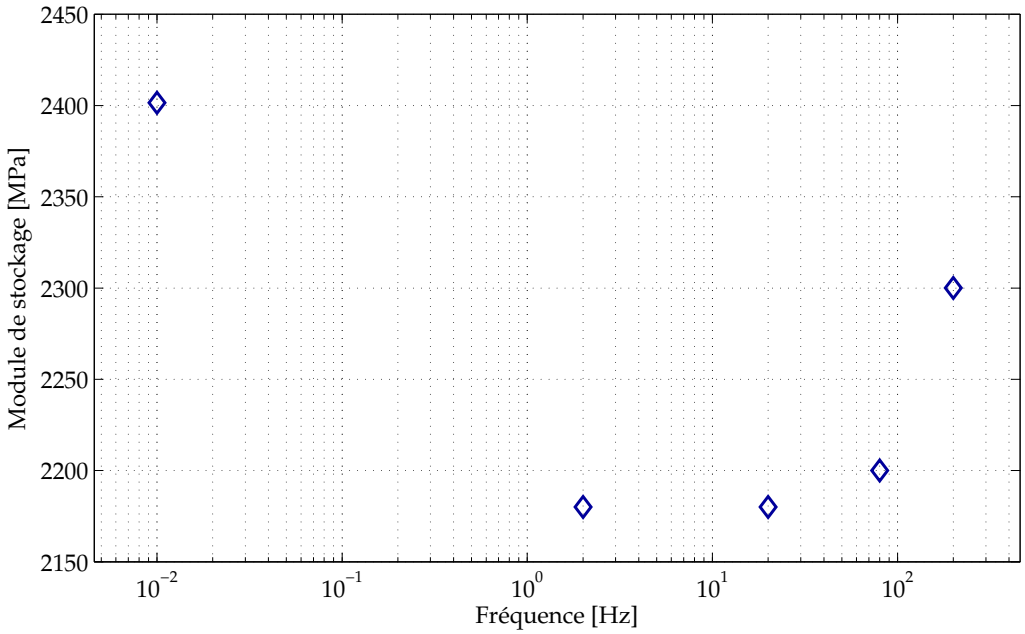


Figure 3.29 – Module de stockage en fonction de la fréquence par nano-indentation à 20°C.

3.4.2 SMM (Scanning Microdeformation Microscopy)

Les essais SMM utilisent un microscope acoustique à pointe vibrante développé au Département Micro Nano Science & Systèmes (MN2S) de l'institut FEMTO-ST depuis plus de vingt ans [Cretin 93]. Ces essais ont été réalisés par Thomas Travaillot, les résultats sont développés dans son manuscrit de thèse [Travaillot 14].
La pièce maîtresse du SMM est un capteur vibrant –ou résonateur– composé d'un support, d'un transducteur piézoélectrique bimorphe, d'un microlevier et d'une pointe en saphir de 15 µm de rayon (figure 3.30). Le principe du SMM consiste à mettre en contact la pointe avec l'échantillon de tBA/PEGDMA et d'exciter le résonateur en faisant un balayage en fréquence afin de mesurer les modes de flexion du microlevier. Les fréquences de résonance de ces modes dépendent de la géométrie du capteur vibrant, mais aussi des conditions aux limites, et donc du matériau de l'échantillon en contact avec la pointe. Selon la rigidité du matériau, les fréquences de résonance sont modifiées et c'est par le biais d'une modélisation dynamique, faisant intervenir 12 paramètres à identifier, que les propriétés mécaniques (module d'Young et coefficient de Poisson) de l'échantillon peuvent être déterminées. La procédure est détaillée par T. Travaillot [Travaillot 14, p. 84-99].

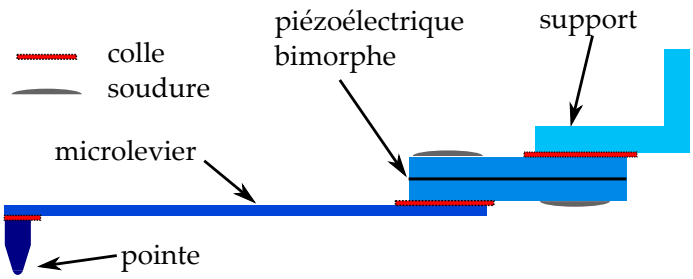


Figure 3.30 – Schéma du résonateur du SMM [Travaillot 14].

L'essai de microscopie acoustique est réalisé à température ambiante (20°C ±1°C). La hauteur d'appui z (figure 3.31) est fixée à 0.27 µm. Les fréquences de résonance mesurées, "en contact" sur le tBA/PEGDMA, sont de 17850 Hz, 41500 Hz, 49600 Hz et 106400 Hz.

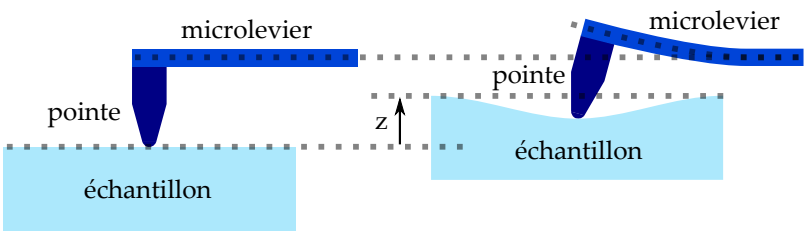


Figure 3.31 – Pointe SMM en contact avec un échantillon [Travaillot 14].

Au vu des paramètres identifiés, le module d'élasticité du tBA/PEGDMA ne dépendrait pas ou très peu de la fréquence d'excitation. Il est évalué à 2630 MPa

environ pour les quatre fréquences de résonance mesurées. Le coefficient de Poisson estimé par le SMM est de 0.34.
Les résultats SMM seront comparés au modèle 2S2P1D dans la Section 3.4.4.

3.4.3 Ultrasons

Une caractérisation du tBA/PEGDMA par ondes ultra-sonores est menée à température ambiante (20°C ±1°C). Des transducteurs émetteur-récepteur d'ondes ultra-sonores longitudinales et d'ondes ultra-sonores transversales (table 3.3) sont appliqués sur une plaque d'épaisseur tBA/PEGDMA 3 mm (±0.1 mm) avec un couplant type gel pour assurer une bonne diffusion des ondes dans le matériau (figure 3.32). À partir de mesures de temps τ entre échos (figure 3.32), et en connaissant la masse volumique ρ (1004 kg/m^3 ±2%) du tBA/PEGDMA, la mesure des vitesses de propagation des ondes, longitudinales V_L et des ondes transversales V_T, permettent, dans l'hypothèse d'un comportement purement élastique, de déterminer les coefficients de Lamé :

$$\mu = \rho V_T^2 \ , \tag{3.16}$$

$$\text{et } \lambda = \rho(V_L^2 - 2V_T^2) \ , \tag{3.17}$$

avec ρ la densité du tBA/PEGDMA.
Le module d'Young apparent E et le coefficient de Poisson ν qui s'expriment en fonction des coefficients de Lamé par

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \ , \tag{3.18}$$

$$\text{et } \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \ , \tag{3.19}$$

peuvent donc être évalués.

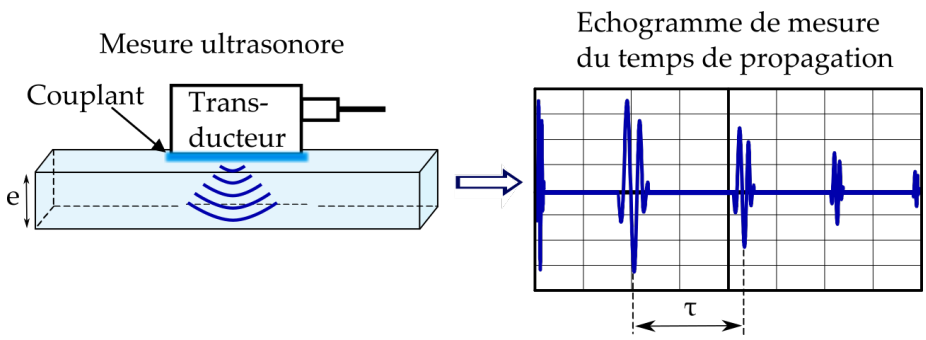


Figure 3.32 – Schéma d'un essai ultra-sonore.

Cet essai ultra-sonore à très haute fréquence permet de calculer une valeur de module d'Young de 2200 MPa (±8%), et un coefficient de Poisson de 0.37 (±2%). Les fréquences d'émission des transducteurs à disposition sont données dans la table 3.3.

Les fréquences ne sont pas identiques. La fréquence exacte pour laquelle sont déterminées ces propriétés reste donc ambigüe. Néanmoins à ces niveaux de fréquence, et à température ambiante, les propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA étant stabilisées, la différence de fréquence entre les deux transducteurs n'est pas un frein considérable.
Les valeurs mesurées par ondes ultra-sonores sont discutées ci-dessous avec les données du modèle 2S2P1D.

Ondes longitudinales	Olympus V110-RM	5 MHz
Ondes transversales	Olympus V154-RM	2.25 MHz

Table 3.3 – Fréquences d'émissions des transducteurs émetteur-récepteur

3.4.4 Bilan

Les modules de stockage, mesurés en fonction de la fréquence par les trois méthodes, nano-indentation, SMM et ondes ultra sonores, sont présentés sur la figure 3.33 en regard de la courbe maîtresse, construite grâce à l'essai DMA, et du modèle 2S2P1D associé. Ces méthodes semblent confirmer l'asymptote du modèle 2S2P1D à haute fréquence réduite, et donc valident la stabilisation du module de stockage. Les écarts sur la valeur asymptotique entre les méthodes, au vu des différentes échelles d'essais, des multiples moyens d'excitation et des différents niveaux de déformation, sont minimes. Ces méthodes expérimentales paraissent donc constituer une solution robuste pour déterminer un module de stockage à haute fréquence réduite.

Les ondes ultra-sonores, comme l'analyse SMM, permettent d'estimer un coefficient de Poisson, de respectivement 0.37 et 0.34. Ces méthodes, sans moyen de mesure supplémentaire, permettent une estimation rapide du coefficient de Poisson proche de celui mesuré par corrélation d'images.

Par contre, aucune de ces trois méthodes ne permet d'extraire le facteur de perte à ces niveaux de fréquence réduite. La méthode de nano-indentation dynamique est la seule qui pourrait y accéder mais le facteur de perte est trop faible pour que le déphasage entre l'excitation et la réponse soit détecté. La méthode SMM collecte des informations sur le déphasage mais l'exploitation de ces résultats n'est pas encore effective.

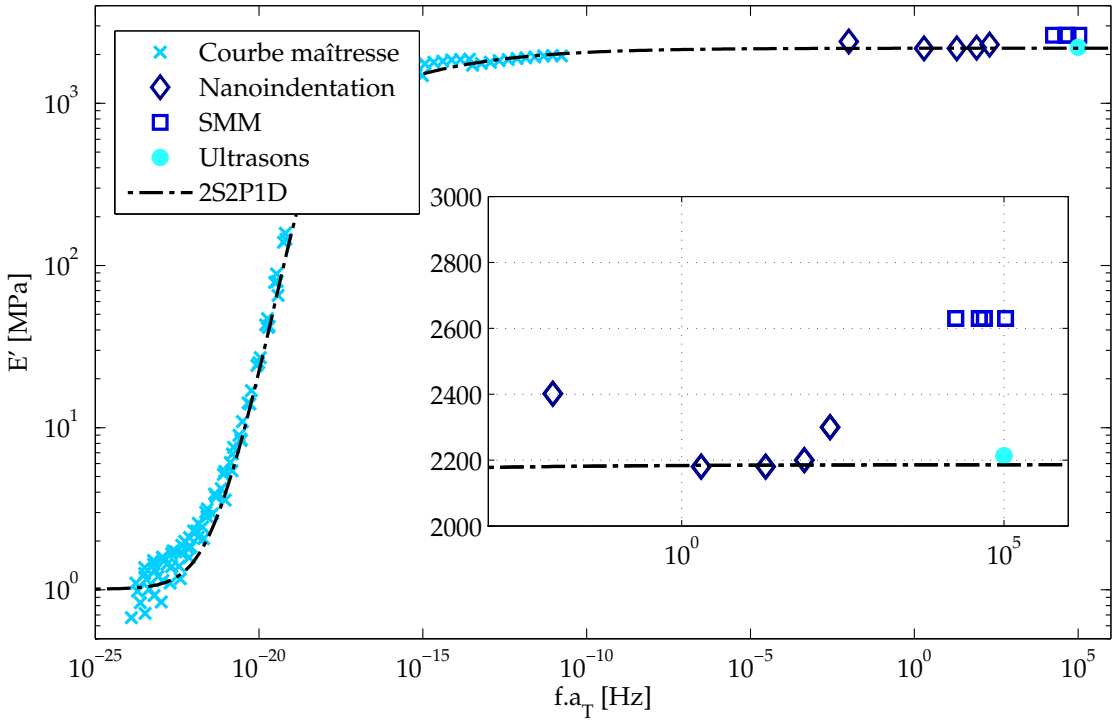


Figure 3.33 – Module de stockage en fonction de la fréquence réduite ($T_0 = 20°C$) : courbe maîtresse + modèle 2S2P1D + Nano-indentation + SMM + Ultrasons.

3.5 Conclusions

Ce chapitre présente la caractérisation large bande du tBA/PEGDMA par divers moyens expérimentaux. La figure 3.34 montre le bilan de ces investigations. Six méthodes expérimentales sont présentées sur cette figure en regard de la courbe maîtresse et du modèle 2S2P1D.
Les essais **quasi-statiques** en phase vitreuse valident l'asymptote du module de stockage à haute fréquence réduite.
L'**analyse modale** en température permet d'aborder le début de la transition de phase et surtout d'estimer une valeur de facteur de perte non nulle à haute fréquence réduite.
Les essais sur le banc **HFV** caractérisent le tBA/PEGDMA durant la transition de phase et mettent en évidence le facteur de perte supérieur à 2 au changement de phase.
Les méthodes complémentaires, **nano-indentation**, **SMM** et **ultrasons**, permettent de valider la stabilisation du module de stockage à très haute fréquence réduite.

Aucune des méthodes présentées ici ne permet d'atteindre les basses fréquences réduites, une perspective à ce chapitre serait d'effectuer des essais de fluage pour espérer compléter ce "benchmark" pour l'état caoutchoutique du tBA/PEGDMA.

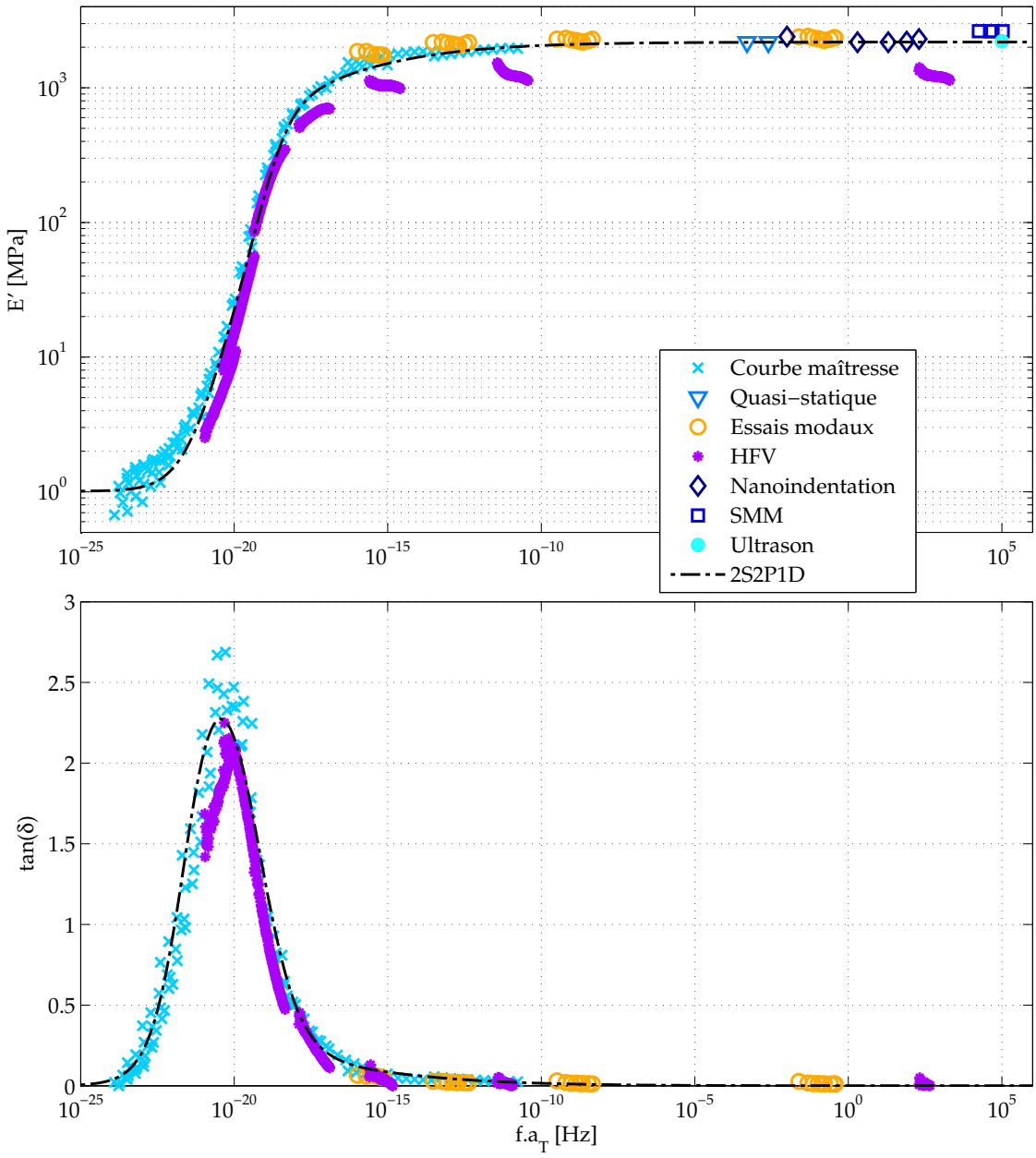


Figure 3.34 – "Benchmark" de caractérisation dynamique du tBA/PEGDMA : module de stockage et facteur de perte en fonction de la fréquence réduite, mesurés par 7 méthodes expérimentales et représentés par le modèle visco-élastique 2S2P1D.

Toutes ces méthodes, récapitulées dans la table 3.4, n'ont pas réussi, quels que soient le moyen d'excitation utilisé, l'échelle de sollicitation testée, ou le niveau de déformation atteint, à mettre en défaut le principe d'équivalence temps-température, cela permet donc d'utiliser avec confiance le modèle 2S2P1D pour la suite des travaux.

Table 3.4 – Récapitulatif essais de caractérisation large bande

Méthode	Mode de sollicitation	Plage fréquentielle [Hz]	Température [°C]	Échelle	Ordre de grandeur des déformations [%]
DMA	Traction	0.1 -- 180	0 -- 90	Macroscopique	0.1
Quasi-statique	Traction	10^{-4} -- 10^{-3}	20	Macroscopique	0.5
Analyse modale	Flexion	150 -- 2000	22 -- 43	Macroscopique	10^{-4}
HFV	Cisaillement	200 -- 2000	20 -- 80	Macroscopique	10^{-3}
Nano-indentation	Indentation	0.1 -- 200	20	Nanoscopique	5
SMM	Indentation	10^{4} -- 10^{5}	20	Microscopique	4
Ultrasons	---	10^{5}	20	Macroscopique	--

4

Utilisation du tBA/PEGDMA pour la conception d'une structure composite à amortissement contrôlé

Sommaire

4.1 Pilotage de l'amortissement 104
4.1.1 Contrôle des vibrations 104
4.1.2 Focus sur le tBA/PEGDMA 105
4.2 Modélisation éléments finis d'une structure sandwich, cœur en polymère à mémoire de forme 108
4.2.1 Implémentation du modèle 108
4.2.2 Résultats 110
4.2.3 Bilan 116
4.3 Analyse modale expérimentale d'un sandwich aluminium-tBA/PEGDMA 118
4.3.1 Dispositif expérimental et démarche 118
4.3.2 Résultats 119
4.4 Corrélation calculs/essais 121
4.4.1 Recalage 121
4.4.2 Discussion 122
4.5 Perspectives 124
4.5.1 Structuration nid d'abeille 124
4.5.2 Gradient de température 126
4.6 Conclusions 127

Préambule

Ce chapitre illustre les capacités amortissantes du tBA/PEGDMA en l'intégrant à une structure composite de type sandwich. Les possibilités de contrôle de l'amortis-

sement via un pilotage en température du tBA/PEGDMA à partir d'une courbe de calibration "arc-en-ciel" sont mises en évidence. Puis, un modèle éléments finis d'une structure composite constituée de peaux aluminium et d'un cœur tBA/PEGDMA, souligne l'influence de la température sur le comportement de la structure et démontre l'impressionnant pouvoir amortissant du tBA/PEGDMA. Par la suite, la fabrication de la structure et l'analyse modale expérimentale de son comportement en température permettent de constater les capacités remarquables du matériau. Ces essais permettent par ailleurs de valider la modélisation éléments finis. Finalement plusieurs idées sont proposées pour améliorer le comportement de la structure composite, à la fois du point de vue de l'amortissement mais également dans l'optique de l'allègement et de la rigidification des structures.

4.1 Pilotage de l'amortissement

L'intérêt du polymère à mémoire de forme tBA/PEGDMA ne repose pas seulement sur sa capacité à dissiper de l'énergie, mais également sur le pilotage possible de cet amortissement. Une première partie fait un bilan des moyens de contrôle vibratoire, la partie suivante se concentre sur le pilotage de l'amortissement du tBA/PEGDMA.

4.1.1 Contrôle des vibrations

Comme présenté dans le premier chapitre, les vibrations et le bruit dans les systèmes dynamiques peuvent être réduits par un certain nombre de moyens répartis en deux grandes catégories, le contrôle passif et le contrôle actif.
L'**amortissement passif** ne requiert pas d'énergie extérieure. Il consiste à augmenter les dissipations d'énergie au sein de la structure considérée en lui ajoutant des dispositifs (frotteurs, amortisseurs fluides ou électromécaniques) ou des matériaux viscoélastiques qui possèdent la capacité naturelle de dissiper de l'énergie vibratoire lorsqu'ils subissent une déformation. Il existe plusieurs possibilités pour adapter l'amortissement passif à l'environnement visé. Tout d'abord il est possible de jouer sur les propriétés intrinsèques du matériau ajouté à la structure qui sera plus ou moins amortie, sur une bande de fréquences ou une autre, selon les caractéristiques dynamiques du matériau [Grootenhuis 70]. La localisation, sur la structure, du matériau viscoélastique, peut également être un moyen de réglage. Dans le cas des patchs viscoélastiques par exemple, ils peuvent amortir un mode ou un autre selon leur positionnement sur la structure [Zheng 05, Kumar 10]. Dans le cas d'une couche viscoélastique contrainte (figure 1.13), les capacités amortissantes sont contrôlées via l'épaisseur de la couche viscoélastique. Il existe une épaisseur optimale où l'amortissement sera maximal [Huang 14]. D'autres travaux portent sur l'influence du facteur de forme sur l'amortissement de la structure [Li 12].
L'**amortissement actif** (Section 1.2.1) est l'amortissement créé, par exemple, par des matériaux piézo-électriques collés sur la structure [Alessandroni 02, Collet 14].

Le contrôle actif de l'amortissement consiste à piloter un actionneur en temps réel de telle sorte que l'énergie qu'il introduit engendre une réduction des niveaux vibratoires. La technique d'amortissement actif la plus simple dénommée « Direct Velocity Feedback » (DVF) illustre parfaitement ce principe : l'actionneur injecte un effort qui s'oppose en permanence à la vitesse mesurée localement, produisant un effet de viscosité qui augmente l'amortissement apparent. De nombreuses approches ont été développées dans ce domaine dans les années 1980 à 2000 mais relativement peu d'applications industrielles ont vu le jour, le principal verrou étant la quantité d'énergie nécessaire à l'alimentation de l'actionneur et la complexité liée à l'intégration des transducteurs, de leur électronique et des éléments de calcul nécessaires au contrôle. On parle par ailleurs d'amortissement semi-actif lorsque le mécanisme de dissipation d'énergie est passif mais qu'il est piloté de façon active [Tateo 14]. Une source d'énergie extérieure est à nouveau nécessaire, mais uniquement pour alimenter une électronique de commande. Les progrès actuels dans le domaine de la récupération d'énergie ambiante d'une part et dans l'électronique de très basse consommation d'autre part laissent penser que le concept de système semi-actif autonome est viable. Des technologies permettant un amortissement et une rigidité réglables existent pour les transferts vibratoires localisés comme les suspensions de moteurs [Petek 88, Choi 98]. En revanche, des dispositifs passifs pilotables distribués ou continus n'existent pas à notre connaissance. La température, impactant explicitement les propriétés mécaniques et, parmi elles, les propriétés amortissantes des matériaux polymères [Foin 99, p. 67-70], est un moyen possible de pilotage de l'amortissement. Cette technique sera qualifiée de semi-active car utilisant les propriétés amortissantes naturelles d'un matériau viscoélastique tout en nécessitant une activation thermique extérieure, soit apportée par chauffage, soit présente dans l'application visée.

4.1.2 Focus sur le tBA/PEGDMA

La caractérisation du tBA/PEGDMA a montré une dépendance de ses propriétés mécaniques à la température et à la fréquence. On a vu précédemment que le facteur de perte du tBA/PEGDMA pouvait atteindre, selon la température et la fréquence de sollicitation, des valeurs de 2.5 qui dépassent largement les matériaux classiquement utilisés pour l'amortissement structural et réputés très amortissants puisque ces derniers ont un facteur de perte d'environ 1.5 [3M^{TM} 12]. C'est dans l'état transitoire, défini entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique, que le tBA/PEGDMA est le plus intéressant en terme d'amortissement.
Afin d'aider au dimensionnement et à l'optimisation de structure à base de tBA-/PEGDMA, les propriétés du matériau sont représentées par le modèle 2S2P1D introduit à la Section 2.3.3 et définissant le module complexe E^* par

$$E^*(\omega, T) = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + \gamma(j\omega\tau)^{-k} + (j\omega\tau)^{-h} + (j\omega\beta\tau)^{-1}} \ , \tag{4.1}$$

où $\tau(T) = a_T(T).\tau_0$, et $\log(a_T) = \dfrac{C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)}$.

Les paramètres du modèle (table 4.1) ont été déterminés d'après les courbes maîtresses obtenues par le principe d'équivalence temps-température.

Table 4.1 – Paramètres du modèle 2S2P1D et de la loi WLF (Section 2.2).

E_0 (MPa)	E_∞ (MPa)	T_0 (°C)	C_1^0	C_2^0	k	h	γ	β	τ_0 (s)
0.67	2210	40	10.87	32.57	0.16	0.79	1.68	3.8e+4	0.61

Ce modèle permet donc de définir les propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA sur toutes les plages de fréquences et de températures d'intérêt. Il est alors possible, pour une fréquence donnée, de déterminer la température optimale qui maximise l'amortissement. La figure 4.1 montre par exemple, que si la fréquence à amortir est de 200 Hz, la température optimale pour un amortissement maximum sera de 73°C, c'est à dire là où le facteur de perte atteint sa valeur maximale.

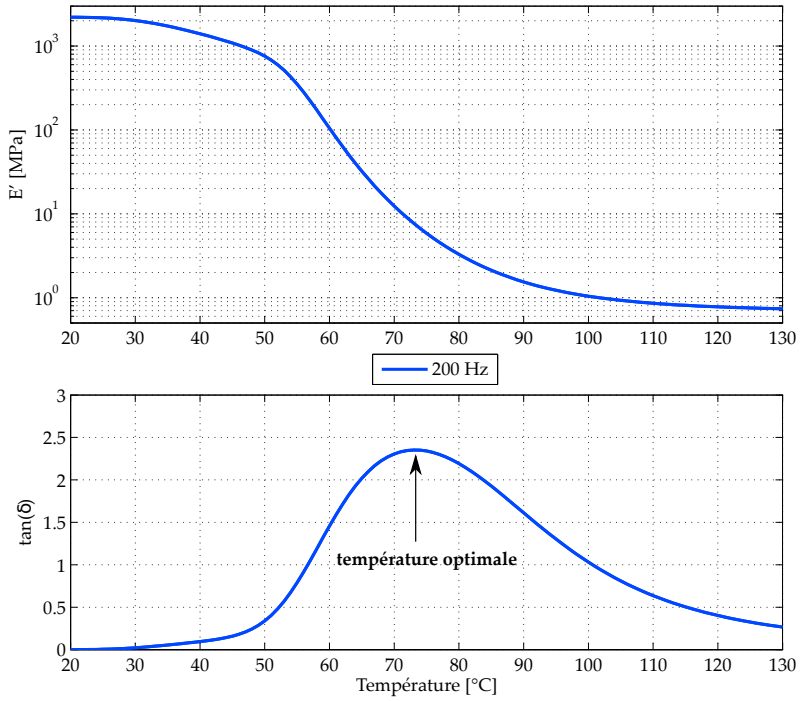


Figure 4.1 – Module de stockage E' et facteur de perte $\tan(\delta)$ à 200 Hz, température optimale pour un amortissement maximal : 73°C (tracé grâce au modèle 2S2P1D).

Ce type de courbe peut être tracé pour de multiples fréquences. La figure 4.2 montre les propriétés mécaniques pour 20 fréquences, réparties de façon logarithmique, entre 100 et 10 000 Hz.

Cette courbe de calibration "arc-en-ciel" permet de déterminer la température optimale pour un amortissement maximal à différentes fréquences : à 100 Hz la température optimale est de 71°C, à 885 Hz elle est de 82°C, elle est de 90°C pour 2 975 Hz ou encore de 104°C pour une fréquence de 10 000 Hz. À une fréquence donnée correspond une température optimale définie par le pic du facteur de perte.

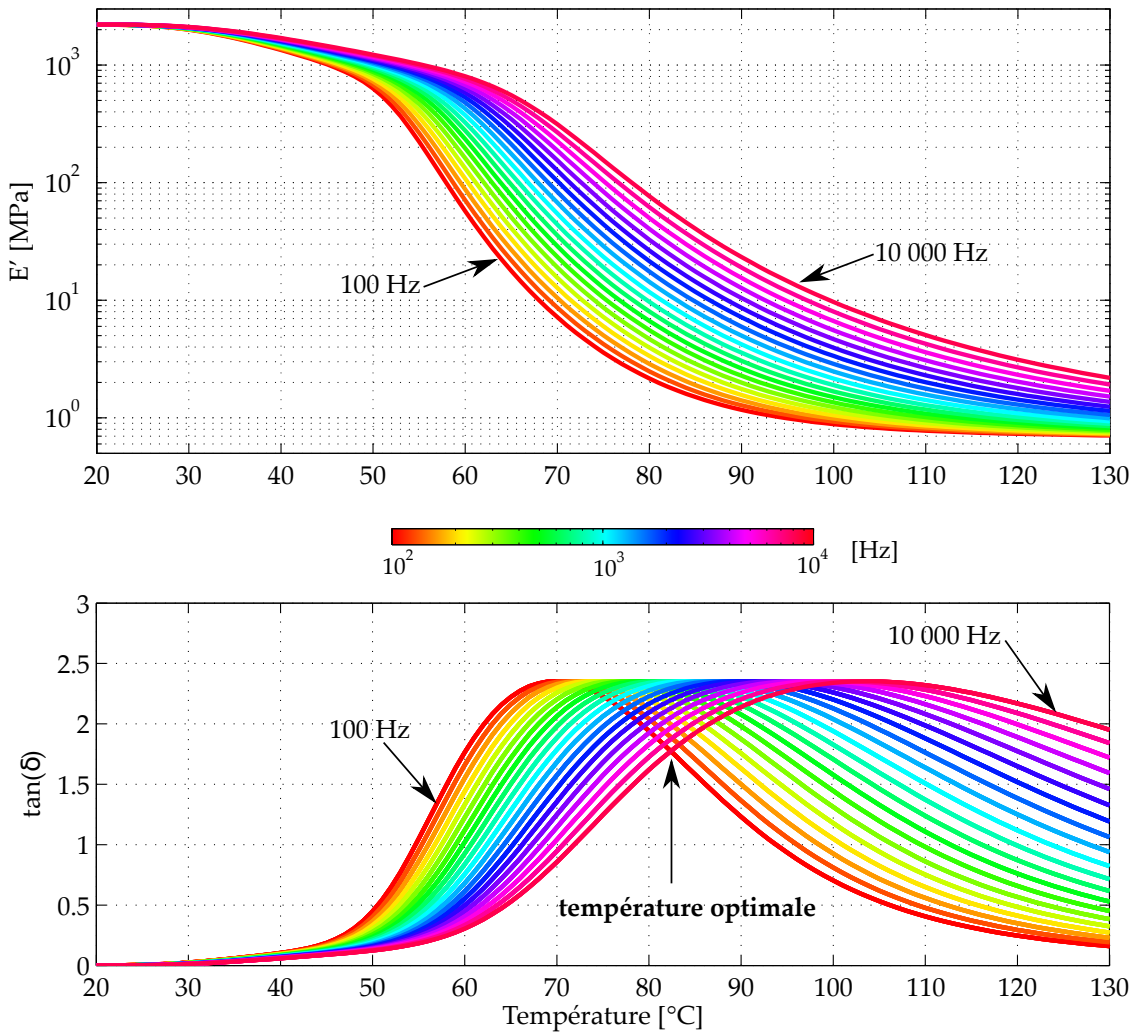


Figure 4.2 – Module de stockage E' et facteur de perte $\tan(\delta)$, entre 100 Hz et 10 000 Hz, température optimale à l'intersection des courbes de $\tan(\delta)$: 82°C (tracé grâce au modèle 2S2P1D).

Pour de nombreuses applications pratiques, il est nécessaire d'amortir sur une large bande de fréquences et non pas seulement à une fréquence donnée. Si l'on considère par exemple la bande de fréquences de 100 Hz à 10 000 Hz, pour laquelle les propriétés du tBA/PEGDMA sont représentées sur la figure 4.2, la température optimale pour amortir sur toute la plage de fréquences n'est pas la température d'un

pic de facteur de perte d'une fréquence en particulier. En effet, pour un amortissement large bande, la température optimale est à l'intersection des courbes du facteur de perte. Ici par exemple, à la température de 80°C, la valeur du facteur de perte est supérieure à 1.7 pour toutes les fréquences entre 100 et 10 000 Hz et se trouve donc être le meilleur compromis.

Par ailleurs, la figure 4.3 nous donne une meilleure idée de l'étendue des possibilités d'amortissement du tBA/PEGDMA pour le contrôle des vibrations. En effet, la figure 4.3 représente les couples fréquence-température qui permettent d'obtenir un facteur de perte supérieur à 1, 1.5, 2 ou maximum (2.5 pour le tBA/PEGDMA). Ainsi, pour un réglage en température entre 30 et 100°C, le tBA/PEGDMA peut amortir à très basses fréquences (10^{-5} Hz) ou à très hautes fréquences (10^{5} Hz).

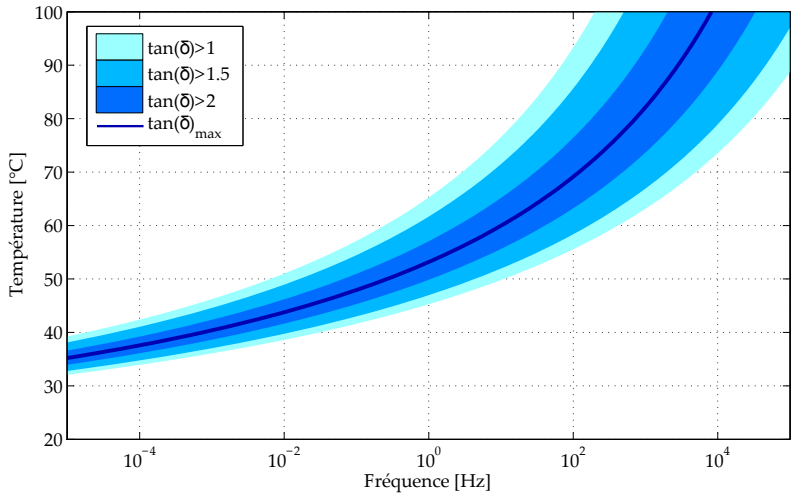


Figure 4.3 – Couple fréquence-température pour un facteur de perte $\tan(\delta) > 1$, $\tan(\delta) > 1.5$, $\tan(\delta) > 2$ ou $\tan(\delta)_{max} = 2.5$ maximum (tracé grâce au modèle 2S2P1D).

Finalement, un bon ajustement de la température du tBA/PEGDMA peut donc permettre un contrôle vibratoire sur une large bande de fréquences. Dans la partie suivante, ce concept d'amortissement accordable est étudié, en simulation éléments finis, par l'intégration du tBA/PEGDMA dans une structure composite de type sandwich.

4.2 Modélisation éléments finis d'une structure sandwich, cœur en polymère à mémoire de forme

4.2.1 Implémentation du modèle

La structure développée ici est une structure composite de type sandwich avec des peaux en aluminium et un cœur en tBA/PEGDMA (figure 4.4). Elle mesure

120×50×3.2 mm^3. L'épaisseur du cœur est de 2.2 mm, celle des peaux de 0.5 mm. L'aimant du système d'excitation expérimental bobine-aimant (Section 4.3) est également modélisé.

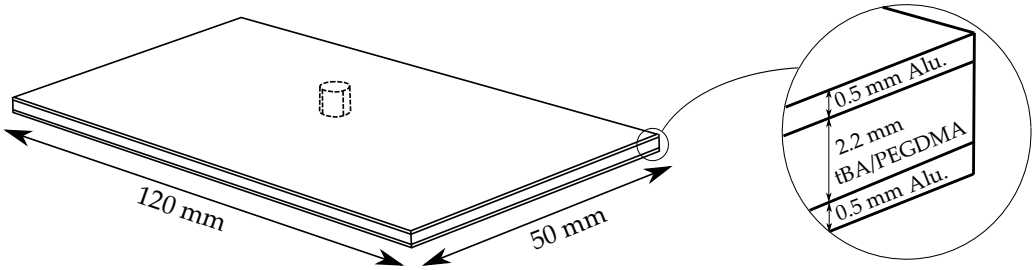


Figure 4.4 – Structure composite de type sandwich utilisée pour la simulation numérique (aimant en pointillé).

Le modèle éléments finis de la structure composite est construit sous le logiciel Comsol Multiphysics 4.4. Le sandwich est maillé (figure 4.5) par des éléments quadratiques de Lagrange avec un élément dans l'épaisseur des peaux aluminium et deux éléments dans l'épaisseur du cœur tBA/PEGDMA. Il y a 37 004 éléments de domaine, 14 196 éléments de frontière et 728 éléments de bord, soit plus de 172 300 degrés de liberté. La convergence de ce maillage sur la bande de fréquences d'intérêt a été vérifiée.

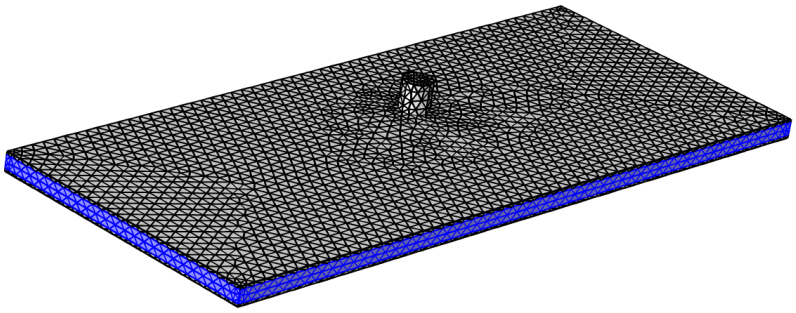


Figure 4.5 – Maillage de la structure composite sandwich.

Les matériaux implémentés sont supposés homogènes et isotropes. Les propriétés matériau des peaux aluminium et de l'aimant sont données dans la table 4.2.

Les propriétés mécaniques du cœur en tBA/PEGDMA implémentées sont celles estimées durant ces travaux de thèse soient :

- $\nu = 0.37$, coefficient de Poisson déterminé par corrélation d'images sur un essai quasi-statique (Section 3.1.3),
- $\rho = 990.4$ kg/m^3, mesurée par pycnométrie,
- $E^*(\omega, T)$ d'après la formulation du modèle 2S2P1D (équation 4.1).

La FRF (Fonction de Réponse en Fréquence) de cette structure, en condition libre-libre, est calculée par analyse directe entre 100 et 10 000 Hz. L'excitation est

Table 4.2 – Propriétés matériau : module d'Young E, coefficient de Poisson ν, masse volumique ρ et facteur de perte, implémentées dans le modèle éléments finis.

	E (GPa)	ν	ρ (kg/m^3)	Facteur de perte
Peaux aluminium	70	0.33	2700	0.001
Aimant	205	0.28	7850	0.001

placée au niveau de l'aimant. Les calculs sont effectués pour des températures comprises entre 20°C et 130°C par incrément de 10°C. Dans la partie suivante, les résultats à 20, 50, 80 et 130°C, représentatifs du comportement du sandwich sur la plage de fréquences et de températures considérée, sont présentés. Les résultats pour toutes les températures testées sont disponibles dans l'annexe A.1.

4.2.2 Résultats

4.2.2.1 Observations

La figure 4.6 présente les FRF colocalisées (observation au point d'excitation) de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, pour les quatre températures représentatives de 20, 50, 80 et 130°C. Pour une meilleure compréhension et analyse des résultats, la figure 4.7 rappelle le module de stockage et le facteur de perte du tBA/PEGDMA de chaque température sur la plage de fréquences de 100 à 10 000 Hz.

À **20°C**, le tBA/PEGDMA est dans l'état vitreux sur toute la plage de fréquences (figure 4.7), avec un module de stockage important d'environ 2200 MPa et un facteur de perte très faible du même ordre de grandeur que celui des peaux aluminium. La structure composite sandwich est donc rigide mais n'est pas amortie et présente des pics de résonance (figure 4.6).
À **50°C**, le tBA/PEGDMA est à l'orée de la transition vitreuse. Le module de stockage est de l'ordre de 1000 MPa, et le facteur de perte a une valeur moyenne de 0.2 sur toute la plage de fréquence. La figure 4.6 montre une FRF amortie par rapport à celle à température ambiante.
À **80°C**, le tBA/PEGDMA est dans la transition vitreuse, c'est à dire à la température optimale déterminée par la courbe de calibration "arc-en-ciel" (figure 4.2). Le module de stockage est faible variant entre 2 MPa à 100 Hz et 100 MPa à 10 000 Hz mais le facteur de perte est très important (> 1.7). Le comportement dynamique de la structure en est très impacté, en effet plus aucune résonance n'est visible, la réponse fréquentielle est lissée.
À **130°C**, le tBA/PEGDMA est dans l'état caoutchoutique. Son module de stockage est de l'ordre de 1 MPa, et le facteur de perte varie de 0.2 à 2 entre 100 et 10 000 Hz. Des pics de résonance sont visibles à basse fréquence, lorsque le facteur de perte est faible.

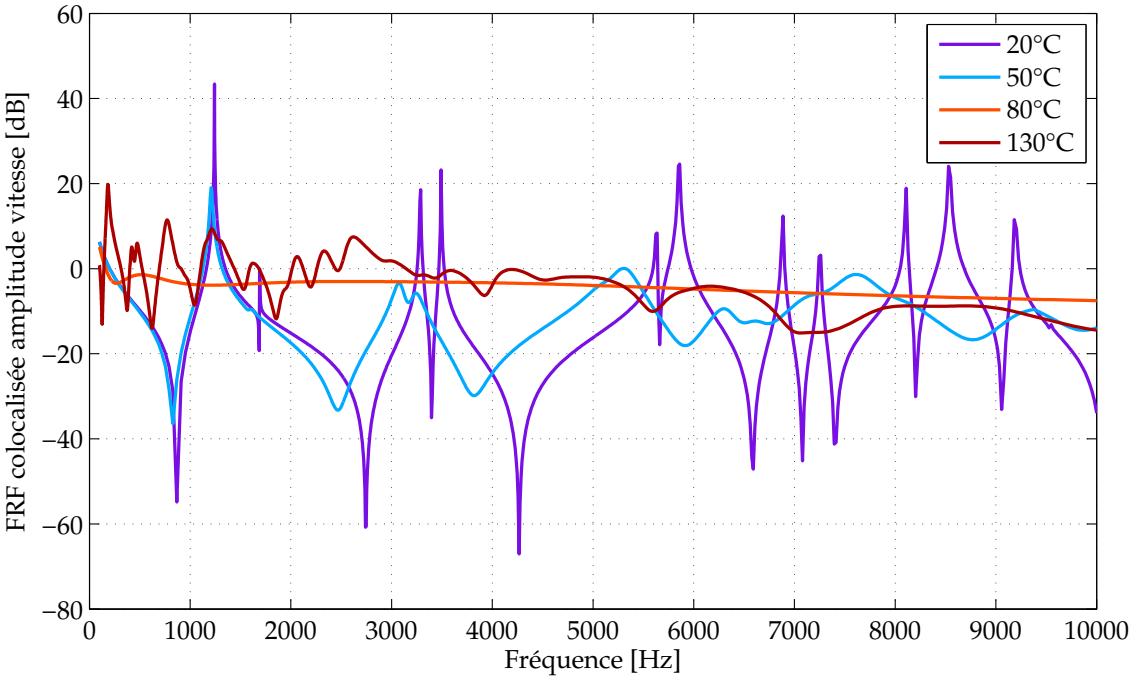


Figure 4.6 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, à 20, 50, 80 et 130°C par simulation éléments finis.

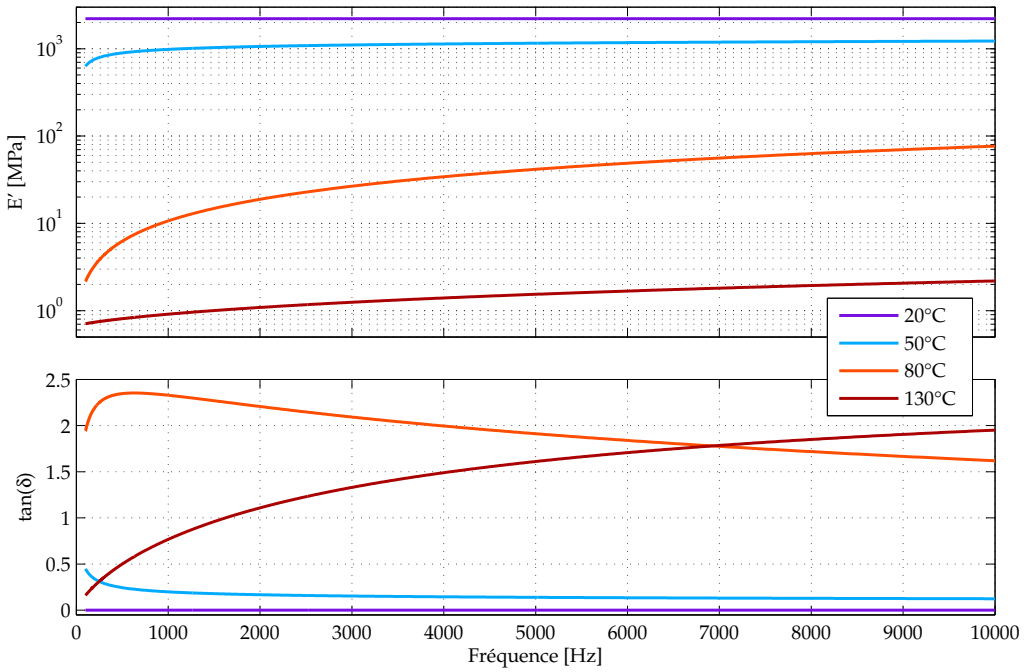


Figure 4.7 – Module de stockage et facteur de perte du tBA/PEGDMA à 20, 50, 80 et 130°C (tracé grâce au modèle 2S2P1D).

Le comportement adaptatif du composite à cœur tBA/PEGDMA est donc net : les FRF sont largement modifiées sous l'effet de la température. Néanmoins, cette courbe est en quelque sorte décevante au regard de l'amplitude moyenne observée sur toute la plage de fréquences. En effet, le comportement dynamique à 50°C, malgré les résonances observées, pourrait paraître plus intéressant à certaines fréquences que celui à la température de 80°C pourtant annoncée comme la température optimale d'amortissement. Ce constat nous pousse à observer de plus près la réponse fréquentielle du sandwich à 80°C, la figure 4.8 présente les amplitudes de vitesse de la structure à la fréquence de 5650 Hz *(choix arbitraire)*. Les grandes amplitudes s'avèrent concentrées au niveau de l'aimant, les FRF colocalisées ne sont donc sûrement pas représentatives des capacités amortissantes du tBA/PEGDMA intégré dans la structure sandwich.

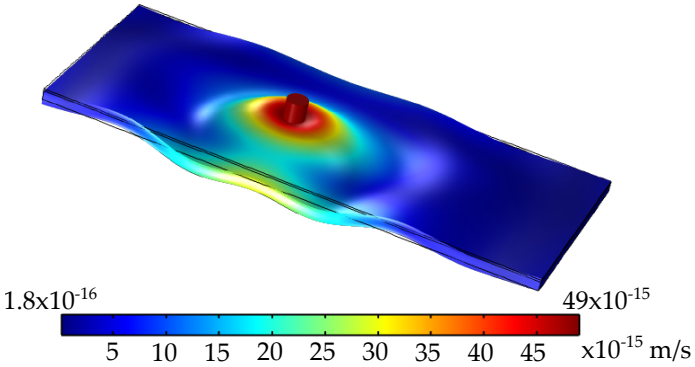


Figure 4.8 – Amplitude de la composante de la vitesse suivant Z pour la structure à 80°C et à 5650 Hz.

Pour preuve, la figure 4.9 trace les FRF des amplitudes de vitesse pour les quatre températures représentatives, à 10 mm des bords de la plaque, soit en un point d'observation éloigné de l'aimant.

Sur cette figure, l'efficacité du traitement thermique est manifeste puisqu'une atténuation moyenne de plus 60 dB est observée entre le comportement dynamique du sandwich à 20°C et celui à 80°C. La courbe à 50°C est alors plus en adéquation avec la faible valeur du facteur de perte à cette température. La courbe à 130°C montre un comportement peu amorti également. Pourtant, d'après la figure 4.7, le facteur de perte à 130°C du tBA/PEGDMA atteignant une valeur maximale de 2 à 10 000 Hz, on aurait pu s'attendre à un niveau d'amortissement plus important en haute fréquence. Pour expliquer ce phénomène, il faut définir l'amortissement structural η^S du composite, distinct de l'amortissement $\tan(\delta)$ des matériaux le composant. Il convient en effet de prendre en compte à la fois l'effet structure et l'effet matériau pour comprendre l'amortissement structural observé.

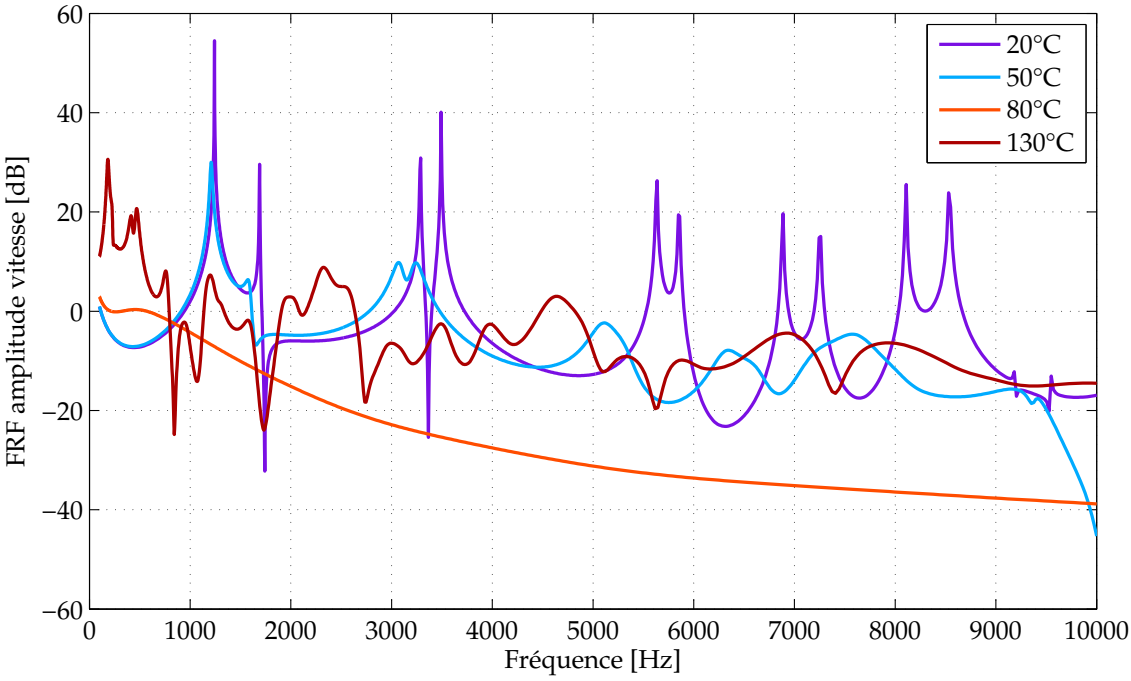


Figure 4.9 – FRF de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, à 10 mm du bord long et du bord court, à 20, 50, 80 et 130°C obtenues par simulation éléments finis.

4.2.2.2 Amortissement structural d'un composite

Considérons un système linéaire classique à un degré de liberté de masse m, de rigidité k, possédant un amortissement visqueux c, soumis à une force dynamique f. L'équation d'équilibre dynamique de la masse est alors

$$m\ddot{u}(t) + c\dot{u}(t) + ku(t) = f(t) \ , \tag{4.2}$$

avec le déplacement $u(t)$ de la masse.
Soit une excitation harmonique $f(t) = f_0 \cos(\omega t)$, alors

$$\begin{aligned} u(t) &= u_0 \cos(\omega t + \phi) \ , & (4.3)\\ \dot{u}(t) &= -u_0\omega \sin(\omega t + \phi) \ , & (4.4)\\ \ddot{u}(t) &= -u_0\omega^2 \cos(\omega t + \phi) \ . & (4.5)\\ & & (4.6) \end{aligned}$$

La force d'amortissement ou de dissipation étant $f_D = c\dot{u}$, l'énergie dissipée par cycle peut s'écrire

$$W_D = \oint c\dot{u}du = \oint c\dot{u}\frac{du}{dt}dt = \oint c\dot{u}^2 dt \ , \tag{4.7}$$

soit :

$$W_D = \int_0^{2\pi/\omega} cu_0^2\omega^2 \sin^2(\omega t + \phi)dt = \pi c u_0^2 \omega \ . \tag{4.8}$$

Par définition, on a $c = 2k\xi/\omega_0$ où ω_0 est la pulsation propre du système et ξ l'amortissement modal. On obtient alors l'énergie dissipée à la résonance,

$$(W_D)_{\omega_0} = 2\pi\xi k u_0^2 \ . \tag{4.9}$$

Or la force d'élasticité étant $f_E = ku$, l'énergie de déformation élastique maximale est définie par

$$W_E = \int_0^{u_0} kudu = \frac{ku_0^2}{2} \ . \tag{4.10}$$

Ainsi avec l'équation 4.8 et l'équation 4.10, il vient

$$\xi = \frac{(W_D)_{\omega_0}}{4\pi W_E} \ . \tag{4.11}$$

L'amortissement structural η est proportionnel à l'amortissement modal :

$$\eta = 2\xi \ . \tag{4.12}$$

À la résonance, on a donc

$$\eta = \frac{(W_D)_{\omega_0}}{2\pi W_E} \ . \tag{4.13}$$

On peut généraliser cette expression pour chaque mode du composite. Ainsi dans notre cas particulier, l'amortissement structural du sandwich η_S est

$$\eta^S = \frac{(W_D^S)_{\omega_0}}{2\pi W_E^S} = \frac{(W_D^{visco})_{\omega_0} + (W_D^{alu})_{\omega_0}}{2\pi W_E^S} \ , \tag{4.14}$$

où W_D^{visco} et W_D^{alu} sont, respectivement, les énergies de dissipation du tBA/PEGDMA et de l'aluminium, et W_D^S et W_E^S les énergies associées au sandwich complet. Ainsi,

$$\eta^S = \frac{W_E^{visco}\eta^{visco} + W_E^{alu}\eta^{alu}}{W_E^S} \tag{4.15}$$

où W_E^{visco} et W_E^{alu} sont, respectivement, les énergies de déformation du tBA/PEGDMA et de l'aluminium, et où η^{visco} et η^{alu} représentent les amortissements structuraux de la plaque de tBA/PEGDMA et de celles d'aluminium c'est à dire les facteurs d'amortissement $\tan(\delta)$ des deux matériaux (table 4.2 et figure 4.7).

L'équation 4.15 montre alors que l'amortissement du composite est à la fois piloté par les facteurs de perte des matériaux du composite mais également par les énergies de déformation de chacun des deux matériaux.

Pour expliquer l'amortissement observé à 130°C sur la figure 4.9, la figure 4.10 présente le rapport des énergies de déformation de chaque couche sur l'énergie de déformation du sandwich pour les quatre températures représentatives.

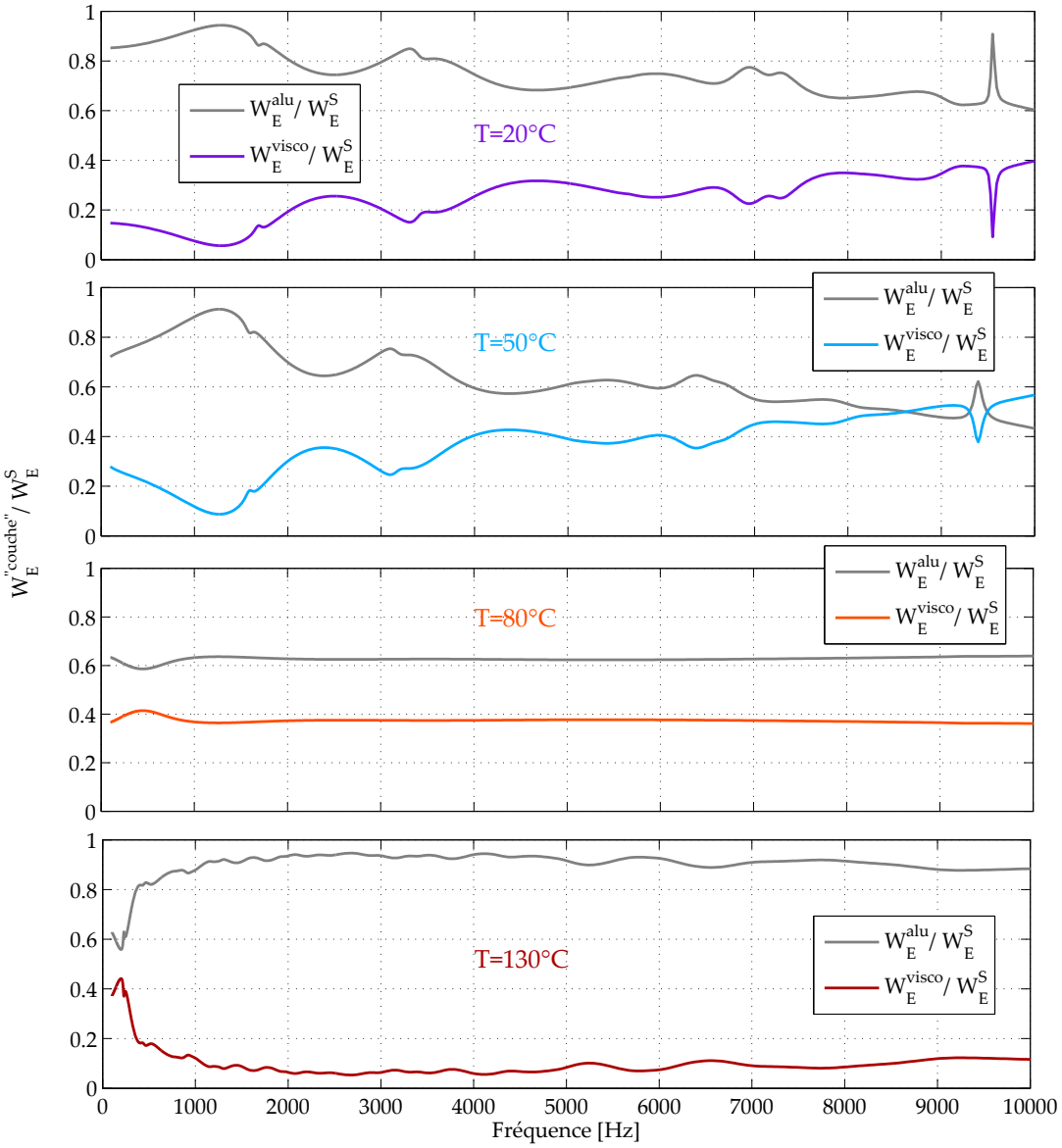


Figure 4.10 – Rapport des énergies entre les couches, tBA/PEGDMA (visco) ou aluminium (alu), sur l'énergie totale dissipée dans le sandwich à 20, 50, 80 et 130°C (d'après le modèle éléments finis).

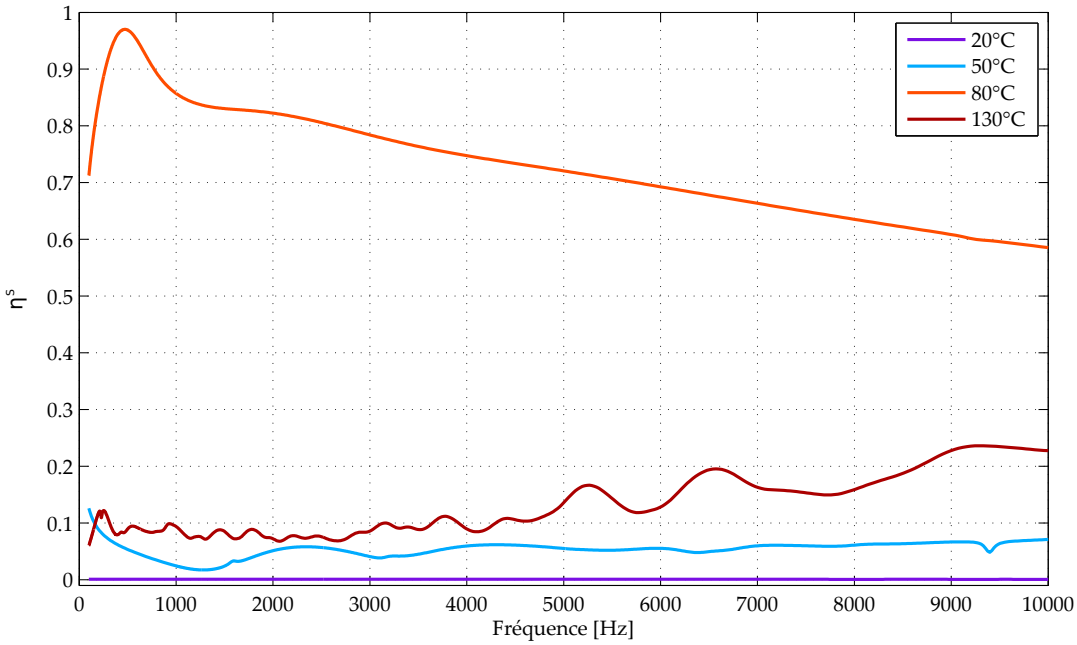


Figure 4.11 – Facteur d'amortissement structural η_S de la structure sandwich à 20, 50, 80 et 130°C entre 100 et 10000 Hz (d'après modèle éléments finis).

Cette figure met en évidence la grande part d'énergie de déformation dans les peaux aluminium à 20°C, 50°C et 130°C. Pour les températures basses, la répartition s'explique par la sollicitation du sandwich en flexion qui limite les déformations du tBA/PEGDMA ayant une rigidité très faible devant celle de l'aluminium. À 130°C, le cœur est extrêmement mou, les peaux sont donc découplées et le cœur n'est pas sollicité. Le facteur de perte du tBA/PEGDMA à 130°C ne va donc pas avoir beaucoup d'influence sur la valeur finale de l'amortissement structural. À 80°C, tous les modes sont absorbés et le sandwich est alors uniquement sollicité en cisaillement, ce qui accroît l'énergie de déformation dans la couche tBA/PEGDMA.

L'amortissement structural η^S du composite est tracé sur la figure 4.11 pour les quatre températures, cette figure met en évidence le faible facteur d'amortissement structural à 20°C, 50°C et 130°C.

Les travaux de Li et al. [Li 12] proposent de faire varier les épaisseurs des couches et le facteur de forme de la structure pour jouer sur l'amortissement structural η_S au prix de calculs relativement lourds.

4.2.3 Bilan

Amortir les vibrations d'une structure ne se réduit donc pas à choisir un matériau viscoélastique avec un facteur de perte le plus élevé possible dans la plage de fréquence et de température d'intérêt. La contribution du matériau amortissant dans l'énergie de déformation totale de la structure doit aussi être considérée. L'effet matériau se couple à l'effet structure. Dans le cas de notre structure sandwich, la

figure 4.12 met en évidence les capacités amortissantes du tBA/PEGDMA à la température optimale, déterminée a priori sur une courbe de calibration "arc-en-ciel". Ce graphique présente la vitesse quadratique moyenne sur la surface du sandwich. Une atténuation maximale remarquable de 100 dB est observée. Dans le cas de cette structure simple, la courbe de calibration "arc-en-ciel" donne donc une information très intéressante pour le pilotage de l'amortissement du composite. À l'avenir, dans le cas de structures plus complexes, il conviendra de penser également en terme d'amortissement structural pouvant diminuer, comme ici à 130°C, l'impact du facteur amortissant du matériau.

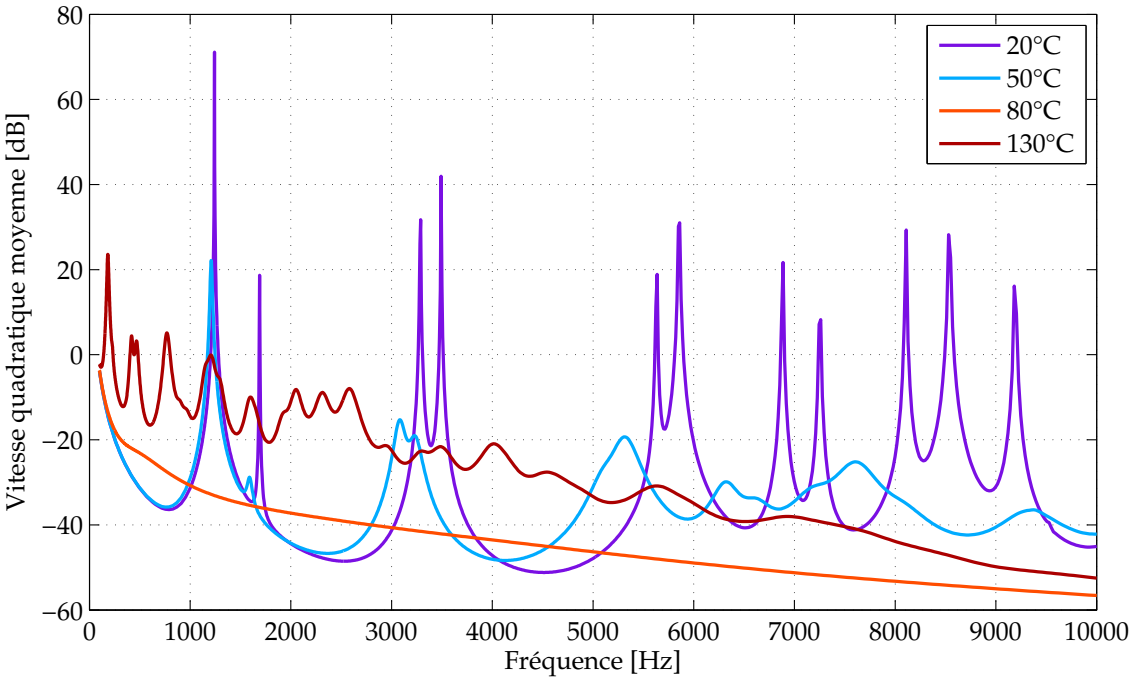


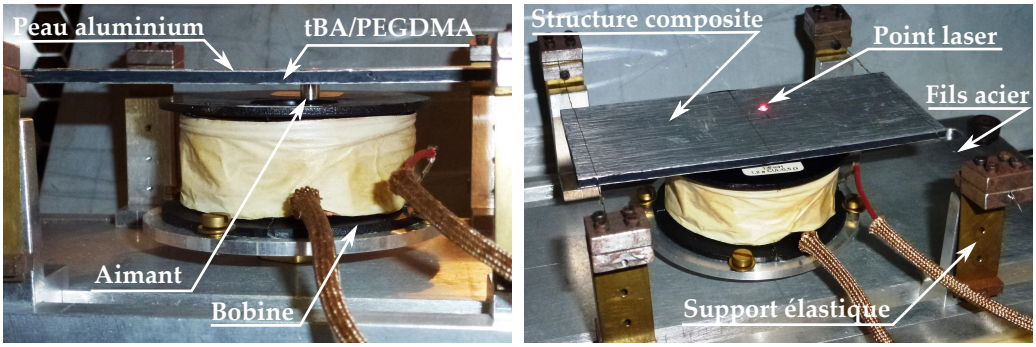
Figure 4.12 – FRF de la composante de la vitesse quadratique moyenne suivant Z, estimée sur la surface de la plaque composite sandwich à 20, 50, 80 et 130°C.

Tous ces résultats sont issus de la simulation à partir d'un modèle éléments finis basé sur le modèle rhéologique 2S2P1D du tBA/PEGDMA, découlant lui-même du principe d'équivalence temps-température établi par rapport à la loi WLF. Il y a donc un nombre important d'étapes et d'hypothèses intégrées dans cette simulation, la partie suivante s'attache à valider expérimentalement ces résultats numériques.

4.3 Analyse modale expérimentale d'un sandwich aluminium-tBA/PEGDMA

4.3.1 Dispositif expérimental et démarche

La plaque de tBA/PEGDMA élaborée pour le cœur du sandwich a une épaisseur de 2.2 mm (± 0.1 mm en raison de la procédure d'élaboration (Section 1.3.2)). Les plaques d'aluminium pour les peaux ont une épaisseur de 0.5 mm. Les couches sont collées les unes aux autres grâce à une colle structurale à base de résine époxy 3M^{TM} DP490 [3M^{TM} 99]. Pour un collage efficace, le sandwich est mis sous pression pendant 24 heures à 100 kPa. Le composite obtenu a une épaisseur de 3.2 mm (± 0.15 mm) et mesure 120 × 50 mm^2.
Une analyse modale expérimentale est réalisée sur cette structure composite. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.13 et reprend les conditions retenues pour la modélisation (Section 4.2.1). Afin de réaliser cette analyse dans des conditions libre-libre, le sandwich est maintenu par des fils d'acier et installé sur une structure élastique (figure 4.13b). Une excitation de type bruit blanc est appliquée entre 100 et 10 000 Hz. Par ailleurs, afin de limiter le caractère intrusif de l'essai, l'excitation et la mesure se font sans contact. L'effort dynamique est appliqué par un système bobine/aimant. L'aimant est collé sur la plaque de tBA/PEGDMA de façon à exciter le plus de modes possibles, écarté de 7 mm du centre de la plaque. La bobine est centrée sur l'aimant (figure 4.13a). La réponse vibratoire est mesurée par un vibromètre laser Polytec OFV-505 (figure 3.14b) au point d'excitation. Cet assemblage est placé dans une enceinte thermique (Climats EXCAL) qui permet un contrôle de la température à ±1°C près entre 20 et 130°C. La température est mesurée par un thermocouple placé dans l'enceinte au plus près du sandwich, dans un échantillon de référence.



(a) (b)

Figure 4.13 – Dispositif expérimental pour l'analyse modale d'un sandwich aluminium-tBA/PEGDMA. (a) Système d'excitation bobine-aimant. (b) Mesures vibromètre laser, conditions libre-libre.

4.3.2 Résultats

Afin d'estimer la reproductibilité des résultats expérimentaux, les mesures sont effectuées à trois reprises à chaque température. Pour s'assurer de la stabilité de la structure du composite en température, qui pourrait par exemple être impactée par un collage inadapté, trois cycles en température sont effectués. Les mesures sont réalisées avec un incrément de 10°C. La figure 4.14 présente les FRF en amplitude de vitesse en fonction de la fréquence, obtenues à la température de 20°C. Les résultats sont similaires à chaque mesure, avant ou après chaque montée en température. Le dispositif expérimental est donc fiable et le collage du sandwich est efficace. Par ailleurs, une élévation de la température à 130°C n'a pas affecté les propriétés mécaniques de la structure, il n'y a donc pas de polymérisation secondaire du polymère à mémoire de forme avec l'élévation de température. La stabilité du composite est validée et par conséquent la stabilité de ses propriétés mécaniques.

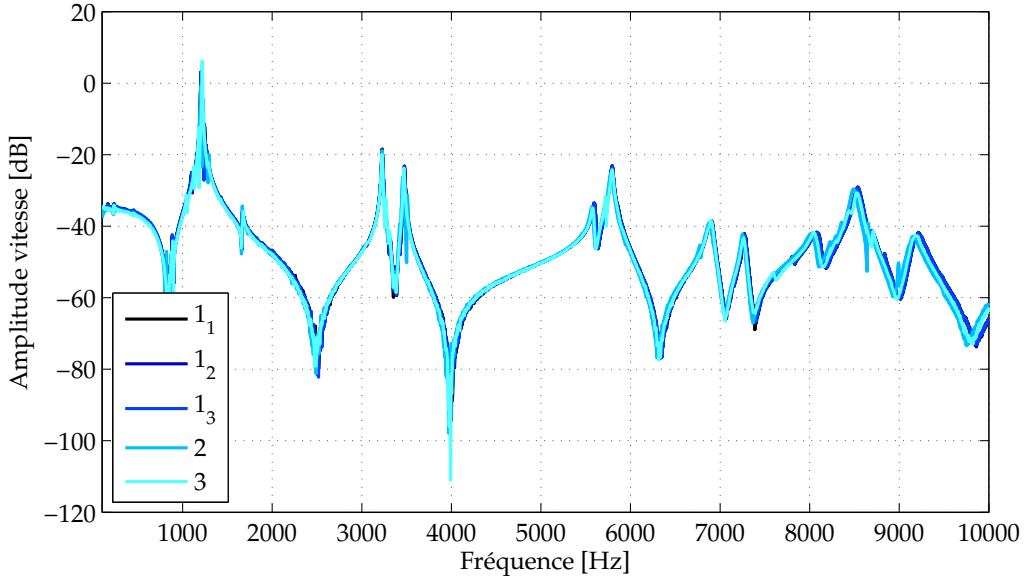


Figure 4.14 – Résultats expérimentaux à 20°C, mesures 1_1, 1_2 et 1_3 réalisées lors de la première montée en température, les mesures 2 et 3 au cours de la deuxième et troisième montée en température.

La figure 4.15 présente les résultats aux quatre températures représentatives, 20, 50, 80 et 130°C étudiées dans la Section 4.2.2. Les résultats aux autres températures testées sont disponibles dans l'annexe A.1. La figure 4.15 met en évidence les propriétés amortissantes du sandwich, dépendantes de la température. Les résultats de la simulation sont confirmés, comme par exemple la suppression de toute résonance à la température de 80°C. La partie suivante s'attache à vérifier la bonne corrélation entre les mesures expérimentales et les simulations éléments finis.

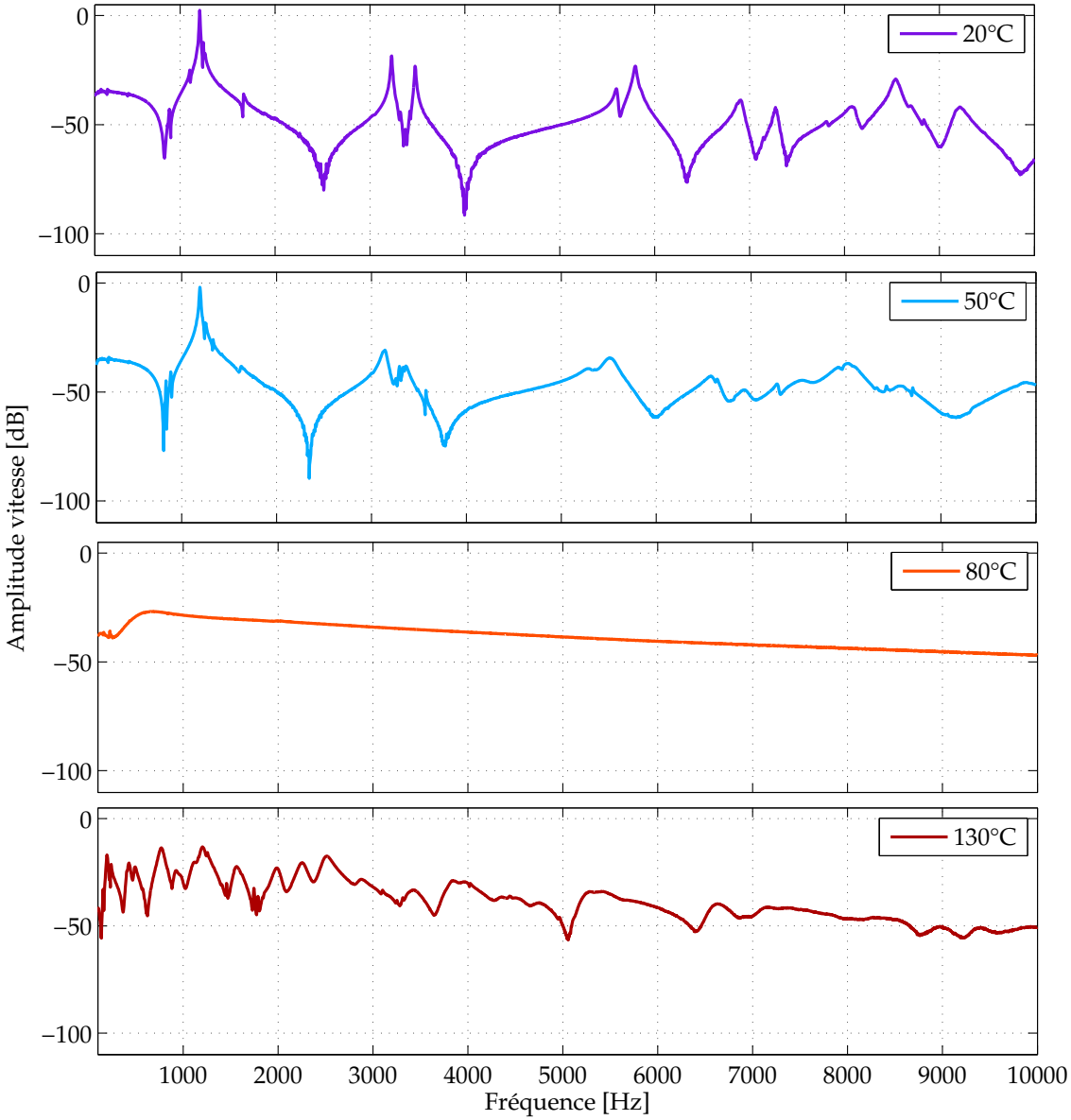


Figure 4.15 – Résultats expérimentaux de l'analyse modale du sandwich, FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, aux températures de 20, 50, 80 et 130°C.

4.4 Corrélation calculs/essais

4.4.1 Recalage

La figure 4.16 présente les données brutes issues des mesures expérimentales et de la simulation à 20 et 80°C. Un décalage en amplitude est observé. Les FRF numériques représentent le rapport entre la vitesse et la force tandis que les FRF expérimentales représentent le rapport entre la vitesse et la tension d'alimentation de la bobine. La mesure de l'effort excitateur n'a pas été possible, ce qui explique le décalage en amplitude. Par ailleurs ce décalage n'est pas constant avec la fréquence, ceci est dû à la réponse variable du système bobine-aimant en fréquence. Pour pallier ces écarts entre la simulation et l'expérimental, une mesure effective de l'effort appliqué à la structure aurait été nécessaire, soit via une cellule de force, mais qui pourrait par ailleurs perturber la structure, soit en calibrant exactement l'excitation électromagnétique. N'ayant pas eu la possibilité d'effectuer ces modifications durant les travaux de thèse, un recalage simple est effectué.

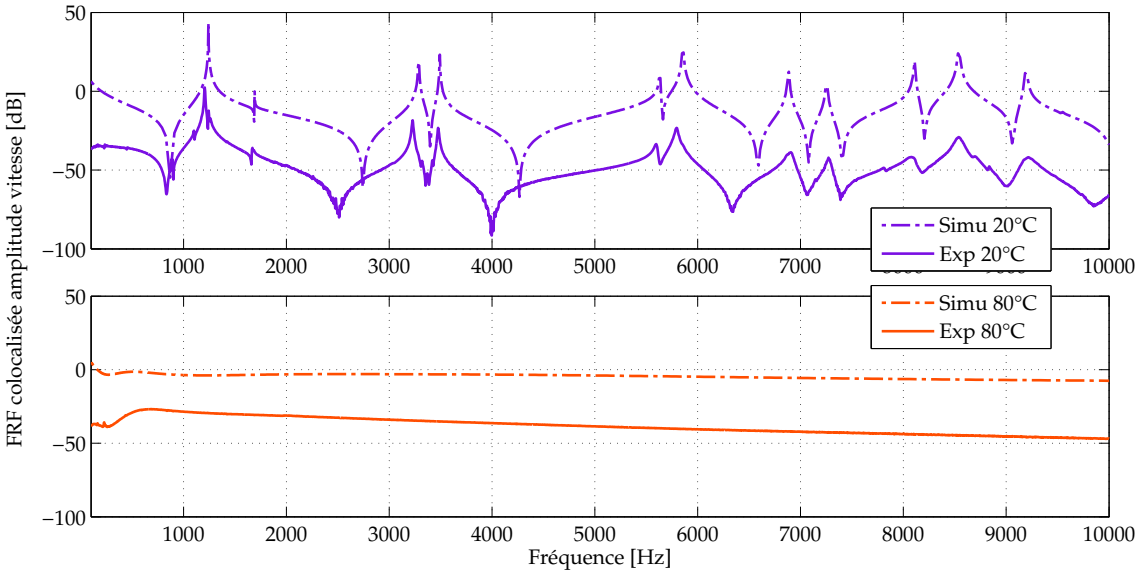


Figure 4.16 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, résultats expérimentaux et simulation à 20 et 80°C sans recalage.

Ce recalage consiste à approximer au mieux les courbes à 80°C, expérimentales et simulées, par des polynômes. Le rapport entre ces deux polynômes est assimilable à une droite entre 1 000 et 10 000 Hz. Le coefficient directeur de cette droite fourni un facteur de recalage dépendant de la fréquence. Ce facteur, obtenu grâce aux courbes à 80°C, est appliqué à toutes les autres températures. La figure 4.17 met en évidence que ce recalage déterminé pour une température donnée est valable pour les autres températures. En effet à 80°C comme aux autres températures, la corrélation calculs/essais paraît maintenant tout à fait correcte. Ce résultat permet

donc d'exclure une possible dérive des résultats expérimentaux due aux propriétés matériau en validant l'hypothèse d'un défaut du dispositif expérimental sur lequel est basé ce recalage. Dans la partie suivante, la corrélation calculs/essais est analysée.

4.4.2 Discussion

Dans cette section, les résultats numériques sont comparés aux essais expérimentaux recalés. La figure 4.17 présente les FRF colocalisées en amplitude de vitesse évaluées expérimentalement à 20, 50, 80 et 130°C. Elles sont comparées à celles obtenues à partir du modèle éléments finis décrit dans la Section 4.2.1. La table des valeurs des fréquences propres et des amortissement modaux identifiés pour les simulations numériques et pour les essais expérimentaux est disponible dans l'annexe A.2.

En se focalisant sur les résonances, où les amplitudes sont les plus grandes, on mesure une distance relative moyenne entre les fréquences propres numériques et expérimentales inférieure à 1% à 20°C et autour de 3% à 50°C et 130°C. Le modèle éléments finis est donc représentatif concernant les propriétés élastiques et inertielles du composite sandwich. Cette évaluation ne peut être effectuée à 80 °C en raison des impressionnantes capacités d'amortissement du tBA/PEGDMA qui lisse toutes les résonances.

La distance relative sur le facteur d'amortissement modal, obtenu en utilisant une technique d'identification modale classique (LSCF), est d'environ 50% à 50 et 130°C, et est encore plus importante à la température ambiante de 20°C. Ces erreurs significatives sur les propriétés d'amortissement peuvent être expliquées par les grandes incertitudes sur les valeurs du facteur de perte de l'aluminium et du tBA/PEGDMA implémentées dans le modèle éléments finis. En effet, à ces températures la valeur du facteur de perte du tBA/PEGDMA est faible et très proche de celle de l'aluminium. Le facteur de perte de l'aluminium varie dans la littérature entre 10^{-2} et 10^{-4} [Ege 12, Thomas 07, Orban 11], et encadre donc le facteur de perte du tBA/-PEGDMA quelque peu sous-estimé par le modèle de 2S2P1D (Section 2.3.3). Le facteur d'amortissement modal est en partie contrôlé par le facteur de perte de l'aluminium. Des efforts concernant la caractérisation des faibles valeurs du facteur de perte seraient donc encore nécessaires si l'on souhaiter améliorer la qualité du modèle.

Néanmoins, compte tenu des incertitudes sur l'épaisseur du sandwich, et sur la représentation numérique du collage des peaux, assimilé à une liaison parfaite, la corrélation entre le modèle éléments finis et les résultats expérimentaux est très satisfaisante. Par ailleurs le modèle éléments finis s'avère tout à fait représentatif de l'évolution des propriétés dynamiques du sandwich avec la température, le pilotage de l'amortissement est donc validé et des perspectives intéressantes peuvent en découler.

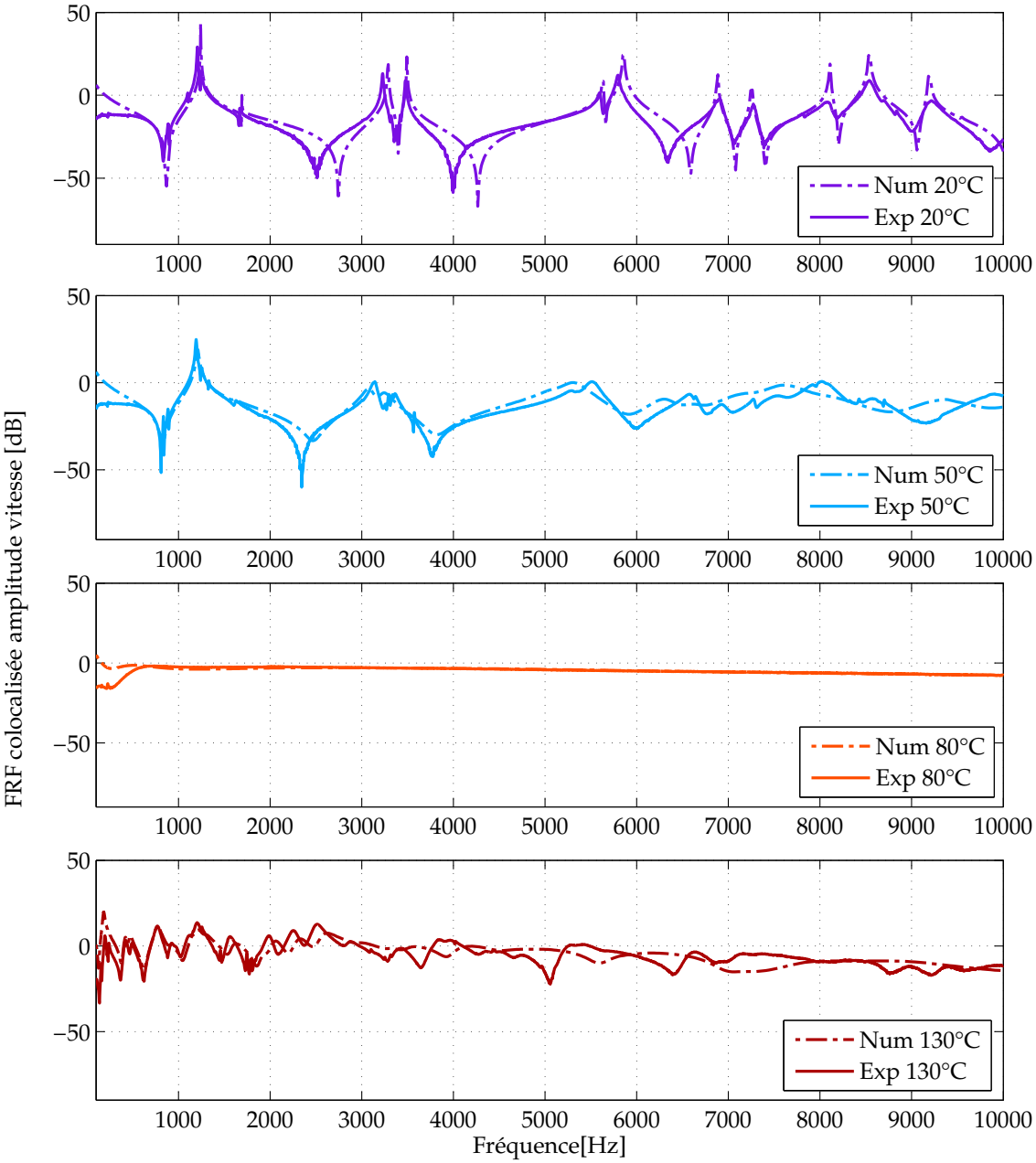


Figure 4.17 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, résultats expérimentaux et de simulation recalés à 20, 50, 80 et 130°C.

4.5 Perspectives

Les capacités amortissantes du polymère à mémoire de forme tBA/PEGDMA étant maintenant largement démontrées, plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour l'utilisation de ce matériau et l'amélioration de son implémentation structurale. Elles sont présentées ci-après et sont développées seulement en simulation numérique par le biais du modèle éléments finis validé.

4.5.1 Structuration nid d'abeille

L'allégement des structures est au centre des préoccupations de nombreux industriels. Afin d'améliorer le compromis entre la raideur, la masse et l'amortissement de la structure sandwich, les peaux en aluminium ont été, dans toute cette partie, remplacées par des peaux epoxy-fibres de carbone dont les caractéristiques sont présentées dans table 4.3. Par ailleurs, le cœur en tBA/PEGDMA a été structuré en nid d'abeille (figure 4.18).

Table 4.3 – Propriétés matériaux du 913-HTA7 carbone-epoxy [Foo 08].

Module longitudinal, E_{11}	150 GPa
Module transverse, E_{22}	9.5 GPa
Module hors-plan, E_{33}	9.5 GPa
Coefficient de Poisson, ν_{12} and ν_{13}	0.263
Coefficient de Poisson, ν_{23}	0.458
Module de cisaillement, G_{12} and G_{13}	5.43 GPa
Module de cisaillement, G_{23}	3.26 GPa
Densité, ρ	1100 kg/m^3

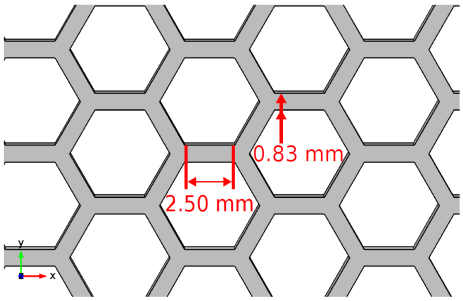


Figure 4.18 – Géométrie du nid d'abeille.

Le sandwich composite étudié fait 120 mm de longueur et 50 mm de largeur. L'épaisseur des peaux epoxy-carbone est fixée à 0.5 mm et l'épaisseur du cœur nid

d'abeille en tBA/PEGDMA est de 2 mm. Le sandwich est encastré-libre. Une sollicitation harmonique est appliquée entre 1 et 5500 Hz en un point (à 115 mm du bord encastré et à 3 mm du centre) et la réponse fréquentielle est observée en ce point. Les FRF colocalisées du sandwich composite, constitué de peaux carbone-epoxy et d'un cœur avec ou sans structuration en nid d'abeille de tBA/PEGDMA, sont présentées sur la figure 4.19 pour deux températures représentatives : 20 et 73°C.

À la température de 20°C, le tBA/PEGDMA a un module de stockage élevé et un facteur de perte faible. La figure 4.19 montre qu'à la température de 20°C l'intérêt de la structuration en nid d'abeille est bien illustré puisque la rigidité statique est améliorée alors que la masse est plus faible. Le gain de masse entre un sandwich sans structuration nid d'abeille, et un sandwich structuré, est en effet de 45%.

La température de 73°C correspond à la température optimale, déterminée grâce à une courbe de calibration arc-en-ciel pour laquelle les fréquences varient de 10 à 5 500 Hz, plage de fréquences d'intérêt à amortir ici. À la température de 73°C, le module de stockage du tBA/PEGDMA varie entre 1,3 MPa à 10 Hz et 130 MPa à 5 500 Hz, et le facteur de perte est supérieur à 1.3 sur toute la plage de fréquences. D'après la figure 4.19, la structuration en nid d'abeille ne remet pas en cause le pouvoir amortissant du cœur en tBA/PEGDMA. En effet, les résultats à 73°C montrent qu'avec ou sans nid d'abeille, une diminution d'au moins 60 dB (au pics de résonance) est mesurée par rapport à la réponse dynamique à 20°C.

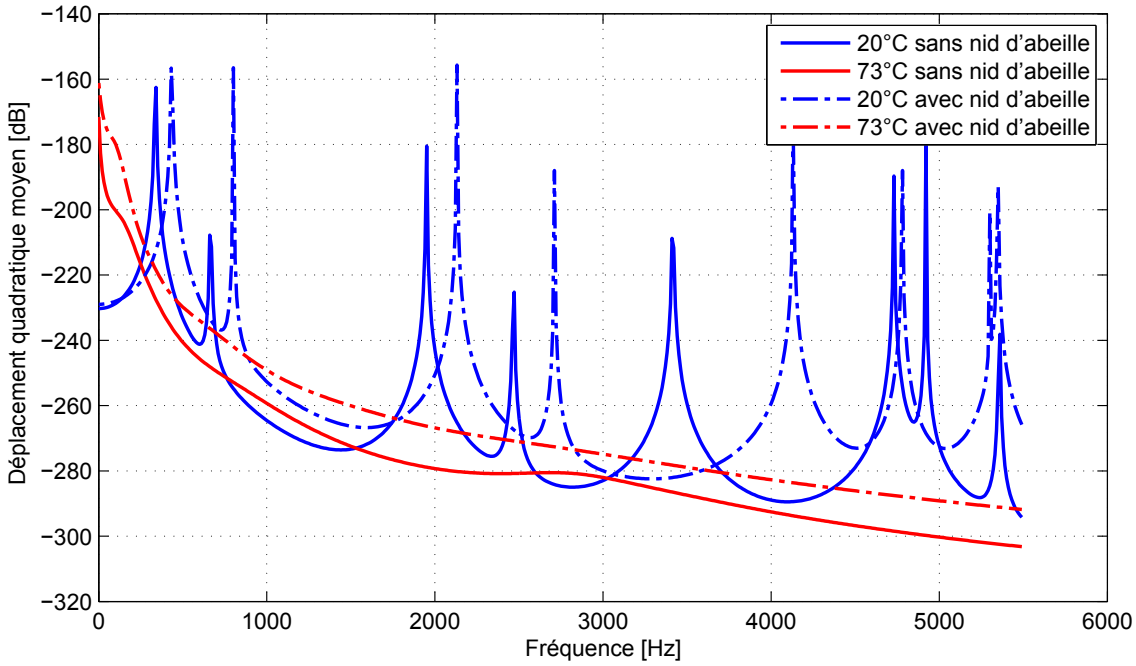


Figure 4.19 – FRF de la composante du déplacement quadratique moyen suivant Z, estimées sur la surface du composite avec ou sans structuration en nid d'abeille, à 20°C et 73°C (résultats du modèle éléments finis).

4.5.2 Gradient de température

Les propriétés amortissantes du tBA/PEGDMA lors de la transition vitreuse sont vraiment impressionnantes, cependant lors de cette transition la rigidité statique du polymère est par ailleurs, elle, plus faible. Le composite sandwich présente deux états distincts, un état où il a une rigidité statique importante mais un faible amortissement, un autre avec un amortissement important mais une faible rigidité statique. Pour pallier cette limitation, une structuration en température du cœur du sandwich est proposée. La figure 4.20 montre le gradient de température envisagé où la température varie de 20°C à 90°C. Un gradient de propriétés est donc obtenu, en alternant zones rigides non amorties et zones très amortissantes non rigides.

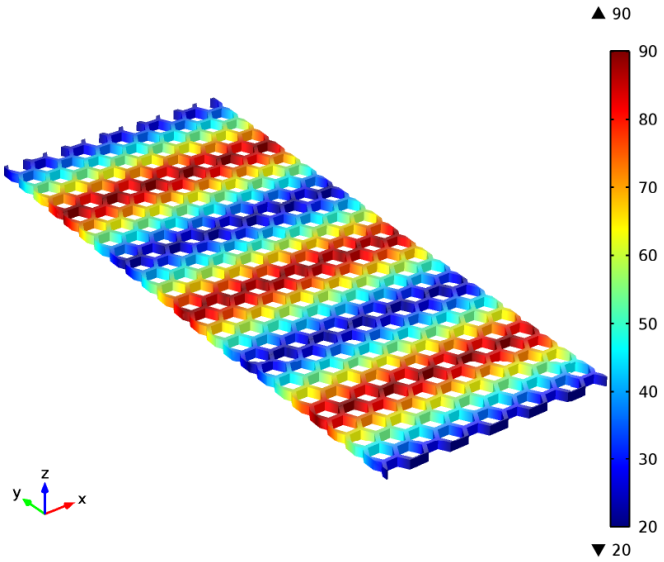


Figure 4.20 – Structuration thermique de l'âme tBA/PEGDMA du sandwich (implémentée en simulation).

Le résultat de cette structuration thermique est montré sur la figure 4.21. Les capacités amortissantes du composite avec un gradient de température sont toujours significatives. Par ailleurs la rigidité statique du composite est largement améliorée et comparable à la rigidité statique du sandwich à température ambiante. Cette solution paraît donc très prometteuse.

Évidement, les propriétés de diffusion et de conduction thermique des matériaux utilisés seront un facteur clef pour atteindre cet objectif de structuration.

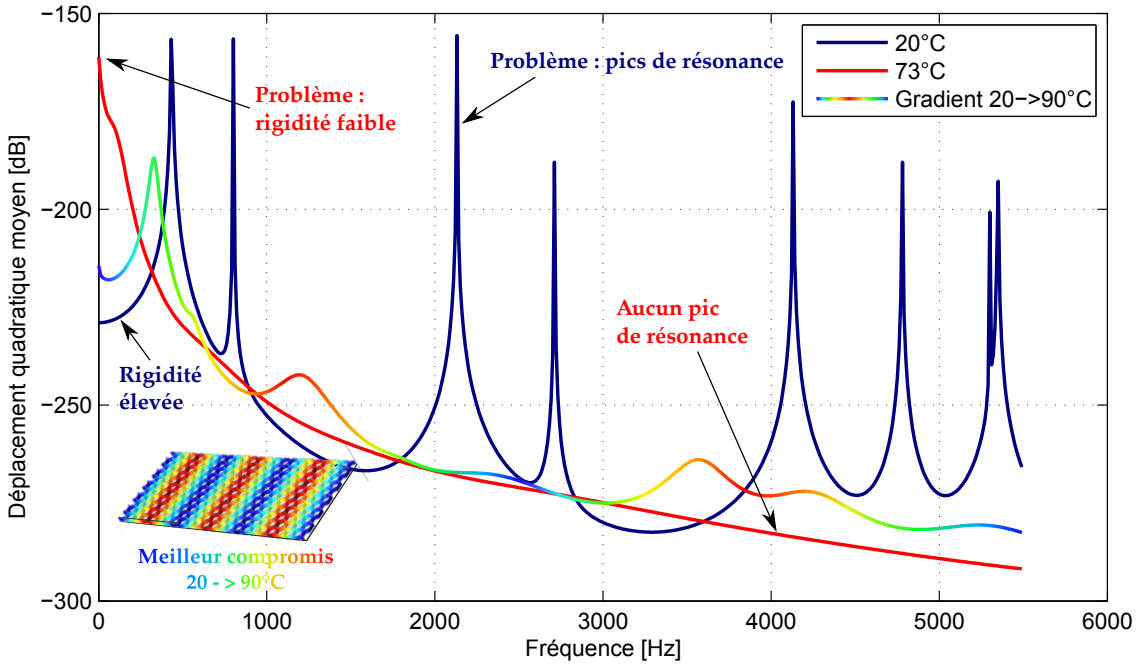


Figure 4.21 – FRF de la composante du déplacement quadratique moyen suivant Z, estimées sur la surface du sandwich à coeur tBA/PEGDMA structuré en nid d'abeille à 20°C, 73°C et avec un gradient de températures (résultats de simulation).

4.6 Conclusions

Dans ce chapitre, les capacités amortissantes du tBA/PEGDMA sont démontrées en l'intégrant au cœur d'une structure composite de type sandwich. Le pilotage de l'amortissement de cette structure grâce à la courbe de calibration "arc-en-ciel" est mis en évidence à l'aide d'un modèle éléments finis d'une structure sandwich constituée de peaux aluminium et d'un cœur tBA/PEGDMA. La simulation souligne l'influence de la température sur le comportement de la structure et démontre l'impressionnant pouvoir amortissant du tBA/PEGDMA. Par la suite une analyse modale expérimentale du comportement en température de la structure sandwich fabriquée valide le modèle éléments finis et permet de constater les propriétés amortissantes remarquables du matériau lors de la transition vitreuse. Finalement une structuration en nid d'abeille du cœur en tBA/PEGDMA est proposée et permet d'améliorer la raideur massique de la structure tout en conservant ses propriétés amortissantes. Une structuration thermique du cœur met en évidence les propriétés prometteuses de ce type de solution.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de cette thèse était de proposer une structure composite à amortissement réglable pour le contrôle des vibrations. Pour l'atteindre un polymère à mémoire de forme, le tBA/PEGDMA, est utilisé en tant que matériau viscoélastique amortissant. La caractérisation et la modélisation du comportement viscoélastique du tBA/PEGDMA ont été effectuées. Le modèle rhéologique identifié sert à alimenter un code de calcul éléments finis. La stratégie de modélisation adoptée est ensuite validée par des comparaisons calculs/essais sur une structure composite de type sandwich. Finalement, les capacités amortissantes prometteuses du tBA/PEGDMA sont démontrées et permettent d'envisager son intégration dans des structures adaptatives plus complexes.

La **première contribution** de cette thèse concerne la caractérisation dynamique mécanique du tBA/PEGDMA, un polymère à mémoire de forme. Cette caractérisation est effectuée en procédant à une analyse dynamique mécanique (DMA) sur un viscoanalyseur. Cette méthode classique nécessite l'application du principe d'équivalence temps-température pour obtenir les courbes maîtresses et ainsi les propriétés large bande. L'originalité de ces travaux de thèse est la caractérisation expérimentale du tBA/PEGDMA par d'autres moyens d'essais qui permettent d'investiguer le domaine de validité du principe d'équivalence temps-température. Des essais quasi-statiques, une analyse modale en température, de la nanoindentation, de la microscopie acoustique, des ultrasons et une analyse dynamique haute fréquence sont les divers moyens d'essais qui permettent de balayer les propriétés matériaux du tBA/-PEGDMA sur différentes plage de fréquences et températures, pour plusieurs types de sollicitation et niveaux de déformation. Ces essais constituent un "benchmark" des méthodes expérimentales pour la caractérisation des propriétés viscoélastiques d'un matériau polymère. Ces travaux présentés dans plusieurs conférences nationales et internationales [Butaud 13b, Butaud 13a, Butaud 14b, Butaud 15f], ont fait l'objet d'une publication dans un journal à comité de lecture internationale pour le polymère à mémoire de forme Veriflex® [Butaud 15e] et une deuxième publication est en cours de relecture sur le tBA/PEGDMA [Butaud 16b].

La **deuxième contribution** de cette thèse est l'identification des paramètres d'un modèle rhéologique, basé sur l'équivalence temps-température et la loi WLF qui rend compte du comportement large bande du tBA/PEGDMA. Ce modèle, appelé 2S2P1D pour 2 ressorts –***S**pring*–, 2 éléments **P**araboliques et 1 amortisseur

–***D****ashpot*–, permet, au contraire du modèle fractionnaire de Zener, de rendre compte du comportement asymétrique du matériau autour de la transition vitreuse. Et là où certains modèles, de type Maxwell généralisé par exemple, nécessitent une multitude de paramètres pour représenter correctement une courbe maîtresse, le modèle 2S2P1D à dérivée fractionnaire compte seulement 7 paramètres pour identifier l'évolution fréquentielle des propriétés mécaniques du matériau viscoélastique étudié. Ces résultats ont été présentés dans une conférence internationale [Butaud 14c] et feront l'objet de la publication en cours de relecture sur le tBA/PEGDMA [Butaud 16b].

La **troisième contribution** de cette thèse est la mise en évidence et l'utilisation des propriétés amortissantes des polymères à mémoire de forme pour le contrôle des vibrations. La caractérisation dynamique du tBA/PEGDMA ayant mis en évidence un facteur de perte très élevé pendant la transition vitreuse, il est apparu intéressant de l'employer dans cette plage de températures pour des applications amortissantes. L'intégration du tBA/PEGDMA au cœur d'une structure composite de type sandwich a permis de démontrer les capacités naturelles du tBA/PEGDMA à dissiper de l'énergie. Le sandwich aluminium-tBA/PEGDMA proposé a été modélisé à l'aide d'un logiciel de simulation éléments finis pour son dimensionnement en vue de sa fabrication. Les calculs éléments finis basés sur le modèle 2S2P1D ont pu être validés expérimentalement et ont montré l'amortissement remarquable apporté par le tBA/PEGDMA. Ces résultats ont été présentés dans des conférences nationales et internationales [Butaud 14a, Butaud 15c].

La **quatrième contribution** de cette thèse concerne le pilotage thermique de l'amortissement. Une courbe de calibration dite "arc-en-ciel" est suggérée pour déterminer la température optimale d'amortissement maximal. Cette courbe permet de connaître, pour une plage de fréquences d'intérêt, la température optimale du matériau pour rigidifier ou amortir la structure. Cette méthodologie permet de piloter le comportement de la structure sandwich proposée qui est donc adaptative. La courbe "arc-en-ciel", comme outil de prédiction des facultés amortissantes d'un matériau viscoélastique, a démontré son intérêt pour le tBA/PEGDMA d'abord en simulation éléments finis puis expérimentalement où les résultats prometteurs ont été validés. Ces résultats ont été présentés dans une conférence internationale [Butaud 15a] et font l'objet d'une publication en cours de révision dans un journal à comité de lecture international [Butaud 16a].

De nombreuses **perspectives** sont envisageables pour la suite de ces travaux de thèse.

Tout d'abord une caractérisation encore plus poussée du polymère à mémoire de forme est souhaitable. Par exemple une étude approfondie des caractéristiques du matériau dans une forme secondaire serait intéressante. En effet, afin d'élaborer des structures plus complexes, une forme simple permanente de type plaque peut être fabriquée puis déformée à chaud, au vu des propriétés caoutchoutiques du polymère à mémoire de forme après la transition vitreuse, puis stabilisée dans une forme se-

condaire adaptée à la structure considérée. La question se pose alors de savoir si les propriétés amortissantes du polymère seront conservées ou modifiées. Par ailleurs, la caractérisation du vieillisement du matériau sera également une étape clef pour des applications industrielles. Finalement, la caractérisation thermique du matériau, coefficient de conduction et de diffusion, paraît indispensable au vu des perspectives considérées vis-à-vis du pilotage thermique du comportement mécanique des structures adaptatives envisagées.

Une perspective à court terme est la validation expérimentale des résultats simulés sur le gradient de température dans la couche viscoélastique. La structuration thermique proposée en fin de chapitre 4 a permis de trouver un compromis entre rigidité statique et amortissement dynamique, ces résultats de simulation ont fait l'objet d'une conférence internationale [Butaud 15b]. Si la validation expérimentale est probante et qu'un gradient de température permet bien d'allier rigidité statique et amortissement, une optimisation de la topologie de ce gradient serait intéressante à mettre en place. Cette optimisation facilitera le pilotage des propriétés statiques et dynamiques de la structure. Il serait alors possible d'envisager d'amortir un mode ou un autre selon la zone chauffée.

Une alternative à cette structuration thermique est une architecturation "chimique", entendre par là un gradient des propriétés matériaux au sein même de la structure. Par exemple, dans le cas du tBA/PEGDMA, la proportion massique de ses constituants chimiques pilote sa température de transformation et donc d'amortissement maximal. Une plaque multi-couche, avec alternativement du 10%-tBA/90%-PEGDMA, du 20/80, du 30/70,... permettrait d'obtenir une plaque avec des températures optimales d'amortissement différentes réparties spatialement dans la structure. Cette solution donnerait lieu au même type de structuration qu'avec un gradient thermique mais sans apport d'énergie extérieure. La structure est alors à amortissement large bande mais non pilotable.

Pour obtenir une structure adaptative, afin de piloter, aux choix de l'utilisateur, les propriétés mécaniques du matériau, un apport d'énergie est indispensable. Le pilotage proposé ici est thermique mais d'autres options sont à étudier. En effet, certains polymères à mémoire de forme ne sont pas activés sous l'effet de la température mais sous celui de la lumière, de l'eau ou de l'électricité. Un pilotage en précharge mécanique est également envisageable, les propriétés amortissantes des polymères étant sensibles à ce type de sollicitation. Les possibilités sont donc nombreuses et restent à explorer.

A

Résultats complémentaires sur le composite à base de tBA/PEGDMA

A.1 FRF colocalisées numériques et expérimentales

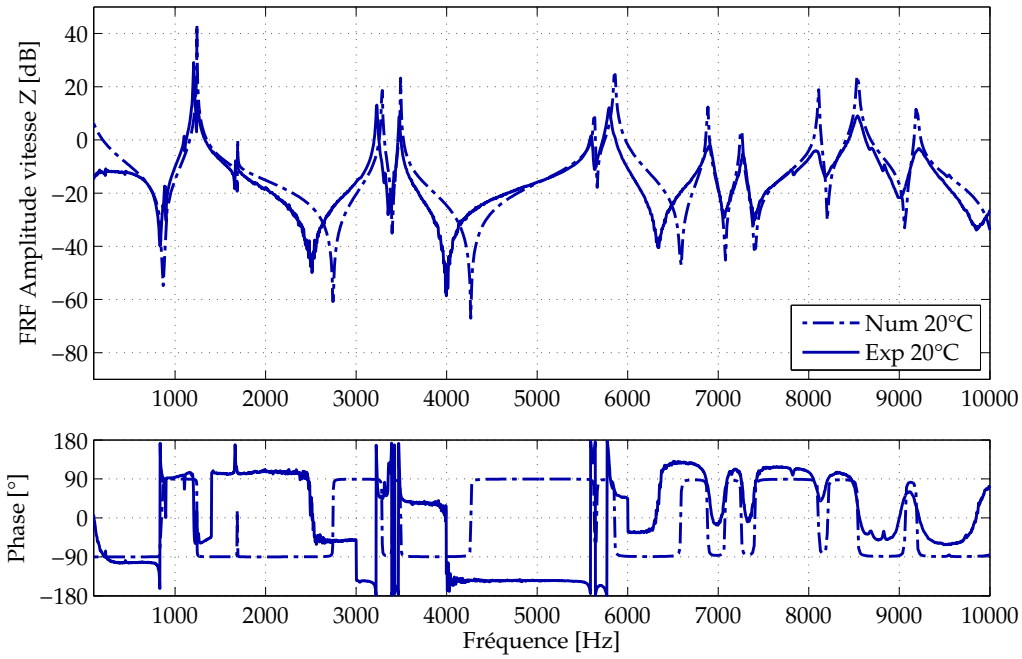


Figure A.1 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 20°C, en numérique et expérimental.

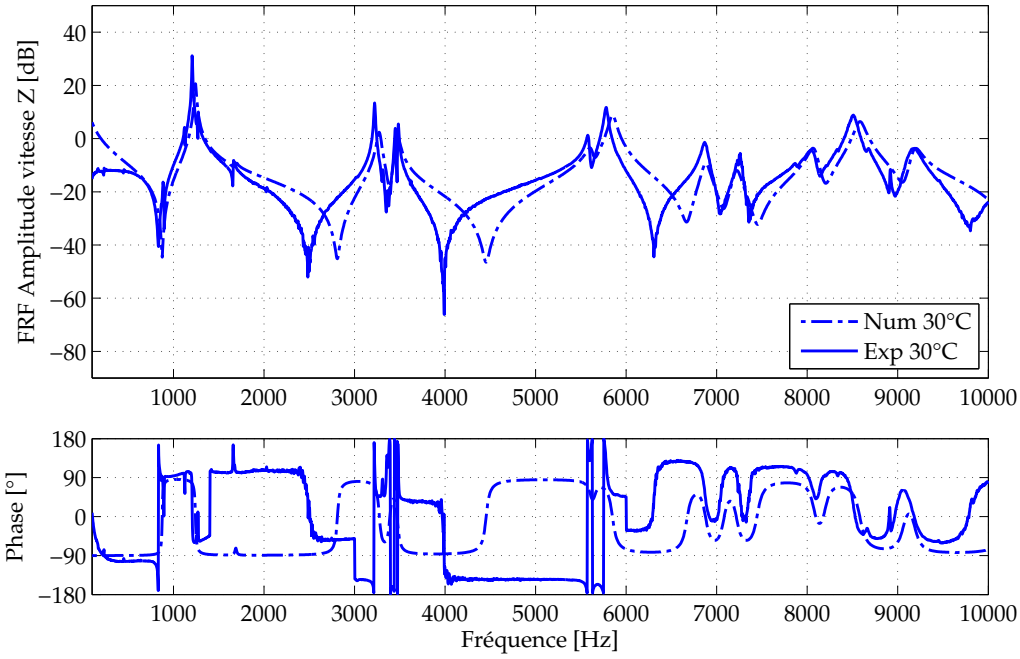


Figure A.2 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 30°C, en numérique et expérimental.

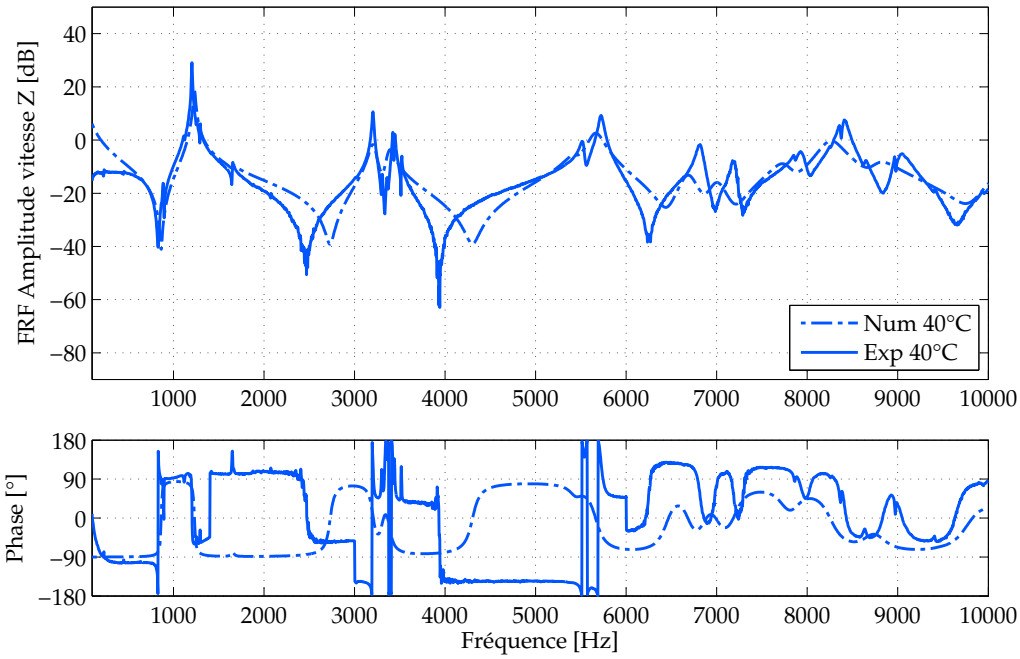


Figure A.3 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 40°C, en numérique et expérimental.

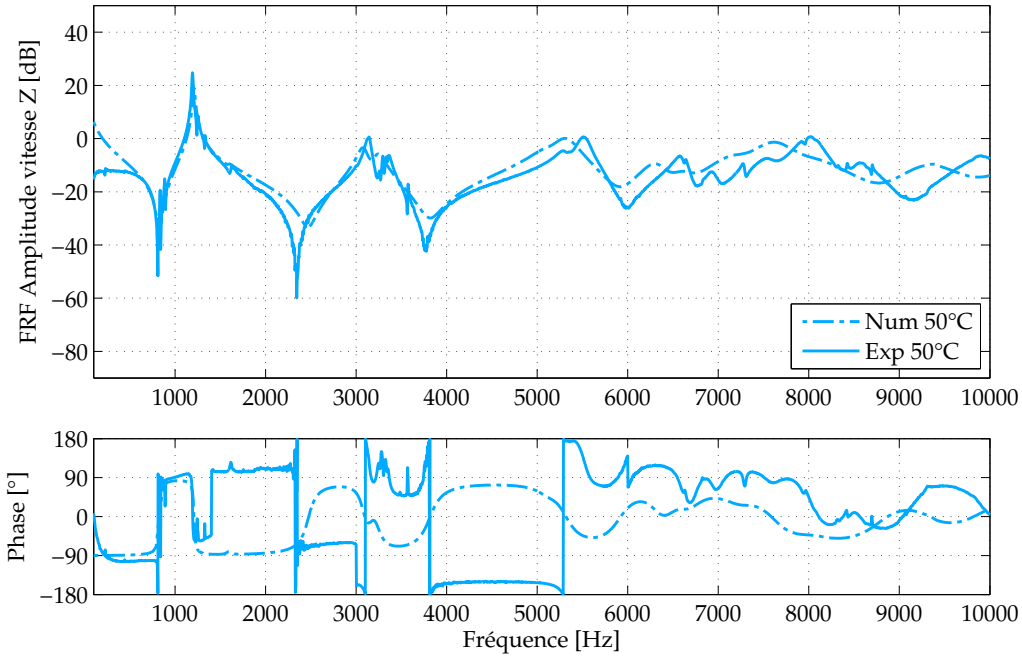


Figure A.4 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 50°C, en numérique et expérimental.

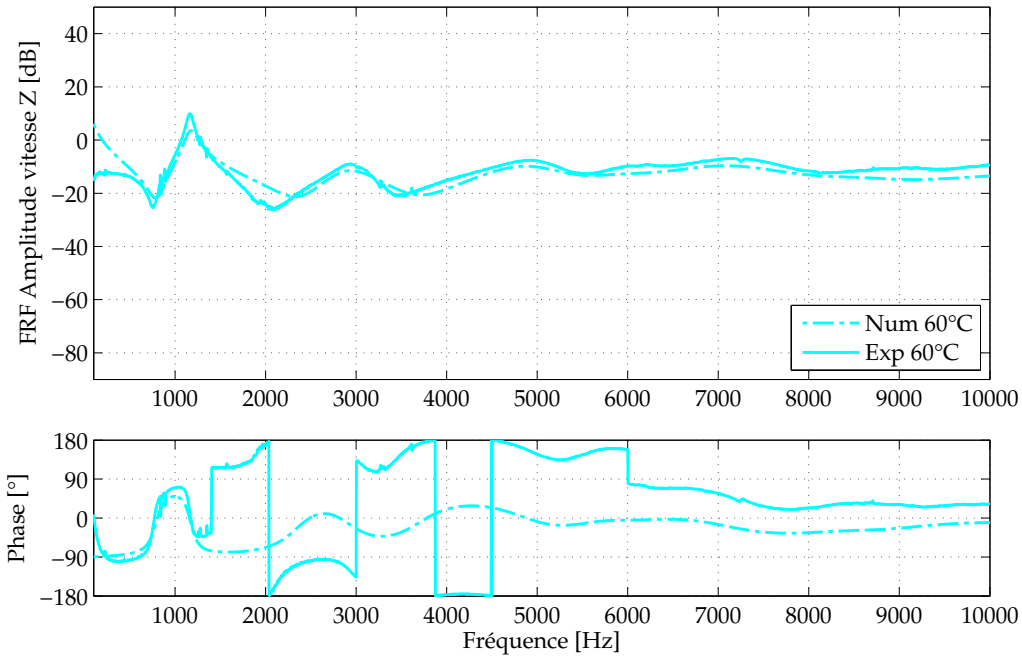


Figure A.5 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 60°C, en numérique et expérimental.

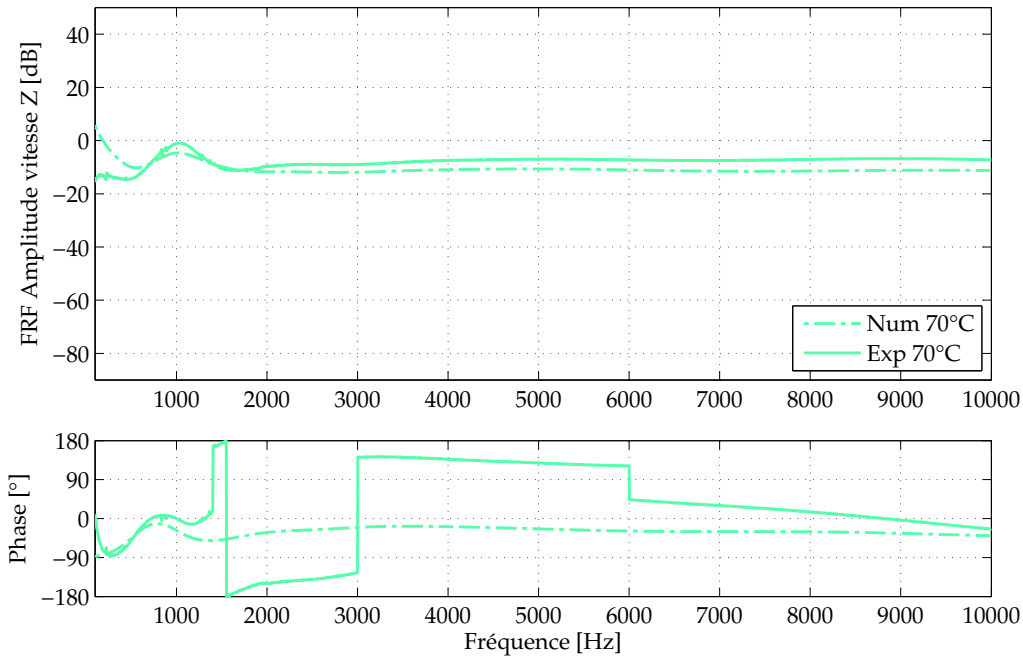


Figure A.6 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 70°C, en numérique et expérimental.

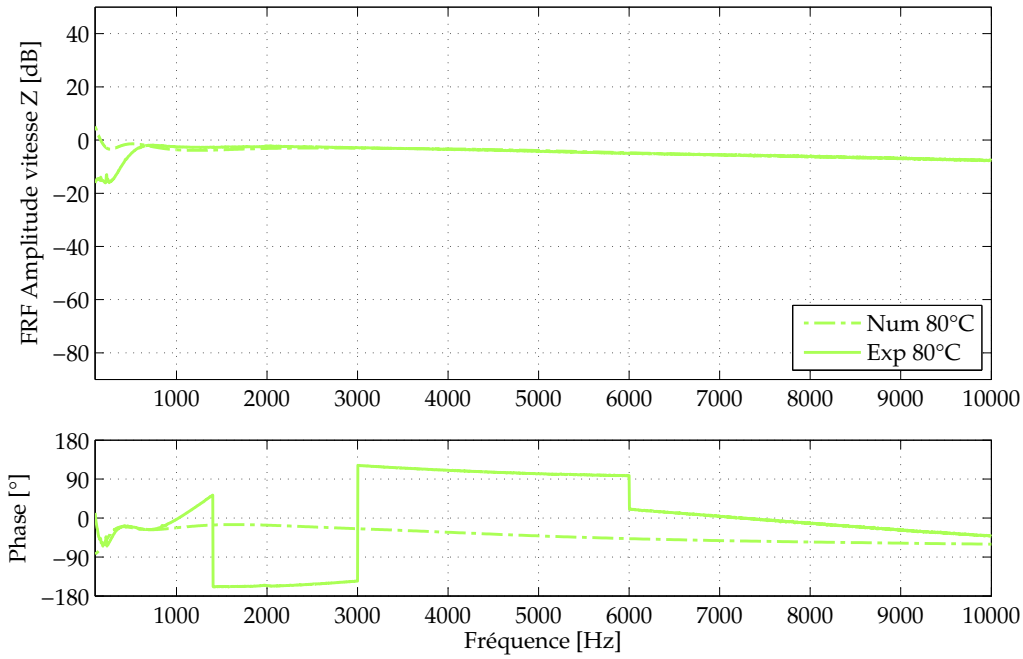


Figure A.7 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 80°C, en numérique et expérimental.

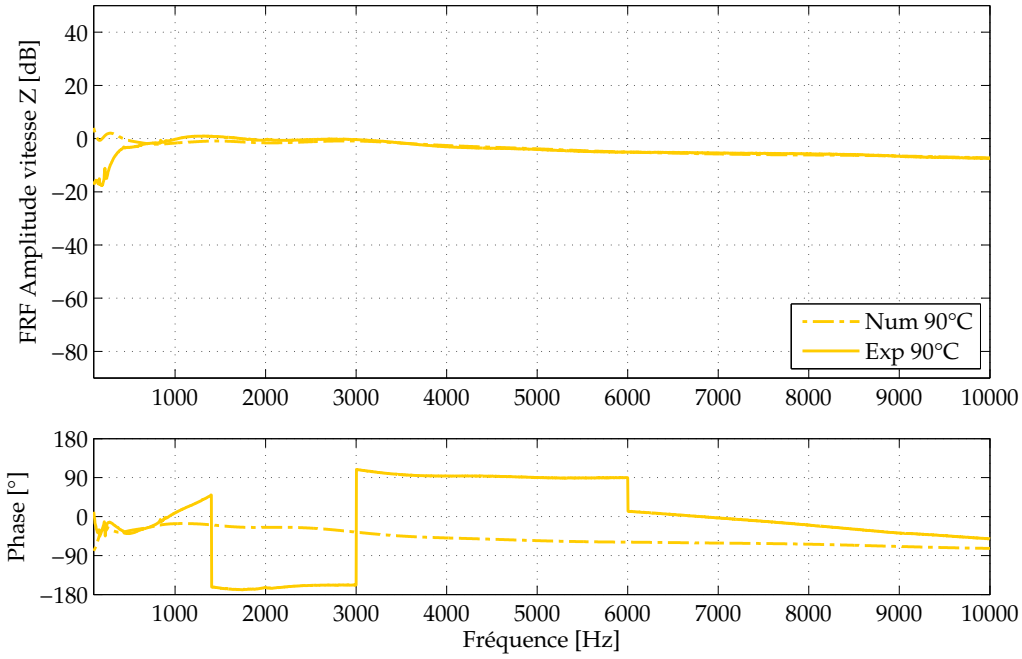


Figure A.8 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 90°C, en numérique et expérimental.

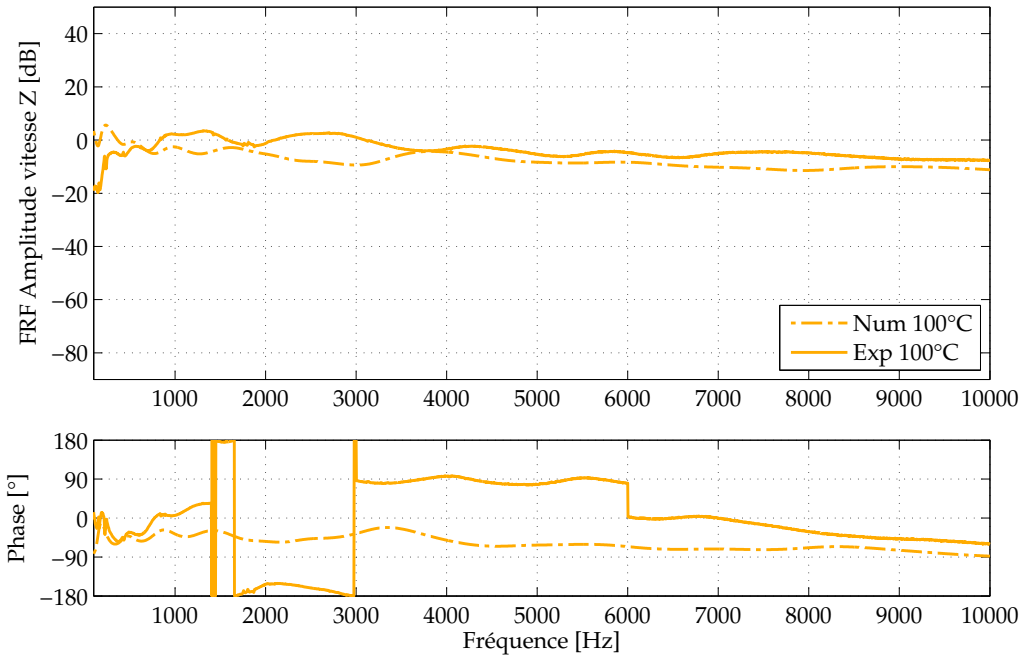


Figure A.9 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 100°C, en numérique et expérimental.

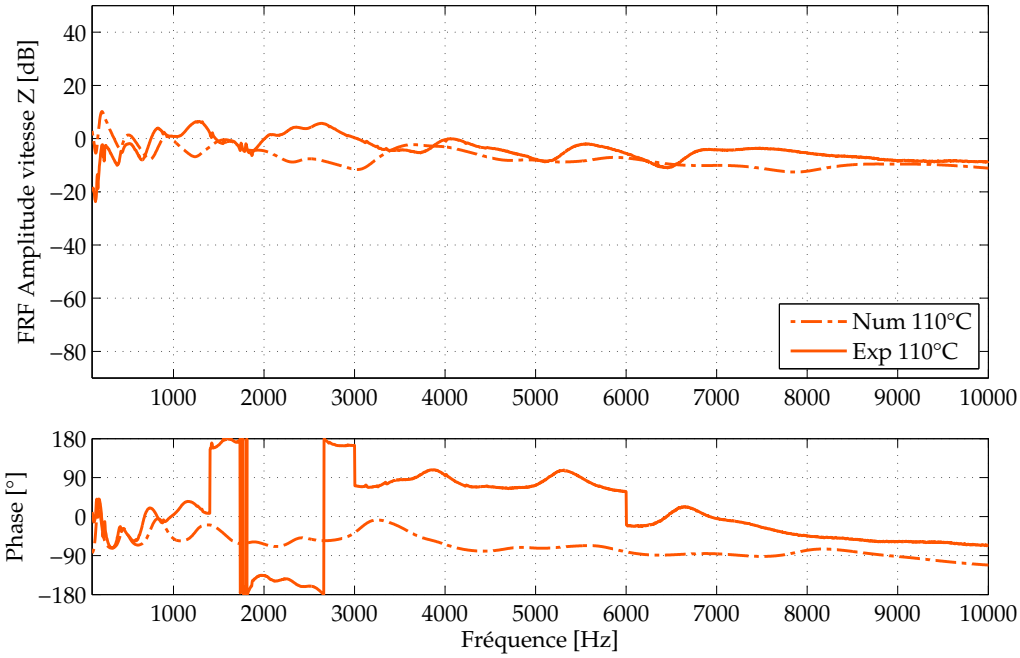


Figure A.10 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 110°C, en numérique et expérimental.

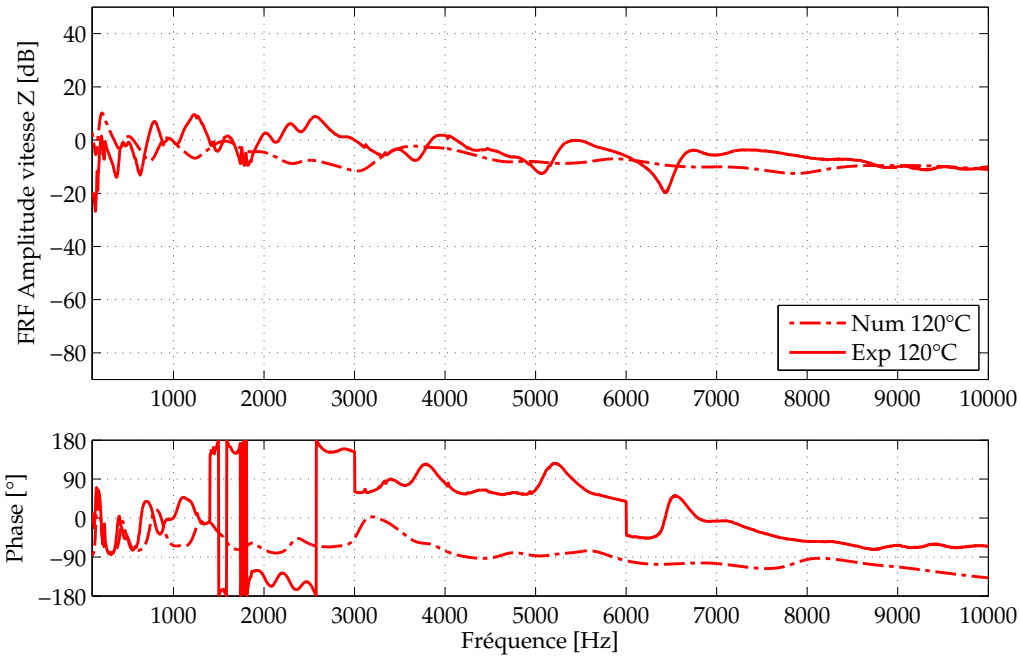


Figure A.11 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 120°C, en numérique et expérimental.

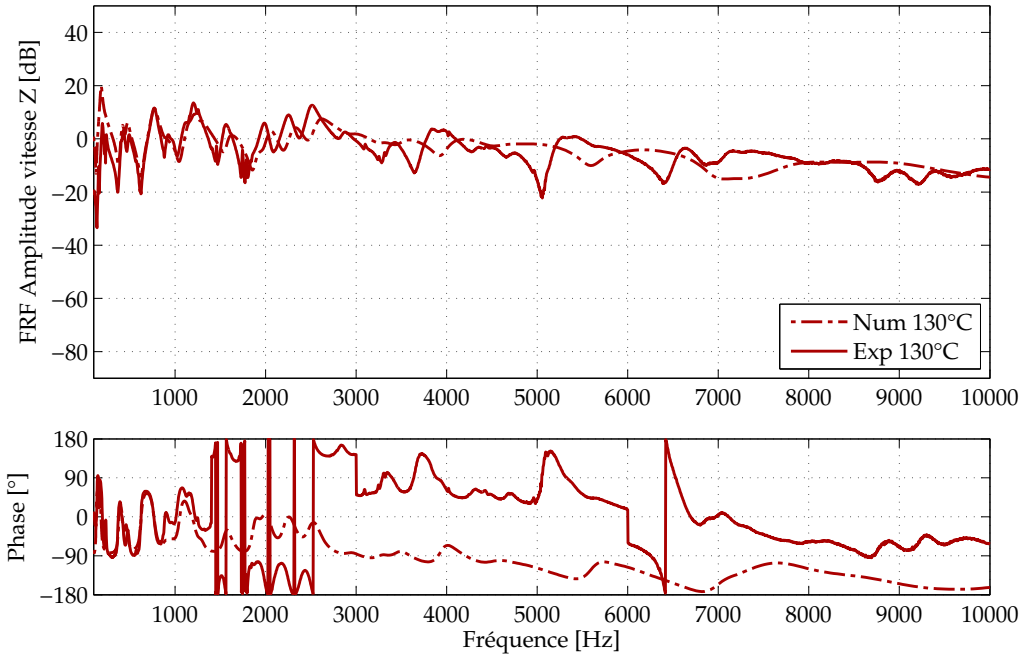


Figure A.12 – FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 130°C, en numérique et expérimental.

A.2 Fréquences et amortissements identifiés sous le logiciel Modan

Table A.1 – Fréquences propres et amortissements modaux, résultats numériques et expérimentaux. Écarts en % entre les fréquences et les amortissements identifiés.

Numérique		Expérimental		Erreur	
f (Hz)	ξ (%)	f (Hz)	ξ (%)	Err_f (%)	Err_ξ (%)
20°C					
1242	0,10	1207	0,26	2,85	88,89
1689	0,05	1666	0,33	1,41	145,55
3285	0,05	3227	0,18	1,78	111,69
3492	0,05	3476	0,19	0,45	115,35
5632	0,05	5601	0,27	0,54	136,45
5855	0,05	5794	0,32	1,04	145,01
6883	0,05	6908	0,45	0,37	160,00
7253	0,05	7275	0,24	0,30	131,03
8107	0,05	8098	0,69	0,11	172,47
8539	0,05	8539	0,49	0,00	162,96
9183	0,10	9209	0,78	0,28	154,55
50°C					
1209	0,89	1193	0,39	1,36	78,13
3080	1,90	3143	1,00	2,01	62,07
3234	2,10	3333	2,00	3,02	4,88
5329	3,00	5517	1,30	3,46	79,07
6288	2,00	6559	3,20	4,22	46,15
7630	3,30	8003	1,70	4,77	64,00
130°C					
182	5,60	197	4,00	7,58	33,33
422	5,40	424	4,60	0,50	16,00
470	4,20	485	3,30	3,24	24,00
769	4,20	769	3,60	0,02	15,38
1208	5,10	1198	2,10	0,82	83,33
1604	5,10	1553	2,40	3,19	72,00
2056	2,80	1991	1,90	3,26	38,30
2321	3,10	2252	2,10	3,01	38,46
2592	3,60	2501	2,10	3,55	52,63
3588	4,50	3418	2,30	4,85	64,71

Bibliographie

[3M^{TM} 99] 3M^{TM}. *3M^{TM} Scotch-Weld^{TM} DP490 - Colle structurale pour pistolet EPX*. 199. 118

[3M^{TM} 12] 3M^{TM}. *Viscoelastic Damping Polymers 112- 130-*. Technical data, 2012. 26, 105

[Alessandroni 02] S. Alessandroni, F. Dell'Isola & M. Porfiri. *A revival of electric analogs for vibrating mechanical systems aimed to their efficient control by PZT actuators*. International Journal of Solids and Structures, vol. 39, no. 20, pages 5295–5324, 2002. 104

[Allemang 03] R. J. Allemang. *The modal assurance criterion–twenty years of use and abuse*. Sound and vibration, vol. 37, no. 8, pages 14–23, 2003. 79

[AST 98] ASTM E *756-9 : Standard test method for measuring vibration-damping properties of materials*, 1998. 86

[Barwood 14] M. J. Barwood, C. Breen, F. Clegg & C. L. Hammond. *The effect of organoclay addition on the properties of an acrylate based, thermally activated shape memory polymer*. Applied Clay Science, vol. 102, pages 41–50, 2014. 21

[Behl 07] M. Behl & A. Lendlein. *Shape-memory polymers*. Materials today, vol. 10, no. 4, pages 20–28, 2007. 14

[Behl 10] M. Behl, M. Y. Razzaq & A. Lendlein. *Multifunctional Shape-Memory Polymers*. Advanced Materials, vol. 22, no. 31, pages 3388–3410, 2010. 17

[Biju 13] R. Biju & C. R. Nair. *Synthesis and characterization of shape memory epoxy-anhydride system*. Journal of Polymer Research, vol. 20, no. 2, pages 1–11, 2013. 21

[Butaud 13a] P. Butaud, A. Maynadier, N. Brault, V. Placet, M. Ouisse, E. Foltête & C. Rogueda-Berriet. *Static and Dynamic Thermo Mechanical Characterization of a Bio-Compatible Shape Memory Polymer*. In ICAST 2013, The 24th International Conference on Adaptive Structures Technologies, pages 1–10, 2013. 129

[Butaud 13b] P. Butaud, M. Ouisse, E. Foltête, V. Placet, J. Klesa & X. Gabrion. *Wideband frequency characterization of a shape memory polymer*. In MEDYNA 2013 : 1st Euro-Mediterranean Conference on Structural Dynamics and Vibroacoustics, pages 1–4, 2013. 129

[Butaud 14a] P. Butaud, E. Foltête, C. Rogueda-Berriet & M. Ouisse. *Adaptive damping structure based on shape memory polymer*. In Journées des Jeunes Chercheurs en vibrations, Acoustique et Bruit (JJCAB), 2014. 130

[Butaud 14b] P. Butaud, A. Maynadier, V. Placet, M. Ouisse, E. Foltête & C. Rogueda-Berriet. *Caractérisation thermo mécanique statique et dynamique d'un polymère à mémoire de forme*. In DEPOS 2015 : DEformation des POlymères Solides, 2014. 129

[Butaud 14c] P. Butaud, M. Ouisse, V. Placet & E. Foltête. *Experimental Investigations on Viscoelastic Properties of a Shape Memory Polymer*. In ASME 2014 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems. American Society of Mechanical Engineers, 2014. 130

[Butaud 15a] P. Butaud, E. Foltête & M. Ouisse. *Damping control in a sandwich structure with SMP core*. In ASME : Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems (SMASIS), 2015. 130

[Butaud 15b] P. Butaud, E. Foltête & M. Ouisse. *A shape-memory polymer core sandwich composite with tunable damping properties*. In International Congress on Sound and Vibration (ICSV22), 2015. 131

[Butaud 15c] P. Butaud, E. Foltête, C. Rogueda-Berriet & M. Ouisse. *SMP-Based solution for structural damping*. In Noise and Vibration Emerging Technologies (NOVEM), 2015. 130

[Butaud 15d] P. Butaud, R. Franck, C. Gaël, O. Morvan & F. Emmanuel. *High Frequency Dynamic Mechanical Analysis on Shape Memory Polymers*. In DYNCOMP International Conference on Dynamics of Composite Structures, Arles France, 2015. 89

[Butaud 15e] P. Butaud, V. Placet, J. Klesa, M. Ouisse, E. Foltête & X. Gabrion. *Investigations on the frequency and temperature effects on mechanical properties of a shape memory polymer (Veriflex)*. Mechanics of Materials, vol. 87, pages 50–60, 2015. 21, 129, 153

[Butaud 15f] P. Butaud, F. Renaud, G. Chevallier, M. Ouisse & E. Foltête. *High Frequency Dynamic Mechanical Analysis on Shape Memory Polymers*. In International Conference on Dynamics of Composite Structures (DYNCOMP), 2015. 129

[Butaud 16a] P. Butaud, E. Foltête & M. Ouisse. *Adaptive damping composite sandwich based on shape memory polymer*. Journal of Vibration and Control, under review, 2016. 130

[Butaud 16b] P. Butaud, T. Travaillot, P. Delobelle, A. Maynadier, V. Placet, F. Amiot, E. Foltête, C. Rogueda-Berriet & M. Ouisse. *Dynamic mechanical characterization of the shape memory polymer tBA/PEGDMA over a wide frequency band using multiple experimental methods*. imminent submission, 2016. 129, 130

[Cai 04] C. Cai, H. Zheng & G. Liu. *Vibration analysis of a beam with PCLD patch*. Applied Acoustics, vol. 65, no. 11, pages 1057–1076, 2004. 24

[Caracciolo 96] R. Caracciolo & M. Giovagnoni. *Frequency dependence of Poisson's ratio using the method of reduced variables.* Mechanics of materials, vol. 24, no. 1, pages 75–85, 1996. 70, 92

[Chen 08] Y.-C. Chen & D. C. Lagoudas. *A constitutive theory for shape memory polymers. Part II : a linearized model for small deformations.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 56, no. 5, pages 1766–1778, 2008. 18

[Choi 98] S. Choi, Y. Choi, E. Chang, S. Han & C. Kim. *Control characteristics of a continuously variable ER damper.* Mechatronics, vol. 8, no. 2, pages 143–161, 1998. 105

[Chu 80] F. Chu & B. Wang. *Experimental determination of damping in materials and structures.* Damping applications for vibration control, pages 113–122, 1980. 22

[Chun 02] B. C. Chun, S. H. Cha, Y.-C. Chung & J. W. Cho. *Enhanced dynamic mechanical and shape-memory properties of a poly (ethylene terephthalate)–poly (ethylene glycol) copolymer crosslinked by maleic anhydride.* Journal of applied polymer science, vol. 83, no. 1, pages 27–37, 2002. 21

[Collet 14] M. Collet, M. Ouisse & F. Tateo. *Adaptive metacomposites for vibroacoustic control applications.* Sensors Journal, IEEE, vol. 14, no. 7, pages 2145–2152, 2014. 22, 104

[Combette 05] P. Combette & I. Ernoult. Physique des polymères tome 1 structure, fabrication, emploi. Hermann Editeurs des Sciences et des Arts : Paris, 2005. 12, 14, 41, 159

[Corn 12] S. Corn, J. S. Dupuy, P. Ienny & L. Daridon. *Vibration analysis techniques for detecting filler-matrix decohesion in composites.* Revue des composites et des matériaux avancés, vol. 22, no. 1, pages 77–90, 2012. 47, 83

[Cretin 93] B. Cretin & F. Sthal. *Scanning microdeformation microscopy.* Applied physics letters, vol. 62, no. 8, pages 829–831, 1993. 97

[Dealy 09] J. Dealy & D. Plazek. *Time-temperature superposition—a users guide.* Rheol. Bull, vol. 78, no. 2, pages 16–31, 2009. 43

[Diani 06] J. Diani, Y. Liu & K. Gall. *Finite strain 3D thermoviscoelastic constitutive model for shape memory polymers.* Polymer Engineering & Science, vol. 46, no. 4, pages 486–492, 2006. 18, 19

[Diani 12] J. Diani, P. Gilormini, C. Frédy & I. Rousseau. *Predicting thermal shape memory of crosslinked polymer networks from linear viscoelasticity.* International Journal of Solids and Structures, vol. 49, no. 5, pages 793–799, 2012. 20

[Dietsch 07] B. Dietsch & T. Tong. *A review- : Features and benefits of shape memory polymers (SMPs).* Journal of advanced materials, vol. 39, no. 2, pages 3–12, 2007. 17

[Du 10] H. Du & J. Zhang. *Shape memory polymer based on chemically cross-linked poly (vinyl alcohol) containing a small number of water molecules.* Colloid and Polymer Science, vol. 288, no. 1, pages 15–24, 2010. 21

[Ege 12] K. Ege, T. Boncompagne, B. Laulagnet & J.-L. Guyader. *Experimental estimations of viscoelastic properties of multilayer damped plates in broadband frequency range.* arXiv preprint arXiv :1210.3333, 2012. 122

[El Feninat 02] F. El Feninat, G. Laroche, M. Fiset & D. Mantovani. *Shape memory materials for biomedical applications.* Advanced Engineering Materials, vol. 4, no. 3, page 91, 2002. 17

[Ellson 15] G. Ellson, M. Di Prima, T. Ware, X. Tang & W. Voit. *Tunable thiol–epoxy shape memory polymer foams.* Smart Materials and Structures, vol. 24, no. 5, page 055001, 2015. 21

[Emri 05] I. Emri. *Rheology of solid polymers.* Rheology Reviews, vol. 2005, page 49, 2005. 43

[Escobar 14] J. S. A. Escobar. *Modélisation du Comportement Thermomécanique des Polymères à mémoire de Forme.* PhD thesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2014. 20

[Fernandes 12] R. Fernandes & D. H. Gracias. *Self-folding polymeric containers for encapsulation and delivery of drugs.* Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 64, no. 14, pages 1579 – 1589, 2012. Emerging micro- and nanotechnologies for the development of novel drug delivery devices and systems. 17

[Ferry 80] J. D. Ferry. Viscoelastic properties of polymers. John Wiley & Sons, 1980. 47

[Festjens 12] H. Festjens, C. Gaël, R. Franck, D. Jean-Luc & L. Remy. *Effectiveness of multilayer viscoelastic insulators to prevent occurrences of brake squeal : A numerical study.* Applied Acoustics, vol. 73, no. 11, pages 1121–1128, 2012. 92

[Foin 99] O. Foin. *Outils de prédiction numérique pour l'optimisation des stratégies de contrôle du bruit à la source.* PhD thesis, 1999. 23, 105

[Foo 08] C. Foo, G. Chai & L. Seah. *A model to predict low-velocity impact response and damage in sandwich composites.* Composites Science and Technology, vol. 68, no. 6, pages 1348–1356, 2008. 124, 159

[Gall 05] K. Gall, C. M. Yakacki, Y. Liu, R. Shandas, N. Willett & K. S. Anseth. *Thermomechanics of the shape memory effect in polymers for biomedical applications.* Journal of Biomedical Materials Research Part A, vol. 73, no. 3, pages 339–348, 2005. 15, 17

[Galucio 04] A. Galucio, J.-F. Deü & R. Ohayon. *Finite element formulation of viscoelastic sandwich beams using fractional derivative operators.* Computational Mechanics, vol. 33, no. 4, pages 282–291, 2004. 57

[Gergesova 11] M. Gergesova, B. Zupančič, I. Saprunov & I. Emri. *The closed form tTP shifting (CFS) algorithm.* Journal of Rheology (1978-present), vol. 55, no. 1, pages 1–16, 2011. 47

[Gilormini 12] P. Gilormini & J. Diani. *On modeling shape memory polymers as thermoelastic two-phase composite materials.* Comptes Rendus Mécanique, vol. 340, no. 4, pages 338–348, 2012. 18

[Gourdon 15] E. Gourdon, C. Sauzéat, H. Di Benedetto & K. Bilodeau. *Seven-parameter linear viscoelastic model applied to acoustical damping materials.* Journal of Vibration and Acoustics, vol. 137, no. 6, page 061003, 2015. 59

[Granger 09] D. Granger & A. Ross. *Effects of partial constrained viscoelastic layer damping parameters on the initial transient response of impacted cantilever beams : Experimental and numerical results.* Journal of Sound and Vibration, vol. 321, no. 1, pages 45–64, 2009. 24

[Greaves 11] G. N. Greaves, A. Greer, R. Lakes & T. Rouxel. *Poisson's ratio and modern materials.* Nature materials, vol. 10, no. 11, pages 823–837, 2011. 70

[Grootenhuis 70] P. Grootenhuis. *The control of vibrations with viscoelastic materials.* Journal of Sound and Vibration, vol. 11, no. 4, pages 421–433, 1970. 104

[Guedes 11] R. M. Guedes. *A viscoelastic model for a biomedical ultra-high molecular weight polyethylene using the time–temperature superposition principle.* Polymer testing, vol. 30, no. 3, pages 294–302, 2011. 47

[Guillaume 98] P. Guillaume, P. Verboven & S. Vanlanduit. *Frequency-domain maximum likelihood identification of modal parameters with confidence intervals.* In Proceedings of the international seminar on modal analysis, volume 1, pages 359–366. Katholieke Universiteit Leuven, 1998. 78

[Han 93] C. D. Han & J. K. Kim. *On the use of time-temperature superposition in multicomponent/multiphase polymer systems.* Polymer, vol. 34, no. 12, pages 2533–2539, 1993. 46

[Hartmann 94] B. Hartmann, G. F. Lee & J. D. Lee. *Loss factor height and width limits for polymer relaxations.* The Journal of the Acoustical Society of America, vol. 95, no. 1, pages 226–233, 1994. 23

[Hild 06] F. Hild & S. Roux. *Digital image correlation : from displacement measurement to identification of elastic properties–a review.* Strain, vol. 42, no. 2, pages 69–80, 2006. 68

[Hu 12] J. Hu, Y. Zhu, H. Huang & J. Lu. *Recent advances in shape–memory polymers : structure, mechanism, functionality, modeling and applications.* Progress in Polymer Science, vol. 37, no. 12, pages 1720–1763, 2012. 18

[Huang 14] Z. Huang, Z. Qin & F. Chu. *Vibration and damping characteristics of sandwich plates with viscoelastic core.* Journal of Vibration and Control, page 1077546314545527, 2014. 23, 104

[Jones 01] D. I. Jones. Handbook of viscoelastic vibration damping. John Wiley & Sons, 2001. 54, 55

[Kerwin 59] J. Kerwin & M. Edward. *Damping of flexural waves by a constrained viscoelastic layer.* The Journal of the Acoustical Society of America, vol. 31, no. 7, pages 952–962, 1959. 24

[Kumar 10] N. Kumar & S. Singh. *Experimental study on vibration and damping of curved panel treated with constrained viscoelastic layer.* Composite structures, vol. 92, no. 2, pages 233–243, 2010. 104

[Lan 09] X. Lan, Y. Liu, H. Lv, X. Wang, J. Leng & S. Du. *Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge.* Smart Materials and Structures, vol. 18, no. 2, page 024002, 2009. 17, 153

[Le Saux 10] V. Le Saux. *Fatigue et vieillissement des élastomères en environnements marin et thermique : de la caractérisation accélérée au calcul de structure.* PhD thesis, Université de Bretagne occidentale-Brest, 2010. 13

[Leaderman 41] H. Leaderman. *Textile materials and the time factor I. Mechanical behavior of textile fibers and plastics.* Textile Research Journal, vol. 11, no. 4, pages 171–193, 1941. 43

[Lendlein 02a] A. Lendlein & R. Langer. *Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications.* Science, vol. 296, no. 5573, pages 1673–1676, 2002. 17, 153

[Lendlein 02b] A. Lendlein & S. Kelch. *Shape-memory polymers.* Angewandte Chemie International Edition, vol. 41, no. 12, pages 2034–2057, 2002. 16

[Leng 12] J. Leng, U. Liu, H. LV & Y. Liu. *Applications for shape-memory polymer composites in aerospace.* JEC composites, no. 72, pages 56–58, 2012. 17

[Lesieutre 95] G. Lesieutre & E. Bianchini. *Time domain modeling of linear viscoelasticity using anelastic displacement fields.* Journal of Vibration and Acoustics, vol. 117, no. 4, pages 424–430, 1995. 56

[Li 02] X. Li & B. Bhushan. *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications.* Materials characterization, vol. 48, no. 1, pages 11–36, 2002. 94

[Li 12] J. Li & Y. Narita. *The effect of aspect ratios and edge conditions on the optimal damping design of thin soft core sandwich plates and beams.* Journal of Vibration and Control, page 1077546312463756, 2012. 104, 116

[Lin 99] J. Lin & L. Chen. *Shape-memorized crosslinked ester-type polyurethane and its mechanical viscoelastic model.* Journal of applied polymer science, vol. 73, no. 7, pages 1305–1319, 1999. 15

[Liu 02] C. Liu, S. B. Chun, P. T. Mather, L. Zheng, E. H. Haley & E. B. Coughlin. *Chemically cross-linked polycyclooctene : synthesis, characterization, and shape memory behavior.* Macromolecules, vol. 35, no. 27, pages 9868–9874, 2002. 15

[Liu 06] Y. Liu, K. Gall, M. L. Dunn, A. R. Greenberg & J. Diani. *Thermomechanics of shape memory polymers : uniaxial experiments and constitutive modeling.* International Journal of Plasticity, vol. 22, no. 2, pages 279–313, 2006. 18, 19, 153

[Liu 07] C. Liu, H. Qin & P. Mather. *Review of progress in shape-memory polymers.* Journal of Materials Chemistry, vol. 17, no. 16, pages 1543–1558, 2007. 15

[Liu 14] Y. Liu, H. Du, L. Liu & J. Leng. *Shape memory polymers and their composites in aerospace applications : a review.* Smart Materials and Structures, vol. 23, no. 2, page 023001, 2014. 17

[Madigosky 06] W. M. Madigosky, G. F. Lee & J. M. Niemiec. *A method for modeling polymer viscoelastic data and the temperature shift function.* The Journal of the Acoustical Society of America, vol. 119, no. 6, pages 3760–3765, 2006. 47

[McClung 12] A. J. McClung, G. P. Tandon & J. W. Baur. *Strain rate-and temperature-dependent tensile properties of an epoxy-based, thermosetting, shape memory polymer (Veriflex-E).* Mechanics of Time-Dependent Materials, vol. 16, no. 2, pages 205–221, 2012. 15

[McTavish 93] D. McTavish & P. Hughes. *Modeling of linear viscoelastic space structures.* Journal of Vibration and Acoustics, vol. 115, no. 1, pages 103–110, 1993. 56

[Menard 08] K. P. Menard. Dynamic mechanical analysis : a practical introduction. CRC press, 2008. 48

[Montarnal 11] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac & L. Leibler. *Silica-like malleable materials from permanent organic networks.* Science, vol. 334, no. 6058, pages 965–968, 2011. 25

[Mousavi 04] S. Mousavi, D. Nicolas & B. Lundberg. *Identification of complex moduli and Poisson's ratio from measured strains on an impacted bar.* Journal of Sound and Vibration, vol. 277, no. 4, pages 971–986, 2004. 70

[Nguyen 08] T. D. Nguyen, H. J. Qi, F. Castro & K. N. Long. *A thermoviscoelastic model for amorphous shape memory polymers : incorporating structural and stress relaxation.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 56, no. 9, pages 2792–2814, 2008. 18, 19

[Noumenon 12] Noumenon. *www.noumenon.eu*, 2012. 17, 18, 153

[Oberst 52] H. Oberst & K. Frankenfeld. *Über die Dämpfung der Biegeschwingungen dünner Bleche durch fest haftende Beläge.* Acta Acustica united with Acustica, vol. 2, no. Supplement 2, pages 181–194, 1952. 86

[Oliver 92] W. C. Oliver & G. M. Pharr. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.* Journal of materials research, vol. 7, no. 06, pages 1564–1583, 1992. 94

[Orban 11] F. Orban. *Damping of materials and members in structures.* In Journal of Physics : Conference Series, volume 268, page 012022. IOP Publishing, 2011. 122

[Ortega 08] A. M. Ortega, S. E. Kasprzak, C. M. Yakacki, J. Diani, A. R. Greenberg & K. Gall. *Structure–property relationships in photopolymerizable polymer networks : Effect of composition on the crosslinked structure and resulting thermomechanical properties of a (meth) acrylate-based system.* Journal of applied polymer science, vol. 110, no. 3, pages 1559–1572, 2008. 21, 26, 35, 39, 40, 153

[Petek 88] N. K. Petek, R. J. Goudie & F. P. Boyle. *Actively controlled damping in electrorheological fluid-filled engine mounts.* Rapport technique, SAE Technical Paper, 1988. 105

[Piranda 94] J. Piranda. *Manuel d'utilisation du logiciel MODAN.* Laboratoire de Mécanique Appliquée R. Chaléat, Université de Franche-Comté, Besançon, vol. 35, page 134, 1994. 78

[Placet 10] V. Placet & E. Foltête. *Is Dynamic Mechanical Analysis (DMA) a non-resonance technique ?* In EPJ web of conferences, volume 6, page 41004. EDP Sciences, 2010. 37

[Pritz 07] T. Pritz. *The Poisson's loss factor of solid viscoelastic materials.* Journal of Sound and Vibration, vol. 306, no. 3, pages 790–802, 2007. 92

[Qi 08] H. J. Qi, T. D. Nguyen, F. Castro, C. M. Yakacki & R. Shandas. *Finite deformation thermo-mechanical behavior of thermally induced shape memory polymers.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 56, no. 5, pages 1730–1751, 2008. 18

[Rao 03] M. D. Rao. *Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes.* Journal of Sound and Vibration, vol. 262, no. 3, pages 457–474, 2003. 22

[Ratna 08] D. Ratna & J. Karger-Kocsis. *Recent advances in shape memory polymers and composites : a review.* Journal of Materials Science, vol. 43, no. 1, pages 254–269, 2008. 14

[Renaud 11a] F. Renaud, G. Chevallier, J. L. Dion & R. Lemaire. *Viscoelasticity Measurement and Identification of Viscoelastic Parametric Models.* In ASME International Design Engineering Technical Conferences and Computers and Information in Engineering Conference, pages 701–708, Washington DC, 2011. 88

[Renaud 11b] F. Renaud. *Etude de l'incidence des comportements dissipatifs dans les instabilités vibratoires des systèmes de freinages.* PhD thesis, Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris, 2011. 89, 91

[Réthoré 07] J. Réthoré, F. Hild & S. Roux. *Shear-band capturing using a multiscale extended digital image correlation technique.* Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, vol. 196, no. 49, pages 5016–5030, 2007. 69

[Roether 04] J. Roether & S. Deb. *The effect of surface treatment of hydroxyapatite on the properties of a bioactive bone cement.* Journal of Materials Science : Materials in Medicine, vol. 15, no. 4, pages 413–418, 2004. 26

[Rouleau 12] L. Rouleau, J.-F. Deü, A. Legay & J.-F. Sigrist. *Vibro-acoustic study of a viscoelastic sandwich ring immersed in water.* Journal of Sound and Vibration, vol. 331, no. 3, pages 522–539, 2012. 56

[Rouleau 13a] L. Rouleau, J.-F. Deü, A. Legay & F. Le Lay. *Application of Kramers–Kronig relations to time–temperature superposition for viscoelastic materials.* Mechanics of Materials, vol. 65, pages 66–75, 2013. 47, 53

[Rouleau 13b] L. Rouleau. *Modélisation vibro-acoustique de structures sandwich munies de matériaux visco-élastiques.* PhD thesis, Conservatoire national des arts et metiers-CNAM, 2013. 56

[Santo 13] L. Santo, F. Quadrini, G. Mascetti, F. Dolce & V. Zolesi. *Mission STS-134 : Results of Shape Memory Foam Experiment.* Acta Astronautica, vol. 91, no. 0, pages 333–340, 2013. 17

[Seitz 68] J. Seitz & C. Balazs. *Application of time-temperature superposition principle to long term engineering properties of plastic materials.* Polymer Engineering & Science, vol. 8, no. 2, pages 151–160, 1968. 51

[Sihn 99] S. Sihn & S. W. Tsai. *Automated shift for time-temperature superposition.* Proceedings of the 12th International Comittee on Composite Materials, vol. 51, 1999. 47

[Sillion 02] B. Sillion. *Les polymères à mémoire de forme.* L'Actualité chimique, no. 3, pages 182–188, 2002. 14, 21

[Small IV 05] W. Small IV, T. Wilson, W. Benett, J. Loge & D. Maitland. *Laser-activated shape memory polymer intravascular thrombectomy device.* Optics Express, vol. 13, no. 20, pages 8204–8213, 2005. 17

[Small IV 07] W. Small IV, P. R. Buckley, T. S. Wilson, W. J. Benett, J. Hartman, D. Saloner & D. J. Maitland. *Shape memory polymer stent with expandable foam : a new concept for endovascular embolization of fusiform aneurysms.* Biomedical Engineering, IEEE Transactions on, vol. 54, no. 6, pages 1157–1160, 2007. 17

[Sofla 10] A. Sofla, S. Meguid, K. Tan & W. Yeo. *Shape morphing of aircraft wing : Status and challenges.* Materials & Design, vol. 31, no. 3, pages 1284–1292, 2010. 17

[Srivastava 10] V. Srivastava, S. A. Chester & L. Anand. *Thermally actuated shape-memory polymers : experiments, theory, and numerical simulations.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 58, no. 8, pages 1100–1124, 2010. 18, 19, 26, 27

[Standard 03] A. Standard. *D638-03.* Standard test method for tensile properties of plastics, 2003. 65

[Sunar 99] M. Sunar & S. Rao. *Recent advances in sensing and control of flexible structures via piezoelectric materials technology.* Applied Mechanics Reviews, vol. 52, no. 1, pages 1–16, 1999. 22

[Tandon 09] G. Tandon, K. Goecke, K. Cable & J. Baur. *Durability assessment of styrene-and epoxy-based shape-memory polymer resins.* Journal of Intelligent Material Systems and Structures, vol. 20, no. 17, pages 2127–2143, 2009. 21

[Tateo 14] F. Tateo, M. Collet, M. Ouisse & K. Cunefare. *Design variables for optimizing adaptive metacomposite made of shunted piezoelectric patches distribution.* Journal of Vibration and Control, page 1077546314545100, 2014. 22, 105

[Thomas 07] M. Thomas & F. Laville. Simulation des vibrations mécaniques. Presses de l'Université du Québec, 2007. 122

[Tobushi 97] H. Tobushi, T. Hashimoto, S. Hayashi & E. Yamada. *Thermomechanical constitutive modeling in shape memory polymer of polyurethane series.* Journal of Intelligent Material Systems and Structures, vol. 8, no. 8, pages 711–718, 1997. 18, 19, 153

[Travaillot 14] T. Travaillot. *Caractérisation mécanique des matériaux élastiques à l'échelle locale par microscopie à pointe vibrante : Approche multimodale et mesure de champs.* PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2014. 97, 156

[Trindade 00] M. A. Trindade. *Contrôle hybride actif-passif des vibrations de structures par des matériaux piézoélectriques et viscoélastiques : poutres sandwich/multicouches intelligentes.* PhD thesis, Conservatoire national des arts et metiers-CNAM, 2000. 22

[Tsai 08] Y. Tsai, C.-h. Tai, S.-J. Tsai & F.-J. Tsai. *Shape memory effects of poly (ethylene terephthalate-co-ethylene succinate) random copolymers.* European Polymer Journal, vol. 44, no. 2, pages 550–554, 2008. 21

[Van Gurp 98] M. Van Gurp & J. Palmen. *Time-temperature superposition for polymeric blends.* Rheol Bull, vol. 67, no. 1, pages 5–8, 1998. 46

[Volk 10] B. L. Volk, D. C. Lagoudas, Y.-C. Chen & K. S. Whitley. *Analysis of the finite deformation response of shape memory polymers : I. Thermomechanical characterization.* Smart Materials and Structures, vol. 19, no. 7, page 075005, 2010. 18

[Wang 12] C. Wang, W. Huang, Z. Ding, Y. Zhao & H. Purnawali. *Cooling-/water-responsive shape memory hybrids.* Composites Science and Technology, vol. 72, no. 10, pages 1178–1182, 2012. 14

[Wichterle 60] O. Wichterle & D. Lim. *Hydrophilic gels for biological use.* 1960. 26

[Williams 55] M. L. Williams, R. F. Landel & J. D. Ferry. *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids.* Journal of the American Chemical Society, vol. 77, no. 14, pages 3701–3707, 1955. 43, 52

[Xiao 13] R. Xiao, J. Choi, N. Lakhera, C. M. Yakacki, C. P. Frick & T. D. Nguyen. *Modeling the glass transition of amorphous networks for shape-memory behavior*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 61, no. 7, pages 1612–1635, 2013. 70

[Xie 09] T. Xie & I. A. Rousseau. *Facile tailoring of thermal transition temperatures of epoxy shape memory polymers*. Polymer, vol. 50, no. 8, pages 1852–1856, 2009. 21

[Yakacki 07] C. M. Yakacki, R. Shandas, C. Lanning, B. Rech, A. Eckstein & K. Gall. *Unconstrained recovery characterization of shape-memory polymer networks for cardiovascular applications*. Biomaterials, vol. 28, no. 14, pages 2255–2263, 2007. 17, 25, 27

[Yusoff 13] N. I. M. Yusoff, D. Mounier, G. Marc-Stephane, M. R. Hainin, G. D. Airey & H. D. Benedetto. *Modelling the rheological properties of bituminous binders using the 2S2P1D Model*. Construction and Building Materials, vol. 38, no. 0, pages 395 – 406, 2013. 59

[Zheng 05] H. Zheng, C. Cai, G. Pau & G. Liu. *Minimizing vibration response of cylindrical shells through layout optimization of passive constrained layer damping treatments*. Journal of Sound and Vibration, vol. 279, no. 3, pages 739–756, 2005. 104

Liste des figures

1.1 L'effet mémoire de forme par activation thermique. 15
1.2 Fonctionnement de l'effet mémoire de forme. 16
1.3 Mémoire de forme d'un polymère utilisée pour une suture ; la fermeture de la plaie se fait grâce au rétrécissement du polymère avec la température [Lendlein 02a]. 17
1.4 Déploiement d'un panneau solaire grâce à la mémoire de forme d'une charnière en polymère [Lan 09]. 17
1.5 Fauteuil à mémoire de forme [Noumenon 12]. 18
1.6 Représentation schématique du polymère dans un modèle biphasé de Lui et al. [Liu 06]. 19
1.7 Représentation schématique du modèle rhéologique de Tobushi et al. [Tobushi 97]. E_1 et E_2 sont des ressorts linéaires, µ est un amortisseur et ε_s est un patin (ou élément de Saint-Venant). 19
1.8 Cycle de mémoire de forme mesuré sur une éprouvette de Veriflex® ($45\times4.5\times1.5$ mm^3) en traction sur une machine électromécanique (Instron 6025) [Butaud 15e]. 21
1.9 Démonstration de la mémoire de forme du Veriflex®, l'éprouvette retrouve sa forme d'origine sous l'action de la chaleur. 22
1.10 Diagramme d'hystérésis force F(t) - déplacement x(t). 23
1.11 Exemples de dispositfs amortissants. (a) Plots viscoélastiques (doc. Paulstra Vibrachoc). (b) Patchs viscoélastiques (doc. Farrat). 24
1.12 Traitement viscoélastique libre. 24
1.13 Traitement viscoélastique contraint. 25
1.14 Pour différentes proportions de PEGDMA (550), module et facteur de perte du tBA/PEGDMA en fonction de la température, d'après [Ortega 08]. 26

2.1 Contrainte appliquée à l'échantillon et déformation résultante mesurée, déphasée d'un angle δ. 32
2.2 Viscoanalyseurs (a) *Bose Electroforce 3200*. (b) *Metravib DMA50*. . . 33
2.3 Schéma essai DMA, raideur cellule de force et échantillon. 34
2.4 Force-déformation pour un essai charge-décharge à 90°C à 5.10^{-3} N/s, répété 6 fois. 36

2.5 Température moyenne de l'éprouvette au cours d'un essai dynamique à température ambiante. 37
2.6 Module de stockage et facteur de perte en fonction de la température à l'état vitreux, mesurés sur *Bose Electroforce 3200* pour plusieurs fréquences. 39
2.7 Illustration du problème rencontré sur le *Bose Electroforce 3200* aux abords de la transition vitreuse. 40
2.8 Module de stockage et facteur de perte en fonction de la température à l'état caoutchoutique mesurés sur *Bose Electroforce 3200* pour plusieurs fréquences. 41
2.9 Module de stockage et facteur de perte du tBA/PEGDMA en fonction de la température à plusieurs fréquences, mesurés sur le *Metravib DMA50*. 42
2.10 Module de stockage et facteur de perte du tBA/PEGDMA en fonction de la température à 1 Hz, pour les essais sur les appareils *Bose Electroforce 3200* et *Metravib DMA50*. 43
2.11 Principe de l'équivalence temps-température, construction d'un courbe maîtresse. 45
2.12 Diagramme Cole-Cole du tBA/PEGDMA à partir des données de l'appareil *Metravib DMA50*. 46
2.13 Diagramme de Wicket du tBA/PEGDMA à partir des données de l'appareil *Metravib DMA50*. 47
2.14 Module de stockage, module de perte et facteur de perte du tBA/-PEGDMA en fonction de la fréquence à plusieurs températures, mesurés sur le *Metravib DMA50*. 49
2.15 Module de stockage et facteur de perte en fonction de la fréquence, dans l'état vitreux, mesurés par *Metravib DMA50*. Mise en évidence d'un manque de recouvrement pour la construction d'une courbe maîtresse. 50
2.16 Courbes maîtresses du module de stockage E' et du facteur de perte tan(δ), à la température de référence $T_0 = 40$°C, en fonction de la fréquence réduite $f.a_T$ (d'après les données *Metravib DMA50*). 50
2.17 Facteurs de translation (∘) déterminés par construction de la courbe maîtresse et approximation par un polynôme pour identifier la loi d'Arrhénius. 51
2.18 Facteurs de translation (∘) déterminés par construction de la courbe maîtresse et approximation par un polynôme pour identifier la loi WLF. 52
2.19 Courbes maîtresses étendues du module de stockage E' et du facteur de perte tan(δ) à la température de référence $T_0 = 40$°C en fonction de la fréquence réduite $f.a_T$, avec a_T déterminé par la loi WLF. . . . 53
2.20 Éléments rhéologiques élémentaires : (a) le ressort, (b) l'amortisseur, (c) l'élément parabolique. 55
2.21 (a) Modèle de Kelvin-Voigt. (b) Modèle de Maxwell.(c) Modèle de Zener. 55

2.22 Modèle fractionnaire de Zener. 56
2.23 Courbes maîtresses E', E'' et $\tan(\delta)$ à $T_0 = 40$°C en comparaison au modèle fractionnaire de Zener (paramètres de la table 2.3) : non prise en compte de l'asymétrie du module de perte. 58
2.24 Représentation mécanique du modèle 2S2P1D. 59
2.25 Courbe maîtresse à $T_0 = 40$°C en comparaison au modèle 2S2P1D avec les trois jeux de paramètres différents définis dans la table 2.4. 61

3.1 Photographie du montage expérimental pour les essais de traction quasi-statiques. 65
3.2 (a) Dimensions des éprouvettes de type haltère pour les essais de traction quasi-statiques (en mm). (b) Recto mesure thermique et extensométrie. (c) Verso mesure optique. 66
3.3 Contrainte nominale en fonction de la déformation pour deux vitesses de sollicitation. (a) Mise en évidence d'un comportement fragile ou ductile selon la vitesse de sollicitation de l'échantillon. (b) Zoom entre 0 et 4 % de déformation longitudinale. 67
3.4 États des éprouvettes après rupture selon la vitesse de sollicitation imposée : (a) rupture fragile, (b) rupture ductile avec striction de l'éprouvette. 68
3.5 Première image (a) et dernière image (b) enregistrées lors d'un essai quasi-statique à 5 mm/min. Le rectangle blanc représente la ZOI sélectionnée pour la DIC, les axes sont en pixel (1 pxl=16 µm), l'échelle de couleur est en niveau de gris. 69
3.6 Champs de déformation principale transversale et longitudinale en % sur la ZOI, pour un essai quasi-statique à 5 mm/min. 70
3.7 Essai à à 5 mm/min. (a) Résidus de corrélation pour 3 niveaux de chargement. (b) Déformations transversales $-\varepsilon_T$ en fonction des déformations longitudinales ε_L, une régression linéaire d'ordre 1 donne le coefficient de Poisson. 71
3.8 Images MEB pour l'essai quasi-statique à 5 mm/min, rupture fragile. 73
3.9 Images MEB pour l'essai quasi-statique à 1 mm/min, rupture ductile. 73
3.10 Images thermiques de la fin de l'essai : (a) image de l'ensemble, (b) zone de référence thermique, (c) zone de mesure pour l'éprouvette. Les axes sont en pixel (1 pxl=250 µm), l'échelle de couleur en degré Celsius. 74
3.11 (a) Diagramme spatio-temporel du film infrarouge sur la zone de l'éprouvette. (b) Évolution de la température de l'éprouvette et de la zone de référence, et contrainte au cours de l'essai. 75
3.12 Pour les deux vitesses de sollicitation, correspondance entre (a) l'écart de température et (b) la contrainte nominale dans l'éprouvette, en fonction de la déformation longitudinale. 76
3.13 Module de stockage en fonction de la fréquence réduite ($T_0 = 20$°C) : courbe maîtresse + modèle 2S2P1D + essais quasi-statiques. 77
3.14 Dispositif pour l'Analyse Modale Expérimentale. 78

3.15 Maillage du modèle éléments finis et les 28 points expérimentaux d'observation pour l'analyse modale. 79
3.16 Matrice de MAC pour l'essai à 22°C. 80
3.17 Module de stockage et facteur de perte estimés par analyse modale à 22°C en fonction de la fréquence. 81
3.18 Magnitude des déformées et moyenne des invariants du tenseur de déformation des 20 premiers modes propres de la plaque de tBA/-PEGDMA avec aimant. 82
3.19 Module de stockage et facteur de perte estimés par analyse modale à différentes températures en fonction de la fréquence. 83
3.20 Cartographie des épaisseurs de la plaque testée par analyse modale. . 85
3.21 Module de stockage en fonction de la fréquence réduite ($T_0 = 20$°C) : courbe maîtresse + modèle 2S2P1D + essais modaux. 87
3.22 Viscoanalyseur Haute Fréquence. 89
3.23 Modélisation du HFV, avec $K_{\text{mâchoire}}$ la raideur de la mâchoire et $F_{\text{piézo}}$ la force appliquée par les actionneurs. 90
3.24 Résultats bruts d'essais HFV à plusieurs températures : valeur absolue du module de cisaillement complexe, et phase, en fonction de la fréquence et pour plusieurs températures. 91
3.25 Module de stockage et facteur de perte mesurés par HFV tracés pour plusieurs températures en fonction de la fréquence. 92
3.26 Module de stockage en fonction de la fréquence réduite ($T_0 = 20$°C) : courbe maîtresse + modèle 2S2P1D + HFV (Viscoanalyseur Hautes Fréquences). 93
3.27 Méthode CMC avec un temps de maintien de 300 s sur le tBA/PEGDMA, chargement F en fonction (a) du temps, (b) de la profondeur d'indentation h. 95
3.28 Méthode CSM à 2 Hz sur le tBA/PEGDMA, chargement F en fonction (a) du temps, (b) de la profondeur d'indentation h. 96
3.29 Module de stockage en fonction de la fréquence par nano-indentation à 20°C. 96
3.30 Schéma du résonateur du SMM [Travaillot 14]. 97
3.31 Pointe SMM en contact avec un échantillon [Travaillot 14]. 97
3.32 Schéma d'un essai ultra-sonore. 98
3.33 Module de stockage en fonction de la fréquence réduite ($T_0 = 20$°C) : courbe maîtresse + modèle 2S2P1D + Nano-indentation + SMM + Ultrasons. 100
3.34 "Benchmark" de caractérisation dynamique du tBA/PEGDMA : module de stockage et facteur de perte en fonction de la fréquence réduite, mesurés par 7 méthodes expérimentales et représentés par le modèle visco-élastique 2S2P1D. 101

4.1 Module de stockage E' et facteur de perte $\tan(\delta)$ à 200 Hz, température optimale pour un amortissement maximal : 73°C (tracé grâce au modèle 2S2P1D). 106
4.2 Module de stockage E' et facteur de perte $\tan(\delta)$, entre 100 Hz et 10 000 Hz, température optimale à l'intersection des courbes de $\tan(\delta)$: 82°C (tracé grâce au modèle 2S2P1D). 107
4.3 Couple fréquence-température pour un facteur de perte $\tan(\delta) > 1$, $\tan(\delta) > 1.5$, $\tan(\delta) > 2$ ou $\tan(\delta)_{max} = 2.5$ maximum (tracé grâce au modèle 2S2P1D). 108
4.4 Structure composite de type sandwich utilisée pour la simulation numérique (aimant en pointillé). 109
4.5 Maillage de la structure composite sandwich. 109
4.6 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, à 20, 50, 80 et 130°C par simulation éléments finis. 111
4.7 Module de stockage et facteur de perte du tBA/PEGDMA à 20, 50, 80 et 130°C (tracé grâce au modèle 2S2P1D). 111
4.8 Amplitude de la composante de la vitesse suivant Z pour la structure à 80°C et à 5650 Hz. 112
4.9 FRF de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, à 10 mm du bord long et du bord court, à 20, 50, 80 et 130°C obtenues par simulation éléments finis. 113
4.10 Rapport des énergies entre les couches, tBA/PEGDMA (visco) ou aluminium (alu), sur l'énergie totale dissipée dans le sandwich à 20, 50, 80 et 130°C (d'après le modèle éléments finis). 115
4.11 Facteur d'amortissement structural η_S de la structure sandwich à 20, 50, 80 et 130°C entre 100 et 10000 Hz (d'après modèle éléments finis). 116
4.12 FRF de la composante de la vitesse quadratique moyenne suivant Z, estimée sur la surface de la plaque composite sandwich à 20, 50, 80 et 130°C. 117
4.13 Dispositif expérimental pour l'analyse modale d'un sandwich aluminium-tBA/PEGDMA. (a) Système d'excitation bobine-aimant. (b) Mesures vibromètre laser, conditions libre-libre. 118
4.14 Résultats expérimentaux à 20°C, mesures 1_1, 1_2 et 1_3 réalisées lors de la première montée en température, les mesures 2 et 3 au cours de la deuxième et troisième montée en température. 119
4.15 Résultats expérimentaux de l'analyse modale du sandwich, FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, aux températures de 20, 50, 80 et 130°C. 120
4.16 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, résultats expérimentaux et simulation à 20 et 80°C sans recalage. . 121
4.17 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z, résultats expérimentaux et de simulation recalés à 20, 50, 80 et 130°C. 123
4.18 Géométrie du nid d'abeille. 124

4.19 FRF de la composante du déplacement quadratique moyen suivant Z, estimées sur la surface du composite avec ou sans structuration en nid d'abeille, à 20°C et 73°C (résultats du modèle éléments finis). 125
4.20 Structuration thermique de l'âme tBA/PEGDMA du sandwich (implémentée en simulation). 126
4.21 FRF de la composante du déplacement quadratique moyen suivant Z, estimées sur la surface du sandwich à coeur tBA/PEGDMA structuré en nid d'abeille à 20°C, 73°C et avec un gradient de températures (résultats de simulation). 127

A.1 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 20°C, en numérique et expérimental. 133
A.2 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 30°C, en numérique et expérimental. 134
A.3 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 40°C, en numérique et expérimental. 134
A.4 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 50°C, en numérique et expérimental. 135
A.5 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 60°C, en numérique et expérimental. 135
A.6 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 70°C, en numérique et expérimental. 136
A.7 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 80°C, en numérique et expérimental. 136
A.8 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 90°C, en numérique et expérimental. 137
A.9 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 100°C, en numérique et expérimental. 137
A.10 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 110°C, en numérique et expérimental. 138
A.11 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 120°C, en numérique et expérimental. 138
A.12 FRF colocalisées de l'amplitude de la composante de vitesse suivant Z et phases à 130°C, en numérique et expérimental. 139

Liste des tables

1.1 Comportement mécanique des différentes classes de polymères en fonction des domaines d'état structural [Combette 05]. 14
1.2 Protocole pour l'élaboration du tBA/PEGDMA. 28

2.1 Cellules de force de l'appareil *Bose Electroforce 3200*, résolution et raideur. 35
2.2 État vitreux et caoutchoutique, raideur, déformation ε_{max} et force F_{max} maximales admissibles pour un essai dans le domaine linéaire. . 36
2.3 Paramètres de Zener pour le tBA/PEGDMA. 57
2.4 Jeux de paramètres possibles pour le modèle 2S2P1D. 60

3.1 Propriétés matériaux implémentées dans le modèle éléments finis pour l'aimant. 79
3.2 Variation des modules de stockage identifiés selon la valeur du coefficient de Poisson. 84
3.3 Fréquences d'émissions des transducteurs émetteur-récepteur 99
3.4 Récapitulatif essais de caractérisation large bande 102

4.1 Paramètres du modèle 2S2P1D et de la loi WLF (Section 2.2). 106
4.2 Propriétés matériau : module d'Young E, coefficient de Poisson ν, masse volumique ρ et facteur de perte, implémentées dans le modèle éléments finis. 109
4.3 Propriétés matériaux du 913-HTA7 carbone-epoxy [Foo 08]. 124

A.1 Fréquences propres et amortissements modaux, résultats numériques et expérimentaux. Écarts en % entre les fréquences et les amortissements identifiés. 140

Contribution à l'utilisation des polymères à mémoire de forme pour les structures à amortissement contrôlé

Résumé :

Ces travaux de thèse proposent d'utiliser les polymères à mémoire de forme comme moyen de contrôle des vibrations des structures. Outre l'hystérésis de mémoire qui est classiquement mis en avant, ces matériaux possèdent des propriétés amortissantes intrinsèques qui sont d'autant plus intéressantes lorsque l'effet mémoire de forme est important. Dans un premier temps une caractérisation des propriétés mécaniques du tBA/PEGDMA, polymère à mémoire de forme de l'étude, est effectuée par analyse dynamique mécanique. Un modèle rhéologique basé sur l'équivalence temps-température, le 2S2P1D, est utilisé pour rendre compte du comportement viscoélastique du polymère. Dans un deuxième temps, une campagne expérimentale est menée, sur une large bande de fréquences et de températures, grâce à divers moyens expérimentaux (statiques, modaux, nano-indentations, ultrasons, dynamiques hautes fréquences, microscopie acoustique) afin de définir le domaine de validité, fréquentiel et thermique, du modèle rhéologique. Dans un troisième temps, le polymère à mémoire de forme est intégré à une structure composite de type sandwich pour mettre en évidence le pouvoir amortissant impressionnant du matériau. Enfin, une méthodologie de contrôle de l'amortissement par la température est proposée. En effet, la dissipation d'énergie dans le sandwich s'avère contrôlable, la température permettant d'ajuster la rigidité et le facteur de perte du tBA/PEGDMA pour un amortissement optimal sur une large bande de fréquences.

Mots clés : Polymères à mémoire de forme, tBA/PEGDMA, Matériaux viscoélastiques, Caractérisation expérimentale large bande, Structures sandwichs, Amortissement contrôlé.

Contribution to using shape memory polymers for the control of structural damping

Abstract :

This work proposes to use shape memory polymers to control structural vibrations. These materials exhibit a memory hysteresis which is practically associated with intrinsic damping properties which are very high when the memory effect is strong. First, a thermomechanical characterization of the shape memory polymer of interest (tBA/PEGDMA) is performed by dynamic mechanical analysis. A rheological model based on time-temperature superposition is used to represent the viscoelastic behavior of the polymer. Secondly, an experimental campaign is performed over a wide frequency and temperature range, through various experimental techniques (static, modal, nanoindentation, ultrasounds, high frequency dynamic analysis, acoustic microscopy) to define the area of validity, in frequency and temperature, of the rheological model. Third, the shape memory polymer is integrated into a composite sandwich structure to highlight the awesome damping capabilities of the material. Finally, a damping tuning methodology by temperature control is proposed. Indeed, the power dissipation in the sandwich is related to physical properties of the tBA/PEGDMA core which are temperature-controlled to optimize the damping over a given frequency range.

Keywords : Shape memory polymer, tBA/PEGDMA, Viscoelastic materials, Wide band experimental caracterization, Sandwich structures, Damping control.

SPIM

■ École doctorale SPIM 16 route de Gray F - 25030 Besançon cedex

■ tél. +33 (0)3 81 66 66 02 ■ ed-spim@univ-fcomte.fr ■ www.ed-spim.univ-fcomte.fr

UFC UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ