
Caractérisation du comportement hygromécanique de composites à matrice polyamide renforcée par des fibres de verre

Hassan Obeid, Alexandre Clément, Sylvain Fréour, Frédéric Jacquemin, Pascal Casari

*Institut de recherche en génie civil et mécanique (UMR CNRS 6183),
Université de Nantes, Centrale Nantes,
58, rue Michel-Ange, BP 420, 44606 Saint-Nazaire, France
{hassan.obeid, alexandre.clement, sylvain.freour, frederic.jacquemin, pascal.casari}
@univ-nantes.fr*

RÉSUMÉ. *Le vieillissement humide des polymères et des composites à matrice polymère s'accompagne de plusieurs conséquences. Parmi les effets associés à la reprise en eau de ces matériaux, le gonflement hygroscopique, du fait des variations dimensionnelles qu'il occasionne peut représenter un facteur limitant pour leur mise en œuvre dans le cadre d'applications industrielles. La prédiction du gonflement hygroscopique par les bureaux d'études, lors des phases de conception, implique une connaissance précise des lois de comportement matériau associées. L'objectif de ce travail consiste justement à caractériser le gonflement hygroscopique de composites à matrice polyamide et des résines pures correspondantes. Afin de simuler les observations expérimentales, on montrera qu'il est nécessaire de mettre en place un modèle multiphysique multiéchelle tenant compte, non seulement du gonflement hygroscopique local au cours de la phase transitoire de diffusion de l'humidité, mais aussi de la plastification du réseau polymère qui en résulte.*

ABSTRACT. *The hygroscopic aging of polymer and polymer composites induces various effects. Among the consequences due to moisture absorption, hygroscopic swelling can become a critical issue in the context of industrial applications. In order to predict the swelling strains experienced by polymer composites during their service life, designers rely on their knowledge of the materials behavior law. The aim of the present work consists in characterizing the hygroscopic strains of polyamide-based composites and the corresponding neat resins. It will be established that, in order to appropriately reproduce the experimental results owing to the numerical simulations, it is necessary to not only develop a multiphysics, multiscale approach accounting the local swelling experienced by the polymer during the transient stage of the moisture diffusion process, as well as the plasticization of the polymer network which also takes place simultaneously.*

MOTS-CLÉS : *couplage hygromécanique, plastification, polyamide PA6, diffusion de l'humidité, gonflement hygroscopique, multiphysique, multiéchelle.*

KEYWORDS: *coupled hygromechanical problem, plasticization, polyamide PA6, moisture diffusion, hygroscopic expansion, multiphysics, multiscale.*

DOI: 10.3166/rcma.2017.00022 © 2017 Lavoisier

Extended abstract

Composite materials are often used in structural design for various engineering applications thanks to their good mechanical properties coupled to their lightness. For instance, those materials are presently more and more used for automotive engineering and thus may be subjected to humid environments. Moreover, the constituents of the material can exhibit a heterogeneous hydrophilic nature since polymers absorb moisture whereas most of the inorganic reinforcements are hydrophobic. In order to predict the long-term durability of composite materials submitted to such harsh environments, the moisture diffusion behavior has to be investigated. In particular, it is necessary to quantify the impact of the diffusion phenomena on the mechanical properties and thus on the structural response. Among the consequences due to moisture absorption, hygroscopic swelling can become a critical issue in the context of industrial applications. In order to predict the swelling strains experienced by polymer composites during their service life, designers rely on their knowledge of the materials behavior law. The aim of the present work consists in characterizing the hygroscopic strains of polyamide-based composites and the corresponding neat resins. Experimental campaigns have been performed leading to the characterization of the diffusion properties and the mechanical behavior during the ageing. The focus is put on the experimental changes observed for the global strain and Young modulus. These quantities follow a nonlinear behavior with respect to the global moisture content. Classical hygromechanical laws do not take into account those behaviors and specific local models are proposed to circumvent this particular issue. Couplings between the diffusion process and the mechanical properties are thus introduced through the proposed multiphysics and multiscale model. This model is implemented in a commercial finite element software and used in an optimization procedure leading to the determination of the optimal model parameter. The numerical results exhibit to a good agreement with the experimental data.

1. Introduction

Les véhicules automobiles légers restent toujours principalement propulsés au moyen de combustibles fossiles. Cependant, le ravitaillement en combustibles fossiles est devenu un problème géopolitique d'envergure depuis la seconde guerre mondiale et le reste encore à l'heure actuelle (Patterson, 2012). La combustion de carburants fossiles est l'une des sources principales d'émission de gaz à effet de serre. Les gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone (CO_2) sont susceptibles de contribuer au réchauffement global de la planète, notamment parce que leur période de demi-vie dans l'atmosphère terrestre est relativement longue (Judkins *et al.*, 1993). La consommation de combustibles fossiles par les véhicules automobiles est fortement liée à la masse des véhicules (Cheah, 2010). Dans ce contexte, l'Union européenne a défini des critères relatifs à l'émission de CO_2 par les véhicules légers à partir de 2009, critères à respecter impérativement dès 2015. Le règlement européen (EU) n° 333/2014 du Parlement européen et du Conseil fixe

pour objectif de descendre en dessous de la barre des 95 g/km de CO₂ rejetés par les voitures particulières dès 2020. Par conséquent, en Europe, l'industrie automobile cherche à réduire significativement la masse des nouveaux véhicules mis sur le marché. Afin d'atteindre cet objectif, des composites à matrice polymère (Beardmore et Johnson, 1986) peuvent être employés afin de remplacer les aciers conventionnels.

Dans ce champ d'applications, les thermoplastiques renforcés par des fibres de verre reposent le plus souvent sur une résine à base de polypropylène ou de polyamides. La raison principale à cela peut être attribuée au fait que parmi les thermoplastiques industriels, ces matériaux sont à la fois les moins onéreux et les plus faciles à mettre en œuvre. Ces deux types de polymères sont néanmoins sensibles aux conditions environnementales (température et humidité) qui font notamment partie des critères du cahier des charges fonctionnel des pièces de structures des véhicules automobiles (Beardmore et Johnson, 1986).

Durant leur vie en service, les véhicules particuliers sont en effet susceptibles d'être soumis à des environnements hygrosopiques variables (contact avec de l'eau liquide, humidité relative...). Les matrices polymères telles que les polyamides peuvent absorber des quantités d'eau importantes lorsqu'elles sont exposées à de tels environnements humides. Les interactions eau-polymère expliquant l'absorption d'humidité sont complexes d'un point de vue physicochimique (Ennis et Karasz, 1986). L'affinité du polymère avec l'eau est notamment liée à la présence de sites hydrophiles spécifiques le long des chaînes de polymère, qui créent des forces d'attraction entre celui-ci et les molécules d'eau. Il existe donc deux mécanismes de diffusion de l'humidité au sein des polymères : sous forme de clusters d'eau libre dans le volume libre et sous forme d'eau liée aux groupes hydrophiles par l'intermédiaire de liaisons hydrogène ou d'interactions polaires (Grave *et al.*, 1998 ; McBrierty *et al.*, 1999). L'eau absorbée engendre des conséquences multiples. Parmi celles-ci, on soulignera notamment des variations dimensionnelles se produisant non seulement durant la phase transitoire du processus de diffusion (c'est le gonflement différentiel) mais aussi en régime permanent (Starkweather, 1959 ; Monson *et al.*, 2008). D'autre part, l'absorption d'humidité est susceptible d'affecter négativement de nombreuses propriétés physicochimiques des polymères. L'un des principaux effets de l'eau sur les matrices polymères est la plastification (Chang *et al.*, 2000 ; Myllytie *et al.*, 2010). Les mécanismes de sorption décrits précédemment induisent une réduction de la température de transition vitreuse du polymère (Kaimin' *et al.*, 1975) ainsi que de certaines propriétés mécaniques telles que le module de Young (Nielsen et Toftegaard, 2000 ; Yakimets *et al.*, 2007), ou encore les résistances mécaniques (Selzer et Friedrich, 1997 ; Hassan *et al.*, 2012). L'effet de l'humidité peut être un facteur d'influence très important pour des produits susceptibles d'être exposés à des conditions climatiques très différentes, du fait du cycle des saisons ou encore de la localisation géographique. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte cet élément très important lors de l'étape de pré-sélection des matériaux, puis lors de la conception des pièces mécaniques et enfin lors des phases de prédiction des performances mécaniques et de leur optimisation.

L'objet de ce travail est de procéder à la caractérisation du comportement hygromécanique de composites à matrice polyamide renforcés par des fibres de verre, destinés à des applications automobiles (notamment à réaliser des pièces de structures telle que le pied milieu). Cette caractérisation expérimentale passera en premier lieu par une détermination fine de la cinétique de diffusion de ces matériaux, dans des conditions de vieillissement en humidité relative. En second lieu, on étudiera l'évolution, au cours du processus de diffusion de l'humidité, de certaines propriétés majeures pour la conception des pièces mécaniques : les modules de Young, ainsi que les résistances limites en traction. Un dispositif expérimental dédié à la détermination du coefficient de gonflement hygroscopique sera également présenté. Les résultats obtenus montrent qu'il est nécessaire de prendre en compte non seulement une variation locale de ce coefficient pour reproduire les observations expérimentales, mais aussi d'introduire dans le modèle l'évolution locale du module de Young de la résine polymère, induite par le phénomène de plastification résultant de la pénétration de l'eau au sein du matériau. Un modèle multiphysique multiéchelle sera donc proposé et validé en confrontant les résultats expérimentaux à ceux obtenus par des simulations numériques.

2. Campagne expérimentale

2.1. Matériaux

Les matériaux faisant l'objet de l'étude sont des composites renforcés par des fibres de verre à base de polyamides de type PA6 ainsi que des échantillons de résine pure. L'ensemble de ces échantillons a été fourni par Solvay, partenaire du projet. Les échantillons ont été découpés dans des plaques de 2 mm d'épaisseur, obtenues par moulage à chaud sous pression de feuilles (procédé SMC). Le découpage a été effectué au jet d'eau, de manière à obtenir les géométries suivantes : (i) des éprouvettes haltères selon la norme ISO 3167, pour les essais de traction, ainsi que (ii) des parallélépipèdes de dimensions $200 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$, pour le suivi gravimétrique et le suivi du gonflement hygroscopique. Des composites à base de résine PA6 ont été étudiés : des unidirectionnels avec des fibres orientées à 90° ou bien à 45° , contenant 49 % en volume de fibres de verre. Au final, 15 éprouvettes permettent le suivi gravimétrique, 90 sont réservées pour les essais de traction et 15 sont dédiées au suivi du gonflement hygroscopique.

2.2. Essais de vieillissement humide pour la caractérisation des cinétiques de diffusion

De nombreuses études expérimentales ont été dédiées à la diffusion de l'eau dans les matériaux polymères et leurs composites. L'eau absorbée, puis stockée dans le matériau, modifie sa masse. Ainsi, la variation de la masse est proportionnelle à l'humidité absorbée. La méthode non destructive la plus simple pour caractériser la reprise en eau d'un échantillon consiste à le peser régulièrement au cours de l'exposition à un environnement humide (Shen et Springer, 1976). Aussi a-t-il été décidé de procéder à un

suivi gravimétrique pour déterminer la cinétique de diffusion des matériaux étudiés dans le présent travail.

Les échantillons dédiés à l'étude de la sorption ont été conditionnés dans un dessiccateur mis en dépression par une pompe à vide primaire, de manière à les amener, autant que faire se peut, à un champ de teneur en eau uniforme dans le volume de l'échantillon considéré comme l'état initial. Après conditionnement, les échantillons ont été placés dans une enceinte climatique CLIMATS, réglée à une température de 23 °C et une humidité relative de 80 %.

Le suivi gravimétrique a été assuré au moyen de pesées régulières à l'aide d'une balance électronique analytique SARTORIUS de résolution 0,1 mg, suivant la norme NF EN ISO 62. L'intervalle de temps entre deux mesures a été augmenté au cours du processus de diffusion, car la vitesse d'absorption de l'humidité diminue : on est ainsi passé d'une périodicité de un jour à une semaine. La reproductibilité des résultats est étudiée par un travail sur des lots de cinq éprouvettes par essai.

La figure 1a représente la teneur en eau macroscopique C_{glob} (%) en fonction de la racine carrée du temps, pour les échantillons de résine pure PA6 et les UD [45°]. Cette quantité d'intérêt a été déterminée selon l'expression classique :

$$C_{glob}(t) = \frac{m(t) - m_o}{m_o} \quad (1)$$

Dans l'équation (1), m_o est la masse initiale de l'échantillon (mesurée à la fin du conditionnement) et $m(t)$ la masse à l'instant t après le début du vieillissement humide.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion D et la teneur à la saturation C_{glob}^{∞} , une optimisation des moindres carrés de la différence entre la solution donnée par l'équation analytique de Crank (Crank, 1978) pour un échantillon parallélépipédique et les points expérimentaux est mise en œuvre. Deux exemples d'identification sont présentés sur

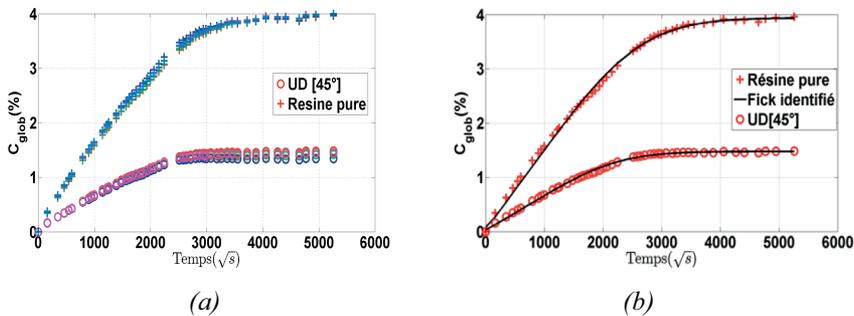


Figure 1. (a) Teneur en eau absorbée par les échantillons de résine pure et les composites unidirectionnels en fonction de la racine carrée du temps ; (b) teneurs expérimentales et identifiées par le modèle de Fick pour un échantillon de chaque type

la figure 1b). Le bon accord entre les courbes identifiées et les données expérimentales montre que les matériaux étudiés absorbent l'humidité selon une cinétique Fickienne. Pour le polyamide pur, le coefficient de diffusion moyen est de $1,19 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ (écart-type de $9,68 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{s}$) et la capacité maximale d'absorption moyenne de 4 % (écart-type de 0,03 %). Pour les UD [45°], le coefficient de diffusion moyen est de $1,42 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ (écart-type de $2,57 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{s}$) et la capacité maximale moyenne de 1,4 % (écart-type de 0,02 %). Pour les UD [90°], les résultats sont très proches de ceux des UD [45°] : la capacité maximale d'absorption d'humidité est voisine de 1,37 % (écart-type de 0,04 %) et le coefficient de diffusion est égal à $1,49 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ (écart-type de $1,57 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$). En effet, la capacité maximale d'absorption d'humidité de même que le coefficient de diffusion transverse aux fibres de renfort ne dépendent que de la fraction volumique des renforts et pas de l'arrangement de ces derniers dans le plan perpendiculaire au flux d'humidité.

2.3. Caractérisation des propriétés mécaniques au cours du vieillissement humide

Des essais mécaniques ont été conçus afin de déterminer l'évolution, au cours du vieillissement de certaines propriétés mécaniques, notamment le module de Young et la contrainte ultime en traction. Ces échantillons ont été repérés et testés par lots de 5, dans des conditions de reproductibilité, afin d'estimer la dispersion des résultats. Ces éprouvettes ont été placées dans les mêmes conditions de vieillissement que les éprouvettes dédiées au suivi gravimétrique périodique. Les premiers essais mécaniques ont été réalisés sur les premiers lots de cinq éprouvettes avant vieillissement dans la chambre climatique, mais après le conditionnement de l'ensemble des éprouvettes, afin de déterminer les valeurs initiales (à $t = 0$ heure) des propriétés. Les lots d'éprouvettes suivants ont été caractérisés au cours du vieillissement, avec une périodicité constante de 500 heures, et le dernier lot a été caractérisé à la saturation. Avant chaque test destructif, la longueur et la largeur des échantillons ont été mesurées au moyen d'un pied à coulisse et l'épaisseur, plus faible, avec un micromètre de précision.

Le module de traction subit une chute brusque au début du vieillissement, avant de se stabiliser après 40 jours (équivalent à 2,8 % teneur en eau) (figure 2a). La diminution du module des UD [45°] est la plus forte, mais elle reste de l'ordre de grandeur des résultats obtenus sur la résine pure. Ces résultats peuvent être attribués à la plastification de la résine : l'eau absorbée vient rompre des liaisons secondaires entre les chaînes polymères, en se fixant sur les sites hydrophiles du polyamide. Cela provoque une diminution du module d'élasticité de la résine (donc, dans une moindre mesure, des composites). Lorsque tous les sites hydrophiles sont occupés, l'eau continue de pénétrer dans le matériau, formant des agglomérats (clusters) entre les chaînes polymère. Ce deuxième stade du phénomène de sorption, qui se produit sans modification physicochimique des chaînes polymères, ne conduit pas à une chute significative de la raideur élastique. La contrainte ultime des UD [45°] et [90°] (figure 2b) est plus faible que celle de la résine pure, ceci provient principalement de l'empilement, très défavorable dans ce cas de figure.

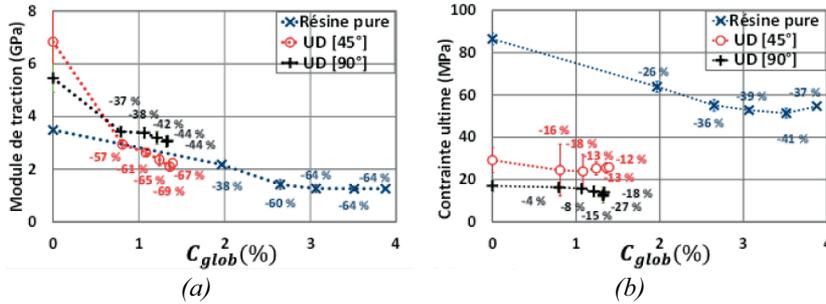


Figure 2. (a) Évolution de la moyenne des modules de traction en fonction de la teneur en eau globale absorbée (%); (b) évolution de la moyenne des contraintes maximales de traction en fonction de la teneur en eau globale absorbée (%), des échantillons de résine et les composites unidirectionnels

2.4. Étude du gonflement hygroscopique

Le processus de diffusion de l'humidité contribue à l'expansion du matériau. La propriété qui contrôle ce phénomène de gonflement est le coefficient de dilatation hygroscopique noté β dans la suite. Plusieurs études ont été menées sur l'identification du coefficient du gonflement hygroscopique, avec plusieurs méthodes d'identification (Stellrecht *et al.*, 2003, 2004), comme l'interférométrie de Moiré, qui permet de mesurer des déplacements dans le plan avec une très grande sensibilité pour caractériser le gonflement hygroscopique durant des étapes de moulage, par exemple.

Afin de déterminer les propriétés de gonflement hygroscopique des matériaux étudiés, un dispositif doté d'un capteur de déplacement laser LK-081 (KEYENCE), d'un contrôleur LK-2101 (KEYENCE) et d'un multimètre de précision a été développé. Ce système assure la mesure du gonflement longitudinal des échantillons parallélépipédiques de dimensions $200 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$ prévus à cet effet. Ces échantillons subissent ainsi un suivi gravimétrique en parallèle avec un suivi d'allongement au cours du vieillissement humide. Le dispositif de mesure est présenté sur la figure 3a.

La variation ΔU représente la différence entre la tension donnée par le voltmètre pour l'échantillon et celle donnée pour la cale de référence. La variation de la longueur de l'échantillon (ΔL) est alors déterminée en prenant en compte la sensibilité de la chaîne de mesure. On peut ainsi trouver la déformation longitudinale ($\varepsilon_{xx} \approx \frac{\Delta L}{L_0}$). L'ordre de grandeur de l'incertitude sur l'allongement, calculé sur l'ensemble du montage est de $7 \mu\text{m}$, en tenant compte de l'incertitude qui provient du capteur laser, du contrôleur, du multimètre et de la répétabilité. La figure 3b présente les courbes de l'allongement en fonction de la teneur en eau macroscopique, obtenue sur un ensemble d'échantillons de résine pure PA6. La méthode d'identification nécessaire à la détermination du coefficient de dilatation hygroscopique est décrite en détail dans la section 3 du présent article.

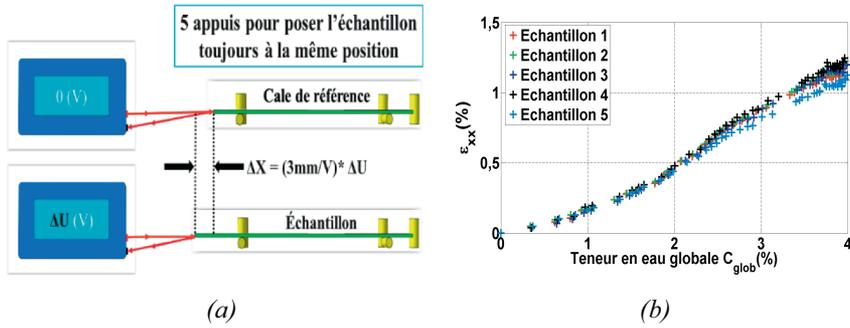


Figure 3. (a) Schéma de fonctionnement du système de mesure de l’allongement ; (b) allongement ε_{xx} en fonction de la teneur en eau globale C_{glob} des échantillons de résine pure PA6

3. Modélisation du problème hygromécanique et études numériques

Dans cette section, nous proposons une étude numérique, qui a pour objectif, dans un premier temps, de montrer l’importance de la prise en compte d’une dépendance du coefficient de dilatation hygrosopique vis-à-vis de la teneur en eau locale. Dans un second temps l’étude vise à prendre en considération l’effet sur le gonflement hygrosopique macroscopique, de l’évolution du module de Young local de la résine, dans l’épaisseur de l’échantillon, induit par la plastification du réseau polymère au cours du processus de diffusion.

3.1. Problème de diffusion

On considère un domaine spatial Ω . On note x , le vecteur position d’un point matériel et t un instant donné. En utilisant le modèle de Fick découplé (Crank, 1978), le problème local peut s’écrire : trouver le champ local de teneur en eau $c(x, t) \in \Omega \times R^+$ tel que :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} &= \mathbf{D} \Delta c(x, t) && \text{dans } \Omega \times R^+ \\ c(x, t) &= C^\infty && \text{sur } \Gamma_c \times R^+ \\ c(x, 0) &= c_0(x) && \forall x \in \Omega \end{aligned} \tag{2}$$

où Γ_c est une partie de la frontière $\Gamma = \partial\Omega$ du domaine Ω , C^∞ la teneur imposée et \mathbf{D} le tenseur de diffusion. Hormis pour des cas très simples, il n’existe pas de solution analytique au problème (équation (2)) et il est nécessaire d’utiliser des méthodes d’approximation pour le résoudre. Nous nous basons ici sur la méthode classique des éléments finis, qui est mise en œuvre à l’aide du logiciel Abaqus©. La solution du problème à un instant t est alors contenue dans le vecteur $c(t)$ dont chaque composante correspond à un nœud du maillage éléments finis.

3.2. Problème hygroélastique

On s'intéresse au champ de déplacement $u(x)$ induit par le gonflement du matériau dépendant du champ de teneur en eau à un instant donné. On se place dans le cadre de l'élasticité linéaire et sous l'hypothèse des petites déformations. On note ε le tenseur des déformations, σ le tenseur des contraintes et C le tenseur d'élasticité. Le problème local peut s'écrire : trouver le champ $u(x) \in \Omega$ tel que :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \sigma + f &= 0 && \text{dans } \Omega \\ \sigma &= C : (\varepsilon - \beta c) && \text{dans } \Omega \\ u &= u_{imp} && \text{sur } \Gamma_u \end{aligned} \quad (3)$$

où $\beta = I\beta$ est le tenseur de dilatation hygroscopique et u_{imp} le déplacement imposé sur une partie Γ_u de la frontière. Ce problème est résolu par la méthode des éléments finis conduisant à caractériser la solution sous la forme d'un vecteur u dont chaque composante correspond à un nœud du maillage éléments finis.

À la saturation, la teneur en eau est homogène, ainsi le tenseur de contrainte est-il nul. Par conséquent, le champ de déformations ε est égal à βc en accord avec l'équation (équation (3)) et le coefficient de gonflement β peut être estimé par la mesure du changement dimensionnel de l'échantillon (Stellrecht *et al.*, 2003).

Le coefficient de dilatation hygroscopique β est souvent supposé constant (Sideridou *et al.*, 2008 ; Wei *et al.*, 2013), et est déterminé pour un champ de teneur en eau homogène comme expliqué dans la section 2.4. Toutefois, une telle modélisation ne permet pas de représenter une évolution non linéaire de l'allongement comme celle obtenue sur la figure 3b. Des études antérieures, réalisées sur des fils de nylon 6 font état d'une forte dépendance du gonflement hygroscopique de ce type de matériau vis-à-vis de la teneur en eau (Kawasaki *et al.*, 1962). Plus récemment, des simulations numériques réalisées avec des outils de dynamique moléculaire ont prédit que le coefficient de gonflement hygroscopique de certaines polymères pouvait présenter une évolution sigmoïdale en fonction de la teneur en eau (Crank, 1978). Nous proposons ici de prendre en compte une évolution locale de ce coefficient β en fonction de la teneur en eau locale c suivant une certaine sigmoïde d'équation donnée par

$$\beta(c) = \frac{\beta_{max}}{1 + \exp(-\lambda(c - c_s))} \quad (4)$$

où β_{max} est la valeur du coefficient de dilatation obtenue avec le champ de teneur homogène correspondant à la saturation, λ un paramètre contrôlant l'allure de la sigmoïde. La teneur c_s est une valeur seuil à partir de laquelle $\beta(c)$ tend vers β_{max} et qui peut être différente de la capacité maximale d'absorption d'humidité C^∞ . La détermination expérimentale des paramètres λ et c_s n'est pas aisée. Toutefois, partant de l'évolution de l'allongement relatif en fonction de la teneur en eau globale (*cf.* figure 3b), il est possible de formuler un problème inverse, basé sur cette information et sur des

simulations numériques, qui permet d'obtenir les valeurs optimales de ces deux paramètres λ et c_s .

3.3. Exemple numérique A

La géométrie utilisée pour résoudre le problème est un rectangle de dimensions $200 \times 2 \text{ mm}^2$ comportant 8 000 éléments finis triangulaires à trois nœuds. Les paramètres d'entrée sont donnés par le tableau 1, où les paramètres hygroscopiques sont ceux identifiés expérimentalement.

Le calcul est fait avec un schéma d'Euler implicite pour une durée de vieillissement simulée de $T = 2,5 \times 10^7 \text{ s}$ (soit 9,6 mois) et un pas de temps $\Delta t = 172\,800 \text{ s}$ (soit deux jours) et une sub-routine Abaqus© (UEXPAN.for) pour introduire un coefficient de gonflement fonction de la teneur locale $c(x, t)$ défini par l'équation (équation (4)).

Les paramètres λ et c_s sont des valeurs optimales du modèle (équation (4)). La méthode d'optimisation de ces paramètres consiste à minimiser l'erreur quadratique entre le modèle et les observations expérimentales. Ce problème est résolu avec le logiciel Matlab©. Pour accélérer les temps de calcul et limiter le nombre de résolutions par éléments finis, nous construisons un méta-modèle basé sur une approximation sur le chaos polynomial (Ghanem et Spaonos, 1991). Pour cela, les paramètres à optimiser sont considérés comme des variables aléatoires uniformes tels que $\lambda \in U(150, 600)$ et $c_s \in U(0,5 \%, 2 \%)$. La solution, fonction de ces deux paramètres, est alors obtenue sous forme d'un développement polynomial qui est utilisé dans le problème d'optimisation. La détermination des valeurs optimales des paramètres λ et c_s cherchées est réalisée par la méthode des moindres carrés, en comparant les résultats expérimentaux et numériques de la déformation macroscopique des éprouvettes en fonction du temps.

Le modèle sigmoïdal (équation (4)) rend le coefficient β dépendant de la teneur en eau locale. Cette dépendance est illustrée sur la figure 4a. Grâce à ce modèle, il est donc possible de simuler le comportement non linéaire de l'évolution de la déformation macroscopique longitudinale ε_{xx} , comme le montre la confrontation entre les simulations numériques et l'expérience présentée sur la figure 4b. La loi de comportement locale pour le coefficient de dilatation présente plusieurs caractéristiques

Tableau 1. Paramètres d'entrée optimisés du problème hygro-mécanique

Paramètres hygroscopiques		Paramètres mécaniques	
Coefficient de diffusion isotrope	$D = 1,19 \times 10^{-7} \text{ (mm}^2/\text{s)}$	Module de Young	$E = 3\,500 \text{ MPa}$
Condition limite sur Γ_c	$C^\infty = 4 \%$ H ₂ O	Coefficient de Poisson	$\nu = 0,35$
		Paramètres du modèle	$\beta_{max} = 0,3$ $\beta_{max}\lambda = 531,5$ $c_s = 1,7 \%$

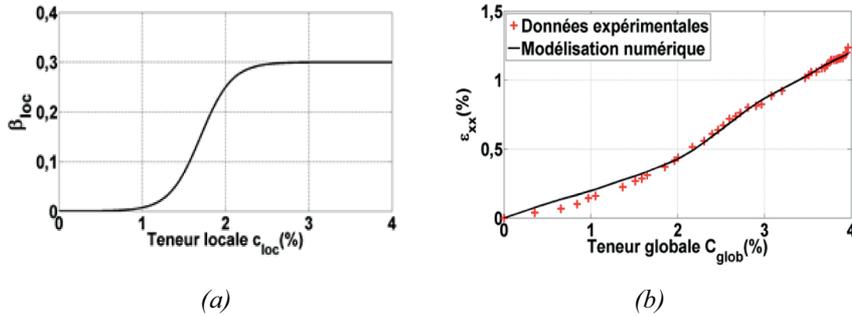


Figure 4. (a) Loi de comportement locale identifiée pour le coefficient de dilatation hygroscopique en fonction de la teneur en eau (locale) ;
(b) résultats du modèle et points expérimentaux

remarquables. Tout d'abord, on constate, que le coefficient de dilatation hygroscopique local du polyamide 6 tendrait vers 0 lorsque le matériau est sec. Ce résultat est compatible avec des simulations réalisées par ailleurs selon des méthodes de dynamiques moléculaire (Marque *et al.*, 2008). D'un point de vue mécanistique, localement, les premières molécules d'eau absorbées par une zone initialement sèche du matériau viennent occuper les sites les plus hydrophiles du réseau polymère et sont susceptibles de former des ponts entre deux chaînes polymères (on qualifie ces molécules d'eau de « doublement liées »), ou bien de se fixer sur une seule chaîne (eau « simplement liée »).

Globalement, ces modifications de la structure physicochimique du réseau, si elles induisent une plastification susceptible de réduire la raideur du matériau, se produisent sans modifier notablement l'écartement entre les chaînes : le gonflement hygroscopique, qui en résulte, est faible. Lorsque tous les sites hydrophiles sont occupés par des molécules d'eau, il commence à se former des agglomérats de molécules « d'eau libre » entre les chaînes polymères. Ces agglomérats croissent en repoussant les chaînes polymères : la variation de volume associée à la pénétration d'une quantité d'eau donnée augmente proportionnellement à la taille des agglomérats, jusqu'à ce que la taille maximale de ces agglomérats soit atteinte. Cela explique l'augmentation quasi linéaire du coefficient de dilatation hygroscopique local en fonction de la teneur en eau identifié à la figure 4a, jusqu'à atteindre une valeur ultime qui devient indépendante de la teneur en eau. De telles non-linéarités de dilatation hygroscopique ont déjà été rapportées dans la littérature, notamment sur des fils de nylon 6 (Kawasaki *et al.*, 1962).

Le modèle multiéchelle proposé permet d'obtenir un assez bon accord entre les résultats du calcul et la plupart des points expérimentaux. Cependant, cette première approche ne tient pas compte de la diminution du module d'élasticité se produisant localement à mesure que l'eau diffuse au sein du réseau polymère. Selon la loi de Hooke hygroélastique présentée sous la forme de l'équation (équation (3)), il est prévisible que l'évolution locale du module de Young du matériau affecte de manière significative l'évolution de la déformation macroscopique longitudinale simulée au cours du

processus de vieillissement. La loi de comportement, obtenue expérimentalement pour le module de Young, présenté sur la figure 2a, devrait donc être prise en compte dans la modélisation des phénomènes mis en jeu. Un nouveau modèle, proposé dans la section 3.4 montrera l'importance de considérer cette évolution locale des propriétés élastiques dans les simulations numériques du gonflement hygroscopique.

3.4. Exemple numérique B

Les essais mécaniques, réalisés sur le polyamide PA6, montrent une diminution du module de Young avec la teneur en eau absorbée. Cette évolution donne l'information globale (c'est-à-dire le module de Young macroscopique effectif de l'éprouvette), en fonction de la teneur en eau globale (figure 2a). Étant donné que les essais mécaniques sont réalisés durant la phase transitoire du phénomène de diffusion de l'humidité, il existe un gradient de teneur en eau dans l'épaisseur des éprouvettes. Par conséquent, la chute du module de Young moyen de l'éprouvette traduit l'existence d'un profil de cette propriété dans l'épaisseur du matériau, en fonction de la distribution de la teneur en eau locale : il existerait donc un module de Young local dépendant de la teneur en eau locale. Dans cette section et la section 3.5, nous allons montrer comment la prise en compte de cette loi de comportement supplémentaire dans les simulations numériques permet d'améliorer l'accord entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux, par comparaison avec ce qui a été présenté dans la section 3.3 ci-dessus.

Le module de Young est souvent considéré comme constant. Cependant, une telle modélisation ne représente pas la non-linéarité de l'évolution du module de Young macroscopique observé au cours du processus de diffusion de l'humidité (figure 2). Nous proposons donc de prendre en compte, dans le modèle, une loi de comportement locale pour le module de Young de la résine en fonction de la teneur en eau locale, telle que représentée sur la figure 5. Cette loi de comportement satisfait la fonction sigmoïdale d'expression indiquée ci-après, en fonction de la teneur en eau locale c

$$E_{loc}(C_{loc}) = E_{min}^{glob} + \frac{E_{max}^{glob} - E_{min}^{glob}}{1 + \exp(\alpha * B(c))} \quad (5)$$

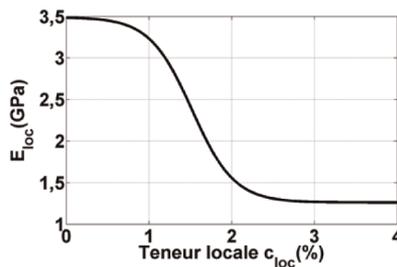


Figure 5. Modèle local du module de Young longitudinal de la résine en fonction de la teneur en eau locale

où E_{\max}^{glob} est la valeur du module obtenu à l'état sec pour les échantillons, tandis que E_{\min}^{glob} est la plus petite valeur mesurée pour cette propriété au cours du suivi de vieillissement (ce qui correspond à la valeur obtenue à la saturation). Le paramètre α permet de contrôler l'allure de la courbe sigmoïdale alors que $B(c)$ est donnée par

$$B(c) = (c_{loc} - \tilde{c}_s) \quad (6)$$

où la teneur en eau \tilde{c}_s est une valeur seuil, à partir de laquelle $E_{loc}(c_{loc})$ tend vers E_{\min}^{glob} . En pratique, cette valeur seuil \tilde{c}_s peut être différente de la capacité maximale d'absorption d'humidité C^∞ , puisque, selon la figure 2, le phénomène de plastification atteint une intensité maximale bien avant la saturation en eau des éprouvettes. En effet, le module de Young macroscopique chute puis se stabilise bien que les échantillons continuent d'absorber de l'humidité. Les paramètres α et \tilde{c}_s sont les valeurs optimales du deuxième modèle défini par les équations (5) et (6). L'optimisation est faite selon une procédure analogue à celle décrite dans l'exemple précédent de la section 3.3.

La géométrie utilisée pour résoudre le problème est un rectangle de dimensions $100 \times 2 \text{ mm}^2$ sur lequel est appliqué des conditions de symétrie et comportant 8 000 éléments finis triangulaires à trois nœuds. En pratique, le problème est résolu en fixant le coefficient de dilatation hygroscopique à 0 afin de ne considérer qu'une déformation due au chargement mécanique. Afin de comparer les résultats numériques aux observations expérimentales, nous calculons le module de Young global E_{glob} correspondant à la moyenne spatiale des contraintes longitudinales rapportée à la moyenne spatiale des déformations longitudinales.

Les résultats du problème d'optimisation sont présentés sur la figure 6, où le module moyen numérique E_{glob} recalculé correspond bien aux données expérimentales. Les valeurs optimales obtenues correspondent à $\alpha = 391$ et $\tilde{c}_s = 1,52 \%$.

Sur la base des deux modèles précédents (études A et B), une troisième optimisation (section 3.5) montre la nécessité de considérer les deux effets locaux sur le gonflement hygroscopique.

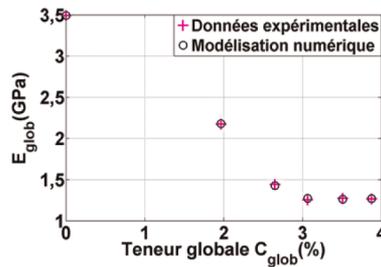


Figure 6. Comparaison entre les résultats numériques du deuxième modèle, et l'évolution expérimentale du module de Young macroscopique déterminé au cours de la campagne expérimentale

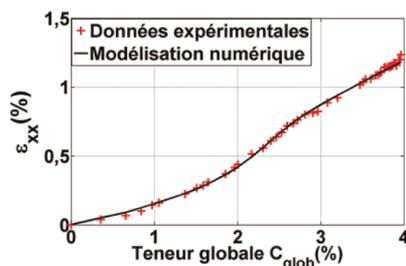


Figure 7. Comparaison entre des résultats numériques prédits par le modèle multiphysique multiéchelle prenant en compte simultanément l'effet du champ de teneur en eau locale sur la raideur élastique et le coefficient de dilatation hygroscopique avec les données expérimentales obtenues pour le suivi de la déformation longitudinale macroscopique des éprouvettes de résine pure en fonction de la teneur en eau macroscopique

3.5. Exemple numérique C

Dans cette section, on considère le même problème que pour l'étude numérique A présentée dans la section 3.3. Cependant, on tient compte dans les simulations d'un module de Young E_{loc} pour la matrice polymère dépendant de la teneur en eau locale selon la loi de comportement décrite par les équations (5) et (6). Dans cette loi de comportement, les paramètres pris en compte sont les valeurs optimales déterminées dans la section 3.4, c'est à dire $\alpha = 391$ et $\tilde{c}_s = 1,52 \%$. Il s'agit donc ici de procéder à l'identification des nouvelles valeurs optimales des paramètres λ et c_s de la loi de comportement régissant la dépendance du coefficient de dilatation hygroscopique local en fonction de la teneur en eau locale. Cette identification a été effectuée selon la méthode d'optimisation mise en œuvre dans le cadre de l'étude A (cf. section 3.3) où les paramètres à optimiser λ et c_s suivent des lois uniformes telles que $\lambda \in U(100, 1\ 000)$ et $c_s \in U(0,01 \%, 3 \%)$. Des calculs éléments finis préliminaires ont permis de déterminer les valeurs extrêmes des paramètres à optimiser.

Les valeurs optimales déterminées pour λ et c_s sont alors respectivement de 150 et 0,61 %. On constate sur la figure 7 que le nouveau modèle, prenant en compte les variations locales des quantités β et E_{loc} , permet, après optimisation des paramètres, de reproduire de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux décrivant l'évolution de la déformation macroscopique longitudinale des éprouvettes de résine pure en fonction de la teneur en eau macroscopique.

4. Conclusion

Nous avons proposé une étude du comportement hygroélastique de matériaux composites à base de matrice polyamide PA6, avec un intérêt particulier pour le suivi de la variation dimensionnelle d'éprouvettes au cours de la phase transitoire du processus de vieillissement humide. Il s'agissait tout d'abord de caractériser expérimentalement la

cinétique de diffusion, la déformation longitudinale au cours du processus de diffusion, mais aussi les effets induits, à l'échelle macroscopique, par l'absorption de l'humidité, notamment la plastification du réseau polymère, qui engendre une chute du module de Young des échantillons. Un dispositif expérimental spécifique a été conçu, développé et mis en œuvre pour assurer le suivi de la dilatation hygroscopique macroscopique des échantillons au cours de la campagne expérimentale. Les résultats obtenus montrent que la variation dimensionnelle des éprouvettes, à l'échelle macroscopique, ne dépend pas linéairement de la teneur en eau moyenne dans l'échantillon. Ces résultats sont incompatibles avec l'existence d'un coefficient de dilatation hygroscopique qui soit à la fois uniforme dans l'épaisseur de l'échantillon et constant au cours de la phase transitoire du processus de diffusion, c'est-à-dire indépendant de la teneur en eau.

Les phénomènes mécanistiques physicochimiques associés à l'interaction entre le réseau polymère et les molécules d'eau se produisant à une échelle très fine, il est nécessaire, pour reproduire les résultats expérimentaux, de mettre en œuvre une approche multiéchelle. Cette approche multiéchelle repose sur la prise en compte dans le modèle d'une loi de comportement locale pour le coefficient de dilatation hygroscopique de la résine, qui soit lui-même une fonction de la teneur en eau locale. Cependant, ce modèle est insuffisant pour reproduire complètement l'évolution observée en pratique de la déformation longitudinale des éprouvettes au cours du processus de diffusion de l'humidité. En effet, ce champ de déformation n'est pas seulement piloté par le coefficient de dilatation hygroscopique, mais aussi par le tenseur de raideur élastique, et notamment par le module de Young longitudinal. Or, on a observé en pratique que le module de Young effectif des éprouvettes chutait au cours du processus de diffusion du fait du phénomène de plastification du réseau polymère se produisant lors de l'occupation des sites hydrophiles par les molécules d'eau. Il est donc nécessaire d'ajouter au modèle une loi de comportement locale décrivant la chute du module de Young du polymère en fonction de la teneur en eau locale. La mise en œuvre de ce modèle multiphysique multiéchelle permet de reproduire de manière très satisfaisante l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans la campagne de mesure.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) pour le soutien apporté dans le cadre du projet STIICPA dans lequel s'inscrit le présent travail, ainsi que Solvay qui a fourni la matière nécessaire à la réalisation de la campagne expérimentale

Bibliographie

- Beardmore P., Johnson C.F. (1986). The potential for composites in structural automotive applications. *Compos. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 4, p. 251-281.
- Chang Y.P., Cheah P.B., Seow C.C. (2000). Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *J. Food. Sci.*, vol. 65, n° 3, p. 445-451.

- Cheah L.W. (2010). *Cars on a diet: the material and energy impacts of passenger vehicle weight reduction in the U.S.*, Ph.D. dissertation, MIT, Cambridge, MA.
- Crank J. (1978). The mathematics of diffusion. *J. Compos. Mater.*, vol. 12, p. 118-131.
- Ennis T.S., Karasz F.E. (1986). Enthalpy recovery and physical aging of polymer-diluent binary systems: a network epoxy and water. *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, n° 4, p. 290-296.
- Ghanem R., Spaonos P. (1991). *Stochastic finite elements: a spectral approach*. Springer, Berlin.
- Grave C., McEwan I., Pethrick R.A. (1998). Influence of stoichiometric ratio on water absorption in epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, p. 2369-2376.
- Hassan A., Rahman N.A., Yahya R. (2012). Moisture absorption effect on thermal, dynamic mechanical and mechanical properties of injection-molded short glass-fiber/polyamide 6,6 composites. *Fiber. Polym.*, vol. 13, n° 7, p. 899-906.
- Judkins R.R., Fulkerson W., Sanghvi M.K. (1993). The dilemma of fossil fuel use and global climate change. *Energy Fuel*, vol. 7, n° 1, p. 14-22.
- Kaimin' I.F., Apinis A.P., Galvanovskii A.Y.A. (1975). The effect of the moisture content on the transition temperatures of polycapromide. *Polymer. Sci. U.S.S.R.*, vol. 17, n° 1, p. 46-51.
- Kawasaki K., Sekita Y., Kanou K. (1962). The extension of nylon 6 as a function of the extent and nature of sorbed water. *J. Coll. Sci.*, vol. 17, p. 865-871.
- Marque G., Neyertz S., Verdu Prunier V., Brown D. (2008). Molecular dynamics simulation study of water in amorphous kapton. *Macromolecules*, vol. 41, p. 3349-3362.
- McBrierty V.J., Martin S.J., Karasz F.E. (1999). Understanding hydrated polymers: the perspective of NMR. *J. Mol. Liq.*, vol. 80, p. 179-205.
- Monson L., Braunwarth M., Extrand C.W. (2008). Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 107, n° 1, p. 355-363.
- Myllytie P., Salmén L., Haimi E., Laine J. (2010). Viscoelasticity and water plasticization of polymer-cellulose composite films and paper sheets. *Cellulose*, vol. 17, p. 375-385.
- Nielsen S.A., Toftegaard H. (2000). Ultrasonic measurement of elastic constants in fiber-reinforced polymer composites under influence of absorbed moisture. *Ultrasonics*, vol. 38, p. 242-246.
- Patterson W. (2012). Fueling geopolitics. *Geopolitics Energy*, vol. 34, n° 4, p. 2-6.
- Selzer R., Friedrich K. (1997). Mechanical properties and failure behavior of carbon fiber-reinforced polymer composites under the influence of moisture. *Compos. Part A*, vol. 28, p. 595-604.
- Shen C.H., Springer G.S. (1976). Moisture absorption and desorption of composite materials. *J. Compos. Mater.*, vol. 10, p. 2-20.
- Sideridou I.D., Karabela M.M., Vouvoudi E.C. (2008). Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. *Dent. Mater.*, vol. 24, p. 1131-1136.
- Starkweather H.W. (1959). The sorption of water by nylons. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 2 n° 5, p. 129-133.

- Stellrecht E., Han B., Pecht M. (2003). Measurement of the hygroscopic Swelling Coefficient in Mold Compounds Using Moiré Interferometry. *Exp. Tech.*, vol. 27, n° 4, p. 40-44.
- Stellrecht E., Han B., Pecht M. (2004). Characterization of hygroscopic swelling behavior of mold compounds and plastic packages. *IEEE T Compon. Pack T*, vol. 27, n° 3.
- Wei Y., Silikas N., Zhang Z., Watts D.C. (2013). The relationship between cyclic hygroscopic dimensional changes and water sorption/desorption of self-adhering and new resin-matrix composites. *Dent. Mater.*, vol. 29, p. e218-e226
- Yakimets I., Paes S.S., Wellner N., Smith A.C., Wilson R.H., Mitchell J.R. (2007). Effect of water content on the structural reorganization and elastic properties of biopolymer films: a comparative study. *Biomacromolecules*, vol. 8, n° 5, p. 1710-1722.

