



**HAL**  
open science

## Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères

Anne-Lise Durier

► **To cite this version:**

Anne-Lise Durier. Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2008. Français. NNT : 2008ENAM0003 . pastel-00003698

**HAL Id: pastel-00003698**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00003698>**

Submitted on 19 May 2008

**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.



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

## THÈSE

pour obtenir le grade de

**Docteur**

de

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

*présentée et soutenue publiquement par*

**Anne-Lise DURIER**

---

### CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'INTERACTION CONTRAINTES-DIFFUSION DANS LES POLYMÈRES

---

*Soutenue le 15 février 2008 à L'ENSAM, devant le jury composé de :*

M. M.E.R. SHANAHAN	Professeur à l'Université de Bordeaux 1, Bordeaux	Président
Mme. E. ESPUCHE	Professeur à l'Université Claude Bernard, Villeurbanne	Rapporteur
M. J.-C. GRANDIDIER	Professeur à l'ENSMA, Poitiers	Rapporteur
M. B. FAYOLLE	Maître de Conférences à l'ENSAM, Paris	Examineur
M. P. GILORMINI	Directeur de Recherche au CNRS, Paris	Directeur
Mme. K. DERRIEN	Maître de Conférences à l'ENSAM, Paris	Co-directrice

**Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, ENSAM CER de PARIS**

*L'ENSAM est un Grand Établissement dépendant du Ministère de l'Éducation Nationale, composé de huit centres :  
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS*



# Résumé

L'objectif de cette thèse menée au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (LIM) était l'étude de polymères en ambiance humide avec gonflement et l'interaction entre les contraintes et la prise d'eau ou la diffusion ; il a été par la suite étendu à la diffusion d'autres fluides. Le gonflement en présence d'un solvant (quelle que soit sa nature), s'il est contrarié, induit des contraintes qui à leur tour influent sur la quantité d'eau qui peut être absorbée. On étudie ici le cas de composites isotropes, renforcés par exemple par des particules équiaxes (d'aluminium ou billes de verre). Ces renforts n'absorbant pas l'eau, ils gênent le gonflement de la matrice polymère et la prise d'eau du composite est alors inférieure à celle de la matrice seule, du fait des contraintes internes induites.

La première étape expérimentale de ces travaux a consisté à mettre au point des réseaux epoxy-amine idéaux aux caractéristiques bien contrôlées et à les caractériser, c'est-à-dire à déterminer les lois de diffusion, de gonflement et les isothermes de sorption en fonction de l'humidité de l'environnement. Puis ensuite refaire de même avec des composites de différentes fractions volumiques de renforts.

La partie modélisation de ces travaux a développé un modèle original de couplage contraintes-diffusion via le gonflement de la résine, et permet de calculer les profils de concentration en eau, de contraintes et de déformation au cours du temps dans une résine pure ainsi que la pression moyenne induite par gonflement dans la matrice au sein d'un composite. Il en résulte en particulier que si l'isotherme de sorption de la matrice suit une loi de Henry, alors celle du composite suit une loi de Langmuir. Le modèle peut être adapté aussi aux systèmes non-idéaux, nous l'avons fait notamment pour des résines pures suivant une isotherme de sorption de Langmuir.

L'inconvénient des essais de sorption en environnement humide est, pour les systèmes considérés, que les coefficients de gonflement et les niveaux de saturation sont faibles, et il est alors difficile de mesurer l'effet des contraintes. Pour pallier ce problème nous avons donc réalisé des expériences de sorption dans des solvants organiques plus lourds. Dans ce cas les coefficients de gonflement sont bien supérieurs, les concentrations à saturation également, à tel point que la matrice des composites franchit la transition vitreuse.

**Mots-clés : diffusion, contraintes, gonflement, composites**

# Remerciements

Je voudrais remercier sincèrement Martin Shanahan pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Eliane Espuche et Jean-Claude Grandidier pour avoir accepté la fastidieuse tâche de rapporteur et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Merci également à Bruno Fayolle pour avoir contribué à l'examen de cette thèse et ses remarques pertinentes lors de la séance de questions.

Pierre Gilormini et Katell Derrien ont accepté le pari de diriger cette thèse pluridisciplinaire bien qu'ils n'en maîtrisaient pas tous les domaines. Alors merci de m'avoir transmis une partie des connaissances du leur.

Je tiens également à remercier Xavier Colin qui m'a bien aidée à démarrer la partie expérimentale de cette thèse.

J'aimerais aussi remercier tout particulièrement les membres du laboratoire qui m'ont aidée dans les différentes étapes de ce travail. Wilfrid Seiler irremplaçable pour la diffraction des rayons X. Ou Michel Bocquet pour les mesures ultrasonores. Et puis les chercheurs et techniciens qui m'ont donné des coups de mains peut-être plus ponctuels mais sans qui le travail n'avancerait pas. Bruno Fayolle, Véronique Bellenger, Paulo Ferraira, Patrick Ribot, Ludmila Audouin. . . Et Stéphanie Agys et Odile Angèle les indispensables secrétaires.

Je n'oublie certainement pas non plus mes collègues doctorants avec qui j'ai partagé (ou pas) mes différents bureaux. L'incroyable premier noyau cosmopolite avec Marie-Pierre Moutrille, Javier Esquillor, Gregor Hug et Martin Levesque. Puis l'équipe L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X avec Marie Coquillat, représentante des élèves et plus comme moi, et Eskandar Mounif, récemment aussi Bardia Esmaeillou. Et Nirina Rasoldier, sœur jumelle de matériau et entrepreneuriat. Grâce à eux j'ai eu le plaisir d'échanger dans des discussions sérieuses quand il faut. . . et moins sérieuses quand il faut aussi !

Je dois également cette thèse à mes parents et je leur en suis profondément reconnaissante. Ils m'ont toujours laissée libre et en même temps soutenue dans le choix de mes études. Quoi de mieux pour garder un réservoir d'énergie et continuer à aller de l'avant ? Mes grand-mères aussi m'ont encouragée à leur façon.

Et puis un mot pour dire merci et bon courage aussi à ma petite sœur qui va bientôt entreprendre une thèse, je suis sûre qu'elle la réussira brillamment !

# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>7</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I Etude bibliographique</b>	<b>13</b>
<b>1 Physique de la diffusion</b>	<b>15</b>
1.1 Introduction aux réseaux thermodurcissables . . . . .	15
1.2 Absorption d'eau dans les réseaux thermodurcissables . . . . .	16
1.2.1 Solubilité . . . . .	17
1.2.2 Lois de diffusion . . . . .	18
1.2.3 Techniques expérimentales pour identifier les lois de diffusion . . . . .	21
1.2.4 Modification des propriétés mécaniques induites par l'absorption de solvant . . . . .	23
1.3 Gonflement induit par la prise de masse . . . . .	25
1.3.1 Origine physique de la diffusion et du gonflement . . . . .	25
1.3.2 Quelques mesures de gonflement et de densité . . . . .	26
1.4 Effet des contraintes . . . . .	27
1.4.1 Cas d'un polymère homogène . . . . .	28
1.4.2 Cas d'un composite . . . . .	29
1.4.3 Simulation par éléments finis . . . . .	31
<b>2 Modélisation de la diffusion</b>	<b>33</b>
2.1 Loi de Fick avec différentes conditions aux limites . . . . .	33
2.1.1 Cas classique d'une concentration fixe au bord . . . . .	33
2.1.2 Condition au bord en flux . . . . .	37
2.1.3 Concentration au bord exponentielle . . . . .	37
2.2 Modèle de Carter et Kibler . . . . .	40
2.3 Contraintes induites par la diffusion . . . . .	42
2.4 Comparaison entre modélisations . . . . .	45
2.5 Effets de bord . . . . .	48
2.6 Variation globale de volume et loi locale de gonflement . . . . .	54

2.7	Conclusion . . . . .	57
<b>II</b>	<b>Travail expérimental</b>	<b>59</b>
<b>3</b>	<b>Matériaux et techniques expérimentales</b>	<b>61</b>
3.1	Préparation des matériaux . . . . .	61
3.1.1	Réticulation des thermodurs . . . . .	62
3.1.2	Préparation des matériaux d'étude . . . . .	63
3.2	Caractérisation des matériaux . . . . .	68
3.2.1	Méthodes d'analyse des matériaux cuits . . . . .	68
3.2.2	Méthodes d'analyse des matériaux en cours de diffusion . . . . .	73
3.3	Détermination des contraintes par diffraction des rayons X . . . . .	77
3.3.1	Mesures de contraintes par DRX . . . . .	77
3.3.2	Premiers pas et mise au point expérimentale . . . . .	78
3.3.3	Essais préliminaires . . . . .	80
3.3.4	Conclusion . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Essais de diffusion</b>	<b>87</b>
4.1	Essais de gonflement en atmosphère humide . . . . .	87
4.1.1	Dispositif expérimental . . . . .	87
4.1.2	Loi de diffusion . . . . .	90
4.1.3	Loi de gonflement . . . . .	92
4.1.4	Niveau de saturation en fonction de l'humidité . . . . .	92
4.1.5	Cycles de sorption-desorption . . . . .	92
4.1.6	Essais de sorption avec différentes épaisseurs d'échantillons . . . . .	95
4.1.7	Cas des composites . . . . .	95
4.2	Essais de gonflement dans des solvants organiques . . . . .	98
4.2.1	Choix des solvants . . . . .	98
4.2.2	Dispositif expérimental . . . . .	99
4.2.3	Niveaux de saturation et loi de gonflement de la résine . . . . .	99
4.2.4	Essais de sorption avec différentes épaisseurs d'échantillons . . . . .	100
4.2.5	Cas des composites . . . . .	100
<b>III</b>	<b>Modèle proposé et discussion</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>Modélisation de l'interaction entre contraintes et diffusion</b>	<b>107</b>
5.1	Effet des contraintes sur la teneur à l'équilibre dans un polymère . . . . .	107
5.2	Effet des contraintes sur la teneur à l'équilibre dans un composite . . . . .	111
5.2.1	Cas particulier d'un empilement de sphères de Hashin . . . . .	112
5.2.2	Composites isotropes de microstructures plus générales . . . . .	113

5.3	Modification de la loi de diffusion . . . . .	115
5.4	Application à la diffusion dans une plaque homogène . . . . .	117
5.5	Remarques finales . . . . .	121
<b>6</b>	<b>Discussion</b>	<b>125</b>
6.1	Discussion de l'application des hypothèses du modèle dans le matériau réel . . . . .	125
6.1.1	Sur les propriétés mécaniques . . . . .	125
6.1.2	Sur le gonflement et la cohésion interfaciale renforts/matrice . . . . .	127
6.1.3	Sur la loi de solubilité . . . . .	128
6.2	Confrontation du modèle avec nos résultats expérimentaux . . . . .	128
6.2.1	Sur le gonflement et la cohésion interfaciale renforts/matrice . . . . .	128
6.2.2	Sur l'influence de l'épaisseur . . . . .	130
6.2.3	Sur la loi de solubilité . . . . .	132
6.2.4	Sur la loi de diffusion . . . . .	137
6.2.5	Remarques finales . . . . .	138
	<b>Conclusion</b>	<b>139</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>141</b>
	<b>Nomenclature</b>	<b>146</b>



# Introduction

Cette étude a été menée au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (LIM), de l'ENSAM de Paris. Elle a débuté alors que le Laboratoire de Transformation et Vieillessement des Polymères (LTVP) et le Laboratoire de Microstructure et Mécanique des Matériaux (LM3) venaient de fusionner pour former le LIM. L'opportunité se présentait alors de mettre en œuvre des études transversales associant polyméristes et mécaniciens pour faire émerger des visions nouvelles sur différents sujets. Cette thèse à caractère très fortement exploratoire a donc été lancée, avec un financement du Ministère de la Recherche pour lui permettre d'être libre de toute contrainte industrielle.

Elle a été sujette aux aléas de la recherche fondamentale inhérents à un tel projet et concernant un thème nouveau au laboratoire. Le développement d'une culture scientifique pluridisciplinaire n'est pas chose aisée et demande un dialogue constant entre mécaniciens et polyméristes pour qu'ils arrivent à se comprendre, ce qui n'a pas toujours été facile. Un autre écueil a été les matériaux utilisés pour identifier le modèle développé, nous nous sommes rendu compte qu'ils n'étaient pas toujours adaptés.

Cette thèse portait initialement sur l'étude de polymères en ambiance humide avec gonflement et a été par la suite étendue à la diffusion d'autres fluides. Lorsqu'une pièce de plastique est soumise à un environnement humide, l'humidité va diffuser dans la pièce et la faire gonfler (en général). Le changement de masse va alors s'associer à un changement de volume comme le montre la figure 1 :



FIG. 1 – Gonflement libre d'une pièce polymère en ambiance humide.

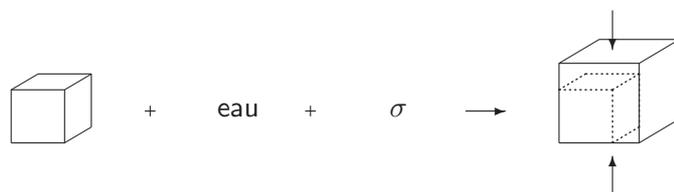


FIG. 2 – Gonflement contrarié d'une pièce polymère en ambiance humide.

Mais lorsque l'on applique des contraintes sur la pièce, elle n'est plus libre et le gonflement s'en trouve contrarié. Il existe un couplage entre contraintes et sorption : la pièce, dont la prise de volume

est perturbée par les contraintes de compression appliquées, gonfle moins et la concentration en eau diminue comme indiqué sur la figure 2.

Il existe différentes façons d'appliquer des contraintes et de contrarier le gonflement, directement ou indirectement. La manière directe la plus évidente est celle présentée précédemment et consiste à appliquer des efforts extérieurs sur la pièce. Une manière indirecte s'appuie sur le régime transitoire de diffusion, tous les points de la pièce n'ayant pas atteint la même concentration en eau et n'en étant pas au même stade de dilatation, des contraintes dues à ces différences de dilatation contrariée apparaissent alors. Nous avons choisi une troisième manière d'introduire des contraintes lors des essais : par insertion de renforts inertes. En effet, comme ceux-ci ne gonflent pas et à condition que l'interface renfort/matrice soit parfaite pour pouvoir transmettre les efforts, ils vont contrarier le gonflement de la matrice du composite (figure 3), pendant le régime transitoire mais aussi à saturation. Ce gonflement contrarié va à son tour agir sur la diffusion via le couplage hygromécanique

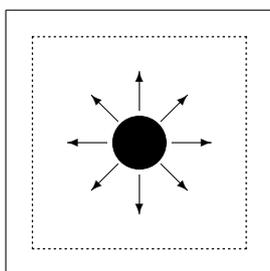


FIG. 3 – Gonflement contrarié d'un composite à matrice polymère en ambiance humide.

comme le montre le schéma thermohygromécanique encore plus général de la figure 4. Pour notre part nous nous sommes limités à des essais isothermes et à une échelle de temps relativement courte : celle de la diffusion. En utilisant des thermodurs à température de transition vitreuse supérieure à celle des essais nous évitons ainsi de devoir prendre en compte la viscosité, et aussi non-hydrolysables pour éviter le vieillissement chimique correspondant à des échelles de temps supérieures. Dans un souci de simplification du problème, nous avons utilisé également des renforts sphériques qui ont le double avantage d'être isotropes et de ne pas offrir de longs chemins de diffusion comme le long des interfaces fibre longue-matrice par exemple.

La première étape expérimentale de ces travaux a consisté à mettre au point des réseaux epoxy-amine idéaux aux caractéristiques bien contrôlées. Notre choix s'est porté sur une résine DGEBA à faire réagir avec deux durcisseurs : la DETDA 80 (Ethacure) et la DDS. Un long travail de mise au point des conditions d'élaboration des matériaux a été nécessaire ; les matériaux ainsi obtenus ont été testés en analyse enthalpique différentielle et en rhéométrie dynamique.

Nous avons d'abord cherché à caractériser la matrice seule, c'est-à-dire à déterminer les lois de diffusion, de gonflement et les isothermes de sorption en fonction de l'humidité de l'environnement. Nous avons soumis nos échantillons à différentes conditions humides. Pour ce faire, nous avons utilisé des solutions salines pour obtenir des atmosphères à humidité relative contrôlée. L'essai le plus courant pour étudier le comportement d'un matériau en atmosphère humide est le suivi de sa prise de masse. La diffusion de petites molécules peut être décrite par la loi de Fick et l'on peut déterminer la

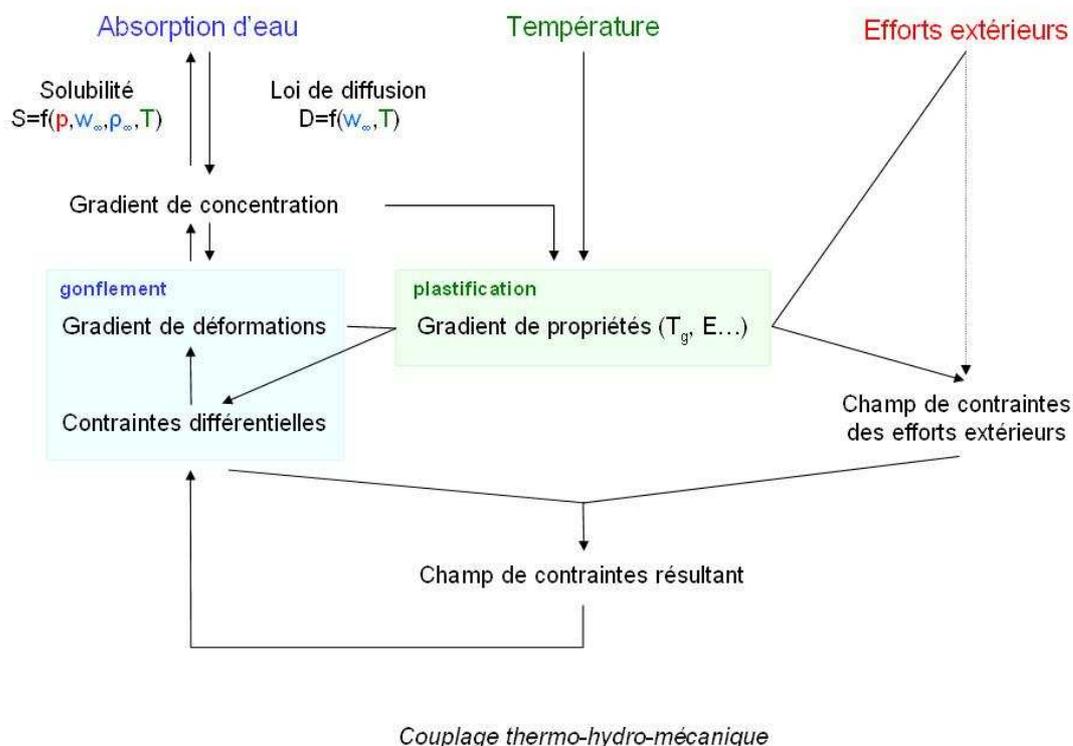


FIG. 4 – Schéma du couplage thermohygro-mécanique.

diffusivité et la prise de masse à saturation relatifs à chaque couple matériau-ambiance humide. Des essais de mesure de densité et de volume par pycnométrie (utilisant le principe d'Archimède) nous ont ainsi permis d'évaluer le coefficient de gonflement des matériaux (que nous avons défini comme étant proportionnel au rapport de la prise de volume sur la prise de masse du matériau). Les deux résines de départ ayant des coefficients de gonflement similaires, nous n'avons étudié par la suite que la DGEBA-DDS qui présente une prise de volume supérieure. Les essais à différentes humidités relatives nous ont ainsi permis de tracer une isotherme de sorption de cette résine, que nous avons trouvé correspondre à une loi de Henry pour le premier lot de résine H et à une loi de Langmuir pour le second lot de résine NH.

Des essais de sorption en immersion avec d'autres couples polymère/solvant organique ont également été menés pour étudier l'influence du coefficient de gonflement et de la masse molaire du solvant sur la loi de diffusion.

La seconde étape expérimentale a concerné les composites qui ont eux aussi demandé un long travail de mise au point, le principal écueil étant de réussir à élaborer des matériaux homogènes et de concentration en renforts voulue, sans gradient dans l'épaisseur. Nous avons en effet étudié ici le cas de composites isotropes, renforcés par exemple par des particules équiaxes (d'aluminium ou

billes de verre non-ensimées de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre). Or, arrivant à épuisement du stock d'un des deux constituants de la résine, nous en avons naturellement commandé d'autre. Mais il s'est avéré, et nous ne nous en sommes rendu compte que très tardivement, que les caractéristiques des matériaux fabriqués étaient différentes avec ce nouveau lot. Nous avons donc été amenés à considérer les deux systèmes décrits plus haut.

Les essais préliminaires de vieillissement ont été menés sur des composites à fraction volumique de renforts beaucoup trop importante et nous n'avons pas pu éviter l'endommagement et la percolation de fissures. Dans ces conditions la diffusion n'est plus fickienne et de nouveaux essais ont été pratiqués sur des matériaux aux proportions en renforts plus raisonnables (jusqu'à 30%).

Parallèlement, K. Derrien et P. Gilormini ont développé un modèle couplant absorption d'eau et contraintes, qui permet de calculer les profils de concentration en eau, de contraintes et de déformation au cours du temps dans une résine pure ainsi que la pression moyenne induite par gonflement dans la matrice au sein d'un composite à l'interface renforts-matrice parfaite, soit pour un assemblage de Hashin (solution exacte) soit dans un cas général (estimation). Il en résulte en particulier que si l'isotherme de sorption de la matrice suit une loi de Henry, alors celle du composite suit une loi de Langmuir. Le modèle peut être adapté aussi aux systèmes non-idéaux, nous l'avons fait notamment pour des résines pures suivant une isotherme de sorption de Langmuir.

L'inconvénient des essais de sorption en environnement humide est, pour les systèmes considérés, que les coefficients de gonflement et les niveaux de saturation sont faibles, et il est alors difficile de mesurer l'effet des contraintes. Pour pallier ce problème nous avons donc réalisé des expériences de sorption dans des solvants organiques plus lourds. Dans ce cas les coefficients de gonflement sont bien supérieurs, les concentrations à saturation également, à tel point que la matrice des composites franchit la transition vitreuse.

La première grande partie de ce manuscrit est consacrée tout d'abord à la bibliographie sur la diffusion dans les polymères, puis à la comparaison de différentes lois recouvrant des réalités physiques bien différentes pouvant aboutir aux mêmes courbes de prise de masse, invitant ainsi à recouper différentes expériences pour identifier la bonne loi. La deuxième partie porte sur le volet expérimental de la thèse, la mise au point et la caractérisation des matériaux puis les essais de sorption proprement dits. Enfin la troisième et dernière grande partie est consacrée à la présentation du modèle de couplage contraintes-diffusion et à la discussion de la comparaison entre ce modèle et les résultats expérimentaux.

**Première partie**

**Etude bibliographique**



# Chapitre 1

## Physique de la diffusion

### 1.1 Introduction aux réseaux thermodurcissables

On peut trouver deux types de réseaux tridimensionnels à base de polymères : les thermoplastiques qui sont des réseaux à nœuds physiques mobiles (enchevêtrements) et les thermodurcissables à nœuds chimiques fixes obtenus par réticulation. Cette différence de structure leur confère des caractéristiques très différentes, les premiers permettent des mouvements macromoléculaires de grande amplitude et sont facilement transformables alors que les seconds sont infusibles et insolubles.

Nous nous intéresserons au gonflement des thermodurs. Il en existe de plusieurs sortes en fonction de la nature chimique des monomères utilisés pour leur fabrication. Il n'y a pas ici de longue chaîne macromoléculaire mais la taille des cellules du réseau est déterminée par la taille des monomères ou prépolymères utilisés que l'on va faire réagir pour obtenir (idéalement) une seule structure tridimensionnelle infinie. C'est ainsi le cas pour les époxydes réticulés par des amines qui nous occupent ici.

Les réseaux époxy-amine se cuisent en deux temps du fait des deux réactions à effectuer (les amines primaires sont des groupements difonctionnels). La première réaction d'addition a lieu entre les amines primaires et les époxydes pour donner des amines secondaires et des alcools. Les amines secondaires vont ensuite s'ajouter sur d'autres époxydes non réagis (figure 1.1). Nous avons utilisé des diamines et des diépoxydes comme constituants de départ, les monomères portent ainsi un groupement réactionnel à chaque extrémité. Comme le montre la figure 1.2, les chaînes  $R_1$  et  $R_2$  qui portent les groupements amine et époxyde peuvent alors être chacune de deux sortes. Par exemple  $R_1$  dans le cas des diamines : la chaîne porteuse de la fonction amine qui réagit dans la figure 1.1 peut être soit  $R_1$  qui porte le groupement amine de gauche, soit  $R'_1$  qui porte le groupement amine de droite. Mais les deux groupements vont réagir et l'on aboutira alors rapidement à un réseau tridimensionnel.

Pour obtenir un réseau idéal, il faut donc que toutes les fonctionnalités aient réagi, c'est-à-dire que les monomères soient mélangés en proportions stœchiométriques, que le taux de conversion soit égal à 100 % et qu'aucune réaction secondaire n'ait lieu. On peut alors dessiner un motif élémentaire représentatif du réseau tridimensionnel à partir des formules des monomères comme le montre la

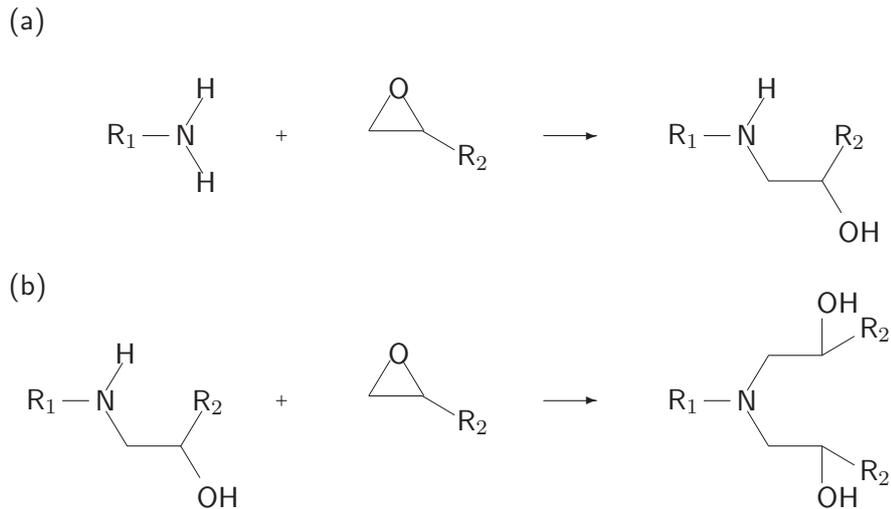


FIG. 1.1 – Réactions de réticulation primaire (a) et secondaire (b).

figure 1.3.

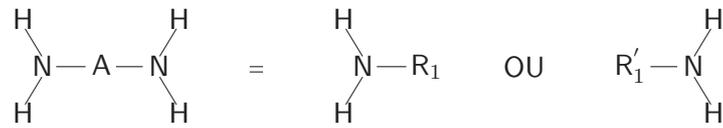
Au fur et à mesure que la réticulation progresse, la viscosité augmente jusqu'à percolation : on a atteint le point de gel, toutes les fonctions n'ont pas encore réagi mais il y en a suffisamment pour qu'un réseau soit formé. Le module continue ensuite à croître et tend vers un plateau à conversion totale. Ce sont les dernières fonctions qui sont les plus difficiles à faire réagir, il faut en effet qu'elles puissent se rencontrer alors que la viscosité est extrêmement élevée. Ce sont pourtant ces quelques derniers maillons qui peuvent augmenter la température de transition vitreuse du réseau de plusieurs degrés. La température abaisse la viscosité et permet donc une réaction plus rapide et un meilleur taux de conversion.

## 1.2 Absorption d'eau dans les réseaux thermodurcissables

L'absorption d'eau peut être caractérisée principalement par deux grandeurs : la solubilité, relative à la quantité maximum d'eau que peut absorber le polymère, et le coefficient de diffusion, relatif à la cinétique d'absorption. La solubilité et le coefficient de diffusion sont identifiés à l'aide de courbes de sorption reliant la prise de masse au temps d'exposition à l'humidité pour des plaques minces. Le régime transitoire renseigne sur la diffusion et l'éventuel état stationnaire sur la solubilité. Nous ne considérerons ni les cas de vieillissement chimique (modification chimique de la résine polymère) ni a priori les cas de vieillissement physique (modification de la configuration macromoléculaire de la résine polymère), mais simplement les cas où la solubilité et la diffusivité ne dépendent pas du temps ni de la concentration en eau.

Lors des essais de sorption les échantillons sont soumis à des environnements humides, lesquels sont caractérisés par leur taux d'humidité  $RH$ , et l'on suit l'évolution de la concentration en eau  $c$  dans le matériau. Le taux d'humidité de l'atmosphère s'exprime en % et est défini comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau  $p_e$  et la pression de vapeur saturante  $p_{sat}$  à la température

Diamine



Diépoxyde

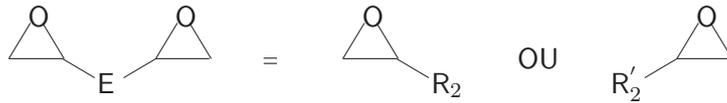


FIG. 1.2 – Cas des diépoxydes et diamines.

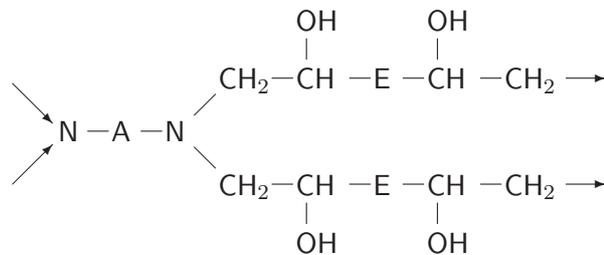


FIG. 1.3 – Unité élémentaire du réseau idéal dans le cas d'un diépoxy-diamine.

considérée :

$$RH[\%] = 100 \times \frac{p_e}{p_{sat}}. \quad (1.1)$$

La concentration en eau dans le matériau  $c$  est définie ici comme le rapport entre la masse d'eau dans le matériau  $m_e$ , égale à la prise de masse  $\Delta m$  (s'il n'y a pas perte de masse du polymère causé par un vieillissement chimique, ce que nous supposons) et la masse de polymère sec initiale  $m_0$  :

$$c = \frac{m_e}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0}. \quad (1.2)$$

Elle évolue avec le temps au cours d'une expérience de sorption et tend vers une valeur  $c_\infty$  lorsqu'un état stationnaire est atteint.

### 1.2.1 Solubilité

**Loi de Henry** C'est la loi la plus simple et la plus couramment utilisée. La masse atteint un plateau de saturation aux temps longs. La concentration  $c$  est une fonction linéaire de la pression partielle de solvant  $p_e$  et de la solubilité  $S$  :

$$c_\infty = S p_e \quad (1.3)$$

La concentration à saturation ( $c_\infty$ ) est donc le résultat de la conjugaison de la propriété du couple polymère-solvant ( $S$ ) et de l'environnement auquel il est soumis ( $p_e$ ).

L'équivalent d'une version non linéaire de la loi de Henry a été mis en évidence par Shen et Springer (1976) et souvent reprise. En considérant les isothermes de sorption à plusieurs hygrométries, ils relient concentration à saturation et pression partielle par une loi de puissance :

$$c_\infty = a \left( \frac{p_e}{p_{sat}} \right)^b \quad (1.4)$$

**Loi de Langmuir** Si l'absorption d'eau par le polymère s'effectue par adsorption sur des surfaces internes telles que des microcavités en suivant une loi de Langmuir comme le suggèrent Hopfenberg et Stannet (1973), avec compétition entre molécules qui se fixent sur ces surfaces et molécules qui en repartent, cela se traduit par une loi de sorption du polymère de la forme

$$c_\infty = \frac{ap_e}{1 + bp_e} \quad (1.5)$$

en retrouvant donc une loi de Henry pour  $b=0$ . Le plateau de saturation peut n'apparaître que pour des temps extrêmement longs et un long plateau intermédiaire peut se produire sur les courbes de sorption, suivi d'une reprise de masse très tardive, ce qui peut prêter à confusion si la durée des expériences n'est pas suffisante.

**Sorption duale** On suppose ici que les deux mécanismes précédents sont en jeu simultanément. Une partie de l'eau est alors dissoute suivant la loi de Henry et le reste est impliqué dans le remplissage de microcavités préexistantes dans le polymère, suivant la loi de Langmuir. La concentration à saturation totale est alors la somme des concentrations apportées par les deux mécanismes, soit

$$c_\infty = Sp_e + \frac{ap_e}{1 + bp_e} \quad (1.6)$$

Cette forme de loi de sorption avait été proposée dès Barrer *et al.* (1958).

**Influence de la température** Pascault (2002) proposent une décomposition des mécanismes entre dissolution et vaporisation. Toutes deux suivent une loi d'Arrhénius et la loi de Henry s'écrit alors

$$c_\infty = S_0 p_{e0} \exp - \frac{H_s + H_v}{RT} \quad (1.7)$$

avec  $H_s$  et  $H_v$  les enthalpies de dissolution et de vaporisation. La dépendance du niveau de saturation à la température est donc fonction du signe de  $H_s + H_v$ . Souvent proche de zéro, il peut être positif ou négatif en fonction de la différence de polarité entre le réseau et le solvant mais, de façon générale, la masse à saturation varie peu avec la température.

## 1.2.2 Lois de diffusion

**Diffusion fickienne (dite "cas I")** La loi de Fick reste la plus couramment utilisée car c'est la plus simple et elle décrit relativement bien un grand nombre de courbes de sorption. On en détaillera

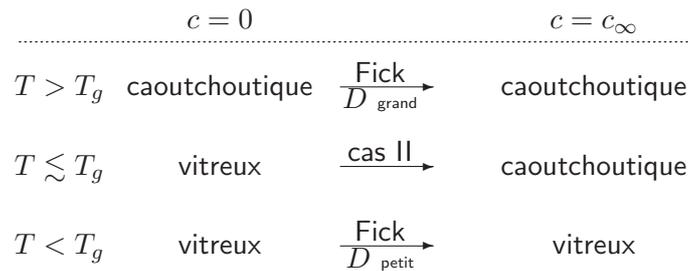


FIG. 1.4 – Diffusions de cas I (Fick) ou de cas II en fonction de l'état initial (pour  $c = 0$ ) du matériau et de la température  $T$  de l'essai.

les équations au paragraphe 2.1.1, mais mentionnons d'ores et déjà que dans le cas d'une plaque on obtient une concentration moyenne qui varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps jusqu'à ce qu'elle atteigne la moitié (et même un peu plus) de la prise d'eau totale. Les conditions aux limites qui sont généralement admises (en particulier pour obtenir le résultat précédent) imposent une concentration constante à la surface de la plaque. Elle est par conséquent égale à la concentration à saturation et cela suppose implicitement que la dissolution est très rapide devant la diffusion.

Des écarts à la loi de Fick sont toutefois observés. Certains auteurs introduisent alors une dépendance de la diffusivité vis-à-vis de la concentration en eau, tel Crank (1953) qui considère une variation exponentielle. Une autre possibilité consiste à prendre en compte une concentration variable à la surface, comme Weitsman (Weitsman (1987) et Cai et Weitsman (1994)) qui considèrent une variation exponentielle en se fondant sur le fait qu'un polymère à l'état vitreux n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Nous y reviendrons dans le chapitre suivant.

**Diffusion de cas II** Le cas I (Fick) évoqué précédemment correspond au cas où la vitesse de relaxation des segments de chaîne de polymère est très supérieure à la mobilité de l'espèce diffusante. Dans le cas II, au contraire, la diffusion est beaucoup plus rapide que la relaxation et cela se traduit par l'avancée d'un front de diffusion à vitesse constante. La prise de masse est alors proportionnelle au temps  $c(t) = \zeta t$  jusqu'à saturation. Cela se produit si le matériau passe, entre l'état sec initial et l'état saturé final, de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, c'est-à-dire si l'abaissement de la température de transition vitreuse dû à la prise de solvant la fait passer en deçà de la température de l'essai, comme le montre la figure 1.4.

C'est ce qu'ont obtenu Thomas et Windle (1978) avec la diffusion du méthanol liquide dans une plaque de PMMA (figure 1.5). A température ambiante c'est le cas II qui s'applique parfaitement. Un front net de polymère saturé avance à vitesse constante depuis la surface jusqu'à saturation. Mais si la température de l'essai est plus élevée le front est moins net : il y a alors un gradient de concentration dans la partie atteinte par le solvant, comme le prévoit la loi de Fick.

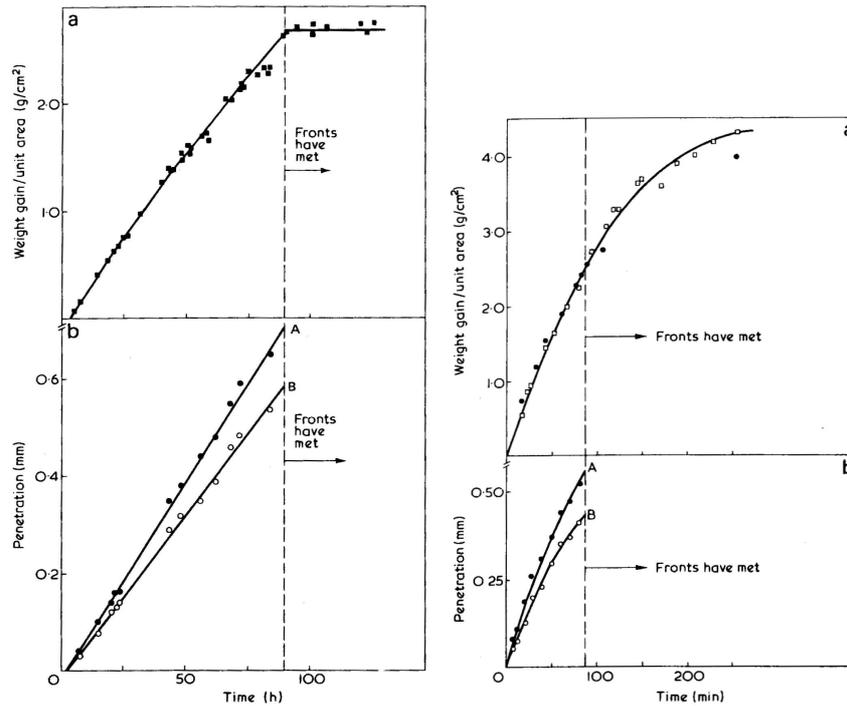


FIG. 1.5 – Absorption de méthanol par du PMMA pour une diffusion de type cas II simple (à 24°C) et pour une superposition de cas I et cas II (à 52°C) par Thomas et Windle (1978)

**Modèle de Carter et Kibler** S'inspirant de la théorie de Langmuir, Carter et Kibler (1978) ont proposé un modèle de diffusion non-fickienne pour traiter en particulier les cas où il ne semble pas avoir de plateau de saturation (du moins pendant la durée limitée des expériences). Dans ce modèle, on distingue deux populations de molécules de solvant : une phase ( $n$ ) libre qui diffuse et une phase ( $N$ ) qui est liée par interactions faibles avec le réseau polymère. La prise en compte des probabilités de piégeage  $\gamma$  des molécules libres et de libération  $\beta$  des molécules liées conduit à

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{\partial N}{\partial t} \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \gamma n - \beta N \quad (1.9)$$

où  $D$  est la diffusivité des molécules libres et l'on retrouve la loi de Fick lorsque  $\beta \rightarrow \infty$ .

Carter et Kibler ont appliqué leur modèle à des résines epoxy pures, Dewas (1982) l'a repris quatre ans plus tard pour des composites à matrice epoxy. En fait plusieurs types de courbes de sorption peuvent être obtenus avec ce modèle, selon les valeurs des paramètres utilisés, comme on le montrera au chapitre suivant. Popineau *et al.* (2005) l'ont appliqué à l'absorption d'eau par une résine epoxy et ont alors obtenu une évolution sans plateau intermédiaire, comme le montre la figure 1.6 où ont été tracées également les évolutions des teneurs moyennes en eau libre et en eau liée.

Le cas de l'hydrolyse des réseaux epoxy-amine peut être considéré comme un cas particulier où peut s'appliquer le modèle de Carter et Kibler avec  $\beta = 0$  : les molécules d'eau sont piégées sans possibilité de dépiégeage. Par exemple dans le cas des réseaux epoxy-amine où les groupements

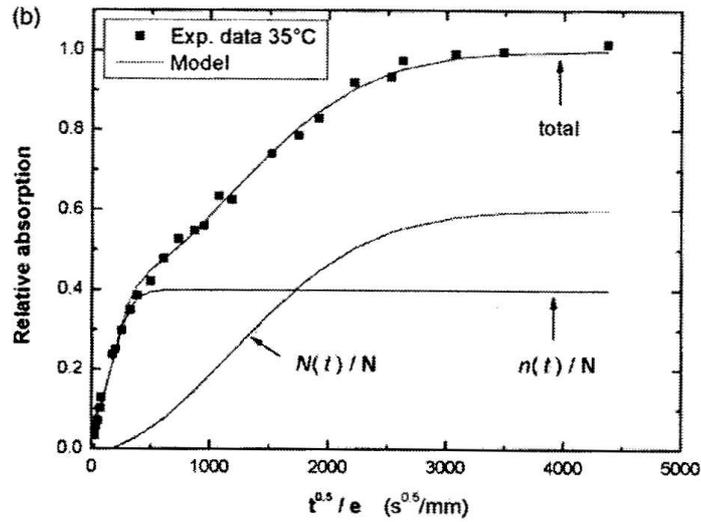


FIG. 1.6 – Application du modèle de Carter et Kibler par Popineau *et al.* (2005) pour l'absorption d'eau par une matrice époxy, avec indication des teneurs en eau libre et en eau liée.

époxydes sont en excès et n'ont pas tous réagi avec les amines du durcisseur. Leur réaction avec des molécules d'eau diffusantes produira des diols, groupements hydrophiles pouvant ensuite former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau. Tcharkhtchi *et al.* (2000) font d'ailleurs remarquer que d'un point de vue cinétique, l'hydrolyse et le modèle de Carter et Kibler peuvent conduire formellement au même résultat. Pour sa part Didierjean (2004) développe dans sa thèse un modèle prenant en compte la création de diols hydrophiles lors de la réaction d'hydrolyse et introduit un couplage entre diffusion fickienne et réaction d'hydrolyse, il obtient ainsi un système d'équations similaire à celui de Carter et Kibler, mais avec trois équations :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_x \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{c}{c_m} \frac{\partial c_m}{\partial x} \right) + \frac{\partial E}{\partial t} \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -k_h E c + k_r A \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{\partial E}{\partial t} \quad (1.12)$$

$$(1.13)$$

avec  $E$ ,  $c$ ,  $A$  les concentrations respectivement en groupements époxydes éventuels, en eau et en groupements diols.  $k_h$  et  $k_r$  sont les constantes de vitesse aller et retour de la réaction d'hydrolyse. Dans le cas qui nous intéresse, nous voulons éviter ces réactions d'hydrolyse et nous nous efforcerons donc de former des réseaux idéaux.

### 1.2.3 Techniques expérimentales pour identifier les lois de diffusion

Nous présentons ici différentes techniques expérimentales autres que le simple suivi de la prise de masse d'échantillons qui ont été explorées pour déterminer les isothermes de sorption, identifier les lois de diffusion et même déterminer les profils de concentration dans l'épaisseur.

## Méthodes pour l'établissement des profils de concentration

On cherche ici à déterminer l'évolution des profils de concentration pour remonter à la loi de diffusion

**Découpage en tranches et pesées** Une première idée peut être de reproduire expérimentalement ce que l'on fait en simulation : découper le matériau en tranches et les peser pour mesurer la concentration en eau dans chaque tranche. En effectuant cette opération sur autant d'échantillons que l'on veut de points de mesure au cours du temps, on peut ainsi en déduire l'évolution des profils de concentration dans la plaque. Althof (1979), Soutis et Turkmen (1995) ou plus récemment Ben Daly *et al.* (2005) s'y sont essayé. Mais les résultats sont sujets à caution, les précautions à prendre dans ce genre de manipulation étant extrêmement importantes (rapidité d'exécution des pesées après avoir découpé l'échantillon, sinon les tranches commencent à désorber). Les résultats sont de toute façon peu convaincants, ils donnent une tendance du profil d'humidité mais ne permettent pas une identification formelle de la loi de diffusion en cours dans le matériau.

**Diffusion d'eau lourde** Whiteside *et al.* (1982) ont eu l'idée de faire diffuser de l'eau lourde  $D_2O$  au lieu de l'eau  $H_2O$ . Le deutérium est un isotope radioactif de l'hydrogène. Cela ne perturbe pas (ou peu) la diffusion mais permet un suivi de l'espèce deutérée. Malheureusement comme ils passaient également par la découpe en tranches de l'échantillon, la technique ne se révèle pas plus précise pour déterminer le profil de concentration que le précédent.

**Utilisation d'un colorant** Thomas et Windle (1978) ont utilisé un procédé similaire mais sans les inconvénients du découpage. Ils ont ajouté un peu d'iodure dans leur méthanol diffusant pour avoir une visualisation de l'avancée du front de diffusion plus aisée (figure 1.7). L'iodure ne perturbe pas la diffusion et l'intensité de la coloration est même proportionnelle à la concentration en méthanol. Les auteurs soulignent néanmoins que si leur système PMMA-méthanol-iodure a bien fonctionné (le colorant diffuse à la même vitesse que le solvant), ce n'est pas forcément généralisable. Cette

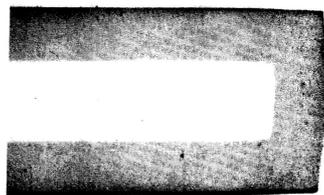


FIG. 1.7 – Visualisation de l'avancée du front de diffusion (cas II) à l'aide d'un colorant iodure par Thomas et Windle (1978).

méthode est en général utilisée de manière binaire pour les cas de diffusion de cas II : concentration nulle lorsque l'on observe pas de coloration, concentration égale à la concentration à saturation pour la partie colorée. Mais ces auteurs ont pu faire un étalonnage reliant concentration et intensité de la coloration pour les cas où il y a des gradients de concentration.

## Méthodes pour la distinction des différents types de molécules d'eau

Les méthodes suivantes cherchent à distinguer les différents types de molécules d'eau absorbées pas le polymère et s'appliquent particulièrement pour le modèle de Carter et Kibler. Toutes sont des méthodes vibratoires mais elles utilisent des fréquences différentes.

**RMN** La résonance magnétique nucléaire est utilisée ici car permet de faire la différence entre les types de molécules d'eau, en effet liaisons interatomiques ne vibrent pas aux mêmes fréquences en fonction de leur environnement. Contrairement au paragraphe précédent sur cette même technique, les mesures sont effectuées ici sur tout l'échantillon et non sur des tranches prédécoupées. Popineau *et al.* (2005) ont donc fait diffuser de l'eau deutérée (échantillons de  $5*5*1 \text{ mm}^3$ ) et mesuré le rapport des concentrations moyennes en eau libre et en eau liée au cours du temps pour identifier les paramètres du modèle de Carter et Kibler. Ghi *et al.* (1997) ont eux utilisé cette technique sur des échantillons cylindriques de 1mm de diamètre et gonflant de plus de 10% pour distinguer la part d'eau liée au réseau et de celle dans les fissures.

**FTIR** La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier se répand aussi depuis quelques années pour investiguer les interactions polymère-solvant et en déduire les lois de diffusion d'eau dans les résines époxy, en particulier les applications du modèle de Carter et Kibler. On peut citer Cotugno *et al.* (2001, 2005) et Mijovic et Zhang (2003) qui ont mis au point une méthode de spectrométrie infra-rouge en transmission sur des films dans une cellule à ambiance humide contrôlée. Cela permet donc d'avoir accès à la concentration moyenne en eau dans l'épaisseur du film au cours du temps. De plus, les liaisons des molécules d'eau ne vibrent pas aux mêmes fréquences selon leur environnement (molécule libre, simplement liée au polymère ou doublement lié) et ils arrivent ainsi à quantifier (par l'amplitude des pics d'absorbance correspondants) les différents types de molécules d'eau au cours de la diffusion.

**Microdiélectrométrie** La présence de molécules d'eau modifie les propriétés diélectriques des matériaux. C'est en se fondant sur ce principe que Mijovic et Zhang (2003) ont étudié les modifications des spectres de relaxation en fonction de la concentration en eau. En effet l'intensité des pics de relaxation secondaire et tertiaire est fonction de la concentration en groupement hydroxyls, donc d'eau. Les essais sont réalisés sur des films, la concentration mesurée est donc la concentration moyenne dans l'échantillon. Ils ont ensuite amélioré la technique pour avoir une résolution en deux dimensions dans Zhang et Mijovic (2004).

### 1.2.4 Modification des propriétés mécaniques induites par l'absorption de solvant

Le solvant plastifie le réseau polymère c'est-à-dire qu'il abaisse sa température de transition vitreuse  $T_g$ . La théorie du volume libre prédit de façon souvent satisfaisante cette chute de  $T_g$  pour de faibles fractions volumiques de solvant. Selon l'équation de Kelley-Büche :

$$T_g = \frac{\alpha_p T_{gp} + \alpha_s c_v T_{gs}}{\alpha_p + \alpha_s c_v} \quad (1.14)$$

avec  $c_v$  la concentration volumique de solvant (prise de volume due à l'absorption de solvant rapportée au volume initial),  $\alpha_p$  et  $\alpha_s$  les coefficients de dilatation thermique de volume libre du polymère et du solvant respectivement (définis comme la différence entre les coefficients de dilatation de l'état caoutchoutique et ceux à l'état vitreux),  $T_{gp}$  et  $T_{gs}$  les températures de transition vitreuse du polymère sec et du solvant. Tcharkhtchi *et al.* (2000) utilisent de plus la règle empirique de Simha-Boyer disant que  $\alpha T_g = \text{constante}$  et obtiennent une loi des mélanges sur l'inverse des températures de transitions vitreuses :

$$\frac{1 + c_v}{T_g} = \frac{1}{T_{gp}} + \frac{c_v}{T_{gs}}. \quad (1.15)$$

Connaissant la température de transition vitreuse des solvants utilisés, on peut calculer la température de transition vitreuse théorique des résines saturées. Dans le cas de l'eau  $T_{gH_2O}=118$  K, cela abaisse la  $T_g$  de la résine DGEBA/DDS de 217 à 190°C. Dans le cas du méthanol  $T_{gMeOH}=87$  K, et cela abaisse la  $T_g$  de la résine à 22°C, soit à une température inférieure à celle des essais de sorption que nous avons menés, nous suggérant ainsi dans ce dernier cas une diffusion de cas II comme présenté au paragraphe 1.2.2.

Fayolle et Verdu (2005) rapportent une série de résultats sur différentes résines dont la DGEBA-DDS que nous avons étudiée. Ils comparent les propriétés de la résine initiale à celles après 500 heures à 70°C et 95% d'humidité relative, la concentration en eau est alors de 1,95%. La température de transition vitreuse baisse de 166 à 130°C (soit 22%) et le module d'Young baisse lui de 92 à 75 MPa (soit 18%). On gardera cependant à l'esprit que les propriétés initiales de cette résine et les conditions d'exposition à l'environnement humide sont différentes de celles sur lesquelles nous avons travaillé. Popineau *et al.* (2005) a lui mesuré les chutes de propriétés sur sa résine époxy industrielle et observe une chute d'une décade pour le module d'Young et de 15°C sur la température de transition vitreuse comme le montre la figure 1.8 lors d'un essai de vieillissement à 60°C (les mesures mécaniques ont en revanche été effectuées ponctuellement à 25°C).

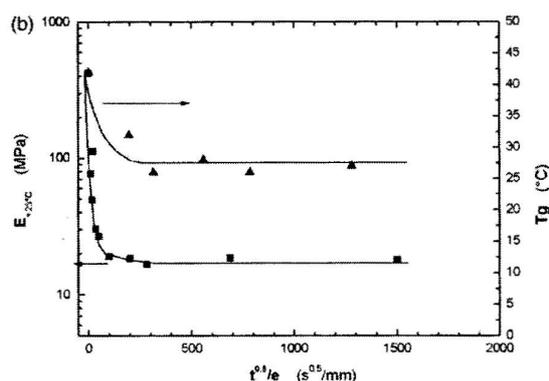


FIG. 1.8 – Chute des propriétés mécaniques d'une résine époxy industrielle par Popineau *et al.* (2005)

## 1.3 Gonflement induit par la prise de masse

L'absorption de solvant se traduit par une prise de masse du matériau, et souvent aussi pour les polymères, par une prise de volume. Nous allons ici présenter différentes théories qui ont alors été avancées pour expliquer l'origine physique de la diffusion et du gonflement induit ; et des essais de mesure de la littérature.

### 1.3.1 Origine physique de la diffusion et du gonflement

**Progression de site en site** Les molécules d'eau ne sont pas à l'état condensé mais doivent être vues plutôt sous forme de molécules individuelles non liées entre elles comme dans un gaz. L'agitation thermique est le moteur de la diffusion (dans le vide) mais les molécules d'eau interagissent par des liaisons hydrogène faibles avec des sites privilégiés sur les chaînes polymère et sont ainsi ralenties pour aller de site en site.

Tcharkhtchi *et al.* (2000) proposent par exemple un modèle où le transport des molécules d'eau dans la matrice est gouverné cinétiquement par l'équilibre d'association-dissociation polymère-eau. Une molécule qui diffuse rencontre un premier site et y établit une liaison hydrogène, puis s'en dissocie et va diffuser. Un second site va la lier, jusqu'à ce que l'agitation la libère et elle va de nouveau diffuser vers un autre site du polymère.

Reprenant cette idée, Gaudichet-Morin (2005) a montré que pour qu'une molécule d'eau se fixe temporairement, il faut qu'elle puisse établir deux liaisons : une par atome d'hydrogène (on néglige celles établies par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau). On se ramène donc à un problème de probabilité de présence assez proche de deux sites polaires capables d'établir des liaisons H.

**Avec la théorie du volume libre** Les réseaux polymères, même s'ils présentent de forts taux de réticulation, comportent une petite fraction (de l'ordre du pourcent) de leur volume vide, autrement appelé volume libre. En effet les chaînes n'occupent pas la totalité du volume et laissent de petites cavités entre les mailles du réseau. Ce volume libre dépend de l'état thermodynamique du réseau et il est minimum lorsque le réseau est à l'équilibre. En fonction de la taille de ces interstices, de petites molécules peuvent venir s'y loger et diffuser. Damian *et al.* (2001) ont ainsi étudié la diffusion de l'eau et de gaz dans une série de réseaux époxy-amine avec différents taux de réticulation et donc différents volumes libres, et elles ont mis en évidence que la diffusion (isothermes de sorption, coefficients de diffusion) n'est pas gouvernée uniquement par la nature chimique des espèces mais aussi par l'évolution de ces cavités de volume libre. Tous deux agissent comme des sites d'interaction spécifique, l'augmentation de leur nombre fait donc augmenter la solubilité et diminuer le coefficient de diffusion.

Il est parfois aussi observé que les deux premiers pourcents de gain de masse n'entraînent pas de gain de volume du réseau. On explique cela en disant que l'eau commence par remplir les trous ou volume libre entre les chaînes de polymère sans entraîner de gonflement du réseau. Au delà de ce seuil, la prise de masse entraîne une prise de volume. Adamson (1980) calcule ainsi le volume libre comme la différence entre le volume total de polymère sec et le volume effectivement occupé

par les chaînes macromoléculaires, en considérant que ce dernier est la somme d'amas cylindrique de rayon de van der Waals (la moitié de la distance minimale à laquelle peuvent s'approcher deux atomes quand ils ne se lient pas) et de l'espace de vibration thermique des atomes. Il trouve que le volume des molécules d'eau libres (et ne contribuant pas au gonflement) est très proche de la valeur théorique du volume libre. Il interprète alors cela comme un équilibre entre de l'eau liée (qui fait gonfler le réseau) et de l'eau libre (qui diffuse dans les vides du volume libre), (figure 1.9).

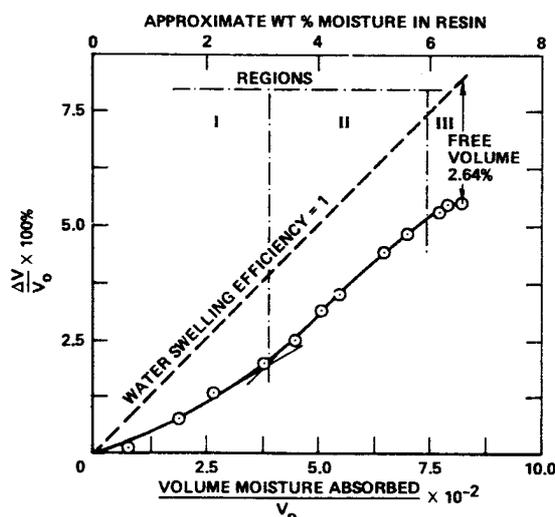


FIG. 1.9 – Exemple de loi de gonflement à seuil. La prise de volume n'est pas immédiate et Adamson (1980) estime le volume libre comme la différence entre la prise de volume réelle à saturation et la prise de volume théorique si la résine époxy avait un coefficient de gonflement de 1.

### 1.3.2 Quelques mesures de gonflement et de densité

L'absorption d'eau dans un réseau conduit à une augmentation de sa masse et souvent à un gonflement de celui-ci. Cependant la relation entre prise de masse et prise de volume est rarement faite, la majorité des auteurs s'en tenant à un suivi gravimétrique plus simple à mettre en oeuvre. Tous les résultats de la littérature présentés ci-dessous sont reformulés avec nos notations (explicités dans la nomenclature en annexe).

**Mesures de volume via des longueurs** Les mesures de volume se rapportent en fait le plus souvent à des mesures de longueur (et pas dans toutes les directions si l'on considère que le gonflement est isotrope).

Gazit (1978) l'a fait mais il ne va malheureusement pas jusqu'à la saturation de ses échantillons. En plus des pesées, il mesure seulement la variation de la plus grande dimension de ses éprouvettes (matrice epoxy pure, chargée de microsphères et composite unidirectionnel) et trace la prise masse en fonction de la prise de longueur au cours de la diffusion. On peut en déduire la concentration (prise de masse relative) en fonction de la prise de volume relative. Il semble qu'il y ait un effet de seuil (fonction de l'hygrométrie) pour le gonflement mais la précision des mesures n'est peut-être pas

suffisante pour le déterminer avec précision (contrairement à ce qui est plus couramment relaté dans la littérature, il trouve que la prise de volume précède la prise de masse pour les essais aux humidités les plus élevées).

McKague *et al.* (1978) travaillent sur une résine type Narmco 5208 non chargée soumise à des atmosphères de vapeurs de solutions saturées en sels, ses essais en température variant de 24 à 91°C. Pour lui le changement de longueur de ses échantillons est non linéaire :

$$c_v^{1/3} = 0.133 * 10^{-2} \cdot c^{1.36} \quad (1.16)$$

Xiao et Shanahan (1998) travaillent sur des plaques de DGEBA-DDA mais ne vont malheureusement pas non plus jusqu'à saturation. Le changement de volume est calculé à partir des changements de longueur, largeur et épaisseur mesurés. Ils comparent la variation de volume mesurée  $c_v$  à la variation de volume hypothétique  $\Delta v_m/v_0$  s'il y avait une simple addition des volumes d'eau et de polymère ( $\Delta v_m = \Delta m/\rho_{eau}$  avec  $\rho_{eau}$  la densité de l'eau liquide). Ils trouvent qu'en début de sorption

$$\Delta v/v_0 < \Delta v_m/v_0 \quad (1.17)$$

c'est-à-dire qu'une partie de l'eau rentre sans faire gonfler le polymère. On trouve cependant environ la même pente au bout d'un certain temps de diffusion :

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta v_m}{v_0} = \frac{\Delta m \rho_{sec}}{m_0 \rho_{eau}} = \frac{\Delta m}{m_0} d_{sec} \quad (1.18)$$

le gonflement croît et se stabilise.

**Mesures volume via la densité** Pour mesurer les densités des matériaux, on recourt souvent au principe d'Archimède. Et l'on peut aborder le problème de deux façons : soit on mesure la densité du polymère immergé dans un liquide donné, soit on ajuste la densité du liquide jusqu'à ce que la poussée d'Archimède fasse flotter le volume de polymère.

Merdas *et al.* (2000) a choisi cette seconde méthode et elle obtient une précision au  $\text{mg}/\text{cm}^3$  avec des mesures de densité par flotaion dans un mélange heptane- $\text{CCl}_4$  de ratio ajustable – les deux fluides n'ayant pas la même densité, on ajuste le rapport des deux pour atteindre celle du polymère qui flotte alors, dans une chambre thermostatée à 20°C et 20 %RH. (Elle travaille sur du PEI thermoplastique.)

## 1.4 Effet des contraintes

Comme on le détaillera au chapitre 5, lorsque le réseau polymère gonfle du fait de l'absorption de solvant, des contraintes induites apparaissent. Ces contraintes vont à leur tour avoir une influence sur la concentration à saturation de la résine et sur le coefficient de diffusion.

### 1.4.1 Cas d'un polymère homogène

#### Effet des contraintes sur le niveau de saturation

En se fondant sur la théorie du volume libre (voir paragraphe 1.3.1), Neumann et Marom (1986) s'appuient sur les travaux de Doolittle (1951) et traduisent l'effet de la contrainte sur le niveau de saturation par l'évolution de la fraction volumique d'eau en fonction de la contrainte. Il exprime d'abord les fractions de volume libre non-contraint  $v_{f0}$  et contraint  $v_{f\sigma}$  :

$$v_{f0} = c_{\infty 0} \frac{d_p}{d_e} \quad (1.19)$$

$$v_{f\sigma} = v_{f0} + c_{vp} \quad (1.20)$$

avec  $c_{\infty 0}$  la concentration à saturation sans contraintes,  $d_p$  et  $d_e$  les densités de la matrice polymère et de l'eau,  $c_{vp}$  la concentration volumique d'eau dans la matrice sous contrainte. Ils en déduisent la concentration à saturation sous contraintes  $c_{\infty\sigma}$  :

$$c_{\infty\sigma} = (v_{f0} + c_{vp}) \frac{d_e}{d_c} f \quad (1.21)$$

avec  $d_c$  la densité du composite et  $f$  la fraction volumique de renforts.

Dès leurs premières expériences sur des résines epoxy, Weitsman (1987) ont observé l'influence d'un chargement de traction uniaxiale  $\sigma$  sur le niveau de saturation et la diffusivité, mais ce n'est qu'en 1994 que Weitsman apportera un certain formalisme à ces résultats. Après un long développement de thermomécanique, il trouve en effet une dépendance linéaire de la masse à saturation pour les comportements élastiques et quadratique pour les comportements viscoélastiques. La formule n'est donc pas uniquement empirique, cependant il n'arrive pas à en expliciter les coefficients.

$$\begin{cases} c_{\infty}^e = c_a + c_b p \\ c_{\infty}^{ve} = c_a + c_b p + c_c p^2 + c_d \sigma_{vM}^2 \end{cases} \quad (1.22)$$

On voit donc apparaître clairement l'influence de la pression hydrostatique  $p$ , de la pression au carré et de la contrainte de von Mises au carré  $\sigma_{vM}$  (permettant ainsi de prendre en compte la partie déviatorique du tenseur des contraintes). Si la relation proposée dans le cas viscoélastique de la masse à saturation peut être discutable (la saturation n'est pas toujours atteinte dans les expériences présentées), on note cependant une augmentation de la concentration à saturation pour les pressions hydrostatiques négatives.

#### Effet des contraintes sur le coefficient de diffusion

Une première approche pour évaluer l'influence des contraintes sur le coefficient de diffusion consiste à utiliser l'équation de Doolittle (1951) :

$$\ln \frac{D_{\sigma}}{D_0} = a \left( \frac{1}{v_{f0}} - \frac{1}{v_{f\sigma}} \right) \quad (1.23)$$

avec  $v_{f0}$  et  $v_{f\sigma}$  fractions de volume libre lorsque le réseau est respectivement hors et sous une contrainte hydrostatique  $\sigma$ . Lorsque des contraintes de compression sont appliquées par exemple, le

volume libre diminue et donc le coefficient de diffusion augmente, et inversement pour les contraintes de traction.

Neumann et Marom (1986) a ainsi obtenu de bons résultats comme le montre la figure 1.10).

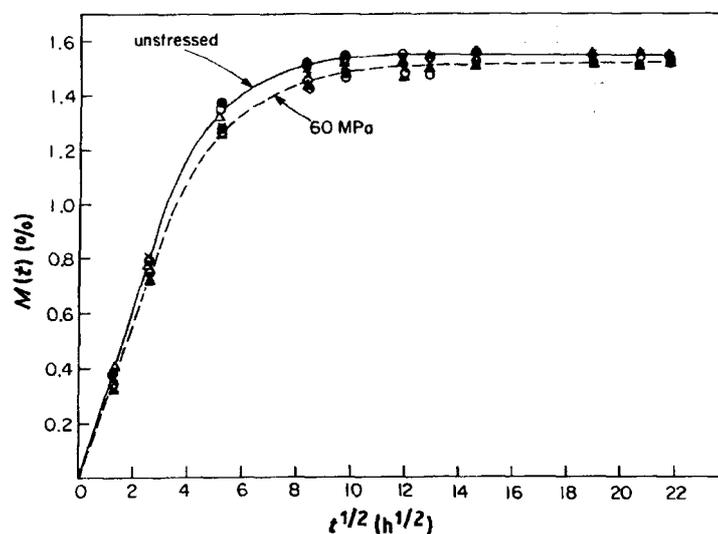


FIG. 1.10 – Neumann : influence d'une contrainte de traction de 60 MPa

#### 1.4.2 Cas d'un composite

L'introduction de renforts peut conduire à trois phénomènes supplémentaires par rapport au cas de la résine seule :

- un chargement mécanique
- une solubilité et un comportement mécanique différents dans une possible interphase renfort-matrice
- un éventuel délaminage renfort-matrice

Ces trois phénomènes vont alors modifier à leur tour, la concentration à saturation dans la résine, et le coefficient de diffusion, modifié de tout façon par la présence des renforts obstacles à la diffusion. Le chargement mécanique est dû à la différence de coefficient de gonflement entre la matrice et les renforts, nous considérons seulement ces deux phases avec une interface bien définie et non une interphase.

#### Effet des contraintes sur le niveau de saturation

Weitsman a travaillé aussi sur un composite à fibres unidirectionnel et va jusqu'à endommagement (délaminages aux interfaces fibre-matrice qui coalescent pour former des fissures macroscopiques). Sans en arriver là, ses calculs prédisent un chargement de la matrice en compression et donc une baisse du niveau de saturation de la résine chargée par rapport à la résine seule.

Une façon de vérifier expérimentalement ceci est de réaliser des essais sur des composites avec des renforts de différents rapports d'élanement (induisant ainsi des champs de contraintes de formes différentes) et en faisant varier la fraction volumique de renforts (induisant ainsi des champs de contraintes d'intensités différentes).

Pour illustrer l'importance du rapport d'élanement, Gazit (1978) a travaillé sur une résine epoxy-amine seule, chargée de microsphères de verre ou de fibres de verre. Il est dommage que les fractions ni volumiques ni massiques des deux types de renforts soient comparables (48 et 73% en volume). En reprenant ses résultats, on observe une nette diminution des prises de masse et de volume en passant de la résine seule à la résine chargée de microsphères et à fortiori de fibres longues. En revanche le coefficient de gonflement augmente (du simple au triple entre la résine pure et la résine du composite unidirectionnel).

Kahraman et Al-Harhi (2005) ont pour leur part immergé une résine epoxy bicomposants chargée de poudre d'aluminium jusqu'à 50% en poids. Ils trouvent par contre que la concentration à saturation de la résine du composite augmente avec la fraction de renforts.

### Effet des contraintes sur le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion dépend aussi de la fraction volumique de renforts, les modèles d'homogénéisation développés pour les propriétés électromagnétiques des composites s'appliquent aussi dans les problèmes de diffusion. On rappelle que l'on suppose ici que la diffusion dans les renforts est nulle.

Pour une dispersion isotrope de renforts sphériques, si la fraction volumique  $f$  est assez faible pour que l'hypothèse des grandes dilutions s'applique, alors la diffusivité dans la résine du composite  $D$  rapportée à la diffusivité dans la résine pure  $D_0$  est donnée par

$$\frac{D}{D_0} = 1 - \frac{3}{2}f \quad (1.24)$$

Si l'on applique un modèle de Mori-Tanaka (borne inférieure d'Hashin et Shtrikman) la formule de Maxwell-Garnett nous donne

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1-f}{1+f/2} \quad (1.25)$$

Pour des renforts cylindriques parallèles, deux directions de diffusion sont à considérer.

- dans la direction des fibres on a simplement

$$\frac{D^{par}}{D_0} = 1 - f \quad (1.26)$$

- dans la direction transverse l'approximation de Maxwell-Garnett donne

$$\frac{D}{D_0} = \frac{1-f}{1+f} \quad (1.27)$$

Mais ces formules sont établies pour des cas de diffusion à flux stationnaire et Vaddadi *et al.* (2006) montrent en particulier l'erreur sur le coefficient de diffusion quand on les applique dans un cas où le flux n'est pas stationnaire.

### **1.4.3 Simulation par éléments finis**

Vaddadi *et al.* (2003) ont déterminé les profils de concentration en eau et de contraintes en régime transitoire dans des composites UD pour lesquels ils ont varié la répartition géométrique des fibres (hexagonale ou aléatoire). Ils trouvent des résultats de prise de masse plus proches de la réalité pour la répartition aléatoire et les niveaux de contraintes atteints y sont plus élevés que dans la répartition hexagonale.



## Chapitre 2

# Modélisation de la diffusion

Ce chapitre s'intéresse à la résolution des équations de la diffusion dans une plaque mince soumise à un environnement humide, ce qui correspond aux essais de sorption et de désorption que nous avons effectués. Il s'agit là d'un problème classique pour lequel des solutions analytiques ont été obtenues depuis longtemps et certaines plus récemment. On se propose d'abord ici de les rappeler dans une présentation unifiée en y ajoutant des analyses et des discussions originales portant en particulier sur le rôle des conditions aux limites. Nous complétons également cette présentation par des simulations numériques utilisant la méthode des éléments finis afin d'approfondir certaines hypothèses sous-jacentes aux solutions analytiques concernant par exemple les effets de bord.

Précisons que, même si la simulation par éléments finis l'aurait permis et même si cela se produira dans certains de nos essais, nous n'aborderons pas le cas où la diffusion induirait des modifications de géométrie telles qu'il serait nécessaire de prendre en compte le formalisme des grandes transformations. Tout ce qui suit se situe donc dans le cadre des transformations infinitésimales, où l'on assimile la configuration déformée à la configuration initiale, que ce soit pour les équations de la diffusion ou celles de comportement et d'équilibre.

## 2.1 Loi de Fick avec différentes conditions aux limites

### 2.1.1 Cas classique d'une concentration fixe au bord

La loi de Fick (1855) reste la plus couramment utilisée car c'est la plus simple et elle décrit relativement bien un grand nombre de courbes de sorption :

$$\mathbf{j} = -D \mathbf{grad} c. \quad (2.1)$$

Si l'on effectue un bilan de matière sans considérer ni source ni de puits de solvant, la première loi de Fick (2.1) conduit immédiatement à

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = -\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} (D \mathbf{grad} c) \quad (2.2)$$

et si le coefficient de diffusion est identique en chaque point (donc indépendant de la concentration en eau), on obtient alors pour une diffusion unidirectionnelle la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.3)$$

Le cas le plus simple où l'on peut en obtenir une solution analytique concerne un massif semi-infini à la surface duquel on impose une concentration constante et uniforme  $c_1$ . On a alors en effet (Crank 1956 p. 30, par exemple, avec une faute d'impression remplaçant erfc par erf) :

$$c(x, t) = c_1 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-u^2) du \right] = c_1 \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.4)$$

car il est facile de vérifier directement que (2.3) est satisfaite puisque

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c_1}{\sqrt{\pi}} \frac{x}{2t\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{c_1}{\sqrt{\pi}} \frac{x}{2Dt\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.5)$$

avec  $c(0, t) = c_1$  et  $c(x > 0, \infty) = c_1$  (la borne supérieure de l'intégrale étant nulle dans ces deux cas), ainsi que  $c(x > 0, 0) = 0$  (cette borne tend alors vers l'infini et l'on a par ailleurs  $\int_0^\infty \exp(-u^2) du = \sqrt{\pi}/2$ ). En utilisant une propriété de la fonction erfc, qui est que sa somme de 0 à l'infini vaut  $1/\sqrt{\pi}$ , on calcule facilement la prise en eau totale par unité de surface exposée à l'environnement humide (il s'agit d'une prise relative de masse,  $c$  désignant une teneur massique) :

$$\begin{aligned} m(t) &= \int_0^\infty c(x, t) dx = c_1 \int_0^\infty \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) dx = \\ &= 2c_1\sqrt{Dt} \int_0^\infty \operatorname{erfc}(u) du = 2c_1\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Plutôt que d'intégrer sur tout le massif à un instant donné, on peut aussi exploiter le fait qu'il n'y a ni source ni puits d'eau dans celui-ci et par conséquent toute l'eau qu'on y trouve est entrée par la face exposée à l'environnement humide. La quantité d'eau totale est donc obtenue également en intégrant au cours du temps le flux entrant, lequel est donné par la première loi de Fick :

$$m(t) = \int_0^t -D \frac{\partial c}{\partial x}(0, t) dt = \int_0^t c_1 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = 2c_1\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2.7)$$

ce qui conduit bien sûr au même résultat que (2.6). La prise d'eau dans un massif suit donc une loi linéaire en  $\sqrt{t}$ .

On remarquera que la solution analytique ci-dessus implique que dès les premiers instants du processus il y a déjà une teneur en eau non nulle à très grande distance du bord, la teneur nulle n'étant obtenue qu'asymptotiquement à l'infini. C'est là une conséquence de la forme mathématique idéalisée et continue de la loi de diffusion, qui ignore l'aspect discret de celle-ci (avec des molécules qui ne peuvent se propager infiniment vite dans un milieu).

Cette solution peut être exploitée pour approcher celle du problème analogue avec une plaque d'épaisseur finie  $e$ , infiniment étendue dans les deux autres directions, la diffusion se faisant à partir

des deux faces opposées. Tant que le profil de diffusion calculé ci-dessus ne conduit qu'à de faibles concentrations  $c_\varepsilon$  à une distance  $e$  du bord, on satisfera avec une bonne précision la condition à la limite imposée sur le bord opposé de la plaque ( $c = c_1$  et pas  $c = c_1 + c_\varepsilon$ ). En superposant les deux profils provenant l'un du bord en  $x = 0$  et l'autre du bord en  $x = e$ , on a donc

$$c(x, t) \approx c_1 \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left( \frac{e-x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{avec } \operatorname{erfc} \left( \frac{e}{2\sqrt{Dt}} \right) \ll 1 \quad (2.8)$$

d'où une teneur moyenne en eau dans la plaque  $\bar{c} = m(t)/e$  valant

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \frac{1}{e} \int_0^e c(x, t) dx = \frac{c_1}{e} \left[ \int_0^e \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) dx + \int_0^e \operatorname{erfc} \left( \frac{e-x}{2\sqrt{Dt}} \right) dx \right] = \\ &= \frac{c_1}{e} \left[ 2\sqrt{Dt} \int_0^{\frac{e}{2\sqrt{Dt}}} \operatorname{erfc}(u) du - 2\sqrt{Dt} \int_{\frac{e}{2\sqrt{Dt}}}^0 \operatorname{erfc}(u) du \right] = \\ &= 4 \frac{c_1}{e} \sqrt{Dt} \int_0^{\frac{e}{2\sqrt{Dt}}} \operatorname{erfc}(u) du \approx 4 \frac{c_1}{e} \sqrt{Dt} \int_0^\infty \operatorname{erfc}(u) du = 4 \frac{c_1}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Tant que l'approximation s'applique, c'est-à-dire tant que le profil de concentration issu de chaque face n'induit pas une concentration trop forte sur la face opposée, la prise d'eau de la plaque est donc linéaire en  $\sqrt{t}$ , avec une pente qui vaut  $4 \frac{c_1}{e} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$ . C'est cette particularité qui fait que l'on trace toujours les courbes de sorption en fonction de  $\sqrt{t}$ . Si on limite à 1% de  $c_1$  la perturbation  $c_\varepsilon$  admissible des conditions aux limites, alors la solution approchée s'applique jusqu'à  $\operatorname{erfc} \left( \frac{e}{2\sqrt{Dt}} \right) = 0,01$ , c'est-à-dire  $\frac{e}{2\sqrt{Dt}} = 1,825$ , ce qui correspond à  $\bar{c}/c_1 = 0,62$ .

On constate donc que l'approximation exploitant la solution pour un massif semi-infini reste valable pour plus de la moitié de la prise d'eau finale de la plaque. Cela est à l'origine d'une méthode de mesure expérimentale de  $D$  à partir du temps  $t_{1/2}$  nécessaire pour obtenir la moitié de la prise d'eau à saturation, puisque l'on aura avec une bonne précision  $4/e \sqrt{Dt_{1/2}/\pi} = 1/2$  et donc

$$D = \frac{\pi}{64} \frac{e^2}{t_{1/2}} \approx 0,049 \frac{e^2}{t_{1/2}}. \quad (2.10)$$

On peut remarquer que pour  $t = t_{1/2}$  la valeur de  $c_\varepsilon$  est effectivement très petite puisque l'on a alors  $\frac{c_\varepsilon}{c_1} = \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt_{1/2}}} \right) = \operatorname{erfc}(2,26) = 0,0014$ .

En fait la solution exacte du problème de la diffusion dans une plaque avec une concentration  $c_1$  imposée sur les deux faces  $x = 0$  et  $x = e$  peut être obtenue sous la forme suivante (Crank 1956 p. 45, par exemple) :

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \sin \left[ (2n-1) \pi \frac{x}{e} \right] \exp \left[ -(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2} \right] \quad (2.11)$$

où l'on a inclus une concentration initiale uniforme  $c_0$  dans la plaque afin de traiter également la désorption par exemple. La concentration moyenne de la plaque est alors donnée par

$$\frac{\bar{c}(t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp \left[ -(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2} \right]. \quad (2.12)$$

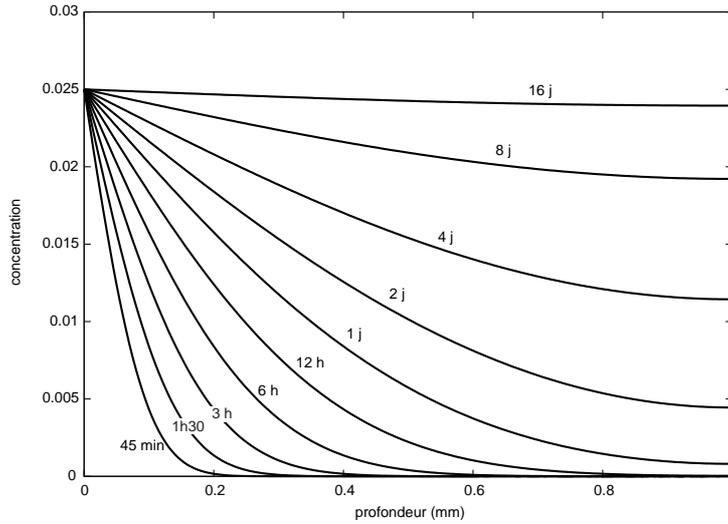


FIG. 2.1 – Exemples de profils de concentration se développant au cours du temps dans la demi-épaisseur d'une plaque en sorption. Cas classique des conditions aux limites en concentration fixe aux bords

Il sera intéressant par la suite d'analyser l'évolution du gradient de la concentration au bord, liée au flux entrant puisque  $j = -D \partial c / \partial x$  selon la première loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = -\frac{4}{e}(c_1 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -(2n - 1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2} \right] \quad (2.13)$$

et l'opposé en  $x = e$  bien sûr. A partir des données du problème qui sont  $D$  (homogène à une surface divisée par un temps) et  $e$ , on peut définir un temps caractéristique de la diffusion dans la plaque  $t_D = e^2 / (4D)$ , le facteur 4 provenant de l'utilisation courante de la demi-épaisseur  $e/2$  pour définir la géométrie de la plaque. On retiendra pour la discussion qui suit, menée en termes de temps caractéristiques, qu'augmenter l'épaisseur de la plaque revient à augmenter  $t_D$ .

A titre d'exemple, la figure 2.1 illustre l'évolution du profil de concentration dans une plaque d'épaisseur 2 mm avec  $D = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , avec donc  $t_D = 10^6 \text{ s}$  soit environ 12 jours, pour une teneur en eau à saturation de 2,5%. Le profil obtenu au bout de 2 jours correspond approximativement au temps  $t_{1/2}$  (dont la valeur exacte est  $\frac{\pi}{16} t_D \approx 0,2 t_D$ ) utilisé pour mesurer  $D$ . Le profil obtenu au bout de 4 jours correspond donc à la limite de validité suggérée ci-dessus pour l'approximation déduite du cas d'un massif semi-infini ( $\frac{e}{2\sqrt{Dt}} = 1,825$  conduisant à  $t \approx 0,3 t_D$ ), ce qui montre que cette approximation est utilisable pour les profils les plus accentués, associés aux temps courts. Enfin, le profil obtenu au bout de 16 jours suggère que l'on est déjà proche de la saturation de la plaque à  $1,5 t_D$ , alors que celle-ci (obtenue avec une bonne précision pour  $t = 2,5 t_D$ , soit ici 30 jours) exigera encore presque autant de temps. La teneur en eau évolue donc vite au début de la sorption, lorsque les profils sont accentués et donc le flux au bord élevé, puis beaucoup plus lentement lorsque l'on se rapproche de la saturation.

## 2.1.2 Condition au bord en flux

Un autre type de conditions aux limites peut aussi être considéré dans le problème de la diffusion à travers une plaque, où l'on imposerait cette fois-ci au flux entrant d'être proportionnel à l'écart entre la concentration courante au bord et la valeur à saturation :

$$j_x(0, t) = -j_x(e, t) = -D \frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = h[c_1 - c(0, t)] \quad (2.14)$$

ce qui fait donc intervenir une constante supplémentaire  $h$  caractérisant l'échange d'eau entre la plaque et son environnement humide. Comme  $h$  a la dimension d'une longueur divisée par un temps, on a maintenant un deuxième temps caractéristique  $t_F = D/h^2$ , qui ne dépend pas des dimensions de la plaque et que l'on pourra comparer à  $t_D$ . La solution de ce problème est donnée dans Crank, 1956, p. 56, par exemple :

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \cos \beta_n} \cos \left[ \beta_n \left( \frac{2x}{e} - 1 \right) \right] \exp \left( -4\beta_n^2 \frac{Dt}{e^2} \right) \quad (2.15)$$

avec  $L = \frac{eh}{2D}$ , paramètre sans dimension faisant intervenir les deux constantes matériau  $D$  et  $h$  ainsi que l'épaisseur de la plaque  $e$ , et  $\beta_n$  désigne les racines de  $\beta \tan \beta = L$ .

Pour  $L$  tendant vers l'infini on retrouve (2.11) puisque  $\beta_n \rightarrow (2n-1)\pi/2$ , ce qui peut se produire si  $h \rightarrow \infty$  (ou  $t_F \rightarrow 0$ ) ou si l'épaisseur de la plaque augmente beaucoup. Il y aura donc influence de l'épaisseur de la plaque sur la forme de la courbe de sorption, même tracée en fonction de la quantité adimensionnelle  $\sqrt{t/t_D}$ . Cette courbe est donnée par

$$\frac{\bar{c}(t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - 2L^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(\beta_n^2 + L^2 + L)\beta_n^2} \exp \left( -4\beta_n^2 \frac{Dt}{e^2} \right) \quad (2.16)$$

ce qui conduit à des courbes de sorption (en fonction de  $\sqrt{t}$ ) sigmoïdales avec tangente initiale horizontale et un temps à saturation d'autant plus long que  $t_F$  est grand (et donc  $h$  petit), comme l'illustre la figure 2.2. Le gradient de la concentration au bord est cette fois-ci

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = -\frac{4}{e}(c_1 - c_0)L^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 + L^2 + L} \exp \left( -4\beta_n^2 \frac{Dt}{e^2} \right) \quad (2.17)$$

et la concentration au bord n'est maintenant plus constante :

$$\frac{c(0, t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 + L^2 + L} \exp \left( -4\beta_n^2 \frac{Dt}{e^2} \right). \quad (2.18)$$

## 2.1.3 Concentration au bord exponentielle

Une autre façon de faire varier la concentration au bord au cours de la sorption consiste tout simplement à en imposer la variation, de façon exponentielle par exemple :

$$c(0, t) = c(e, t) = c_1 + (c_0^s - c_1) \exp(-t/t_E) \quad (2.19)$$

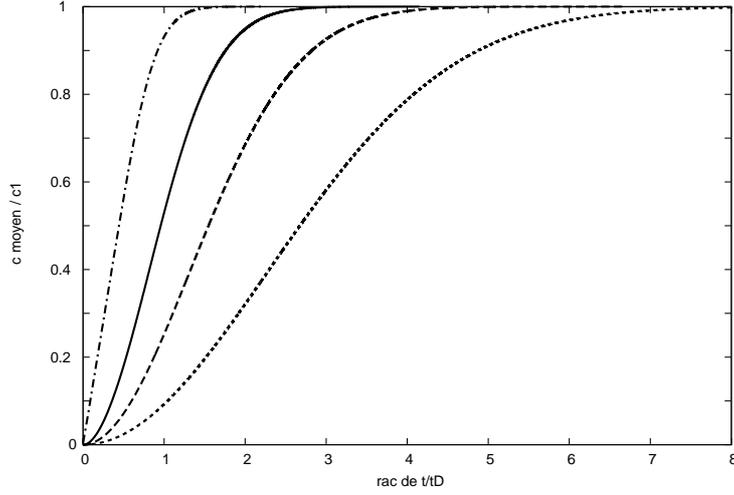


FIG. 2.2 – Prise d'eau normalisée dans une plaque avec flux entrant piloté par un coefficient d'échange, tracée en fonction de la racine du temps normalisé  $t/t_D$ . Cas  $t_F/t_D = 1$  en trait continu,  $t_F/t_D = 10$  (réduction d'un facteur  $\sqrt{10}$  du coefficient d'échange ou de l'épaisseur) en trait interrompu,  $t_F/t_D = 100$  (réduction d'un facteur 10 du coefficient d'échange ou de l'épaisseur) en pointillés. La limite  $t_F = 0$ , coïncidant avec le cas classique de la concentration constante imposée aux bords, est représentée en trait mixte.

avec cette fois-ci une constante de temps  $t_E$ , qui pourra être comparée à  $t_D$ , et également une deuxième constante définissant la concentration initiale au bord  $c_0^s$ . Ce problème admet lui aussi une solution analytique que l'on trouve dans Crank, 1956, p. 49 (pour le cas  $c_0^s = 0$ , avec une faute d'impression dans la prise de masse) et dans Long et Richman 1960 (avec des fautes d'impression également) :

$$\frac{c(x,t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{c_1 - c_0^s}{c_1 - c_0} \frac{\cos\left(\frac{x-e/2}{\sqrt{Dt_E}}\right)}{\cos\left(\frac{e}{2\sqrt{Dt_E}}\right)} \exp(-t/t_E) - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} \frac{1 - (2n-1)^2 \pi^2 \frac{c_0^s - c_0}{c_1 - c_0} \frac{Dt_E}{e^2}}{1 - (2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt_E}{e^2}} \times \sin\left[(2n-1)\pi \frac{x}{e}\right] \exp\left[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2}\right] \quad (2.20)$$

et l'on retrouve (2.15) si  $t_E = 0$  ou si  $c_0^s = c_1$  quel que soit  $t_E$ .

La concentration moyenne qui en résulte est

$$\frac{\bar{c}(x) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - 2 \frac{c_1 - c_0^s}{c_1 - c_0} \frac{\sqrt{Dt_E}}{e} \tan\left(\frac{e}{2\sqrt{Dt_E}}\right) \exp(-t/t_E) - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \frac{1 - (2n-1)^2 \pi^2 \frac{c_0^s - c_0}{c_1 - c_0} \frac{Dt_E}{e^2}}{1 - (2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt_E}{e^2}} \exp\left[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2}\right]. \quad (2.21)$$

ce qui conduit à trois types de courbes de sorption (à tangente horizontale si  $c_0^s = 0$ ) : soit, pour  $t_E \sim t_D$ , des sigmoïdes, soit, pour des valeurs de  $t_E/t_D$  plus grandes, une rupture de pente pour  $\bar{c} \approx c_0^s$ , soit enfin pour  $t_E \gg t_D$  des courbes présentant un premier palier pour  $\bar{c} \approx c_0^s$ , le temps à

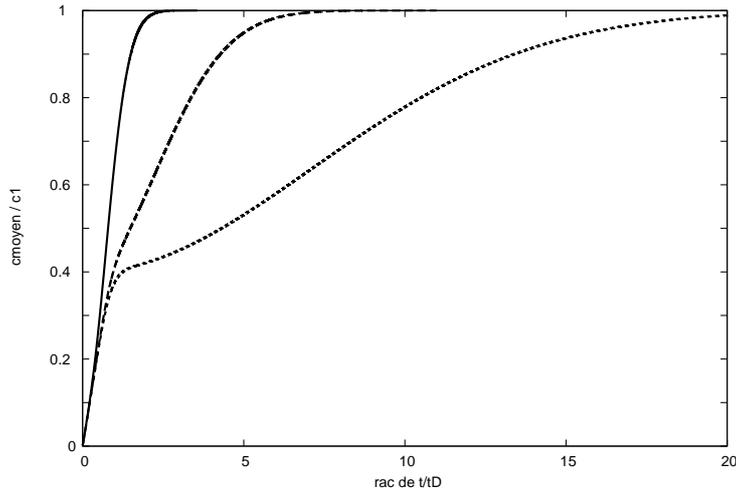


FIG. 2.3 – Prise d'eau normalisée dans une plaque avec concentration au bord pilotée exponentiellement depuis 40 % de la valeur à saturation ( $c_0^s = 0,4 c_1$ ), tracée en fonction de la racine du temps normalisé  $t/t_D$ . Cas  $t_E/t_D = 1$  en trait continu,  $t_E/t_D = 10$  (ou  $t_E/t_D = 1$  mais épaisseur divisée par  $\sqrt{10}$ ) en trait interrompu, et  $t_E/t_D = 100$  (ou  $t_E/t_D = 1$  mais épaisseur divisée par 10) en pointillés. Le simple fait de changer la valeur de  $c_1$  modifierait la forme de chaque courbe dans une telle représentation.

saturation s'allongeant toujours avec  $t_E$ , comme l'illustre la figure 2.3. On parcourt également les trois types de courbes si l'on fixe  $t_E$  mais que l'on diminue l'épaisseur de la plaque puisque le rapport  $t_E/t_D$  intervient dans le membre de droite de (2.21). Le gradient de concentration au bord vaut maintenant

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = & -(c_1 - c_0^s) \sqrt{Dt_E} \tan\left(\frac{e}{2\sqrt{Dt_E}}\right) \exp(-t/t_E) - \\ & - \frac{4}{e} (c_1 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - (2n-1)^2 \pi^2 \frac{c_0^s - c_0}{c_1 - c_0} \frac{Dt_E}{e^2}}{1 - (2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt_E}{e^2}} \exp\left[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2}\right]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Un inconvénient de ce modèle à pilotage exponentiel de la concentration en surface est qu'il est plutôt considéré comme devant être ajusté sur des courbes expérimentales. C'est comme cela que Long et Richman l'utilisent en 1960 par exemple. Dans ces conditions,  $c_0^s$  et  $t_E$  ne sont pas des constantes caractéristiques du matériau. Cela est clair pour  $c_0^s$ , qui doit logiquement dépendre au moins de la teneur initiale dans la plaque, et si l'on considère  $t_E$  comme une constante on obtient pour  $c_0^s \neq 0$  une influence de la teneur finale sur la forme de la courbe de sorption (qui n'est plus proportionnelle à  $c_1$  pour  $c_0 = 0$ , puisque  $c_1$  intervient dans le membre de droite de (2.21)), la cambrure de la sigmoïde croissant avec  $c_1$  et le temps à saturation restant inchangé, ce à quoi ne conduit aucun des autres modèles présentés ici. Cai et Weitsman (1994) généralisent cette approche à une somme de termes exponentiels. Il est alors possible de reproduire des courbes de sorption expérimentales comme celle de la figure 2.4.

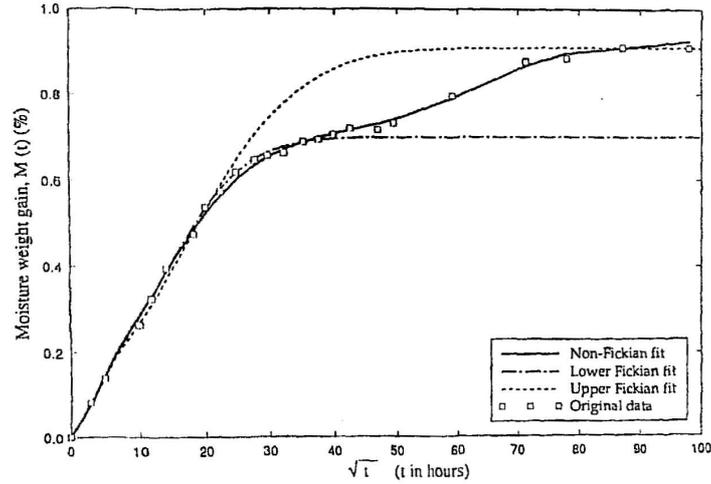


FIG. 2.4 – D’après Cai et Weitsman (1994), utilisation de 5 termes exponentiels pour définir les conditions aux limites et reproduire (en trait continu) une courbe de sorption expérimentale. Les deux courbes en trait interrompu utilisent une concentration au bord fixe.

## 2.2 Modèle de Carter et Kibler

Enfin, les mêmes types de courbes de sorption que ci-dessus peuvent être obtenus au moyen d’un modèle de diffusion différent proposé par Carter et Kibler en 1978. Comme déjà mentionné au chapitre précédent, la teneur en eau en un point du polymère est alors scindée en deux (en s’inspirant du modèle de Langmuir pour l’adsorption sur des surfaces) : une part  $c_M$  dite “mobile”, dont le gradient contrôle le flux d’eau total, et une part  $c_L$  dite “liée” dont la vitesse de variation s’accroît avec  $c_M$  et décroît avec  $c_L$ . La signification physique de ces deux types d’eau n’est pas encore bien établie, comme le montre en particulier l’étude de Popineau et al. (2005), et nous n’approfondirons pas ici cette question. En plus de l’équation classique de bilan  $\partial c/\partial t = -\text{div } j$  et de la condition au bord  $c = c_1$  (Crank donnant p. 133 de son livre de 1956 la solution pour des conditions aux limites plus complexes que nous ne considérerons pas ici) les équations qui régissent ce modèle pour le problème de la plaque sont donc

$$c = c_M + c_L, \quad j_x = -D_M \frac{\partial c_M}{\partial x}, \quad \frac{\partial c_L}{\partial t} = \gamma c_M - \beta c_L. \quad (2.23)$$

Elles font intervenir un coefficient de diffusion particulier, noté ici  $D_M$ , lié au gradient de la part d’eau mobile et deux constantes ayant pour unité l’inverse d’un temps :  $\gamma$  et  $\beta$ . On pourra remplacer ces deux constantes plutôt par un temps caractéristique  $t_G = 1/\gamma$  que l’on pourra comparer à  $t_M = e^2/(4D_M)$  et par un nombre sans dimension  $\xi = \gamma/\beta$ . A saturation, les teneurs en eau mobile et en eau liée dans la plaque sont uniformes et valent  $c_M^\infty = c_1/(1 + \xi)$  et  $c_L^\infty = c_1\xi/(1 + \xi)$ , respectivement, ce qui découle immédiatement de la troisième équation de (2.23), valeurs qui s’appliquent de plus à tout instant aux bords.

Les équations (2.23) ont été résolues par Carter et Kibler en 1978, mais seulement pour une teneur initiale nulle dans la plaque ( $c_0 = 0$ ). Il est facile de les étendre à une teneur initiale non

nulle en supposant, en toute cohérence, qu'elle résulte d'une sorption préalable et donc que l'on a  $c_M^0 = c_0/(1 + \xi)$  et  $c_L^0 = c_0\xi/(1 + \xi)$  :

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)(r_n^+ - r_n^-)} \sin \left[ (2n-1)\pi \frac{x}{e} \right] \times \\ \times \left[ r_n^+ \left( 1 - \frac{r_n^-}{\beta + \gamma} \right) \exp(-r_n^- t) - r_n^- \left( 1 - \frac{r_n^+}{\beta + \gamma} \right) \exp(-r_n^+ t) \right] \quad (2.24)$$

avec

$$r_n^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \beta + \gamma + (2n-1)^2 \pi^2 \frac{D_M}{e^2} \pm \sqrt{\left[ \beta + \gamma + (2n-1)^2 \pi^2 \frac{D_M}{e^2} \right]^2 - 4\beta(2n-1)^2 \pi^2 \frac{D_M}{e^2}} \right\} \quad (2.25)$$

la part d'eau liée (d'où se déduit la part mobile) étant

$$\frac{c_L(x, t) - c_L^0}{c_1 - c_0} = \frac{\gamma}{\beta + \gamma} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)(r_n^+ - r_n^-)} \sin \left[ (2n-1)\pi \frac{x}{e} \right] \times \right. \\ \left. \times [r_n^+ \exp(-r_n^- t) - r_n^- \exp(-r_n^+ t)] \right\} \quad (2.26)$$

et l'on retrouve (2.11) pour  $D_M = D$  si  $\xi = 0$ , quel que soit  $t_G$ , avec alors une teneur nulle en eau liée, puisque  $r_n^+ \rightarrow \infty$  et  $r_n^- \rightarrow (2n-1)^2 \pi^2 D_M / e^2$ . Pour vérifier que l'extension au cas  $c_0 \neq 0$  donnée ici satisfait bien toutes les équations du problème, on peut exploiter le fait que c'est déjà le cas si  $c_0 = 0$  comme l'ont montré Carter et Kibler, et on peut constater par ailleurs que les conditions aux limites à l'instant initial et à saturation sont bien satisfaites.

La courbe de sorption est donnée par

$$\frac{\bar{c}(t) - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2 (r_n^+ - r_n^-)} \times \\ \times \left[ r_n^+ \left( 1 - \frac{r_n^-}{\beta + \gamma} \right) \exp(-r_n^- t) - r_n^- \left( 1 - \frac{r_n^+}{\beta + \gamma} \right) \exp(-r_n^+ t) \right] \quad (2.27)$$

la quantité moyenne d'eau liée valant

$$\frac{\bar{c}_L(t) - c_L^0}{c_1 - c_0} = \frac{\gamma}{\beta + \gamma} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2 (r_n^+ - r_n^-)} \times \right. \\ \left. \times [r_n^+ \exp(-r_n^- t) - r_n^- \exp(-r_n^+ t)] \right\} . \quad (2.28)$$

Si  $\xi$  n'est pas nul, on a un temps à saturation qui s'allonge avec  $t_G$  et une influence de  $t_G$  sur la forme de la courbe de sorption d'autant plus forte que  $\xi$  est grand : sigmoïde (avec cambrure d'autant plus marquée que  $\xi$  est grand) si  $t_G$  est petit devant  $t_M$ , courbe présentant une rupture de pente pour  $\bar{c} \approx c_1/(1 + \xi)$  si  $t_G \sim t_M$ , et courbe avec palier intermédiaire pour  $\bar{c} \approx c_1/(1 + \xi)$  si  $t_G$  est grand devant  $t_M$ , comme l'illustre la figure 2.5.

On parcourt donc ces trois types de courbes lorsqu'on fait varier l'épaisseur de la plaque, en s'écartant d'autant plus de la courbe classique que l'épaisseur est faible (et donc  $t_M$  petit). Pour

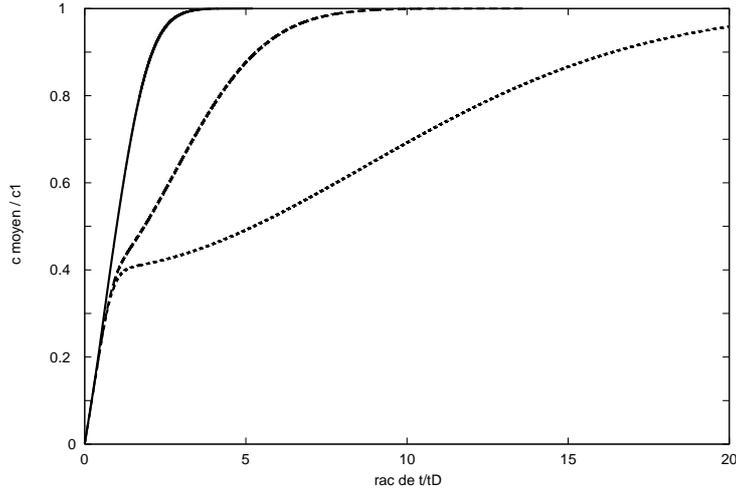


FIG. 2.5 – Prise d'eau normalisée dans une plaque selon le modèle de Carter et Kibler, tracée en fonction de la racine du temps normalisé  $t/t_D$ , en prenant  $D_M = D$  et  $\xi = 1, 5$ . Cas  $t_G/t_M = 1$  en trait continu,  $t_G/t_M = 10$  (épaisseur divisée par  $\sqrt{10}$ ) en trait interrompu, et  $t_G/t_M = 100$  (épaisseur divisée par 10) en pointillés. Dans une telle représentation, modifier  $D_M$  revient à effectuer une affinité dans la direction des abscisses (où la normalisation utilise  $D$ ).

les grandes épaisseurs on tend vers une courbe limite correspondant à  $t_G = 0$  ou  $t_M \rightarrow \infty$ , qui est une sigmoïde si  $\xi = 0$  et n'a une partie initiale linéaire que si  $\xi = 0$ . La concentration au bord est constante et vaut  $c_1$ , son gradient a pour expression

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = -\frac{4}{e}(c_1 - c_0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{r_n^+ - r_n^-} \times \left[ r_n^+ \left( 1 - \frac{r_n^-}{\beta + \gamma} \right) \exp(-r_n^- t) - r_n^- \left( 1 - \frac{r_n^+}{\beta + \gamma} \right) \exp(-r_n^+ t) \right] \quad (2.29)$$

mais, comme l'indique (2.23), ce n'est pas lui qui permet de calculer le flux entrant dans la plaque.

## 2.3 Contraintes induites par la diffusion

Dans tous les cas précédents il n'y avait aucune interaction entre contraintes et diffusion, mais la connaissance des contraintes dans la plaque sera nécessaire s'il y a interaction. Pour un profil de concentration  $c(x, t)$  quelconque, avec pour moyenne  $\bar{c}(t)$ , il est facile de calculer les contraintes dans la plaque si elle a un comportement élastique et si le gonflement induit par l'eau est linéaire (Gurtin 1977 par exemple). Les contraintes se réduisent à une traction équibiaxiale ou une compression équibiaxiale à une profondeur donnée :

$$\sigma_{yy}(x, t) = \sigma_{zz}(x, t) = \frac{\eta E}{1 - \nu} [\bar{c}(t) - c(x, t)] \quad (2.30)$$

toutes les autres composantes étant nulles, en notant  $E$  et  $\nu$  le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau de la plaque,  $\eta$  désignant le coefficient de gonflement isotrope (avec par

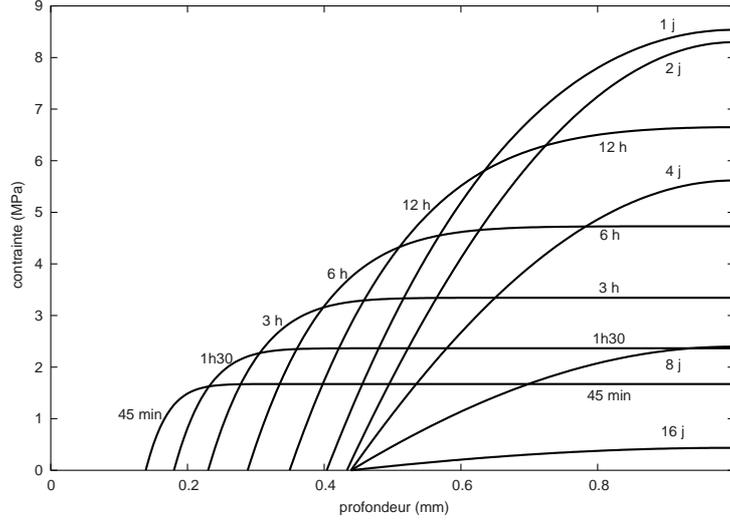


FIG. 2.6 – Exemples de profils de contraintes de traction  $\sigma_{yy} = \sigma_{zz}$  se développant au cours du temps dans la demi-épaisseur d'une plaque en sorption. Cas classique des conditions aux limites en concentration fixe aux bords

conséquent  $\Delta V/V = 3\eta c$  pour un gonflement libre).

En effet, ce champ est évidemment à divergence nulle et un champ de déplacement

$$u_x(x, t) = \frac{\eta}{1-\nu} \left[ (1+\nu) \int_0^x c(\xi, t) d\xi - 2\nu \bar{c}(t) x \right] \quad u_y(x, t) = \eta \bar{c}(t) y \quad u_z = \eta \bar{c}(t) z \quad (2.31)$$

conduit au champ de déformation dont les composantes non nulles sont

$$\varepsilon_{xx}(x, t) = \frac{\eta}{1-\nu} [(1+\nu)c(x, t) - 2\nu \bar{c}(t)] \quad \varepsilon_{yy}(x, t) = \varepsilon_{zz}(x, t) = \eta \bar{c}(t) \quad (2.32)$$

qui, en utilisant la loi de Hooke isotrope (s'écrivant, en hygroélasticité, de la même façon qu'en thermoélasticité), est bien cohérent avec le champ de contraintes annoncé :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx}(x, t) - \eta c(x, t) &= \frac{1}{E} [\sigma_{xx}(x, t) - \nu \sigma_{yy}(x, t) - \nu \sigma_{zz}(x, t)] = \\ &= -\frac{2\nu}{E} \sigma_{yy}(x, t) = -\frac{2\eta\nu}{1-\nu} [\bar{c}(t) - c(x, t)] \\ \varepsilon_{yy}(x, t) - \eta c(x, t) &= \varepsilon_{zz}(x, t) - \eta c(x, t) = \frac{1}{E} [\sigma_{yy}(x, t) - \nu \sigma_{xx}(x, t) - \nu \sigma_{zz}(x, t)] = \\ &= \frac{1-\nu}{E} \sigma_{yy}(x, t) = \eta [\bar{c}(t) - c(x, t)]. \end{aligned} \quad (2.33)$$

De plus, la condition de vecteur contrainte nul sur les grandes faces de la plaque est bien satisfaite puisque  $\sigma_{xx}(x, t) = 0$  et celle sur les petites faces latérales est satisfaite en moyenne puisque  $\langle \sigma_{yy}(x, t) \rangle = \langle \sigma_{zz}(x, t) \rangle = \frac{\eta E}{1-\nu} \langle \bar{c}(t) - c(x, t) \rangle = 0$  en notant entre crochets la moyenne sur l'épaisseur de la plaque. Des effets de bord localisés se produiront donc pour ajuster la condition de vecteur contrainte nul en tout point de ces petites faces. Nous y reviendrons vers la fin de ce chapitre.

A titre d'exemple, la figure 2.6 illustre les profils de contraintes de traction se développant au cours du temps dans une plaque en sorption, dans les mêmes conditions que celles de la figure 2.1,

avec de plus  $\eta = 0,2$ ,  $E = 3,65$  GPa et  $\nu = 0,36$ . Un rôle important des contraintes de compression, induites près des faces de la plaque en contact avec l'environnement humide, sera discuté plus bas, mais c'est sur les contraintes de traction que l'ont met ici d'abord l'accent. On observe sur la figure 2.6 que dans un premier temps, jusqu'à environ  $0,1 t_D$ , elles présentent un plateau dont la base s'enfonce progressivement vers le centre de la plaque pendant que sa hauteur croît. Ce plateau correspond approximativement à la région qui n'est pas encore atteinte de façon significative par l'eau ( $c(x, t) \approx 0$ ), avec alors

$$\sigma_{yy}(t) = \sigma_{zz}(t) \approx \frac{\eta E}{1 - \nu} \bar{c}(t) = 4 \frac{\eta E}{1 - \nu} \frac{c_1}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (2.34)$$

d'après (2.30), en utilisant de plus (2.9) pour les temps concernés. Lorsque le plateau disparaît, le profil des contraintes de traction est d'allure parabolique. Après une brève période de croissance, il décroît en amplitude mais la couche centrale en tension reste d'épaisseur presque constante (soit environ 55% de l'épaisseur de la plaque), jusqu'à annulation des contraintes lorsque la plaque est saturée. Cette discussion montre que tout point de la plaque va subir, au cours de la sorption, une contrainte de traction qui va passer par un maximum d'autant plus élevé que ce point est éloigné de la surface et que le facteur  $\eta E / (1 - \nu)$  est grand. Par conséquent, s'il existe dans le matériau une contrainte critique de traction amorçant des microfissures, ce phénomène se produira en cours de sorption avant  $0,1 t_D$  et pour toute une couche au coeur de la plaque qui n'est alors pratiquement pas atteinte par l'eau. Ces microfissures seront orientées perpendiculairement au plan de la plaque (traction équibiaxiale selon les directions  $y$  et  $z$ ). Soulignons que les calculs de diffusion et de contraintes donnés jusqu'ici ne seraient sans doute plus valables ensuite puisque le coefficient de diffusion et les modules d'élasticité de la région endommagée seraient très probablement modifiés.

La pression hydrostatique induite par le gonflement dans la plaque vaut, d'après (2.30) :

$$p(x, t) = -\frac{1}{3} [\sigma_{yy}(x, t) + \sigma_{zz}(x, t)] = \frac{2}{3} \frac{\eta E}{1 - \nu} [c(x, t) - \bar{c}(t)]. \quad (2.35)$$

Considérons une première version simplifiée du modèle de couplage proposé dans ce travail (la version complète est détaillée dans le chapitre 5), où la diffusion au sein de la plaque obéirait toujours à la loi de Fick (en fait le couplage modifie cette loi et y ajoute des termes, ce que nous ne considérerons pas ici) et où seules les conditions aux limites seraient affectées. On aurait alors, au bord :

$$c(0, t) = c_1 [1 - A\eta p(0, t)] \quad (2.36)$$

où la constante  $A$  caractérise le couplage, ce qui avec (2.35) conduit à

$$c(0, t) = c_1 \frac{1 + \frac{2}{3} \frac{A\eta^2 E}{1 - \nu} \bar{c}(t)}{1 + \frac{2}{3} \frac{A\eta^2 E}{1 - \nu} c_1} \quad \text{avec donc} \quad c(0, 0) = c_1 \frac{1 + \frac{2}{3} \frac{A\eta^2 E}{1 - \nu} c_0}{1 + \frac{2}{3} \frac{A\eta^2 E}{1 - \nu} c_1}. \quad (2.37)$$

En l'absence de solution analytique connue, on traite le problème numériquement en discrétisant l'épaisseur de la plaque et en incrémentant en temps. Au premier incrément, on impose donc la concentration donnée par l'expression de droite de (2.37) sur les deux faces de la plaque, la concentration étant partout ailleurs égale à  $c_0$ , puis on calcule le profil de concentration et la valeur moyenne

qui en découlent à la fin de l'incrément, ce qui est utilisé pour calculer la concentration que l'on va imposer au bord durant l'incrément suivant, et ainsi de suite, ce qui conduit à des courbes de sorption sigmoïdales.

## 2.4 Comparaison entre modélisations

Afin d'illustrer les courbes de sorption des différents modèles précédents nous avons choisi des valeurs caractéristiques  $e = 2$  mm,  $D = 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s,  $c_1 = 0,05$  et  $c_0 = 0$  en sorption. Pour le modèle avec couplage, qui nous servira ici de référence car c'est celui sur lequel nous avons travaillé, nous avons de plus pris  $\eta = 0,4$ ,  $E = 3,65$  GPa,  $\nu = 0,36$  et, bien que cela soit une valeur forte pour la diffusion de l'eau dans une résine epoxy,  $A = 100$  GPa<sup>-1</sup> afin d'accentuer le couplage. Les coefficients supplémentaires des autres modèles ont été choisis de façon à ajuster au mieux, visuellement, les courbes de sorption correspondantes à celle du cas avec couplage. Pour le modèle de Carter et Kibler l'ajustement des 3 paramètres était plus délicat et a été mené numériquement. Cela a conduit à  $h = 10^{-9}$  m/s pour le modèle à flux contrôlé au bord (dénommé modèle FL dans la suite),  $c_0^s = 0,0124$  (donné par l'expression de droite de (2.37)) et  $t_E = 1,4 \times 10^6$  s pour le modèle avec concentration pilotée exponentiellement au bord (dénommé modèle EX dans la suite),  $D_M = 12,8 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s,  $\beta = 0,95 \times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> et  $\gamma = 12,4 \times 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> pour le modèle de Carter et Kibler (dénommé modèle CK dans la suite). La discussion qui suit détaille les résultats présentés plus succinctement dans Durier *et al.* (2007).

La figure 2.7 montre que les modèles FL, EX et CK peuvent conduire à des courbes de sorption comparables à celle du modèle avec couplage (dénommé modèle CO dans la suite), avec toutefois une pente initiale nulle pour le modèle FL, contrairement aux autres. L'ajustement des paramètres du modèle CK est tel que la courbe ne se distingue pas de celle du modèle couplé sur cette figure. La courbe donnée par la loi de Fick avec concentration fixe aux bords (dénommé modèle FI dans la suite) est présentée pour comparaison, elle n'a bien sûr pas l'allure d'une sigmoïde avec sa partie initiale linéaire et on remarque que la saturation se produit nettement plus tôt qu'en présence de couplage, pour une même valeur de  $D$ . Rappelons que les courbes FI, CO, EX et FL sont obtenues avec la même diffusivité  $D$  et que seules les conditions aux limites changent. Or, si la courbe CO, par exemple, était obtenue expérimentalement et que l'on y applique la méthode de dépouillement simple qui se réduit à (2.10), on sous-évaluerait d'un facteur 5 la valeur de  $D$ , obtenant  $D = 0,22 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. Il en serait de même pour les modèles EX et FL. Certes, l'effet est ici amplifié par un couplage fort qui se manifeste par une forme sigmoïdale bien visible mais l'erreur pourra rester significative dans des cas où il serait moins évident qu'il y a lieu de douter de l'application du modèle classique. Il faut donc garder à l'esprit que le dépouillement standard est basé sur des hypothèses (loi de Fick et conditions aux limites fixes) qu'il faut valider par des tests complémentaires.

Les évolutions de la concentration au bord sont comparées sur la figure 2.8. On remarque que l'évolution prévue par le modèle CO est bien reproduite par le modèle EX (dont la valeur à l'instant initial a été ajustée exactement), mais que ce dernier présente une pente initiale nulle contrairement au premier. Le modèle FL suit une allure proche de celle du modèle CO à l'exception des premiers

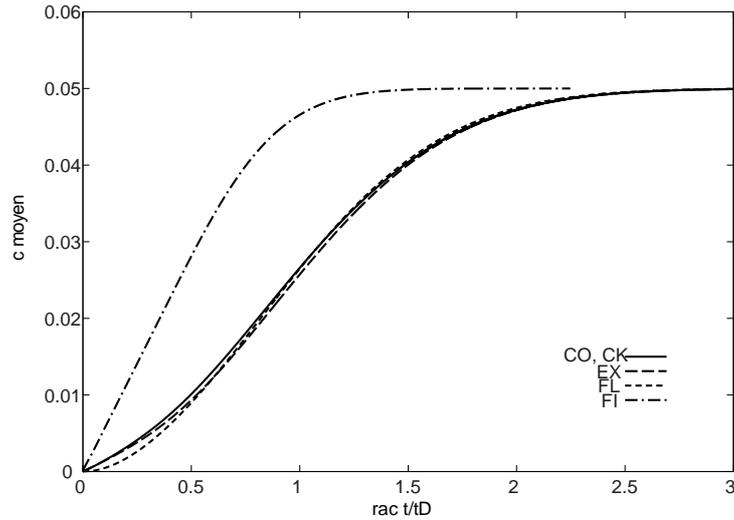


FIG. 2.7 – Prise d'eau dans une plaque selon les différents modèles considérés, tracée en fonction de la racine du temps normalisé  $t/t_D$ . FI : concentration fixée aux bords, FL : flux aux bords, EX : concentration aux bords exponentielle, CO : couplage, CK : Carter et Kibler.

instants de la sorption en raison d'une concentration au bord nulle au départ. Le modèle CK a une concentration fixe au bord, comme le modèle classique FI.

Les évolutions du gradient de la concentration au bord sont présentées sur la figure 2.9. On a multiplié ce gradient par l'épaisseur de la plaque pour obtenir une quantité adimensionnelle et on en a pris la valeur absolue puisqu'il change de signe d'un bord à l'autre. C'est le modèle EX qui suit le mieux les prévisions du modèle CO, le modèle FL s'en écartant ici encore pour les premiers instants de la sorption en raison d'une valeur initiale finie du gradient.

Le flux entrant dans la plaque peut se déduire de ces courbes, mais la prise d'eau n'est pas reliée directement à la surface sous ces courbes puisqu'il faudrait pour cela utiliser en abscisse le temps et non sa racine carrée. Il est toutefois naturel qu'elles se croisent afin de mener à une même prise d'eau totale à saturation. On observe que le flux est, au début de la sorption, nettement plus élevé pour le modèle FI. Pour le modèle CK la courbe représentée ici n'est pas directement associée au flux entrant puisque c'est le gradient de la part d'eau mobile qui le régit. Il n'en reste pas moins que la différence avec les autres modèles est très grande et que le profil de concentration d'eau (totale) au voisinage des bords de la plaque s'en ressentira.

Cela est illustré sur la figure 2.10 qui compare les profils de concentration dans l'épaisseur de la plaque au bout de 24h. Les résultats des modèles CO, EX et FL sont comparables, alors que le modèle CK prévoit un profil beaucoup plus raide près du bord, avec très peu de variation ensuite, le centre de la plaque étant déjà très atteint par l'eau, alors que c'est à peine le cas avec le modèle FI et pas encore avec les autres. Cette différence nette de profil conduit à des contraintes beaucoup plus faibles avec le modèle CK puisque  $c(x, t)$  sera plus proche de  $\bar{c}(t)$  dans (2.30). Les oscillations visibles sur la figure témoignent de la difficulté à calculer la somme de termes de (2.24), en particulier à cause de la brutale chute de concentration en subsurface. Plus le nombre de termes pris en compte

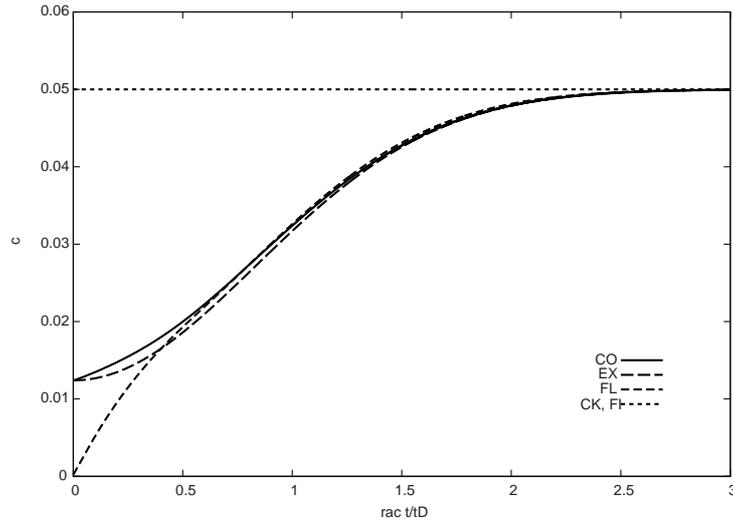


FIG. 2.8 – Concentration au bord de la plaque selon les différents modèles considérés, tracée en fonction de la racine du temps normalisé  $t/t_D$ .

est grand et plus les oscillations sont faibles en période et en amplitude. Ces profils sont bien sûr cohérents avec les figures 2.7, 2.8 et 2.9 en termes, respectivement, d'aires sous les courbes, de valeurs et de pentes sur l'axe des ordonnées.

Pour achever ces comparaisons, nous avons considéré un cas de désorption. La teneur en eau initiale dans la plaque était de 0,05 et elle était totalement séchée à la fin du processus. Comme le montre la figure 2.11, le modèle couplé donne alors exactement les mêmes résultats que le modèle classique. La raison en est qu'avec couplage la teneur au bord est régie par l'équation (2.37), or lorsque  $c_1 = 0$  (cas d'un séchage complet) elle donne simplement  $c(0, t) = 0$ , ce qui coïncide avec la condition au bord classique. Remarquons toutefois que cela se produit pour la version simplifiée du couplage considérée ici : la prise en compte du couplage sur la loi de diffusion elle-même (et pas seulement sur les conditions aux limites) conduirait à une courbe de désorption différente. Pour le modèle EX nous avons utilisé  $c_0^s = 0$ , sachant que c'était la valeur assurant une coïncidence initiale avec les autres modèles, mais nous avons conservé la valeur de  $t_E$  utilisée en sorption, à la manière d'un véritable coefficient matériau. Cela conduit à un net écart avec le modèle CO, la perte en eau étant trop lente. Il serait bien sûr possible d'obtenir un accord parfait entre EX et CO en prenant  $t_E = 0$ , puisqu'il y aurait alors coïncidence avec FL. Le modèle FL conduit à une perte en eau encore plus lente et se caractérise par une pente initiale nulle, comme en sorption. Le modèle CK est ici très proche du modèle FL et s'écarte donc notablement du modèle couplé, avec un séchage beaucoup plus lent, alors que l'accord était parfait en sorption. Cela peut être attribué à la nécessité, en désorption, de libérer l'eau préalablement liée.

Dans les exemples qui précèdent, on a plusieurs fois supposé qu'à l'interface entre le polymère et l'ambiance humide s'établissait un équilibre instantané. C'est ce qui conduit aux conditions aux limites classiques  $c(0, t) = c(e, t) = c_1$ , celles qui interviennent dans l'utilisation du modèle de Carter et Kibler, mais aussi dans l'application du modèle couplé (où, de plus, la pression hydrostatique

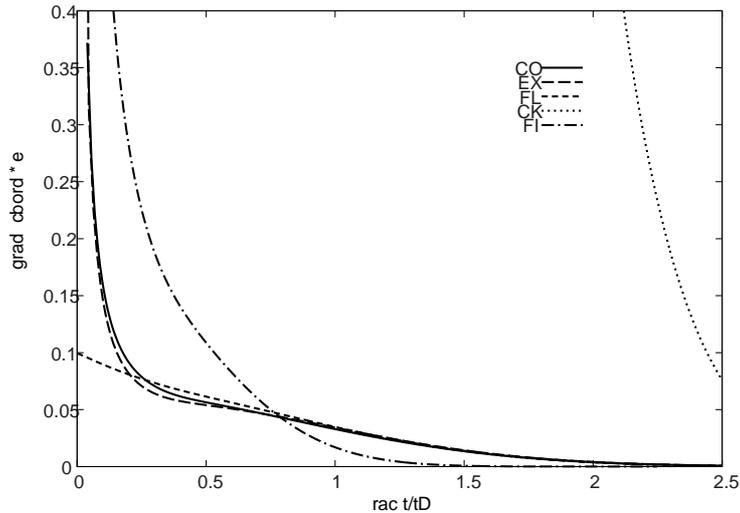


FIG. 2.9 – Produit de la valeur absolue du gradient de la concentration au bord de la plaque par l'épaisseur de celle-ci, selon les différents modèles considérés, tracé en fonction de la racine du temps normalisé  $t/t_D$ .

dans la plaque joue). Nous ne ferons ici que suggérer qu'une étude plus approfondie des conditions aux limites à appliquer, même avec les modèles les plus simples, serait justifiée. Elle pourrait faire intervenir la compétition entre l'adsorption de molécules de solvant à la surface du polymère (suivant, par exemple, une loi de Langmuir) et leur absorption par diffusion vers l'intérieur de celui-ci. Cela permettrait peut-être de mieux comprendre la différence entre un essai dans un air saturé en vapeur d'eau et un essai en immersion, ou encore entre un essai de sorption et un essai de désorption. Il est à ce titre intéressant de remarquer que Crank (1956) proposait sa solution avec flux contrôlé (2.15) pour traiter comme une évidence le cas de l'évaporation d'un solvant initialement présent dans une plaque, c'est-à-dire pour traiter de la désorption dans un air partiellement saturé. Ce type de considération peut être toutefois de peu d'effet si les molécules de solvant sont suffisamment petites pour que leur absorption et leur évaporation soit quasi-instantanée au voisinage immédiat de l'interface, donc pour l'eau probablement.

## 2.5 Effets de bord

Contrairement à ce qui a été supposé dans les solutions précédentes, considérons maintenant le cas où la plaque ne serait pas d'extension infinie. Elle aurait alors une largeur  $l$  et une longueur  $L$  finies et la diffusion se produirait non seulement à partir des grandes faces d'aire  $lL$  mais aussi à partir des faces minces d'aire  $el$  et  $eL$  si elles sont en contact avec l'ambiance humide sans qu'une précaution particulière les isolant ait été prise. Ce sera le cas dans les expériences de sorption et de désorption usuelles. La diffusion se produisant dans trois directions à la fois, on peut s'attendre à un écart par rapport au cas unidirectionnel considéré jusqu'ici, et ce d'autant plus que  $l$  et  $L$  ne seront pas trop grands devant  $e$ , sinon la saturation à travers l'épaisseur se produira nettement avant que

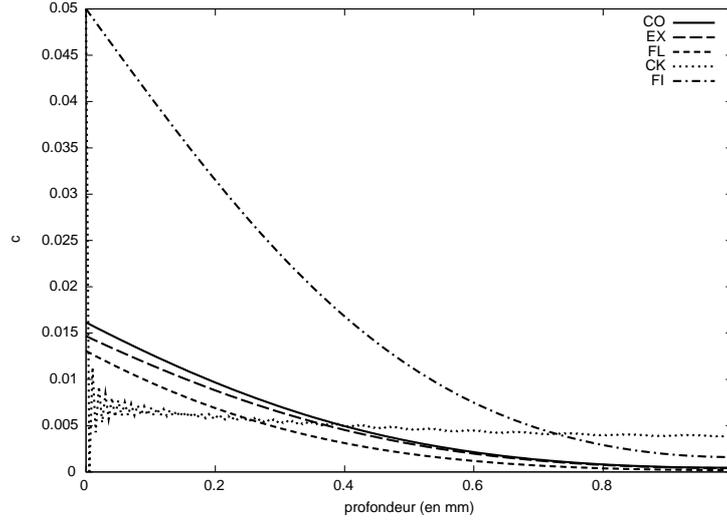


FIG. 2.10 – Profils de concentration en eau à travers la demi-épaisseur de la plaque au bout de 24h donnés par les différents modèles considérés.

la diffusion soit significative dans les autres directions.

Une façon approchée très souvent invoquée pour traiter cette question a été proposée par Shen et Springer au début de l'annexe de leur article de 1976 et nous la rappelons ici. Si on néglige le fait que les trois dimensions de la plaque sont finies, on peut (comme on l'a fait au début de ce texte pour traiter de façon approchée le cas de la plaque infinie) utiliser à partir de chacune des 6 faces la solution obtenue pour un massif semi-infini. Avec une diffusion isotrope pour simplifier (même coefficient  $D$  dans les trois directions) et en comptabilisant le flux total entrant par chacune des faces on obtiendra alors la prise d'eau totale suivante au bout d'un temps  $t$  dans un massif ayant une teneur initiale uniforme  $c_0$  :

$$m(t) = 2(c_1 - c_0) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} (2A_x + 2A_y + 2A_z) \quad (2.38)$$

en adaptant (2.6) au cas  $c_0 \neq 0$ , en négligeant toute interaction entre les différentes solutions, et en désignant par  $A_i$  l'aire d'une face perpendiculaire à l'axe  $i$ . Avec  $A_x = lL$ ,  $A_y = el$  et  $A_z = eL$ , et compte tenu de l'expression du volume de la plaque  $V = elL$ , on obtient donc la concentration moyenne  $\bar{c}(t)^{3D} = m(t)/V$  suivante :

$$\bar{c}^{3D}(t) = 4 \frac{c_1 - c_0}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left(1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{l}\right). \quad (2.39)$$

Si  $l$  et  $L$  tendent vers l'infini, on retrouve bien sûr l'expression (2.9) si de plus  $c_0 = 0$ .

En supposant que (2.39) s'applique au moins jusqu'à 50% de la prise d'eau totale (au bout d'un temps  $t_{1/2}^{3D}$ ) dans une plaque de dimensions finies, on en déduit une méthode de mesure de  $D$  corrigeant (2.10) :

$$D = \frac{0,049}{\left(1 + \frac{e}{L} + \frac{e}{l}\right)^2} \frac{e^2}{t_{1/2}^{3D}}. \quad (2.40)$$

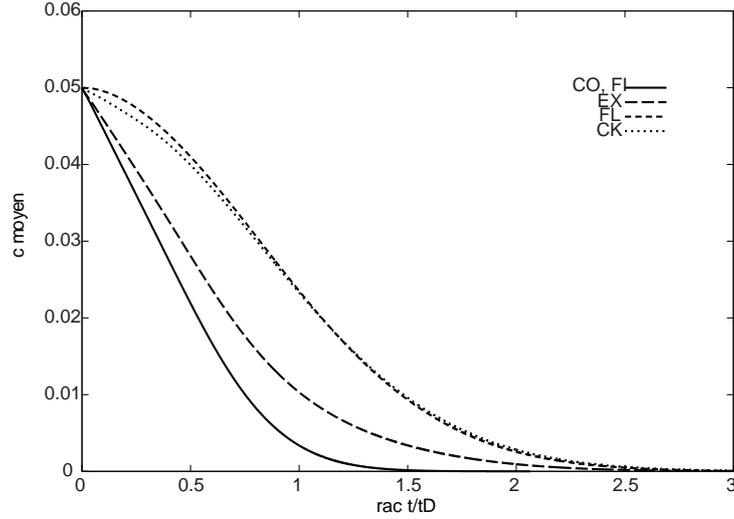


FIG. 2.11 – Teneur moyenne en eau dans une plaque en désorption selon les différents modèles considérés, tracée en fonction de la racine du temps normalisé  $t/t_D$ .

Bien que la seconde loi de Fick soit bien satisfaite à l'intérieur de la plaque finie, puisqu'en ajoutant les 6 profils (avec une notation évidente) on a

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c}{\partial t}(x, y, z, t) &= \frac{\partial [c_{x-} + c_{x+} + c_{y-} + c_{y+} + c_{z-} + c_{z+}]}{\partial t}(x, y, z, t) = \\
 &= \frac{\partial c_{x-}}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial c_{x+}}{\partial t}(x, t) + \frac{\partial c_{y-}}{\partial t}(y, t) + \frac{\partial c_{y+}}{\partial t}(y, t) + \frac{\partial c_{z-}}{\partial t}(z, t) + \frac{\partial c_{z+}}{\partial t}(z, t) = \\
 D \frac{\partial^2 c_{x-}}{\partial x^2}(x, t) + D \frac{\partial^2 c_{x+}}{\partial x^2}(x, t) + D \frac{\partial^2 c_{y-}}{\partial y^2}(y, t) + D \frac{\partial^2 c_{y+}}{\partial y^2}(y, t) + D \frac{\partial^2 c_{z-}}{\partial z^2}(z, t) + D \frac{\partial^2 c_{z+}}{\partial z^2}(z, t) = \\
 &= D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

il faudra toutefois garder à l'esprit les deux éléments suivants d'approximation :

- Le profil émis par chaque face n'est pas nul sur la face opposée (à distance finie), et évolue avec le temps, donc la concentration n'y est pas égale à  $c_1$  contrairement à ce qu'exigent les conditions aux limites (on souhaite traiter en tridimensionnel le problème de la plaque à concentration au bord fixée).
- Le profil émis par chaque face n'est pas nul sur les faces qui lui sont perpendiculaires (le long desquelles il va en décroissant), et donc la concentration n'y est pas égale à  $c_1$  contrairement à ce qu'exigent les conditions aux limites.

Enfin, la correction a été établie pour un cas particulier supposant une loi de Fick classique et des conditions aux limites en concentration (en principe) constante ; il sera donc discutable de l'utiliser pour des prises d'eau générales, même si l'on s'y résout parfois faute de mieux.

Un calcul par éléments finis permet de traiter avec une très bonne précision le problème de la diffusion tridimensionnelle dans une plaque dont les trois dimensions sont finies et où la concentration est uniforme et constante sur toutes les faces, afin d'évaluer la validité de la correction approchée de

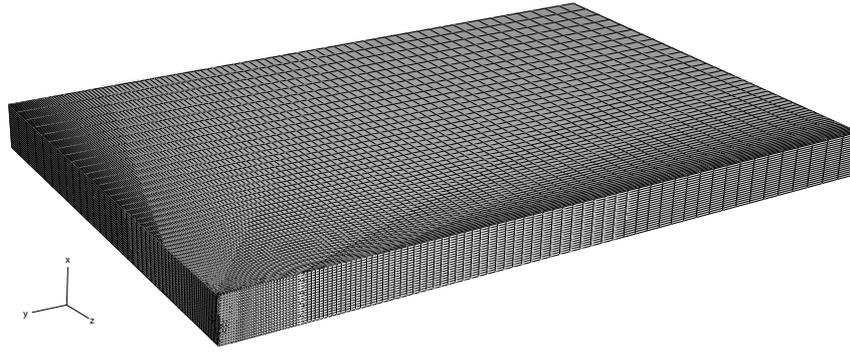


FIG. 2.12 – Maillage utilisé dans la simulation tridimensionnelle par éléments finis. Un huitième de la plaque est maillé, la grande face visible est une coupe à mi-hauteur de la plaque, les deux petites faces visibles étant soumises à l'atmosphère humide. Les arêtes parallèles aux axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  mesurent donc respectivement  $e/2$ ,  $L/2$  et  $l/2$ .

Shen et Springer. La plaque considérée a ici pour dimensions  $l = 20$  mm et  $L = 30$  mm, ce qui est typique des essais expérimentaux que nous avons effectués, avec une épaisseur de  $e = 2$  mm. Des épaisseurs inférieures (1 et 0,5 mm) ont également été utilisées dans certains de nos essais, ainsi que des largeurs  $l$  de 30 mm (dans le cas de plaques carrées), mais les conditions choisies pour la simulation sont volontairement les plus défavorables à l'utilisation de la solution unidimensionnelle sans facteur de correction (largeur et longueur les plus petites possibles devant l'épaisseur, d'où une importance accrue des effets des faces latérales). Les autres valeurs utilisées sont les mêmes que dans certains exemples discutés plus haut :  $D = 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s,  $c_0 = 0$  et  $c_1 = 0,025$ .

La simulation a été faite au moyen de la version 6.5 du code Abaqus (2004) avec le maillage de la figure 2.12 qui ne représente qu'un huitième de la plaque en raison de ses trois plans de symétrie orthogonaux. Les 100.000 éléments parallélépipédiques à interpolation linéaire sous-intégrés ont des tailles non uniformes afin de bien accommoder les très forts gradients de concentration près des surfaces libres au début de la sorption. En ne traitant, avec le même maillage, qu'une diffusion dans le sens de l'épaisseur, on a vérifié que l'on retrouvait bien la solution analytique. Sur la figure 2.13, la courbe donnée par la simulation éléments finis serait indistinguishable de celle déduite de la solution exacte (2.12) et nous avons vérifié qu'il en était de même des profils de concentration à travers l'épaisseur en cours de sorption.

La figure 2.13 présente également la courbe de sorption obtenue lors de la simulation de la diffusion tridirectionnelle et l'on observe que la saturation est atteinte à peu près au même instant que dans le cas unidirectionnel, avec un écart assez faible entre les deux courbes pendant le transitoire. Si l'on compare le cas tridirectionnel à la droite déduite de (2.39), on remarque que cette dernière traduit bien la pente initiale (hormis le saut initial de la simulation lié à la difficulté à accommoder numériquement les gradients initiaux très forts), mais qu'une divergence est sensible à partir de 30% de la prise d'eau totale, avec un écart qui s'est nettement creusé quand on parvient à 50%. La correction de Shen et Springer sur l'évaluation de  $D$  est donc trop forte dans le cas qui nous intéresse, les approximations sous-jacentes à la correction et soulignées plus haut devenant excessives pour un

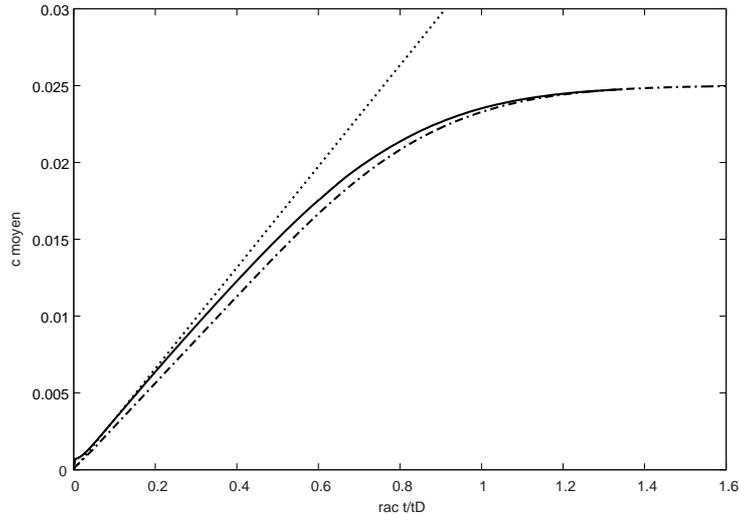


FIG. 2.13 – Comparaison entre une diffusion tridirectionnelle simulée par éléments finis (en trait continu) et une diffusion unidirectionnelle (en trait mixte) pour une plaque de dimensions finies. La droite en pointillés correspond à la pente initiale déduite de la correction de Shen et Springer.

facteur correctif  $e/L + e/l$  de 0,167. La moitié de la prise d'eau totale étant atteinte au bout de 46,4 heures dans le cas tridirectionnel, la méthode de dépouillement standard sans correction (2.10) donnerait donc  $1,17 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  au lieu de  $1 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ , mais la méthode avec correction (2.40) conduirait à  $0,86 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ , soit une erreur de +17% sans correction et une erreur de -14% avec. On note incidemment que ne pas élever au carré le dénominateur de (2.40) conduirait à  $1,005 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ , soit pratiquement la valeur exacte... mais la pente initiale ne serait alors pas la bonne. Comme on a déjà souligné plus haut qu'ignorer les écarts à la situation idéale d'une loi de Fick et d'une concentration fixe au bord conduirait à sous-évaluer  $D$  en diffusion unidirectionnelle, la correction de Shen et Springer irait dans le même sens et accroîtrait donc l'erreur. Il paraît alors préférable de ne pas utiliser de correction pour les cas qui nous intéressent, et c'est ce que nous ferons dans la suite de ce travail.

La figure 2.14 présente la carte de répartition de l'eau dans la plaque au bout de 24h, instant proche de celui où les contraintes de traction au centre de la plaque sont maximales. Le profil à travers l'épaisseur au centre de la plaque est tout à fait conforme à la solution obtenue en unidirectionnel sur la figure 2.1. Les seules déviations par rapport à cette solution se situent bien sûr le long des petites faces de la plaque et elles restent limitées puisque la diffusion s'est propagée comme à travers l'épaisseur, donc sur une faible distance. Les coins de la plaque absorbent évidemment davantage d'eau que le reste, puisque trois surface en contact avec l'environnement y coexistent.

Les calculs présentés jusqu'ici utilisaient dans Abaqus une analyse de type MASS DIFFUSION, ce qui permet d'obtenir directement la masse totale d'eau qui a pénétré dans le maillage (variable globale SOL). Par contre cela ne permet pas d'associer un gonflement à la teneur locale en eau ni de calculer les contraintes induites. Une analyse de type COUPLED TEMPERATURE-DISPLACEMENT le permet en assimilant la température à la concentration locale en eau, mais on perd cette fois-ci

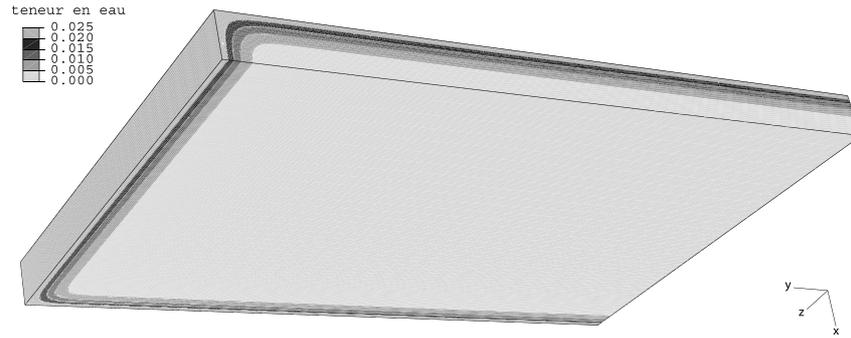


FIG. 2.14 – Carte de la teneur en eau obtenue au bout de 24h de diffusion à partir des trois faces du maillage exposées à l’ambiance humide. Une de ces faces est visible à gauche, les deux autres faces visibles étant des plans de symétrie à l’intérieur de la plaque.

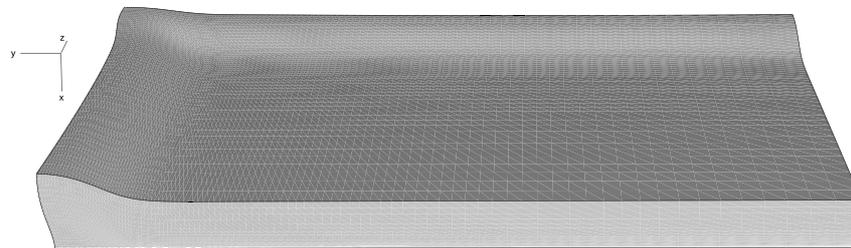


FIG. 2.15 – Gonflement de la plaque au bout de 24h (amplifié 500 fois).

la possibilité d’obtenir la masse totale d’eau qui correspondrait à l’intégrale de la température sur le volume, quantité sans signification physique. De plus, les calculs sont alourdis par la résolution simultanée des équations de la chaleur et de la thermoélasticité. Nous allons plutôt procéder en deux temps, en tirant parti du fait que nous ne prendrons pas en compte de couplage entre diffusion et contraintes (ce qui ne nous a pas semblé possible dans l’état actuel d’Abaqus). Nous appliquerons d’abord une analyse de type HEAT TRANSFER jusqu’à 24h et nous stockerons la carte de température obtenue. Nous effectuerons ensuite une analyse usuelle de type STATIC avec un comportement thermoélastique en appliquant comme chargement le champ de température déjà stocké. On obtient ainsi le gonflement local et les contraintes correspondant à la diffusion de l’eau au bout de 24h.

Le gonflement induit par l’eau est moins contrarié sur les bords (libres) qu’au centre de la plaque, comme le montre la figure 2.15, où l’on a amplifié les déplacements par un facteur 500 pour les rendre plus évidents. Les coins de la plaque subissent un gonflement plus important du fait à la fois de leur teneur en eau supérieure et des trois surfaces libres qui s’y rencontrent. L’état de contraintes qui règne au milieu de la plaque est exactement celui prévu par la solution unidirectionnelle, mais il varie rapidement près des bords comme le montre la figure 2.16. Une des raisons en est la nécessité d’accommoder exactement la condition de surface libre (qui n’est vérifiée qu’en moyenne par (2.30)), l’autre étant que la quantité d’eau absorbée près des bords est, comme on l’a vu ci-dessus, plus importante que celle donnée par (2.11). On notera que des contraintes de traction inférieures à

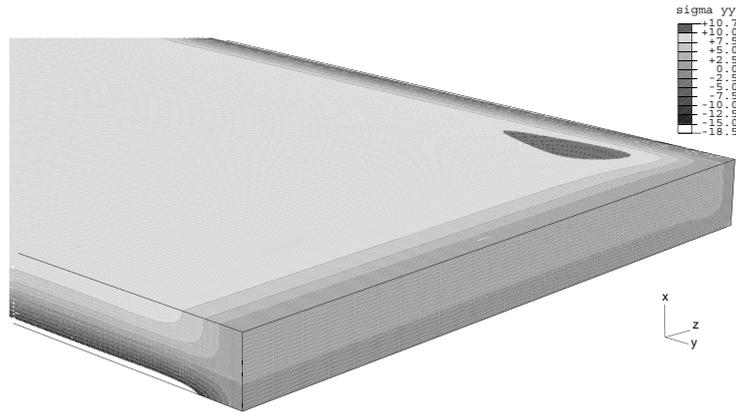


FIG. 2.16 – Contraintes  $\sigma_{yy}$  induites dans la plaque au bout de 24h. La face visible supérieure est le plan à mi-épaisseur de la plaque.

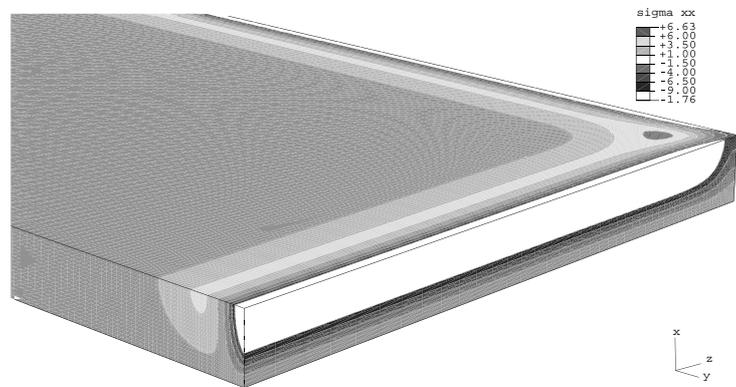


FIG. 2.17 – Contraintes  $\sigma_{xx}$  induites dans la plaque au bout de 24h. La face visible supérieure est le plan à mi-épaisseur de la plaque.

celles prévues par le modèle analytique (8,5 MPa) sont atteintes près des bords mais qu'il apparaît un îlot de fortes contraintes (10,7 MPa) au voisinage des angles de la plaque.

Enfin, la contrainte normale au plan de la plaque est présentée sur la figure 2.17. Elle est partout nulle dans la solution analytique alors qu'elle dépasse 6 MPa en traction dans le plan médian au voisinage du coin de la plaque, ainsi que près des bords mais alors avec une intensité plus faible. Par contre, ce sont des contraintes de compression qui sont induites à la surface même des bords latéraux, ce qui n'est donc pas susceptible de provoquer de fissuration depuis la surface. Ici encore, et comme annoncé plus haut lors de la présentation de la solution analytique, les effets de bord restent localisés à une distance de l'ordre de l'épaisseur de la plaque.

## 2.6 Variation globale de volume et loi locale de gonflement

Le champ de déformation (2.33), valable, rappelons-le, pour un profil de concentration quelconque, présente la propriété remarquable suivante. Le calcul de la moyenne de la déformation donne

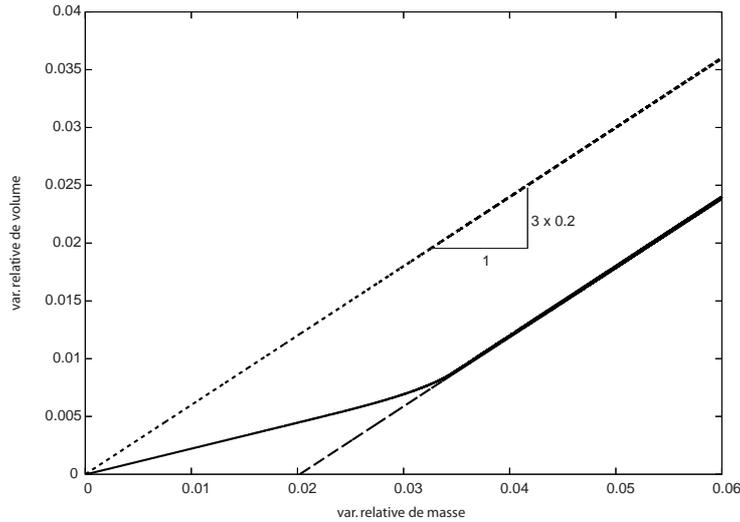


FIG. 2.18 – Influence d'un seuil de gonflement (aucun gonflement jusqu'à une prise d'eau de 2%) sur la prise de volume calculée numériquement dans le cas classique (loi de Fick et conditions aux limites fixes), avec un coefficient de gonflement de 0,2. Comparaison entre la courbe de prise d'eau de la plaque avec seuil (en trait continu), la loi de gonflement du polymère correspondant (en trait interrompu) et la prise d'eau de la plaque sans seuil (en pointillés), identique alors à celle du polymère.

à tout instant  $\langle \varepsilon_{xx} \rangle = \langle \varepsilon_{xx} \rangle = \langle \varepsilon_{xx} \rangle = \eta \bar{c}(t)$ , donc  $\Delta \bar{V}(t)/\bar{V} = 3\eta \bar{c}(t)$ , c'est-à-dire que le gonflement global de la plaque suit la loi de gonflement du polymère, bien que la prise d'eau n'y soit pas uniforme. Cette propriété permet donc de mesurer le coefficient de gonflement de façon globale par pesée de la plaque et mesure de son volume en cours de sorption, sans attendre l'équilibre à saturation et n'avoir alors qu'un point de mesure par taux d'humidité de l'environnement.

Il s'agit là d'une propriété plus générale qui découle du fait que si toutes les surfaces qui délimitent un solide sont libres d'efforts, alors la moyenne  $\langle \sigma(x) \rangle$  des contraintes (en équilibre) sur tout le volume du solide est nulle, ce qui est un cas particulier d'un résultat dû à Hill en 1963. Dans ces conditions, si en chaque point du solide s'applique la relation  $\sigma(x) = \mathbf{C} : [\varepsilon(x) - \eta c(x)\mathbf{i}]$  analogue à celle de la thermoélasticité (voir par exemple (2.33)), où  $\mathbf{C}$  est le tenseur des modules supposé uniforme et  $\mathbf{i}$  le tenseur identité du second ordre, alors  $\langle \sigma(x) \rangle = 0$  entraîne immédiatement la relation entre moyennes  $\langle \varepsilon \rangle = \eta \langle c \rangle \mathbf{i}$ , c'est-à-dire la propriété annoncée. Trois hypothèses interviennent donc pour y aboutir : le coefficient de gonflement est constant, le solide a un comportement élastique et celui-ci est homogène (pour l'extraire de la moyenne). Par conséquent cela suppose aussi que l'eau n'a pas d'influence sur les constantes d'élasticité du polymère (sans quoi l'élasticité ne pourrait y être homogène avant saturation de la plaque). Afin de tirer au mieux profit des mesures de changement de volume et de masse dans nos expériences, examinons dans quelle mesure la propriété mentionnée reste valable si le gonflement du polymère suit une loi non linéaire ou si l'eau influe sur ses propriétés élastiques.

Le premier cas peut être traité numériquement à l'aide du programme aux différences finies réalisé au cours de ce travail et nous avons considéré un gonflement du polymère présentant un seuil,

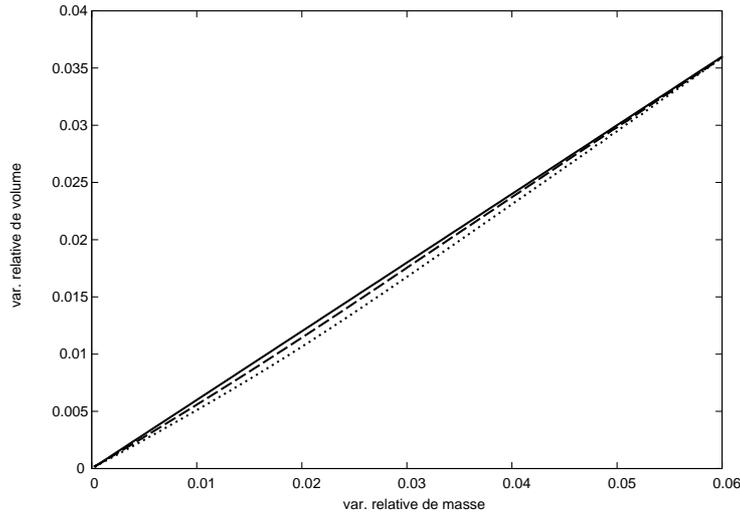


FIG. 2.19 – Loi de gonflement globale d'une plaque calculée en prenant en compte une influence de la teneur en eau sur le module d'Young : module réduit de 50% (trait interrompu) ou module s'annulant (pointillés). Le cas de référence avec module constant est indiqué en trait continu.

comme cela est parfois mentionné dans la littérature : aucun gonflement jusqu'à 2% de teneur en eau, gonflement linéaire avec un coefficient de 0,2 au-delà. Notons qu'utiliser Abaqus en assimilant la teneur en eau à une température, même avec le maillage très simple décrit plus bas, n'aurait pas été commode : s'il est en effet possible d'y considérer des variations du coefficient de dilatation avec la température, traiter le cas d'un gonflement avec seuil correspondrait à une variation hyperbolique du coefficient de dilatation au delà du seuil puisqu'il se déduit du rapport entre dilatation et élévation de température. Comme le montre la figure 2.18 (pour une prise d'eau de 6%,  $E = 3,65$  GPa et  $\nu = 0,36$ ) la loi de gonflement apparent de la plaque a une forme différente de celle du polymère, avec une croissance progressive au début et non un seuil. On peut toutefois déduire la loi du polymère d'une extrapolation arrière de la partie rectiligne obtenue en fin de sorption, mais ceci illustre néanmoins qu'il n'y a pas nécessairement coïncidence entre la variation globale de volume de la plaque et la loi locale de gonflement.

Pour traiter le deuxième cas, on peut considérer à titre indicatif que seul le module d'Young varie avec la teneur en eau, et qu'il le fait de façon linéaire. Les calculs peuvent facilement être effectués à l'aide du code Abaqus en simulant un problème de conduction de la chaleur, la température remplaçant alors la teneur en eau, et en incluant une dépendance de  $E$  vis-à-vis de la température. Les symétries de la plaque autorisent un maillage très simple à l'aide d'une seule rangée de 100 éléments axisymétriques à travers la demi-épaisseur, en imposant que tous les noeuds d'une génératrice aient le même déplacement dans la direction radiale pour simuler l'extension latérale infinie de la plaque, et une analyse de type COUPLED TEMPERATURE-DISPLACEMENT est alors peu coûteuse. Puisque nous sommes dans les conditions de la solution analytique pour la partie diffusion, la prise de masse est déduite directement de (2.12). Nous avons d'abord vérifié que la loi de gonflement globale de la plaque, calculée en laissant le module d'Young fixe, suivait très fidèlement la solution exacte. Nous

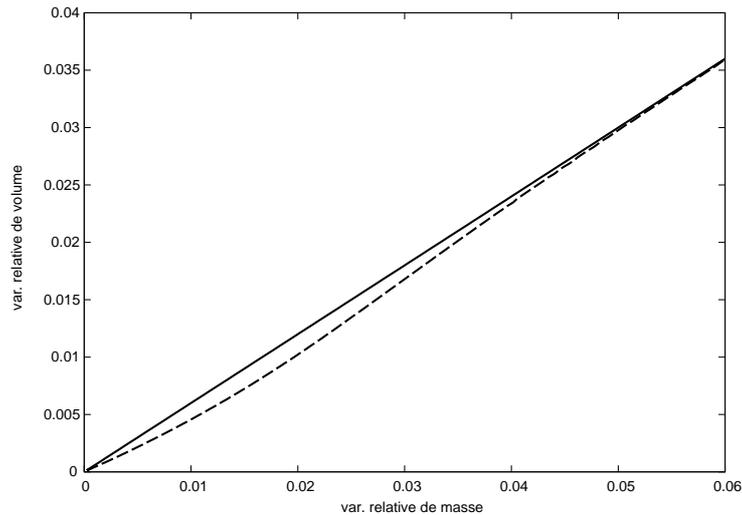


FIG. 2.20 – Loi de gonflement globale d'une plaque calculée en prenant en compte une influence de la teneur en eau sur le coefficient de Poisson, l'annulant à saturation (trait interrompu). Le cas de référence avec coefficient de Poisson constant est indiqué en trait continu.

avons ensuite considéré le cas où le module d'Young chute linéairement jusqu'à 50% si la teneur en eau atteint la valeur à saturation, et le cas extrême où il devient alors pratiquement nul (en fait un centième du module initial, un module d'Young nul faisant diverger les calculs). Comme le montre la figure 2.19, cela induit une déviation de la loi de gonflement de la plaque par rapport à celle du polymère, mais elle reste très faible et ne pourra sans doute pas être discernable sur des courbes expérimentales.

Lorsque l'effet de la concentration porte seulement sur le module d'Young il a une influence identique, en proportion, sur les modules de cisaillement et de compression. Afin d'évaluer l'effet de variations différentes entre ces deux modules, un calcul a été effectué dans lequel le module d'Young était constant mais où le coefficient de Poisson chutait linéairement jusqu'à une valeur nulle à saturation. Il a conduit à des effets du même ordre que ci-dessus, bien qu'un peu plus visibles en début de sorption, comme le montre la figure 2.20.

## 2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, on a d'abord rappelé les solutions analytiques s'appliquant au problème de la diffusion dans une plaque mince soumise à un environnement humide. Le rôle des conditions aux limites a en particulier été approfondi et les comparaisons que nous avons effectuées nous permettent de tirer les enseignements suivants :

- Pour le problème simple de la diffusion dans une plaque, des modèles basés sur des hypothèses physiques différentes peuvent conduire à des courbes de sorption sigmoïdales comparables en choisissant bien leurs coefficients.
- Le modèle à flux piloté par un coefficient d'échange se caractérise toutefois par une pente

initiale nulle en fonction de la racine carrée du temps. Ce modèle se différencie davantage des autres pour ce qui est de l'histoire de la concentration et du flux au bord de la plaque dans les premiers instants de la sorption. Il s'en écarte nettement lors d'une désorption.

- Le modèle de Carter et Kibler conduit à une histoire de concentration au bord (constante) et de gradient de concentration au bord très différente de celle prévue par le modèle couplé et par le modèle à pilotage exponentiel des conditions aux limites. Il s'en distingue également lors d'une désorption, où il est très proche du modèle en flux piloté, avec un séchage nettement plus lent.
- Le modèle à pilotage exponentiel de la concentration au bord est celui qui imite le mieux les prévisions du modèle couplé, bien qu'il conduise à une pente initiale nulle pour la variation de la concentration au bord en fonction de la racine carrée du temps. Malheureusement, ses deux coefficients doivent être ajustés pour chaque situation, sans quoi des écarts se manifestent par exemple en désorption, ce qui n'en fait pas un modèle prédictif.

Il s'avère donc que de simples courbes de sorption ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté la physique mise en jeu dans un problème de diffusion. Il est nécessaire d'effectuer au moins des essais avec des plaques de différentes épaisseurs, aussi faibles que possible, et de compléter les mesures par des essais de désorption.

Des simulations par éléments finis ont permis d'évaluer les effets dus aux dimensions transversales finies de la plaque. Il s'avère que la correction approchée pour la teneur en eau proposée par Shen et Springer est trop forte et que l'on pourra s'en passer, surtout lorsque l'on ne sera pas assuré que ses conditions d'application (loi de Fick classique et concentration fixe aux bords) sont valides. Les effets de bord en termes de gonflement et de contraintes ont également été évalués. Ils ne sont pas susceptibles d'induire de décohésion à la surface et restent localisés près des bords.

**Deuxième partie**

**Travail expérimental**



## Chapitre 3

# Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à ce qui a été une partie importante de cette thèse, à savoir l'élaboration des matériaux d'étude, leur caractérisation pour vérifier leur cuisson et pour évaluer les changements de leurs propriétés au cours du vieillissement. Un temps a également été consacré à des essais d'évaluation des contraintes dans les renforts des composites par diffraction des rayons X.

### 3.1 Préparation des matériaux

Le but de cette partie est de choisir et mettre au point les matériaux nécessaires à l'étude. Nous avons besoin d'une résine thermodurcissable qui soit parfaitement réticulée pour qu'il n'y ait pas de réaction d'hydrolyse ou d'autres réactions chimiques qui modifient la structure du réseau (vieillessement chimique). On veut également que celui-ci soit thermodynamiquement à l'équilibre pour qu'il ne change pas de volume du fait du vieillissement physique et reste au dessus de la température de transition vitreuse. Le réseau doit gonfler raisonnablement (de l'ordre de quelques pourcents en masse) pour que le phénomène soit mesurable mais pas trop important pour s'affranchir du problème de délaminage aux interfaces matrice-renforts, l'interface est en effet soumise à des efforts de traction lorsque le réseau absorbe de l'eau et gonfle. La première étape est donc de choisir les résines répondant à notre cahier des charges et mettre au point leurs protocoles de cuisson. La seconde, non moins ardue, est de mettre au point le protocole de préparation des composites. Il faut en effet jouer sur les propriétés rhéologiques du mélange en cours de cuisson pour obtenir au final des répartitions de renforts soit homogène soit en couche fine selon les échantillons.

On veut élaborer un matériau "idéal" qui permette de mettre en évidence les phénomènes d'interaction contraintes diffusion dans des essais de sorption, et uniquement ceux-ci. Pour une meilleure identification, il faut donc que la diffusion de solvant n'entraîne pas d'autres phénomènes que celui étudié. Du point de vue diffusif, la diffusion doit être uniquement celle du solvant et doit avoir lieu dans un milieu qui ne vieillisse pas chimiquement ni physiquement. Et du point de vue mécanique, il faut que les contraintes renfort-matrice soient transmis et donc que l'interface renfort-matrice ne présente pas de décohésion induite par les contraintes de traction dues au gonflement de la matrice. Car il se crée alors de véritables canaux de diffusion et le coefficient de diffusion apparent mesuré n'a

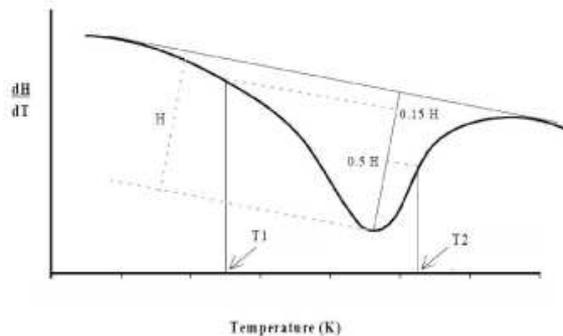


FIG. 3.1 – Exotherme de réaction et détermination des conditions de cuisson.

plus grand chose à voir avec celui de la résine.

### 3.1.1 Réticulation des thermodurs

#### Méthode de cuisson empirique

Une méthode empirique a été mise au point au laboratoire par Tcharkhtchi *et al.* (2000) pour déterminer les températures de cuisson des thermodurs.

**Définition des paliers** Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1 la synthèse des réseaux époxy-amine est constituée de deux réactions : d'abord une réaction d'addition entre les amines primaires et les époxydes pour donner des amines secondaires et des alcools. Les amines secondaires vont ensuite s'additionner sur d'autres époxydes non réagis. En fonction de l'exotherme de cuisson réalisé en DSC (enthalpie à apporter au système réactif en fonction de la température pour que la réaction chimique ait lieu entre eux), on détermine deux températures correspondant aux deux paliers de cuisson pour les réactions des amines primaires puis secondaires. Si les pics des deux réactions apparaissent au même endroit, il est alors nécessaire de choisir des températures très dissociées pour que la première réaction se fasse complètement à température relativement basse et ne soit perturbée par la compétition avec la seconde (plus rapide). C'est pourquoi la température du premier palier est celle correspondant à 0.15% de la hauteur du pic de l'exotherme (avant le maximum) et la température du second palier est celle correspondant à 0.50% de la hauteur du pic (après le maximum).

**Post-cuisson** Une post-cuisson à température supérieure est souvent encore nécessaire pour terminer les réactions, leur probabilité d'occurrence diminuant à mesure que la viscosité augmente (réticulation oblige). En présence de dioxygène, le matériau en surface s'oxyde (coupures de chaînes) et se dégrade. Il suffit alors de poncer cette couche pour retrouver le matériau non-oxydé. Si la température est vraiment trop importante (supérieure à 230°C), des réactions secondaires peuvent se produire pour soit sur-réticuler (réticuler en plus les fonctions CH<sub>2</sub>) soit couper des chaînes même à coeur.

### 3.1.2 Préparation des matériaux d'étude

La toute première étape du travail expérimental a été naturellement de mettre au point la préparation de la résine pure, avant de résoudre le problème de la fabrication des composites.

#### Préparation de la résine

**Matériaux de base utilisés** On a choisi un système thermodurcissable déjà relativement connu au laboratoire, c'est-à-dire epoxy-amine dont la réaction a été explicitée au paragraphe 1.1. Nous avons testé plusieurs types de durcisseurs, mais c'est finalement le système suivant qui a été retenu pour sa capacité à gonfler lors des essais de sorption :

- DGEBA : diglycidyl de bisphénol A (figure 3.2), diepoxy, DER 332 , de Dow Chemical
- DDS : 4,4'-diamino diphenylsulfone (figure 3.3), durcisseur diamine, de Fluka

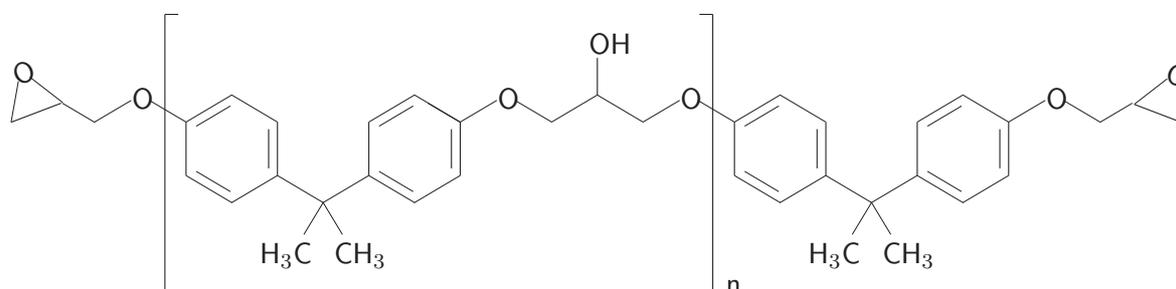


FIG. 3.2 – Formule de la DGEBA,  $n=0.056$  dans notre cas.

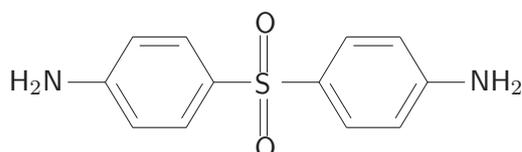


FIG. 3.3 – Formule de la DDS.

Le premier système étudié a été un autre système époxy réticulé par des amines : la même DGEBA mais avec de la DETDA 80 (dit Ethacure) comme durcisseur (3,5-diéthyltoluène-2,4/2,6-diamine ; Lonzacure, rapport  $\approx 80/20$  des deux isomères, pureté  $\geq 97.5$  % de Lonza). Nous l'avons finalement écarté car il n'est capable d'absorber des concentrations en eau que trop faibles ( $c_\infty=0,017$  pour une atmosphère à 76% RH).

**Cycle de cuisson** Pour avoir des résultats reproductibles, le cycle de cuisson est évidemment très important, mais il s'avère que la qualité du mélange des constituants de départ n'est pas à négliger non plus. Ainsi, la DGEBA fondue dans un bain d'huile à 140°C est-elle mélangée pendant 30 minutes

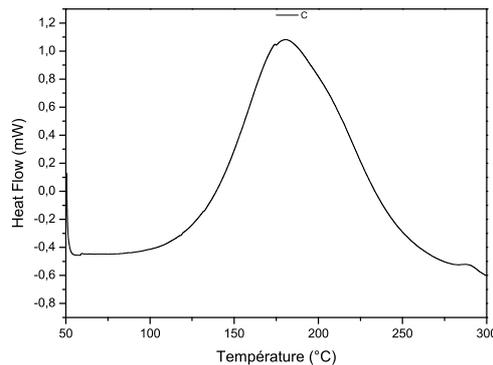


FIG. 3.4 – Exotherme de cuisson DGEBA-DDS

avec le durcisseur sous agitation mécanique. Ce temps correspond à l'optimum trouvé pour avoir un mélange intime des monomères permettant la réaction de toutes les fonctions chimiques introduites et la formation d'un réseau idéal, sans toute fois les dégrader en les chauffant trop longtemps. De même les mélanges ne sont pas dégazés pour éviter l'évaporation d'amines.

Nous avons suivi le cycle de cuisson avec les températures préconisées par la méthode de Tchartchki pour le système DGEBA-DETDA 80 soient 145 et 185°C. Dans le cas du système DGEBA-DDS, l'exotherme de cuisson est large et la méthode précédente donne des températures trop écartées (premier palier trop bas et second palier trop haut). On préférera un premier palier à 170°C pour avoir une réticulation propre (pas de compétition avec la réaction des amines secondaires) tout en conservant une certaine marge en cas d'exothermie. De même un second palier à 200°C pour limiter l'oxydation et les réticulations parasites. La figure 3.5 montre par exemple une plaque à la sortie du premier palier de cuisson, la fin s'effectue dans un four adapté.

**Mise en œuvre** De multiples essais ont été menés pour trouver quel serait le type idéal de mise en oeuvre, pour la cuisson d'un thermodurcissable époxy-amine (essais menés principalement sur le système DGEBA-Ethacure). Les premiers essais ont été faits avec des moules métalliques mais se sont avérés non concluants du fait d'un gros problème de démoulage des matériaux après cuisson. Nous nous sommes alors tournés vers d'autres types de moules. Mais finalement, plutôt que des moules en Teflon (trop déformables lors du démoulage) ou en silicone (contenant des additifs migrant vers la résine lors de la cuisson), nous avons trouvé un démoulant adapté à la cuisson de nos résines époxydes (le Watershield de Zyvac, Inc) et nous avons pu utiliser des moules métalliques.

Ils nous permettent de réaliser des plaques de 7 cm de côté, dans lesquelles sont découpés les échantillons. Soit 3\*3cm<sup>2</sup> pour les essais en atmosphère humide et 3\*2cm<sup>2</sup> pour les essais en immersion dans les solvants (pour que les échantillons puissent passer par le goulot du flacon). Ils sont simplement polis pour atteindre une épaisseur de 2 mm, sauf pour les essais visant à étudier l'influence de l'épaisseur, auquel cas une rectification à la fraise est d'abord nécessaire pour atteindre



FIG. 3.5 – Plaque de résine DGEBA-DDS après le premier palier de cuisson.

une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$  environ (remesurée au Palmer ensuite). Le fraisage s'effectue par le haut et par le bas de la plaque, de sorte que l'on obtient les 500  $\mu\text{m}$  médians de la plaque-mère et non les surfaces qui peuvent avoir des propriétés légèrement différentes.

**Séchage et conditionnement** La cuisson s'effectuant sous air et à haute température, une petite quantité d'eau a pu diffuser dans le réseau au cours de la cuisson du matériau. Ainsi, avant d'être utilisés pour des essais, toutes les éprouvettes sont séchées au moins 10 jours sous vide à 60°C dans dessiccateur à vide chauffant Prolabo. Il a été quelques rares fois nécessaires d'aller un peu plus vite, dans ce cas on a séché une semaine à 100°C.

### Préparation des composites

#### Matériaux de base utilisés

- des particules equiaxes d'aluminium à 99% de pureté, de diamètre maximum 15  $\mu\text{m}$ , de Goodfellow Cambridge Ltd
- des billes de verre non-ensimées, de diamètre 30  $\mu\text{m}$  (distribution de taille très fine)
- même résine DGEBA-DDS que décrite précédemment

Nous avons utilisé des particules d'aluminium indispensables pour servir de traceur dans les mesures aux rayons X. Mais pour les essais de sorption proprement dit, nous avons préféré des renforts

parfaitement sphériques comme les billes de verre. Cependant, nous nous sommes aperçus a posteriori que les résines qui ont servi pour les composites chargés en billes de verre avaient des propriétés de sorption différentes des résines préalablement préparées. Cela n'est pas dû au changement de nature de renforts, mais au changement de lot de prépolymère DGEBA qui a eu lieu à la même période de la thèse. La DGEBA était vendue pour être la même mais provenait de différents lots de fabrication. On nomera par la suite la première résine "résine H" (celle qui suit la loi de Henry, pour toutes les études de caractérisation et les composites particules d'aluminium), et l'autre la "résine NH" (pour tous les composites billes de verre).

Nous avons aussi été amenés à utiliser une résine araldite (époxy-amine bicomposant également) mélangée aux particules d'aluminium pré-citées à raison d'une fraction volumique de 5%.

**Matériaux "sandwich"** Pour mesurer les contraintes dans la résine à une certaine cote dans l'épaisseur de la plaque, on a eu besoin de réaliser des matériaux tricouches résine-particules métalliques-résine, la couche de particule devant être plane, d'épaisseur limitée et à une cote connue. On s'est alors servi de la décantation naturelle des particules dans la résine fluide non-encore réticulée pour y arriver. A cet effet, on réalise d'abord une première couche de résine pure qui durcit juste pendant le premier palier de cuisson. On y dépose ensuite un mélange de résine + particules et on réalise un cycle de cuisson complet sur l'assemblage. En faisant varier la concentration en particule du mélange de départ, on peut ainsi contrôler l'épaisseur de la couche de particules métalliques. En fait pour la première étape, on peut se limiter à juste attendre le point de gel sur une plaque chauffante et non le temps complet du premier palier, c'est même plus judicieux pour assurer une bonne cohésion entre les deux couches.

**Composite isotrope** Pour obtenir un composite à la répartition en renfort homogène (figure 3.8), on veut dans ce cas bien sûr éviter toute sédimentation. Le mélange même "cru" ne doit donc pas décanter à 170°C. On suit le même protocole que pour la préparation de la résine pure, sauf que l'on y ajoute une étape. A la fin du mélange des monomères au bain marie, on ajoute les billes de verre (petit à petit pour ne pas faire d'agrégats) et on continue, on augmente la température de consigne du bain marie de 140 à 170°C. Lorsque le mélange va atteindre le point de gel (soit entre 20 et 25 minutes en fonction de la fraction volumique de renforts), on le sort et le coule rapidement pour poursuivre la procédure normale. On récapitule dans le tableau 3.1 suivant les différents composites utilisés pour les essais de sorption.

**Interface renfort-matrice** Nos observations au microscope électronique à balayage (MEB, permettant de voir des détails jusqu'à quelques microns) n'ont pas mis de décohésion en évidence. Pour être analysés, les échantillons devaient être secs et comme le montre la figure 3.8 nous n'avons vu que quelques déchaussements imputables au polissage préalable, pas de décohésion interfaciale suivant l'élaboration des composites, ni même après vieillissement à 76% d'humidité, ni en immersion dans l'acétone.

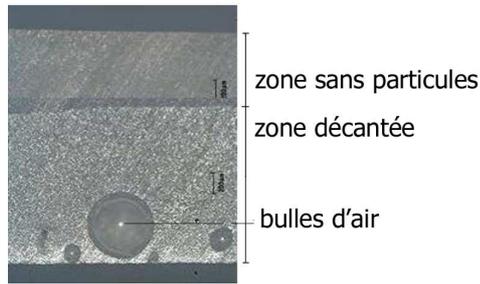


FIG. 3.6 – Coupe dans l'épaisseur d'une éprouvette brute : lit d'une répartition quasi homogène des particules d'aluminium dans une matrice epoxy (20 %vol) dans la phase inférieure qui a décanté (et quelques bulles d'air) ; la phase supérieure est de la résine sans particule.

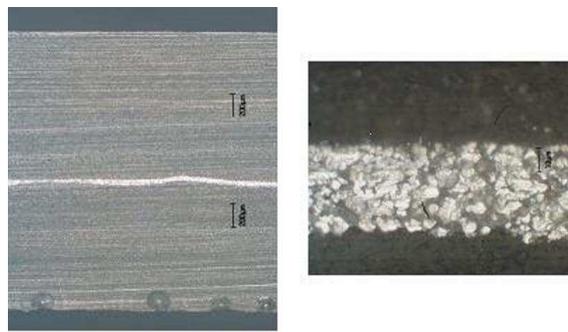


FIG. 3.7 – Particules d'aluminium dans une matrice epoxy : une couche de 13  $\mu\text{m}$  à mi-hauteur de l'échantillon, zoom sur cette couche dans le cliché de droite.

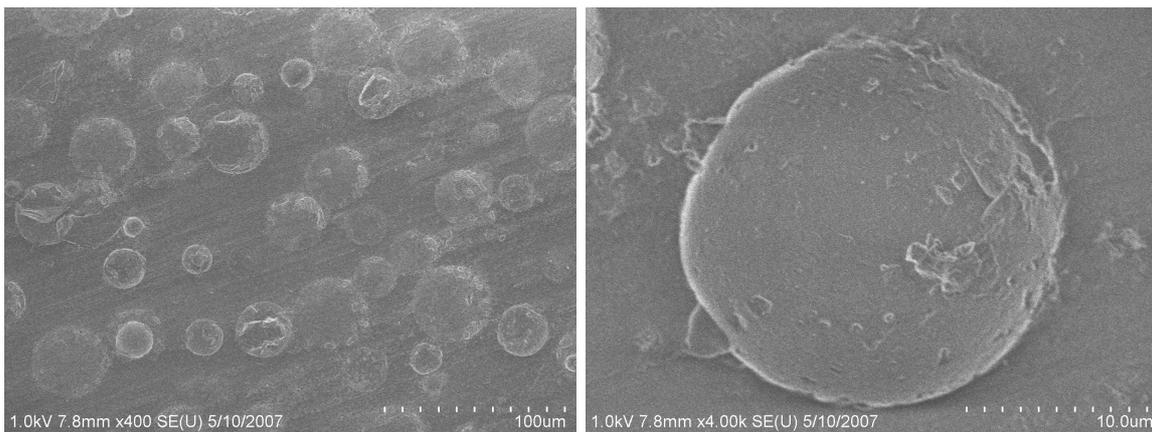


FIG. 3.8 – Billes de verre dans une matrice epoxy : répartition homogène (30 %vol) et sans décohésion même après un essai de sortpion.

	résine	renforts	$f$	$\tilde{f}$
eau	H	Al	9	16
			20	33
			33	50
solvants	NH	BdV	9	16
			19	32
			29	45

TAB. 3.1 – Récapitulatif de la composition de composites utilisés fonction de la résine (H/NH) et des renforts (particules Al/Billes de Verre).  $f$  et  $\tilde{f}$  les fractions respectivement volumique et massique de renforts.

## 3.2 Caractérisation des matériaux

Ce passage est dédié à la caractérisation des matériaux avant et après les essais de sorption. Les techniques en cours de diffusion seront quant à elles présentées dans le chapitre suivant.

### 3.2.1 Méthodes d'analyse des matériaux cuits

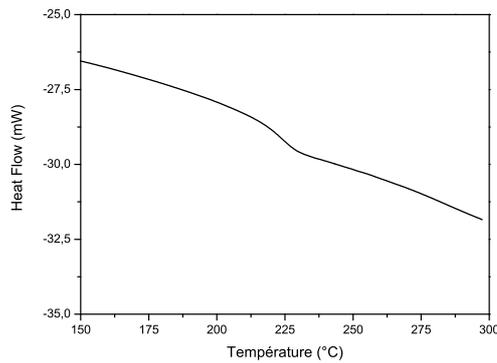
Pour tester l'avancement et/ou la qualité de la réticulation de nos résines, on va chercher à déterminer leurs spectres calorimétriques et thermomécaniques. C'est en fonction de la position et de la forme de la transition principale (transition vitreuse), de la position des transitions secondaires (normalement non visibles dans les plages de température étudiées) que l'on pourra dire si oui ou non les résines sont bien cuites. Plus la  $T_g$  est haute, mieux le matériau est réticulé.

#### DSC (calorimétrie différentielle à balayage)

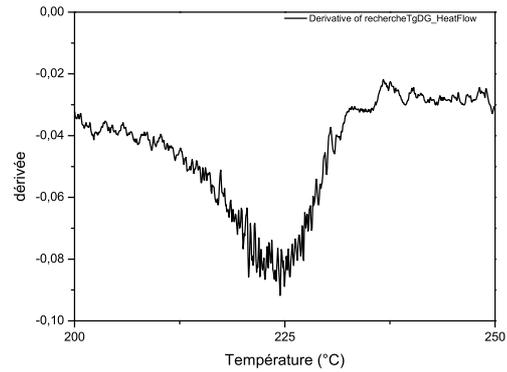
L'analyse thermique différentielle est une technique couramment utilisée pour déterminer les transitions thermiques des polymères. Nous avons pour cela utilisé la DSC Q10 TA Instruments. Cela consiste à imposer un chemin de température (en l'occurrence ici une montée en température à vitesse constante) et l'on mesure la différence de quantité de chaleur à fournir entre un creuset de référence vide et un creuset avec échantillon. On détermine alors les transitions aux changements de capacité calorifique et éventuellement de chaleur latente. Dans notre cas amorphe, seules des transitions du second ordre sont à envisager (pas de fusion/cristallisation du premier ordre). Cependant, étant donné la plage de température balayée (typiquement de 30 à 250°C), on ne pourra détecter que la transition vitreuse.

Utilisée à vitesse de chauffe rapide (20°C/min), elle permet de bien détecter les transitions et changements de phase des matériaux. Dans les matériaux cuits, nous l'utilisons principalement pour déterminer la température de transition vitreuse et détecter d'éventuels défauts de réticulation.

On trouve ainsi pour notre système, une température de transition vitreuse de 225 °C (figure 3.9).



(a) Courbe brute



(b) Dérivée pour déterminer le point d'inflexion

FIG. 3.9 – Détermination de la  $T_g$  en DSC : 225°C.

### DMTA (analyse dynamique thermo-mécanique)

La viscoélasticimétrie est une technique également très répandue pour l'analyse des polymères. Le matériau est soumis à un chargement cyclique et l'on mesure le déphasage  $\delta$  entre la contrainte appliquée et la déformation induite, alors que ce dernier est le reflet de l'énergie dissipée par le frottement des chaînes macromoléculaires. Chaque transition correspond à un changement de la taille caractéristique des éléments en mouvement (chaîne, segments de chaînes, quelques liaisons interatomiques) et se traduit par un saut d'énergie. Connaissant les dimensions de l'éprouvette, on en déduit les composantes élastiques et visqueuses du matériau étudié en fonction de la température et/ou de la fréquence. On introduit le module de cisaillement complexe  $G^*$  qui se décompose en module de conservation  $G'$  et module de perte  $G''$  pour donner  $G^* = G' + iG''$ . Si  $\sigma_0$  et  $\epsilon_0$  sont les amplitudes de contrainte et déformation, on a

$$G' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (3.1)$$

Et l'on cherche à déterminer la transition vitreuse donnée par le pic de

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.2)$$

Nous avons utilisé la RDA III Rheometric Scientific du laboratoire et nous l'utilisons en sollicitation de torsion sur des éprouvettes de géométrie rectangulaire. Les éprouvettes sont soumises à un chargement dynamique de fréquence constante (1 Hz) restant en faibles déformations (0,01%) mais en appliquant une rampe de température (de l'ambiante à 250°C à une vitesse de 5°C/min dans notre cas). Pour que les éprouvettes ne glissent pas dans les mors, nous avons dû intercaler du papier de verre entre les mors et l'éprouvette et appliquer une tension supplémentaire de 1 N.

On mesure le module de cisaillement  $G'$  et le module de perte  $G''$ . On en déduit le facteur de perte  $\tan \delta$  défini par l'équation 3.2. La température de transition vitreuse est alors donnée par le pic du facteur de perte. On trouve ainsi pour notre système une température de transition vitreuse de

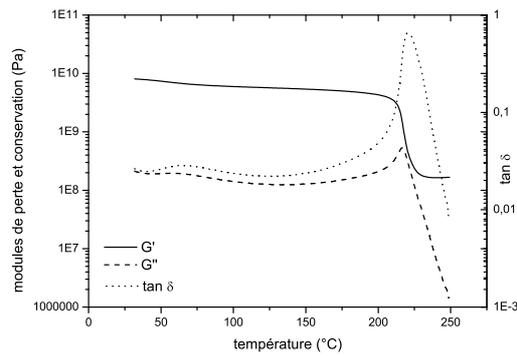


FIG. 3.10 – Détermination de la  $T_g$  en DMTA : DGEBA/DDS.

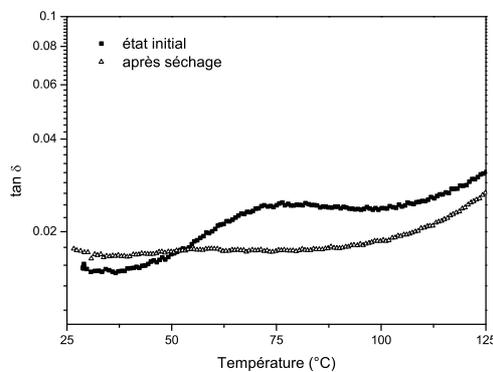


FIG. 3.11 – Disparition de la transition due à l'eau en DMTA après séchage (système DGEBA/Ethacure).

217 °C (figure 3.10).

Ici aussi, du fait de la plage de température, on ne devrait pas trouver de transition secondaire (elle se situe vers  $-50^{\circ}\text{C}$ ). La légère bosse vers  $60^{\circ}\text{C}$  peut être attribuée à une fraction d'eau résiduelle dans le réseau (même après séchage). En effet les matériaux sont cuits sous air chaud, ils peuvent donc absorber un peu d'eau au moment de la cuisson. Cela confirme la nécessité de sécher les échantillons préalablement à tout essai de sorption comme le montre la figure 3.11.

**Remarque :** Les températures de transition vitreuses déterminées en DSC et DMTA sont en général différentes d'une dizaine de degrés. Les conditions choisies sont telles que cet écart est minimum mais on ne peut pas l'effacer complètement. L'équivalence temps-température dans les polymères ne suffit pas à masquer la différence entre un essai sans sollicitation mécanique (DSC) et avec une sollicitation dynamique même faible (DMTA).

## Mesure de densité

**Pour le taux de réticulation** Une autre manière de vérifier l'avancement de la réaction de réticulation est de mesurer la densité du réseau formé : plus il est dense, mieux il est réticulé. La technique utilisée est présentée dans le chapitre suivant au paragraphe 4.1.1. D'autre part, connaissant l'unité répétitive (UR) d'un réseau idéal, on peut calculer sa densité théorique. Une relation empirique donnée par Pascault (2002) relie la densité à température ambiante  $\rho$  et la masse atomique moyenne  $\overline{M}_a$  :

$$\rho = 350 + 120 \overline{M}_a \quad (3.3)$$

$$\overline{M}_a = \frac{\text{masse molaire de l'UR}}{\text{nombre d'atomes de l'UR}} \quad (3.4)$$

On a alors calculé les densités des systèmes idéaux en fonction de leur composition, pour la DGEBA-Ethacure et la DGBA-DDS. On trouve alors respectivement 1172 et 1251 kg/m<sup>3</sup>. Les mesures expérimentales sur nos matériaux atteignant ces résultats théoriques avec une erreur maximale de 1 %, on vérifie donc par cette autre méthode que nos réseaux sont bien réticulés. Selon la formule utilisée (voir Pascault (2002)) cette "erreur" peut même être inférieure.

On peut donc dire que cette technique permet aussi de vérifier que le matériau ne comporte pas de porosité.

**Application au suivi du vieillissement physique** On peut utiliser la densimétrie pour suivre la relaxation structurale de la résine lorsqu'elle sort du four à la fin de sa cuisson. Elle subit en effet à ce moment une trempe thermique de 200 vers 60°C (température de séchage et stockage). Le réseau polymérique va alors relaxer pour atteindre son état thermodynamique stable à cette nouvelle température. Ceci induit un changement de densité qu'il convient d'évaluer. Nous n'avons pas vu d'évolution significative de la densité de la résine lorsqu'elle est placée sous vide à la même température que les essais de sorption soit 60°C, sur une période de quelques semaines (la distance à la température de transition vitreuse est en effet très grande). On peut donc dire qu'il n'y a pas de vieillissement physique induisant un changement de volume, tout changement de volume lors des essais de sorption pourra donc être attribué à l'effet de l'absorption de solvant.

## Méthodes d'estimation de la fraction volumique de renforts

Nous avons essayé plusieurs méthodes d'estimation de la fraction volumique de renforts dans les matériaux fabriqués. Par exemple sur un compostite (homogène) à renfort de particules en aluminium, les trois méthodes suivantes se recourent avec une incertitude de 10%.

**A partir des quantités introduites dans le mélange** Connaissant la quantité de résine et la quantité de particules mélangées et le rapport des hauteurs de la couche inférieure fortement chargée et de celle supérieure considérée vierge, on peut en déduire la fraction volumique de particules dans la couche chargée.

**Par une loi des mélanges sur les densités** Connaissant la densité de résine pure (avec l'hypothèse que la résine élaborée seule a la même densité que celle élaborée avec les particules) et celle des charges, en mesurant la densité de la résine chargée on en déduit la fraction volumique de charge par une simple loi des mélanges. L'erreur relative sur la fraction volumique ainsi obtenue par rapport celle obtenue à partir des quantités introduites dans le mélange est de 5%. (Le résultat est cependant certainement plus faible dans la réalité car une petite fraction de particules peut être perdue au cours de leur incorporation dans la résine, certaines passant à côté du récipient).

**Analyse d'image** Cette technique d'analyse d'image donne une vision bidimensionnelle de l'échantillon. Il faut donc faire appel à la stéréologie et utiliser une formule de passage entre la fraction surfacique observée et la fraction volumique réelle dans le matériau. Dès le XVII<sup>e</sup> siècle, le mathématicien Bonaventura Cavalieri puis le géologue Achille Delesse (1847) ont énoncé que la fraction volumique est égale à la surface de coupe. Ce principe a été étendu aux fractions linéiques et ponctuelles respectivement par Rosiwal (1889) et Glagoleff (1943) :

$$f = \frac{\text{volume total de particules}}{\text{volume total de matériau}} \quad (3.5)$$

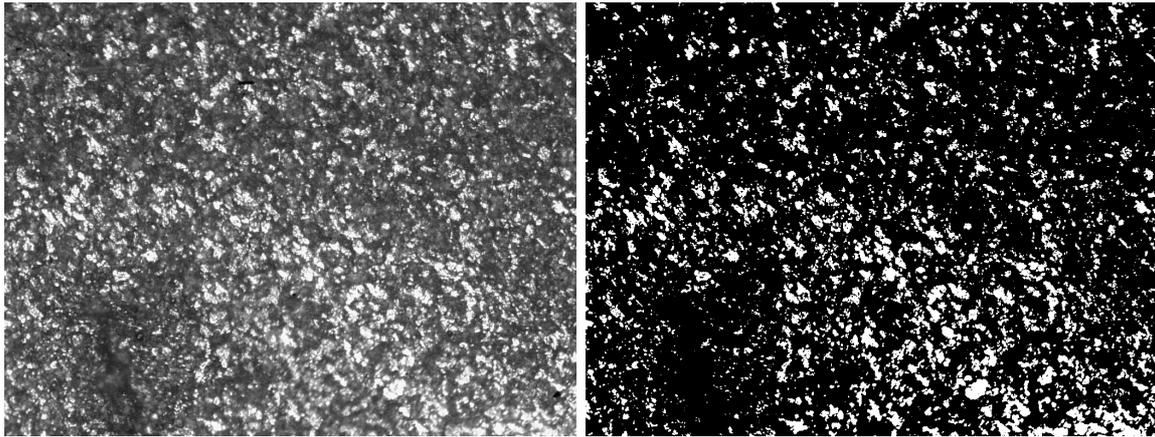
$$= \frac{\text{surface totale observée de particules}}{\text{surface totale de la coupe}} \quad (3.6)$$

$$= \frac{\text{longueur totale des lignes coupant les particules}}{\text{longueur totale des lignes}} \quad (3.7)$$

$$= \frac{\text{nombre total de points coupant les particules}}{\text{nombre total de points du quadrillage}} \quad (3.8)$$

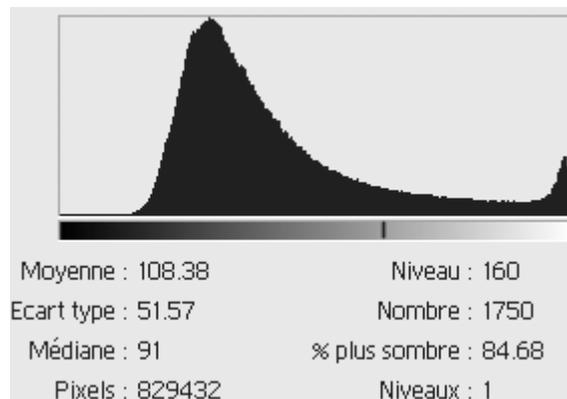
J'ai utilisé cette méthode uniquement avec les composites à particules d'aluminium comme renforts, les billes de verre ne présentant pas un contraste suffisant. On prend une photographie au microscope optique d'une surface polie (sur la tranche), les particules d'aluminium apparaissent alors en clair et la résine en foncé sur les clichés (figure 3.12). On convertit les couleurs en niveau de gris et effectue un seuillage à 160 (valeur trouvée pour avoir le meilleur accord entre l'image initiale et l'image seuillée). La fraction de pixels d'intensité supérieure au seuil donnée par l'histogramme correspond donc d'après 3.8 à la fraction volumique de renforts. L'erreur relative sur la fraction volumique ainsi obtenue par rapport à celle déduite à partir des quantités introduites dans le mélange est de 10%.

En analysant des clichés plus petits à différentes hauteurs dans l'épaisseur d'échantillons, on a ainsi pu mettre en évidence les gradients de fraction de particules quand la mise en oeuvre des éprouvettes n'était pas au point. Cependant cette technique d'estimation de la fraction volumique de renforts étant beaucoup moins précise que les méthodes globales et de plus difficilement applicable avec les billes de verre, nous avons préféré choisir la méthode par loi des mélanges à partir des densités pour toute la suite des expériences.



(a) Image en niveaux de gris

(b) Même image après seuillage à 160



(c) Histogramme des niveaux de gris

FIG. 3.12 – Détermination de la fraction volumique de renforts dans un composite par analyse d'image.

### 3.2.2 Méthodes d'analyse des matériaux en cours de diffusion

#### FTIR (analyse infra-rouge à transformée de Fourier)

Pour vérifier que la résine ne souffre pas de vieillissement chimique comme mentionné au paragraphe précédent (modifications chimiques de la structure), nous avons réalisé des spectres infra-rouge (en réflexion : mode ATR) avant et après saturation, puis après reséchage. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. On ne trouve pas de modification de spectre, dans la limite de cette technique. La figure 3.13 montre ainsi les spectres obtenus pour voir l'influence de l'eau. Le pic des fonctions hydroxyles -OH augmentent naturellement lorsque l'échantillon est saturé en eau (large et vers  $\nu = 3600\text{cm}^{-1}$ ), et il retrouve son niveau initial après séchage. De même avec le méthanol, et pour l'acétone on note l'apparition d'un pic de groupements carbonyles C=O (fin et vers  $\nu=1700\text{ cm}^{-1}$ )(figure 3.14).

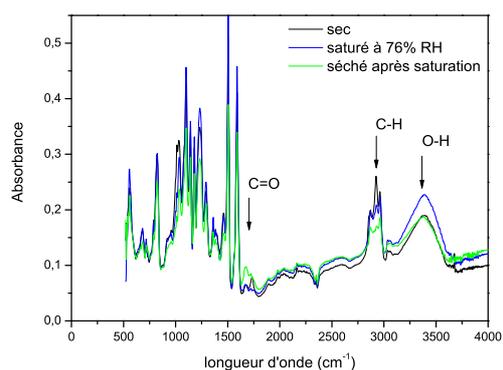


FIG. 3.13 – Spectres FTIR (mode ATR) avant, pendant et après essai de sorption en atmosphère à RH=76% et T=60 °C.

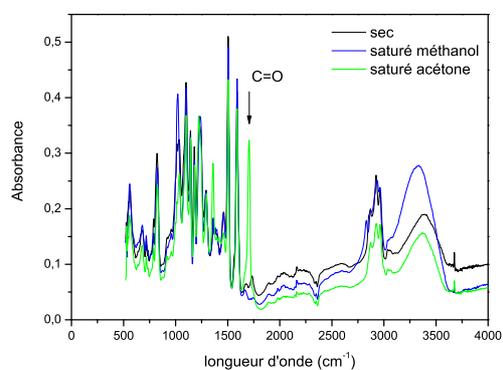


FIG. 3.14 – Spectres FTIR (mode ATR) avant et après essai de sorption en immersion dans l'acétone et le méthanol et T=40 °C.

### DMA (analyse dynamique mécanique)

Le but est ici de voir si le matériau est élastique ou viscoélastique et si ses propriétés évoluent avec l'absorption de solvant. Le principe de la technique est le même qu'expliqué au paragraphe 3.2.1, sauf qu'au lieu de suivre les propriétés en fonction de la température et à fréquence donnée, dans le cas présent on fixe la température (ici à celle des essais de sorption) et on réalise un balayage en fréquence.

On fait ces mesures sur la matrice sèche à la même température que les essais de sorption et on trouve un comportement viscoélastique mais très faiblement visqueux dans la gamme de fréquence testée ( $G'' \sim 10\text{MPa}$ , cf. figure 3.15).

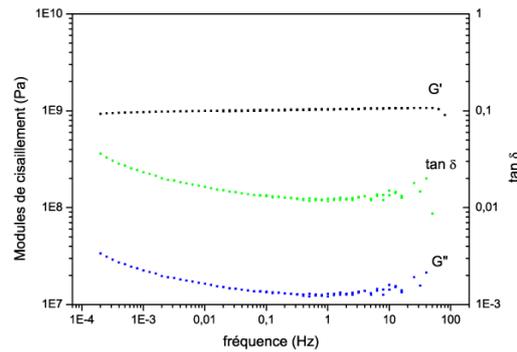


FIG. 3.15 – Spectre DMA de la résine sèche à T=60°C.

### Ultra-sons

**Principe** On utilise cette méthode de contrôle non destructif pour essayer d'évaluer l'évolution des propriétés mécaniques des résines lors des essais de sorption. Les ultras-sons sont des vibrations mécaniques dont la vitesse et la direction de vibration (longitudinale ou transversale) dépendent de la densité et des propriétés des matériaux.

Nous n'avons pas utilisé un dispositif par contact (les transducteurs directement au contact de part et d'autre de la plaque à analyser) mais un dispositif en immersion, le fluide conducteur étant de l'eau dégazée. Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante. L'onde longitudinale s'obtient simplement en plaçant l'échantillon perpendiculairement à l'axe des transducteurs, et l'on fait apparaître l'onde transversale en inclinant l'éprouvette par rapport à cet axe. On mesure le temps de vol dans l'échantillon et connaissant la distance entre les transducteurs, la vitesse de propagation dans l'eau, l'épaisseur de l'échantillon et son inclinaison par rapport à la normale, on en déduit facilement la vitesse de propagation de l'onde dans notre matériau.

Pour ensuite calculer les propriétés mécaniques, on s'aide des relations simples pour les solides homogènes isotropes et élastique :

- pour les ondes longitudinales (ou ondes de compression) la vibration particulière se fait selon la direction de la propagation de l'onde et

$$v_L = \sqrt{\frac{1}{\rho} \left( \frac{4}{3}G + k \right)} \quad (3.9)$$

- pour les ondes transversales (ou ondes de cisaillement) la vibration particulière se fait orthogonalement à la direction de la propagation de l'onde et

$$v_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.10)$$

avec  $v_L$  la vitesse de propagation de l'onde longitudinale,  $v_T$  la vitesse de propagation de l'onde transversale,  $\rho$  la masse volumique du matériau et  $k$  et  $G$  ses modules élastiques.

On en déduit deux propriétés indépendantes :

$$G = \rho \cdot v_T^2 \quad (3.11)$$

$$k = \rho \left( v_T^2 - \frac{4}{3} v_T^2 \right) \quad (3.12)$$

$$(3.13)$$

**Résultats** On a d'abord évalué les propriétés mécaniques de la résine sèche, saturée en eau (atmosphère à RH=76%), en méthanol et en acétone à différentes fréquences de sollicitation, comme le montre le tableau 3.2. Ces mesures permettent donc également de mesurer la chute des propriétés

	G			k		
	f=2.25MHz	f=5MHz	%	f=2.25MHz	f=5MHz	%
sec	1.93	2.04	6	6.45	8.48	31
eau	1.94	2.03	5	6.54	7.75	18
MeOH	1.14	1.24	9	5.03	5.60	11
AcO	1.00	1.08	8	4.53	5.20	15

TAB. 3.2 – Propriétés mécaniques (GPa) mesurées par ultra-sons à 2.25 et 5MHz pour des échantillons sec et saturés en eau, méthanol et acétone, variation en % en fonction de la fréquence.

mécaniques de la résine lorsque qu'elle est saturée en eau, en méthanol et en acétone comme le montre le tableau 3.3.

	G				k			
	f=2.25MHz	%	f=5MHz	%	f=2.25MHz	%	f=5MHz	%
sec	1.93	-	2.04	-	6.45	-	8.48	-
eau	1.94	0	2.03	-1	6.54	+1	7.75	-9
MeOH	1.14	-41	1.24	-39	5.03	-22	5.60	-34
AcO	1.00	-48	1.08	-47	4.53	-30	5.20	-39

TAB. 3.3 – Propriétés mécaniques (GPa) mesurées par ultra-sons à 2.25 et 5MHz pour des échantillons sec et saturés en eau, méthanol et acétone, écart en % à la valeur de la résine sèche.

On n'observe pas de chute flagrante du module de cisaillement avec la fréquence, de même que le montraient déjà les essais de DMA, ce qui montre que l'on peut négliger la viscoélasticité (et on reste alors bien dans le cadre élastique nécessaire au dépouillement des essais). Par contre le module de compressibilité semble plus sensible à la fréquence de sollicitation.

D'autre part les propriétés élastiques peuvent chuter de façon importante lors des essais de sorption dans les solvants organiques notamment.

### 3.3 Détermination des contraintes par diffraction des rayons X

Pour compléter les mesures macroscopiques de prise de masse et de gonflement, nous avons cherché à obtenir des mesures locales des contraintes dans le matériau et identifier le champ de contraintes dans l'épaisseur de la plaque. En parallèle avec le début au laboratoire de la thèse de Marie-Pierre Moutrille sur le comportement de joints collés, nous avons alors essayé de mesurer les contraintes dans la résine par des essais de diffraction des rayons X, les contraintes et déformations résiduelles d'élaboration de la résine et après un chargement (hydro et/ou mécanique). Pour ce faire, la résine n'étant pas semi-cristalline, nous sommes obligées d'introduire des particules métalliques déformables qui vont servir de traceur. A partir des contraintes ainsi déterminées dans les particules, on peut remonter aux contraintes et déformations dans le réseau polymérique via une méthode d'homogénéisation. Tous les développements suivants sont purement élastiques.

#### 3.3.1 Evaluation de contraintes par mesures de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X nécessite la présence de plans diffractants dans la matériau étudié. Pour évaluer les contraintes régnant dans la matrice amorphe, certains ont alors eu l'idée d'introduire des traceurs métalliques (Hauk (1999)). On mesure alors la différence de distance entre plans cristallins de particules libres non-contraintes et de particules piégées dans le matériau à étudier. La distance initiale  $d_0$  entre les plans cristallins dans la poudre libre est alors donnée par la loi de Bragg

$$d_0 = \frac{\lambda}{2\sin\theta_0} \quad (3.14)$$

On mesure ensuite de même à quel angle  $\theta$  diffractent les particules chargées mécaniquement en fonction des deux autres angles caractéristiques  $\varphi$  et  $\psi$ , respectivement l'angle de rotation autour de la normale à l'échantillon et l'angle entre la normale à l'échantillon et le plan de diffraction. Une approximation soit linéaire soit elliptique des graphes de la déformation  $\epsilon$  en fonction de  $\sin^2\psi$  permet d'en déduire les composantes du tenseur de déformations et, connaissant leurs propriétés élastiques, les contraintes dans les particules.

Par définition

$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = (\epsilon \vec{n}) \cdot \vec{n} \quad (3.15)$$

On retrouve assez aisément que :

$$\begin{aligned} \epsilon = & (\epsilon_{11}\cos^2\varphi + \epsilon_{22}\sin^2\varphi - \epsilon_{33} + \epsilon_{12}\sin 2\varphi)\sin^2\psi \\ & + (\epsilon_{23}\sin\varphi + \epsilon_{31}\cos\varphi)\sin 2\psi \\ & + \epsilon_{33} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Les mesures étant réalisées à deux angles  $\phi=0$  et  $90^\circ$ , on en déduit les déformations :

$$\epsilon_{\varphi=0}(\psi) = \frac{d_{\varphi=0}(\psi) - d_0}{d_0} = (\epsilon_{11} - \epsilon_{33})\sin^2\psi + \epsilon_{31}\sin 2\psi + \epsilon_{33} \quad (3.17)$$

$$\epsilon_{\varphi=90}(\psi) = \frac{d_{\varphi=90}(\psi) - d_0}{d_0} = (\epsilon_{22} - \epsilon_{33})\sin^2\psi + \epsilon_{23}\sin 2\psi + \epsilon_{33} \quad (3.18)$$

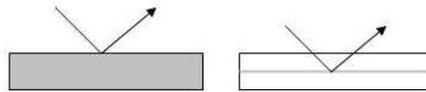


FIG. 3.16 – Diffraction en surface sur des composites homogènes (à gauche) ou diffraction sur une couche composite enfouie dans de la résine (à droite).

Une approximation linéaire en fonction de  $\sin^2\psi$  ne tient pas compte des termes de cisaillement ( $\epsilon_{12}$ ,  $\epsilon_{23}$ ,  $\epsilon_{13}$ ), contrairement à l'approche elliptique que nous avons retenue. On en déduit ensuite les contraintes grâce à la loi de Hooke en négligeant la contrainte normale à la surface  $\sigma_{33}$  lors des mesures en surface.

$$\epsilon_{\varphi=0}(\psi) = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{11}\sin^2\psi + \frac{1+\nu}{E}\sigma_{13}\sin 2\psi \quad (3.19)$$

$$\epsilon_{\varphi=90}(\psi) = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{22}\sin^2\psi + \frac{1+\nu}{E}\sigma_{23}\sin 2\psi \quad (3.20)$$

Pour les mesures en profondeur le logiciel calculant les contraintes fait toujours cette approximation, mais ce n'est pas grave dans notre cas particulier car la direction 3 correspond à la direction de diffusion et donc les contraintes y sont nulles (voir paragraphe 2.3).

Benedikt *et al.* (2001a,b) ont mis au point une technique d'évaluation des contraintes résiduelles dans des composites unidirectionnels à six plis, avec plus de succès pour des répartitions de particules d'aluminium interlaminaires qu'intralaminaires. Ils ont observé que la forme des particules est très importante et que supposer des inclusions sphériques alors qu'elles ne le sont pas surévalue fortement les contraintes. Trois ans plus tard, ils ont publié une étude sur l'application au suivi des contraintes lors du vieillissement humide (Benedikt *et al.* (2004)).

### 3.3.2 Premiers pas et mise au point expérimentale

Cette application de la diffraction des rayons X n'étant pas développée au laboratoire, nous avons dû faire quelques pas de mise au point, et tout d'abord :

- s'assurer que les efforts sont bien transmis de la résine aux particules,
- trouver le rayonnement le mieux adapté,
- trouver la quantité de particules suffisante pour avoir une mesure correcte (sans pour autant trop perturber la mesure de diffusion).

Cette mise au point nécessite principalement des échantillons de composites avec une répartition des renforts homogène dans l'épaisseur (cas I, II et IV du tableau 3.5). Mais le but initial est de déterminer le profil de contraintes dans l'épaisseur à l'aide de différents échantillons comportant chacun une fine couche de particules d'aluminium traceur à différentes profondeurs. Nous avons donc également fait des essais sur cette configuration (cas III du tableau 3.5, voir figure 3.16). (Le terme de "couche d'aluminium" ne renvoie pas à une feuille d'aluminium massif mais seulement à une couche composite résine+20% de particules de quelques microns d'épaisseur).

## Eprouvettes

Pour servir de traceur nous avons choisi des particules d'aluminium car c'est un métal assez élastiquement déformable (pour une bonne précision des mesures) et peu dense (pour augmenter la profondeur de pénétration des rayons X). Concernant leur taille, avec Marie-Pierre Moutrille nous avons été limitées par les dimensions de nos échantillons et nous avons donc opté pour des particules equiaxes (pas des "sphères" à proprement parler) de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre maximum d'après le fabricant (en effet on trouve des particules beaucoup plus petites mais nous n'avons pas identifié la granulométrie).

On a commencé par tester différentes configurations de répartition de particules et de position par rapport au faisceau de rayons X comme le montre la figure 3.16. Soit en couche comme expliqué au paragraphe 3.1.2 soit une répartition quasi homogène de particules. Dans le cas de la résine DGEBA-DDS, on considèrera en première approximation que la concentration en particules dans la couche de 13  $\mu\text{m}$  est similaire à celle dans la répartition homogène car toutes deux sont issues du même procédé de décantation, soit 20%.

Certains essais ont aussi été effectués sur des éprouvettes ou un joint collé de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à base d'Araldite réticulée à froid et chargée de 5% en volume de particules (application de Marie-Pierre Moutrille).

## Rayonnement

Le rayonnement étant beaucoup moins absorbé dans la résine organique que dans les particules métalliques, il se choisit en fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur répartition. Nous sommes en cela aidés par un logiciel du laboratoire qui calcule la profondeur de pénétration et l'intensité relative du rayonnement en fonction de la composition chimique du matériau à étudier. Pour une répartition homogène de particules, un rayonnement relativement peu énergétique peut suffire, comme celui du chrome. Mais pour traverser une couche de quelque 500  $\mu\text{m}$  de résine organique avant d'atteindre les particules, un rayonnement plus énergétique comme celui du cuivre est alors nécessaire.

Les premiers essais ont été réalisés sur un goniomètre Seiffert avec une anticathode de chrome, les autres sur un goniomètre Phillips avec une anticathode de cuivre. Ce n'est pas tant le goniomètre que la nature du rayonnement choisi qui est important, il est en effet possible (mais pénible) de changer les anticathodes. Cependant au laboratoire, seul le Seiffert supporte des montages lourds comme celui de compression que nous avons utilisé.

Le tableau suivant donne un exemple de profondeur de pénétration calculées des rayons X pour les deux types d'anticathode que nous avons utilisées (cuivre et chrome) à différentes intensités relatives (intensité du faisceau réfléchi  $I$  par rapport à celle du faisceau incident  $I_0$ ) en fonction de la concentration en particules. Cela à  $\Psi=0$ , soit pour l'inclinaison minimale, ce qui correspond donc à la profondeur de pénétration maximale lors d'un essai (l'inclinaison pouvant aller jusqu'à 50 voire 60°). L'intensité relative  $I/I_0$  est l'intensité du rayon diffracté rapportée à l'intensité du rayon incident. Pour qu'un rayon participe à l'intensité du rayon diffracté, il faut que l'unique particule

Anticathode	$f$	Profondeur de pénétration ( $\mu\text{m}$ )		
		$I/I_0= 80\%$	63.5 %	50%
Cuivre	5%vol	95	189	292
	20%vol	36	71	107
	100%vol	8.7	17.5	25.7
Chrome	5%vol	28	56	82
	20%vol	13	26	39
	100%vol	2.6	5.2	7.9

TAB. 3.4 – Profondeurs de pénétration calculée des rayons X en microns dans une résine DGEBA (et dans l'aluminium pur) en fonction du rayonnement, de la fraction volumique de particules d'aluminium  $f$  et de l'intensité relative  $I/I_0$  à  $\psi=0$ .

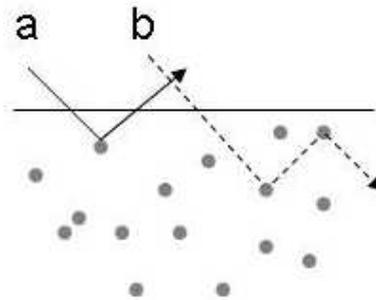


FIG. 3.17 – Intensité relative du rayonnement : le rayon "a" y participe, mais pas le rayon "b".

qu'il rencontre sur son chemin soit en position de diffracter. Sinon le rayon incident est absorbé sans pouvoir diffracter, ou s'il réussit à le faire, le rayon diffracté est absorbé ou rediffracté par d'autres particules avant de pouvoir ressortir du matériau (figure 3.17).

**Dépouillement** Les valeurs de  $2\theta$  ont été obtenues au maximum du lissage de chacun des pics de diffraction, puis les dépouillements ont été réalisés avec une approximation elliptique de la courbe des  $\epsilon = f(\sin^2\psi)$ .

### 3.3.3 Essais préliminaires

Nous avons effectué une série d'essais sur nos différents matériaux en croisant les conditions (éprouvettes et rayonnement) pour vérifier que les différentes origines des contraintes peuvent être mesurées : contraintes dues à un chargement extérieur et contraintes supplémentaires dues au mode de préparation des éprouvettes. Le tableau 3.5 récapitule les éprouvettes et essais réalisés. Et le tableau 3.6 consigne les résultats correspondants de la contrainte dans le plan de l'échantillon  $\sigma_{11}$  et du cisaillement hors plan  $\sigma_{13}$  en fonction de la contrainte extérieure  $\Sigma$  appliquée selon l'axe 1.

	Anticathode Cr	Anticathode Cu
<i>résine + particules</i>		
Araldite + Al 5%vol	I- non poli $\Delta T = 0$	
DGEBA + 20 %vol	II-a poli $\Delta T=180^{\circ}\text{C}$	II-b poli $\Delta T=180^{\circ}\text{C}$
DGEBA + couche Al		III- "non poli" $\Delta T=180^{\circ}\text{C}$
<i>assemblage</i>		
Araldite + Al 5%vol	IVa- poli $\Delta T=0$	IVb- non poli $\Delta T=0$

TAB. 3.5 – Nomenclature des essais.

	Anticathode Cr			Anticathode Cu		
	$\Sigma$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{13}$	$\Sigma$	$\sigma_{11}$	$\sigma_{13}$
<i>résine + particules</i>						
Araldite + Al 5%vol	0	8 ± 12	8 ± 12			
	-8	-1 ± 14	4 ± 4			
	0	8 ± 6	-1 ± 2			
DGEBA + Al 20%vol	0	-29 ± 4	5 ± 1	0	-10.7 ± 1.4	1.7 ± 0.4
	-11	-54 ± 3	5 ± 1			
	0	-23 ± 4	4 ± 2			
DGEBA + couche Al				0	-12 ± 5	-1 ± 1
<i>assemblage</i>						
Araldite + Al 5%vol	0	-10 ± 5	0	0	0	0
	-7.3	-11 ± 8	0			
	-17	-9 ± 9	0			
	0	-8 ± 8	0			

TAB. 3.6 – Résultats obtenus. Toutes les contraintes sont exprimées en MPa.  $\Sigma$  contrainte de compression imposée selon l'axe 1. L'axe 3 est normal à la surface de l'échantillon.

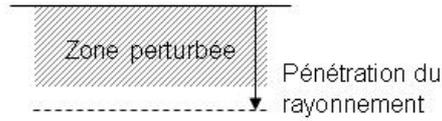


FIG. 3.18 – Rapport entre la zone perturbée par le polissage et la profondeur de pénétration du rayonnement.

**Préambule** Une étude statistique sur des mesures sur de la poudre d'aluminium libre (la même que celle utilisée dans nos éprouvettes) nous indique que les contraintes comprises entre -3 et +3 MPa peuvent être négligées.

### Contraintes dues au polissage des éprouvettes

La première remarque qui vient au vu de ces résultats est que les contraintes de cisaillement ne sont pas négligeables pour toutes les surfaces préalablement polies ou découpées à la scie à disque alors qu'elles sont quasi nulles dans les autres cas. Nous pensons donc que ces contraintes initiales viennent du mode de préparation des surfaces. L'envie est alors forte d'évaluer les parts respectives de  $\sigma$  que l'on voulait mesurer au départ et de  $\sigma_{per}$  la perturbation .

Considérons pour cela deux mesures (IIa et IIb), la première réalisée avec un rayonnement de chrome et la seconde avec un rayonnement de cuivre, sur un échantillon devant présenter des contraintes résiduelles d'origine thermique mais soumis à aucun chargement mécanique. On peut décomposer les contraintes mesurées  $\sigma_{mes}$  comme suit :

$$\sigma_{mes,Cr} = \sigma + \sigma_{per,Cr} = \sigma + \alpha_{Cr} \cdot \sigma_{per} \quad (3.21)$$

$$\sigma_{mes,Cu} = \sigma + \sigma_{per,Cu} = \sigma + \alpha_{Cu} \cdot \sigma_{per} \quad (3.22)$$

avec  $\alpha_{Cr}$  et  $\alpha_{Cu}$  les fractions de particules diffractantes perturbées par le polissage. On suppose que la perturbation affecte le matériau sur une profondeur d'un diamètre de particule, soit un peu moins de 15  $\mu\text{m}$ . Le tableau 3.4 nous indique alors que cela correspond à la profondeur de pénétration de 80% des rayons Cr (avant-dernière ligne-troisième colonne et voir figure 3.18). On en déduit que

$$\alpha_{Cr} = 0.8 \quad (3.23)$$

On peut considérer également en première approximation que les fractions de particules diffractantes sont en rapport inverse des profondeurs de pénétration des rayons. Le tableau 3.4 nous donne

$$\alpha_{Cu} = \frac{1}{3} \cdot \alpha_{Cr} \quad (3.24)$$

En appliquant à notre cas nous avons donc

$$-29 = \sigma + 0.8 \cdot \sigma_{per} \quad (3.25)$$

$$-10 = \sigma + \frac{1}{3} \cdot 0.8 \cdot \sigma_{per} \quad (3.26)$$

La résolution de ce système conduit à

$$\sigma = -0.5 \text{MPa} \quad (3.27)$$

$$\sigma_{per} = -35.5 \text{MPa} \quad (3.28)$$

Au vu de ces résultats les contraintes de dilatation thermique sont négligeables et tout ce qui est mesuré avec l'anticathode de chrome est dû au polissage.

Il convient néanmoins de rester très prudent sur ces calculs ; les hypothèses faites sont très grossières et les incertitudes s'ajoutant toujours, l'incertitude après traitement mathématique est grande. D'autant plus que les résultats de l'essai sur la couche de particules en profondeur (équivalent à "non poli", essai III) donne  $-12 \pm 5$  MPa, ce qui est assez différent de zéro.

### Contraintes résiduelles d'origine thermique

On peut attendre des contraintes résiduelles d'origine thermique dans les particules dues au procédé de fabrication des matériaux à base de DGEBA (mais pas l'Araldite réticulée à température ambiante). Dans ce cas, les résines sont cuites à 200°C et subissent donc une trempe thermique de 180°C à la sortie du four. Le coefficient de dilatation thermique de l'aluminium étant plus faible que celui de la matrice, les particules doivent être sollicitées en compression.

**Calcul théorique des contraintes résiduelles** Nous avons utilisé le modèle d'homogénéisation dit de Mori-Tanaka qui a l'avantage d'être assez simple et largement répandu. Dans notre cas, la matrice et les particules sont isotropes et on considère une répartition homogène des inclusions ; nous nous limitons également à un comportement thermohydroélastique. En utilisant le principe de superposition, la déformation dans chacune des phases est la somme d'une déformation purement élastique et de deux déformations libres dues respectivement à la dilatation thermique et au gonflement hydrique. Ces deux dernières se calculent séparément et selon le même schéma : le tenseur d'Eshelby, le tenseur des complaisances, les tenseurs de concentration des contraintes et pseudo concentration des contraintes permettent finalement d'exprimer simplement le tenseur des contraintes dans les renforts

$$\sigma_r = (\alpha_p - \alpha_r) \Delta T \frac{1-f}{\frac{1}{4G_p} + \frac{f}{3k_p} + \frac{1-f}{3k_r}} \mathbf{i} \quad (3.29)$$

avec ici dans le cas d'un chargement purement thermique d'amplitude  $\Delta T$ ,  $\alpha_p$  et  $\alpha_r$  les coefficients de dilatation thermique respectivement de la matrice polymère et des renforts. Dans le cas d'un gonflement hydrique il suffirait de remplacer le terme  $(\alpha_p - \alpha_r) \Delta T$  par  $\eta c$ .

Note : on vérifie que  $\sigma_r = 0$  si  $f=1$  (pas de dilatation contrariée sans matrice), ou si  $\Delta T=0$  (pas de dilatation) ou si  $\alpha_p = \alpha_r$  (pas de dilatation contrariée). Si  $\alpha_p > \alpha_r$  alors les renforts veulent se dilater plus que la matrice et sont bien soumis à des contraintes de compression ( $\text{tr}(\sigma_r) < 0$ ). On retrouve aussi la solution d'Eshelby, problème homogène, pour  $k_r = k_p$ .

**Résultats expérimentaux** La comparaison des essais IIa et IIb nous a permis au paragraphe précédent d'évaluer indirectement les contraintes d'origine thermique à  $\sigma_{11,exp} = -0.5$  MPa. Par

ailleurs pour l'essai III, nous avons mesuré les contraintes dans les particules d'aluminium d'un composite de structure "sandwich" : les particules ne sont pas réparties uniformément dans l'épaisseur, mais il y en a seulement quelques une à une profondeur de 500  $\mu\text{m}$  à une fraction volumique locale de 20%. On note cependant que le dépouillement suppose que  $\sigma_{33}$  est nul, ce qui n'est pas correct dans un chargement d'origine thermique isotrope, et la valeur de  $\sigma_{11}$  obtenue est surévaluée. On trouve ici  $\sigma_{11,exp} = -12 \pm 5$  MPa.

Ces résultats sont à comparer avec les valeurs théoriques calculées comme l'indique l'équation 3.29. avec  $\Delta T = -180$  K,  $G_p = 0.92$  MPa,  $k_p = 5.5$  MPa,  $k_r = 71$  MPa,  $\alpha_p = 1,6 \cdot 10^{-4}$  K $^{-1}$ ,  $\alpha_r = 2,15 \cdot 10^{-5}$  K $^{-1}$  et  $f = 0.2$  on a alors dans les particules

$$\sigma_{11,th} = -69 \text{MPa.} \quad (3.30)$$

Les contraintes mesurées ne correspondent donc pas du tout à la valeur théorique et elles restent inférieures à celle-ci. On peut chercher une explication dans le transfert des contraintes ne se ferait pas complètement, ou pas sur toutes les particules, à cause d'éventuels déchaussements.

### Contraintes sous chargement extérieur

Des essais de compression *in situ* ont pu être réalisés grâce à un dispositif réalisé pour être monté sur le goniomètre Seiffert. L'échantillon (cas II du tableau 3.5) est placé entre deux plaques d'acier que l'on serre à l'aide d'une vis. On contrôle le niveau de chargement par un capteur d'effort placé entre la vis serrante et les plaques.

Pour l'araldite confinée dans le joint (cas IV du tableau 3.5), on observe la formation d'un "bourrelet" lors de la compression. La zone de mesure est donc une surface libre qui ne voit pas la totalité de la compression uniaxiale, même plutôt une traction. Nous avons de plus été obligés de laisser l'échantillon relaxer après avoir imposé la compression et avant de lancer la mesure de DRX, car la relaxation des contraintes prenait un temps du même ordre de grandeur que celui de la mesure. Le niveau de contrainte a cependant légèrement baissé au cours de la mesure.

**Calcul théorique des contraintes structurales** On calcule ici, toujours à l'aide du modèle de Mori-Tanaka, la contrainte de déformation élastique dans les renforts dans le cas d'un chargement purement mécanique  $\sigma_\infty$  à l'infini. Alors

$$\sigma_r = \frac{\frac{1}{4G_p} + \frac{f}{3k_p}}{\frac{1}{4G_p} + \frac{f}{3k_p} + \frac{1-f}{3k_r}} \frac{\text{tr}(\sigma_\infty)}{3} \mathbf{i} + \frac{\frac{3}{G_p} \frac{k_p+2G_p}{9k_p+8G_p} + \frac{1}{2G_p}}{\frac{3}{G_p} \frac{k_p+2G_p}{9k_p+8G_p} + \frac{f}{2k_p} + \frac{1-f}{2k_r}} s_\infty \quad (3.31)$$

avec  $s_\infty$  le déviateur de  $\sigma_\infty$ . Dans le cas d'une compression uniaxiale à l'infini comme nous l'avons appliquée, il peut être judicieux de noter  $\kappa_1 = \frac{\text{tr}(\sigma_\infty)}{3}$  et  $\kappa_2$  égal au facteur de  $s_\infty$ ; cela permet de simplifier les expressions des contraintes dans les renforts : égales à  $(\kappa_1 + 2\kappa_2)\Sigma/3$  dans la direction de compression et à  $(\kappa_1 - \kappa_2)\Sigma/3$  dans les directions orthogonales.

Note : on vérifie que l'on retrouve la solution d'Eshelby, problème hétérogène, pour  $f=0$  et que  $\sigma_r = \sigma_\infty$  pour  $f=1$ .

**Résultats expérimentaux** Pour les essais I, II et IV, nous avons d'abord réalisé une mesure sans chargement pour avoir le niveau des contraintes résiduelles. Nous avons également réalisé une mesure après déchargement pour vérifier que nous étions bien restés en régime élastique lors de l'essai et que des contraintes de déformation plastique ne subsistaient pas dans le matériau. De la différence entre contrainte mesurée sous chargement et contrainte mesurée hors chargement on déduit la contrainte due au chargement, soit par exemple pour l'essai IIa :

$$\sigma_{11,exp} = \sigma_{11,comp} - \frac{\sigma_{11,ini} + \sigma_{11,fin}}{2} = -28\text{MPa} \quad (3.32)$$

On peut évaluer l'écart à la valeur théorique par le calcul d'homogénéisation présenté précédemment (équation 3.31). Avec  $\Sigma = -11$  MPa,  $G_p = 0.92$  MPa,  $k_p = 5.5$  MPa,  $G_r = 27$  MPa,  $k_r = 71$  MPa et  $f = 0.2$  on a alors dans les particules

$$\sigma_{11,th} = -17\text{MPa} \quad (3.33)$$

De 28 à 17 MPa, l'erreur est donc de 63% et l'on remarque que la valeur mesurée est supérieure à la valeur théorique alors ce ne serait pas le cas si le transfert des contraintes ne se fait pas complètement, ou pas sur toutes les particules, en cas d'éventuels déchaussements.

Ceci est valable pour le composite à matrice DGEBA, mais les résultats sur l'araldite (matrice beaucoup plus visqueuse) sont encore moins probants. En effet dans le cas I on mesure bien des contraintes de compression dans les particules lors de l'essai mécanique et retour à zéro après déchargement. Par contre dans l'essai IV, cette même résine chargée est confinée dans un assemblage de deux plaques d'acier et les contraintes mesurées restent quasi insensibles au chargement extérieur.

### 3.3.4 Conclusion

Les efforts sont assez bien transmis de la résine aux particules, elles jouent bien leur rôle de traceur.

Les mesures avec un rayonnement de chrome se font en extrême surface et sont trop perturbées par l'histoire mécanique (découpe, polissage) de la surface sur laquelle se fait la mesure. Ne contrôlant pas cette histoire et donc les niveaux de contraintes et déformations initiales, les mesures effectuées ne permettent d'obtenir les contraintes qu'à une variable polissage près. Par contre on peut faire des mesures de compression et récupérer le différentiel.

Pour faire des mesures sur une couche de particules "enfouie" sous quelques centaines de microns de résine, il faut absolument un rayonnement énergétique comme celui du cuivre. Avec des répartitions homogènes pour lesquelles les mesures se font obligatoirement à partir de la surface, il faut aussi du cuivre pour aller assez profondément et diminuer ainsi l'importance de la composante surfacique perturbée.

En comparant les valeurs de contraintes résiduelles dues à la différence de dilatation thermique dans le composite à matrice DGEBA, on trouve par le calcul indique une contrainte dans les particules de -70 MPa alors que les mesures donnent -10 MPa. Cette différence n'est probablement pas due à un fluage comme dans le cas de l'araldite. Peut-être une mauvaise adhésion particules/matrice et donc transfert de charge partiel.

Les mesures sont insuffisantes et pas assez précises. En résumé la DRX n'est pas une technique de mesure de précision pour ce niveau de contraintes, on peut cependant l'améliorer en augmentant la quantité de particules diffractantes. Une fraction volumique de 5% ne semble pas suffisante à cet égard, 20% semble plus approprié. On peut toutefois se demander si à une telle fraction volumique, les particules ne jouent pas aussi un rôle de renfort, mais c'est un compromis.

Au vu de ces essais peu concluants, nous n'avons pas continué dans cette voie.

# Chapitre 4

## Essais de diffusion

Nous allons traiter dans ce chapitre de tout ce qui accompagne les expériences de diffusion, de la technique expérimentale aux résultats, d'abord en atmosphère humide, puis dans des solvants organiques. Dans chaque cas nous considérerons la résine pure puis les composites.

### 4.1 Essais de gonflement en atmosphère humide

#### 4.1.1 Dispositif expérimental

**Atmosphères d'humidités relatives contrôlées** Pour soumettre des échantillons à des atmosphères d'humidités relatives contrôlées, nous avons choisi d'utiliser la méthode des solutions salines recommandée par la norme NF X 15-014. Il s'agit d'utiliser des sels de natures chimiques différentes pour obtenir, en fonction de la température, des atmosphères au-dessus des solutions à différentes humidités relatives connues (tableau 4.1). A température constante, elles permettent de maintenir une pression partielle de vapeur constante et donc un taux d'humidité  $RH[\%] = \frac{p_e}{p_{sat}} \cdot 100$  constant.

Suivant les limitations volumiques et géométriques de la norme sur les récipients à utiliser, nous avons choisi des erlenmeyers de 500 ml fermés par des bouchons de liège. Les échantillons sont logés dans des nacelles en grillage métallique confectionnées pour l'occasion. La figure 4.1 en montre un exemple et tous les essais réalisés l'ont été à une température de 60°C où  $p_{sat} = 19919$  Pa (source : tables ThermExcel).

Préalablement à tout essai de sorption, les échantillons sont mis à sécher dans une cloche à vide à une température de 60°C pendant 10 jours (ou 100°C pendant 7 jours pour quelques cas pour sécher plus rapidement).

RH [%]	formule brute	
30	MgCl <sub>2</sub>	chlorure de magnésium
59	NaNO <sub>2</sub>	nitrite de sodium
76	NaCl	chlorure de sodium

TAB. 4.1 – Sels pour contrôle d'humidité relative à 60°C.



FIG. 4.1 – Flacons de sorption en atmosphère humide, en immersion dans un solvant et de désorption.

**Picnométrie** On suppose que la prise de masse de l'échantillon est due uniquement à l'eau, et que la prise de volume est due uniquement au gonflement induit. Les échantillons sont alors suivis par picnométrie. Une première pesée de l'échantillon dans l'air, puis une autre dans un liquide (ici de l'eau desionisée, à température mesurée) permet de mesurer la masse et la densité, d'où le volume de chaque échantillon ou éprouvette. Cela requiert par contre un parfait mouillage lors des pesées dans l'eau. Les surfaces des échantillons doivent donc être parfaitement lisses et la géométrie assez simple pour ne pas favoriser la formation de bulles d'air (dans les trous par exemple).

Les échantillons sont ensuite suivis au cours de la diffusion par densimétrie à l'aide d'une balance Mettler AT200 (figure 4.2) permettant des pesées successives dans l'air ( $m^{air}$ ) et dans l'eau ( $m^{eau}$ ). L'expression de la poussée d'Archimède nous donne ainsi la densité des matériaux testés  $d_{mat}$  en fonction de la densité de l'eau  $d_{eau}$  :

$$v = \frac{1}{\rho_{eau}}(m^{air} - m^{eau}) \quad (4.1)$$

La masse volumique de l'eau étant fonction de la température (en °C), en  $g/cm^3$  :

$$\rho_{eau} = 1.003265 - 0.00025T \quad (4.2)$$

On peut se poser la question de l'influence de la différence de température entre l'éprouvette en équilibre thermique avec son enceinte (40 ou 60°C selon les cas) et la température ambiante à laquelle se fait la mesure (21 °C en moyenne). En fait les éprouvettes ne sont sorties que 60 secondes au maximum de leur flacon pour l'intégralité de la mesure, ils n'ont donc pas le temps de refroidir complètement.



FIG. 4.2 – Balance-picnomètre Mettler AT200.

Considérons en effet le cas le plus défavorable, soit un élément de volume sec à 60°C,  $v_0$  ; ce même élément sec aurait un volume  $v'_0$  à 20°C. Au cours de la sorption à 60°C, il atteint le volume  $v$ , lequel est réduit à  $v'$  à 20°C. Avec  $\alpha$  le coefficient d'expansion thermique du matériau, on a

$$v'_0 = v_0(1 - \alpha\Delta T) \quad (4.3)$$

$$v' = v(1 - \alpha\Delta T) \quad (4.4)$$

On trouve ainsi la variation de volume effective de l'élément à 60°C en fonction de celle mesurée à 20°C :

$$\Delta v = \frac{\Delta v'}{1 - \alpha\Delta T} \quad (4.5)$$

Cette différence est négligeable au vu de  $\alpha \approx 10^{-5}$  pour les résines époxy et avec  $\Delta T$  de quarante degrés, soit un écart relatif de l'ordre de 1‰.

L'erreur sur la mesure elle même est de 0,1 mg (incertitude de la balance  $\delta m$ ) et donne une erreur relative de 1‰ sur la concentration et de 3‰ pour la variation relative de volume en eau dans la résine, calculé par dérivation comme suit en considérant la même incertitude  $dm$  pour toutes les pesées :

– pour la concentration  $c = \frac{m-m_0}{m_0}$

$$dc = \frac{\partial c}{\partial m}dm + \frac{\partial c}{\partial m_0}dm_0 = \frac{1}{m_0}dm - \frac{m}{m_0^2}dm_0 \quad (4.6)$$

d'où l'incertitude

$$\delta c = \frac{\delta m}{m_0} + \frac{m}{m_0^2}\delta m_0 \quad (4.7)$$

ce qui donne en pratique (comme  $m \approx m_0$  et la masse typique des échantillons est de 2 g) :

$$\delta c \approx 2 \frac{\delta m}{m_0} = 1.10^{-4} \quad (4.8)$$

– pour la variation relative de volume  $c_v = \frac{v-v_0}{v_0} = \frac{m^{air}-m^{eau}}{m_0^{air}-m_0^{eau}} - 1$  (d'après 4.1)

$$dc_v = \frac{dm^{air}}{m_0^{air} - m_0^{eau}} - \frac{dm^{eau}}{m_0^{air} - m_0^{eau}} - \frac{m^{air} - m^{eau}}{(m_0^{air} - m_0^{eau})^2} dm_0^{air} + \frac{m^{air} - m^{eau}}{(m_0^{air} - m_0^{eau})^2} dm_0^{eau} \quad (4.9)$$

Ainsi en prenant  $dm^{air} = dm^{eau} = dm_0^{air} = dm_0^{eau}$  et avec  $m^{air} - m^{eau}$  du même ordre que  $m_0^{air} - m_0^{eau}$ , on trouve l'incertitude :

$$\delta c_v \approx 4 \frac{\delta m}{m_0^{air} - m_0^{eau}} = 3.10^{-4} \quad (4.10)$$

On note qu'à chaque fois il est important d'avoir des échantillons lourds pour diminuer l'incertitude de la mesure. Il est aussi avantageux de choisir un liquide le plus dense possible pour la relation d'Archimède (favorisant les grands  $m_0^{air} - m_0^{eau}$ ).

D'autres sources d'erreur, en fait plus importantes, sont à ajouter : le matériau et les conditions de sorption. On ne peut pas faire de calcul précis mais on les évalue à 3% (erreur relative maximale sur 3 séries de sorption à 76%RH sur des résines pures). En effet, la capacité d'un matériau à absorber de l'eau est extrêmement sensible à sa nature et son histoire hygrothermomécanique. On a pu constater que les conditions d'élaboration et de stockage des matériaux sont au moins aussi importantes que les conditions d'humidité auxquelles ils sont soumis lors des essais de gonflement. En particulier, des fonctions epoxyde en excès réagissent facilement pour donner des fonction alcool et cela peut suffire pour passer d'une diffusion fickienne à une diffusion avec hydrolyse et perte de masse. Cela a parfois été le cas lorsque tout le protocole de préparation des résines n'était pas encore finalisé.

Si les premiers points sont obtenus relativement rapidement, les essais sont quand même très longs pour s'assurer de la valeur du plateau de saturation (3 mois). La représentation de la concentration en fonction de la racine du temps étant très répandue et très pratique pour voir si la diffusion semble suivre une loi de Fick avec des conditions aux limites classiques (comportement linéaire dans ce cas en début de sorption, voir le paragraphe 2.1.1). C'est celle que nous avons choisie et nous présentons les courbes de diffusion en fonction de  $\sqrt{t}/e$  (sauf quelques exceptions et nous le signalerons spécialement), chaque condition d'humidité est illustrée par les résultats de trois échantillons. L'espacement temporel entre les prises de mesure a aussi été pensé sur cette base en racine du temps.

## 4.1.2 Loi de diffusion

La loi de diffusion peut être identifiée grâce aux courbes de sorption. On peut tracer la prise de masse relative égale à la concentration  $c(t)$  ou l'écart à la saturation  $c_{relatif}(t)$  en fonction du temps :

$$c(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (4.11)$$

$$c_{relatif}(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0} \quad (4.12)$$

Comme développé au paragraphe 2.1.1, la forme de  $c_{relatif}(t)$  ne dépend pas de  $m_{\infty}$  si la diffusion suit une loi de Fick, et alors les courbes de l'écart à saturation lors d'essais de sorption à différentes humidités relatives regroupées sur un même graphique doivent se superposer, ce qui est approximativement vérifié sur la figure 4.3 (les oscillations autour de la valeur du plateau à saturation permettent d'évaluer l'incertitude de mesure globale).

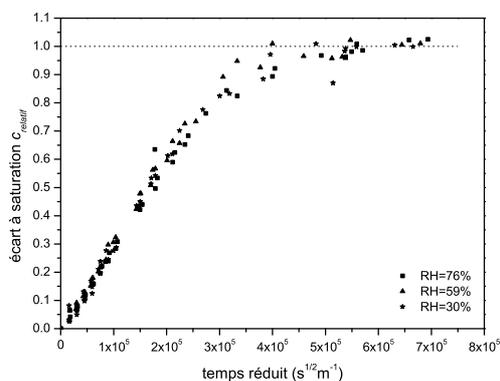


FIG. 4.3 – Courbes de l'écart à saturation en fonction du temps de la résine H.

Les courbes présentées en figure 4.4 sont celles de la concentration en fonction du temps aux trois humidités considérées. Les courbes en trait plein sont les lissages correspondants en considérant une loi de Fick (avec un coefficient de diffusion de  $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  pour les humidités relatives de 30 et 59%, et de  $1,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  pour l'humidité relative de 76%, soit une légère dépendance du coefficient de diffusion à la concentration). Remarque : on note cependant une certaine concavité au début de la courbe de sorption.

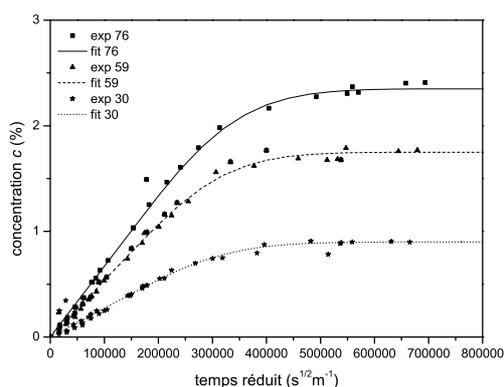


FIG. 4.4 – Courbes de prise de masse relative en fonction du temps de la résine H.

### 4.1.3 Loi de gonflement

En plus de la loi de diffusion déterminée par un classique suivi de la prise de masse, on cherche à déterminer la loi de gonflement du matériau. Dans un premier temps on mesure donc la prise de volume en fonction du temps. La figure 4.5 montre l'évolution de la variation relative de volume  $c_v$ , variation de volume divisée par le volume initial de la résine sèche).

$$c_v = \Delta V / V_0 \quad (4.13)$$

Elle est plus bruitée que sont équivalente représentant la concentration massique, l'incertitude sur les mesures étant plus grande sur les mesures de volume (voir paragraphe 4.1.1). La courbe continue correspond au lissage des mesures de concentration que multiplie le coefficient de gonflement de la même expérience (déterminé ci-dessous). On peut donc ensuite tracer la loi de gonflement : prise de volume en fonction de la prise de masse comme le montre la figure 4.6. On constate (malgré l'imprécision des mesures de volume, surtout au tout début du régime transitoire) que la loi est linéaire pour les trois niveaux d'humidité relative avec un coefficient de gonflement  $\eta$  de 0,23. (On rappelle que les conditions pour que le gonflement soit linéaire même en régime transitoire ont été développées au paragraphe 2.6.)

### 4.1.4 Niveau de saturation en fonction de l'humidité

On utilise des sels de différentes natures pour obtenir des humidités relatives différentes. Il est difficile d'atteindre des humidités relatives supérieures à 80% avec cette méthode et nous travaillerons avec trois niveaux dans une plage de 30 à 76%. On peut en déduire la loi reliant le niveau de saturation en fonction de l'humidité relative environnante. Et l'on obtient pour la résine H une loi de Henry linéaire (figure 4.7) avec une solubilité  $S = 1,57.10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$  (on rappelle que la solubilité est le coefficient multiplicateur de la loi de Henry  $c = Sp_e$ , caractéristique du couple polymère-solvant).

### 4.1.5 Cycles de sorption-desorption

Après saturation, certains échantillons ont été placés dans des enceintes de séchage : en suspension dans des erlenmeyers séchés au gel de silice. Leurs courbes de perte de masse ont été suivies à même température et de la même façon que lors des essais de sorption. La figure 4.8 montre ainsi la décroissance de la concentration en eau dans le matériau.

Pour comparer sorption et désorption on considère  $m_0$  la masse de polymère sec initiale,  $m_1$  la masse à saturation après l'essai de sorption. Pour faire un parallèle direct entre désorption et sorption, on utilise

$$c_{desorb} = \left| \frac{m(t) - m_1}{m_0} \right|. \quad (4.14)$$

On rappelle que si la diffusion suit une loi de Fick, les courbes de la sorption et de la désorption ainsi représentée (figure 4.9) doivent se superposer (voir paragraphe 2.4). On trouve bien le même coefficient de diffusion en sorption qu'en désorption, ici  $D=1,6.10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  pour RH=76%. On remarque sur la figure 4.8 que quelle que soit l'humidité relative de l'enceinte de saturation préalable,

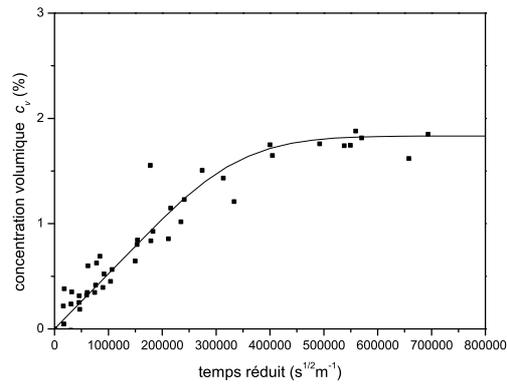


FIG. 4.5 – Prise de volume relative en fonction du temps système DGEBA/DDS à 76% RH et 60°C

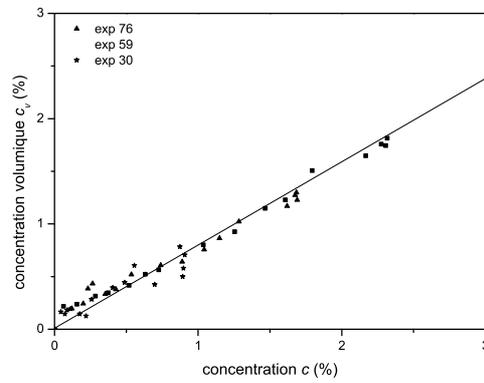


FIG. 4.6 – Loi de gonflement (prise de volume relative en fonction de la prise de masse relative) du temps système DGEBA/DDS à 30, 59 et 76% RH et 60°C -  $\eta = \frac{1}{3}$  pente=0,23.

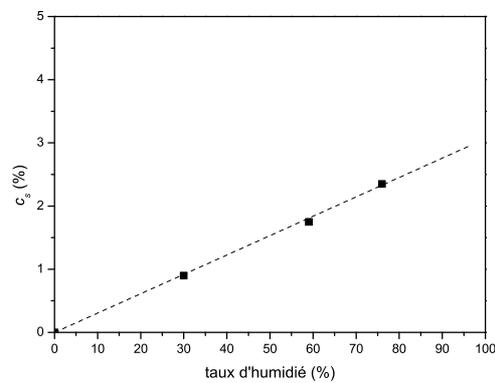


FIG. 4.7 – Loi de sorption en fonction de l'humidité relative de la résine H,  $S = 1,57.10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ .

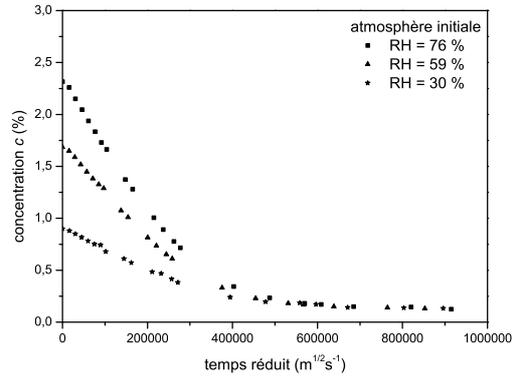


FIG. 4.8 – Loi de désorption en fonction de l'humidité relative de la résine H, T=60°C

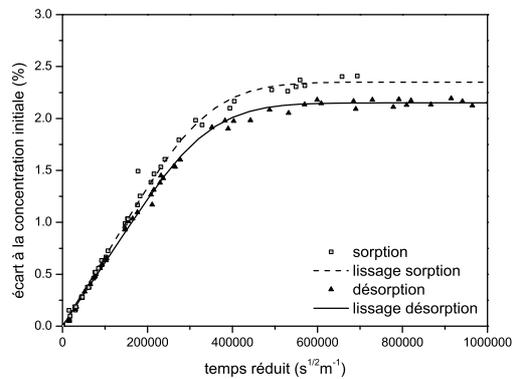


FIG. 4.9 – Comparaison sorption(trait pointillé)-désorption(trait plein) de la résine H,  $RH_{sorption}=76\%$  et  $T=60^{\circ}C$  avec le même coefficient de diffusion en sorption qu'en désorption  $D=1,6.10^{-12} m^2s^{-1}$ . (figures similaires pour les autres RH).

la concentration  $c$  dans les échantillons atteint 0.25% en désorption. Ceci correspond à un niveau de saturation dans une atmosphère de RH=6-7% selon la loi de Henry précédemment établie, et qui est normal pour un séchage au sel de silice (à comparer avec les 75% d'humidité relative moyenne de l'air à Paris, source CNES). La désorption n'étant pas complète (condition finale de la désorption différente de la condition initiale en sorption), il est ainsi normal que les plateaux des courbes de la figure 4.9 ne se superposent pas. Cette figure représente le cas d'une désorption après sorption en ambiance à  $RH_{sorption}=76\%$ , les figures pour  $RH_{sorption}=59\%$  et  $30\%$  sont similaires. Cependant les pentes sont différentes aux 3 taux d'humidité : à  $RH_{sorption}=59\%$  il baisse à  $D=1,5.10^{-12} m^2s^{-1}$  et  $D=1,3.10^{-12} m^2s^{-1}$  pour  $RH_{sorption}=30\%$ .

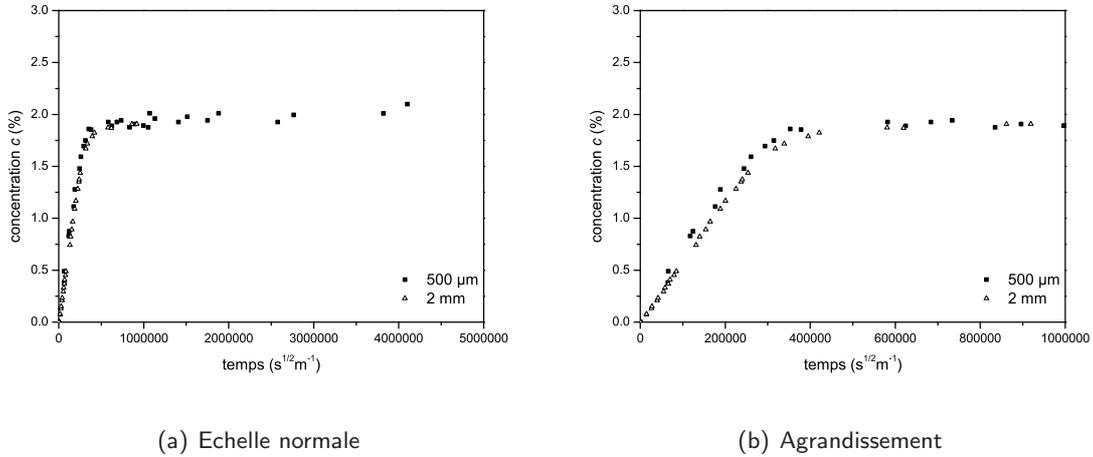


FIG. 4.10 – Comparaison des courbes de sorption de la résine NH pour deux épaisseurs d'échantillons, RH=76 % T=60°C.

#### 4.1.6 Essais de sorption avec différentes épaisseurs d'échantillons

Pour voir une éventuelle influence de l'épaisseur sur la sorption, on réalise des essais sur des échantillons de différentes épaisseurs du même matériau.

Dans notre cas, on voit que les courbes de sorption se superposent relativement bien en prenant simplement la racine du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon pour abscisse (figure 4.10).

#### 4.1.7 Cas des composites

Nous avons réitéré exactement le même type d'expériences sur des séries de composites en faisant varier la fraction volumique  $f$  de renforts de billes de verre de 0 (résine pure) à 30% environ. La figure 4.11 montre le résultat de sorption de ces composites dans une ambiance à un taux d'humidité de 76%, mais les résultats à 59 et 30%RH sont similaires pour les deux types de résine.

Avec la relation entre fraction volumique  $f$  et fraction massique  $\tilde{f}$  de renforts ( $\rho_p$  et  $\rho_r$  étant les masses volumiques respectives de la résine polymère et des renforts) :

$$\frac{1}{\tilde{f}} = 1 + \frac{\rho_p}{\rho_r} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) \quad (4.15)$$

On trouve la concentration dans la résine

$$c_p = \frac{c}{1 - f} \quad (4.16)$$

L'incertitude sur la fraction volumique même de renforts (calculée au paragraphe 3.2.1) laisse donc une incertitude aussi grande sur la concentration en eau des composites. Les figures 4.12 et 4.13 montrent cependant une nette tendance. On observe en effet pour les deux types de résine qu'aux trois humidités relatives testées, plus la fraction volumique de renforts augmente, plus la concentration en

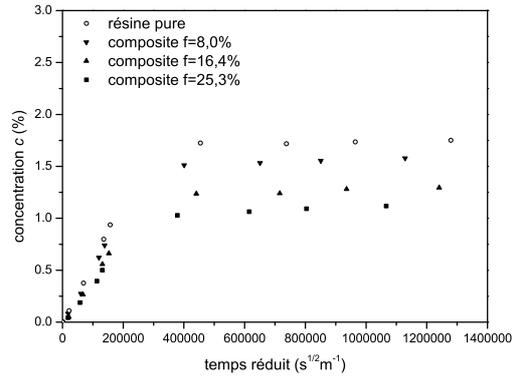


FIG. 4.11 – Prise de masse effective des composites en fonction du temps de la résine NH renforcés billes de verre, RH=76% T=60°C

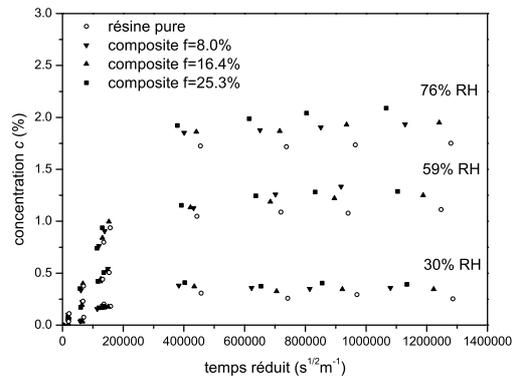


FIG. 4.12 – Prise de masse de la résine des composites en fonction du temps de la résine NH renforcés billes de verre, T=60°C

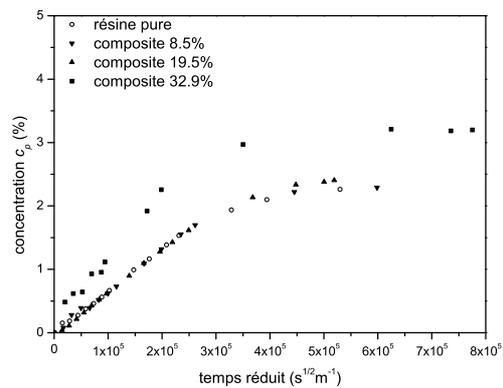


FIG. 4.13 – Prise de masse de la résine des composites en fonction du temps de la résine H renforcés particules aluminium, RH=76% T=60°C

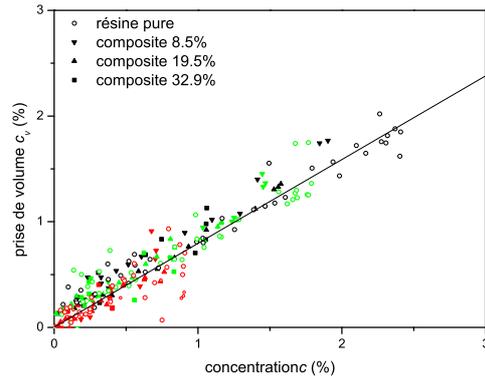


FIG. 4.14 – Loi de gonflement effective des composites en fonction du temps de la résine H renforcée particules aluminium,  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

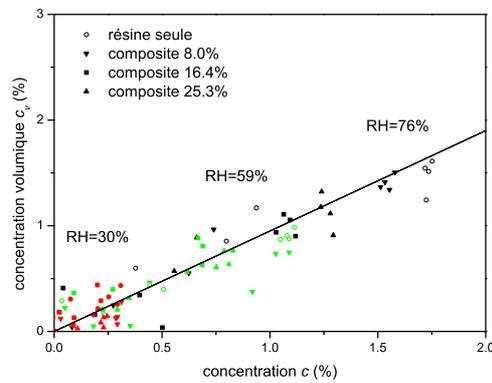


FIG. 4.15 – Loi de gonflement effective des composites en fonction du temps de la résine NH renforcée billes de verre,  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

eau à saturation de la résine augmente également (bien que la concentration globale du composite diminue).

Les mesures de volume permettent ici aussi d'évaluer le gonflement effectif du composite. On remarque sur les figures 4.14 et 4.15 que celui-ci est toujours linéaire quelque soit l'humidité relative et la fraction volumique de renforts. L'incertitude de mesure ne permet par ailleurs pas de déceler une éventuelle dépendance du coefficient de gonflement fonction de la fraction de renforts. On trouve  $\eta=0,32$  pour la résine NH au lieu de 0,23 pour la résine H.

On ne peut par contre pas comparer les coefficients de diffusion dans les différents composites car il n'existe pas de formule de passage entre le coefficient de diffusion apparent et le véritable coefficient de diffusion. Les formules existantes classiques comme celles de Maxwell-Garnett sont effectivement établies pour des diffusions en régime stationnaire (membranes), voir pour cela le paragraphe 1.4.3.

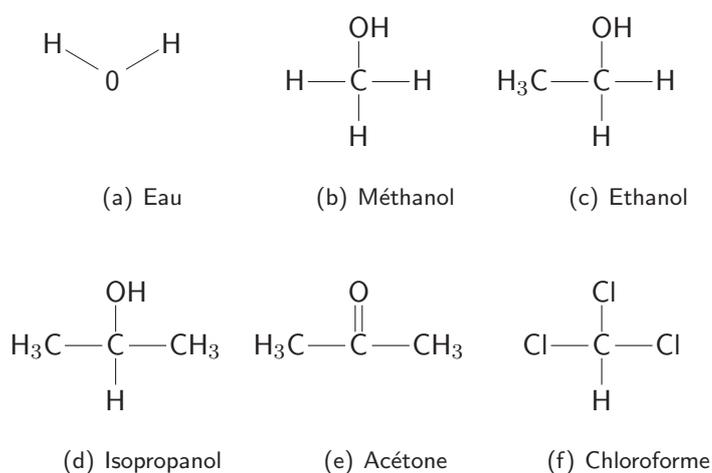


FIG. 4.16 – Formules chimiques des solvants, avec des masses molaires croissantes données dans le tableau 6.12.

## 4.2 Essais de gonflement dans des solvants organiques

Le gonflement en ambiance humide étant relativement limité, nous avons eu recours à des solvants organiques plus lourds qui produisent des effets plus facilement observables.

### 4.2.1 Choix des solvants

Dans une première approche nous avons sélectionné une série de solvants selon les fonctions chimiques qu'ils portent, leur arrangement stérique et leur masse molaire.

Ainsi pour rester dans la même famille chimique que l'eau, nous avons considéré les alcools (porteurs de groupements hydroxyles -OH) de masse croissante : méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) et isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ). La question de la position de la fonction hydroxyle ne se pose pas pour le méthanol et l'éthanol, en revanche nous avons choisi l'isopropanol (ou propane-2-ol) plutôt que le propane-1-ol, du fait de la similitude de sa géométrie avec l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COHCH}_3$ , on passe d'un C-OH à un C=O central). De même le chloroforme  $\text{CHCl}_3$  a un atome de carbone central mais porte trois atomes halogènes (voir figure 4.16).

On a ensuite réalisé un essai de sorption en immersion à  $40^\circ\text{C}$  (température maximale raisonnable d'essai à cause des faibles températures d'ébullition des solvants concernés). Les courbes de sorption obtenues sont présentées figure 4.17 (même si la saturation n'a pas été atteinte dans tous les cas). On peut remarquer que certains solvants commencent avec la même courbe de sorption mais se distinguent fortement à la fin. Comme l'acétone et le méthanol qui suivent le même chemin jusqu'à une concentration de 15%, le méthanol atteint le plateau de saturation ensuite rapidement alors que l'acétone sature à 25%. L'éthanol et le chloroforme, bien qu'ayant des formules chimiques très différentes, suivent également la même courbe de sorption, mais nous n'avons pas pu aller jusqu'à d'éventuels plateaux de saturation (nous nous sommes arrêtés à 4 mois de diffusion).

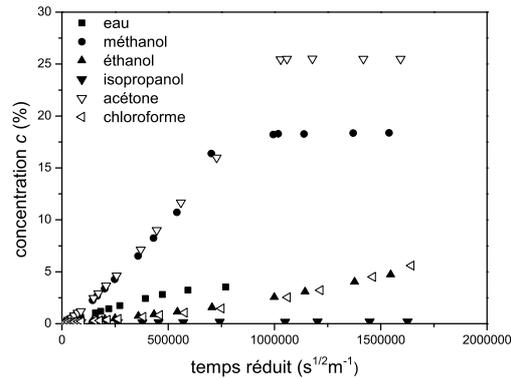


FIG. 4.17 – Courbes de sorption de différents solvants organiques en immersion à 40°C - résine NH.

Nous avons choisi ceux qui présentaient un niveau de saturation suffisant et un coefficient de diffusion assez important que que la durée des expériences ne dépasse pas quelques mois. C'est ainsi que nous avons retenu l'acétone et le méthanol.

#### 4.2.2 Dispositif expérimental

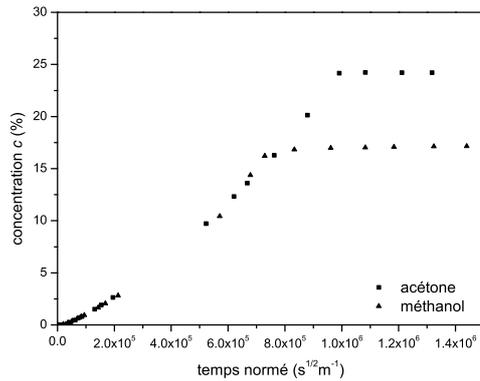
Nous ne considérons plus une sorption en ambiance de vapeur mais une sorption en immersion. On peut voir le dispositif au milieu de la figure 4.1, il est similaire à celui des atmosphères humides mais la nacelle porte-échantillon plonge ici dans le liquide.

La démarche initiale pour les essais de sorption dans les solvants organiques est la même que pour ceux en atmosphère humide. Cependant, n'ayant pas fait de mesures en ambiance de vapeurs de solvant (les essais sont réalisés en immersion), on ne peut pas construire d'isotherme de sorption. Nous avons donc effectué des prises de masse et de volume, et établit la loi de gonflement.

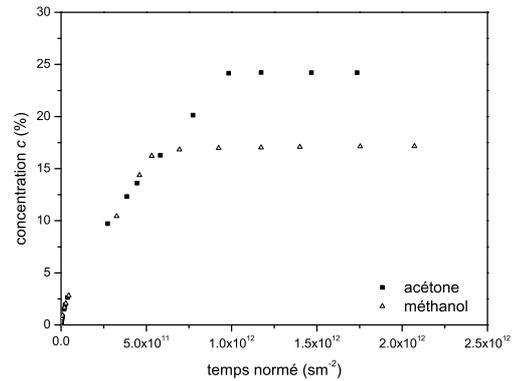
#### 4.2.3 Niveaux de saturation et loi de gonflement de la résine

La courbe de sorption a cette fois une forme nettement sigmoïdale (figure 4.18) lorsqu'elle est tracée en fonction de la racine du temps et nous trouvons encore dans ce cas une loi de gonflement macroscopique linéaire avec un coefficient de gonflement de 0,45 (figure 4.19, un seul échantillon a été utilisé pour chaque solvant). Il est d'ailleurs remarquable que les coefficients de gonflement de l'acétone et du méthanol soient sensiblement identiques, puisque les molécules sont assez différentes.

On a remarqué par ailleurs la progression d'un front de changement de couleur de la résine à partir de la surface. Il n'est pas visible au début de la diffusion, la plaque est néanmoins de couleur uniforme lorsqu'elle est saturée. L'avancée d'un front rappelle la diffusion de cas II (paragraphe 1.2.2), ce qui serait cohérent avec les chutes de température de transition vitreuse sous la température d'essais calculées au paragraphe 1.2.4. On trace alors la concentration en fonction du temps sur la figure 4.19 et l'on observe qu'elle croît linéairement à partir d'une concentration moyenne de 3% jusqu'au



(a) fonction de la racine du temps



(b) fonction du temps

FIG. 4.18 – Courbes de sorption de la résine en immersion dans l'acétone et le méthanol à 40°C fonction de la racine du temps (a) et du temps (b).

plateau de saturation. On a un cas de diffusion intermédiaire entre les cas I et II, avec un exposant  $n$  du temps compris entre  $1/2$  et  $1$  mais que nous n'avons pas pu déterminer.

#### 4.2.4 Essais de sorption avec différentes épaisseurs d'échantillons

Comme pour les sorptions en atmosphère humide, nous avons cherché à voir s'il y avait une différence dans les courbes de prise de masse pour des échantillons d'épaisseurs différentes. Dans notre cas, on ne voit ici pas d'effet sensible de l'épaisseur de l'échantillon jusqu'à environ une concentration moyenne de 3% et après avoir atteint la saturation si l'on prend la racine du temps divisée par l'épaisseur de l'échantillon pour abscisse (figure 4.20).

#### 4.2.5 Cas des composites

Nous avons bien entendu étendu nos essais de sorption dans les solvants organiques aux composites, l'effet du gonflement devant ici être particulièrement marqué.

#### Composites en immersion dans le méthanol

Les résultats sur la résine pure et les composites sont directement présentés dans les figures suivantes. D'abord la concentration moyenne effective dans le composite sur la figure 4.21. On vérifie que les débuts des courbes de sorption respectent la logique fonction de la fraction volumique de renforts (diffusion plus lente). Sur la figure 4.22 on note que l'on retrouve des lois de gonflement macroscopique linéaires et dont les coefficients de gonflement sont proportionnels à la fraction volumique de renfort (figure 4.25). Les renforts sont en effet plus denses que la résine, ne changent pas de masse et pratiquement pas de volume, il est donc logique que le coefficient de gonflement effectif des composites augmente avec la fraction volumique de renforts.

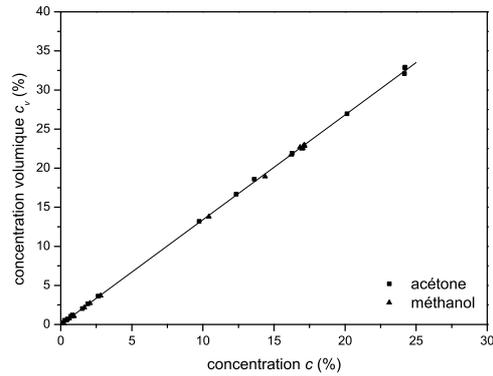
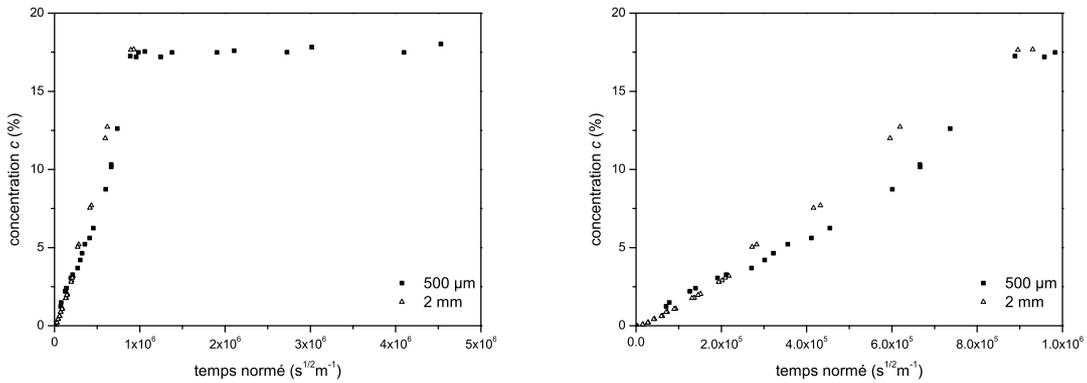


FIG. 4.19 – Loi de gonflement de la résine en immersion dans l'acétone et le méthanol à 40°C -  $\eta = \frac{1}{3}$  pente=0,45.



(a) Echelle normale

(b) Agrandissement

FIG. 4.20 – Comparaison des courbes de sorption de la résine NH pour différentes épaisseurs d'échantillons, en immersion dans le méthanol à T=40°C.

### Composites en immersion dans l'acétone

Les résultats sur la résine pure et les composites sont directement présentés dans les figures suivantes. D'abord la concentration moyenne dans le composite sur la figure 4.23. On note que l'on retrouve la même loi de gonflement macroscopique linéaire indépendante de la fraction volumique de renforts pour l'acétone sur la figure 4.24 (la non linéarité apparente sur la figure n'est qu'une illusion d'optique due au fait que tous les composites ne saturent pas au même niveau).

On confirme également ici la différence de comportement entre le méthanol et l'acétone. En effet, bien qu'ayant des débuts de diffusion similaires, ils se détachent pour atteindre des niveaux de saturation de la résine différents. Et, dans le cas de la diffusion dans les composites, l'étalement

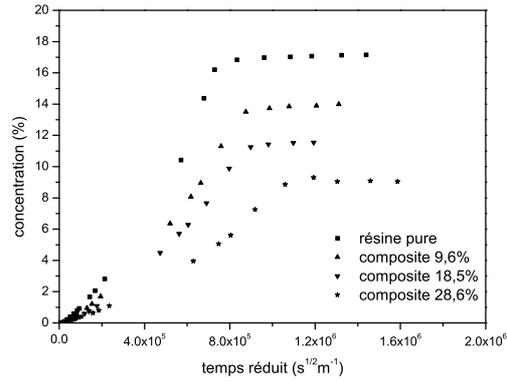


FIG. 4.21 – Courbes de sorption des composites en immersion dans le méthanol à 40 °C.

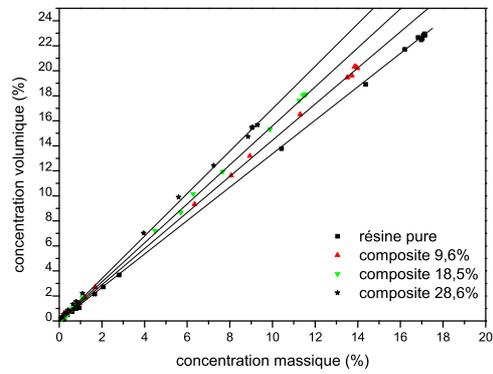


FIG. 4.22 – Lois de gonflement des composites en immersion dans le méthanol à 40 °C -  $\eta = \frac{1}{3}$  pente=0,44 ; 0,48 ; 0,52 et 0,57 respectivement.

des courbes en fonction de la fraction de renforts en début de sorption est nettement plus important pour l'acétone que pour le méthanol.

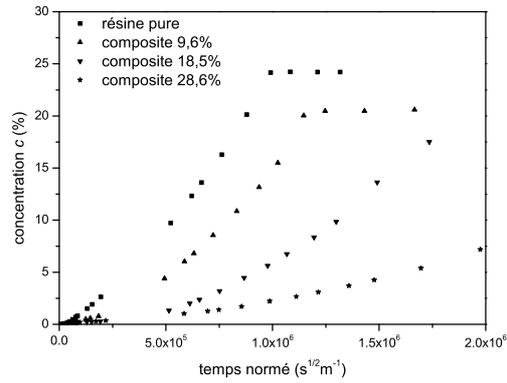


FIG. 4.23 – Courbes de sorption des composites en immersion dans l'acétone à 40 °C.

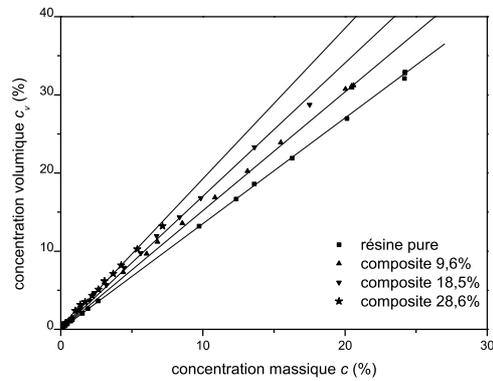


FIG. 4.24 – Lois de gonflement des composites en immersion dans l'acétone à 40 °C -  $\eta = \frac{1}{3}$  pente=0,45 ; 0,51 ; 0,57 et 0,64 respectivement.

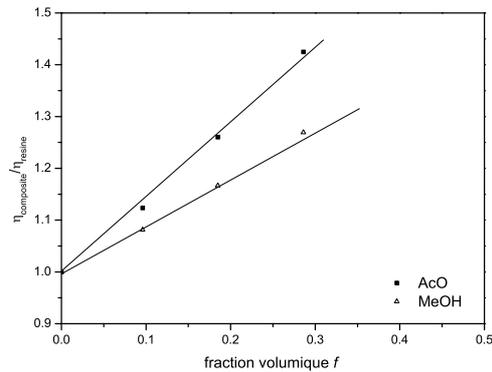


FIG. 4.25 – Rapport entre les coefficients de gonflement effectifs des composites et de la résine en immersion dans le méthanol et l'acétone à 40 °C.



## **Troisième partie**

# **Modèle proposé et discussion**



## Chapitre 5

# Modélisation de l'interaction entre contraintes et diffusion

Ce chapitre détaille le modèle qui a été utilisé dans ce travail. Il exploite les conséquences qu'a le gonflement hydrique (mais il pourrait en fait s'agir de tout autre solvant) dans un polymère lorsque des contraintes sont présentes. Ces conséquences sont de deux types : ce sont à la fois la teneur en eau à l'équilibre et la loi de diffusion qui sont modifiées. Les idées essentielles de ce modèle ont été avancées par Derrien et Gilormini (2007), pour ce qui concerne la teneur à l'équilibre, et par Derrien et Gilormini (2006), pour ce qui est de la modification de la loi de diffusion. Une partie des analyses qui en découlent pour la prise d'eau dans des composites ont été présentées dans Durier *et al.* (2006) et Durier *et al.* (2007) pour des composites isotropes et enfin dans Derrien *et al.* (2007) pour des composites à fibres longues (cas que nous ne considérerons pas ici).

### 5.1 Effet des contraintes sur la teneur à l'équilibre dans un polymère

Considérons un petit volume  $V_p$  contenant du polymère sec. Notons  $n_p$  le nombre de moles correspondant. Ce nombre de moles peut porter soit sur des molécules (éventuellement très longues) de polymère, si l'on peut clairement les distinguer les unes des autres, soit sur des unités constitutives répétitives dans le cas d'un réseau (cas des époxy par exemple). En fait cette nuance n'aura qu'un intérêt formel car ce qui interviendra en fin de compte sera la masse volumique du polymère. Dans ce qui suit, on va s'intéresser à l'ajout d'eau à cette quantité de polymère, et on définira un système thermodynamique par l'enveloppe extérieure de l'amas de molécules et de fractions de molécules de polymère contenu initialement dans  $V_p$ . Il s'agit d'un système ouvert, puisqu'il va échanger de la matière avec son environnement, avec un volume variable mais contenant toujours la même masse de polymère. Cette enveloppe extérieure définit donc la surface de contrôle du système, celle à travers laquelle on comptera les flux de matière (c'est-à-dire, ici, d'eau).

On se limite à des situations où la température (notée  $T$ ) est constante. On suppose le volume  $V_p$  suffisamment petit pour que la concentration en eau et les contraintes puissent y être considérées comme uniformes et, en notant  $c = M_e/M_p = n_e\omega_e/(n_p\omega_p)$  le rapport entre la masse d'eau  $M_e$

et la masse de polymère  $M_p$  dans  $V_p$  (le nombre de moles d'eau dans  $V_p$  est noté  $n_e$ ,  $\omega_e$  et  $\omega_p$  désignent respectivement les masses molaires de l'eau et du polymère), son état sera défini par les deux variables  $c$  et  $\varepsilon$ , où le tenseur  $\varepsilon$  désigne la déformation totale de l'élément de volume.

On se limite aussi aux petites déformations et à un gonflement isotrope donné par une loi linéaire :  $\varepsilon^g = \eta c \mathbf{i}$ , où  $\eta$  désigne le coefficient de gonflement linéique (variation relative de longueur par unité de teneur massique en eau) et  $\mathbf{i}$  le tenseur identité du second ordre. Si le gonflement se produit sans entrave, le volume  $V_p$  devient donc  $V_p + V_g = (1 + 3\eta c)V_p$ , puisque  $V_g/V_p = 3\eta c$ . La déformation élastique est donnée par  $\varepsilon^{el} = \varepsilon - \varepsilon^g$  et les contraintes valent donc  $\boldsymbol{\sigma} = k(\text{tr } \varepsilon - 3\eta c)\mathbf{i} + 2G\mathbf{e}$ , pour un polymère supposé isotrope de module de compression  $k$  et de module de cisaillement  $G$ ,  $\mathbf{e}$  désignant la partie déviatorique de  $\varepsilon$ . On suppose ici que le polymère est initialement sec, mais les raisonnements s'adaptent immédiatement au cas d'une teneur en eau initiale (en désorption, par exemple).

Exprimons l'énergie libre (de Helmholtz) du système considéré ci-dessus, après que l'on ait ajouté de l'eau et imposé une déformation totale :

$$F(c, \varepsilon) = F_0 + n_p f_e(c) + V_p W \quad (5.1)$$

où  $F_0$  est l'énergie libre du polymère sec et sans contraintes,  $f_e(c)$  est la variation d'énergie libre due au mélange libre de contraintes entre eau et polymère, par mole de polymère sec, et  $W$  est l'énergie élastique par unité de volume :

$$W(c, \varepsilon) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \varepsilon^{el} = \frac{k}{2} (\text{tr } \varepsilon - 3\eta c)^2 + G \mathbf{e} : \mathbf{e}. \quad (5.2)$$

Par définition, le potentiel chimique généralisé est donné par la dérivée partielle de l'énergie libre par rapport au nombre de moles d'eau, à déformation totale fixe, et vaut donc :

$$\tilde{\mu}_e = \left. \frac{\partial F}{\partial n_e} \right|_{\varepsilon} = \left. \frac{\partial F}{\partial c} \right|_{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial n_e} = \frac{\omega_e}{n_p \omega_p} \left. \frac{\partial F}{\partial c} \right|_{\varepsilon} = \frac{\omega_e}{\omega_p} f'_e(c) + \frac{\omega_e V_p}{n_p \omega_p} \frac{\partial W}{\partial c} \quad (5.3)$$

et l'on en déduit grâce à 5.2 :

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e(c) + \frac{3\omega_e \eta}{\rho_p} p + \frac{\omega_e}{\rho_p} \left[ \frac{k'(c)}{2} (\text{tr } \varepsilon - 3\eta c)^2 + G'(c) \mathbf{e} : \mathbf{e} \right] \quad (5.4)$$

en notant  $\mu_e(c) = \omega_e f'_e(c) / \omega_p$  le potentiel chimique de l'eau dans le polymère,  $\rho_p = M_p / V_p = n_p \omega_p / V_p$  la masse volumique du polymère sec, et  $p$  la pression hydrostatique ( $p = -\frac{1}{3} \text{tr } \boldsymbol{\sigma} = -k \text{tr } \varepsilon^{el}$ ). Cette pression peut avoir trois causes, qu'il n'est pas nécessaire de distinguer à ce stade : le chargement extérieur, les contraintes induites en un point par le gonflement contrarié dans toute la structure et, pour un composite, les contraintes induites dans le polymère à l'échelle de l'élément de volume par le gonflement contrarié par les renforts qu'il contient. En ajoutant ces trois contributions on aura donc  $p = p_{\text{ex}} + p_{\text{is}} + p_{\text{ir}}$ .

Le terme entre crochets dans (5.4) rend compte d'un éventuel effet de la teneur en eau sur les constantes d'élasticité que nous négligerons dans la suite. Les deux premiers termes conduisent alors à un potentiel chimique qui dépend linéairement de la pression :

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e(c) + \frac{3\omega_e \eta}{\rho_p} p \quad (5.5)$$

Ceci a déjà été obtenu dans la littérature : par Li *et al.* (1966) pour la diffusion dans les métaux (également Larché et Cahn (1973)), où il faut encore expliciter le volume molaire partiel de l'espèce mobile, par Weitsman (1987) et Wu (2001), mais sans que la masse molaire de l'eau apparaisse explicitement. On retrouve également l'expression utilisée par Neogi *et al.* (1986), en adaptant leur définition du gonflement. En résumé, notre résultat présente l'avantage d'être exprimé en fonction de paramètres directement accessibles par des mesures simples et de faire apparaître la masse molaire du fluide qui diffuse.

Considérons maintenant que le volume élémentaire de polymère est en contact avec de l'air humide sur tout son pourtour, avec une pression partielle de vapeur d'eau  $p_e$ . Des molécules d'eau peuvent être échangées à l'interface et l'on s'intéresse à l'état d'équilibre qui va s'établir. L'enthalpie libre totale de l'ensemble des deux milieux peut s'écrire

$$G_t = n_a g_a + \hat{n}_e \hat{g}_e + n_p g_p + n_e g_e \quad (5.6)$$

en utilisant, comme il est classique en thermodynamique chimique, le fait que l'enthalpie libre est extensive et est donc une combinaison linéaire des enthalpies libres molaires des constituants pondérées par les nombres de moles. On a ici désigné par  $n_a$  le nombre de moles d'air dans l'environnement du polymère, par  $\hat{n}_e$  le nombre de moles d'eau dans l'air humide, et par  $g_a$  et  $\hat{g}_e$  les enthalpies libres molaires correspondantes. Supposant que l'équilibre est établi entre les deux milieux,  $G_t$  est à un minimum et l'on a

$$dG_t = d\hat{n}_e \hat{g}_e + dn_e g_e = d\hat{n}_e(\hat{g}_e - g_e) = d\hat{n}_e(\hat{\mu}_e - \tilde{\mu}_e) = 0 \quad (5.7)$$

puisque l'échange d'eau se traduit par  $dn_e = -d\hat{n}_e$ .

On a ici utilisé la définition du potentiel chimique de l'eau, égal à la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport au nombre de moles d'eau, et valant donc  $\hat{\mu}_e = \hat{g}_e$  dans l'air humide et  $\tilde{\mu}_e = g_e$  dans le polymère. Si l'on utilise des expressions classiques du potentiel chimique, où l'air humide est considéré comme un mélange de gaz parfaits et où l'on assimile, dans le polymère (sans contraintes), l'activité à la concentration, on a :

$$\hat{\mu}_e = \hat{\mu}_0 + RT \ln \left( \frac{p_e}{p_0} \right) \quad \text{et} \quad \mu_e = \mu_0 + RT \ln \left( \frac{c}{c_0} \right) \quad (5.8)$$

où  $p_0$  est une pression de référence (prise en général égale à 1 bar), et  $c_0$  une concentration massique de référence,  $\hat{\mu}_0$  et  $\mu_0$  désignant les potentiels chimiques correspondants.

L'égalité des deux potentiels à l'équilibre conduit donc à :

$$\frac{c}{p_e} = \frac{c_0}{p_0} \exp \left( \frac{\hat{\mu}_0 - \mu_0}{RT} - \frac{3\omega_e \eta p}{RT \rho_p} \right) \approx \frac{c_0}{p_0} \exp \left( \frac{\hat{\mu}_0 - \mu_0}{RT} \right) \left( 1 - \frac{3\omega_e \eta}{RT \rho_p} p \right) \quad (5.9)$$

en utilisant les deux premiers termes de (5.4) comme expression de  $\tilde{\mu}_e$  (c'est-à-dire en négligeant l'influence de l'eau sur l'élasticité) et en considérant  $p$  petit devant  $RT \rho_p / (3\omega_e \eta)$  dans la dernière expression. De façon condensée :

$$c = S p_e (1 - A \eta p) \quad \text{avec} \quad S = \frac{c_0}{p_0} \exp \left( \frac{\hat{\mu}_0 - \mu_0}{RT} \right) \quad \text{et} \quad A = \frac{3\omega_e}{RT \rho_p}. \quad (5.10)$$

Si  $p = 0$  on obtient simplement  $c = Sp_e$ , c'est-à-dire la loi de Henry,  $S$  étant la solubilité de l'eau dans le polymère, ce qui tient aux formes simples de potentiel chimique utilisées plus haut. Sous contraintes, on obtient encore une loi de Henry mais avec une solubilité modifiée  $S' = S(1 - A\eta p)$ , qui décroît quand la pression hydrostatique augmente : on dissout moins d'eau si le polymère est en compression (et plus s'il est en dépression). Il est bien sûr exclu que (5.10) puisse conduire à d'aberrantes teneurs en eau négatives pour de très grandes pressions, puisque  $p$  a été supposé très inférieur à  $A\eta$  pour l'obtenir.

Si le coefficient  $A$  sera utilisé dans ce qui suit, on peut lui préférer une contrainte de référence qui fait en plus jouer le coefficient de gonflement et permet de caractériser l'amplitude des effets du couplage entre contraintes et absorption de fluide :

$$\sigma_D = \frac{RT\rho_p}{\eta\omega_e}. \quad (5.11)$$

Dans le cas d'une traction uniaxiale imposée, par exemple, la concentration à saturation sous contraintes (5.10) sera donc affectée de façon très simple par le rapport entre la contrainte appliquée et  $\sigma_D$  :  $c = Sp_e(1 + \sigma/\sigma_D)$ . On voit aussi clairement que, pour que l'effet des contraintes soit notable, il faut que  $\sigma_D$  soit petit et donc que le coefficient de gonflement et la masse molaire de l'entité qui diffuse soient grands, les autres paramètres étant peu susceptibles de varier :  $T$  de l'ordre de 300 K et  $\rho_p$  de l'ordre de  $1,2 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, soit un numérateur de l'ordre de 3 GPa g/mol avec  $R = 8,314$  J/mol/K. Si le coefficient de gonflement peut varier, typiquement, de 0,2 à 0,5 (gamme citée, à partir de divers polymères, dans la synthèse de Weitsman (2000)), soit du simple au double, l'effet de  $\omega_e$  peut être bien plus fort puisque des solvants organiques mentionnés dans la littérature pour des expériences de sorption ou de perméation tels que le méthanol, l'acétone, le dichlorométhane, l'iodure de méthyle, ou encore le dodécane, ont des masses molaires respectives de 32, 58, 85, 142 et 170 g/mol qui peuvent donc être bien supérieures à celle de l'eau (18 g/mol) et sont susceptibles d'abaisser la contrainte de référence d'un facteur de l'ordre de 10, passant de 833 MPa pour l'eau à 88 MPa pour le dodécane, avec  $\eta = 0,2$ .

Si le potentiel de l'eau dans le polymère était plus complexe que celui utilisé dans (5.8), la loi de Henry ne serait pas suivie mais on pourrait conserver l'expression en logarithme en remplaçant  $c/c_0$  par le rapport d'activités  $a(c)/a(c_0)$ . On aurait alors obtenu à la place de (5.10) :

$$a(c) = \frac{a(c_0)}{c_0} Sp_e(1 - A\eta p). \quad (5.12)$$

L'isotherme de sorption non linéaire mesuré sans contraintes permettrait d'accéder à la loi reliant l'activité à la concentration puisque, en le lisant sous la forme  $p_e(c)$  et non sous la forme usuelle  $c(p_e)$ , on aurait une mesure de  $\frac{c_0}{S} \frac{a(c)}{a(c_0)}$  d'après (5.12). On en déduirait ensuite l'isotherme de sorption avec contraintes appliquées, en effectuant simplement une affinité parallèlement à l'axe de la pression partielle en vapeur d'eau puisque (5.12) conduit à :

$$p_e = \frac{1}{S} \frac{c_0}{a(c_0)} \frac{a(c)}{1 - A\eta p}. \quad (5.13)$$

En d'autres termes : que le polymère suive ou non la loi de Henry, le modèle proposé prévoit que l'application de contraintes impose à l'isotherme de sorption sans contraintes une affinité parallèlement à

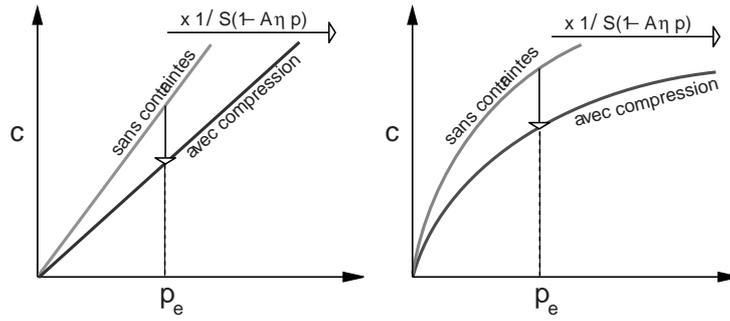


FIG. 5.1 – Effet schématique des contraintes prévu sur l'isotherme de sorption, qu'il soit linéaire (loi de Henry, à gauche) ou non (à droite).

l'axe de la pression partielle en vapeur d'eau et de rapport  $1/(1 - A\eta p)$ , ce qui est résumé graphiquement sur la figure 5.1 où l'on rappelle également la principale tendance obtenue : une compression réduit la prise d'eau (et bien sûr une dépression l'accroîtrait).

## 5.2 Effet des contraintes sur la teneur à l'équilibre dans un composite

Dans un matériau composite constitué d'une matrice polymère et de renforts, on désignera par  $f$  la fraction volumique de renforts, que l'on supposera ne pas absorber d'eau (l'analyse pourrait bien sûr s'étendre en incluant un gonflement des renforts). Ce pourront être par exemple des fibres, longues ou courtes, ou encore des particules, sphériques ou non. On supposera également que le composite ne s'endommage pas, et qu'il n'apparaît donc pas de fissures ou de pores susceptibles de stocker de l'eau en plus de ce qui sera dissout dans la matrice polymère. De même, il ne sera pas tenu compte d'une possible interphase autour des renforts pouvant absorber davantage d'eau que le polymère de la matrice, comme cela est suggéré par exemple dans la synthèse de Weitsman (2000).

Il sera par la suite nécessaire d'utiliser également la fraction massique en renforts  $\tilde{f}$ , avec par conséquent les relations

$$\frac{1}{\tilde{f}} = 1 + \frac{\rho_p}{\rho_r} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{f} = 1 + \frac{\rho_r}{\rho_p} \left( \frac{1}{\tilde{f}} - 1 \right) \quad (5.14)$$

découlant de  $\tilde{f} = M_r/(M_p + M_r)$ , l'indice  $r$  renvoyant à renforts (l'indice  $p$  se référant à polymère) et donc  $\rho_r$  désignant la masse volumique des renforts. Dans le cas d'un composite, les renforts contrarient le gonflement que voudrait subir la matrice, ce qui induit des contraintes internes et par conséquent influe sur la quantité d'eau absorbée par celle-ci pour une humidité ambiante donnée. C'est ce que nous allons maintenant évaluer, en nous limitant ici au cas de composites isotropes sans contraintes extérieures appliquées.

Le résultat principal que l'on va obtenir exploite une propriété remarquable que l'on va préalablement établir : pour une large gamme de composites isotropes, une concentration en eau uniforme dans la matrice y induit une pression hydrostatique uniforme elle aussi. Cela sera établi de façon très explicite pour un assemblage de sphères composites de Hashin, puis généralisé. Il est alors très

simple d'utiliser la relation d'équilibre (5.10) pour relier la concentration en eau dans la matrice du composite aux conditions d'humidité extérieure. Outre les équations d'équilibre de la mécanique et la loi de comportement hydroélastique, on aura alors satisfait également les équations de la diffusion en stationnaire : équilibre avec le milieu extérieur et flux nul dans toute la matrice puisque le potentiel chimique généralisé (déterminé par la concentration et la pression hydrostatique) y sera uniforme.

### 5.2.1 Cas particulier d'un empilement de sphères de Hashin

Considérons d'abord le cas d'un composite ayant une microstructure particulière, celle d'un empilement de sphères de Hashin (1962), car une solution complètement analytique peut alors être obtenue. Au centre d'une sphère de rayon  $b$  constitué de polymère (modules de compression et de cisaillement  $k_p$  et  $G_p$ ) on place un renfort ( $k_r$  et  $G_r$ ) sphérique de rayon  $a$ . La coque de matrice subit un gonflement  $\varepsilon^g = \eta c_i$  et son bord extérieur est libre. Dans ces conditions, on peut empiler de telles sphères, ainsi que des sphères homothétiques, jusqu'à remplir un volume donné, avec une microstructure fractale (il faut aller jusqu'à des sphères infiniment petites pour remplir tous les interstices). Le champ de contraintes est identique dans toutes ces sphères, à une homothétie près, la condition de bord libre à la surface de chaque sphère assurant la compatibilité aux points de contact. Nous allons montrer que la solution exacte correspond à une teneur en eau  $c$  uniforme dans la matrice

Considérons un champ de déplacements purement radial dans une des sphères composites, défini par :

$$u_r = A_1 r + \frac{A_2}{r^2} \quad \text{dans le polymère,} \quad u_r = A_3 r \quad \text{dans le renfort central.} \quad (5.15)$$

Les composantes non nulles de la déformation sont alors :

$$\varepsilon_{rr} = A_1 - 2\frac{A_2}{r^3}, \quad \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\phi\phi} = A_1 + \frac{A_2}{r^3} \quad \text{dans le polymère,} \quad \varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\phi\phi} = A_3 \quad \text{dans le renfort,} \quad (5.16)$$

en utilisant les coordonnées sphériques usuelles, avec  $\varepsilon_{rr} = du/dr$  et  $\varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\phi\phi} = u/r$ . Les composantes des contraintes qui en résultent se déduisent de la loi de Hooke, qui s'écrit ici

$$\boldsymbol{\sigma} = \left( k_p - \frac{2}{3}G_p \right) \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^g)\mathbf{i} + 2G_p(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\varepsilon}^g) \quad \text{et} \quad \boldsymbol{\sigma} = \left( k_r - \frac{2}{3}G_r \right) \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{i} + 2G_r\boldsymbol{\varepsilon} \quad (5.17)$$

respectivement dans le polymère, qui subit un gonflement, et dans le renfort qui n'en subit pas. en notant  $k_p$  et  $G_p$  (respectivement  $k_r$  et  $G_r$ ) les modules de compression et de cisaillement dans le polymère (et dans le renfort). On obtient alors :

$$\sigma_{rr} = 3k_p(A_1 - \eta c_p) - 4G_p \frac{A_2}{r^3} \quad \text{et} \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = 3k_p(A_1 - \eta c_p) + 2G_p \frac{A_2}{r^3} \quad (5.18)$$

dans la coque de polymère, où la teneur en eau (supposée uniforme pour l'instant) a été notée  $c$ , et

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = 3k_r A_3 \quad (5.19)$$

dans le renfort sphérique qu'elle entoure.

On peut facilement vérifier que la continuité du déplacement et du vecteur contrainte à l'interface renfort-matrice (pour  $r = a$ ) est bien assurée, ainsi que la nullité le vecteur contrainte à la surface externe de la sphère composite (en  $r = b$ , avec  $f = (a/b)^3$ ), si l'on choisit

$$A_1 = \frac{\eta c_p}{L} \left[ 1 + \frac{4}{3}(1-f) \frac{G_p}{k_r} \right], \quad A_2 = -\frac{\eta c_p}{L} a^3, \quad A_3 = \frac{\eta c_p}{L} \frac{4}{3}(1-f) \frac{G_p}{k_r}, \quad (5.20)$$

avec

$$L = 1 + \frac{4}{3} G_p \left( \frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r} \right). \quad (5.21)$$

De plus, la seule équation d'équilibre qui n'est pas identiquement nulle  $\frac{d\sigma_{rr}}{dr} + \frac{2}{r}(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) = 0$  est satisfaite, et le champ purement radial ci-dessus est compatible de sphère à sphère, comme dans le calcul original de Hashin (1962) où le but était de calculer le module de compression effectif.

On a donc bien obtenu la solution analytique complète du problème posé dans tout l'assemblage de sphères, et l'hypothèse d'une teneur en eau uniforme dans la matrice est ainsi validée. La pression dans le polymère, où elle est donc uniforme, vaut :

$$p_{ir} = 3K\eta c \quad \text{avec} \quad K = \frac{f}{\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r} + \frac{3}{4G_p}}, \quad (5.22)$$

où la notation  $p_{ir}$  rappelle qu'il ne s'agit là que de la contribution à la pression hydrostatique dans la matrice due au gonflement contrarié par les renforts.

La pression est également uniforme dans le noyau, où de plus le déviateur des contraintes est nul (alors que ce n'est pas le cas dans la matrice, où les contraintes varient mais pas la pression) ; elle y vaut  $-3k_r A_3$ , soit  $-(1-f)p_{ir}/f$ , ce que l'on retrouve directement en écrivant que la moyenne de la pression sur l'ensemble du composite est nulle, les renforts étant par conséquent en dépression. Il en résulte que la contrainte radiale, seule contrainte principale qui ne soit pas une compression, est maximale à l'interface renfort-polymère et vaut

$$\sigma_{rr}^{\max} = 3 \frac{1-f}{f} K \eta c. \quad (5.23)$$

L'interface est donc susceptible de subir des décohésions si le gonflement du polymère est trop fort.

## 5.2.2 Composites isotropes de microstructures plus générales

Dans un composite isotrope de microstructure générale, la moyenne dans la matrice de la pression hydrostatique et la moyenne de son carré peuvent être déduites de l'énergie élastique  $\tilde{u}$  stockée lors du gonflement dans le composite, par unité de volume, en exploitant les résultats généraux obtenus par Kreher (1990) :

$$\langle p \rangle = \frac{1}{3\eta(1-f)} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial c} \quad \text{et} \quad \langle p^2 \rangle = \frac{2k_p^2}{1-f} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial k_p}. \quad (5.24)$$

Pour un composite isotrope, l'énergie élastique  $\tilde{u}$  s'écrit sous la forme suivante (Kreher (1990) avec une erreur d'impression facile à corriger) :

$$\tilde{u} = \frac{9}{2} \frac{f/k_r + (1-f)/k_p - 1/\tilde{k}}{(1/k_r - 1/k_p)^2} (\eta c)^2 \quad (5.25)$$

et il ne reste donc qu'à exprimer le module de compression effectif du composite  $\tilde{k}$  pour obtenir les moyennes voulues. Si la microstructure est telle que le modèle de Mori et Tanaka (1973) s'applique de façon acceptable (distribution isotrope des renforts avec une teneur de l'ordre de la dizaine de pourcent), ce qui est fréquemment supposé pour les composites, on prendra donc :

$$\tilde{k} = \frac{4G_p[fk_r + (1-f)k_p] + 3k_rk_p}{4G_p + 3[(1-f)k_r + fk_p]} \quad (5.26)$$

Associée à (5.25), cette expression conduit à :

$$\tilde{u} = \frac{18f(1-f)}{\frac{3}{G_p} + 4\left(\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r}\right)} (\eta c)^2 \quad (5.27)$$

d'où découlent immédiatement, à partir de (5.24) :

$$\langle p \rangle = \frac{12f}{\frac{3}{G_p} + 4\left(\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r}\right)} \eta c \quad \text{et} \quad \langle p^2 \rangle = \frac{144f^2}{\left[\frac{3}{G_p} + 4\left(\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r}\right)\right]^2} (\eta c)^2. \quad (5.28)$$

La pression moyenne dans la matrice a donc la même expression que dans le cas particulier d'un assemblage de Hashin (ce qui est naturel puisque (5.26) donne aussi le module de compression effectif d'un tel assemblage) et elle est encore uniforme puisque son carré est égal à la moyenne du carré de la pression.

Il est donc facile de calculer maintenant la teneur en eau dans la matrice polymère à l'équilibre, en la reliant à la pression par (5.10), ce qui permet de satisfaire les conditions d'équilibre avec le milieu extérieure et conduit à :

$$c_c = (1 - \tilde{f})c_p = \frac{(1 - \tilde{f})S p_e}{1 + 3SAK\eta^2 p_e} \quad (5.29)$$

avec l'expression de  $K$  donnée en (5.22) et en notant  $c_c$  la teneur en eau dans le composite (rappelons que  $\tilde{f}$  désigne la teneur massique en renforts).

Dans une ambiance humide fixée, le composite absorbe donc moins d'eau que le polymère sans renforts pour deux raisons : parce que les renforts n'absorbent pas d'eau, c'est l'effet du terme  $1 - \tilde{f}$  dans (5.29), et parce que les contraintes internes induites dans la matrice par le gonflement y restreignent la prise d'eau, c'est l'effet du dénominateur de (5.29) qu'illustre la Figure 5.2. Il est intéressant de remarquer que (5.29) définit un isotherme de sorption du composite qui n'est pas linéaire, mais qui est du type de Langmuir :

$$c_c = \frac{\alpha p_e}{1 + \beta p_e} \quad (5.30)$$

alors que la matrice seule avait un isotherme de type Henry (linéaire).

On avait déjà obtenu ci-dessus une modification d'isotherme de sorption similaire dans le cas d'un polymère homogène soumis à des contraintes extérieures, mais c'est ici l'effet mécanique des renforts qui fait passer d'un type d'isotherme à un autre pour un composite sans contraintes extérieures, par le biais des contraintes internes induites et de la variation de solubilité qui en résulte. Ne pas tenir

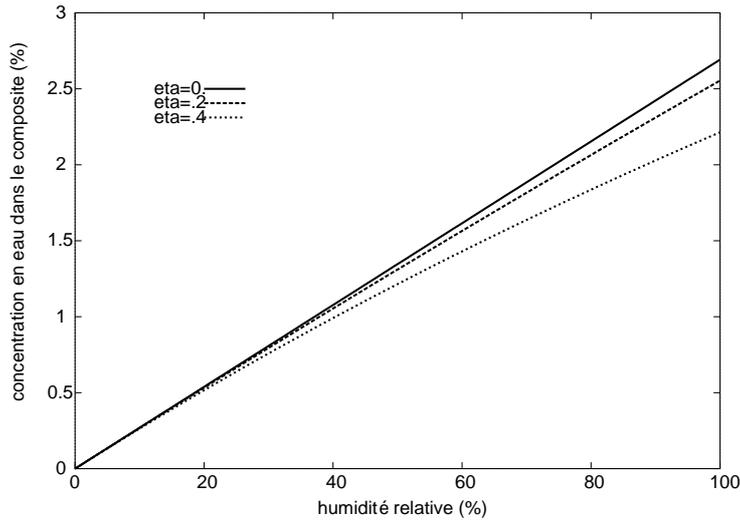


FIG. 5.2 – Effet du gonflement sur la prise d'eau d'un composite époxy-billes de verre (30%), pour différentes valeurs du coefficient de gonflement  $\eta$ . L'humidité relative portée en abscisse est le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau  $p_e$  et la pression de vapeur saturante  $p_{sat}$ .

compte de cet effet (et donc prendre  $K = 0$ ) conduirait à la simple loi des mélanges  $c_c = (1 - \tilde{f})S p_e$ . La Figure 5.3 montre l'influence de la fraction volumique de renforts, qui est double :  $f$  intervient au numérateur de (5.29) au travers de  $\tilde{f}$ , mais également au dénominateur puisque la teneur en renforts intervient dans l'expression de  $K$ .

### 5.3 Modification de la loi de diffusion

Afin de prendre en compte l'effet des contraintes sur la loi de diffusion s'il y a gonflement, on peut incorporer le potentiel chimique généralisé dans l'expression du flux de diffusion. On pourra utiliser l'expression du flux de diffusion  $\mathbf{j}$  suivante :

$$\mathbf{j} = -B(c, T) \mathbf{grad} \tilde{\mu}_e = -\frac{D \rho_p}{RT \omega_e} c \mathbf{grad} \tilde{\mu}_e \quad (5.31)$$

avec  $B > 0$ , ou  $D > 0$ . Ici  $B$  désigne la mobilité, fonction de la concentration, de la température (ainsi que, mais à un degré considéré comme moindre, des contraintes), et  $D$  la diffusivité. Suivant par exemple Larché et Cahn (1982), on peut exprimer la mobilité comme  $B = D\tilde{c}/(RT)$  où  $\tilde{c}$  représente la concentration de soluté en moles par unité de volume, ce qui conduit à l'expression finale dans (5.31) avec notre définition de  $c$ . Il s'agit bien là de l'expression de la loi de diffusion, puisqu'elle définit le flux de moles d'eau, et elle relie ce dernier au gradient d'une quantité qui n'est autre que le potentiel chimique généralisé.

En reportant dans l'expression du bilan en eau on obtient donc :

$$\dot{c} = \frac{D}{RT} \text{div} [c \mathbf{grad} \tilde{\mu}_e(c, \sigma)] \quad (5.32)$$

puisque  $\dot{c} = \dot{n}_e \omega_e / (n_p \omega_p)$ . Dans l'expression ci-dessus, où l'on a supposé une température uniforme, on a préféré introduire les contraintes comme variable du potentiel chimique généralisé, ce qui est

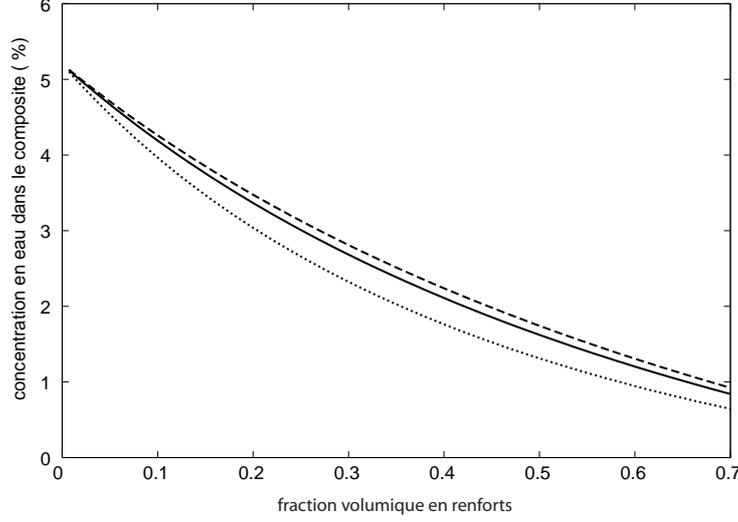


FIG. 5.3 – Effet de la fraction volumique de renforts sur la prise d'eau d'un composite époxy-billes de verre avec (courbe en trait plein) et sans (courbe en trait interrompu) effet du gonflement. L'utilisation d'un coefficient de gonflement de 0,4 amplifie cet effet (courbe en pointillés).

tout à fait licite puisque la déformation totale (variable utilisée jusqu'ici) peut s'exprimer en fonction de  $c$  et de la déformation élastique et donc des contraintes. En exprimant le potentiel généralisé  $\tilde{\mu}_e$  à l'aide de (5.5) et (5.8), négligeant par conséquent les variations des constantes d'élasticité avec la teneur en eau pour simplifier, on a donc :

$$\begin{aligned} \dot{c} &= \frac{D}{RT} \operatorname{div} \left( c \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial c} \mathbf{grad} c + c \frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial p} \mathbf{grad} p \right) = D \operatorname{div} \left( \mathbf{grad} c + \frac{3\omega_e \eta}{RT \rho_p} c \mathbf{grad} p \right) = \\ &= D (\Delta c + A \eta c \Delta p + A \eta \mathbf{grad} c \cdot \mathbf{grad} p) \end{aligned} \quad (5.33)$$

en notant  $\Delta$  l'opérateur laplacien et avec, comme défini en (5.10),  $A = \frac{3\omega_e}{RT \rho_p}$ . Si le gonflement est nul, on retrouve bien la loi de Fick classique  $\dot{c} = D \Delta c$ .

Comme l'a rappelé Weitsman (1987), en reprenant une remarque antérieure de Gurtin (1977), ou encore Wu (2001), on peut de plus exprimer le laplacien de la pression induite par le gonflement en fonction de celui de la concentration lorsque les propriétés élastiques sont uniformes dans tout le polymère. En effet, la loi de Hooke  $\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1+\nu_p}{E_p} \boldsymbol{\sigma} + 3 \frac{\nu_p}{E_p} p_{is} \mathbf{i} + \eta c \mathbf{i}$ , avec ici  $\operatorname{tr} \boldsymbol{\sigma} = -3p_{is}$ , conduit alors immédiatement à

$$\sum_{i,j} \frac{\partial^2 \varepsilon_{ij}}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{1+\nu_p}{E_p} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \sigma_{ij}}{\partial x_i \partial x_j} + 3 \frac{\nu_p}{E_p} \Delta p_{is} + \eta \Delta c. \quad (5.34)$$

Or, l'équation d'équilibre  $\sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0$  (pour tout  $i$ ) donne  $\sum_{i,j} \frac{\partial^2 \sigma_{ij}}{\partial x_i \partial x_j} = 0$  et le fait que le champ

de déformation dérive d'un champ de déplacement donne  $\sum_{i,j} \frac{\partial^2 \varepsilon_{ij}}{\partial x_i \partial x_j} = \Delta \text{tr} \varepsilon$ . En effet :

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 \varepsilon_{ij}}{\partial x_i \partial x_j} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) \right] = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[ \frac{\partial^2 \varepsilon_{ii}}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon_{jj}}{\partial x_i^2} \right] = \sum_i \frac{\partial^2 \text{tr} \varepsilon}{\partial^2 x_i}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Comme la loi de Hooke conduit de plus à  $\text{tr} \varepsilon = -3 \frac{1-2\nu_p}{E_p} p_{is} + 3\eta c$ , (5.34) devient :

$$-3 \frac{1-2\nu_p}{E_p} \Delta p_{is} + 3\eta \Delta c = 3 \frac{\nu_p}{E_p} \Delta p_{is} + \eta \Delta c \quad (5.36)$$

soit finalement, quelles que soient les conditions aux limites et le champ de concentration (puisque l'on n'a utilisé que l'équilibre, la loi de Hooke et la compatibilité) :

$$\Delta p_{is} = \frac{2}{3} \frac{E_p}{1-\nu_p} \eta \Delta c \quad (5.37)$$

qui, une fois reporté dans (5.33), où  $p = p_{is} + p_{ex}$  donne enfin :

$$\dot{c} = D(1 + \alpha \eta^2 c) \Delta c + D A \eta c \Delta p_{ex} + D A \eta \mathbf{grad} c \cdot \mathbf{grad} p \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{2}{3} \frac{A E_p}{1-\nu_p}. \quad (5.38)$$

Si les conditions aux limites sont indépendantes de la pression, alors on peut donc déterminer le champ de concentration indépendamment de celui des contraintes en résolvant (5.38). Les contraintes peuvent ensuite être obtenues par résolution d'un problème analogue à de la thermoélasticité (la concentration étant fixée) : c'est le découplage remarqué par Gurtin (1977), Weitsman (1987), Wu (2001), et peut-être d'autres bien avant. Par contre, si les conditions aux limites couplent concentration et contraintes (ou, au moins, pression), comme on a montré plus haut que c'est effectivement le cas si le polymère gonfle, alors la résolution est plus complexe car les deux champs restent couplés.

La seule solution triviale, stationnaire en concentration ( $\dot{c} = 0$ ), est celle à concentration et contraintes uniformes. On a alors  $\tilde{\mu}_e$  uniforme et le flux est nul partout d'après (5.31), ce qui est acceptable lorsque les conditions aux limites conduisent, en stationnaire, à un flux nul au bord. C'est le cas, courant par exemple dans les essais de sorption, d'une plaque homogène libre de contraintes et saturée.

## 5.4 Application à la diffusion dans une plaque homogène

Considérons une plaque d'épaisseur  $e$  dans la direction  $x$ , et très large dans les deux directions perpendiculaires afin de pouvoir négliger les effets de bord. Chaque face de cette plaque, initialement sèche, est mise en contact avec la même atmosphère humide. L'équation différentielle à résoudre lorsqu'il y a couplage entre diffusion et contraintes par le biais du gonflement se déduit de (5.38) et de (2.35) en considérant que la diffusion s'effectue uniquement selon  $x$  :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(1 + \alpha \eta^2 c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D \alpha \eta^2 \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2, \quad (5.39)$$

avec  $\alpha$  défini en (5.38). Une équation identique peut être déduite de la relation (14) de Neogi *et al.* (1986) en adaptant leurs notations et en tronquant le potentiel de Flory-Huggins-Rehner en un simple logarithme.

Cette équation est inchangée si l'on impose, de plus, des efforts extérieurs dont la composante hydrostatique  $p_{\text{ex}}$  est uniforme (une traction uniaxiale imposée à la plaque, par exemple). Elle devra être intégrée numériquement de façon incrémentale avec pour conditions en  $x = 0$ , en supposant qu'une loi de Henry s'applique (sinon l'écriture est plus complexe en utilisant l'activité) :

$$c(0, t) = Sp_e[1 - A\eta p(0, t)] \quad \text{et} \quad p(0, t) = \frac{2}{3} \frac{\eta E}{1 - \nu} [c(0, t) - \bar{c}(t)] + p_{\text{ex}} \quad (5.40)$$

c'est-à-dire :

$$c(0, t) = Sp_e \frac{1 + \alpha\eta^2 \bar{c}(t) - A\eta p_{\text{ex}}}{1 + \alpha\eta^2 Sp_e}. \quad (5.41)$$

Au premier incrément, on impose donc  $Sp_e(1 + \alpha\eta^2 \bar{c}(0) - A\eta p_{\text{ex}})/(1 + \alpha\eta^2 Sp_e)$  au bord, le profil de concentration initial étant supposé connu, puis on calcule le profil de concentration et la valeur moyenne qui en découlent à la fin de l'incrément, ce qui est utilisé pour calculer la concentration que l'on va imposer au bord durant l'incrément suivant, et ainsi de suite. À l'équilibre, la concentration est uniforme et vaut  $Sp_e(1 - A\eta p_{\text{ex}})$  puisque, la concentration étant devenue uniforme, les contraintes se réduisent à  $p_{\text{ex}}$ .

On procède donc selon un schéma explicite, par une succession d'étapes durant lesquelles la concentration au bord est fixe et imposée par le résultat de l'incrément précédent. On applique un algorithme de différences finies très simple :

$$c_i^{j+1} = c_i^j + D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} [1 + \alpha\eta^2 c_i] [c_{i+1}^j - 2c_i^j + c_{i-1}^j] + D \frac{\Delta t}{4\Delta x^2} [c_{i+1}^j - c_{i-1}^j]^2 \quad (5.42)$$

entre les pas de temps  $j$  et  $j + 1$  séparés de  $\Delta t$ , en utilisant les valeurs aux points d'espace  $i - 1$ ,  $i$  et  $i + 1$  séparés de  $\Delta x$ . En raison de la symétrie on raisonne sur une demi-épaisseur de la plaque, on traite le point au bord comme indiqué plus haut, et celui situé sur le centre de symétrie subit une mise à jour donnée par

$$c_i^{j+1} = c_i^j + 2D \frac{\Delta t}{\Delta x^2} [1 + \alpha\eta^2 c_i] [c_{i-1}^j - c_i^j] \quad (5.43)$$

afin d'imposer la symétrie du profil de concentration.

La figure 5.4 illustre les résultats obtenus dans le cas d'une résine Hercules 3502. Le coefficient de gonflement a été pris égal à 0,2 et il en résulte un effet très peu prononcé sur la courbe de prise de masse en l'absence d'efforts extérieurs appliqués, par rapport à un traitement classique (loi de Fick avec conditions aux limites fixes). Par contre, la prise en compte de l'interaction entre contraintes et concentration à saturation influe sur le niveau final des courbes, sans qu'une influence sur le temps nécessaire pour atteindre la saturation soit très visible. L'effet du coefficient de gonflement, toutes choses égales par ailleurs ( $E = 3,65$  GPa,  $\nu = 0,36$ ,  $A = 16,5$  GPa<sup>-1</sup>), est nettement observé sur la figure 5.5. L'aspect sigmoïdal de la courbe, déjà obtenu par Neogi *et al.* (1986) et observé expérimentalement par Long et Richman (1960) avec de l'iodure de méthyle, est plus accentué et l'écart à la simple loi de Fick (que l'on retrouve pour  $\eta = 0$ ) est plus prononcé lorsque de fortes

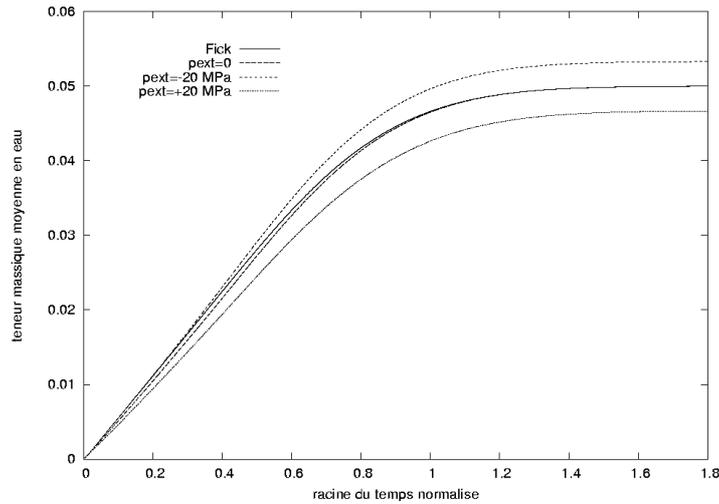


FIG. 5.4 – Effet de la prise en compte de l'interaction contraintes-diffusion sur la prise de masse d'une résine Hercules 3502.

$\eta$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$D_F/D$	1	0,98	0,92	0,86	0,78	0,70

TAB. 5.1 – Rapport entre la diffusivité  $D_F$  donnée par l'application de la formule (2.10) et la véritable diffusivité de la résine, pour différentes valeurs du coefficient de gonflement.

valeurs de  $\eta$  sont employées. Si l'on remplace l'eau par de l'iodure de méthyle, toutes choses égales par ailleurs (on ne change donc que  $\omega_e$  de 18 g/mol en 142 g/mol), l'effet du coefficient de gonflement est beaucoup plus net, comme le montre la figure 5.6.

Il est intéressant de voir quelle valeur de diffusivité serait obtenue si l'on employait la relation (2.10) sur les courbes de prise de masse avec couplage de la figure 5.5, alors que la solution classique ne s'applique pas. Les résultats présentés dans le tableau 5.1 montrent que l'erreur s'accroît de façon non linéaire avec le coefficient de gonflement, atteignant 30% pour  $\eta = 0,5$ , mais qu'elle resterait en deçà de 10% pour  $\eta = 0,2$ . Lorsque le couplage est fort, une méthode de dépouillement reste à élaborer, puisqu'on ne dispose pas de solution analytique. Une première approche pourrait bien sûr consister à essayer plusieurs valeurs de  $D$  avec le programme jusqu'à obtenir un bon accord avec la courbe expérimentale.

La figure 5.7 est l'équivalent de la figure 5.4 avec un coefficient de gonflement de 0,5 : on a alors un effet très net du couplage contraintes-diffusion, plus accentué sur la forme des courbes que sur le niveau de saturation. On observe alors plus nettement que sur la figure 5.4 que le temps nécessaire pour atteindre la saturation n'est modifié ni par les efforts extérieurs ni pas la prise en compte du couplage, ce qui est également corroboré par la figure 5.5.

Afin de juger du rôle des différents termes du membre de droite de (5.39), nous avons comparé la solution complète à deux calculs simplifiés : en négligeant seulement le terme quadratique ou en

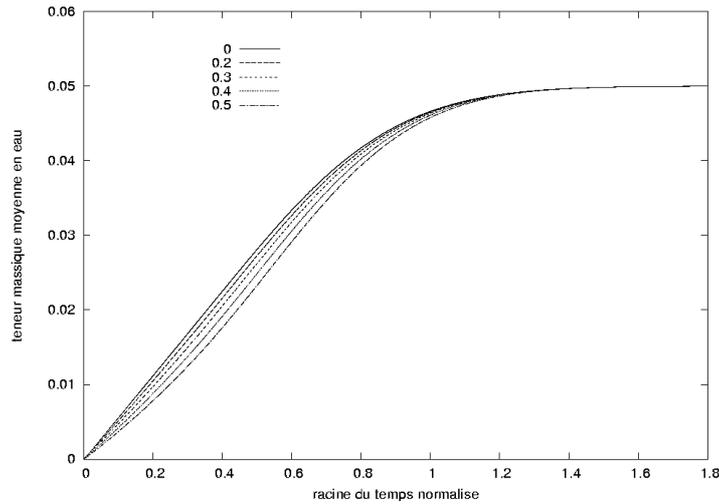


FIG. 5.5 – Influence du coefficient de gonflement sur la courbe de prise de masse d'une résine Hercules 3502.

négligeant de plus le terme  $\alpha\eta^2c$  devant 1, mais toujours en prenant en compte des conditions aux limites variables. Si l'on fait abstraction de l'évolution des conditions aux limites et de la modification des profils de concentration, on pourrait avancer que l'effet de chacun des termes, tous deux positifs, est d'augmenter  $\partial c/\partial t$  et donc d'augmenter la prise de masse. C'est bien ce que l'on observe sur la figure 5.8, qui compare les courbes de prise de masse ainsi obtenues, y compris avec le calcul classique utilisant la loi de Fick et des conditions aux limites fixes. Si le fait de négliger le terme quadratique pourrait être acceptable (et le serait d'autant plus que  $\eta$  serait petit), ce qui reviendrait à utiliser une loi de Fick à diffusivité variant linéairement avec la concentration, il n'en est pas de même pour l'autre terme : raisonner avec une loi de Fick et une diffusivité constante conduirait à une mauvaise évaluation du temps nécessaire pour atteindre la saturation, par exemple. Comparativement, l'erreur sur la courbe de prise de masse serait même plus grande, mais de sens contraire, que si l'on utilisait le calcul classique avec conditions aux limites fixes.

Lors d'un essai de désorption, la courbe donnant la concentration massique moyenne dans le cas classique se déduit immédiatement de la prise de masse au cours de la sorption : on change l'ordonnée de signe et on lui ajoute la valeur obtenue à saturation. On vérifie en effet facilement que changer  $c(x, t)$  en  $c_1 - c(x, t)$  satisfait toujours l'équation de Fick, que la concentration au bord passe de  $c_1$  à 0 et que la concentration initiale dans la plaque devient  $c_1$ . Lorsqu'il y a couplage, il n'en est plus de même pour deux raisons. D'abord parce que cette substitution de fonction ne vérifie plus (5.39) à cause du terme quadratique. Ensuite parce que la concentration au bord varie lors de la sorption alors qu'elle reste nulle pendant la désorption, dans le cas simple où la plaque était initialement sèche et le redevient après désorption, comme le montre (5.41) avec  $Sp_e = 0$ . Lorsqu'il y a couplage, la désorption s'effectue donc avec des conditions aux limites fixes, mais elle se distingue du cas classique par une loi de diffusion plus complexe que celle de Fick (le cas où l'on néglige cette modification de la loi de diffusion a été traité en 2.4, où il servait de référence).

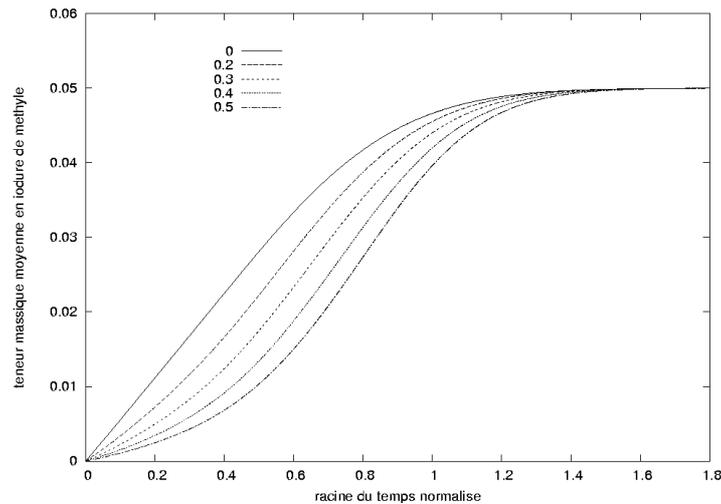


FIG. 5.6 – Comme la figure 5.5, mais en remplaçant l'eau par de l'iodure de méthyle.

Il en résulte une perte de masse plus rapide que dans le cas classique, la courbe de désorption étant donc au-dessus de celle du cas classique dans la représentation de la figure 5.9. Celle de la sorption étant située en dessous, comme on l'a déjà observé plus haut, il en résulte une allure d'hystérésis (il ne s'agit pas exactement d'une hystérésis puisque la quantité portée en ordonnée n'est pas la même et le sens du temps n'est pas modifié). La différence entre les deux courbes serait plus faible si le coefficient de gonflement était plus petit, mais ne serait pas sensiblement modifiée par l'application d'efforts extérieurs. Ce type de courbes, classées dans le même sens, a été obtenu expérimentalement, par exemple par Henson et Weitsman (1986). Ils ont par contre observé une nette influence d'un effort appliqué.

## 5.5 Remarques finales

Nous ne pousserons pas l'analyse plus avant pour deux situations qui sont dans le prolongement de celles traitées dans ce chapitre et dont l'intérêt pratique est pourtant certain :

- Pour la concentration à l'équilibre dans un composite soumis à des efforts extérieurs.
- Pour la loi de diffusion dans un composite, même sans efforts extérieurs.

Ces deux situations conduisent en effet à une plus grande complexité des calculs à mettre en oeuvre.

Dans le premier cas, la difficulté viendra du fait que des efforts extérieurs induiront très vraisemblablement une pression hydrostatique non uniforme dans la matrice. La propriété remarquable qui a permis en 5.2 de calculer la teneur en eau (elle aussi uniforme) ne s'appliquant plus, il ne semble donc plus possible d'obtenir une solution analytique.

Dans le second cas, la description de l'avancée de l'eau dans le composite, même considéré à une échelle supérieure comme homogène, sera difficile. En effet, la diffusivité effective qui peut être évaluée par les méthodes d'homogénéisation classiques suppose un état stationnaire et ne représente

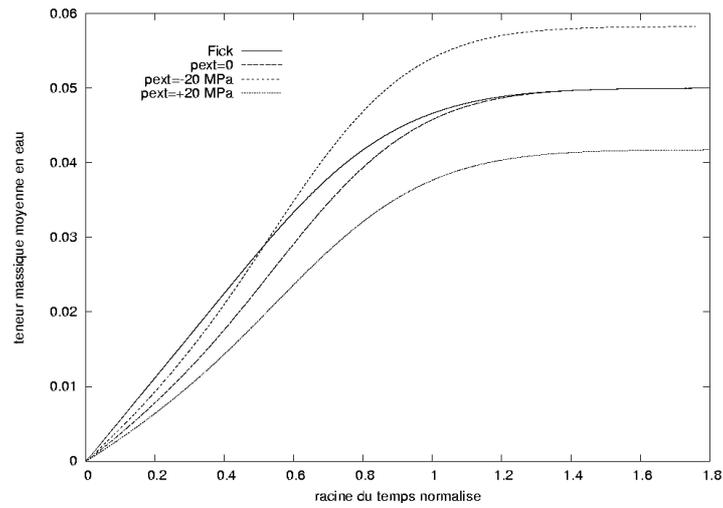


FIG. 5.7 – Mêmes conditions que la figure 5.4, mais avec  $\eta = 0,5$  au lieu de 0,2.

pas correctement celle qu'il convient d'utiliser dans un composite. Les simulations par éléments finis de Vadaddi *et al.* (acta mater. 2003), par exemple, l'ont très bien démontré.

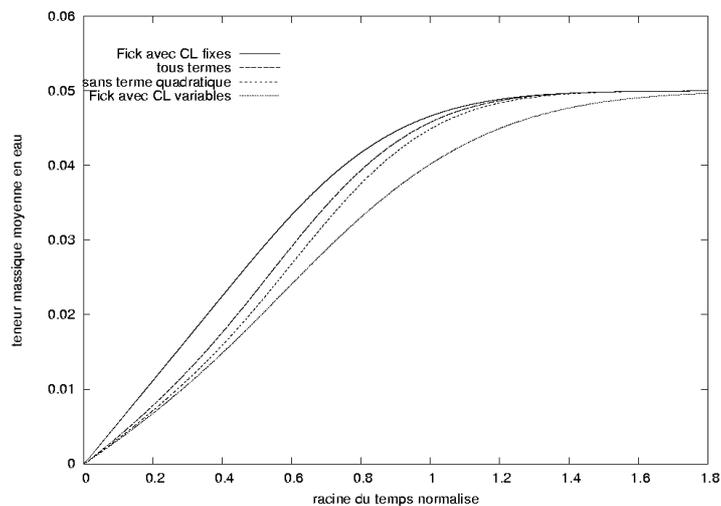


FIG. 5.8 – Effet des différents termes de l'équation différentielle pour le couplage contraintes-diffusion (avec  $\eta = 0,5$ ).

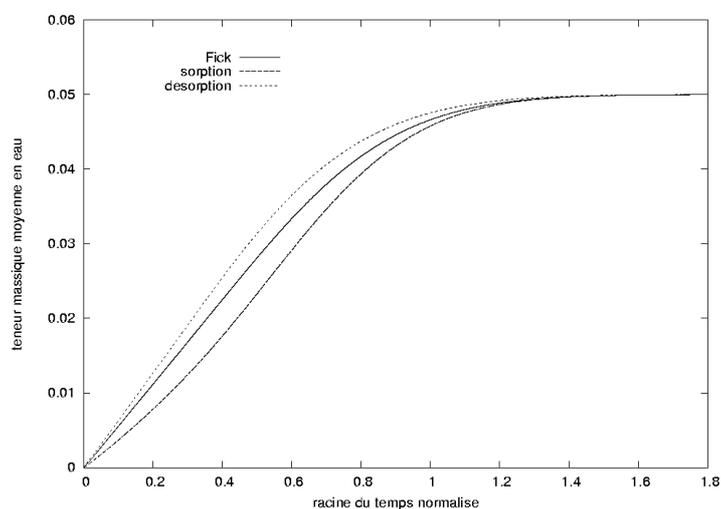


FIG. 5.9 – Courbes de sorption et désorption avec couplage ( $\eta = 0,5$ ), comparées à la courbe unique obtenue sans couplage. Pour la désorption, on a porté en ordonnée la concentration moyenne initiale plus la perte relative de masse (définie par rapport à la masse initiale avant sorption).



# Chapitre 6

## Discussion

Ce dernier chapitre est consacré à la confrontation du modèle développé au chapitre précédent avec les expériences réalisées. Ceci avec tout d'abord une première partie visant à vérifier que les hypothèses fondatrices du modèle sont respectées expérimentalement, et sinon proposer un développement alternatif. Puis avec une seconde partie dédiée à la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats analytiques proprement dite. On verra alors que les systèmes expérimentaux considérés sont non discriminants et qu'un simple modèle ne prenant pas en compte le gonflement suffit à décrire leur comportement en environnement humide. La diffusion de solvants par contre relève de mécanismes plus complexes et ne peut être décrite par le modèle proposé.

### 6.1 Discussion de l'application des hypothèses du modèle dans le matériau réel

Nous allons discuter ici de l'application des hypothèses du modèle dans les matériaux réels utilisés expérimentalement. En premier lieu, la matrice et le composite doivent avoir un comportement élastique isotrope et le garder au cours de la diffusion. On a souhaité aussi que le gonflement de la matrice soit linéaire, et pour qu'il soit contrarié, il faut également que les renforts ne gonflent pas et ne se déchaussent pas non plus sous l'action de l'eau ou des solvants. Enfin, et même si ce n'est pas une hypothèse fondatrice du modèle, les développements présentés au chapitre précédent ont supposé que la matrice suivait une isotherme de sorption linéaire.

#### 6.1.1 Sur les propriétés mécaniques

##### Elasticité isotrope

Les composites que nous avons élaborés pour les expériences de diffusion sont composés d'une matrice, dont les propriétés seront détaillées au paragraphe suivant, et de renforts. Ces renforts en aluminium ou en verre ont un comportement élastique isotrope; de plus comme ils sont equiaxes (ou au mieux sphériques) et répartis de façon homogène, le composite ainsi formé est isotrope.

	Mesures		Variations			Intéret	
	G (GPa)	$k$ (GPa)	$\Delta G$ (GPa)	$\Delta k$ (GPa)	$\Delta c$	$\frac{G'}{G}$	$\frac{k'}{k}$
sec	2.04	8.48					
eau	2.03	7.75	-0.01	-0.73	0.025	- 0.2	-3.4
MeOH	1.24	5.60	-0.80	-2.88	0.183	-2.1	-1.9
AcO	1.08	5.20	-0.96	-3.28	0.255	-1.8	-1.5

FIG. 6.1 – Tableau des chutes de propriétés mécaniques relatives à la concentration à saturation évaluées par ultra-sons ( $G' = \Delta G/\Delta c$  et  $k' = \Delta k/\Delta c$ ).

### Elasticité de la résine et prise en compte des chutes de propriétés rapportées au niveau de saturation

Les essais de DMA présentés au chapitre 4 n'ont pas mis en évidence de dépendance du module de cisaillement de la résine en fonction de la fréquence de sollicitation, cela nous conduit donc à penser que la matrice se comporte comme un solide élastique. Cela est d'ailleurs confirmé par les essais en ultra-sons.

Egalement par ultra-sons, nous avons cherché à évaluer l'éventuelle chute de propriétés mécaniques de notre résine lorsqu'elle est saturée en eau ou en solvants. Cela dans l'optique de vérifier que l'hypothèse faite pour linéariser le potentiel chimique (équations 5.4 et 5.5) est valable dans notre cas. On peut réécrire alors l'équation 5.4 sous la forme suivante :

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e(c) + \frac{\omega_e}{\rho_p} p \left[ 3\eta + \frac{1}{2} \frac{k'(c)}{k} \frac{p}{k} + \frac{1}{6} \frac{G'(c)}{G} \frac{s_{eq}^2}{pG} \right] \quad (6.1)$$

avec, on le rappelle,  $k'(c) = dk/dc$  et  $G'(c) = dG/dc$  et sont approximés par  $k'(c) \approx \Delta k/\Delta c$  et  $G'(c) \approx \Delta G/\Delta c$  les chutes de propriétés rapportées à la variation de concentration, et  $s_{eq}$  la contrainte équivalente de von Mises.  $3\eta$  étant de l'ordre de 1, il faut que le reste du terme entre crochets soit négligeable devant 1. C'est-à-dire avec les ordres de grandeur du problème ( $p$  et  $s_{eq}$  de l'ordre du MPa,  $k$  et  $G$  de l'ordre du GPa), il faut que les rapports  $\frac{k'(c)}{k}$  et  $\frac{G'(c)}{G}$  soient chacun inférieurs à 10. Comme le montre le tableau 6.1, nous trouvons des valeurs expérimentales qui sont nettement inférieures. Etant de l'ordre de l'unité, on peut considérer qu'elles sont bien négligeables, même dans le cas de la sorption dans les solvants qui présentent pourtant de fortes chutes de propriétés et concentrations à saturation, l'équation 5.5 décrit donc bien le potentiel chimique linéaire par rapport à la pression.

### Plastification pour la sorption en immersion dans les solvants organiques

Après immersion dans des solvants organiques, les essais ultra-sons révèlent une chute des modules de l'ordre de 40% (à 5 MHz), laquelle est due à une plastification de la résine par les solvants. Cela est en accord avec les calculs de transition vitreuse vus au paragraphe 1.2.4. Cependant, le module de cisaillement ne devient pas négligeable devant le module de compressibilité, on considère que l'on est

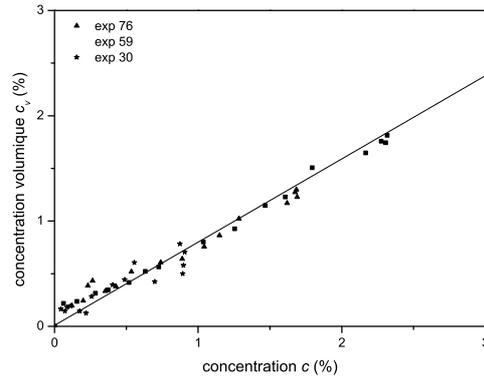


FIG. 6.2 – Loi de gonflement (prise de volume relative en fonction de la prise de masse relative) du temps système DGEBA/DDS (résine H) à 30, 59 et 76% RH et 60°C -  $\eta = \frac{1}{3}$  pente=0,23.

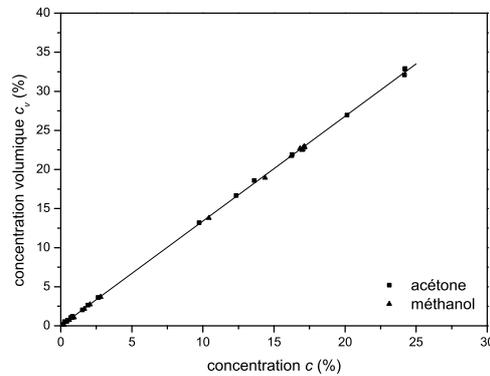


FIG. 6.3 – Loi de gonflement de la résine NH en immersion dans l'acétone et le méthanol à 40°C -  $\eta = \frac{1}{3}$  pente=0,45.

seulement au début de la transition vitreuse et que l'on peut toujours considérer la matrice élastique et non viscoélastique.

### 6.1.2 Sur le gonflement et la cohésion interfaciale renforts/matrice

Comme le montrent les figures 6.2 et 6.3, on a bien une variation globale de volume de résine pure linéaire par rapport à la concentration qui indique une loi de gonflement locale également linéaire. On a vu qu'il reste quelques incertitudes pour les faibles niveaux de sorption dans le cas du gonflement en ambiance humide (résine H). Cela ne fait par contre aucun doute pour l'immersion dans le méthanol et l'acétone (résine NH).

Il est important de vérifier également la bonne cohésion interfaciale renforts/matrice. En effet, comme on le verra au paragraphe 6.2.1, en cas de décohésion les contraintes sont relâchées à l'interface et il n'y a donc plus de gonflement contrarié. Les observations des échantillons au MEB

ne mettent pas en évidence de décohésion interfaciale renfort/matrice ni après vieillissement à 76% d'humidité, ni en immersion dans l'acétone (soit nos conditions les plus sévères)(voir figure 3.8).

### 6.1.3 Sur la loi de solubilité

Le modèle tel que présenté au chapitre précédent suppose une loi de solubilité linéaire dans la matrice, ou loi de Henry. C'est ce que nous avons pu tester dans le cas des ambiances humides en faisant varier la pression de vapeur d'eau. Mais nous n'avons pas pu faire de même pour les solvants car ils étaient en immersion, par conséquent nous n'avons qu'une et insuffisante condition pour déterminer l'isotherme de sorption.

Comme le montrent les figures 4.6 et 4.19, nous avons vérifié que la résine H suit une loi de Henry en présence d'eau. Mais la résine NH a clairement un comportement non idéal. Nous utiliserons donc le développement autour de l'équation 5.12 proposé à la fin du paragraphe 5.1 au chapitre précédent.

## 6.2 Confrontation du modèle avec nos résultats expérimentaux

### 6.2.1 Sur le gonflement et la cohésion interfaciale renforts/matrice

Comme rappelé ci-dessus, on a bien une variation globale de gonflement de résine pure linéaire qui indique une loi de gonflement locale également linéaire. On va voir ici que cela se vérifie aussi dans la résine des composites.

Une façon consiste à recalculer la prise de volume effective théorique du composite à partir de la concentration en eau dans la matrice et la comparer aux valeurs expérimentales. La situation est très similaire à un problème de thermoélasticité. On adapte alors la relation de Levin (Levin (1967b), Levin (1967a)) à l'hygroélasticité :

$$\frac{\Delta v}{v} = \left\langle \frac{\Delta v}{v} \right\rangle + \frac{1/\tilde{k} - \langle 1/k \rangle}{1/k_p + 1/k_r} \left( \frac{\Delta v_p}{v_p} - \frac{\Delta v_r}{v_r} \right) \quad (6.2)$$

avec

$$\left\langle \frac{\Delta v}{v} \right\rangle = (1 - f) \frac{\Delta v_p}{v_p} + f \frac{\Delta v_r}{v_r}. \quad (6.3)$$

où dans notre cas la résine polymère gonfle d'une quantité  $\frac{\Delta v_p}{v_p} = 3\eta c$  et les renforts ne gonflent pas  $\frac{\Delta v_r}{v_r} = 0$ . On obtient alors la variation de volume globale en fonction de la concentration

$$c_v = \frac{\Delta v}{v} = 3\eta c \left[ 1 - f + \frac{1/\tilde{k} - \langle 1/k \rangle}{1/k_p + 1/k_r} \right] \quad (6.4)$$

On va alors encadrer le résultat obtenu grâce à deux conditions extrêmes :

- Si  $k_r \rightarrow 0$  (pour des trous correspondant à des renforts déchaussés par exemple), alors

$$c_v \rightarrow 3\eta c(1 - f) \quad (6.5)$$

Cela correspond donc, et ce sans faire appel à un modèle d'homogénéisation particulier, à la borne supérieure des prises de volume possibles. Or on s'aperçoit que les mesures expérimentales peuvent dépasser cette borne (figures 6.4 et 6.5). Cela est dû aux incertitudes de mesure.

- Dans le cas contraire de renforts infiniment rigides où  $k_r \rightarrow \infty$ , on exprime le module de compressibilité effectif  $\tilde{k}$  à l'aide du modèle de Mori-Tanaka

$$\tilde{k} = \frac{4G_p[fk_r + (1-f)k_p] + 3k_rk_p}{4G_p + 3[(1-f)k_r + fk_p]} \quad (6.6)$$

et l'on obtient alors

$$c_v \rightarrow 3\eta c (1-f) \frac{1}{1 + \frac{4}{3}f \frac{G_p(c)}{k_p(c)}} \quad (6.7)$$

Il s'avère que la solution exacte est quasi confondue avec la borne inférieure dans notre cas ( $f < 0.35$ ,  $G_p = 0.92$  MPa,  $k_p = 5.5$  MPa,  $k_r = 44$  MPa ou 71 MPa selon les renforts). Strictement la prise de volume donnée par 6.7 n'est pas une fonction linéaire de la concentration. Cependant, comme on a vérifié pour l'absorption d'eau au paragraphe 3.2.2 que le rapport  $G_p(c)/k_p(c)$  reste constant au cours de l'essai de sorption, on néglige la variation des modules et on considère la prise de volume linéaire en fonction de la concentration. Le rapport  $\frac{1}{1 + \frac{4}{3}f \frac{G_p(c)}{k_p(c)}}$  vaut alors  $\frac{1}{1+0.22f}$ , de l'ordre de  $5.10^{-2}$ . On remarque qu'il y a aussi peu de différence entre la solution avec le  $k_r$  réel et celle avec le  $k_r$  nul correspondant à un gonflement libre. Par ailleurs le recours à un modèle d'homogénéisation induit forcément une approximation du résultat, cependant le modèle de Mori-Tanaka que nous avons choisi est bien adapté pour les fractions volumiques de renforts limitées comme dans notre cas. Ici aussi on s'aperçoit que les mesures expérimentales peuvent dépasser cette borne.

Le fait que les valeurs expérimentales de la prise de volume dépassent les bornes théoriques est dû aux incertitudes de mesures. Cela peut venir de l'incertitude sur le coefficient de gonflement de la résine, mais c'est peu probable car la tendance est respectée et les mesures se répartissent également de part et d'autre de la moyenne de celle-ci. De même on écartera la possibilité de l'incertitude sur la fraction volumique de renforts des composites présentés, qui induirait seulement un décalage des droites. Cela est plus sûrement dû à l'incertitude sur les mesures de la concentration et de la prise de volume.

Dans le cas des composites (type H avec renforts d'aluminium) soumis aux ambiances humides, on remarque sur les figures 6.4 et 6.5 que la solution du calcul de la prise de volume théorique avec le coefficient de compressibilité réel est très proche de la solution avec un coefficient de compressibilité des renforts nul (correspondant à un libre gonflement de la matrice). Toutes deux sont en bon accord avec les résultats expérimentaux sans qu'il soit toutefois possible d'en juger une plus satisfaisante que l'autre, la dispersion des mesures étant trop importante. Le test de sorption en ambiance humide sur ce système de composites est donc non discriminant pour juger de la validité du modèle de diffusion avec couplage avec les contraintes développé.

Par contre la confrontation pour les solvants visible sur les figures 6.6 et 6.7 est favorable à la solution exacte du gonflement contrarié, parfaitement dans le cas du méthanol, un peu moins parfaitement dans le cas de l'acétone. Il n'y aurait donc pas de décohésion dans les composites soumis au méthanol ; et peut-être quelques unes dans le cas de l'acétone comme on l'a observé au MEB. Ce résultat est toutefois à prendre avec réserve, vu les remarques faites précédemment.

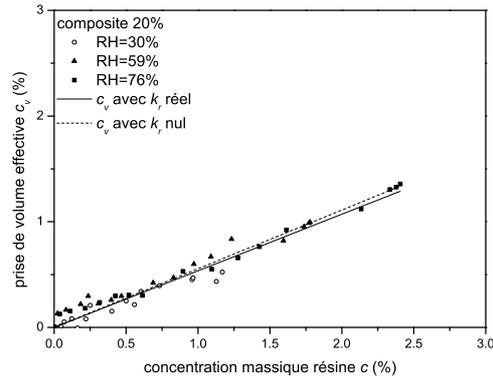


FIG. 6.4 – Loi de gonflement en atmosphères humides à 60 °C ; composites de résine H - renforts aluminium avec  $f=20\%$  et courbes théoriques avec  $\eta =0,23$

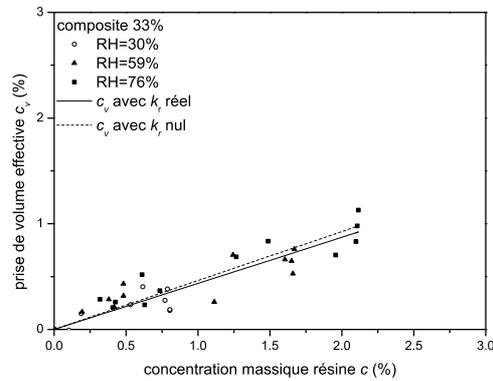


FIG. 6.5 – Loi de gonflement en atmosphères humides à 60 °C ; composites de résine H - renforts aluminium avec  $f=33\%$  et courbes théoriques avec  $\eta =0,23$

On voit cependant ainsi que la présence de décohésions éventuelles n'est pas forcément due aux forts gonflements (qui sont comparables dans le cas du méthanol et de l'acétone) mais probablement aux réactions chimiques qui peuvent se produire aux interfaces, différentes en fonction de la nature du fluide.

### 6.2.2 Sur l'influence de l'épaisseur

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, les formes des courbes de sorption peuvent varier en fonction de l'épaisseur de la plaque. Il faut faire attention à la géométrie des échantillons utilisés pour l'identification des lois de diffusion. On peut en effet ne pas se rendre compte de certains phénomènes uniquement parce qu'ils sont cachés par l'effet de la géométrie du matériau utilisé. C'est le cas par exemple pour le modèle de Carter et Kibler (1978), Mario (2007) le met en évidence avec deux plaques d'épaisseurs différent d'un facteur quatre (figure 6.8).

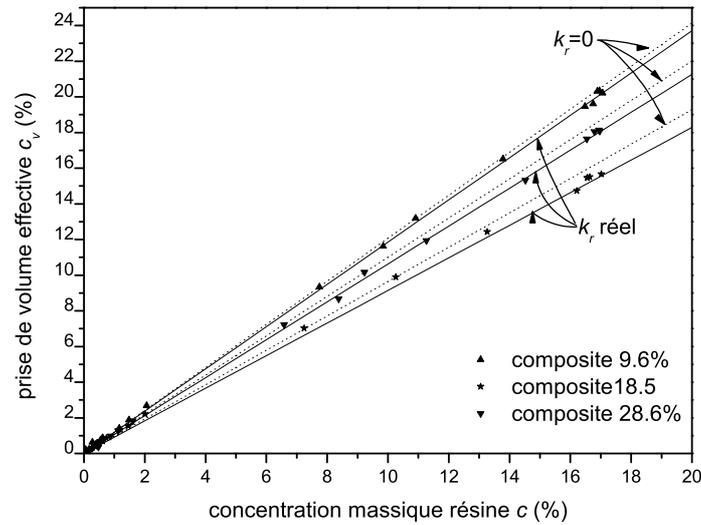


FIG. 6.6 – Loi de gonflement de la résine du composite (résine NH - renforts billes de verre) en immersion dans le méthanol à 40 °C -  $\eta=0,44$

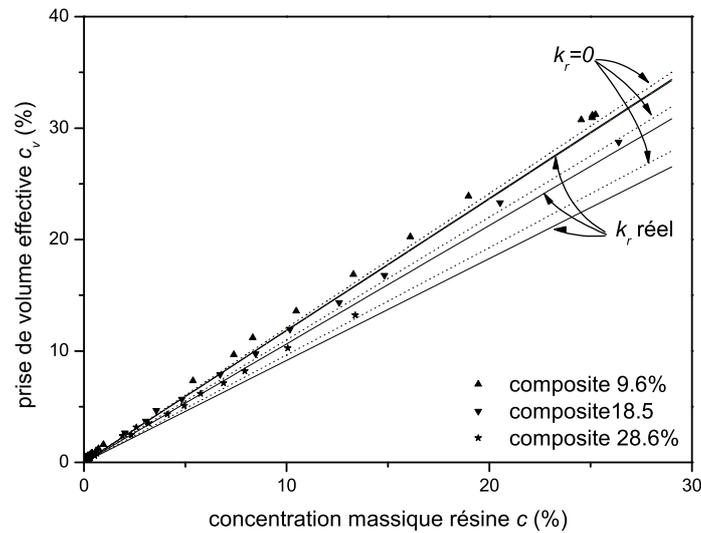


FIG. 6.7 – Loi de gonflement du composite en immersion dans l'acétone à 40 °C -  $\eta=0,45$

Dans Crank (1953) on trouve aussi un calcul pour une diffusion de cas I mais avec le coefficient de diffusion variable. Il trouve alors des courbes de sorption linéaires en fonction de la racine du temps pour des fortes et faibles épaisseurs, mais sigmoïdales pour des épaisseurs intermédiaires. Plus la concentration en solvant est élevée, plus la vitesse de changement du coefficient de diffusion pour

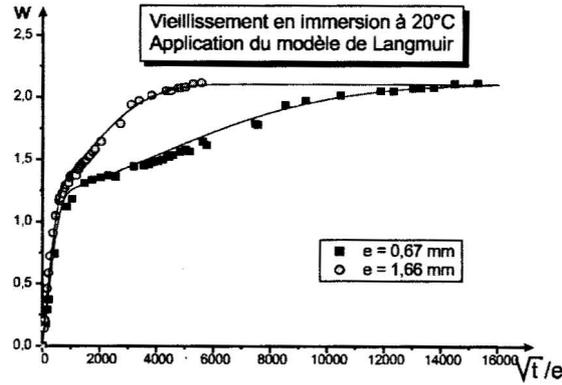


FIG. 6.8 – Influence de l'épaisseur des échantillons sur le modèle de Carter et Kibler : les courbes ne se superposent pas même en fonction du temps normé par Mario (2007).

atteindre l'équilibre correspondant est rapide. Et le comportement relatif en désorption (par rapport à la sorption initiale) dépendrait de la température de transition secondaire du polymère.

Dans notre cas, que ce soit en atmosphère humide ou en immersion dans les solvants, on ne détecte pas d'influence de l'épaisseur (figures 4.10 et 4.20).

### 6.2.3 Sur la loi de solubilité

Le modèle tel que présenté au chapitre précédent suppose une loi de solubilité linéaire dans la matrice H, ou loi de Henry. C'est ce que nous avons pu vérifier dans le cas des ambiances humides en faisant varier la pression de vapeur d'eau, dans les premiers essais au moins, mais on verra au paragraphe suivant que cela ne semble plus être le cas pour la matrice NH. Mais nous n'avons pas pu faire de même pour les solvants car ils étaient en immersion, par conséquent nous n'avons qu'une et insuffisante condition pour déterminer la loi de sorption.

#### Sur la modification du niveau de saturation – Dans le cas des atmosphères humides

On a vu dans le chapitre précédent que le gonflement contrarié de la matrice induit des contraintes qui doivent modifier le niveau de saturation dans la résine matrice de composites. On a en effet montré au paragraphe 5.2.1 qu'une résine pure répondant à la loi de Henry linéaire doit passer sous l'effet du gonflement contrarié à une loi non linéaire dans le composite :

$$c_c = (1 - \tilde{f})c_p = \frac{(1 - \tilde{f})S p_e}{1 + 3SAK\eta^2 p_e} \quad (6.8)$$

avec, on le rappelle :

$$A = \frac{3\omega_e}{RT\rho_p} \quad \text{et} \quad K = \frac{f}{\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r} + \frac{3}{4G_p}} \quad (6.9)$$

D'un point de vue expérimental, nous avons alors réalisé les isothermes de sorption également dans le cas des composites pour voir si elles se présentent sous cette forme à la Langmuir. La figure 6.9 montre les résultats sur les composites résine H - particules d'aluminium. En plus de la loi de Henry

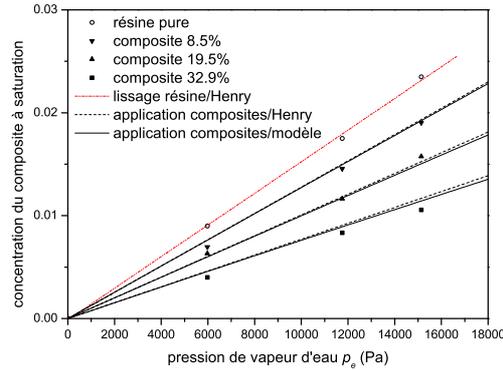


FIG. 6.9 – Modification des isothermes de sorption dans les composites à matrice de type H. Comparaison entre les résultats expérimentaux et l'application de la loi de Henry (en traits pleins) et du modèle (tiretés).

de la résine pure, la figure montre la comparaison entre résultats expérimentaux, application de la loi de Henry (simple loi des mélanges) et l'application du modèle. On voit que la solution du modèle est très proche de la simple application de la loi de Henry et la dispersion des valeurs expérimentales ne permet pas de conclure en faveur de l'un ou l'autre.

Pour le cas de la résine NH non idéale avec un fort accroissement de la concentration à saturation lorsque l'humidité augmente, nous avons pensé au modèle de Flory-Huggins développé pour ce type d'isothermes. On ne peut plus assimiler la concentration en eau  $c$  à son activité  $a$  et l'on aboutit à

$$\ln(p_e/p_{sat}) = \ln(c) + (1 - c) + \chi(1 - c)^2 \quad (6.10)$$

où  $\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory. Malheureusement on peut voir sur la figure 6.10 que l'on ne peut trouver de valeur de  $\chi$  permettant de lisser de façon satisfaisante les mesures expérimentales. D'autres modèles plus raffinés, comme les BET et GAB, ont été développés pour la sorption de vapeur d'eau dans les polymères vitreux hydrophiles et systèmes non idéaux (Jonquière et Fane (1998)). Nous avons essayé de les appliquer mais les résultats n'étaient pas non plus satisfaisants et conduisaient à des valeurs de paramètres aberrantes.

Nous avons donc choisi une imparfaite forme de type Langmuir

$$c = \frac{\alpha p_e}{1 + \beta p_e} \quad (6.11)$$

mais avec un coefficient  $\beta$  négatif ( $\beta = -4,0 \cdot 10^{-5} \text{Pa}^{-1}$  et  $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{Pa}^{-1}$ ).

Pour la modélisation des isothermes de sorption dans les composites, on utilise l'ouverture proposée à la fin du paragraphe 5.1 concernant les matrices non idéales. Dans le cas comme ici où l'on ne peut confondre l'activité chimique  $a$  avec la concentration  $c$ , l'isotherme est décrite par

$$a(c) = \frac{a(c_0)}{c_0} S p_e = \Lambda p_e. \quad (6.12)$$

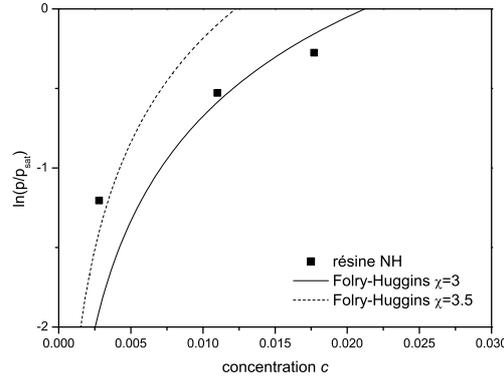


FIG. 6.10 – Essai de lissage de l'isotherme de sorption de la résine NH avec le modèle de Flory-Huggins.

De l'équation 6.11 on peut déduire

$$p_e = \frac{c}{\alpha - \beta c}, \quad (6.13)$$

d'où l'on déduit l'activité en fonction de la concentration dans la résine

$$a(c) = \Lambda \frac{c}{\alpha - \beta c}. \quad (6.14)$$

On a pu montrer au paragraphe 5.1 que même si la loi de sorption de la résine n'est pas linéaire, le même facteur  $(1 - A\eta p)$  affecte l'isotherme de sorption lorsqu'une pression  $p = 3K\eta p$  est appliquée :

$$a(c) = \Lambda \frac{c}{\alpha - \beta c} (1 - A\eta p). \quad (6.15)$$

On identifie donc les deux expressions de l'activité et cela conduit à résoudre le polynôme du second degré en  $c$

$$3\beta\Xi p_e c^2 - (1 + (\beta + \alpha\Xi)p_e) c + \alpha p_e = 0 \quad \text{avec} \quad \Xi = 3AK\eta^2 \quad (6.16)$$

La seule racine positive acceptable (du fait que  $\alpha$  est positif et  $\beta$  est négatif) est alors :

$$c_p = \frac{(1 + (\beta + \alpha\Xi)p_e) - \sqrt{(1 + (\beta + \alpha\Xi)p_e)^2 - 4\alpha\beta\Xi p_e^2}}{2\beta\Xi p_e} \quad (6.17)$$

On vérifie que l'on retrouve bien les résultats précédents si  $\beta$ ,  $f$  ou  $\eta$  sont nuls. La figure 6.11 (qui a servi à identifier les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sur la résine pure) montre le résultat pour la résine et les composites. On s'aperçoit alors que les composites présentent une concentration à saturation systématiquement supérieure à celle prévue par le modèle et même par une simple loi des mélanges. Cela peut être dû à une erreur d'estimation de la fraction volumique de renfort, c'est cependant improbable étant donné que des composites similaires ont donné de bons résultats en immersion dans les solvants comme on va le voir par la suite. On suppose alors plutôt des décohésions renforts-matrice.

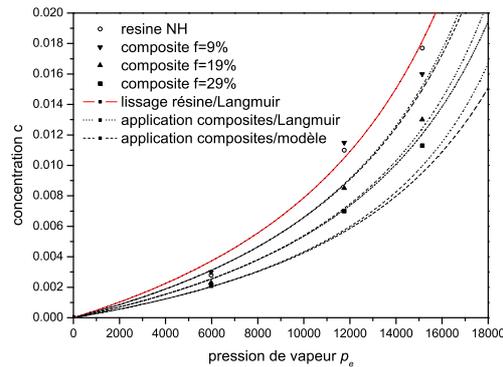


FIG. 6.11 – Courbes de sorption de la résine des composites en immersion dans le méthanol à 40 °C

### Sur la modification du niveau de saturation – Dans le cas des solvants organiques

Nous avons calculé à partir des tables de van Krevelen *et al.* (1990) les paramètres de solubilité de notre polymère et des solvants considérés. Or la thermodynamique nous dit que plus l'écart entre les paramètres de solubilité du polymère et du solvant est fort, plus l'affinité entre les deux substances est faible (Benesi et Hildebrand (1949)). Comme le montre le tableau 6.12, on ne trouve pas de corrélation évidente entre affinité, masse molaire et concentration à saturation pour les différents solvants. Normalement nous devrions trouver que la concentration à saturation croît à l'infini lorsque le paramètre de solubilité du solvant tend vers celui du réseau polymère (Fayolle et Verdu (2005)). La figure 6.13 ne nous permet pas de déterminer ces asymptotes avec précision.

#### Pour le méthanol

La figure 6.14 présente la concentration en méthanol de la résine, la fraction de renforts a été retirée. On remarque bien que les débuts des courbes de sorption respectent la logique fonction de la fraction volumique de renforts (et donc des contraintes), en revanche tous les échantillons saturent au même niveau. Ceci peut s'expliquer par une relaxation des contraintes due à la plastification de la matrice au cours de l'essai, ou éventuellement par une décohésion des renforts par rapport à la matrice, mais ceci n'est pas flagrant lorsque l'on observe les échantillons au MEB. De plus la linéarité de la loi de gonflement macroscopique et son indépendance vis-à-vis de la fraction volumique de renforts ne plaident pas en la faveur de cette deuxième possibilité. En effet la relation entre prise de volume et prise de masse devrait être modifiée si les interfaces matrice-renforts cédaient et devenaient des sites privilégiés d'accumulation de solvant, effet qui devrait de plus être renforcé lorsque la fraction de renforts augmente.

solvant	$\delta_s$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$(\delta_p - \delta_s)^2$ J/cm <sup>3</sup>	$\omega$ g/mol	$c$ %
Eau	54.6	750	18	4
Méthanol	28.2	0.9	32	18
Ethanol	25.7	2.2	46	≈10
iPropanol	23.7	1 2.4	60	0.2
Acétone	18.6	74.8	58	25
Chloroforme	23.2	16.4	119	≈10

FIG. 6.12 – Paramètre de solubilité et affinité calculés, masse molaire et concentration à saturation mesurée pour les différents solvants

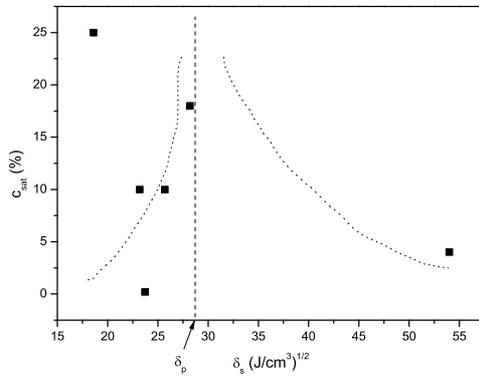


FIG. 6.13 – Concentration à saturation en fonction du paramètre de solubilité du solvant  $\delta_s$  et du polymère  $\delta_p$

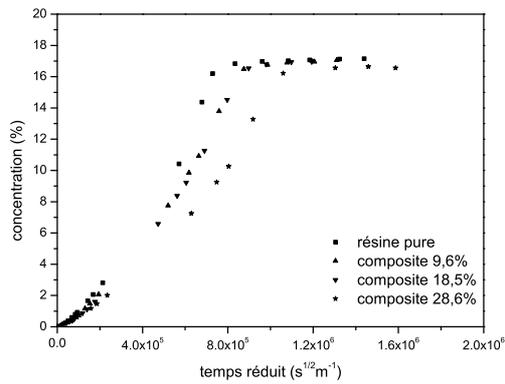


FIG. 6.14 – Courbes de sorption de la résine des composites en immersion dans le méthanol à 40 °C

## Pour l'acétone

La figure 6.15 présente la concentration en acétone de la résine, la fraction de renforts a été retirée. Dans le cas de l'acétone au contraire, on voit sur la figure 6.15 que plus la fraction volumique de

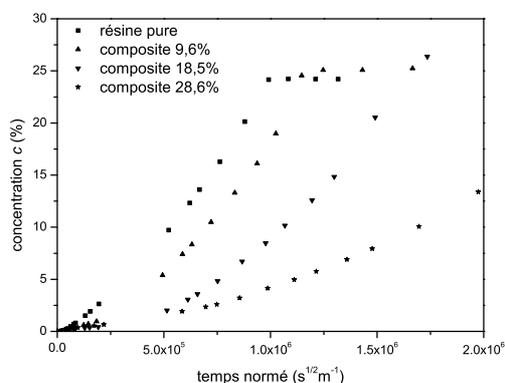


FIG. 6.15 – Courbes de sorption de la résine des composites en immersion dans l'acétone à 40 °C

renforts augmente, plus la concentration à saturation dans la résine augmente. Cette prise de masse supplémentaire est probablement due à une accumulation de solvant dans des déchaussements de renforts. Cela va donc dans le même sens que ce que l'on avait déduit de la comparaison entre loi de gonflement théorique sans décohésion et avec décohésion.

### 6.2.4 Sur la loi de diffusion

#### Dans le cas des atmosphères humides

L'effet du gonflement contrarié n'est pas assez marqué pour que l'on puisse le voir sur les courbes de sorption. Et au vu de la non-adéquation entre le modèle et les expériences uniquement sur les niveaux de saturation des composites, le modèle peut difficilement être applicable au régime transitoire.

#### Dans le cas des solvants organiques

L'influence est plus marquée dans le cas de l'acétone alors que les coefficients de gonflement sont quasi-identiques avec le méthanol. Il ne s'agit à l'évidence pas ici d'une diffusion de cas I (Fick linéaire en racine du temps), mais il ne s'agit pas non plus d'une diffusion de cas II (linéaire en fonction du temps). Nous sommes en présence d'un cas intermédiaire, mais auquel nous ne pouvons pas plus appliquer notre modèle proprement. En effet, on voit sur la figure 6.16 que si les débuts de courbes sigmoïdales peuvent être lissés (avec différents jeux de paramètres  $D$  et  $\eta$ ), ce n'est pas le cas pour la fin du régime transitoire. On observe un redressement brutal de la concentration moyenne juste avant d'atteindre la saturation de l'échantillon, qui n'est pas prévu par le modèle. Nous avons essayé

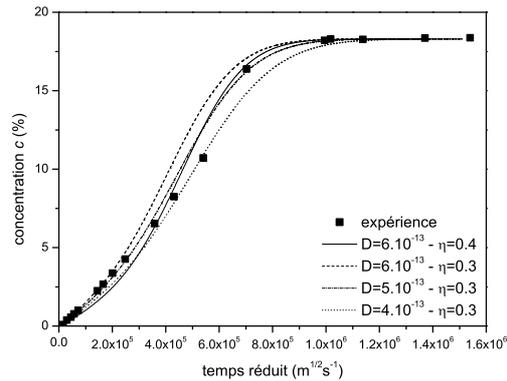


FIG. 6.16 – Essais de lissage de la courbe de sorption expérimentale du méthanol.

différentes modifications du modèle (effets de seuil, propriétés mécaniques) pour reproduire cet écart de points aux temps intermédiaires, sans succès. Cela est peut-être dû à la plastification de la résine par les solvants et à la chute des propriétés mécaniques qui en découle, transition vitreuse qui n'est pas intégrée dans le modèle. Peut-être faudrait-il l'étoffer comme l'ont fait Valançon *et al.* (2006).

### 6.2.5 Remarques finales

Nous avons vu à la fin du chapitre 5 que la modélisation devient compliquée dans le cas des composites et que nous n'avons pas assez avancé dans cette voie pour proposer un modèle de diffusion en régime transitoire dans les composites.

Pour conclure, l'inconvénient des essais de sorption en environnement humide est, pour les systèmes considérés, que les coefficients de gonflement et les niveaux de saturation sont faibles, et il est alors difficile de mesurer l'effet des contraintes. Pour pallier ce problème nous avons donc réalisé des expériences de sorption dans des solvants organiques plus lourds. Dans ce cas les coefficients de gonflement sont bien supérieurs, les concentrations à saturation également, à tel point que le matrice des composites franchit la transition vitreuse.

# Conclusion et perspectives

Cette thèse est le reflet de la volonté du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux d'embrasser des sujets de recherche transversaux et fortement pluridisciplinaires, allant de la chimie à la mécanique des matériaux. Elle portait donc initialement sur l'étude de polymères et composites à matrice polymère en ambiance humide avec un certain gonflement et a été par la suite étendue à la diffusion d'autres fluides.

En effet lorsque certains polymères sont exposés à un environnement humide, l'absorption d'eau conduit à un gonflement. Lorsque le polymère contient des charges chimiquement inertes, celles-ci peuvent retarder l'altération de ses propriétés mécaniques par leur simple effet de renforts. En effet, les charges contrarient le gonflement de la matrice, ce qui induit des contraintes internes susceptibles d'influencer le vieillissement qui deviendrait alors hétérogène .

Expériences et développement d'un modèle couplant contraintes et diffusion ont été menés simultanément.

Après un rappel de l'état de l'art sur la diffusion dans le premier chapitre de bibliographie, le deuxième chapitre a été consacré principalement à la comparaison de différentes solutions analytiques de problèmes de diffusion dans une plaque mince soumise à un environnement humide. Nous avons ainsi pu montrer que des courbes de sorption sigmoïdales comparables peuvent être obtenues à partir de modèles fondés sur des hypothèses physiques différentes à condition de bien choisir leurs coefficients. Il s'avère donc que de simples courbes de sorption ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté la physique mise en jeu dans un problème de diffusion. Il est nécessaire d'effectuer au moins des essais avec des plaques de différentes épaisseurs, aussi faibles que possible, et de compléter les mesures par des essais de désorption.

Les deux chapitres suivants ont été consacrés à la partie expérimentale avec la mise en œuvre et la caractérisation des matériaux. Une grande partie du travail des deux premières années avait été de mettre au point la fabrication et la mise en œuvre des matériaux d'étude, et d'abord de la résine des composites. Or un changement de lot de résine a modifié les caractéristiques des matériaux fabriqués. Ils ne répondaient alors plus à l'une des hypothèses de base de l'application du modèle développé parallèlement. Nous avons donc dû faire face à ce changement de situation par des analyses complémentaires. Par ailleurs des essais de diffraction des rayons X sur des échantillons avec particules d'aluminium comme traceur de déformation ont été tentées. Malheureusement les résultats expérimentaux ont montré que cette technique n'est pas adaptable à notre cas pour déterminer les contraintes dans la matrice des composites.

Des essais de sorption en environnements humides et de désorption, des isothermes de sorption pour la résine seule et pour les composites, des sorptions pour différentes épaisseurs d'échantillons, ont été effectués. Comme nous l'avons vu la diffusion ne semblait alors pas s'écarter d'une diffusion de Fick classique avec concentration imposée aux bords. Les effets du gonflement se montrant faibles avec l'eau, nous nous sommes tournés vers des solvants plus lourds comme l'acétone et le méthanol. Ceux-ci présentent des débuts de diffusion similaires mais ils se détachent pour atteindre des niveaux de saturation de la résine différents. De plus, dans le cas de la diffusion dans les composites, l'étalement des courbes en fonction de la fraction de renforts en début de sorption est nettement plus important pour l'acétone que pour le méthanol. Nous avons par ailleurs cherché à voir s'il y avait une différence dans les courbes de prise de masse pour des échantillons d'épaisseurs différentes. Dans notre cas, nous n'avons pas vu d'effet sensible de l'épaisseur de l'échantillon sur la loi de diffusion.

Nous avons présenté un modèle de couplage entre contraintes et diffusion dans une plaque plane. D'abord dans la résine seule, puis dans les composites à saturation. Ensuite en régime transitoire dans une matrice pure, le cas des composites étant plus épineux.

Dans la discussion de la comparaison entre le modèle précédemment décrit et les résultats expérimentaux, nous avons souligné que pour les essais de sorption en environnement humide et pour les systèmes considérés, les coefficients de gonflement et les niveaux de saturation sont faibles, et que l'effet des contraintes n'est pas suffisamment exacerbé pour être mesurable. Nous nous sommes donc tournés vers des expériences de sorption dans des solvants organiques plus lourds. Nous avons ainsi vérifié que les coefficients de gonflement sont alors bien supérieurs, les concentrations à saturation également, mais dans ce cas la matrice des composites franchit la transition vitreuse.

Pour réaliser des expériences discriminantes pour le modèle, il faudrait donc considérer d'autres systèmes, ou envisager d'autres modes d'application des contraintes. On peut penser à l'application de contraintes extérieures mais le dispositif expérimental correspondant très conséquent.

Rappelons que ce travail était une première au laboratoire et que nous n'en n'avons pas trouvé de semblable même dans l'abondante littérature traitant du sujet. Il avait donc un caractère très fortement exploratoire et bien qu'il n'ait pas donné tous les fruits souhaités, il a permis des avancées certaines. Un modèle de couplage aux premières hypothèses simples a été développé, mais de telle façon que sa structure laisse la liberté de le modifier pour l'adapter à d'autres hypothèses correspondant à des matériaux aux propriétés plus complexes. Il a permis également de montrer qu'un simple couplage contraintes-diffusion permet d'aboutir aux mêmes courbes de sorption sigmoïdales que différents modèles courants aux fondements théoriques physico-chimiques plutôt que mécaniques. Enfin l'abondance des résultats expérimentaux obtenus permettra de les confronter à d'autres développements ultérieurs du modèle.

# Bibliographie

- ADAMSON, M. (1980). Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 15(7):1736–1745.
- ALTHOF, W. (1979). The diffusion of water vapor in humid air into the bondlines of adhesive bonded metal joints. *New Horizons–Materials and Processes for the Eighties*, pages 309–332.
- BARRER, R., BARRIE, J. et SLATER, J. (1958). Sorption and diffusion in ethyl cellulose - Part III. *Journal of Polymer Science*, 27:177–197.
- BENEDIKT, B., GENTZ, M., KUMOSA, L., RUPNOWSKI, P., SUTTER, J., PREDECKI, P. et KUMOSA, M. (2004). X-ray diffraction experiments on aged graphite fiber/polyimide composites with embedded aluminium inclusions. *Composites Part A*, 35:667–681.
- BENEDIKT, B., KUMOSA, M., PREDECKI, P., KUMOSA, L., CASTELLI, M. et SUTTER, J. (2001a). An analysis of residual thermal stresses in a unidirectional graphite/PMR-15 composite based on X-ray diffraction measurements. *Composites Science and Technology*, 61(14):1977–1994.
- BENEDIKT, B., PREDECKI, P., KUMOSA, L., ARMENTROUT, D., SUTTER, J. et KUMOSA, M. (2001b). The use of X-ray diffraction measurements to determine the effect of bending loads on internal stresses in aluminum inclusions embedded in a unidirectional graphite-fibre/PMR-15 composite. *Composites Science and Technology*, 61(14):1995–2006.
- BENESI, H. et HILDEBRAND, J. (1949). A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, 71(8):2703–2707.
- CAI, L. et WEITSMAN, Y. (1994). Non-fickian moisture diffusion in polymeric composites. *Journal of Composite Materials*, 28(2):130.
- CARTER, H. et KIBLER, K. (1978). Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials*, 12(2):118.
- COTUGNO, S., LAROBINA, D., MENSITIERI, G., MUSTO, P. et RAGOSTA, G. (2001). A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers : the case of water–epoxy system. *Polymer*, 42(15):6431–6438.

- COTUGNO, S., MENSITIERI, G., MUSTO, P. et SANGUIGNO, L. (2005). Molecular interactions in and Transport properties of densely cross-linked networks : A time-resolved FT-IR spectroscopy investigation of the Epoxy/H<sub>2</sub>O system. *Macromolecules*, 38(3):801–811.
- CRANK, J. (1953). A theoretical investigation of the influence of molecular relaxation and internal stress on diffusion in polymers. *Journal of Polymer Science*, 11(2):151–168.
- DAMIAN, C., ESCOUBES, M. et ESPUCHE, E. (2001). Gaz and water transport properties of epoxy-amine networks : influence of crosslink density. *Journal of Applied Polymer Science*, 80:2058–2066.
- DELESSE, A. (1847). Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches. *Comptes rendus de l'Académie des sciences (Paris)*, 25:544.
- DERRIEN, K. et GILORMINI, P. (2006). Interaction between stress and diffusion in polymers. *Defect and Diffusion Forums*, 258-260:447–452.
- DERRIEN, K. et GILORMINI, P. (2007). The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers. *Scripta Materialia*, 56(4):297–299.
- DERRIEN, K., GILORMINI, P. et DURIER, A.-L. (2007). Influence d'une contrainte appliquée sur la teneur en eau à l'équilibre dans un composite à matrice polymère. *Journées Nationales des Composites 2007*.
- DEWAS, J. (1982). The application of Langmuir's model to water diffusion in epoxy-carbon composites(carbon fiber composites).
- DIDIERJEAN, S. (2004). *Etude du comportement des matériaux composites carbone/époxy en environnement hygrothermique*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, France.
- DOOLITTLE, A. (1951). Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Appl. Phys*, 22.
- DURIER, A.-L., DERRIEN, K. et GILORMINI, P. (2006). Effet du gonflement sur la prise d'eau de composites isotropes. *Matériaux 2006*.
- DURIER, A.-L., DERRIEN, K. et GILORMINI, P. (2007). Contraintes et saturation en eau dans un composite à matrice polymère. *Congrès Français de Mécanique 2007*.
- FAYOLLE, B. et VERDU, J. (2005). Vieillesse physique des matériaux polymères. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, 1(AM 3150).
- FICK, A. (1855). Ueber Diffusion. *Annalen der Physik*, 170(1):59–86.
- GAUDICHET-MORIN, E. (2005). *Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau*. Thèse de doctorat, ENSAM, Paris, France.
- GAZIT, S. (1978). Dimensional changes in glass-filled epoxy resin as a result of absorption of atmospheric moisture. *Journal of Applied Polymer Science*, 22(12):3547–3558.

- GHI, P., HILL, D., MAILLET, D. et WHITTAKER, A. (1997). Nmr imaging of the diffusion of water into poly (tetrahydrofurfuryl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate). *Polymer*, 38(15):3985–3989.
- HAUK, V. (1999). Structural and residual stress analysis by X-ray diffraction on polymeric materials and composites. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 30(7):377–384.
- HOPFENBERG, H. et STANNET, V. (1973). *In the physics of glassy state*; Haward, RN, Ed. Applied Science Publishers London.
- JONQUIÈRES, A. et FANE, A. (1998). Modified BET models for modeling water vapor sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating from ideality. *Journal of Applied Polymer Science*, 67:1415–1430.
- KAHRAMAN, R. et AL-HARTHI, M. (2005). Moisture diffusion into aluminum powder-filled epoxy adhesive in sodium chloride solutions. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25(4):337–341.
- KREHER, W. (1990). Residual stresses and stored elastic energy of composites and polycrystals. *J. Mech. Phys. Solids*, 38(1):115–128.
- LARCHÉ, F. et CAHN, J. (1973). Linear theory of thermochemical equilibrium of solids under stress. *Acta Met.*, 21(8):1051–1063.
- LEVIN, V. M. (1967a). On the coefficients of thermal Expansion of heterogeneous materials (English translation). *Mechanics of solids*, 2(1):58–61.
- LEVIN, V. M. (1967b). On the coefficients of thermal Expansion of heterogeneous materials (in Russian). *Mekhanika Tvergo Tela*, 1:88–94.
- LI, J., ORIANI, R. et DARKEN, L. (1966). The thermodynamics of stressed solids. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge*, 49:271–290.
- MARIO, O. (2007). *Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris , France.
- MCKAGUE, E., REYNOLDS, J. et HALKIAS, J. (1978). Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments. *Journal of Applied Polymer Science*, 22(6):1643–1654.
- MERDAS, I., THOMINETTE, F. et VERDU, J. (2000). Humid aging of polyetherimide. I. Water sorption characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(7):1439–1444.
- MIJOVIC, J. et ZHANG, H. (2003). Local dynamics and molecular origin of polymer network-water interactions as studied by broadband dielectric relaxation spectroscopy, FTIR, and molecular simulations. *Macromolecules*, 36(4):1279–1288.

- MORI, T. et TANAKA, K. (1973). Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Met.*, 21(5):571–574.
- NEOGI, P., KIM, M. et YANG, Y. (1986). Diffusion in solids under strain, with emphasis on polymer membranes. *AIChE Journal*, 32(7):1146–1157.
- NEUMANN, S. et MAROM, G. (1986). Free-volume dependent moisture diffusion under stress in composites materials. *Journal of Materials Science*, 21:26–30.
- PASCAULT, J. (2002). *Thermosetting polymers*. Marcel Dekker.
- POPINEAU, S., RONDEAU-MOURO, C., SULPICE-GAILLET, C. et SHANAHAN, M. (2005). Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer*, 46(24):10733–10740.
- SHEN, C. et SPRINGER, G. (1976). Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of Composite Materials*, 10(1):2.
- SOUTIS, C. et TURKMEN, D. (1995). Moisture diffusion in T 800/924 C carbon fibre-epoxy laminates. *Adv. Compos. Lett.(UK)*, 4(4):115–119.
- TCHARKHTCHI, A., BRONNEC, P. et VERDU, J. (2000). Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol–3, 5-diethyl-2, 4-diaminotoluene networks. *Polymer*, 41(15):5777–5785.
- THOMAS, N. et WINDLE, A. (1978). Transport of Methanol in Poly (methyl methacrylate). *Polymer*, 19:255–265.
- VADDADI, P., NAKAMURA, T. et SINGH, R. (2003). Transient hygrothermal stresses in fiber reinforced composites : a heterogeneous characterization approach. *Composites : Part A*, 34:719–730.
- VADDADI, P., NAKAMURA, T. et SINGH, R. (2006). Inverse analysis for transient moisture diffusion through fiber-reinforced composites. *Acta Materialia*, 61:177–193.
- VALANÇON, C., ROY, A. et GRANDIDIER, J. (2006). Modelling of Coupling between Mechanics and Water Diffusion in Bonded Assemblies. *Oil and Gas Science and Technology Rev. IFP*, 61(6).
- van KREVELEN, D. et al. (1990). *Properties of polymers*. Elsevier Amsterdam, The Netherlands.
- WEITSMAN, Y. (1987). Stress assisted diffusion in elastic and viscoelastic materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 35(1):73–93.
- WEITSMAN, Y. (2000). Effects of fluids on polymeric composites—A review. *Comprehensive Composite Materials*, 2:369–401.
- WHITESIDE, J., DELASI, R. et SCHULTE, R. (1982). Distribution of absorbed moisture in graphite/epoxy laminates after real-time environmental cycling. *Long-term behavior of composites*, pages 192–205.

- WU, C. (2001). The role of Eshelby stress in composition-generated and stress-assisted diffusion. *J. Mech. Phys. Solids*, 49:1771–1794.
- XIAO, G. et SHANAHAN, M. (1998). Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer*, 39(14):3253–3260.
- ZHANG, H. et MIJOVIC, J. (2004). Using two-dimensional dielectric relaxation spectroscopy to study the effect of water on the dynamics of epoxy-amine networks. *Macromolecules*, 37(16):5844–5846.

# Nomenclature

notation	unité	définition
$c_0$	1	concentration en eau initiale de la matrice
$c_t$	1	concentration en eau à l'instant $t$
$c_\infty$	1	concentration à saturation
$c_{sat}$	1	concentration à saturation pour $p_e=p_{sat}$ (RH=100% )
$d$	1	densité
$D$	m <sup>2</sup> /s	diffusivité apparente
$e$	m	épaisseur de la plaque dans la direction de la diffusion
$f$	%	fraction volumique de renforts
$n$		concentration d'eau libre diffusante
$N$		concentration d'eau liée
$M_0$	%H <sub>2</sub> O	prise de masse d'eau initiale de la matrice
$M_t$	%H <sub>2</sub> O	prise de masse d'eau à l'instant $t$
$M_\infty$	%H <sub>2</sub> O	prise de masse d'eau à saturation
$M_s$	%H <sub>2</sub> O	prise de masse d'eau à saturation pour RH=100%
$p$	Pa	pression hydrostatique
$p_e$	Pa	pression partielle en eau
$p_{sat}$	Pa	pression de vapeur saturante
$S$	Pa <sup>-1</sup>	solubilité
$T_g$	K	température de transition vitreuse
$v_f$	%	fraction de volume libre
$V_0$	%	volume initial de matrice
$V_\infty$	mm <sup>3</sup>	volume à saturation
$\alpha$	K <sup>-1</sup>	coefficient linéique de dilatation thermique
$\eta$	%H <sub>2</sub> O <sup>-1</sup>	coefficient linéique de gonflement
$\beta$		probabilité de piégeage des molécules d'eau
$\gamma$		probabilité de libération des molécules d'eau
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	masse volumique
$\sigma_y$	MPa	contrainte au seuil de plasticité



## CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'INTERACTION CONTRAINTES-DIFFUSION DANS LES POLYMÈRES

**RESUME :** L'objectif de cette thèse menée au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (LIM) était l'étude de polymères en ambiance humide avec gonflement, il a été par la suite étendu à la diffusion d'autres fluides. Le gonflement en présence d'un solvant (quelle que soit sa nature), s'il est contrarié, induit des contraintes qui à leur tour influent sur la quantité d'eau qui peut être absorbée. On étudie ici le cas de composites isotropes, renforcés par exemple par des particules équiaxes (d'aluminium ou billes de verre). Ces renforts n'absorbant pas l'eau, ils gênent le gonflement de la matrice polymère et la prise d'eau du composite est alors inférieure à celle de la matrice seule, du fait des contraintes internes induites.

La première étape expérimentale de ces travaux a consisté à mettre au point des réseaux epoxy-amine idéaux aux caractéristiques bien contrôlées et à les caractériser, c'est-à-dire à déterminer les lois de diffusion, de gonflement et les isothermes de sorption en fonction de l'humidité de l'environnement. Puis ensuite refaire de même avec des composites de différentes fractions volumiques de renforts.

La partie modélisation de ces travaux a développé un modèle original de couplage contraintes-diffusion via le gonflement de la résine, et permet de calculer les profils de concentration en eau, de contraintes et de déformation au cours du temps dans une résine pure ainsi que la pression moyenne induite par gonflement dans la matrice au sein d'un composite. Il en résulte en particulier que si l'isotherme de sorption de la matrice suit une loi de Henry, alors celle du composite suit une loi de Langmuir. Le modèle peut être adapté aussi aux systèmes non-idéaux, nous l'avons fait notamment pour des résines pures suivant une isotherme de sorption de Langmuir.

L'inconvénient des essais de sorption en environnement humide est, pour les systèmes considérés, que les coefficients de gonflement et les niveaux de saturation sont faibles, et il est alors difficile de mesurer l'effet des contraintes. Pour pallier ce problème nous avons donc réalisé des expériences de sorption dans des solvants organiques plus lourds. Dans ce cas les coefficients de gonflement sont bien supérieurs, les concentrations à saturation également, à tel point que la matrice des composites franchit la transition vitreuse.

**Mots-clés :** diffusion, contraintes, gonflement, composites

## CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE STRESS-DIFFUSION INTERACTION IN POLYMERS

**ABSTRACT :** The goal of this thesis held at the Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux (LIM) was to study swelling polymers in humid environments, and was then extended to the diffusion of other fluids. Unfree swelling in a solvent (whatever its nature) induces stresses which modify the amount of water at saturation. We study in the present work the case of diffusion in composites loaded with equiaxial fillers (aluminium particles or glass spheres). These fillers, by not absorbing water, disrupt the polymer matrix swelling and induce stresses that have the water mass uptake decrease. The first experimental step of this work consisted in elaborating ideal and well characterised epoxy-amine networks, and determining their diffusion law, swelling and sorption isotherms function of the environmental moisture. Then implement to the composites with different volume fractions.

The second modelling part of this work develops a new coupling model between stress and diffusion, via the swelling coefficient and allows us to compute water concentration profiles, stress and strain profiles in a pure resin, and also the mean water concentration and pressure induced by swelling in a composite matrix. It follows that if the polymer matrix has a Henry sorption isotherm, then the composite has a Langmuir one. One has also adapted the model to Langmuir based matrices.

The drawback of the sorption tests in humid environments is, with the considered systems, that the swelling coefficients and concentrations even at saturation are low, and thus make difficult to measure the stress impact. In order to solve this problem, we ran further diffusion experiments in heavier organic solvents. But swelling coefficients and concentration get so high that the polymer matrix crosses the glass transition.

**Keywords :** diffusion, stress, swelling, composites