République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE D'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE MOHAMED BOUDIAF

Faculté de physique
Département de technologie des matériaux

Spécialité : physique *Option : caractérisation et comportements des matériaux pour le biomédical*

MEMOIRE

Présenté par

Mr. BOUSSEBHA Mabrouk

Pour l'obtention du diplôme de magistère en physique

Thème

Contribution à l'étude de l'interaction contraintes diffusion entre polymère composite

Soutenu le 23/06/2015 Devant la commission d'examen composée de :

Qualité	Nom et Prénoms	Grade	Etablissement
Président	Mr. HIADSI Saïd	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	Mr. BOUTAOUS Ahmed	Professeur	USTO-MB
Examinateur	Mr. BELKAID M^{ed} Noureddine	Professeur	USTO-MB
Examinateur	Mr. TEMIMI Lahouari	MC A	USTO-MB
Invité	Mr. ZIANI Nossair	MC B	USTO-MB

Année universitaire: 2014-2015

Remerciements

Je tiens à remercier et glorifier en premier Dieu, pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage, sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Je veux remercier évidemment mon directeur de mémoire qui ma soutenu et merveilleusement encadré. Merci Mr. BOUTAOUS Ahmed. Vos conseils avisés m'ont souvent permis d'avancer dans mes travaux et surtout merci pour ta confiance et ta franchise.

Mes vifs remerciements vont à Mr. HIADSI Saïd, qui a accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Mr. BELKAID Med Noureddin, Mr. TEMIMI Lahouari et Mr. ZIANI Nossair, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je souhaiterai également exprimer ma reconnaissance aux enseignants qui, m'ont aidée, Mr. GUERIBIZ Djelloul, Mme REMAOUN Dalila et Mlle BENTALB Kahina.

Merci à mes parents et toute ma famille, et à mes amis qui m'ont toujours soutenu. Merci à toutes et tous.

Dédicace

Je dédie ce modeste écrit à :

Ma douce mère.

Mon très cher père.

Mes très chers frères.

Mes très chères sœurs.

Mes professeurs et mes amis.

Résumé :

Les structures composites sont régulièrement exposées à des environnements hygrothermiques (humidité relative et température) variables. La diffusion d'eau, au sein d'une structure composite à matrice polymère, placée dans un environnement humide, génère une expansion hygroscopique et des contraintes internes aux échelles des plis et des constituants élémentaires (fibres et matrice). Ces contraintes internes sont dues à l'hétérogénéité intrinsèque du matériau.

Le but de ce travail porte sur l'étude d'un composite à matrice polymère en milieu humide et le comportement de l'interaction entre les contraintes et la présence d'eau en diffusion, et cela pour évaluer la quantité d'eau absorbée par le polymère et les contraintes qui en résultent. Un support numérique par le logiciel Matlab sera utilisé pour déterminer les différents comportements d'absorption pour valider nos résultats avec la bibliographie existante.

Mots clés : composite, polymère, contrainte, diffusion

Sommaire

Introduction général

Chapitre I : *Généralités sur les matériaux composites*

Introduction..... 03
I.1 Définition..... 03
I.2 Constituants des matériaux composites..... 04
I.2.1 La matrice..... 04
I.2.1.1 Les résines thermodurcissables..... 05
I.2.1.2 Les résines thermoplastiques..... 05
I.2.1.3 Les matrices naturelles..... 06
I.2.1.4 Résines époxydes..... 06
I.2.1.5 Phénoplastes ou phénols-formols..... 07
I.2.1.6 Les résines thermostables..... 07
I.2.2 Renfort 07
I.2.2.1 Fibres de verre..... 08
I.2.2.2 Fibres de carbone..... 09
I.2.3 L'interface..... 10
I.3 Les Procédées de fabrication..... 10
I.3.1 Les technologies dites en moule ouvert..... 10
I.3.1.1 Moulage au contact..... 10
I.3.1.2 Moulage par projection simultané..... 11
I.3.2 Les technologies dites en moule fermé..... 12
I.3.2.1 Moulage sous vide..... 12
I.3.2.2 Moulage par injection basse pression de résine (RTM)..... 13
I.3.2.3 Moulage à froid..... 14
I.3.2.4 Moulage par injection de compound BMC..... 15
I.3.2.5 Moulage par compression de mat pré imprégné SMC..... 15
I.3.2.6 Moulage par enroulement filamentaire..... 16
I.4 Architecture du composite..... 16
I.4.1 Les monocouches..... 16
I.4.2 Les stratifiées..... 17
I.4.3 Les sandwichs..... 19

Chapitre II : *Matériaux polymères*

II.1 Introduction..... 21
II.2 Définition..... 21
II.3 Type des polymères..... 21
II.3.1 Polymères homogènes..... 21
II.3.2 Polymères hétérogènes..... 22
II.4 Structure des polymères..... 22
II.4.1 polymères linéaires..... 22
II.4.2 polymères ramifies..... 23
II.4.3 polymères réticulés..... 23
II.4.4 polymères amorphes et polymères cristallises..... 23

II.5 Propriétés des polymères..... 23
II.5.1 Propriétés physiques..... 23

II.5.2 Propriétés mécaniques..... 24
II.5.3 Propriétés optiques……... 24
II.6 vieillissement du polymère…….. 26
II.6.1Le vieillissement Physique…….. 26
II.6.1.1Vieillissement physique sans transfert de masse…… 26
II.6.1.2 Vieillissement physique avec transfert de masse…….. 27
II.6.2 Le vieillissement chimique…… 27
II.6.2.1 Vieillissement dans un milieu humide…….. 27
II.6.2.2 La réaction d'hydrolyse…… 29
II.7 Comportement des polymères ou composites exposées à un fluide…… 30
II.7.1 Diffusion Fickienne…….. 30
II.8Facteurs d'influence de la diffusion…… 35
II.8.1L'environnement…….. 35
II.8.1.1Influence de la température……... 35
II.8.1.2 Influence de l'humidité relative…….. 36
II.8.2 Influence du chargement mécanique…… 36

Chapitre III : *Modélisation de l'interaction entre contraintes diffusion*

III.1 Introduction……... 38
III.2 Présentation de modèle couplé…… 38
III.3 Détermination de l'expression du potentiel chimique…… 39
III.4 Calcule des contraintes induites par la diffusion……... 42
III.5 Le potentiel chimique de l'eau à contraintes nul……... 45

Chapitre IV : *Résultats et discussion*

IV.1 Introduction……... 46
IV.2 la diffusion d'humidité dans une plaque (matrice polymère) d'épaisseur 1mm..... 46
IV.3 La diffusion d'humidité dans une plaque (matrice polymère) d'épaisseur 3mm…… 48
IV.4 La diffusion d'humidité dans le composite avec V_f=0.1…… 50
IV.5 La diffusion d'humidité dans le composite avec V_f=0.3…… 52

Conclusion général 56
Références bibliographiques 57

Liste des figures

Figure I.1 : *matériaux composites.....04*

Figure I.2: *Différentes familles de matrices. 05*

Figure I.3: *Principaux matériaux de renfort.....07*

Figure I.4 : *principe de moulage au contact. 10*

Figure I.5 : *principe de moulage par projection simultanée.....12*

Figure I.6 : *Moulage sous vide.....13*

Figure I.7 : *principe de moulage par injection de résine.....14*

Figure I.8 : *principe de moulage à la presse à froid.....14*

Figure I.9 : *principe de moulage par compression.....15*

Figure I.10: *Enroulement filamentaire.....16*

Figure I.11: *Composite stratifié.....17*

Figure I.12: *Exemple du plan du drapage d'un composite stratifié.....18*

Figure I.13: *Composite sandwich.....19*

Figure II.1: *Différentes sollicitations mécaniques.....24*

Figure II.2: *Vieillissement par relaxation de volume.....27*

Figure II.3: *Résumé de différents mécanismes de diffusion d'eau dans le composite et les différentes conséquences d'absorption d'eau subit d'après.....28*

Figure II.4: *Gains massiques dans le cas de vieillissement dans un milieu humide.....29*

Figure II.5 : *Diffusion dans une plaque mince.....32*

Figure II.6 : *Courbe d'absorption Fickienne.....34*

Figure IV.1 : *évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la plaque.....46*

Figure IV.2 : *évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.....47*

Figure IV.3 : *évolution des contraintes engendrées dans la plaque.....47*

Figure IV.4 : *évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la plaque.....48*

Figure IV.5 : *évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.....49*

Figure IV.6 : *évolution des contraintes engendrées dans la plaque.....49*

Figure IV.7 : *évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la plaque.....50*

Figure IV.8: *évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.....51*

Figure IV.9 : *évolution des contraintes engendrées dans la plaque.....51*

Figure IV.10 : *évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la plaque.....52*

Figure IV.11 : *évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.....53*

Figure IV.12: *évolution des contraintes engendrées dans la plaque.....53*

Liste des tableaux

Tableau I.1:*Caractéristiques des résines thermodurcissables et des résines thermoplastiques.....06*

Tableau I.2 : *Caractéristiques mécaniques des fibres de verre.....08*

Tableau I.3 : *Caractéristiques mécaniques des fibres de carbone.....09*

Introduction général

Introduction :

Les matériaux composites à matrice polymère sont très utilisées dans les différents domaines industriels, leurs utilisations est en constante croissance dans les domaines des transports, du bâtiment, des loisirs et surtout dans les secteurs à haute technologie comme l'aérospatiale, l'aéronautique et l'aéronavale.

Par ailleurs, la littérature traitant du comportement des polymères et des composites à matrice polymérique exposée dans des différents milieux, agressifs ou non agressifs, rapporte que ces derniers connaissent des phénomènes de dégradation physique et/ou chimique sous forme de solubilité, de diffusion, de plastification, d'hydrolyse et de corrosion, ces mécanisme dépondent essentiellement du type du polymère, de la nature des renfort et des charges, de la nature du liquide d'immersion…etc.

La diffusion d'humidité dans les matériaux polymères et les matériaux composites à matrice polymérique est un sujet d'actualité, parce que les matériaux composites sont hydrophiles puisqu'ils absorbent d'humidité par la matrice polymère, ce qui donne la naissance des contraintes à l'échelle des plis, donc le risque de l'endommagement est de réduire la durée de vie des structures composites.

La prévision de la durée de vie des pièces composites et l'estimation de leurs performances nécessitent un calcul adéquat des contraintes internes aux échelles des plis et des constituants pour détecter l'apparition d'un endommagement. Pour déterminer les contraintes internes, il faut modéliser la diffusion d'eau dans ces matériaux.

Généralement, la modélisation de la diffusion d'humidité dans les matériaux composites est abordée par le modèle de Fick. Dans ce travail nous avons choisi le modèle couplé, qui prend en considération le couplage entre la diffusion et les contraintes internes.

Ce travaille s'articule en quatre chapitres organisés de la manière suivante:

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous apportons une connaissance des matériaux composites, puis nous présentons les différents constituants des composites ainsi que le procédés de fabrication de ces matériaux et leurs architectures.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des matériaux polymères, en commençant par la définition de ces matériaux et leurs structures, ainsi le vieillissement de ces matériaux dans un milieu humide, et en terminant par le comportement et les modèles de la diffusion d'un solvant au sein de ces matériaux.

Le troisième chapitre, il est consacré à la modélisation de l'interaction entre contraintes et diffusion dans les matériaux composites.

Dans le quatrième chapitre, on s'intéresse à appliquer les modèles qui sont présentés au chapitre trois à un matériau isotrope (matrice polymère) et au composite unidirectionnel, et la détermination de la quantité d'eau absorbée et les contraintes qui en résultent.

Enfin, on termine par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I :

Généralités sur les matériaux composites

Introduction :

Un des objectifs de ce premier chapitre est d'apporter une connaissance des matériaux composites par une description de leurs constitutions, de leurs propriétés et de leurs structures. Etant donné l'importante diversité de ces matériaux, il serait aussi hors de propos de se livrer à un exposé complet de tout type de composite.

La première partie de ce chapitre est consacré à la présentation des différents constituants des matériaux composites. Dans la deuxième partie, on va présenter le procédé de fabrication de ce type de matériaux et leurs structures.
Les matériaux composites disposent d'éventualités importantes par apport aux matériaux traditionnels. Ils possèdent de nombreux avantages fonctionnels: légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite et liberté de forme. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Il offre une meilleure isolation thermique ou phonique, et pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique [BER02].

I.1 Définition:

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante matériaux composites des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice.

La matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et souvent anisotropes. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite.

La matrice et le renfort peuvent être métalliques, céramiques ou plastiques, ce qui permet d'envisager une multitude de combinaisons. Nous ne présenterons pas ici une revue exhaustive sur les matériaux composites mais nous nous concentrerons sur ceux dont la matrice est constituée d'un polymère.

I.2 Constituants des matériaux composites :

Les matériaux composites sont constitués principalement :

- D'une matrice à laquelle sont ajoutés, dans certains composites des charges,
- D'un renfort.

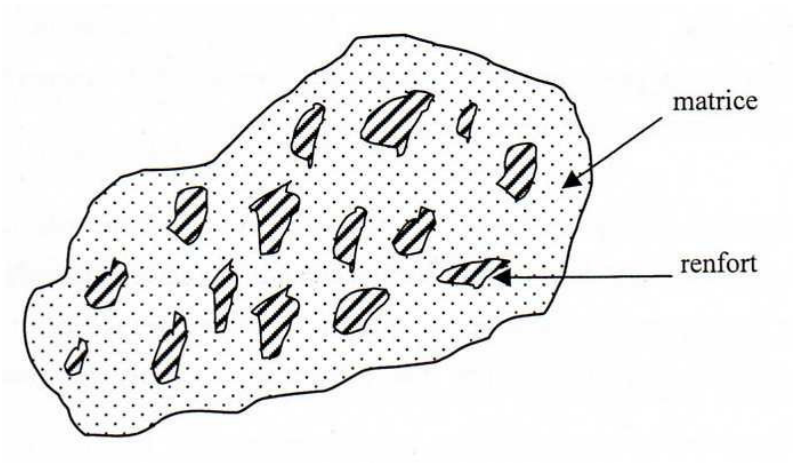


Figure I.1 : matériaux composites [BOU03]

I.2.1 La matrice :

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique.

On peut retrouver dans l'organigramme ci-dessous, les différentes familles de matrices:

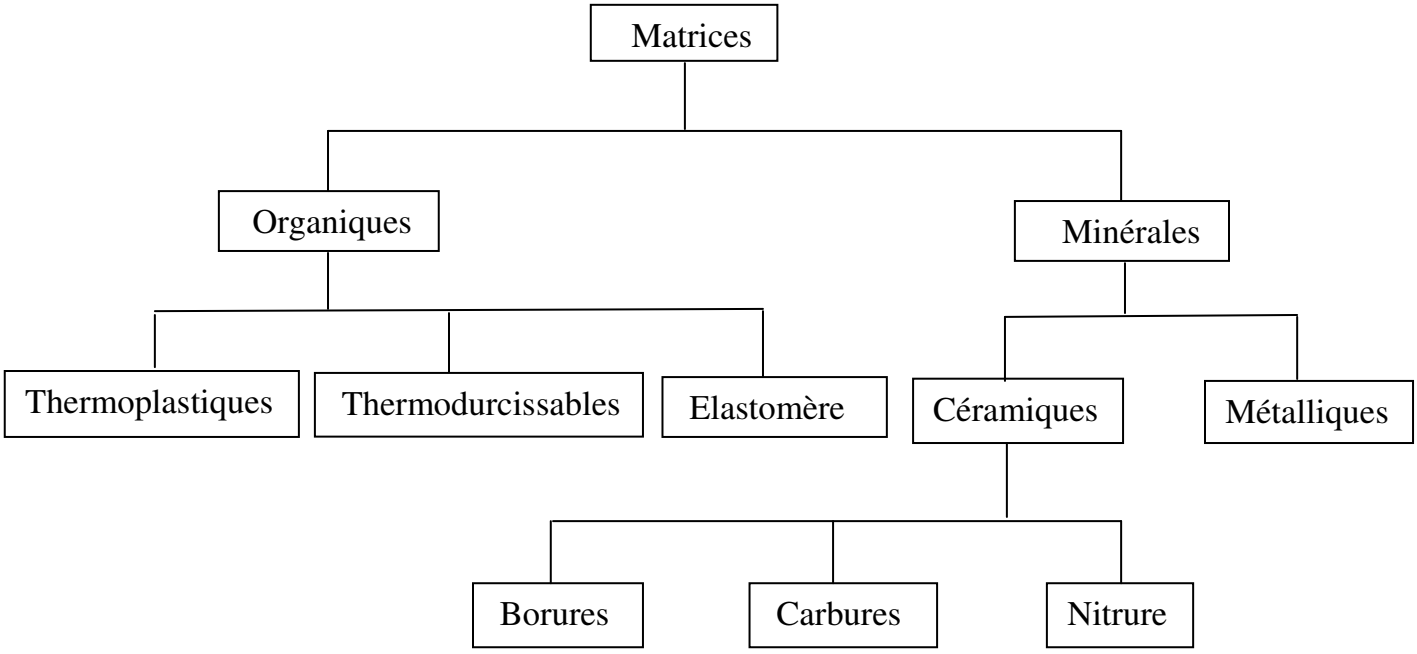


***Figure I.2**:* Différentes familles de matrices [JUL01]

Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques.

I.2.1.1 Les résines thermodurcissables:

Les résines thermodurcissables sont des polymères, qui, après un traitement thermique ou physico-chimique (catalyseur, durcisseur), se transforment en des produits essentiellement infusibles et insolubles. Ces résines ont donc la particularité de ne pouvoir être mises en forme qu'une seule fois [JUL01].

I.2.1.2 Les résines thermoplastiques:

Les résines thermoplastiques sont des solides généralement solubles, formés de chaines distinctes bien compactées, liées entre elles par des seules liaisons secondaires (force de van der Waals, liaisons d'hydrogène) et mis en forme par chauffage et refroidissement [KAU01].

Une comparaison entre quelques caractéristiques des résines thermodurcissables et celles des résines thermoplastiques est présentée dans le tableau 1 :

Matrices	Thermoplastiques	Thermodurcissables
Etat de base	Solide prêt à l'emploi	Liquide visqueux à polymériser
Stockage matière de base	illimité	Réduit
Mouillabilité des renforts	difficile	Aisée
Moulage	Chauffage+refroidissement	Chauffage continu
Cycle	long	Court
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée
Tenue thermique	réduite	Meilleure
Chute et déchets	recyclables	Perdus

Tableau I.1:Caractéristiques des résines thermodurcissables et des résines thermoplastiques [JUL01]

I.2.1.3 Les matrices naturelles:

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants, animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon, la cellulose la lignine [BEW06].

I.2.1.4 Résines époxydes:

Le terme époxyde désigne une grande variété de pré-polymères comportant un ou plusieurs motifs époxydiques dont les principales applications concernent les matériaux composites (matrice époxyde avec des renforts en fibre de verre ou de carbone) [BAR].

I.2.1.5 Phénoplastes ou phénols-formols:

Les phénoplastes sont des matières thermodurcissables obtenues par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde avec élimination d'eau et formation d'un réseau tridimensionnel [CHE].

I.2.1.6 Les résines thermostables:

Elles se distinguent essentiellement des autres résines par leurs performances thermiques. Les résines thermostables sont développées surtout dans les domaines de l'aviation et de l'espace [BER99].

I.2.2 Renfort:

Les renforts peuvent être d'origine minérale (verre, bore, céramique…) ou organique (carbone ou aramide). Les fibres les plus employées sont les fibres de verre, les fibres de carbone sont privilégiées.

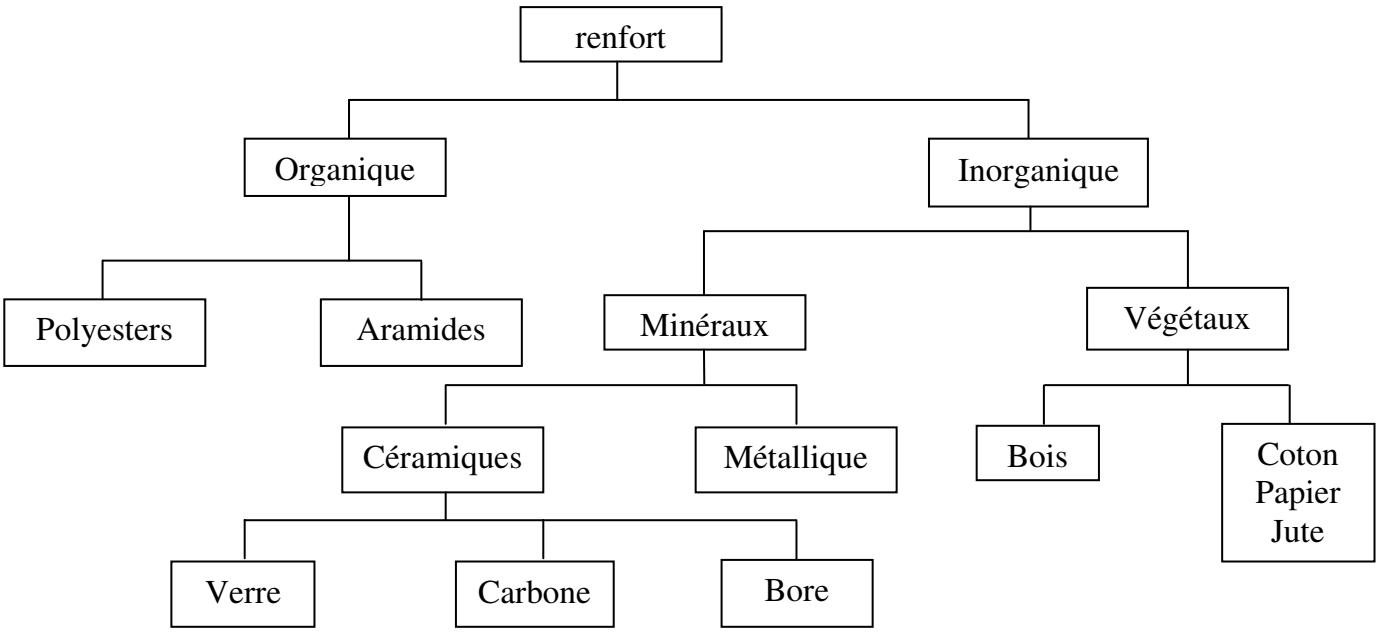


Figure I.3: Principaux matériaux de renfort [MOK08].

I.2.2.1 Fibres de verre :

Elles sont en général fabriquées à partir de la fusion et de l'extrusion de silice associée à divers oxyde (alumine, alcalins, alcalinoterreux). On distingue différents types de fibre :

- verre E: le plus courant, il possède de bonnes propriétés diélectriques.
- verre D: il est destiné aux applications de construction ou électronique, en raison des ses propriétés diélectriques supérieures aux autres fibres de verre.
- verre C: il est très résistant chimiquement et est principalement utilisé pour les applications anticorrosion.
- verre R ou S: il est destiné pour les applications haute performance du fait de sa résistance en traction et son module d'élasticité supérieurs aux autres fibres de verre.

Les fibres de verre sont fragiles et sensibles à l'abrasion. Pour cette raison, elles sont revêtues d'une résine ou ensimage qui a pour fonction de protéger les fibres mais qui favorise également l'adhésion de la matrice.

Les caractéristiques mécaniques des fibres de verre décrites ci-dessus sont résumées dans le Tableau 2.

Caractéristiques	**Type E**	**Type D**	**Type C**	**Type R**	**Type S**
Résistance en traction (MPa)	3500	2450	2800	4650	4650
Module en traction (GPa)	73,5	52,5	70	86,5	86,5
Allongement à la rupture (%)	4,5	4,5	4,0	5,3	5,3

Tableau I.2 : Caractéristiques mécaniques des fibres de verre [REN05]

I.2.2.2 Fibres de carbone:

Les fibres de carbone sont pour la plupart obtenues à partir d'une fibre précurseur de type polyacrylonitrile (PAN). Ces fibres subissent une étape d'oxydation pour faire réticuler le PAN et le rendre ainsi moins « fusible » en vue des traitements thermiques ultérieurs. Elles sont ensuite soumises à une seconde étape, qui peut être une carbonisation à 1500°C ou à une graphitisation à 3000°C. Pendant cette étape, les fibres sont maintenues sous tension afin de conserver l'orientation de la structure moléculaire. Dans le premier cas, on obtient des fibres haute résistances ou HR, et dans le deuxième cas, on obtient des fibres haut module ou HM (Tableau 3). Il existe également des fibres de module intermédiaire, appelée intermediate modulus ou IM. Elles peuvent ensuite passer dans un électrolyte ou subir une oxydation pour créer des groupements polaires, destinés à favoriser l'enzymage. Il existe différents traitements de surface pour les fibres de carbone.

Caractéristique	**Fibres HR**	**Fibres HM**	**Fibres IM**
Résistance en traction (MPa)	3400-4500	2000-2500	4800
Module en traction (Gpa)	230-250	390-450	296
Allongement à la rupture (%)	1.4-1.8	0.5-0.6	2
Résistance en compression (Mpa)	2200-2800	1300-1700	_

Tableau I.3 : Caractéristiques mécaniques des fibres de carbone [BER05]

Les fibres de carbone continues sont disponibles sous diverses formes de mèches de 3000 à 24000 filaments, de fibres coupées, de rubans ou bien encore de tissus, qu'ils soient uni ou multidirectionnels. Elles présentent des caractéristiques spécifiques élevées comme leur haut module en traction. Elles ont également un coefficient de dilatation très faible, une conductivité thermique élevée. En revanche, certains inconvénients demeurent comme leur résistance limitée aux chocs, une faible résistance à l'abrasion.

I.2..3 L'interface:

L'utilisation d'une couche interface permet d'assurer la compatibilité entre le renfort et la matrice. Qui se forme spontanément lorsque deux phase sont mises en présence l'un de l'autre au moment de l'élaboration du matériau et qui se maintient entre ces deux phases pendent toute la vie du matériau, l'interface n'est pas simplement une simple discontinuité entre les deux phases du matériau hétérogène ou leur juxtaposition [MOK08].

I.3 Les Procédées de fabrication: [GLO06]

Les techniques de fabrication jouent un rôle considérable dans les composites car chacune des opérations influe de manière irréversible sur le produit finale.

De nombreuses méthodes de fabrication on été développées pour répondre aux besoins, et leurs choix dépend surtout des caractéristiques mécaniques dérivées et de la géométrie du produit. On peut citer :

I.3.1 Les technologies dites en moule ouvert:

I.3.1.1 Moulage au contact:

Le principe est de procéder manuellement à la réalisation des pièces à partir des résines thermodurcissables, à température ambiante et sans pression.

Les renforts sont déposés sur le moule et imprégnés de résine liquide, accélérée et catalysée. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détourée.

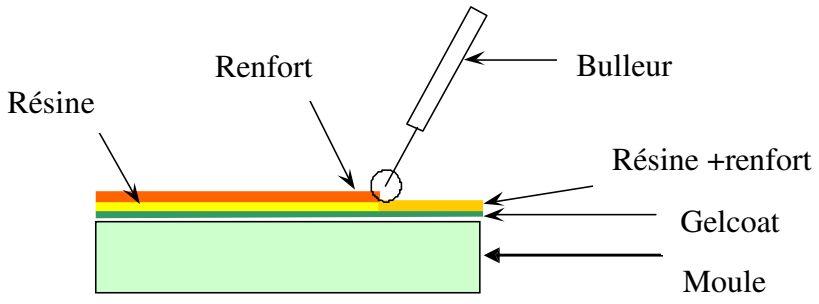


Figure I.4 : principe de moulage au contact.

On utilise cette technologie de moulage dans le cas de fabrication des petites séries des pièces: de 1 à 1000 pièces/an, Pièces de très grandes dimensions et pour des Revêtements sur supports divers.

Ce type de type de moulage représente des avantages tel que :

1. Très larges possibilités de forme.
2. Pas de limite dimensionnelle.
3. Une surface lisse gelcoatée (aspect, tenue à la corrosion).
4. Propriétés mécaniques moyennes à bonnes.
5. Investissements spécifiques très faibles.
6. Moule simples, peu onéreux, rapide à réaliser en interne.

Mais aussi il se limite à :

1. Une seule face lisse.
2. Nécessité de finition (détourage, perçage, etc.).
3. Qualité tributaire de la main d'œuvre.
4. Faible cadence de production par moule.
5. Espace de travail important.
6. Conditions de travail médiocres.

I.3.1.2 Moulage par projection simultané :

Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine dite "de projection" comprenant :

- un dispositif de coupe - projection du renfort (roving).
- un ou deux pistolets projetant simultanément la résine.

Les fils coupés et la résine sont projetés sur la surface du moule puis compactés et ébullés à l'aide de rouleaux et d'ébulleurs. La résine pré accélérée est catalysée en continu lors de sa projection.

Parmi les avantages associés à ce type de moulage on retrouve :

1. Très larges possibilités de forme et dimensions
2. Travail simplifié, suppression de la mise en forme obtenue directement par la projection

3. Investissements très modérés
4. Moule simples, peu onéreux, rapides à réaliser en interne.

En plus des limites rencontrées par le moulage au contact, celui-ci se limite à des Propriétés mécaniques moyennes.

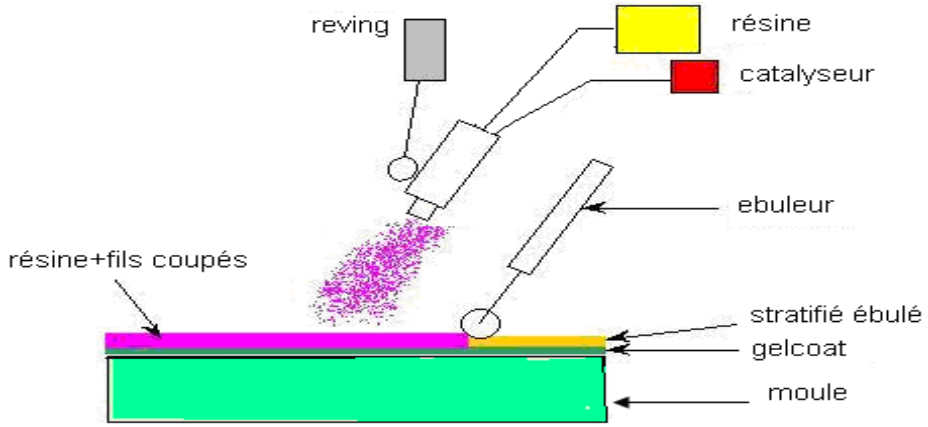


Figure I.5 **:** principe de moulage par projection simultanée.

I.3.2 Les technologies dites en moule fermé :

I.3.2.1 Moulage sous vide :

Le moulage sous vide s'effectue en utilisant un moule ouvert sur lequel on dispose les couches de renfort imprégné.

Une fois que le renfort (mat, tissu, préforme) est placé à l'intérieur du moule et la résine catalysée est versée sur ce dernier, une feuille de plastique souple vient couvrir le tout hermétiquement (pose d'un joint d'étanchéité sur le périmètre de la pièce). On fait le vide sous la feuille de plastique des bulles d'air, fluage de l'excédent de résine qui est absorbé par un tissu de pompage. L'ensemble est ensuite soumis à polymérisation en étuve ou en autoclave.

La résine peut également être injectée par l'aspiration consécutive au vide.

On utilise ce type de moulage dans le cas d'une production en petites séries de pièces nécessitant deux faces lisses.

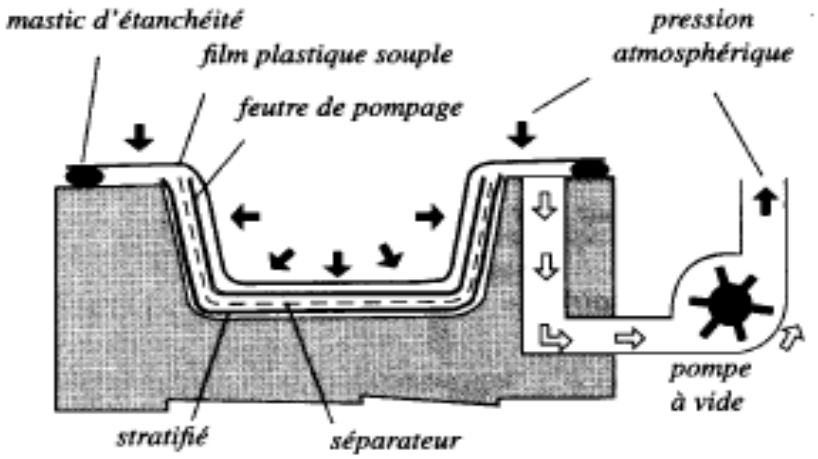


Figure I.6 : Moulage sous vide.

I.3.2.2 Moulage par injection basse pression de résine (RTM) :

Le moulage par injection de résine liquide RTM (Résine Transfert Molding) s'effectue entre moule et contre-moule rigides.

Le renfort (mats, préforme, éventuellement tissus) est mis en place dans le moule, une fois celui-ci solidement fermé, la résine, accélérée et catalysée, est injectée sous faible pression (1.5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte.

La pression de moulage est faible. Le procédé convient pour des cadences jusqu'à 30 pièces par jour.

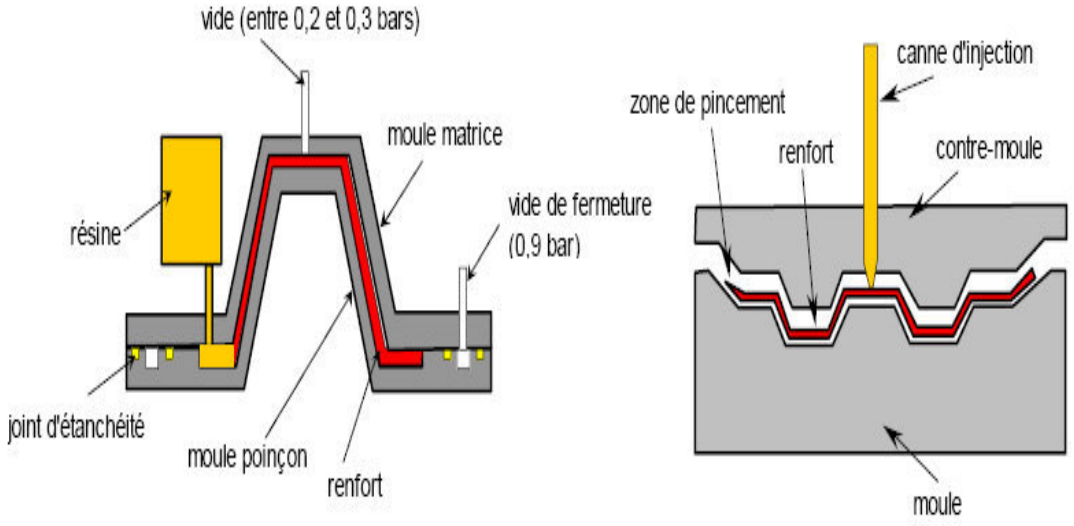


Figure I.7 : *principe de moulage par injection de résine.*

I.3.2.3 Moulage à froid :

C'est un moulage à l'aide d'une presse à compression entre moule et contre moule rigides, initialement sans apport thermique extérieur.

Le renfort (mat) est posé sur la partie inférieure du moule, la résine dotée d'un système catalytique très réactif, est tout de suite versée en vrac.

La fermeture du moule sous pression (2 à 4 bars) entraîne la répartition de la résine dans l'empreinte et l'imprégnation du renfort. Le durcissement de la résine est accéléré progressivement par l'élévation de température du moule, car la réaction exothermique. Ce qui permet un démoulage rapide.

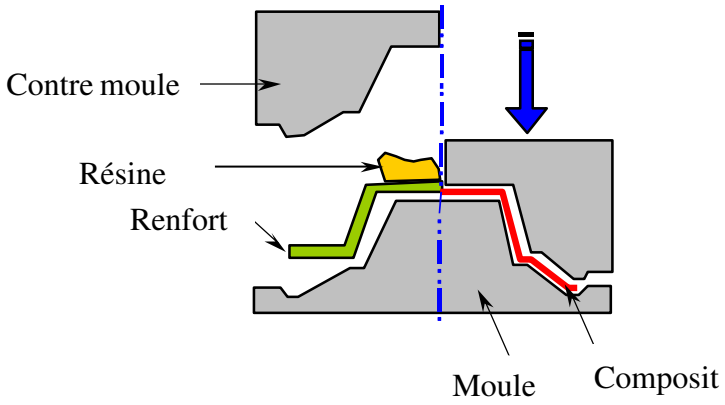


Figure I.8 : principe de moulage à la presse à froid

I.3.2.4 Moulage par injection de compound BMC :

Le compound (**B**ulk **M**olding **C**ompound), préparé dans un malaxeur, est une masse à mouler constituée de résine, de charges et d'adjuvants divers, renforcée par des fils de verre coupés.

Le moulage ce fait à chaud (130 - 150 °C) par injection (principalement) entre moule et contre moule en acier usiné.

La pression (50 à 100 bars) de fermeture du moule entraîne le fluage de la matière préalablement dosée et le remplissage de l'empreinte.
Le temps de durcissement très court permet un démoulage rapide.

On utilise ce type de moulage pour une production en grandes séries, et pour des pièces de taille petite et moyenne, plus ou moins épaisses.

I.3.2.5 Moulage par compression de mat pré imprégné SMC :

Le mat pré imprégné (**S**heet **M**olding **C**ompound) est une nappe de fils coupés ou continus, imprégnée par un mélange de résine polyester, de charges et d'adjuvants spécifiques divers.

Découpé en flans de masse et dimensions déterminées, le mat pré imprégné est moulé à chaud (140 à 160 °C) par compression entre un moule et un contre moule en acier usiné.

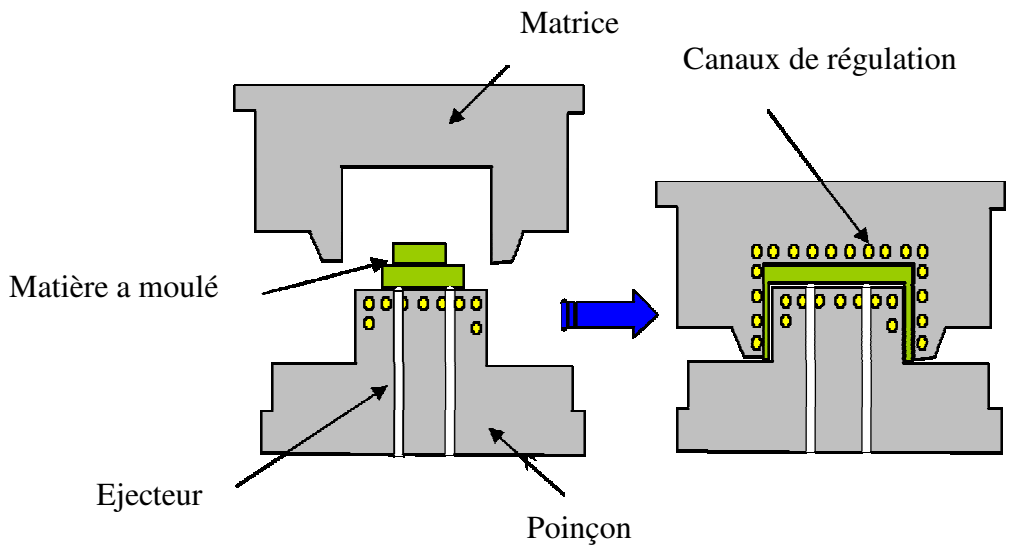


Figure I.9 : principe de moulage par compression

I.3.2.6 Moulage par enroulement filamentaire :

Suivant le schéma ci-après, il peut être intégré dans une chaîne de fabrication en continu, et ainsi autoriser l'obtention de tubes de grande longueur. Application aux enveloppes de fusées, de torpilles, de conteneurs etc.

Pour des pièces de révolution à méridienne quelconque, l'enroulement est réalisé sur un mandrin de forme démontable, puis polymérisé en étuve ou en autoclave. Ce procédé est utilisé pour la fabrication de pièces devant résister aux pressions internes, (réservoirs, corps de propulseur etc.)

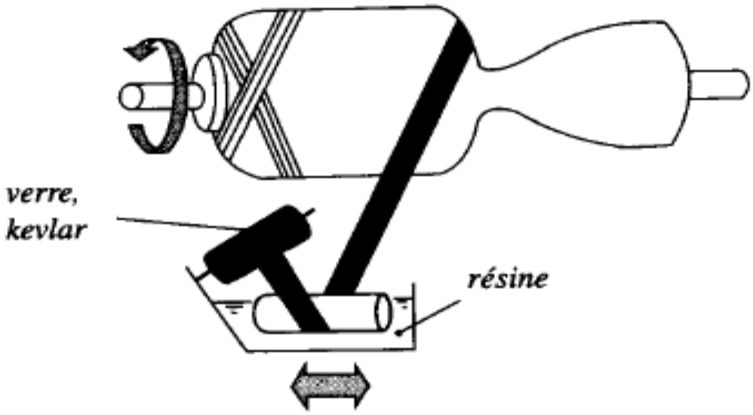


Figure I.10 **:** Enroulement filamentaire.

I.4 Architecture du composite: [BEN06]

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types :

- Les monocouches
- Les stratifiées
- Les sandwiches

I.4.1 Les monocouches :

Le composite monocouche (couche élémentaire ou strate) correspond à l'unité élémentaire d'épaisseur, elle est constituée d'un ou plusieurs plis identiques (tissé, UD, mats,…) assemblés sans aucune orientation. Un pli est un semi produit de composites (fibres+matrice) présenté sous forme quasi-bidimensionnelle, feuille d'épaisseur faible (≈ 0.125 mm). On distingue, le pli UD (Le renfort est à structure UD), le pli tissé (Le

renfort est à structure orienté) et le pli mat (Le renfort est à structure aléatoire).
La superposition de la monocouche dans l'ordre du plan de drapage va constituer le stratifié (Figure I. 12).

I.4.2 Les stratifiées:

Le composite stratifié ou multicouches est un ensemble de couches empilées et orientées suivant un ordre de drapage défini et rendues solidaires par l'opération de polymérisation (Figure I.11). Le drapage c'est l'orientation des plis par rapport à un référentiel donné. Il définit les propriétés mécaniques, électromagnétiques et thermiques globales du matériau composite.

La figure I.12 montre un exemple de plan de drapage d'un stratifié.

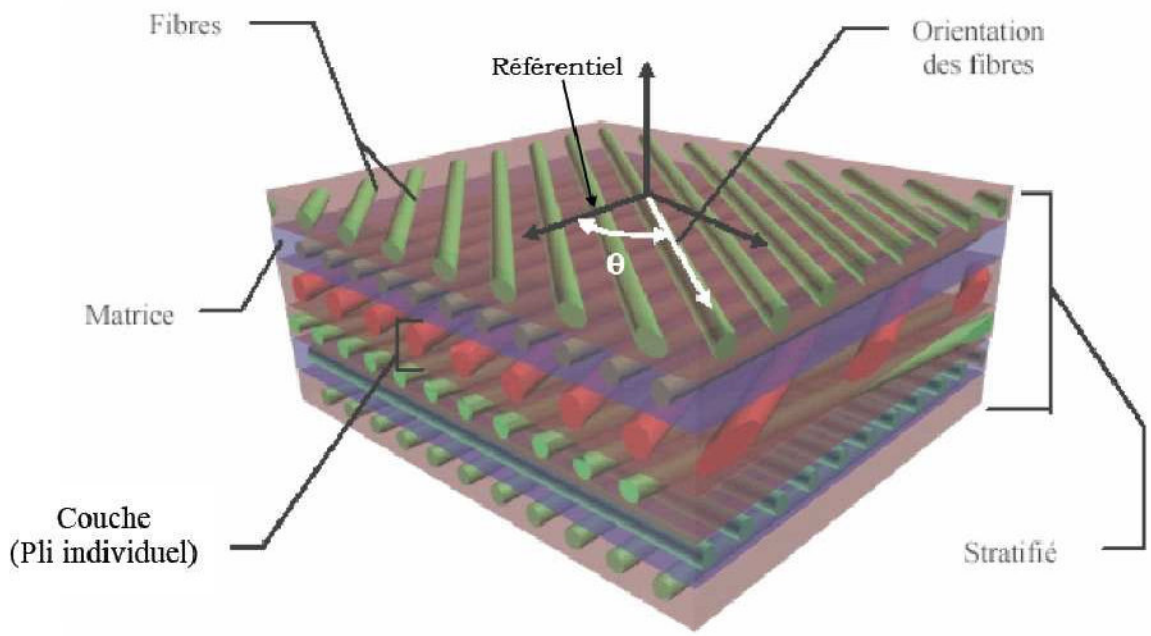


Figure I.11: Composite stratifié.

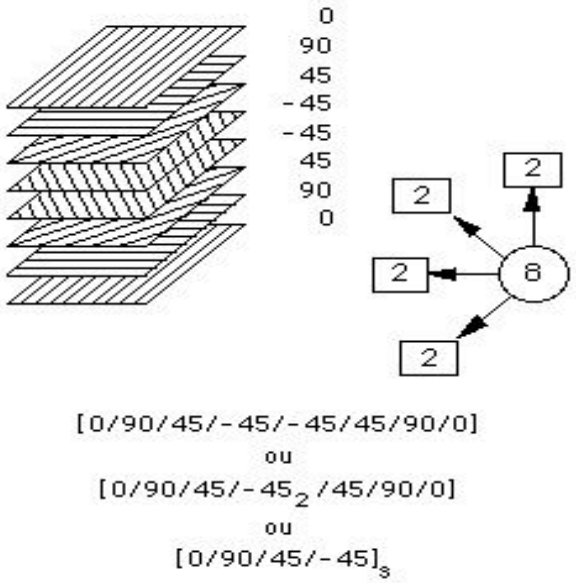


Figure I.12: Exemple du plan du drapage d'un composite stratifié.

Les stratifiés peuvent être de trois types :

1) *Equilibrés*: le stratifié contient autant de couches orientées suivant la direction + θ que de couches suivant la direction – θ,
2) *symétriques*: les couches du stratifié sont disposées symétriquement par rapport à un plan moyen (miroir),
3) *orthogonaux*: le stratifié comporte autant de couches à 0° que de couches à 90°.

Lorsque la symétrie miroir est réalisée, elle entraîne la symétrie des contraintes et empêche ainsi l'apparition des déformations d'ensembles de la pièce (voilement, gauchissement).

L'avantage que présentent les composites stratifiés est de permettre de créer des matériaux aux propriétés mécaniques orientées de manière optimale afin de mieux répondre aux sollicitations de la structure.

I.4.3 Les sandwichs :

Les sandwichs sont des matériaux possédant deux peaux de grande rigidité et de faible épaisseur renfermant un cœur (âme) de forte épaisseur et de faible résistance (Figure I.13). L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une bonne résistance à la flexion et est un excellent isolant thermique.

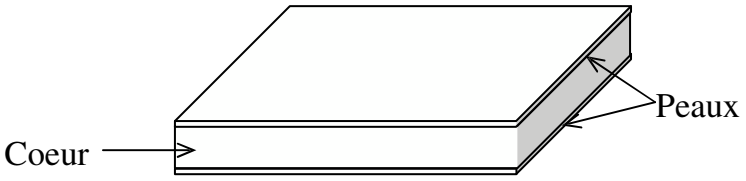


Figure I.13: Composite sandwich.

Chapitre II :

Matériaux polymères

II.1 Introduction :

Les polymères sont des matériaux synthétiques utilisés dans les applications les plus diverses de la vie quotidienne. Si les caractéristiques intrinsèques de ces polymères leur permettent de prendre toutes les formes et d'être utilisés dans de multiples applications, ils sont par ailleurs plus ou moins facilement dégradables pendant leur mise en forme et/ou pendant leur durée de vie.

II.2 Définition :

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes [WIS10].

II.3 Type des polymères:

II.3.1 Polymères homogènes :

Les matériaux polymères sont définis comme homogènes lorsque leurs propriétés sont macroscopiquement identiques en tout point, c'est-à-dire qu'aucune différence de propriétés, même due aux différents types de macromolécules constitutives, n'est macroscopiquement détectée. Ceci ne signifie pas que le matériau polymère se trouve dans un seul état physique (vitreux, caoutchoutique ou fondu). Les macromolécules d'un thermoplastique peuvent être simultanément dans un état solide, sous forme de

cristallites, et un état caouatchoutique ou vitreux, en tant que zone amorphe désordonnées entre les cristallites [GOT00].

II.3.2 Polymères hétérogènes :

Les matériaux polymères hétérogènes sont constitués d'au minimum deux composés organiques de nature chimique différente, dont l'un au moins est un matériau polymère qui assure la cohésion du système. Les différents constituants sont liés entre eux, soit chimiquement, soit physiquement. Les propriétés des matériaux polymères hétérogènes sont déterminées à partir de celles de leurs constituants. Les mélanges de polymères représentent le groupe le plus important des matériaux polymères hétérogènes [GOT00].

II.4 structure des polymères:

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [WIS10].

II.4.1 polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse** [WIS10].

II.4.2 polymères ramifies :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [WIS10].

II.4.3 polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

II.4.4 polymères amorphes et polymères cristallises :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon de aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin: l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée [WIS10].

II.5 Propriétés des polymères :

II.5.1 Propriétés physiques :

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état:

- l'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules ont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du

polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes.

- l'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.

- l'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe [SEY08].

II.5.2 Propriétés mécaniques:

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (figure II.1). Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée [SEY08].

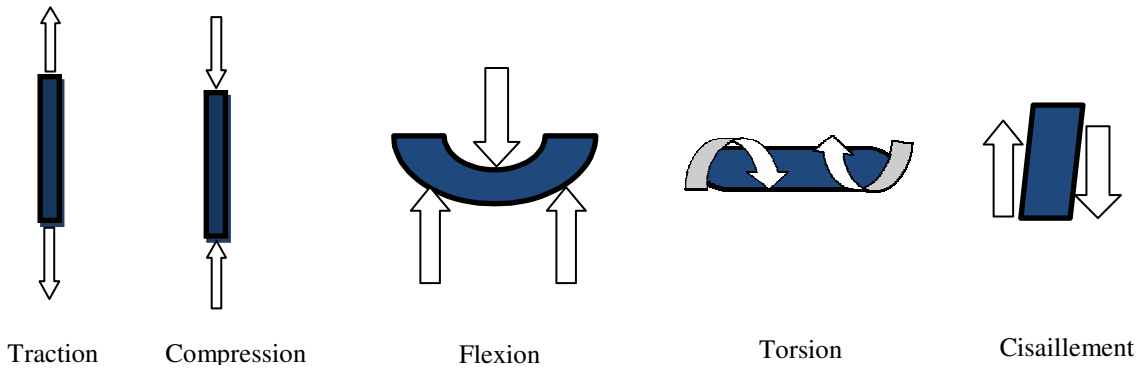


***Figure II.1*:** Différentes sollicitations mécaniques.

II.5.3 Propriétés optiques :

Les plastiques diffèrent par leur capacité à transmettre la lumière. Certains plastiques sont transparents, proposant des propriétés optiques similaires à celles du

verre. D'autres sont opaques et ne laissent passer aucune lumière. Les plastiques translucides laissent passer un peu de lumière, mais les images sont floues. Enfin, certains plastiques sont semi-opaques, c'est-à-dire qu'il laisse passer une quantité de lumière suffisante pour pouvoir voir des ombres et des formes. Comme les valeurs de transmission de lumière correspondant à ces différentes catégories ne sont pas clairement définies, quelques règles ont été établies. Si un journal est placé de l'autre côté du plastique et est facilement lisible, le plastique est transparent. Si l'image est floue et qu'on ne peut rien lire, mais que les formes générales peuvent être distinguées, le plastique est translucide. Si seulement de vagues ombres peuvent être discernées, le plastique est semi-opaque. Si aucune lumière n'est transmise, le plastique est opaque.

Les propriétés optiques d'un polymère sont déterminées par sa structure chimique. En effet, un polymère semi-cristallin dont les cristallites ont au moins une dimension voisine de celle de la longueur d'onde de la lumière va la diffuser. Le matériau sera alors opaque ou translucide. Par contre, un polymère amorphe, isotrope à la lumière visible, est en général transparent. L'ajout de renforts ou d'additifs conduit bien souvent à une réduction de la transmission de lumière [SEY08].

II.6 vieillissement du polymère :

Selon la définition de Verdu [VER00], le vieillissement consiste en toute dégradation lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effet d'environnement. Cette dégradation peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes…). Ce vieillissement entraîne des modifications des propriétés du matériau qui influe sur le comportement global de la structure. Il existe plusieurs facteurs qui sont à l'origine du vieillissement des matériaux composites, ces facteurs qui peuvent intervenir simultanément ou éventuellement interagir les uns avec les autres sont classés en trois catégories :

- les chargements mécaniques permanents ou cycliques qui entraînent des endommagements ou des fissures,

- Les conditions climatiques: la température, l'humidité, l'ultra violet, les interactions chimiques, ces facteurs sont susceptibles de modifier les propriétés mécaniques, physiques ou chimiques du matériau.
- La tendance du matériau vers l'état thermodynamique stable.

II.6.1 Le vieillissement Physique:

Le vieillissement Physique entraîne une modification dans les caractéristiques du matériau sans qu'il y ait une modification de la structure chimique de ce dernier. Il peut résulter de:

- la modification de la configuration spatiale des macromolécules (relaxation de volume),
- du phénomène de transport (pénétration des liquides, migration d'adjuvants),
- du phénomène de surface (fissuration en milieu tensioactif).

On distingue deux types de vieillissement physique: sans et avec transfert de masse.

II.6.1.1 Vieillissement physique sans transfert de masse:

Dit vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie, c'est un phénomène lié à l'instabilité propre des matériaux amorphe en dessous de leur température de transition vitreuse T_g. C'est un phénomène réversible (retour à l'équilibre au dessus de la température de transition vitreuse) qui dépend de la mobilité des chaînes et est en relation avec le volume libre. Ce vieillissement est d'autant plus important que la température à été abaissée rapidement sous T_g sans pour autant être suffisamment basse pour empêcher les mouvements des chaînes (Figure II.2).

Un vieillissement par relaxation de volume conduit à un état d'équilibre plus stable, avec une densification du réseau et donc une augmentation de la masse volumique, du module vitreux et une diminution de la résistance mécanique. Ce type de vieillissement est évité en abaissant rapidement la température après cuisson (T_{remp}) pour descendre bien en dessous de T_g et figer la relaxation des chaînes macromoléculaires.

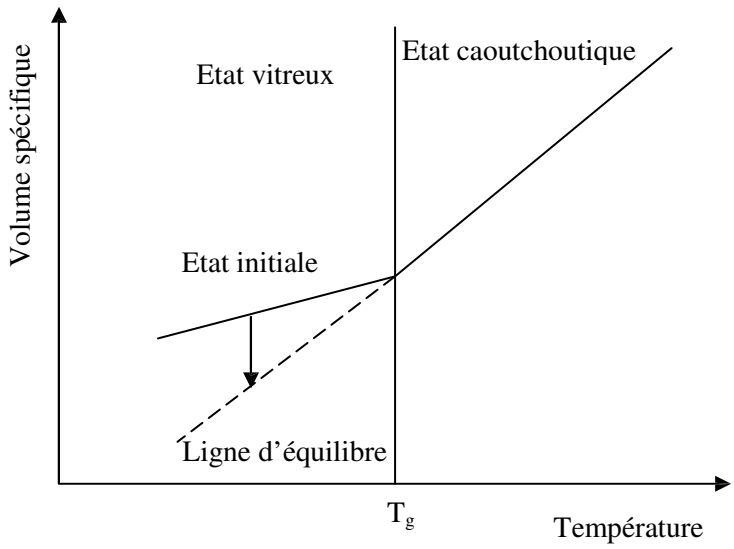


Figure II.2 : Vieillissement par relaxation de volume.

II.6.1.2 Vieillissement physique avec transfert de masse :

Ce vieillissement résulte de la perte d'adjuvants (par évaporation, exsudation, biodégradation ou encore migration) ou de la pénétration de solvants. Une perte d'adjuvants entraîne la modification des propriétés physiques du matériau. Les plastifiants provoquent une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la température de transition vitreuse et de module de Young ainsi que l'apparition d'un seuil d'écoulement. Les stabilisants conduisent à la diminution de la stabilité chimique.

II.6.2 Le vieillissement chimique :

Les vieillissements chimiques correspondent à des processus de dégradation des polymères qui se traduisent par la modification de la structure chimique de la matrice. Ici, on s'intéresse seulement au vieillissement chimique de la matrice polymère en présence d'eau. Ce vieillissement est lié à des changements structuraux: coupure de chaîne par hydrolyse, évolution de petites molécules issues de la dégradation.

II.6.2.1 Vieillissement dans un milieu humide:

L'exposition prolongée des structures composites à un milieu humide peut avoir des conséquences sérieuses sur ses propriétés mécaniques et physiques puisque

l'eau infiltre le composite par diffusion et peut attaquer la structure chimique par hydrolyse. En conséquence, les propriétés du composite se trouvent dégradées et le gonflement de la résine peut provoquer la dégradation de ses propriétés [GOP89]. L'absorption d'eau par le composite dépend principalement de la nature de la résine, de la température et du taux d'humidité du milieu extérieur. La Figure II.3 résume les différents mécanismes d'absorption d'eau dans le composite ainsi que ces conséquences.

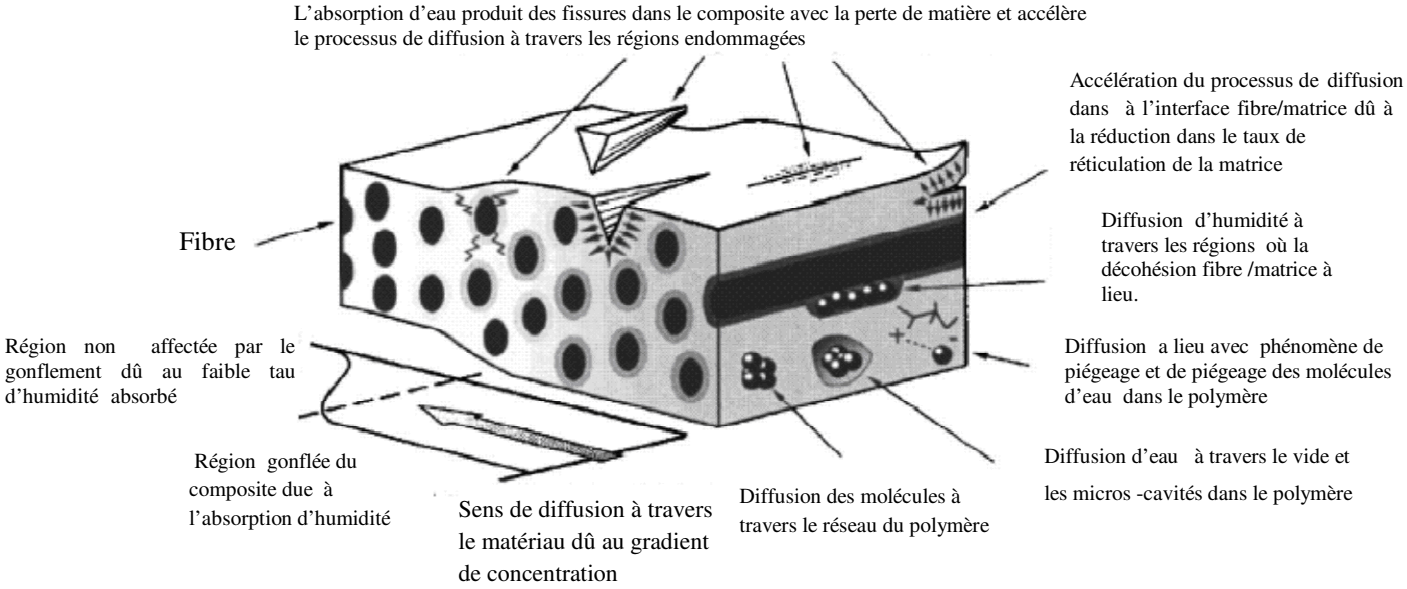


Figure II.3 : Résumé de différents mécanismes de diffusion d'eau dans le composite et les différentes conséquences d'absorption d'eau subit d'après [BON06].

La pénétration des molécules d'eau dans le réseau peut induire simultanément plusieurs phénomènes, qui constituent globalement le vieillissement humide :

- Une plastification entraîne une modification des propriétés mécaniques de la résine (diminution de la température de transition vitreuse et du seuil de plasticité), [SAL00].

L'eau fixée sur les sites hydrophiles du polymère va rompre les liaisons physiques inter ou intramacromoléculaires. Il en résulte une augmentation de la mobilité des

chaînes qui se traduit naturellement par un décalage de la température de transition vitreuse vers les basses températures.

- Un gonflement (ou une dilatation) hygroscopique: la rupture des liaisons physiques conduit également à un relâchement général des mailles du réseau qui favorise encore l'insertion de nouvelles molécules d'eau et le gonflement global du polymère, ainsi il génère des contraintes mécaniques supplémentaires [BEN94].
- Initiation des fissures dans la matrice et à l'interface Fibre/Matrice liée aux gonflements différentielles [WEI91] ou développement d'une pression osmotique importante à l'intérieur des microvides remplis de solvant, ces pression sont capables d'initier des fissures dans la résine [DEW81]. Pour plus de détaille sur ce sujet en renvoie aux travaux de [BOR09].

II.6.2.2 La réaction d'hydrolyse:

L'hydrolyse est une réaction chimique irréversible qui à lieu entre la molécule d'eau et le réseau polymérique [ANT81].

$$X—Y \xrightarrow{H_2O} X—OH + HY$$

L'hydrolyse entraîne la coupure du segment XYde la chaîne macromoléculaire, qui a comme conséquence une diminution de la densité de réticulation. Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement très lents à température ambiante, par contre ils sont très rapides à température élevée (lors de la mise en œuvre). Les effets chimiques irréversibles, peuvent entraîner la disparition du palier de stabilisation dans les courbes d'évolution du gain massique (Figure II.4).

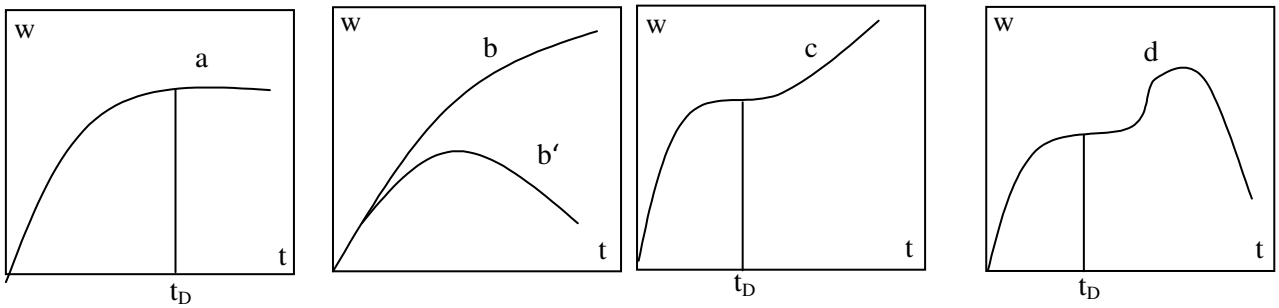
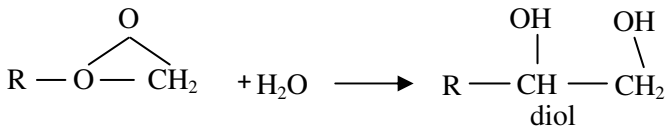


Figure II.4: Gains massiques dans le cas de vieillissement dans un milieu humide: (a) diffusion sans hydrolyse; (b) et (b') phénomènes irréversibles au cours de la diffusion ; (c) et (d) phénomènes irréversibles plus lent que la diffusion [VER00].

Bien que, la plupart des auteurs s'accordent sur le fait que l'hydrolyse entraîne la coupure de chaînes macromoléculaires, certains auteurs présument que l'augmentation de la masse du polymère vieilli après séchage est due à l'hydrolyse. Dans le cas d'une résine époxyde concernant l'augmentation brusque du pourcentage d'eau absorbée, sont basées sur l'idée d'un changement chimique du réseau par formation de diols :



Certains auteurs ont observé des pertes de masse après séchage pour des temps longs d'exposition avec des taux d'humidité élevés [DEN95]. Ce phénomène est expliqué par une perte des segments moléculaires libérés suite à la scission des chaînes moléculaires par hydrolyse, dans ce cas on parle du phénomène de lessivage du réseau polymère.

II.7 Comportement des polymères ou composites exposées à un fluide :

Les polymères et les composites à base de résine polymérique ont des propriétés physico- chimiques très variables pouvant avoir une importance capitale sur la cinétique d'absorption des fluides.

En général, lorsqu'un solide entre en contact avec un fluide, de l'eau dans la plupart des cas, la cinétique commence par une absorption surfacique, puis le fluide se répand dans le volume du solide selon les lois de la diffusion. Ce phénomène est caractérisé par une prise de poids du solide au cours du temps. La diffusion est définie comme un phénomène de transport moléculaire dû à l'existence d'un gradient de concentration du solvant vers le polymère [MER06].

II.7.1 Diffusion Fickienne :

Le modèle le plus simple pour la diffusion d'un solvant (espèce diffusante) dans un solide est donné par la loi de Fick (1855). Le gradient de concentration du solvant induit un flux J qui lui est proportionnel, c'est donc le moteur de la diffusion. La vitesse de diffusion est caractérisée par le coefficient de diffusion D. La première loi de Fick est donnée par l'équation (II.1) qui suit :

$$\vec{J} = -D\ \overrightarrow{grad}\ C \qquad (II-1)$$

Où:

D : coefficient de diffusion du milieu en mm^2/s

C : concentration du solvant au sein du milieu

Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones à concentration élevée vers celles à concentration plus faible.

La seconde loi de Fick fait intervenir le temps. On considère que l'eau pénètre librement et sans interaction avec les composants. Elle combine la loi de conservation de la masse avec la première loi de Fick. La conservation de la masse est donnée par l'équation (II.2).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div\left(\vec{J}\right) \qquad (II-2)$$

La seconde loi de Fick est donnée par l'équation II.3.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div\left(-D\ \overrightarrow{grad}\ C\ \right) \qquad (II-3)$$

Lorsque la diffusion est unidirectionnelle (suivant x), et que D est indépendant de la concentration, on a:

$$\vec{J} = -D\ \frac{\partial C}{\partial x} \qquad (II-4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (II-5)$$

En fait, la diffusion fickienne est caractérisée par deux paramètres :

- Un coefficient de diffusion D indépendant du temps et de l'espace, ainsi que de la concentration en molécules d'eau.
- Un seuil d'absorption d'eau asymptotique Ms atteint pour un temps infini correspond à l'équilibre et s'exprime généralement en pourcentage. Il caractérise le gain de masse.

La solution de l'équation de diffusion (II.5) nécessite la connaissance de la géométrie du milieu ainsi que l'ensemble des conditions aux limites. Crank [CRA83] a établit des solutions mathématiques de ces équations pour des géométries et des conditions aux limites variées. Cependant, la diffusion dans des plaques minces est plus simple est moins lente. C'est pourquoi, nous allons nous intéresser à la diffusion dans des plaques minces, d'autant plus qu'en pratique, les matériaux composites sont élaborés le plus souvent sous forme de plaques.

Diffusion dans une plaque mince :

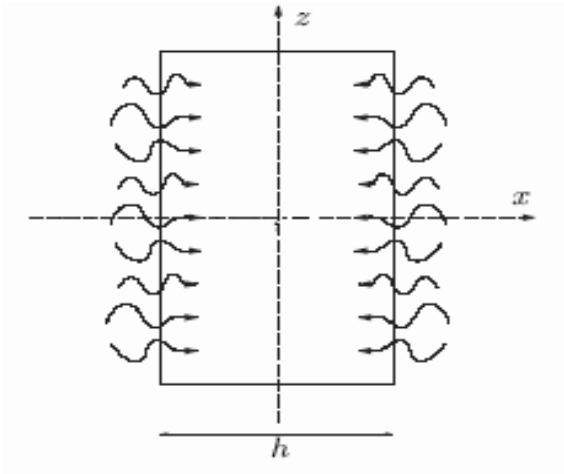


Figure II-5 : Diffusion dans une plaque mince [GUI02].

Si on considère une plaque mince d'épaisseur h, au sein de laquelle diffuse le solvant, initialement à la concentration C_0, et dont les surfaces sont gardées à la concentration uniforme C_1, alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration

de solvant est donnée par la relation (II.6). Par résolution de l'équation différentielle (II.5) grâce aux transformées de Laplace :

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)}\, exp\left(-D\frac{(2n+1)^2}{h^2}\,\pi^2 t\right) cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{h}\right) \qquad (II-6)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion.

x: distance à partir du plan central de la plaque, suivant l'épaisseur.

t: durée de vieillissement.

h : épaisseur de la plaque.

C_0 : concentration initiale du solvant (homogène) à l'intérieur de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon sec au départ, C_0 est nulle.

C_1 : concentration du solvant à la surface de la plaque.

C : concentration du solvant à l'intérieur de la plaque.

La masse totale d'eau M_t dans le matériau à un instant t est obtenue par intégration de la variable C sur l'épaisseur du matériau, et sur une aire A soumise au flux:

$$M_t = \int_{\frac{-h}{2}}^{\frac{h}{2}} A\, C(x,t)dx \qquad (II-7)$$

Si l'on note M_t la masse d'eau absorbée après un temps infini, l'équation (II.6) s'écrit alors :

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2} exp\left(-D\frac{(2n+1)^2}{h^2}\pi^2 t\right) \qquad (II-8)$$

C'est généralement cette équation qui est la base des modèles de cinétiques de diffusion. La considération du paramètre M_t est intéressante puisque ce dernier

correspond à la masse d'eau absorbée à un instant donné de vieillissement, et dont la mesure est accessible expérimentalement par pesée. Il permet donc une comparaison directe entre mesure expérimentale et simulation numérique.

Une représentation schématique de la courbe $\frac{M_t}{M_s} = f(\sqrt{t})$ est donnée par la Figure II.6.

C'est une fonction linéaire en début d'absorption et qui s'incurve au moment de la saturation, quand le matériau se met en équilibre avec l'environnement.

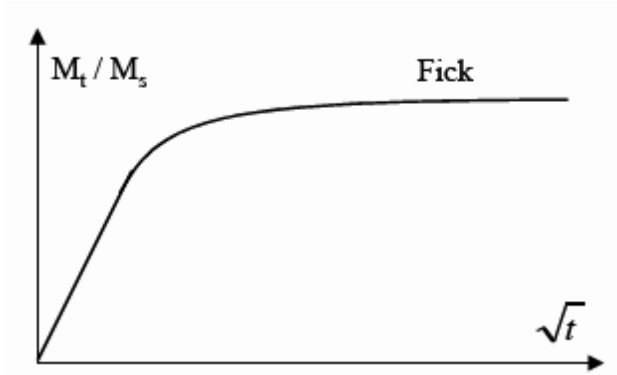


Figure II-6 : Courbe d'absorption Fickienne [MER06]

Il est parfois utile, notamment pour la détermination des paramètres de diffusion, de considérer des expressions simplifiées aux temps courts ou aux temps longs :

- Lorsque $M_t / M_S < 0{,}5$ (temps courts), l'équation (II.8) devient approximativement:

$$\frac{M_t}{M_s} = \frac{4}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad (II-9)$$

- Lorsque $M_t/M_S > 0{,}6$ (temps longs), l'équation (II.8) devient approximativement:

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\exp\left(\frac{D\pi^2 t}{h^2}\right) \qquad (II-10)$$

Il existe aussi des résolutions approchées telle celle de Shen et Springer, qui proposent une expression simplifiée de l'équation (II.8) [SHE81].

$$\frac{M_t}{M_s} = 1 - exp\left(-7{,}3\left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0{,}75}\right) \qquad (II-11)$$

Cette expression est notamment utilisée dans les travaux de Dewimille et Bunsell qui cherchent à modéliser les phénomènes de vieillissement de composites époxy-fibres de carbone [DEW82].

II.8Facteurs d'influence de la diffusion :

II.8.1 L'environnement :

II.8.1.1 Influence de la température :

Le coefficient de diffusion est peu sensible aux taux d'humidité relative; en revanche il est fortement activé par la température. Différentes études expérimentales, menées entre autres par [SHE76], ont permis d'observer que la température influe principalement sur le coefficient de diffusion du matériau. Cette activation peut être traduite par une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (II-12)$$

Où :

D_0 : une constante.

E_a : énergie d'activation.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

De façon plus simple, nous pouvons écrire :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Cte}{T}\right) \qquad (II-13)$$

Où *Cte* est une constante exprimée en Kelvin.

La température agit donc directement sur les cinétiques de sorption : plus elle est élevée, plus la diffusion est rapide.

II.8.1.2 Influence de l'humidité relative :

Contrairement aux coefficients de diffusion, le seuil de saturation, correspondant à un état d'équilibre entre l'échantillon et le milieu extérieur dépend essentiellement du taux d'humidité relative du milieu. Différentes observations expérimentales menées par [DEL78] ont permis de mettre en évidence que le gain en eau à saturation est indépendant de la température et n'est dépend que du taux d'humidité. [SHE76] établissent une relation empirique entre le seuil de saturation et le taux d'humidité ambiante selon une loi en puissance :

$$M_{\infty} = a\phi^{b} \qquad (II-14)$$

Où :

-Φ est le taux d'humidité relative du milieu (%),

-*a* et *b* sont deux constantes dépendantes du matériau.

La signification physique des constantes *a* et *b* n'est cependant pas établis.

II.8.2 Influence du chargement mécanique

La diffusion dans une matrice polymère sans renfort dépend de la morphologie: volume libre et degré d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires notamment. L'absorption de l'humidité par la matrice polymère entraîne un gonflement et par suite des contraintes internes, ces contraintes vont à leur tour avoir une influence sur la teneur à saturation et sur le coefficient de diffusion. L'introduction du renfort dans la matrice modifie la teneur à saturation du fait que le renfort représente un obstacle à la diffusion et modifie la distribution des contraintes internes [DER07]. Selon la théorie du volume libre de Doollitle (1951) un chargement mécanique est susceptible de modifier l'architecture du matériau polymère ce qui entraîne une modification de son comportement à l'absorption. En se basant sur cette théorie, [NEU86] ont démontré la relation existante entre la contrainte et le niveau de saturation et le coefficient de diffusion dans le composite.

Chapitre III :

Modélisation de l'interaction entre contraintes diffusion

III.1 Introduction :

La diffusion d'humidité dans les solides est généralement modélisée en utilisant la loi de Fick, qu'on a présentée dans le chapitre précédent, parce qu'elle a l'avantage d'être simple à mettre on ouvre numériquement. En général, les équations pour décrire un couplage entre la diffusion et les contraintes sont établies en se basant sur la théorie de [LAR73] développée pour modéliser la diffusion des gaz dans les métaux. Larché et Cahn ont étudié l'influence de la concentration et des contraintes sur le flux local de diffusion. Pour faire apparaître ces dépendances, on considère que le flux d'humidité J dépend à la fois des gradients locaux de concentration et des contraintes. Le modèle Fickien, par exemple, prend seulement en compte la dépendance du flux au gradient local de concentration. Le modèle de Larché et Cahn s'applique bien pour un grand nombre de matériaux à condition qu'ils aient un comportement élastique linéaire isotrope.

III.2 Présentation de modèle couplé :

Larché et chan ont étudié l'influence de l'ensemble du champ de concentration et de contraintes dans le spécimen sur le flux local de diffusion. Celui-ci peut dépondre d'hétérogénéités lointaines. Pour faire apparaitre ces dépendances globales, on considère que le flux J dépond à la fois du gradient local de concentration et de contraintes, qui dépondent eux-mêmes des hétérogénéités du profile global de concentration.

$$J = -B\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\mu\,(c,\sigma) \qquad (III-1)$$

Où B est la mobilité d'espèce diffusé qui est fonction de la concentration à température fixée, donnée par [LAR82] :

$$B = \frac{D\,c}{RT} \qquad (III-2)$$

R : constante des gaz parfait.

D : coefficient de diffusion.

μ : est le potentiel chimique de diffusant.

L'équation de conservation de masse :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla}\ J \qquad (III-3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{RT}\ div\left[c\ \overrightarrow{\text{grad}}\ \mu\ (c,\sigma)\right] \qquad (III-4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{RT}\ div\left[c\ \frac{\partial \mu}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial z} + c\frac{\partial \mu}{\partial \sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial z}\right] \qquad (III-5)$$

III.3 Détermination de l'expression du potentiel chimique:

Les variables d'état choisies pour ce modèle sont la déformation, l'entropie et les concentrations des différentes espèces présentes. L'énergie totale du système (diffusant+plaque) est alors définie de la manière suivante [GUE13]:

$$de' = \sigma_{ij}\ d\varepsilon_{ij}^{total} + T\ ds' + \frac{1}{\overline{V_0}}\ \sum_I \mu_I\ \ dc_I \qquad (III-6)$$

Où :

μ : Potentiel chimique.

S : entropie.

$\overline{V_0}$: Volume molaire du diffusant.

Les $'$ signifient que les variable sont calculées par rapport à l'état de référence.

La concentration s'exprime ici sous la forme d'un rapport entre la masse volumique du solvant et celle du polymère :

$$c = \frac{\rho_i'}{\rho_0'} \qquad (III-7)$$

On réalise ensuite deux transformées de Legendre grâce à la densité d'énergie libre de Helmholtz f' et la fonction de Gibbs φ', définie par :

$$f' = e' - Ts'$$
$$\varphi' = f' - \sigma_{ij}\ \varepsilon_{ij}^{total} \qquad (III-8)$$

A l'aide de calculs de dérivées partielles sur φ', on aboutit à l'équation de maxwell suivante:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{c,T} = -\bar{V}_0 \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}^{total}}{\partial c}\right)_{T,\sigma_{kl}} \qquad (III-9)$$

La méthode de Larché et Cahn utilise ensuite une loi de comportement couplant mécanique et chimie pour le solide:

$$\varepsilon_{ij}^{total} = \varepsilon_{ij}^{m} + \varepsilon_{ij}^{ch} \qquad (III-10)$$

Avec : $\varepsilon_{ij}^{m} = S_{ijkl}\sigma_{kl}$

Où S_{ijkl} désigne le tenseur des souplesses.

La seconde partie du membre de droite ε_{ij}^{ch} désigne la déformation libre de contraintes exterieures due à la quantité du diffusant absorbée par le polymère.

Cette équation peut s'interpréter de manière empirique : l'espèce diffusante provoque une dilatation volumique au sein du polymère. Celle-ci donne naissance à des contraintes, qui influencent à leur tour le processus de diffusion. C'est ainsi que les

contraintes et la diffusion sont couplées.

L'équation de Maxwell devient alors:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \sigma_{ij}}\right)_{c,T} = -\bar{V}_0 \left(\frac{\partial S_{ijkl}\sigma_{kl}}{\partial c}\right)_{T,\sigma_{kl}} - \bar{V}_0 \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}^{ch}}{\partial c}\right)_{T,\sigma_{kl}} \qquad (III-11)$$

En intégrant par rapport au tenseur des contraintes, on aboutit à:

$$\mu(c,\sigma_{ij}) = \mu(c,0) - \bar{V}_0 \left[\left(\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c}\right)_{T,\sigma_{kl}} \sigma_{kl}\sigma_{ij} + \beta_{ij}\sigma_{ij}\right] \qquad (III-12)$$

Avec le coefficient d'expansion chimique:

$$\beta_{ij} = \left(\frac{\partial \varepsilon_{ij}^{ch}}{\partial c}\right)_{T,\sigma_{kl}} \qquad (III-13)$$

μ(C, 0) est le potentiel chimique de l'espèce diffusante à contraintes nulles. Larché et Cahn ont démontré que pour un mécanisme de diffusion interstitiel (ce qui est le cas ici pour la plaque en polymère), ce potentiel chimique à contraintes nulles μ(c,0) égal à μ(c).

On suppose que le terme d'ordre 2 dans l'équation du potentiel de diffusion ci-dessus par rapport au tenseur des contraintes est négligeable, car $\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c}$ est petit. On admet de plus que $\beta_{ij} = \beta\delta_{ij}$(dû fait que le matériau est isotrope et que la variation des coefficients élastique due à l'augmentation de la concentration est suffisamment petite pour être négligeable).

L'expression du potentiel chimique du fluide ou du solide (ils sont égaux d'après l'écriture de l'équilibre chimique) devint alors :

$$\mu(c,\sigma_{ij}) = \mu(c,0) - \bar{V}_0\,\beta\;\sigma_{kk} \qquad (III-14)$$

On a besoin donc de l'expression du potentiel chimique de l'eau à contraintes nul et l'expression des contraintes pour formuler le modèle.

III.4 Calcule des contraintes induites par la diffusion:

L'équation de Beltrami-Mitchell nous donne [SAR11]:

$$(1+\vartheta_p)\sigma_{ij,kk} + \sigma_{kk,ij} + E_p\,\beta\left(\frac{(1+\vartheta_p)}{(1-\vartheta_p)}\delta_{ij}c_{,kk} + c_{,ij}\right) = 0 \qquad (III-15)$$

Ce qui conduit à :

$$\Delta\left(tr\sigma_{ij} + 2\frac{\beta E_p}{(1+\vartheta_p)}\;c\right) = 0 \qquad (III-16)$$

Donc :

$$\Delta\sigma_{kk} = 2\frac{\beta E_p}{(1+\vartheta_p)}\;\Delta c \qquad (III-17)$$

En se limitant à un phénomène unidirectionnel, on peut écrire :

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial\sigma_{kk}}{\partial z}\right) = 2\frac{\beta E_p}{(1+\vartheta_p)}\;\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right) \qquad (III-18)$$

Après l'intégration de l'équation, on trouve :

$$\sigma_{kk} = 2\frac{\beta E_p}{(1+\vartheta_p)}\;c(x,t) + a(t)x + b \qquad (III-19)$$

En utilisant les conditions d'équilibre pour déterminer a et b, on obtient finalement [DUR08], [DUR06]:

$$\sigma_{kk} = 2\frac{\beta E_p}{(1+\vartheta_p)}\,(\bar{c}(t) - c(x,t)) \qquad (III-20)$$

III.5 Le potentiel chimique de l'eau à contraintes nul:

Larché et Cahn ont démontré que pour un mécanisme de diffusion interstitiel (cas du matrice polymère), ce potentiel chimique μ(c,o) est égale à μ(c). Pour les polymères, ce potentiel dépond de la température selon laquelle le polymère peut avoir un comportement caouatchoutique ou vitreux. Généralement pour la sorption de gaz simple au sein des polymères caouatchoutiques, la relation entre la teneur et la pression est donnée par la loi de henry. Si on considère que l'aire humide est un mélange des gaz parfait et où l'on assimile, dans le polymère sans contraintes, l'activité à la teneur, on a [GUE10]:

$$\mu(c) = \mu^0 + RTln\left(\frac{c}{c_0}\right) \qquad (III-21)$$

On trouve donc :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\ div\left[\frac{\partial \mathrm{c}}{\partial \mathrm{z}} + \mathrm{c}\frac{\beta\overline{\mathrm{V_0}}}{\mathrm{RT}}\frac{\partial \sigma_{\mathrm{kk}}}{\partial \mathrm{z}}\right] \qquad (III-22)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\ \left[\frac{\partial^2 \mathrm{c}}{\partial \mathrm{z}^2} + \mathrm{c}\frac{\beta\overline{\mathrm{V_0}}}{\mathrm{RT}}\frac{\partial^2 \sigma_{\mathrm{kk}}}{\partial \mathrm{z}^2} + \frac{\beta\overline{\mathrm{V_0}}}{\mathrm{RT}}\frac{\partial \sigma_{\mathrm{kk}}}{\partial \mathrm{z}}\frac{\partial \mathrm{c}}{\partial \mathrm{z}}\right] \qquad (III-23)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\ \left[\frac{\partial^2 \mathrm{c}}{\partial \mathrm{z}^2} + \mathrm{c}\frac{\beta\overline{\mathrm{V_0}}}{\mathrm{RT}}\frac{2\mathrm{E_p}}{(1-\vartheta_\mathrm{p})}\frac{\partial^2 \mathrm{c}}{\partial \mathrm{z}^2} + \frac{\beta\overline{\mathrm{V_0}}}{\mathrm{RT}}\frac{2\mathrm{E_p}}{(1-\vartheta_\mathrm{p})}\left(\frac{\partial \mathrm{c}}{\partial \mathrm{z}}\right)^2\right] \qquad (III-24)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\left(1 + c\frac{\beta\overline{V_0}}{RT}\frac{2E_p}{(1-\vartheta_p)}\right)\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\beta\overline{V_0}}{RT}\frac{2E_p}{(1-\vartheta_p)}\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)^2\right] \qquad (III-25)$$

Cette équation est ensuite résolue en utilisant les différences finies.Les résultats qu'on a obtenus seront présenter au chapitre suivant.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

IV.1 Introduction :

Dans ce chapitre on s'intéresse à l'application des modèles proposés au chapitre précédent sur une plaque polymères (époxy), et ensuite au composite unidirectionnel, afin de déterminer la quantité absorbé par le polymère et les contraintes engendrées dans la plaque.

Nous avons pris les valeurs des paramètres comme suite: le module d'Young E=3Gpa, le coefficient de poisson v=0.36, le coefficient de dilatation hygroscopique β=0.6, la température T=300K et le coefficient de diffusion $D=10^{-12}$ (m^2/s).

IV.2 la diffusion d'humidité dans une plaque (matrice polymère) d'épaisseur 1mm:

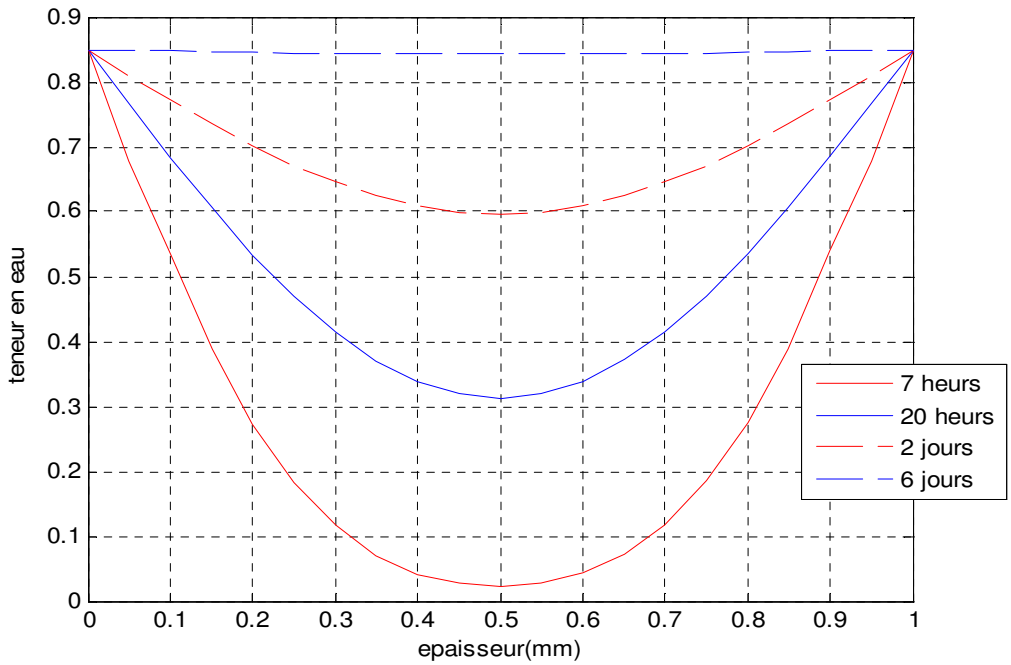


Figure IV.1 : évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la plaque.

Dans la figure IV.1 présente l'évolution de la teneur en eau dans la matrice polymère au cours du temps. Au début nous constatons un fort gradient de la teneur en eau dans la plaque. Au cours du temps ce gradient devient plus en plus faible et disparait à saturation.

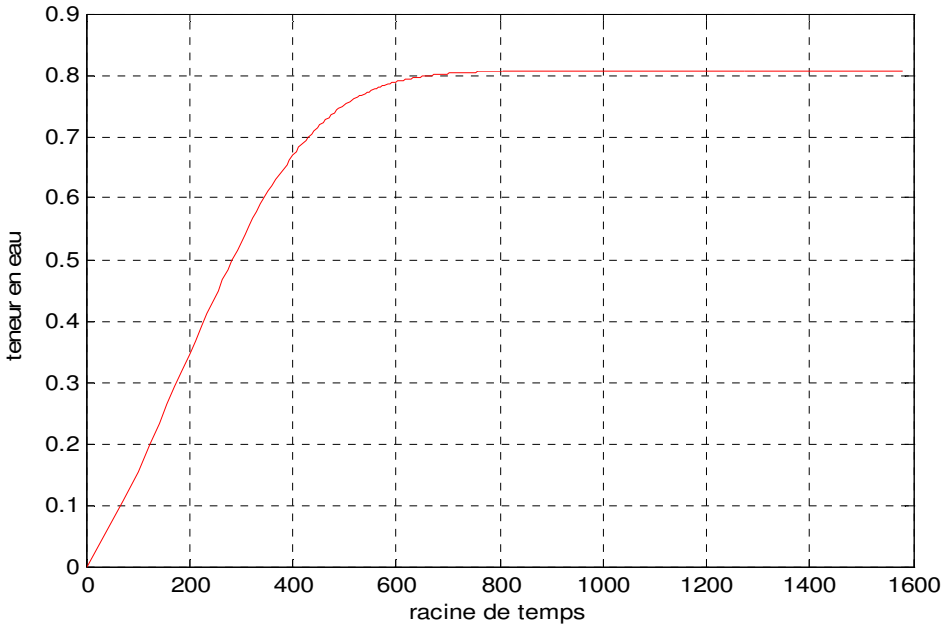


Figure IV.2 : évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.

Dans la figure IV.2 est tracé l'évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.au cours des premiers temps, nous remarquons que la teneur d'eau dans le polymère augmente avec l'augmentation du temps, jusqu'à la saturation.

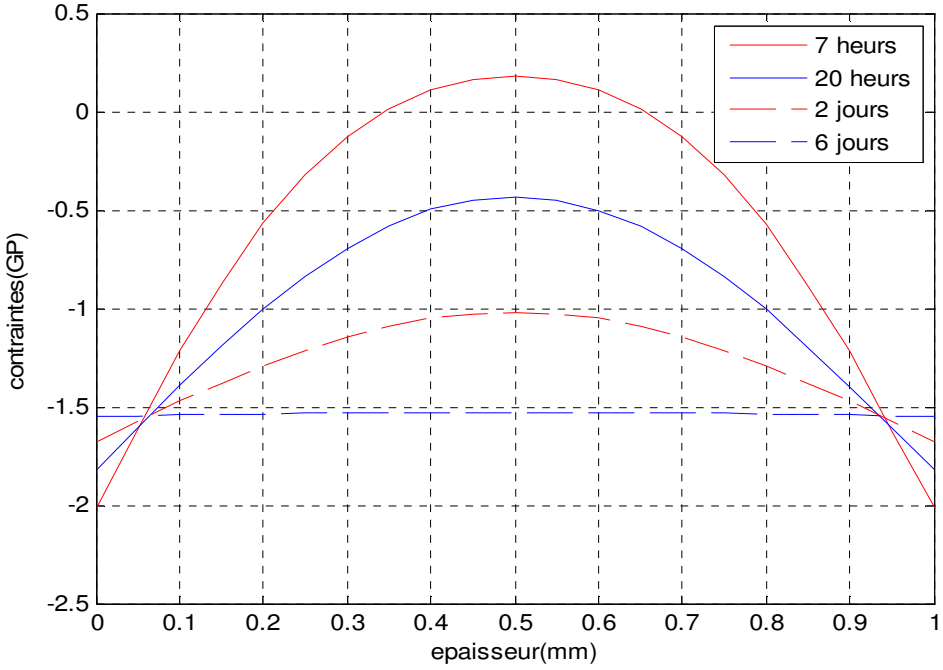


Figure IV.3 : évolution des contraintes engendrées dans la plaque.

Dans la figue IV.3 montre l'évolution transitoire des contraintes. On constate, dans les premiers temps un fort gradient des contraintes. Des faibles contraintes de traction, correspondant aux valeurs positives, apparaissent près de centre de la plaque, et celles de compression, correspondante aux valeurs négatives, apparaissent près des interfaces. Ce gradient décroît en fonction du temps et s'annule à la saturation.

IV.3 La diffusion d'humidité dans une plaque (matrice polymère) d'épaisseur 3mm:

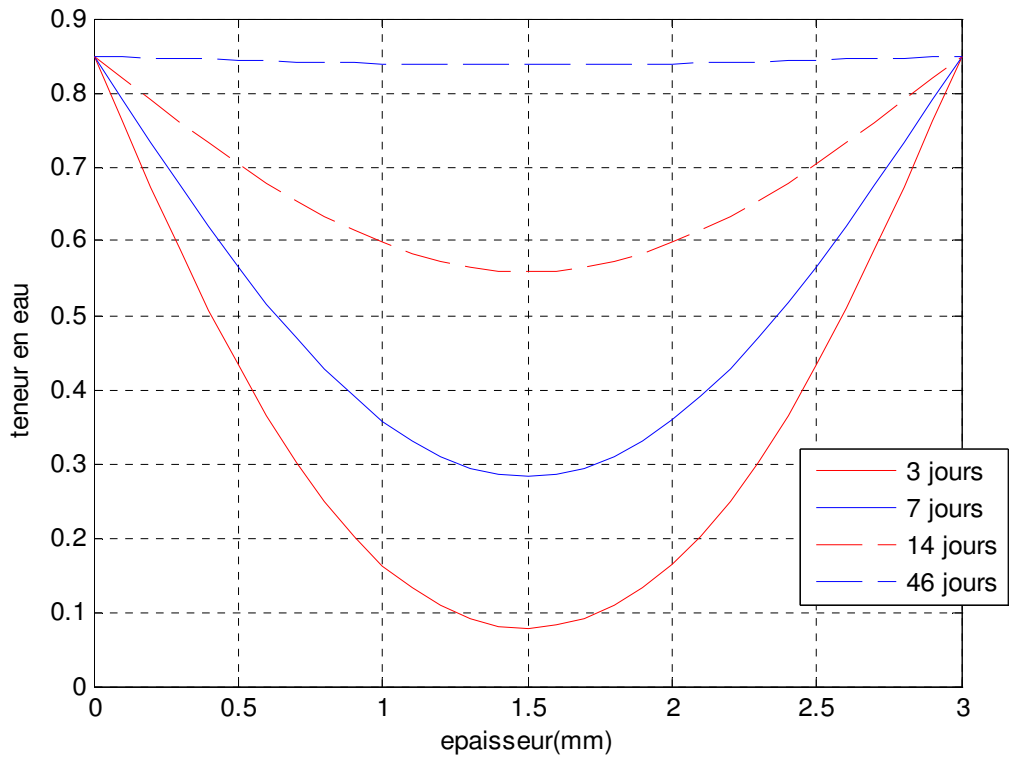


Figure IV.4 : évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la plaque.

Sur la figure IV.4, on a tracé l'évolution de la teneur en eau dans la matrice polymère au cours du temps. Au début, on remarque un fort gradient de la teneur en eau dans la plaque. Au cours du temps ce gradient devient plus en plus faible et disparaît à saturation. Mais dans la plaque d'épaisseur 3mm, le temps pour atteindre la saturation est

beaucoup plus grande que le temps de saturation dans le cas de la plaque d'épaisseur 1mm.

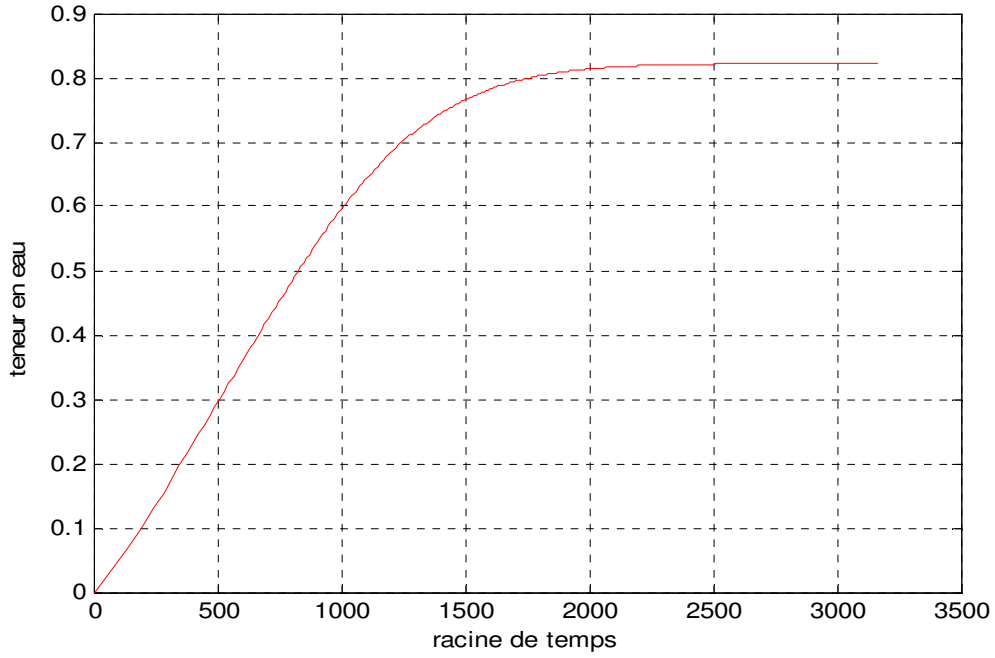


Figure IV.5 : évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.

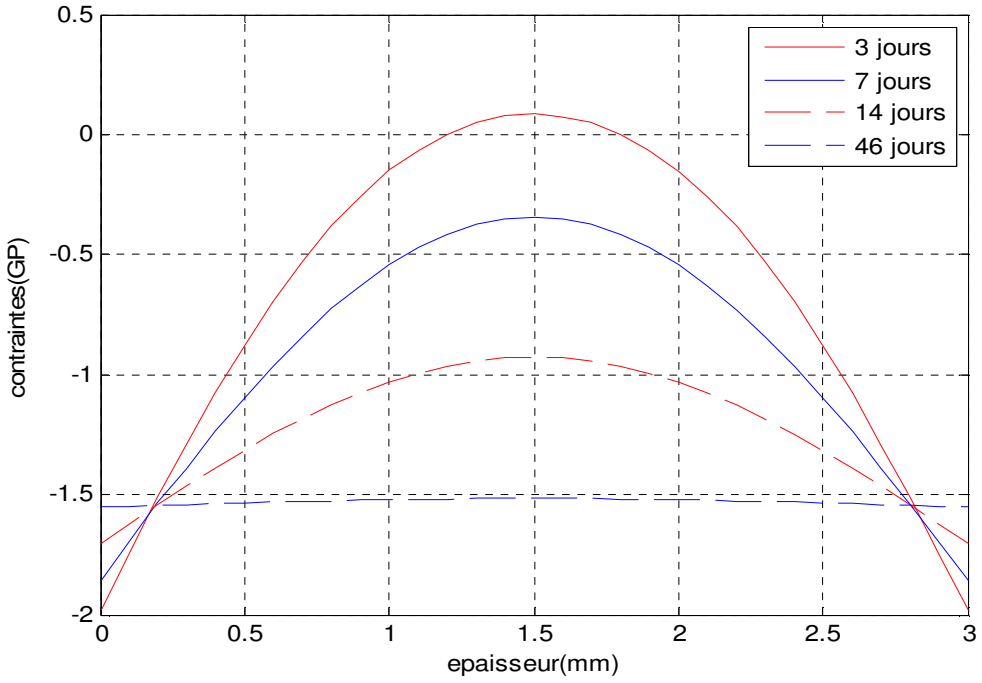


Figure IV.6 : évolution des contraintes engendrées dans la plaque.

On constate sur la figure IV.5 que la quantité l'eau absorbé par le polymère augmente au cours du temps jusqu'à la saturation où la teneur au centre de la plaque est égale la teneur au bord.

La figue IV.6 montre l'évolution transitoire des contraintes. Nous constatons, dans les premiers temps un fort gradient des contraintes. Ce gradient décroît au cours du temps comme le cas de la plaque d'épaisseur 1mm, mais le temps pour atteindre la saturation est plus grand dans ce cas.

Dans les premiers temps, nous remarquons une faible contrainte de traction au centre de la plaque, par contre à la saturation, nous constatons une importante contrainte de compressions, dû à la quantité d'eau absorbée par le polymère.

IV.4 La diffusion d'humidité dans le composite avec V_f=0.1 :

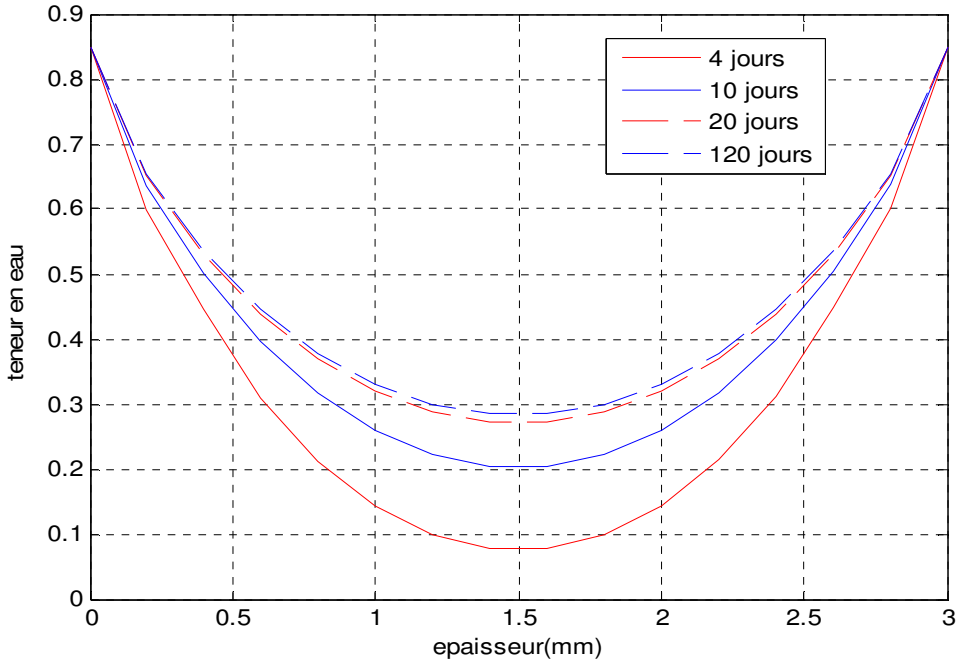


Figure IV.7 : évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la plaque.

Sur la figure IV.7 on constate un fort gradient dans les premiers temps, ce gradient décroît au cours du temps, jusqu'à une valeur maximale quelque soit la valeur du temps. On remarque dans le cas du composite que la quantité d'eau absorbé n'est pas uniforme à la saturation, interprété par la présence des fibres qui n'ont aucun pouvoir d'absorption.

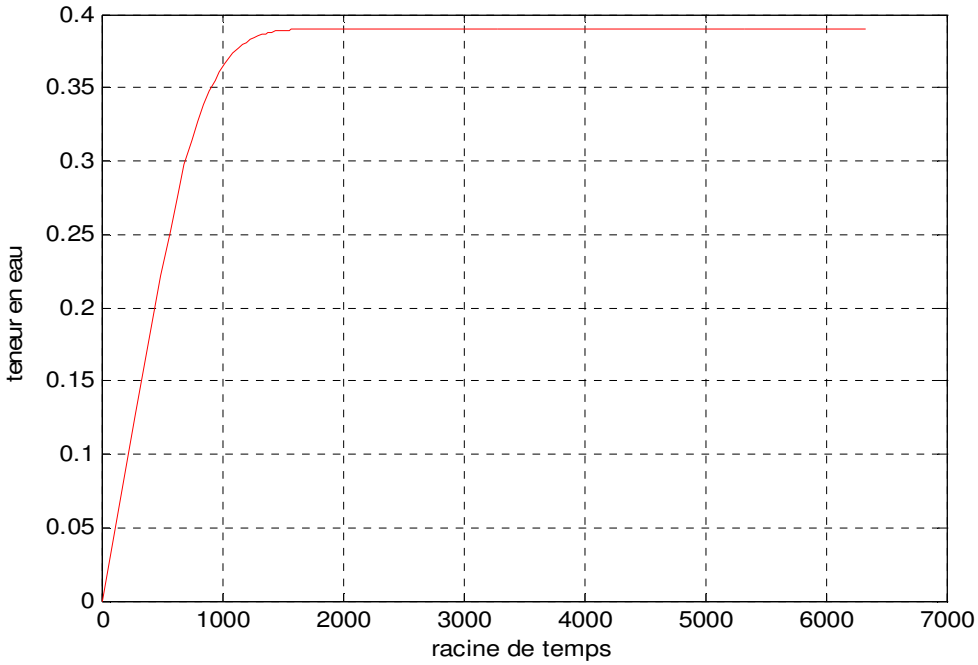


Figure IV.8: évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.

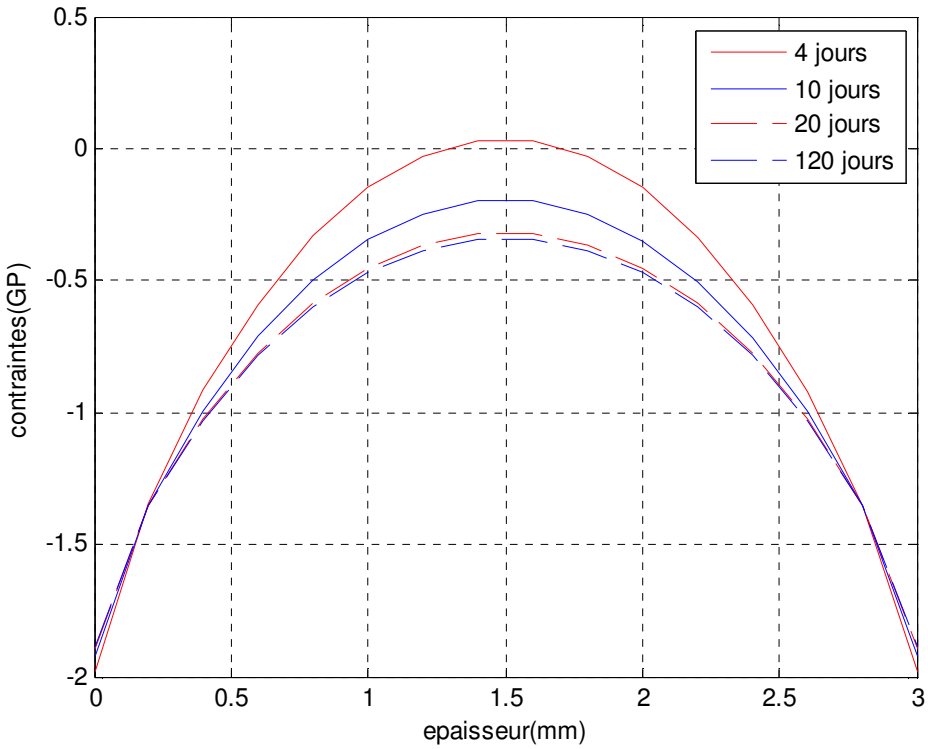


Figure IV.9 : évolution des contraintes engendrées dans la plaque.

La figure IV.8 représente l'évolution de la teneur d'eau en fonction du temps. Nous constatons que la teneur augmente si le temps augmente, jusqu'à une valeur maximale presque la moitié de la valeur aux bords de la plaque. Cette diminution de la valeur de saturation interprétée par la présence de la fibre qui est imperméable.

Sur la figure IV.9 on remarque une importante contrainte de compression près des interfaces et de faible contrainte de traction au centre, au cours du temps ces contraintes doivent des contraintes de compression, mais ces contraintes n'est pas uniforme à la saturation, par ce que la teneur d'eau dans la plaque n'est pas uniforme.

IV.5 la diffusion d'humidité dans le composite avec V_f=0.3 :

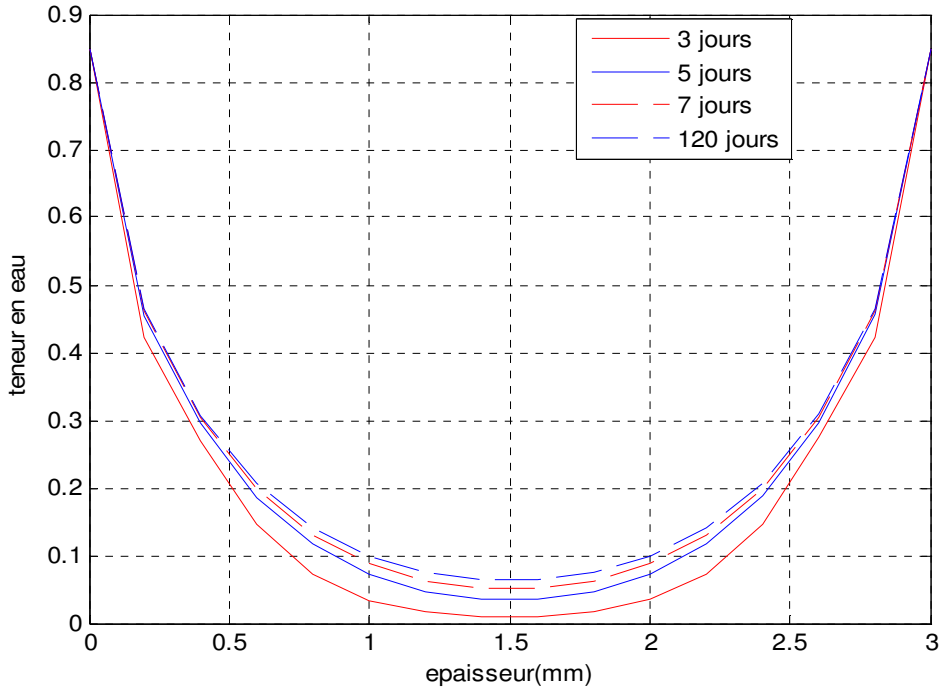


Figure IV.10 : évolution de la teneur en eau en fonction de l'épaisseur de la plaque.

La figure IV.10 montre l'évolution temporel de la teneur d'eau dans le composite. Nous constatons au premiers temps, un fort gradient de la teneur d'eau, et décroît au cours du temps, mais à la saturation, la teneur d'eau dans le composite n'est pas uniforme.

L'augmentation de la fraction de la fibre influe sur la quantité d'eau absorbée. On remarque que, si on augmente la fraction de la fibre, la quantité d'eau dans le composite diminuée, ce qui prouve que la fibre est imperméable.

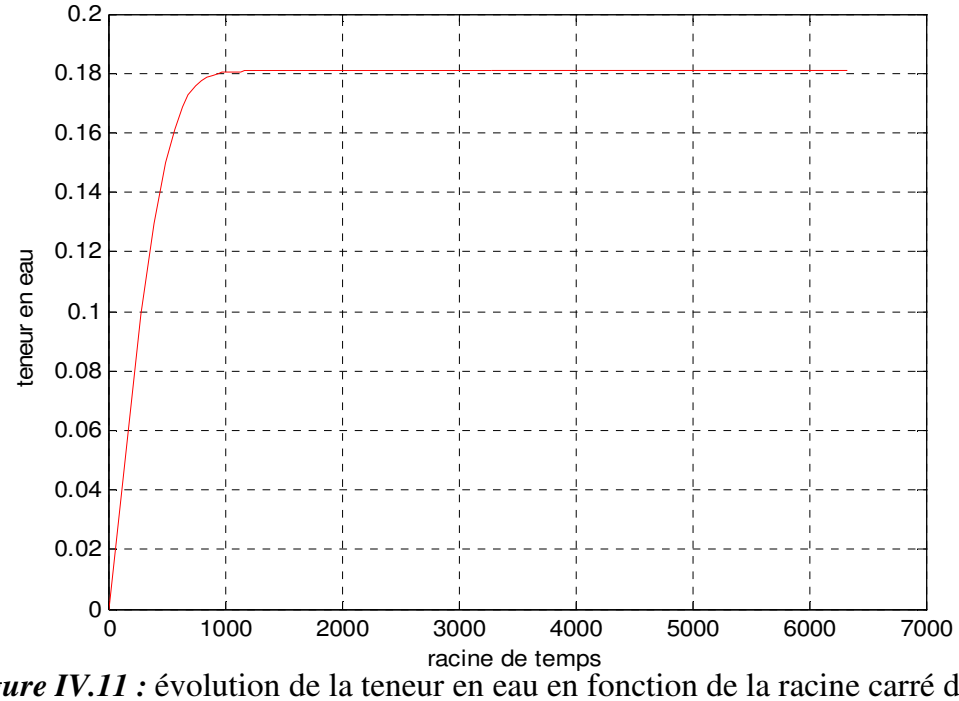


Figure IV.11 : évolution de la teneur en eau en fonction de la racine carré du temps.

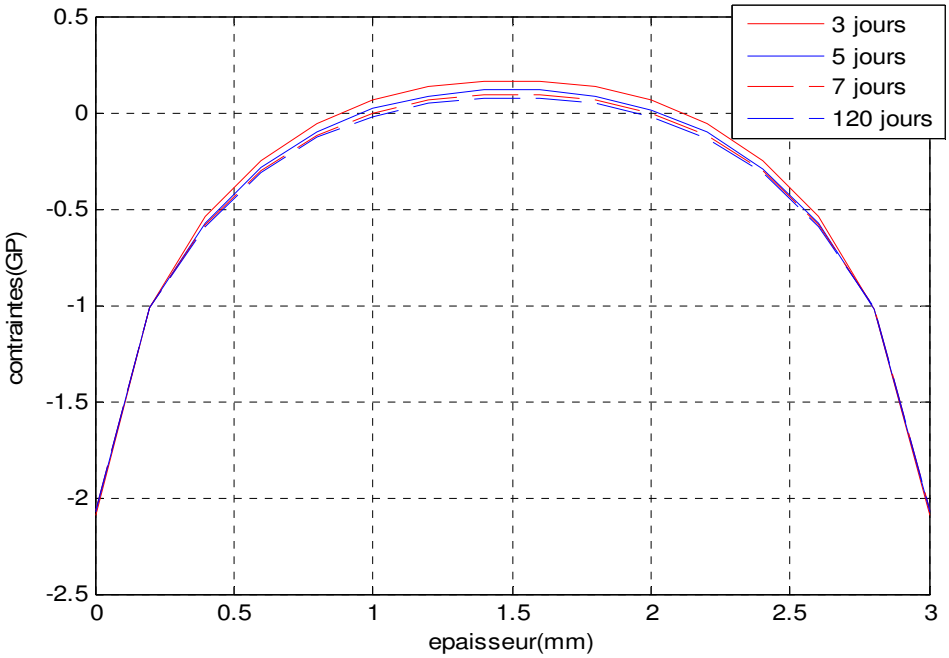


Figure IV.12: évolution des contraintes engendrées dans la plaque.

On remarque sur la figure IV.11, une augmentation de la teneur dans le composite avec l'augmentation du temps, jusqu'à la saturation, mais la teneur d'eau à la saturation est plus faible par rapport au composite où la fraction de fibre est égale 0.1.

Dans la figure IV.12 on constate, de faibles contraintes de traction au centre de la plaque, diminue au cours du temps, jusqu'à une valeur minimale, après reste stable quelque soit le temps, par ce que la teneur d'eau est plus faible au centre du composite. Par contre d'importantes contraintes de compression remarquable près des interfaces. Ces dernières interprétée par la quantité d'eau absorbée par la matrice polymère.

Conclusion général

Conclusion générale:

Dans un premier temps, nous avons réalisé une recherche bibliographique sur les matériaux composites, pour cerner ce sujet.

Après nous avons fait une étude sur les matériaux polymères pour analyser le comportement diffusif de ces matériaux.

Cette étude bibliographique nous a permis tout d'abord de comprendre l'aspect chimique dans les phénomènes de diffusion des liquide dans les polymères et les composites à matrice polymérique ainsi que les différents mécanismes de dégradation résultants.

Dans un second temps, nous avons modélisé les phénomènes de diffusion dans les matériaux polymères et les composites à matrice polymérique, afin de déterminer la quantité maximale d'eau absorbé par la matrice polymères, et les contraintes engendrées dans le composite.

Les résultats qu'on a obtenus nous ont permis de conclure que, la quantité d'eau absorbée par le polymère seul est plus grande, cette dernière est la cause de rupture des liaisons entre les molécules du polymère, et aussi la naissance des contraintes dans le polymère qui sont proportionnelle à la teneur d'eau dans le polymère, ces contraintes influent sur la durée de vie de polymère, et donc le vieillissement de polymère.

Par contre pour le cas du composite où la fibre est imperméable, cette quantité diminue avec l'augmentation de la fraction des fibres, et donc la diminution des contraintes dans le composite, donc on conclue que l'augmentation de la fraction des fibres permet d'augmenter la durée de vie de composite.

Finalement cette étude conduit aux perspectives suivantes :

- Etude de la diffusion dans un composite avec un vide entre la matrice et la fibre.
- La diffusion d'autre solvants au sein du composite et le coefficient de diffusion dépendent de l'état des contraintes dans le composite.
- La diffusion d'humidité dans le cas du composite sphérique à différents arrangements des fibres.

Références bibliographiques

[ANT81] ANTOON.M.K, KOENIG.J.L, «Irreversible Effect of moisture on the Epoxy Matrix in Glass Reinforced Composites», Journal of polymer Science: Polymer Physics Edition, p197-212, 19, 1981.

[BAR] BARDONNET.P, « Résines époxydes (EP) », Techniques de l'Ingénieur, vol. A3465.

[BEN94] BENKEDDAD.A, «Conception d'un logiciel d'analyse des plaques stratifiées avec prise en compte des contraintes hygrothermiques transitoires», thèse de doctorat, université de Bourgogne, 1994.

[BEN06] BENSAID.S, « Contribution à la caractérisation et à la modélisation électromagnétique et thermique des matériaux composites anisotropes », thèse de doctorat, l'université de Nantes, 2006.

[BER99] BERTHELOT.J.-M, « Matériaux composites: Comportement mécanique et analyse des structures », 1999.

[BER02] BERREUR.L, MAILLARD.B.d, et NÖSPERGER.S, « L'industrie française des matériaux composites », Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, p1-47, 2002.

[BER05] BERTHELOT.J-M, « Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures », 4ième édition, Lavoisier, 2005.

[BEW06] BEWA.H, « Matériaux polymères biodégradables et applications Note de Synthèse II », Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques, p1-16, 2006.

[BON06] BOND.D.A, SMITH.P.A, «Modling the transport of Low-Molecular-Weight penetrants Within Polymer Matrix Composites», Applied Mechanics Reviews ASME, p 244-268, 2006.

[BOR09] BORDES.M, «Etude du vieillissement des liaisons adhésives en milieu marin pour application offshore» Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, thèse de doctorat, 2009.

[BOU03] BOUDENNE.A, « Etude expérimentale et théorique des propriétés thermo-physiques de matériaux composites à matrice polymère », Université PARIS XII, 2003.

[CHE] CHEVALIER.M, « Phénoplastes ou phénols-formols PF », Techniques de l'Ingénieur, vol. A3435.

[CRA83] CRANK.J, «The Mathematics of diffusion», Oxford University Press, 2nd

edition reprinted, 1983.

[DEL78] DELASI.R, WHITESIDE.J.D, «Effect of Moisture on Epoxy Resins and Composites», Advanced Composite Materials-Environmental Effects, p2-20, 1978.

[DEN95] DENÉVE.B, SHANAHAN.M.E.R, «Physical and chemical effects in an epoxy resin exposed to water vapor», Journal of Adhesion, Taylor & Francis Group, p165-176,1995.

[DER07] DERRIEN.K, GILORMINI.P, «The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers», Scripta Materialia, Elsevier, p 299-299, 2007.

[DEW81] DEWIMILLE.B, «Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre- résine époxyde», thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 1981.

[DEW82] DEWIMILLE.B, BUNSELL.A.R, «The modelling of hygrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites», Journal of Physics D, p20-79 , 1982.

[DUR06] DURIER.A.L, DERRIEN.K, GILORMINI.P, « effet du gonflement sur la prise d'eau de composite isotrope », Matériaux 2006 13-17 Novembre 2006.

[DUR08] DURIER.A.L, « contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères », Thèse de doctorat, France ,2008.

[GLO06] Glossaire des matériaux composites, Edition CARMA, octobre 2006.

[GOP89] GOPALAN.R, SOMASHEKAR.B.R, «Environmental Effects on Fibre-Polymer Composites», Polymer Degradation and Stability, Elsevier, p361-371, 24, 1989.

[GOT00] GOTTFRIED.W.E, FABIENNE.M, «Matériaux polymères, structure, propriétés et applications», 2000.

[GUE10] GUERIBIZ.D, « Homogénation du comportement diffusif des composites à matrice polymère », thèse de doctorat, université de Setif, 2010.

[GUE13] GUERIBIZ.D, JAQUEMIN.F, FREOUR.S, « A moisture diffusion coupled model for composite materiels », European journal of mechanics A/solids,p81-89, 42, 2013.

[KAU01] KAUSCH.H.-H, HEYMANS.N, PLUMER.C.J, and DECROLY.P, « Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physique», 2001.

[JUL01] JULES.E.J, « Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis Diélectrique », Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2001.

[LAR73] LARCHE.F.C, CAHN.J.W, « A linear theory of thermochimical equilibrium of solids under stress», Acta Metallurgica, Elsevier, p1051-1063, 21, 1973.

[LAR82] LARCHE.F.C, CAHN.J.W, « The effect of self-stress of diffusion in solids», Acta Metallurgica, Elsevier, p1835-1845, 30, 1982.

[MER06] MERCIER.J, « Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites », Thèse de doctorat, Paris, 2006.

[MOK08] MOKADDEM.A, « Modélisation du Comportement de L'interface Fibre-Matrice de Matériaux Composites », Mémoire de magister, USTO, 2008.

[NEU86] NEUMANN.S, MAROM.G, «Free-volume dependent moisture diffusion under stress in composites materials», Journal of Materials Science, Springer, Heidelberg, p26-30, 1986.

[REN05] RENARD.J, « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », Lavoisier, 2005.

[SAL00] SALA. G, «Composite degradation due to fluid absorption», Composites: Part B, Engineering, Elsevier, p357–373, 2000.

[SAR11] SAR.B.E, FREOUR.S, DAVIES.P, JAQUEMIN.F, «couplage diffusion d'humidité/états mécaniques internes dans les polymères et les composites-une approche thermodynamique », comptes rendus des JNC 17- Poitiers 2011.

[SEY08] SEYNI .A, « propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage », université de Toulouse, 2008.

[SHE76] SHEN.C.H, SPRINGER.G.S, «Moisture absorption and Desorption of Composite Materials», Journal of Composite Materials, Sage, p2-20, 1976.

[SHE81] SHEN.C.H, SPRINGER.G.S, «Moisture absorption and desorption of composite materials», Environmental effects on composites materials, ed G.S. Springer, Technomic, p15, 1981.

[VER00] VERDU.J, «Vieillissement physique des plastiques», Technique de l'ingénieur, AM3, 165, 2000.

[WEI91] WEITSMAN.Y, « Moisture in Composites: Sorption and Damage», Fatigue of Composite Materials, Elsevier, p385-429. 1991.

[WIS10] WEISS.P, « La chimie des polymères », Université Médicale Virtuelle Francophone, 2010.