

## Contraintes et saturation en eau dans un composite à matrice polymère

Anne-Lise Durier, Katell Derrien & Pierre Gilormini

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, ENSAM  
151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France  
anne-lise.durier@paris.ensam.fr

### Résumé :

*De l'eau (ou tout autre fluide) peut diffuser dans un polymère et y provoquer un gonflement qui interagit avec les contraintes appliquées à celui-ci. L'objectif de notre étude est d'analyser l'interaction entre ces contraintes et la quantité d'eau absorbée à l'équilibre. Nous avons déjà pu montrer que l'isotherme de sorption d'un polymère homogène est modifiée en présence de contraintes dans une relation faisant intervenir solubilité, coefficient de gonflement et pression hydrostatique appliquée. Dans la matrice polymère d'un composite, des contraintes internes résultant de son gonflement contrarié se développent et modifient la saturation en eau. On veut alors établir le lien entre la saturation d'un composite, sa microstructure et ses propriétés mécaniques. Nous montrons ici que le problème a une solution simple dans le cadre du modèle de Mori et Tanaka. Il en résulte en particulier que si l'isotherme de la matrice suit une loi de Henry, alors celui du composite suit une loi de Langmuir.*

### Abstract :

*Diffusion of water (or other fluids) in a polymer may occur and induce swelling, with the latter interacting with applied stresses. The present study analyzes the interaction between stresses and the amount of water that is absorbed at equilibrium. We have already shown that the sorption isotherm of a polymer specimen is modified by stresses, through a relation between solubility, swelling coefficient, and applied hydrostatic pressure. In the polymer matrix of a composite, internal stresses are induced by the limitation of swelling due to the non-swelling reinforcements. Therefore, the amount of water that the matrix uptakes is modified and should be related to the microstructure and mechanical properties of the composite. It is shown here that the solution to this problem is simple if the Mori and Tanaka model applies to the composite. As a consequence, the sorption isotherm of the composite is of the Langmuir type, whenever the pure polymer matrix obeys Henry's law.*

### Mots-clefs :

**sorption ; composites ; gonflement**

## 1 Introduction

Les polymères, en fonction de leur nature, peuvent plus ou moins absorber l'eau de leur environnement. Cette absorption conduit à un gonflement, lequel induit des contraintes s'il est contrarié. Mais à la différence de la dilatation thermique, les contraintes (en fait leur composante de pression hydrostatique quand le gonflement est isotrope) influencent la quantité d'eau qui peut être absorbée ; c'est ce couplage hygromécanique qui nous intéresse ici. Après avoir déterminé la relation entre la concentration en eau à l'équilibre et la contrainte moyenne dans le cas d'une résine pure, on applique ce résultat au cas de composites isotropes à renfort inertes. Ceux-ci n'absorbant pas d'eau, ils contrarient le gonflement de la matrice et cela induit des contraintes qui vont réduire la quantité d'eau absorbée. Ce travail se généralise immédiatement à tout autre fluide autre que l'eau pouvant diffuser dans un polymère, sous réserve qu'il y induise un gonflement et que l'on reste dans le cadre de la principale hypothèse faite ici : les déformations du polymère et du composite sont élastiques linéaires, sans endommagement. Il convient

donc de s'assurer que l'on reste bien dans le domaine vitreux, compte tenu de l'abaissement de la température de transition vitreuse induit par la présence du solvant.

Les résultats exposés ci-dessous se limitent à la concentration en eau atteinte à l'équilibre, c'est-à-dire après le régime transitoire au cours duquel intervient l'équation de la diffusion. Ils ont en partie été exposés dans Derrien et Gilormini (2007), et leur prolongement sur la modification de l'équation de la diffusion causée par le couplage avec les contraintes a été présenté dans Derrien et Gilormini (2006). On ne prendra pas en compte dans cette étude les dégradations chimiques ni mécaniques parfois observées dans de tels essais de sorption.

## 2 Modification de la teneur à l'équilibre sous l'effet de contraintes

La quantité d'eau qu'un polymère absorbe lorsqu'il est exposé à un environnement humide dépend principalement de la nature (et des propriétés mécaniques) du polymère, des contraintes qui lui sont appliquées, et bien sûr de la pression partielle de vapeur  $p_e$ . Si aucune contrainte n'est appliquée, la relation entre la pression partielle  $p_e$  et la teneur en eau  $c = M_e/M_p$  (rapport entre la masse d'eau  $M_e$  et la masse de polymère  $M_p$ ) à une température donnée définit un isotherme de sorption. Une expression classique de cet isotherme de sorption est la loi de Henry,  $c = S p_e$ , avec  $S$  la solubilité de l'eau dans le polymère. Quand la prise d'eau est associée à un gonflement, cette relation est modifiée à cause de la présence de contraintes. Plus précisément, un gonflement isotrope interagit avec la pression hydrostatique appliquée ( $p = -\frac{1}{3}\text{tr } \sigma$ ). Cette pression peut avoir trois causes : 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. On se limite ici 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 fraction massique en eau) et  $\mathbf{i}$  le tenseur identité.

En utilisant la notion de potentiel chimique généralisé et les lois classiques de la thermodynamique chimique, il est possible de relier la concentration en eau à l'équilibre à la pression moyenne régnant dans le polymère, Derrien et Gilormini (2007) :

$$c = S p_e (1 - A \eta p) \quad \text{avec} \quad A = \frac{3\omega_e}{RT\rho_p} \quad (1)$$

où  $\omega_e$  désigne la masse molaire de l'eau,  $\rho_p$  la densité du polymère, cette formule ayant été établie en supposant  $p \ll RT\rho_p/(3\omega_e\eta)$ . On vérifie que si  $p = 0$  on obtient simplement  $c = S p_e$ , c'est-à-dire la loi de Henry. 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 (1) 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, une autre écriture de (1) permet de mieux mettre en évidence le rôle des contraintes et de caractériser l'amplitude des effets du couplage entre contraintes et absorption de fluide. On introduit pour cela une contrainte de référence  $\sigma_D$  faisant en plus jouer le coefficient de gonflement et l'on obtient dans le cas d'une traction uniaxiale par exemple :

$$c = S p_e \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_D} \right) \quad \text{avec} \quad \sigma_D = \frac{RT\rho_p}{\eta\omega_e}. \quad (2)$$

On voit ainsi 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).

### 3 Application aux composites isotropes

Le paragraphe précédent était consacré à la sorption de solvant par un polymère seul et déjà les contraintes dues au gonflement modifiaient la concentration à saturation. On s'attache maintenant à appliquer ce résultat au cas où le polymère précédemment considéré devient la matrice d'un composite contenant une fraction volumique  $f$  de renforts. On supposera que les renforts sont inertes mais 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, en plus de la stabilité chimique du matériau, 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 l'eau différemment du 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

$$\frac{1}{\tilde{f}} = 1 + \frac{\rho_p}{\rho_r} \left( \frac{1}{f} - 1 \right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{f} = 1 + \frac{\rho_r}{\rho_p} \left( \frac{1}{\tilde{f}} - 1 \right) \quad (3)$$

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. Les renforts (qui ne gonflent pas) 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 évaluer, en nous limitant ici au cas de composites isotropes, les composites à fibres longues étant traités par Derrien et Gilormini (2007).

Dans un composite isotrope de microstructure quelconque, supposons d'abord que la concentration à saturation est uniforme dans la matrice polymère et étudions les conséquences de cette hypothèse. Il en découle d'abord que l'énergie élastique  $\tilde{u}$  stockée par unité de volume du composite est proportionnelle au carré du gonflement qui se produirait dans la matrice sans renforts, puisque celui-ci définit le chargement et que déformations et contraintes internes lui sont donc proportionnelles. Pour un composite isotrope, elle s'écrit sous la forme suivante (Kreher (1990), avec une erreur d'impression facile à corriger) :

$$\tilde{u} = \frac{9}{2} \frac{f/k_r + (1-f)/k_p - 1/\tilde{k}}{(1/k_r - 1/k_p)^2} (\eta c)^2 \quad (4)$$

où  $k_p$  et  $k_r$  sont les modules de compression de la matrice et des renforts, et  $\tilde{k}$  désigne le module de compression effectif du composite. Or les moyennes dans la matrice de la pression hydrostatique et de son carré peuvent être déduites de  $\tilde{u}$  en exploitant encore les résultats généraux obtenus par Kreher (1990) :

$$\langle p \rangle = \frac{1}{3\eta(1-f)} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial c} \quad \text{et} \quad \langle p^2 \rangle = \frac{2k_p^2}{1-f} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial k_p}. \quad (5)$$

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 aura donc :

$$\tilde{k} = \frac{4G_p[fk_r + (1-f)k_p] + 3k_rk_p}{4G_p + 3[(1-f)k_r + fk_p]}, \quad (6)$$

$G_p$  désignant le module de cisaillement de la matrice. Cela correspond également à la borne de Hashin et Shtrikman inférieure dans le cas de renforts plus rigides que la matrice. Associée à (4), cette expression conduit à :

$$\tilde{u} = \frac{18f(1-f)}{\frac{3}{G_p} + 4\left(\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r}\right)} (\eta c)^2 \quad (7)$$

d'où découlent immédiatement, à partir de (5) :

$$\langle p \rangle = \frac{12f}{\frac{3}{G_p} + 4\left(\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r}\right)} \eta c \quad \text{et} \quad \langle p^2 \rangle = \frac{144f^2}{\left[\frac{3}{G_p} + 4\left(\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r}\right)\right]^2} (\eta c)^2. \quad (8)$$

Puisque le carré de la moyenne est égal à la moyenne du carré, la pression dans la matrice est donc uniforme. Une concentration en eau uniforme dans la matrice conduisant à une pression hydrostatique uniforme, il est donc possible de lier en tout point de la matrice teneur en eau et pression par la relation de couplage (1). Le problème d'hygroélasticité est donc résolu de façon exacte dans le cas considéré, où le modèle de Mori et Tanaka s'applique, et l'hypothèse faite au début de ce paragraphe était donc licite. Ce résultat est établi ici pour des pour des microstructures plus générales que les assemblages de sphères composites de Hashin considérés par Durier *et al.* (2006) : il suffit que (6) s'applique. Pour des composites où le modèle de Mori et Tanaka ne s'appliquerait pas, en raison d'une trop forte fraction volumique de renforts par exemple, la solution donnée ci-dessus ne serait qu'approchée et pourrait relier la teneur en eau moyenne dans la matrice à une estimation de la pression qui y règne.

Dans ces conditions, il est donc facile de calculer la teneur en eau dans le composite :

$$c_c = (1 - \tilde{f})c_p = \frac{(1 - \tilde{f})S p_e}{1 + SAK\eta^2 p_e} \quad \text{avec} \quad K = \frac{12f}{\frac{3}{G_p} + 4\left(\frac{f}{k_p} + \frac{1-f}{k_r}\right)}. \quad (9)$$

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 (9), 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 (9), ce qu'illustre la Figure 1. Il est intéressant de remarquer que (9) définit un isotherme de sorption du composite qui n'est pas linéaire, mais qui est du type de Langmuir :

$$c_c = \frac{\alpha p_e}{1 + \beta p_e} \quad (10)$$

alors que la matrice seule avait un isotherme de type Henry (linéaire). C'est ici l'effet mécanique des renforts qui fait passer d'un type d'isotherme à un autre, par le biais des contraintes internes induites et de la variation de solubilité qui en résulte. Ne pas tenir 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 2 montre l'influence de la fraction volumique de renforts, qui est double elle aussi :  $f$  intervient au numérateur de (9) au travers de  $\tilde{f}$ , mais également au dénominateur puisque la teneur en renforts intervient dans l'expression de  $K$ .

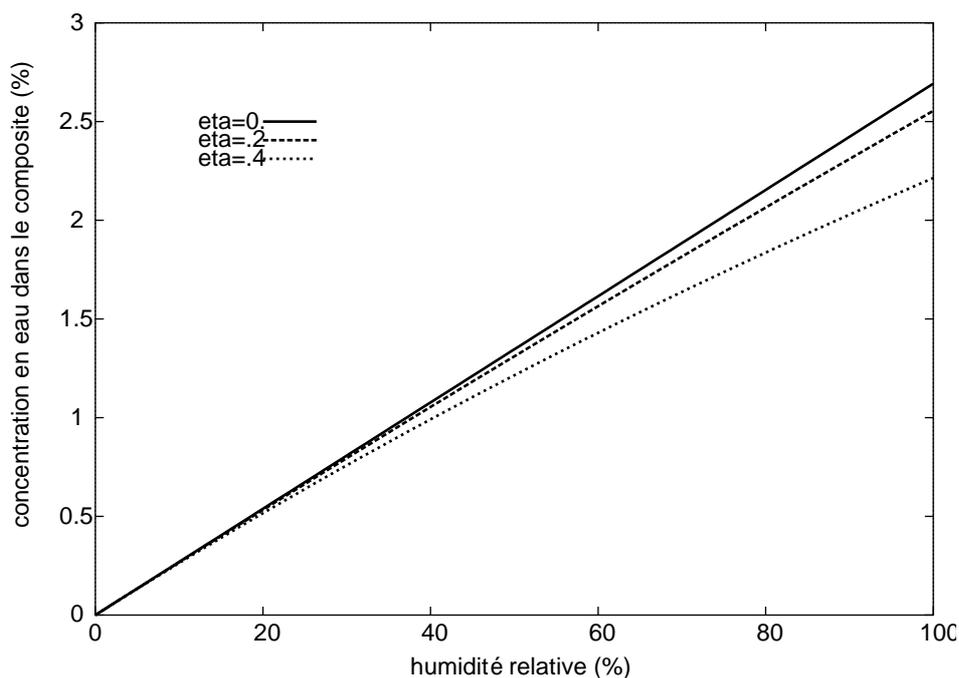


FIG. 1 – Effet du gonflement sur la prise d'eau d'un composite epoxy-billes de verre (30%), pour différentes valeurs du coefficient de gonflement  $\eta$ . L'humidité relative portée en abscisse est le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau  $p_e$  et la pression de vapeur saturante

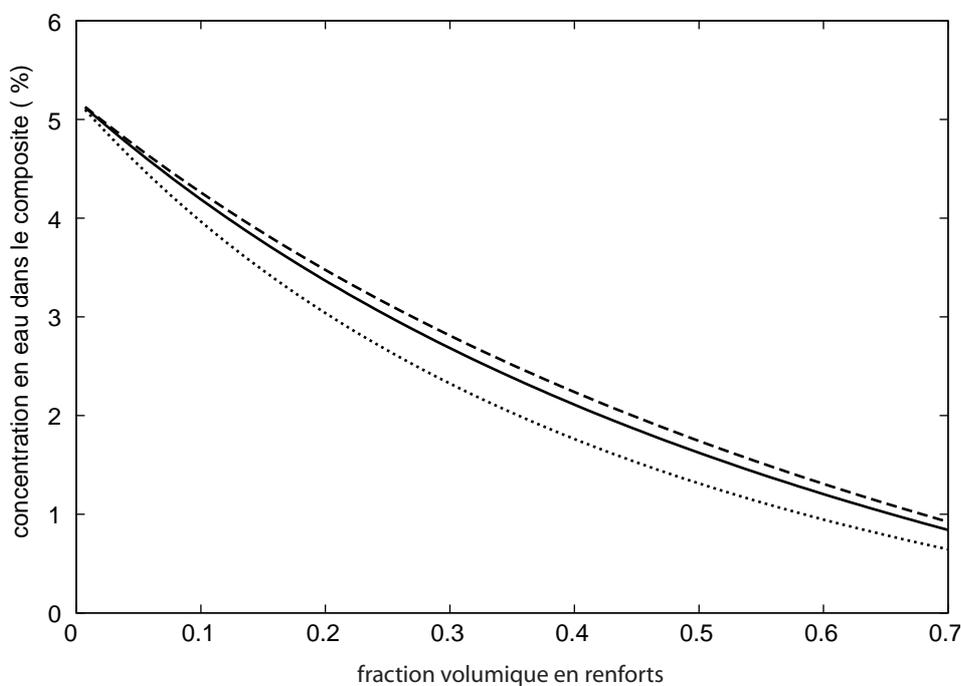


FIG. 2 – Effet de la fraction volumique de renforts sur la prise d'eau d'un composite epoxy-billes de verre avec (courbe en trait plein) et sans (courbe en trait interrompu) effet du gonflement. L'utilisation d'un coefficient de gonflement de 0,4 au lieu de 0,2 amplifie cet effet (courbe en pointillés).

## 4 Conclusions

L'eau, ou tout autre fluide auquel on peut généraliser ce travail, peut diffuser dans un polymère et y provoquer un gonflement qui interagit avec les contraintes appliquées. L'objectif de notre étude était d'analyser l'interaction entre ces contraintes et la quantité d'eau absorbée à l'équilibre.

Dans un premier temps, nous avons pu montrer que l'isotherme de sorption (relation entre la pression partielle de vapeur d'eau et la quantité d'eau absorbée par le polymère à saturation) est modifiée en présence de contraintes au travers d'une relation faisant intervenir, outre la solubilité, le coefficient de gonflement du polymère et la pression hydrostatique.

Si ce polymère se trouve être la matrice d'un composite dont les renforts restent insensibles au fluide, des contraintes internes résultant du gonflement contrarié se développent alors et modifient la capacité d'absorption de la matrice polymère. L'objectif était d'établir le lien direct entre la capacité d'absorption d'un composite d'une part, et sa microstructure et ses propriétés mécaniques d'autre part. La matrice et les renforts sont supposés obéir à un comportement élastique isotrope, les contraintes appliquées provenant uniquement du gonflement contrarié.

Nous avons montré que le problème avait une solution simple dans le cas où le comportement élastique global du composite obéit au modèle de Mori et Tanaka. Il en résulte en particulier que si l'isotherme de la matrice suit une loi de Henry, alors celui du composite suit une loi de Langmuir.

## Références

- Derrien, K., Gilormini, P. 2006 Interaction between stress and diffusion in polymers *Proceedings of the DSL 2006 Conference, Defect and Diffusion Forum* **258-260** 447-452
- Derrien, K., Gilormini, P. 2007 The effect of applied stresses on the equilibrium moisture content in polymers *Scripta Materialia* **56** 299-299
- Derrien, K., Gilormini, P. 2007 The effect of moisture induced swelling on the sorption of water in polymer matrix composites, in preparation
- Durier, A.-L., Derrien, K., Gilormini, P. 2006 Effet du gonflement sur la prise d'eau de composites isotropes *Actes du congrès Matériaux 2006* DVD-ROM, Fédération Française des Matériaux, ISBN 978-2-9528-1400-3
- Kreher, W. 1990 Residual stresses and stored elastic energy of composites and polycrystals *J. Mech. Phys. Solids* **38** 115-128
- Mori, T., Tanaka, K. 1973 Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions *Acta Metall. Mater.* **21** 597-629
- Weitsman, Y.J. 2000 Effects of fluids on polymeric composites - A review *In Comprehensive Materials, Polymeric Matrix Composites* (R. Talreja and J.A.E. Manson Eds) pp. 369-401, Elsevier.