



Université Claude Bernard



Lyon 1

# DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **11 janvier 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur MERLETTE Thomas**

Titre de la thèse : « *Théorie du strain hardening dans les polymères vitreux* »

## Résumé



Lorsqu'il est déformé, un polymère vitreux présente un comportement mécanique caractéristique qu'il est possible de diviser en 4 régimes différents sur sa courbe contrainte-déformation. Il y a tout d'abord le régime élastique linéaire, où la contrainte augmente linéairement avec la déformation ; puis le yield à une déformation de quelques pourcents, caractérisé par un maximum dans la courbe contrainte-déformation de l'ordre de 100 MPa ; vient ensuite le strain softening, au cours duquel la contrainte diminue de quelques dizaines de MPa avant d'atteindre un plateau. Enfin, certains polymères présentent de nouveau une augmentation de la contrainte : ce régime est appelé strain hardening.

Ce comportement mécanique des polymères vitreux n'est aujourd'hui toujours pas décrit par une théorie physique unifiée, en particulier le régime de strain hardening dont l'origine fait encore l'objet de nombreuses controverses. Or, d'un point de vue industriel, le strain hardening est d'une importance capitale car il permet d'obtenir des matériaux à hautes performances mécaniques, telles que notamment une grande résistance à l'impact et une contrainte à la rupture élevée.

Le modèle PFVD, développé par Didier Long et co-auteurs, se propose de décrire les phénomènes physiques (à une échelle mésoscopique  $\xi = 3-5$  nm) à l'origine des propriétés mécaniques des polymères amorphes apolaires à une température proche de  $T_g$ . Ce modèle a prouvé sa pertinence puisqu'il parvient à expliquer de nombreuses propriétés des polymères vitreux : l'assymétrie entre vieillissement et rajeunissement, le décalage de  $T_g$  dans les films minces et la plasticité des polymères vitreux jusqu'au début du strain hardening notamment.

Le travail de thèse présenté ici a consisté à poursuivre le développement de ce modèle de façon à décrire plus finement le mécanisme de strain hardening et de façon à valider la pertinence du modèle par sa capacité à unifier différents phénomènes physiques.

L'idée fondamentale du modèle est qu'il existe une distribution de temps de relaxation au sein du matériau : à l'échelle  $\xi$ , des zones très rapides et des zones très lentes coexistent et interagissent entre elles. Les temps courts créent un cut-off aux temps longs : c'est le mécanisme de facilitation, par lequel les zones lentes relaxent plus rapidement.

Dans le modèle, la contrainte déviatorique abaisse les barrières d'énergie à franchir pour la relaxation  $\alpha$  à l'échelle  $\xi$ . La dynamique locale est donc accélérée par la contrainte : le système, initialement constitué de temps de relaxation très longs par rapport au temps caractéristique d'un test mécanique, peut s'écouler plastiquement lorsqu'il est déformé. Cela permet de retrouver les 3 premiers régimes de la courbe contrainte-déformation : l'élasticité linéaire, le yield et le strain softening. En revanche, il apparaît clairement que l'origine du strain hardening doit être un phénomène physique différent qui, à l'inverse de la contrainte, engendre une augmentation des barrières d'énergie à franchir pour la relaxation  $\alpha$ .

La déformation d'un polymère s'accompagne d'une orientation des liaisons monomériques. L'hypothèse de notre modèle est que cette orientation est à l'origine d'une augmentation des barrières d'énergie à franchir pour la relaxation  $\alpha$  à l'échelle  $\xi$  : la dynamique locale est alors ralentie, ce qui induit le strain hardening. Un paramètre d'ordre de nature tensorielle a été introduit et quantifie l'orientation tridimensionnelle moyenne des liaisons monomériques à cette échelle. L'évolution de ce paramètre d'ordre est donnée par une équation comprenant deux contributions : l'une mécanique qui tend à le modifier (à orienter les liaisons monomériques), et l'autre entropique qui tend à le faire relaxer (à désorienter les liaisons). L'influence de l'orientation sur la dynamique locale se fait via un invariant scalaire construit à partir du paramètre d'ordre tensoriel.

Les extensions apportées au modèle PFVD dans le cadre de cette thèse permettent l'obtention de courbes contrainte-déformation conformes à celles expérimentales au cours de tests mécaniques simples. La dépendance du module de strain hardening à la température et à la vitesse de déformation, l'évolution de la distribution des temps de relaxation et l'orientation moyenne des liaisons monomériques sont comparables aux données expérimentales existantes.

L'effet Bauschinger est également reproduit : le comportement mécanique lors de tests unidirectionnels successifs est conforme à celui observé expérimentalement. A titre d'exemple, prenons le cas d'un matériau pré-déformé plastiquement en traction jusque dans le régime du strain hardening. Si ce matériau subit de nouveau une traction suivant le même axe, alors les valeurs de contrainte sont plus élevées et le strain hardening est plus prononcé, et ce d'autant plus que la pré-déformation est grande. Si le matériau subit cette fois-ci une compression suivant le même axe, alors au contraire les niveaux de contrainte sont moins importants et le strain hardening est moins prononcé, ce phénomène étant là encore d'autant plus marqué que la pré-déformation est importante. Cela s'explique par le fait que le matériau pré-déformé plastiquement est pré-orienté : sa dynamique est plus lente que celle d'un matériau isotrope. Une deuxième traction suivant le même axe a tendance à augmenter cette orientation (et par conséquent, à ralentir encore la dynamique) tandis qu'une compression a tendance à désorienter (et ainsi à accélérer la dynamique) avant d'orienter de nouveau, suivant les deux autres directions cette fois-ci (dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression).

Le modèle permet en outre de retrouver qualitativement l'asymétrie temporelle entre vieillissement et rajeunissement décrite par Kovacs, suivant laquelle le vieillissement d'un polymère met en jeu des temps bien plus longs que son rajeunissement (lors d'une réchauffe). D'après notre modèle, ce phénomène est une conséquence directe du mécanisme de facilitation.

Lors d'une réchauffe, un matériau pré-déformé plastiquement peut libérer l'énergie élastique qu'il a stockée sous forme de chaleur. Lorsque la pré-déformation se situe dans le domaine du strain hardening, des expériences de DSC dans la littérature montrent la présence d'un pic exothermique après  $T_g$  qui est d'autant plus marqué et d'autant plus large que la pré-déformation est grande. Le modèle permet de retrouver qualitativement ce phénomène tout en en proposant une interprétation physique : dans la région du strain hardening, l'augmentation des barrières d'énergie (pour la relaxation  $\alpha$ ) due à l'orientation permet non seulement de stocker davantage d'énergie élastique, mais elle crée également des zones très lentes qui vont relarguer l'énergie élastique stockée sous forme de chaleur après  $T_g$ .

Le modèle permet donc de retrouver et d'expliquer le comportement mécanique de base des polymères vitreux amorphes, mais sa force réside également dans sa capacité à unifier des phénomènes physiques en apparence sans lien entre eux.