



HAL
open science

Étude du vieillissement hydrique et des effets de couplages hygro-thermo-mécaniques sur le comportement d'une mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre au sein d'une membrane Mark III

Florent Cerdan

► **To cite this version:**

Florent Cerdan. Étude du vieillissement hydrique et des effets de couplages hygro-thermo-mécaniques sur le comportement d'une mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre au sein d'une membrane Mark III. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2017. Français. NNT : 2017ESMA0028 . tel-01723698

HAL Id: tel-01723698

<https://theses.hal.science/tel-01723698v1>

Submitted on 14 Nov 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE

(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Présentée par

Florent CERDAN

Etude du vieillissement hydrique et des effets de couplages hygro-thermo- mécaniques sur le comportement d'une mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre au sein d'une membrane Mark III

Directeur de thèse : Jean-Claude GRANDIDIER

Co-encadrants : Annette ROY & Eric LAINE

Soutenue le 18 Septembre 2017

Devant le jury composé de

Président :

Mme. D. BAILLIS Professeur à l'INSA Lyon, Lyon

Rapporteurs :

M. X. COLIN Professeur à l'ENSAM ParisTech, Paris

M. F. JACQUEMIN Professeur à l'Université de Nantes, Saint Nazaire

Membres du jury :

Mme. S. CASTAGNET Professeur à l'ISAE ENSMA, Chasseneuil du Poitou

M. G. DE COMBARIEU Responsable R&D à GTT, Saint Rémi-Lès-Chevreuse

M. X. LEFEBVRE Chef de projet à l'IFP Energie Nouvelle, Rueil Malmaison

M. J.-C. GRANDIDIER Professeur à l'ISAE ENSMA, Chasseneuil du Poitou

Remerciements

Je voudrais remercier profondément Annette Roy pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire « CRITT Matériaux Poitou-Charentes », et avoir permis la réalisation de cette thèse. Merci pour cet espace de liberté créative et de recherche qui a permis, au travers d'échanges humains, cette transmission de connaissances. Merci infiniment.

Merci également à Jean Claude Grandidier pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour m'avoir aidé à « canaliser » le cheminement de ma pensée.

Merci à Guillaume De Combarieu pour avoir contribué à l'étayement de cette thèse à l'aide de ses remarques et propositions pertinentes lors des réunions d'avancement.

Je voudrais remercier Dominique Baillis pour avoir présidé mon jury de thèse, Xavier Colin et Frédéric Jacquemin pour avoir accepté la tâche de rapporteur ainsi que pour l'intérêt et le jugement qu'ils ont porté à cette thèse. Merci pour ce travail minutieux qui a permis de construire un échange très intéressant lors de la séance de questions.

Merci à Sylvie Castagnet et Xavier Lefebvre pour avoir accepté de participer à l'examen de cette thèse et pour leurs remarques.

J'aimerais remercier mes collègues doctorants, amis, voisins insulaires et covoitureurs, Matthias Rouch et Clément Audibert, avec qui j'ai partagé chaque instant de ces années. Je vous souhaite bon courage dans vos projets futurs.

Je remercie ma famille, Julie, Camille et Chloé. Merci pour m'avoir toujours offert chacune à votre façon, cette part de liberté et cette source d'énergie qui m'ont soutenu tout au long de cette thèse.

Merci.

Résumé

Etude du vieillissement hydrique et des effets de couplages hygro-thermo-mécaniques sur le comportement d'une mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre au sein d'une membrane Mark III

L'isolation des cuves des méthaniers, utilisant la technologie de membrane MarkIII, est garantie par l'agencement de barrières thermiques réalisées à l'aide de blocs de mousse polyuréthane renforcée. La membrane est dimensionnée pour résister aux diverses sollicitations mécaniques et thermiques de service. De plus, dans le cadre de l'étude de scénarios de sécurité critiques, il doit être démontré que l'occurrence d'un évènement rare de type pénétration d'eau, n'engendre pas de dommages sévères des composants de la membrane.

L'objet de ce travail est d'étudier le comportement de la mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre en immersion afin d'aider à une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion et de l'impact de la pénétration de l'eau sur les propriétés du matériau.

La mise en place d'essais de sorption à température ambiante, suivant trois configurations « libre », « bloqué » et « couplé » a permis d'identifier respectivement une loi de gonflement, une loi de chargement et une loi d'endommagement.

En conditionnement « libre », l'architecture cellulaire et les positionnements de fibres de verre dans les plans XY induisent un couplage hygro-mécanique anisotrope. Le gonflement de la direction Z, joue un rôle très important sur les niveaux de solubilité de l'eau.

En conditionnement « bloqué », le blocage du déplacement des faces perpendiculaires à la direction Z induit une augmentation du niveau de contrainte interne en fonction de la progression du front de pénétration.

En conditionnement « couplé », l'enchaînement d'un vieillissement hydrique et d'un vieillissement cryogénique engendre un endommagement, dont le degré est proportionnel au niveau de gonflement de la structure cellulaire.

L'impact de ces différents conditionnements sur la durabilité des propriétés mécaniques du matériau a été évalué.

Mots-clés : Mousse polyuréthane renforcée, Diffusion, Gonflement, Contrainte, Vieillissement cryogénique, Durabilité, Propriétés mécaniques

Abstract

Study of water aging and hygro-thermo-mechanical coupling effects on the behavior of a glass fiber reinforced polyurethane foam in a Mark III membrane system

The insulation of containment membrane of liquid natural gas carrier using the MarkIII membrane system, consists of load-bearing system made of panels in glass fiber reinforced polyurethane foam. The membrane is designed to resist to mechanical and thermal service load cases. As stated by IGC code regulation, and more specifically in some critical safety scenario, it has to be demonstrated that the cargo containment system will keep its integrity and main functions when subjected to water leakage through the inner hull wall (ballast).

The challenge of this study is to appreciate the behavior of the reinforced polyurethane foam in immersion, which could widen the understanding of both water diffusion mechanisms and the impact of water penetration on the properties of the material.

The setting up of water sorption tests at ambient temperature, according to three configurations "free", "blocked" and "coupled" has allowed to identify a swelling law, a loading law and a damage law.

In "free" conditioning, the cellular structure and the orientation of glass fibers in XY planes induce an anisotropic hygro-mechanical coupling. The swelling of Z direction has an important impact on the water solubility levels.

In "blocked" conditioning, the blocking of the displacement of the faces perpendicular to the Z direction induces an increase in the internal stress levels as a function of the progression of the penetration front.

In "coupled" conditioning, the sequence of the water aging and the cryogenic aging causes several damages. The damage degree is proportional to the hygroscopic swelling level of the cellular structure.

The impact of these different conditionings on the durability of the material mechanical properties has been evaluated.

Keywords: Reinforced polyurethane foam, Diffusion, Swelling, Stress, Cryogenic aging, Durability, Mechanical properties

Sommaire

1	Introduction et positionnement de la problématique	11
1.1	Contexte et environnement de l'utilisation du système de membranes MarkIII	13
1.1.1	Le transport maritime du gaz naturel.....	13
1.1.2	Technologie et design du système de membranes MarkIII.....	14
1.1.3	Fonctionnalité du R-PUF au sein de MarkIII	15
1.1.4	Environnement du R-PUF au sein de l'espace MarkIII	18
1.2	Matériau R-PUF aspect multi-échelles	22
1.2.1	Polyuréthane	22
1.2.2	Architecture cellulaire	30
1.2.3	Renforcement.....	41
1.3	Etude de la durabilité en milieu humide	48
1.3.1	Durabilité des polyuréthanes	49
1.3.2	Durabilité des polyuréthanes poreux à cellules fermées	62
1.3.3	Durabilité des polyuréthanes poreux renforcés.....	76
1.4	Synthèse de l'état de l'art - Démarche proposée.....	82
1.4.1	Espace MarkIII – Sollicitation critique – Voie d'eau	82
1.4.2	Spécificité d'une mousse polyuréthane renforcée	82
1.4.3	Vieillessement en immersion à température ambiante.....	83
1.4.4	Démarche proposée	84
2	Techniques et méthodes expérimentales	87
2.1	Echantillonnage et essais de vieillissement	87
2.1.1	Préparation des échantillons.....	87
2.1.2	Dispositifs de vieillissement en immersion	93
2.1.3	Conditionnement thermique de vieillissement cryogénique.....	96
2.2	Caractérisations du comportement en immersion	97
2.2.1	Suivi de la cinétique de sorption	97
2.2.2	Suivi du profil d'interaction eau / matrice polyuréthane.....	98
2.2.3	Vieillessement chimique.....	102
2.2.4	Suivi de la réaction de chargement mécanique	105
2.2.5	Endommagement cellulaire	106
2.2.6	Caractérisation mécanique.....	111

3	Mécanismes de diffusion et effet du gonflement sous immersion libre	117
3.1	Essai de sorption en immersion libre	118
3.1.1	Suivi des cinétiques de sorption – Influence des tailles d'échantillons	118
3.1.2	Aspect Temps courts / Temps longs.....	122
3.2	Réversibilité du processus de sorption	125
3.2.1	Réversibilité et effet cumulatif des cycles sorption-désorption à court terme	125
3.2.2	Cinétiques d'un cycle sorption-désorption à court terme	127
3.2.3	Réversibilité des cycles sorption-désorption à long terme	129
3.3	Mécanismes de diffusion.....	133
3.3.1	Modification chimique – Sorption à long terme	133
3.3.2	Couplage hygro-mécanique - Loi de gonflement	139
3.3.3	Effets des aspects microstructuraux anisotropes – Porosité & renforcement	144
4	Impacts des sollicitations de service sur la diffusion	165
4.1	Immersion sous contrainte mécanique.....	165
4.1.1	Impact de la sollicitation mécanique sur les cinétiques de sorption	166
4.1.2	Couplage hygro-mécanique en immersion bloquée	170
4.2	Choc thermique en présence d'eau	176
4.2.1	Evaluation du dommage induit par le choc thermique.....	177
4.2.2	Effet du couple des vieillissements hydriques et cryogéniques sur la reprise de la sorption d'eau	183
5	Caractérisation mécanique de l'impact des vieillissements hygro-thermo-mécaniques	189
5.1	Etude du comportement mécanique initial	190
5.1.1	Comportements macro mécaniques.....	190
5.1.2	Comportements micro mécaniques.....	192
5.2	Immersion libre	197
5.2.1	Caractérisation post immersion et séchage.....	197
5.2.2	Caractérisation post immersion	203
5.3	Immersion couplée.....	209
5.3.1	Caractérisation post immersion sous contrainte mécanique et séchage	209
5.3.2	Caractérisation post enchaînement immersion / choc cryogénique et séchage.....	214
	Conclusion et perspectives.....	221
	Références.....	225

CHAPITRE 1

Introduction et positionnement de la problématique

1 Introduction et positionnement de la problématique

Cette étude a été menée au sein du laboratoire de recherche RESCOLL à Rochefort (anciennement CRITT Matériaux Poitou-Charentes ; ce site (CRITT MPC) et celui de Pessac (RESCOLL) ayant fusionné). Cette thèse à caractère industriel a été lancée, avec un co-financement CIFRE, en partenariat industriel avec Gaztransport & Technigaz (GTT) à Saint-Rémy-Lès-Cheuvreuse et sous la direction académique de l'institut P' ISAE ENSMA à Chasseneuil du Poitou.

RESCOLL est un des rares laboratoires français à maîtriser la conduite d'essais mécaniques et physiques à de très basse température (jusqu'à -170°C). La société Gaztransport & Technigaz développe des systèmes de confinement pour le transport par voie maritime et le stockage en conditions cryogéniques du gaz naturel sous forme liquide (GNL).

RESCOLL et Gaztransport & Technigaz collaborent ensemble, depuis plus de 10 ans, tant dans le cadre des homologations de matériaux, notamment les mousses polymères isolantes utilisées dans les méthaniers pour la confection des cuves de transport, que dans le cadre de travaux de recherche portant notamment sur la tenue à long terme des propriétés des matériaux.

La problématique posée par Gaztransport & Technigaz à RESCOLL est le vieillissement et la durabilité des performances des mousses polyuréthanes suite à l'occurrence d'un évènement critique probable lors de leurs usages.

Dans un premier temps, la mise en place d'une étude systémique (cartographie et état de l'art) a permis de sélectionner l'évènement critique étudié. Par la suite, l'objectif de ce travail est d'évaluer et d'apprécier l'impact et les conséquences de cet évènement critique sur la durabilité des propriétés mécaniques du matériau « mousse polyuréthane renforcée ».

Ce premier chapitre est articulé autour de quatre grandes parties. La première partie introduit le contexte d'étude, présente l'environnement auquel le matériau R-PUF est soumis au sein du système de membranes MarkIII et expose le choix de l'évènement critique sélectionné. La deuxième partie a pour vocation d'approfondir nos connaissances sur la définition et la caractérisation du matériau R-PUF « polyuréthane cellulaire renforcée ». Une fois les différentes spécificités du matériau R-PUF appréhendées, et à l'aide des expériences menées et analyses proposées par la communauté scientifique, la troisième partie dresse un état de l'art des forces et des faiblesses respectives, de ces dernières, face au vieillissement humide.

Pour conclure ce premier chapitre, la quatrième partie tente de faire la synthèse des différents mécanismes de vieillissement des spécificités individuelles du matériau R-PUF dans l'objectif de bien cerner la problématique de l'étude et d'y répondre en proposant la démarche et les méthodes expérimentales autour desquelles ces travaux de thèse ont été articulés.

CHAPITRE 1

Introduction et positionnement de la problématique

1.1 Contexte et environnement de l'utilisation du système de membranes MarkIII

1.1.1 Le transport maritime du gaz naturel

Pour faciliter et optimiser son transport maritime par méthanier (Figure 1-1), le gaz naturel est condensé à l'état liquide, communément nommé gaz naturel liquéfié (GNL). En effet, cette opération réduit le volume occupé à environ 1/600^e mais nécessite de maintenir le liquide à une température de -163°C à pression atmosphérique.



Figure 1-1 : Transport maritime du gaz naturel – Méthanier équipé de cuves de technologie GTT (source GTT)

Jusqu'à présent, la majeure partie du transport du gaz naturel des sites de production (Afrique, Amérique centrale, Océanie, Russie, ...) aux zones de consommation (Amérique du nord, Chine, Europe, Japon, ...), était réalisé à l'aide des réseaux de gazoducs terrestres. Ces dernières années, l'alternative maritime connaît une croissance en raison de sa souplesse de mise en action technique en fonction du marché (diversité des offres/demandes) et de la géopolitique (Figure 1-2).

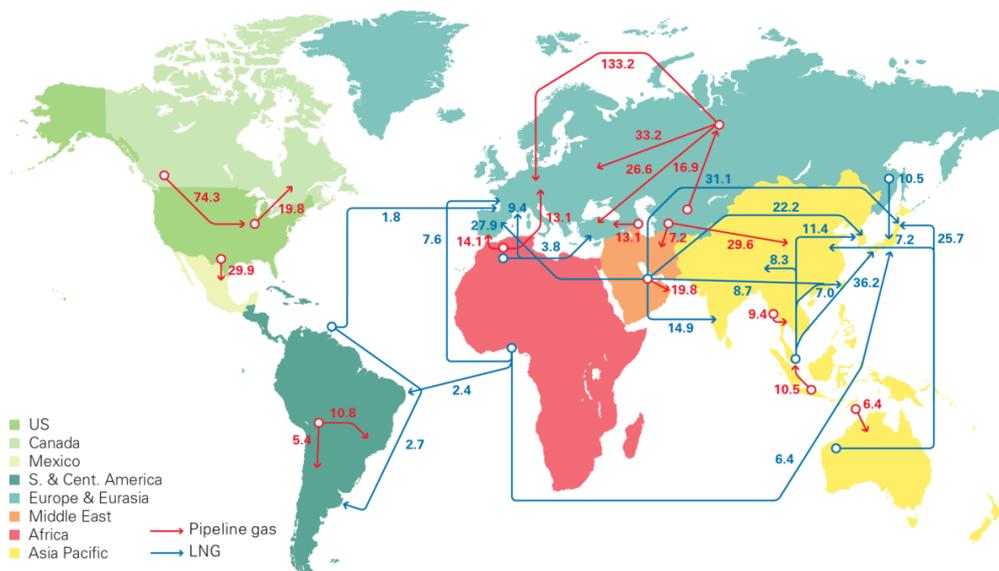


Figure 1-2 : Transport maritime du gaz naturel - Flux de gaz maritimes et terrestres au travers du monde en milliards de mètre cube d'après les données du BP Statistical Review 2015 [1]

Cependant, pour répondre à la hausse des demandes d'importation, les explorations sont de plus en plus lointaines et allongent les routes maritimes empruntées par les méthaniers (les trajets les plus longs peuvent aller jusqu'à 4 - 6 semaines).

Ainsi, l'une des préoccupations majeures des designers de méthaniers est d'optimiser la fiabilité et la durabilité, tout au long de la durée de mise en service du navire, des performances thermiques et structurales initiales de la cuve de transport, garants d'un « boil-off » optimisé (perte du chargement par vaporisation induit par le réchauffement).

1.1.2 Technologie et design du système de membranes MarkIII

Parmi les différentes technologies de conception de cuve de méthanier présentes sur le marché, la technologie MarkIII développée par l'entreprise Gaztransport & Technigaz (GTT) propose un système de membranes directement fixé sur la coque interne du navire. Les performances de tenue structurale et d'isolation thermique de la cuve, sont assurées par l'assemblage complet qui consiste en un empilement de différentes couches (Figure 1-3). La sélection des différents matériaux passe par des critères de performance individuelle et globale. Les critères d'optimisation répondent aux différentes fonctionnalités de la cuve MarkIII.

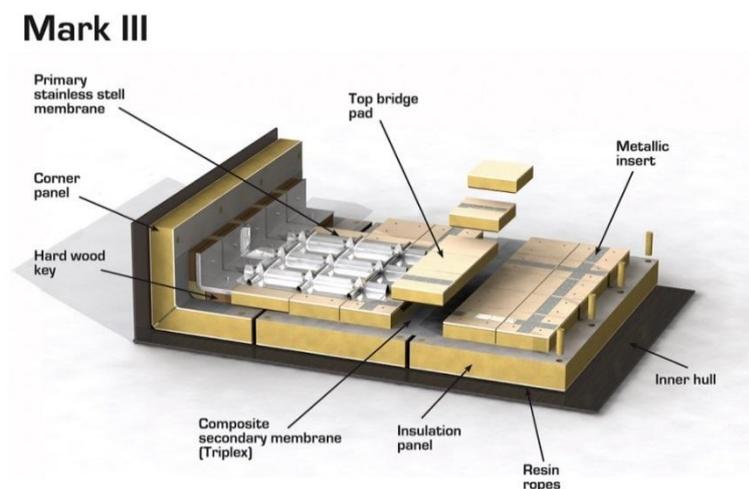


Figure 1-3 : Design du système de membranes MarkIII – Matériau R-PUF au sein de l'assemblage (source GTT)

L'étanchéité est assurée par une barrière primaire en tôle gauffrée en inox ; en cas de perforation de cette première, une barrière secondaire en laminé composite (mélange de résine caoutchoutique, de tissés de fibres de verre et d'un film d'aluminium) est positionnée entre la première et la seconde couche de mousse polyuréthane. L'isolation est garantie par les deux barrières thermiques réalisées à l'aide de blocs de mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre (R-PUF). Les plaques en contre-plaqué assurent la répartition des charges mécaniques. Le maintien de l'empilement sur la coque interne du navire est opéré par les cordons de mastic.

Une des problématiques des systèmes membranes, tel que le système MarkIII, est la gestion de la contraction thermique entre les états cuves vides chaudes et cuves pleines froides. Pour y répondre, la différence entre les coefficients de dilatation thermique des différents matériaux doit être la plus faible possible. Les différents matériaux utilisés pour former l'assemblage doivent pouvoir conserver

leurs performances mécaniques et leur intégrité physique à température ambiante et à température cryogénique.

1.1.3 Fonctionnalité du R-PUF au sein de MarkIII

La structure poreuse à matrice polymère rigide du matériau R-PUF, permet de répondre aux deux principaux critères qui sont l'isolation thermique et la performance mécanique pour la gamme de températures allant des températures ambiantes aux températures cryogéniques avec l'avantage de posséder une faible densité. L'ajout de faisceaux continus de fibres de verre (*longueur* > 5 m), dans les directions transversales (parallèles aux plans d'empilement), a pour fonction de limiter le coefficient de dilatation thermique des directions X et Y par rapport à l'acier inoxydable, l'aluminium et l'Invar (Tableau 1-1) [2, 3].

Tableau 1-1 : Valeurs des coefficients de dilatation des composants d'une structure MarkIII [2]

Matériau	Coefficient de dilatation entre +20°C et -170°C
Mousse polyuréthane renforcée (128 Kg.m ⁻³)	$\alpha_x = 21,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ $\alpha_y = 18,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ $\alpha_z = 65,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Acier inoxydable (SUS304-O)	$\alpha_{304L} = 17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Aluminium (Al1050-O)	$\alpha_{1050} = 24 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

1.1.3.1 Isolation thermique

Pour répondre à la fonction primaire d'isolation de la cuve GNL, qui est de maintenir le chargement interne à -163°C dans un environnement extérieur à environ 20°C (température moyenne des océans), le design de la technologie MarkIII a recouru à l'utilisation du matériau mousse polyuréthane à cellules fermées contenant un gaz à faible capacité calorifique (mélange entre l'agent gonflant HFC dissout au cours du moussage physique et le CO₂ produit par voie chimique au cours du processus de polymérisation). Le ratio entre la densité du matériau R-PUF sélectionné (130 Kg.m⁻³) et sa conductivité thermique (0.025 W.m⁻¹.K⁻¹ à 20°C) est économiquement et mécaniquement intéressant.

Le choix des pressions partielles du mélange gazeux et de sa pression totale a un impact significatif sur la conductivité totale de la mousse (environ 60 à 80% pour des densités comprises entre 30 et 80 Kg.m⁻³), voir Figure 1-4. Ainsi l'augmentation de la pression partielle d'agent gonflant et la réduction de la pression totale peut engendrer une baisse de la conductivité thermique du matériau [4, 5].

L'aspect structural des cellules a aussi une part très importante dans la recherche de l'optimisation de la performance thermique. En effet, dans un premier temps, le taux de cellules fermées est un premier indicateur de performance d'isolation thermique. Un taux élevé réduit la diffusion des gaz. Il est donc garant d'une plus importante stabilité, dans le temps, des pressions partielles internes initiales [6]. De plus, l'aspect géométrique joue un rôle important, le ratio entre l'épaisseur des

membranes et la taille de la cellule est un axe d'optimisation de la performance. Des épaisseurs de membrane plus fines et des petites tailles de cellules permettent de tendre vers de très bonnes propriétés d'isolation thermique, en baissant la radiation entre les parois des cellules [4, 5, 7, 8].

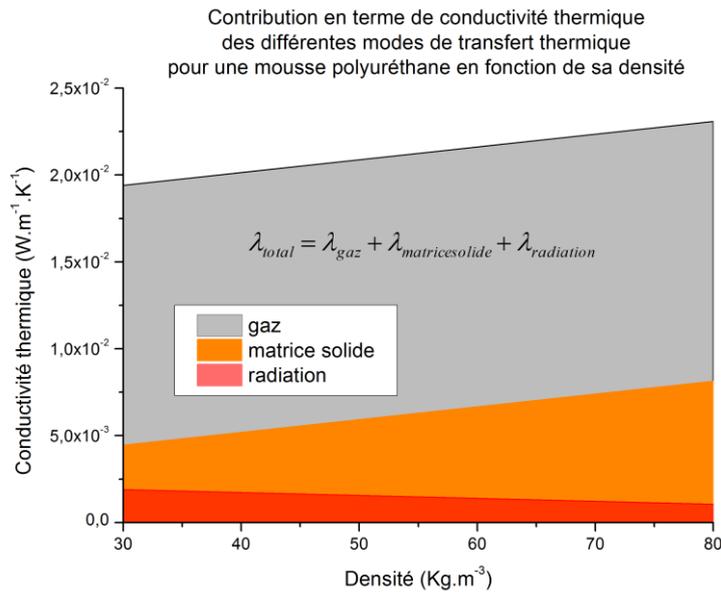


Figure 1-4 : Système MarkIII - Fonction d'isolation thermique - Part de la contribution de conductivité thermique du gaz, de la matrice solide et de la radiation inter-cellules au sein de la conductivité totale en fonction de la densité de la mousse (taille des cellules invariante de 150 μm) à température ambiante [7]

Du fait de leur plus haute conductivité thermique (environ $1.2 W.m^{-1}.K^{-1}$ à $20^{\circ}C$), l'ajout de faisceaux de fibres de verre dans les mousses polyuréthanes peut engendrer une augmentation de la conductivité dans la direction des fibres [9].

Ce que l'on retient :

- Pour des mousses polyuréthanes de densités comprises entre 30 et 80 $Kg.m^{-3}$, **80 % à 60% des performances thermiques des mousses d'isolation polyuréthane sont attribués au gaz contenu dans les cellules** [8].

Par extrapolation, pour une mousse polyuréthane d'une densité de 130 $Kg.m^{-3}$, la part du gaz est alors de 60% à 40% seulement.

- **Le matériau R-PUF de la seconde barrière thermique est exposé à d'importants gradients thermiques.** La surface proche de la double coque interne est à environ $20^{\circ}C$ et la surface proche de la seconde membrane étanche est à environ $-110^{\circ}C$.

1.1.3.2 Tenue mécanique

Au cours de la mise en service du méthanier, le matériau R-PUF des barrières thermiques est soumis à des sollicitations mécaniques de différentes origines (flexions et torsions de la « poutre navire » [10], vibrations émanant de la rotation du système de propulsion [11, 12], impact « sloshing » [13, 14] et fluage [15, 16] induits par le chargement liquide de la cuve). Pour résister à ces différentes sollicitations, la matrice de la mousse polyuréthane sélectionnée est qualifiée de rigide et thermodurcissable. Le mélange des précurseurs initiaux, préparé lors du processus de formulation et de moussage, contient une teneur en isocyanate plus importante que les mousses souples [17].

En raison de sa nature polymère, les propriétés physiques et mécaniques de la matrice de la mousse dépendent fortement de la température [18-20]. Les paramètres structuraux de l'architecture cellulaire jouent aussi un rôle très important ; ils sont caractérisés par l'indice densité. Généralement, plus celui-ci augmente, plus les performances mécaniques en traction et en compression sont améliorées [21-26] (Figure 1-5).

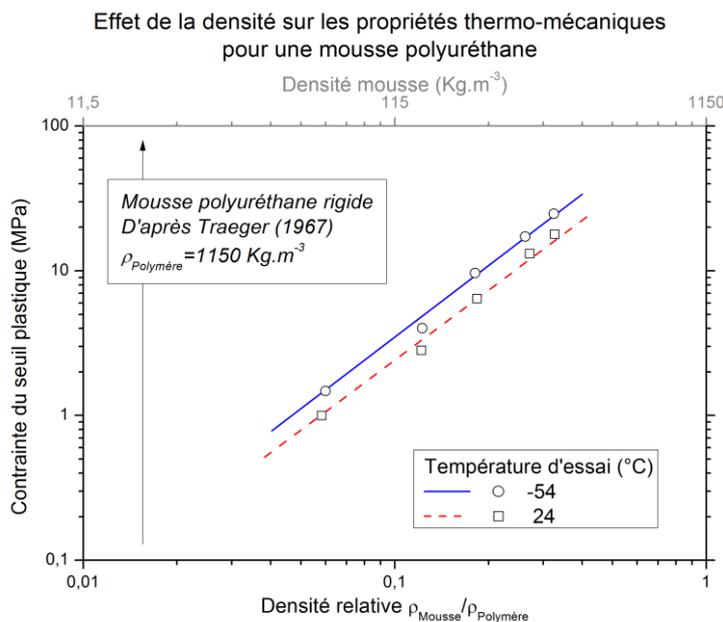


Figure 1-5 : Système MarkIII - Fonction de tenue mécanique - Impact des paramètres architecturaux de la mousse caractérisés par la densité et du comportement thermomécanique de la matrice polyuréthane sur le niveau de contrainte du seuil plastique en compression [26].

Afin de restreindre et de maîtriser l'apparition des zones des contraintes mécaniques induites par les cycles de chargement thermique perçus par l'assemblage, l'optimisation du design de la cuve consiste notamment à homogénéiser les coefficients de dilatation thermique des différents composants.

Le placement aléatoire des faisceaux continus de fibres verre, dans les plans parallèles à l'empilement de l'assemblage, permet de réduire le coefficient d'expansion thermique de la mousse dans les directions renforcées et d'approcher les coefficients des matériaux métalliques tels que l'acier inoxydable et l'aluminium [2, 27]. Cet ajout a pour effet d'augmenter les propriétés mécaniques dans les directions renforcées [28].

Ce que l'on retient :

- **En navigation, le matériau R-PUF de la seconde barrière thermique est soumis à de nombreuses sollicitations mécaniques.** Du fait de la présence d'un gradient thermique dans l'épaisseur de la membrane qui peut engendrer un fort couplage thermomécanique, il est impératif de dresser une cartographie précise des différentes sollicitations perçues par le matériau R-PUF (type de sollicitation, niveau de sollicitation et zone d'impact).
- **Le comportement mécanique du matériau R-PUF, est la résultante de la contribution individuelle de différents paramètres,** propriétés chimiques et mécaniques de la matrice polyuréthane, structure cellulaire et placement des faisceaux de fibres de verre continues. On peut souligner que **la relation multi-échelle est très importante.**

Globalement, le design de la cuve, en fonction du « Boil off » souhaité, est optimisé à l'aide des paramètres densités et épaisseurs du panneau. La baisse du premier paramètre permet d'améliorer le pouvoir isolant, cependant le chargement mécanique acceptable par la structure se réduit. L'augmentation du second paramètre permet l'augmentation de la performance thermique de la membrane cependant, le volume de chargement en GNL est réduit.

1.1.4 Environnement du R-PUF au sein de l'espace MarkIII

Au sein de l'espace MarkIII, les sollicitations perçues par le matériau R-PUF ont été classées en deux catégories en fonction de leur degré d'occurrence et de leur criticité vis-à-vis de la durabilité des performances mécaniques : une forte occurrence et une faible criticité pour les sollicitations de service (courante), et une faible occurrence et une criticité potentiellement forte ou inconnue pour les événements critiques.

La cartographie des sollicitations perçues par le matériau R-PUF au sein de l'espace MarkIII (Figure 1-6) met en avant le fait que la localisation des effets des sollicitations de service et des événements critiques dépend de la sensibilité du comportement thermomécanique du matériau. Ces effets sont précisés Figure 1-6.

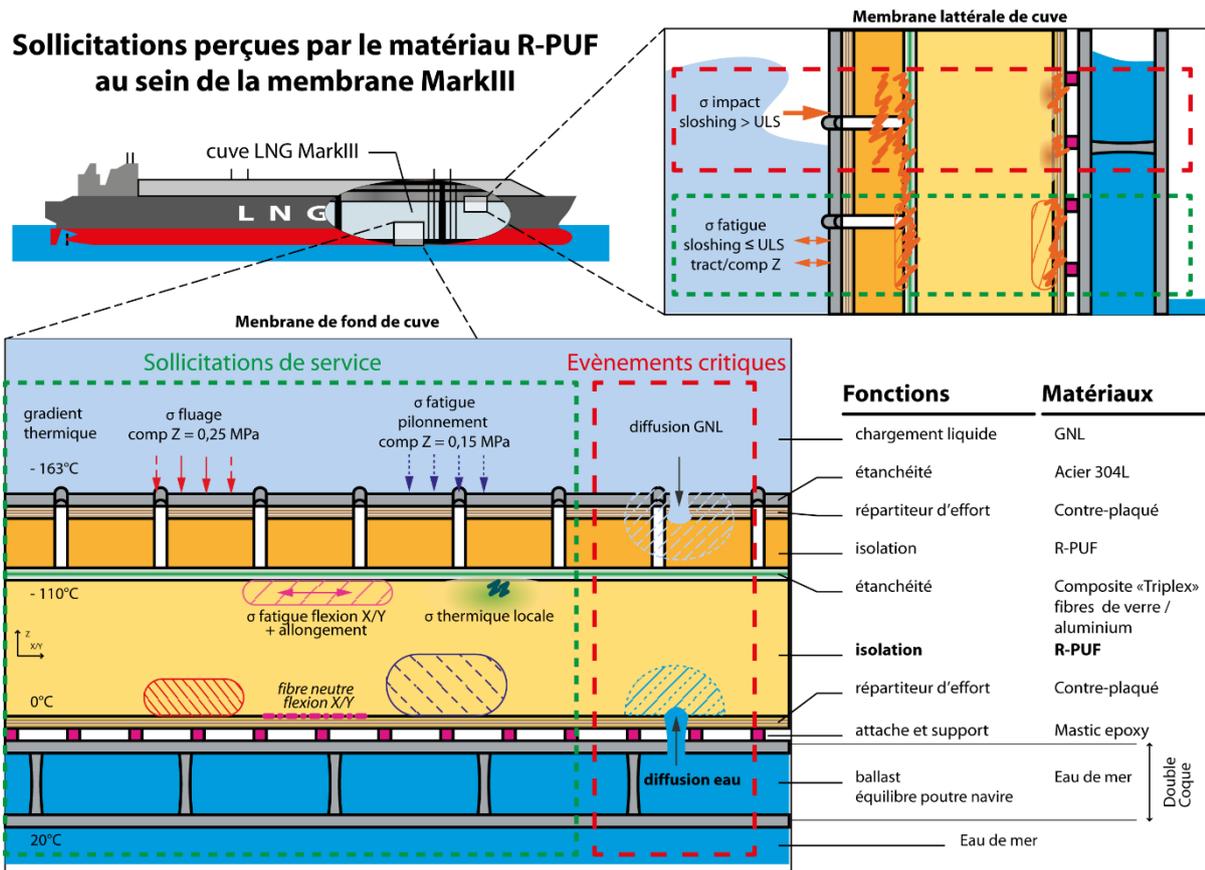


Figure 1-6 : Système MarkIII – Cartographie des sollicitations perçues par le matériau R-PUF au sein de la membrane MarkIII - Identifications et localisations des sollicitations de service et des événements critiques.

1.1.4.1 Sollicitations de service

Lorsque le chargement de la cuve est à son niveau maximum, le matériau R-PUF de la première barrière et de la seconde barrière d'isolation thermique sont soumis à des températures allant respectivement de -163°C à -110°C et de -110°C à 0/20°C.

A basse température, le matériau R-PUF a un comportement mécanique vitreux et un mécanisme de rupture fragile instable dès l'amorce de fissures ; à température ambiante, celui-ci a un comportement mécanique davantage visco-élastique-plastique et un mécanisme de rupture ductile [29]. Le gradient thermique impose donc un gradient de réponses mécaniques aux différentes sollicitations mécaniques perçues par le matériau R-PUF de la membrane MarkIII :

- Les effets des sollicitations de fluage (rouge - Figure 1-6) et de fatigue en pilonnement (bleu - Figure 1-6) induites respectivement par le chargement statique et dynamique en fond de cuve, sont localisées dans les zones dites « molles » qui correspondent à la partie basse de la seconde barrière thermique où la mousse a un comportement visco-élastique. A basse température, le processus de déformation visqueux est restreint ce qui entraîne une cinétique de déformation moins importante qu'à température ambiante. Sous des sollicitations respectives de fluage et de fatigue à des niveaux de 0.25 MPa et 0.15 MPa, un recouvrement quasi-total de la déformation induite est observé au déchargement [15].

- Les phénomènes de fatigue en traction/compression dans les directions X/Y, générés par les mouvements de flexion et d'allongement de la poutre navire sollicitent le matériau R-PUF de la seconde barrière proche de l'interface Triplex. La fibre neutre de cette sollicitation en flexion est proche de la zone des mastics. Les effets de ce type de sollicitations à ces niveaux de température ne sont pas disponibles dans la littérature.
- Les sollicitations répétées, de type fatigue sloshing (orange - Figure 1-6) d'un niveau de contrainte inférieur au chargement ultime de l'ensemble (ULS), induisent une réponse dynamique en traction/compression. Elles peuvent entraîner la propagation de fissures dans les plans XY (voir Figure 1-6) dans les zones proches de l'interface première barrière thermique/Triplex (peu fréquent) et de l'interface seconde barrière thermique/contreplaqué-mastic (plus fréquent) [30].
- Le design des géométries des empilements/recouvrements/jonctions et les différences de coefficients de dilatation thermique peuvent localement générer des zones de contraintes thermiques induites (vert - Figure 1-6) et entraîner la propagation de microfissures dans la direction Z à la l'interface Triplex de la seconde barrière thermique [2, 27].

1.1.4.2 Evènements critiques

Trois types de sollicitations sont identifiés comme potentiels évènements critiques en raison de leur faible occurrence respective et de leur potentielle gravité vis-à-vis des performances thermiques/mécaniques du matériau R-PUF.

Le premier évènement critique listé est d'ordre mécanique. Dans le cas de conditions de navigation plus sévères (tempête, forte houle, ...), les mouvements du navire peuvent être plus importants et/ou plus rapides. Cette mise en mouvement de la cuve produit la formation d'ondes de haute énergie à la surface du chargement liquide (GNL) qui se réfléchissent sur les parois verticales (cas de chargement bas) et hautes (cas de chargement haut) de la cuve [13, 14, 31]. Cet impact dit « sloshing » de haute énergie, si le chargement induit est supérieur au chargement admissible par la structure (ULS), a pour conséquence un endommagement irréversible par écrasement de la première barrière thermique / liaison CP mastic R-PUF [32] (Figure 1-6) qui nécessite un remplacement de la zone affectée.

Les deux autres évènements critiques, d'ordre « invasion de liquide », peuvent être examinés :

- Suite à la perforation de la première barrière étanche (tôle gauffrée en acier inoxydable), le GNL pénètre au sein de la première couche thermique et génère un endommagement irréversible par dégradation thermique de la structure cellulaire du matériau R-PUF [15] (Figure 1-6). Cette sollicitation nécessite une intervention de réparation de la zone sollicitée.
- Le deuxième cas d'invasion, peut provenir de la perte d'étanchéité de la cloison interne de la double coque qui fait office de cloison entre les ballasts et la cuve. Dans ce cas précis de navigation, la cuve GNL est vide et les ballasts sont remplis d'eau de mer pour équilibrer les efforts mécaniques le long de la poutre navire et la flottabilité de la coque. L'eau diffuse à température ambiante au sein de la seconde couche thermique (Figure 1-6). L'impact de l'endommagement provoqué par la propagation d'eau couplée aux sollicitations de service, n'est pas encore un sujet traité par la littérature.

Ce que l'on retient :

- Cette première partie, a permis de présenter le design de la membrane technologie MarkIII de GTT qui équipe les cuves de certains navires de transport de GNL (méthanier). La **membrane MARKIII consiste en un empilement de différents matériaux** qui répondent respectivement à un cahier des charges précis ; il est formulé à partir de l'optimisation des fonctions principales de la membrane : l'étanchéité, l'isolation thermique et la résistance mécanique.
- **L'élaboration d'une cartographie des différentes sollicitations** perçues au sein de la **membrane du système MarkIII** a permis de définir l'environnement de fonctionnement et de fixer le cadre de l'étude de la durabilité du matériau R-PUF : la cartographie permet avec la sélection d'une sollicitation critique, d'identifier sa zone d'impact et les différentes sollicitations de service qui interagissent avec elle.
- En raison de la faible quantité de données disponibles qui définissent les conséquences du risque de la **sollicitation « voie d'eau »** ; elle **a été sélectionnée « sollicitation critique » de l'étude**. Celle-ci interviendrait à la suite d'une perforation de la coque interne du ballast qui, en condition de navigation, est plein si le chargement de la cuve est à un niveau bas. **L'eau peut progresser et diffuser au sein des premiers empilements** : le mastic, le contreplaqué et **la seconde barrière d'isolation thermique en R-PUF**. Etant en contact avec la coque interne, il est admis qu'ils sont **à température ambiante**.

1.2 Matériau R-PUF aspect multi-échelles

La grande diversité de formulations de polyuréthane, de géométries cellulaires et de renforts qu'offrent les matériaux mousses polyuréthanes renforcés et le fait que nous disposions de peu de données techniques matériaux, ne permettaient pas de lancer immédiatement l'étude bibliographique sur le sujet de la durabilité d'une mousse polyuréthane renforcée en condition humide et en immersion.

L'enjeu de cette partie est d'appréhender la nature multi-échelle qui caractérise les matériaux poreux composites. La mise en place de cette approche multi-échelles a pour but de tisser le lien potentiel entre le choix des composants et des procédés de fabrication, et le comportement à l'échelle de la structure moléculaire, l'échelle de la cellule, l'échelle du renfort et à l'échelle de la macrostructure.

Cette partie est modulée en trois sous parties classées par dimensions caractéristiques croissantes : le polyuréthane, l'architecture cellulaire et le renforcement.

1.2.1 Polyuréthane

Les polyuréthanes (PU), développés en 1937, sont couramment utilisés dans divers secteurs d'applications [17, 33] : les couches minces de protection tels que les peintures et vernis [34], les adhésifs et colles [35], les élastomères absorbants ou antidérapants [19, 36-39], puis les mousses déclinées en deux grandes familles, les mousses rigides structurales et isolantes [3, 9, 40-46], et les mousses souples pour des applications de confort et de soutien [47-51].

Cette diversité émane directement de l'avantage qu'offre la formulation du matériau polyuréthane ; de multiples possibilités d'optimisation des propriétés physico-chimiques et mécaniques en fonction des critères d'utilisation, sont potentiellement envisageables. Le choix de la structure (ramification, réticulation...) des monomères initiaux mélangés au cours de la réaction de synthèse et des paramètres de mise en œuvre sont donc très importants.

1.2.1.1 Processus de synthèse du copolymère polyuréthane

La synthèse des polyuréthanes se déroule selon deux réactions chimiques simultanées :

- La réaction de polyaddition exothermique, qui s'articule autour des groupements hydroxyles (-OH) des monomères polyols et des groupements isocyanates (-NCO) des monomères polyisocyanates en excès, permet de produire le prépolymère uréthane (Figure 1-7 – réaction haute). La quantité de polyol présente dans le mélange initial et la classe de l'alcool de ce dernier agissent comme régulateur de la réaction [17, 33].
- Les allongeurs de chaîne, communément diols et/ou diamines, sont utilisés pour lier les segments prépolymères uréthanes entre eux afin d'apporter une stabilité au réseau macromoléculaire en le densifiant (Figure 1-7 – réactions basses) et d'augmenter, ainsi, les propriétés thermomécaniques du produit fini (accroissement des températures de transition vitreuse) [17, 33, 52]. Durant cette étape, l'utilisation des allongeurs de chaînes diols et diamines permettent d'obtenir dans le premier cas, d'avantage de fonctions uréthane et dans le second, des fonctions urées [53].

Les produits obtenus, poly(uréthane) et poly(uréthane-urée), sont des copolymères séquencés avec une alternance de segments dits rigides principalement formés d'isocyanates (Figure 1-7 – violet) et de segments dits souples issus du mélange des monomères polyols et des allongeurs de chaîne (Figure 1-7 – bleu).

Etapes de réaction pour préparation Poly(uréthane) et Poly(uréthane-urée) segmentés

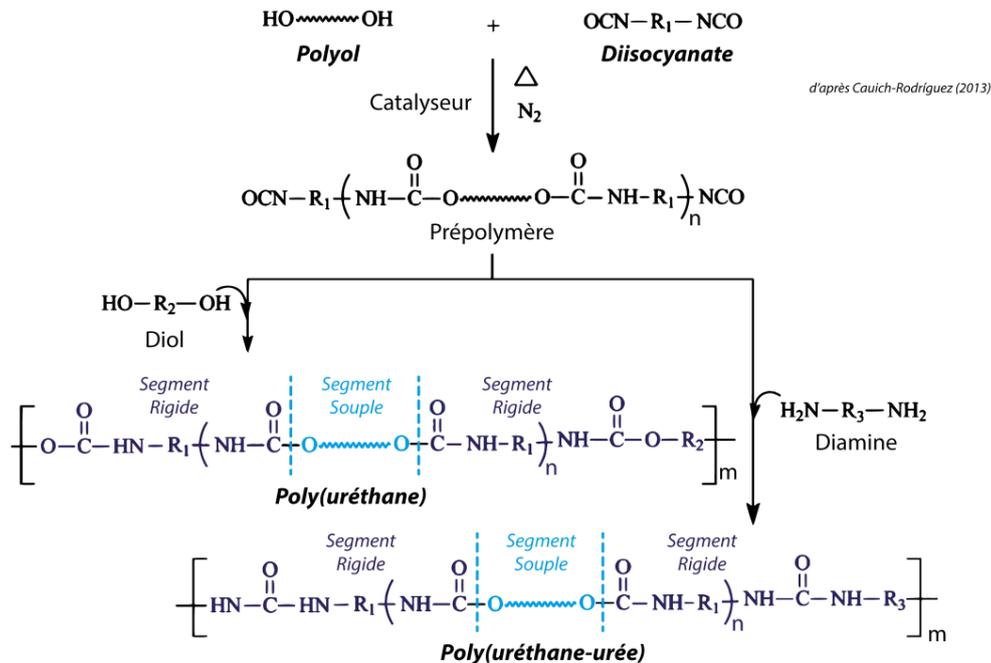


Figure 1-7 :Etapes de réaction standard pour synthétiser polyuréthane et polyuréthane-urée segmentés [53]

1.2.1.2 Impacts du choix des monomères

Les monomères polyols couramment utilisés sont les polyéthers en raison de leur faible coût. Cependant, dans le cadre d'une recherche d'accroissement des performances mécaniques (traction, compression), il est d'avantage recommandé de sélectionner des monomères polyesters [54]. Les monomère polyéthers seront plutôt utilisés pour des applications de type rebond.

Les polyéthers principalement utilisés pour la synthèse des mousses polyuréthanes sont des dérivés de glycols (Tableau 1-2/ Figure 1-8) :

Tableau 1-2 : Principaux monomères « polyéthers »

Désignations	PUF	PU
• Poly(éthylène glycol) (PEG)	[40, 42, 55]	[36, 39, 40, 53, 54, 57-60]
• Poly(propylène glycol) (PPG)	[21, 56]	[21, 39, 56, 59, 61-64]
• Poly(tétra méthylène éther glycol) (PTMG)		[20, 39, 59, 65-67]

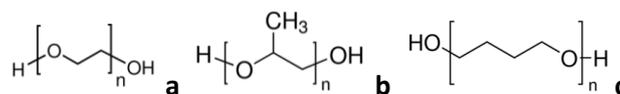


Figure 1-8 : Monomères « polyéthers » – Synthèse du polyuréthane – PEG (a), PPG (b), PTMG (c)

Les polyesters sont généralement des adipates (Tableau 1-3 / Figure 1-9) :

Tableau 1-3: Principaux monomères « polyesters »

Désignations	PUF	PU
• Poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)	[44, 46]	[19, 36, 37, 39, 41, 53, 59, 61, 62, 68-73]
• Poly(caprolactone) (PCL)	[54]	[39, 54, 69, 70, 74, 75]
• Poly(éthylène adipate) (PEA)		[53, 59, 76, 77]

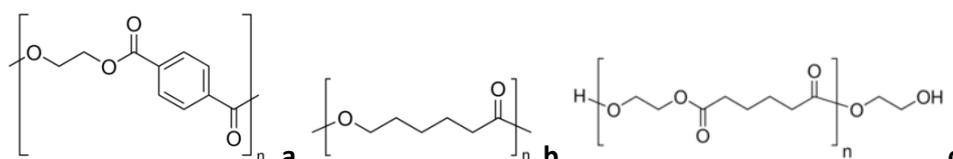


Figure 1-9 : Monomères « polyesters » – Synthèse du polyuréthane – PET (a), PCL (b), PEA (c)

Généralement, les isocyanates utilisés ont une structure aromatique. Du fait de la présence de groupements fortement polarisés qui peuvent réagir et former facilement des liaisons secondaires, les températures de fusion des polymères finaux sont accrues, et permettent d'obtenir un comportement plus rigide [55].

Parmi les isocyanates les plus utilisés (Figure 1-10) :

- Diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) [23, 24, 28, 40, 43, 46, 55, 78]
- Diisocyanate de toluène (TDI) [21, 55]

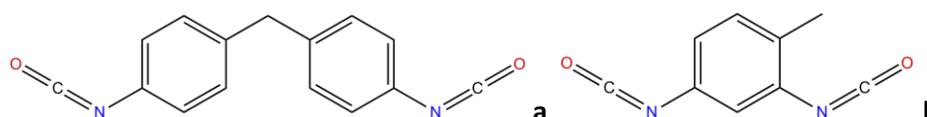


Figure 1-10 : Monomères « isocyanates » – Synthèse du polyuréthane – MDI (a), TDI (b)

L'utilisation du monomère MDI par rapport au TDI permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques [55, 72].

Comme vu précédemment, les allongeurs de chaînes peuvent être de deux natures diols et diamines (Figure 1-11). Ils conduisent respectivement à la formation de poly(uréthane) et de poly(uréthane-urée). Ce dernier peut potentiellement créer des liaisons hydrogènes de plus fortes énergies [72, 79].

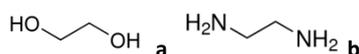


Figure 1-11 : Monomères « allongeurs de chaînes » – Synthèse du polyuréthane – Diol (a), Diamine (b)

1.2.1.3 Nanostructure du copolymère

La faible miscibilité des monomères polyols et des monomères isocyanates au sein du mélange, conduit, au cours du processus de polymérisation, à une séparation de phases. Des micro-phases (de taille nanoscopique) apparaissent riches en segments souples (Figure 1-12 - polyols) ou riches en segments rigides (Figure 1-12 - isocyanates) [33, 48, 75, 80-82]. Le choix des monomères joue un rôle

important dans le processus ségrégation ; les allongeurs de chaîne tendent à faciliter l'organisation des segments rigides [72].

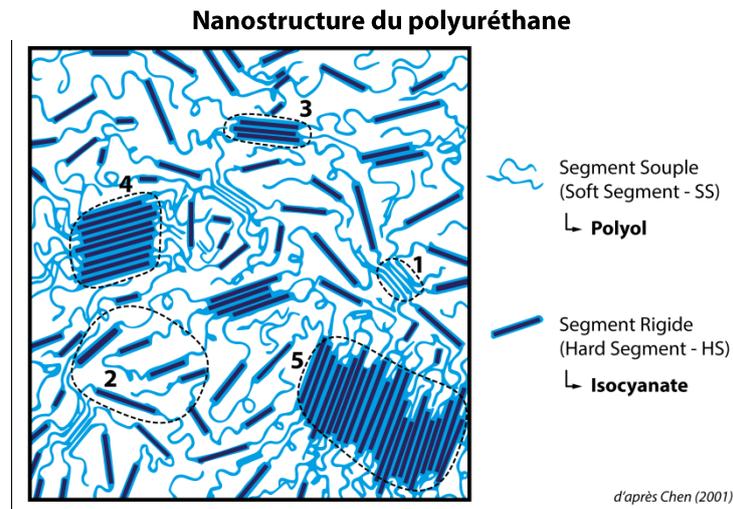


Figure 1-12 : Schéma de la nanostructure du polyuréthane [80], (1) phases organisées souples, (2) phases amorphes segments rigides dissous, (3-4) phases microcristallines rigides (ordre de courte distance - ordre de moyenne distance), (5) phases cristallines rigides organisées

Les forces d'interactions entre les groupements moléculaires électro-donneurs/accepteurs au sein des chaînes macromoléculaires, ont un rôle très important dans l'organisation des micro-phases [79].

Les différents degrés d'organisation des phases peuvent être discriminés en fonction du type d'interaction :

- **Les phases amorphes souples** (Figure 1-12 - polyol bleu clair) sont composées essentiellement de chaînes carbonées issues des polyols. Les groupements ont peu d'interactions entre eux.
- **Les phases organisées souples** (Figure 1-12 – phase 1), correspondent à la présence d'interactions de type dipôle-dipôle de faible énergie entre les groupements carbonyles $R-C(=O)O-R'$ (groupement ester) des polyols. Dans le cas d'un polyol éther, ces énergies sont beaucoup plus faibles du fait de la présence des groupements $R-O-R'$ qui possèdent un potentiel électro-donneur beaucoup moins important [66].
- **Les segments rigides isolés dissous dans les phases amorphes souples** (Figure 1-12 – phase 2), à l'aide de leurs groupements amines $R-N(-H)-R'$, peuvent générer des interactions de types liaison hydrogène avec les groupements environnants ester $R-C(=O)O-R'$ et éther $R-O-R'$ des polyols [66].
- **L'ordre à longue distance des phases rigides** (Figure 1-12 – phase 3-5) émane de la présence de multiples interactions (Figure 1-13) ; de type liaisons hydrogènes entre groupements amides $R-N(-H)-C(=O)-R'$, de type interaction dipôle-dipôle entre groupements carbonyles $R-C(=O)-R'$ et groupements aromatiques [20, 66].

Interactions de faible énergie au sein des segments rigides (HS)

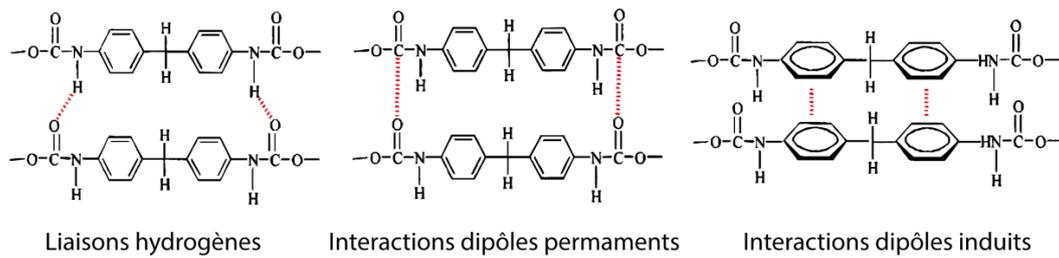


Figure 1-13 : Interactions entre chaînes moléculaires au sein des segments rigides MDI [20]

Du fait de cette structure segmentée hétérogène, les propriétés physico-chimiques caractéristiques sont induites par les contributions des différents composants (polyol, isocyanate, allongeur de chaînes, ...) et du degré de séparation des phases. Celles-ci sont notamment mises en exergue par la présence de multiples transitions caractérisées à l'aide de méthodes thermodynamiques (DSC) [19, 20, 35, 63, 65, 72, 77, 83-87] et thermomécaniques (TMA/DMA) [19, 72, 88, 89] :

- **Les segments rigides organisés**, en fonction de la nature des isocyanates utilisés, se dégradent thermiquement au-delà d'une température de 150°C à 200°C et ont une transition endothermique dans la gamme de 20°C à 100°C relative à une transition alpha [19, 72, 80, 87, 90]. Dans le cas d'un isocyanate MDI, cette transition se situe aux alentours de 60°C.
- **Les segments rigides dissous / isolés dans les domaines segments souples**, ont une transition d'ordre beta dans les gammes de -80/-60°C et de -40/-30°C qui correspond à la réorientation des groupements carbonyles [19, 63, 72, 77, 90].
- **Les segments souples** ont une transition aux alentours de -120°C relative aux transitions de type gamma propre aux rotations des groupements -CH₂ [63].

Ainsi le choix de la composition chimique des monomères et des ratios volumiques initiaux [63, 91, 92] vont impacter directement le degré de séparation des micro-phases et les taux de réticulation [72] et par conséquent le comportement macroscopique du produit fini [20, 21, 89]. Globalement, l'optimisation des différentes phases permet d'améliorer :

- **Pour les segments rigides (isocyanate)**, les propriétés élastiques et stabilité de forme,
- **Pour les segments souples (polyol)**, la récupération de forme,
- **Pour les interfaces entre segments souples et segments rigides (allongeur de chaîne)**, la résistance en traction et l'allongement à la rupture.

Ce que l'on retient :

La matrice **polyuréthane** du matériau R-PUF est un **copolymère segmenté** thermodur :

- Ses **propriétés physico-chimiques sont étroitement liées aux types d'isocyanates, de polyols et d'allongeurs de chaînes (diol et/ou diamine) utilisés au cours de sa mise en œuvre**. L'utilisation d'un monomère peu ramifié et possédant de longues chaînes linéaires, offre au matériau un comportement flexible et des températures de transitions basses. A contrario le choix d'un monomère fortement ramifié et possédant de courtes chaînes ramifiées produira un matériau au comportement rigide et aux températures de transitions plus élevées.
- La faible miscibilité des monomères entre eux engendre une **nanosstructuration**. Cette sélectivité induit une **hétérogénéité du comportement**. Généralement les termes de « **segments rigides** » et « **segments souples** » sont utilisés pour décrire respectivement les **phases isocyanates** et les **phases polyols**.
- Le comportement « rigide » des **phases isocyanates** émane des fortes densités de présence des groupements **amides et aromatiques**. Les phénomènes de mésomérie (délocalisation des électrons) leur offrent un **caractère fortement réactif** et l'opportunité de former de nombreuses **liaisons secondaires** (de type dipôles-dipôles ou hydrogènes). Les plus faibles polarités et densité des **groupements ester ou éther** au sein des chaînes moléculaires **polyols** (composées essentiellement de chaînes carbonées), leurs attribuent un réseau moins dense et leurs confèrent un comportement plus souple.

Orientations de l'étude de la durabilité :

Cette première exploration bibliographique esquisse dorénavant les sensibilités de la matrice polyuréthane du matériau R-PUF dans le cadre d'un conditionnement et vieillissement humide :

- La répartition segmentée de la microstructure offre aux molécules d'eau la potentielle l'opportunité de diffuser plus rapidement dans les zones moins denses.
Du fait de la présence de groupements polaires forts (groupements carbonyles), ils peuvent interagir avec les molécules d'eau diffusante.
Ces deux premiers points peuvent être à l'origine d'écarts à la loi de Fick.
- Le comportement rigide des phases riches en groupements isocyanates dépend fortement de leur potentiel polaire et de leur capacité à former des liaisons secondaires.
Cet équilibre physique peut être perturbé par la pénétration de molécules d'eau polaires.

Formulation du polyuréthane de notre matériau R-PUF ?

Les références fournisseurs mises à notre disposition précisent que les principaux monomères utilisés pour réaliser la synthèse du matériau R-PUF de l'étude sont : le KONIX KF-107NF pour le polyol et le Desmodur® 44V20L pour l'isocyanate.

Il pourrait s'agir pour le mélange polyol, d'un diamine polyéther (Figure 1-8) [93] et pour le mélange isocyanate, d'un diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) (Figure 1-10) [81].

L'analyse des spectres ATR-FT-IR (gamme 3500-600 cm^{-1}) de prélèvements du matériau R-PUF, à l'aide de l'identification des pics et gammes d'absorption caractéristiques [62, 66, 94-96], a permis d'identifier la présence de groupements fonctionnels potentiellement présent dans un polyuréthane éther à base de MDI (Tableau 1-4).

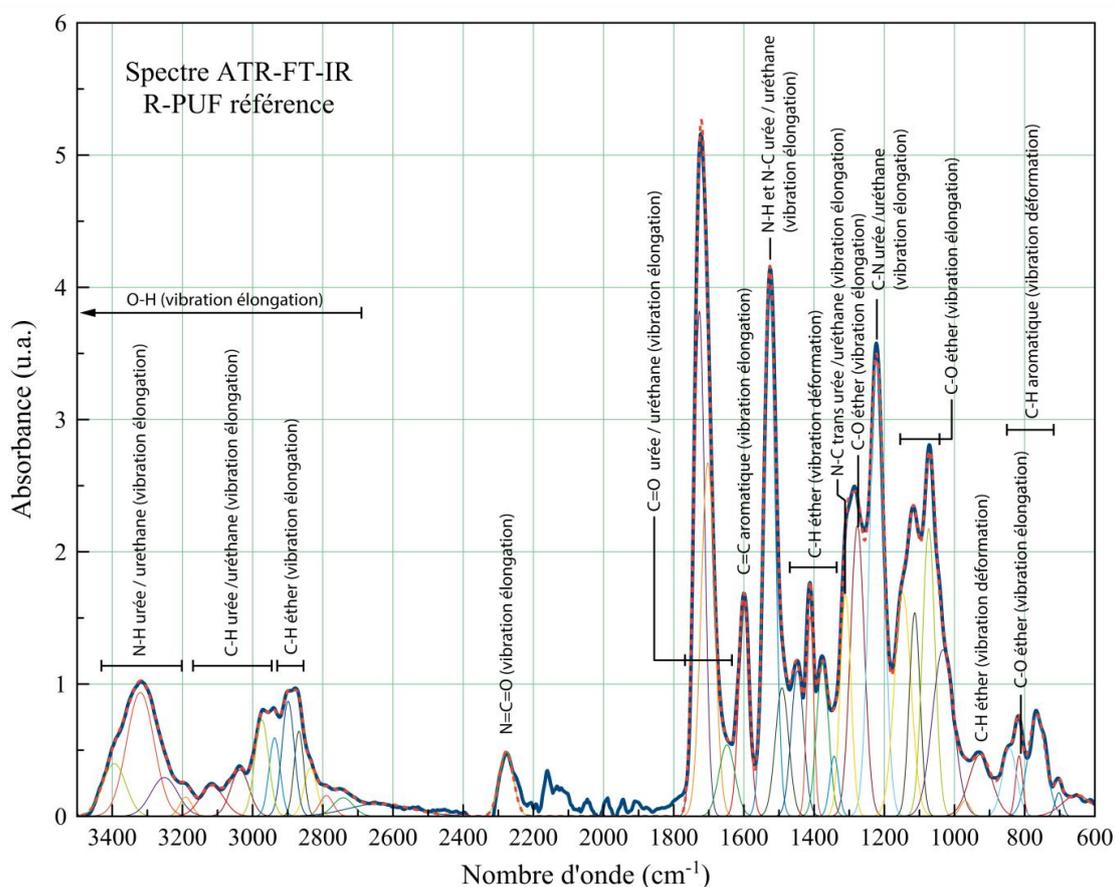


Figure 1-14 : Polyuréthane - Spectre ATR-FT-IR gamme 3500-600 cm^{-1} du matériau R-PUF de l'étude

Tableau 1-4 : Polyuréthane – Analyse du spectre ATR-FT-IR gamme 3500-600 cm^{-1} - Pics d'absorption caractéristiques d'un polyuréthane éther à base de MDI [66, 95, 96]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Identification
765	COO uréthane (vibration de déformation)
817	C-H aromatique (vibration de déformation)
1076	C-O-C éther (vibration d'élongation)
1219	C-O uréthane (vibration d'élongation)
1310	C-N uréthane
1372	CH éther (vibration de déformation)
1408	O-CH ₂ (vibration de cisaillement)
1454	CH ₂ (vibration de déformation)
1516	N-H et C-N amide II
1598	C=C aromatique (vibration d'élongation)
1705	C=O uréthane (vibration d'élongation)
2874	CH ₂ (vibration d'élongation)
2929	CH ₂ (vibration d'élongation)
2975	CH ₂ (vibration d'élongation)
3305	N-H (vibration d'élongation)

d'ébullition), au mélange de monomères. La mise sous pression de l'ensemble peut permettre de solubiliser l'agent gonflant au mélange. La formation des bulles intervient dès que la pression du mélange chute (lors de la coulée ou l'injection) ; la concentration en « gaz dissout » dans le mélange atteint une sursaturation, le gaz en est donc expulsé. La croissance des bulles de gaz (cellules) s'arrête dès que la concentration en gaz dans le mélange a atteint un état d'équilibre (fonction de la température, de l'avancement de la réaction de polymérisation et de la solubilité du gaz dans le mélange) [4, 9].

1.2.2.2 Description de l'architecture cellulaire du matériau PUF

Dans le cas des mousses d'isolation, pour contenir et ralentir la diffusion des gaz isolants, les cellules sont fermées. Chaque cellule est composée de deux éléments structurants : les arêtes et les membranes (Figure 1-16). Les connexions entre les arêtes forment un réseau tridimensionnel fermé par des membranes de fine épaisseur [4-6, 29, 97-99]. La cellule peut être décrite par son diamètre externe dans le cas d'une sphère, ou dans le cas d'une ellipsoïde, par ses dimensions externes directionnelles définies par le processus de fabrication (soit la direction de moussage Z et X/Y les directions du plan normal à la direction d'expansion) [5].

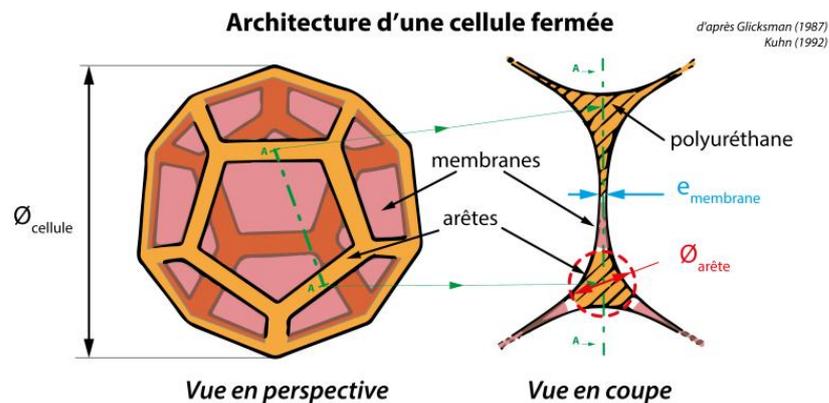


Figure 1-16 : Architecture cellulaire - Description d'une architecture de cellule fermée – Critères distinctifs dimensionnels des différentes entités structurales d'une cellule fermée [5]

Cette description topographique est généralement faite à partir d'images réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 1-17) [24, 42, 43, 48, 71, 100-104] ou plus rarement à l'aide d'images 3D modélisées à l'aide d'une étude tomographique [15].

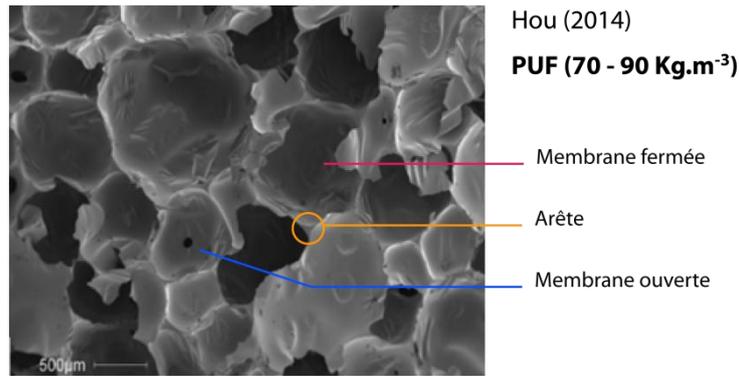


Figure 1-17 : Architecture cellulaire - Caractérisation de l'architecture cellulaire d'une mousse polyuréthane – Image MEB grandissement x30 [71]

L'architecture [26] (nombres de branchements, nombres de membranes fines et arêtes, épaisseur des membranes, diamètres des arêtes), la forme (sphérique, ellipsoïde) et la distribution de taille [23] des cellules sont étroitement liées à l'évolution de la viscosité du mélange au cours de la synthèse [9, 43] mais aussi du procédé de mise en œuvre.

Deux procédés de moussage coexistent [9, 82] :

- Le moussage par injection en moule fermé ; cette technique permet de fabriquer des pièces à géométries complexes ou des multicouches composites avec une âme en mousse qui a une bonne adhésion aux plis externes.
- Le moussage par coulée continue est utilisé pour la fabrication de « pains de mousse » de grande dimension comme c'est le cas pour le matériau R-PUF. Le mélange des monomères et de l'agent gonflant sous pression est déversé en continu sur un convoyeur (Figure 1-18). L'expansion du mélange est confinée dans les directions transverses ; ainsi, une seule direction d'expansion est libre : la direction verticale souvent nommée Z ou 3 [15, 33, 43]. Ce phénomène peut entraîner une hétérogénéité des dimensions des cellules entre la direction Z et les directions X et Y, source de propriétés mécaniques anisotropes (Figure 1-19).

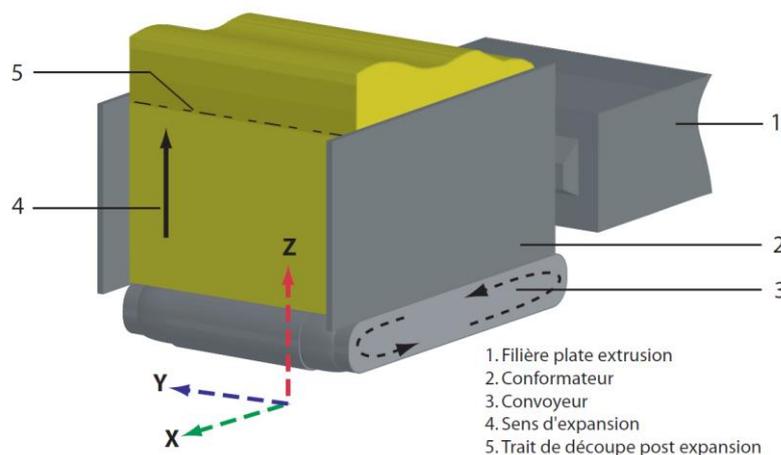


Figure 1-18 : Architecture cellulaire – Exemple de procédé de fabrication d'une mousse polymère par expansion sur convoyeur (moussage continu).

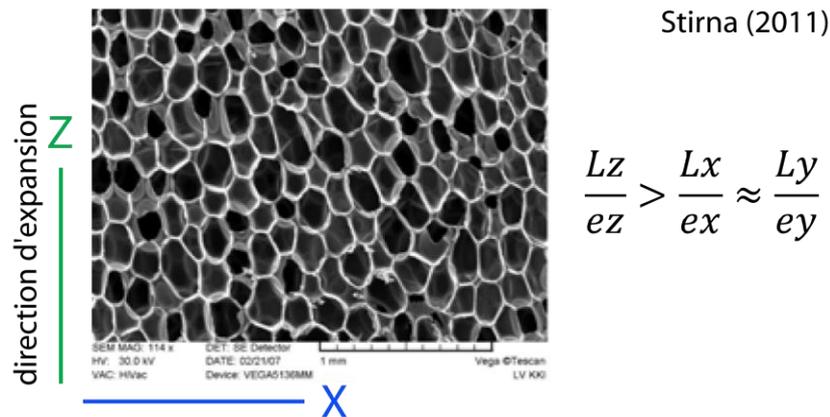


Figure 1-19 : Architecture cellulaire – Effet du processus de moussage et de la formulation - Images MEB (grandissement x 104) de la structure d'une mousse PUR, masse moléculaire par unité de ramification de 366 [43].

Le ratio géométrique cellulaire $R = L_Z/L_X$ est égal à 1 pour une structure cellulaire isotrope. Dans le cas d'une forte anisotropie structurale cellulaire le ratio géométrique R peut atteindre une valeur de 10, pour des mousses polymères expansées [26].

1.2.2.3 Impact de l'architecture cellulaire sur les propriétés mécaniques

Anisotropie cellulaire

D'un point de vue théorique, Gibson et Ashby [26] démontre que l'anisotropie structurale des cellules d'une mousse, induite par le procédé de moussage, peut avoir une influence sur les propriétés mécaniques macroscopiques (Figure 1-20 - a). Dans la configuration architecturale anisotrope « parfaite » présentée, la direction d'expansion est parallèle à l'axe Z et le ratio longueur sur épaisseur (L/e) des arêtes des directions X et Y est plus petit que dans la direction Z. Lors de la mise en chargement, les arêtes de la structure répondent en flexion et induisent un moment de flexion aux angles de connexion, respectivement dans les trois directions. Du fait des plus petites dimensions des directions X et Y, ces plans cellulaires sont plus rigides que ceux intégrant la direction Z. Ainsi dans le cas d'un chargement suivant Z, la rigidité des plans XY privilégie le mode de déformation par la flexion des poutres élançées Z. Dans le cas d'un chargement X ou Y, les déformations importantes par flexion des poutres Z induisent un moment de flexion prématurés des angles de connexion. Dans ce dernier cas, la combinaison des deux modes de déformation conduit à une charge de flambement moindre que dans le cas de la direction Z. Le module élastique et le niveau de contrainte du plateau plastique sont moins élevés pour les directions X et Y que pour la direction Z (Figure 1-20 - b).

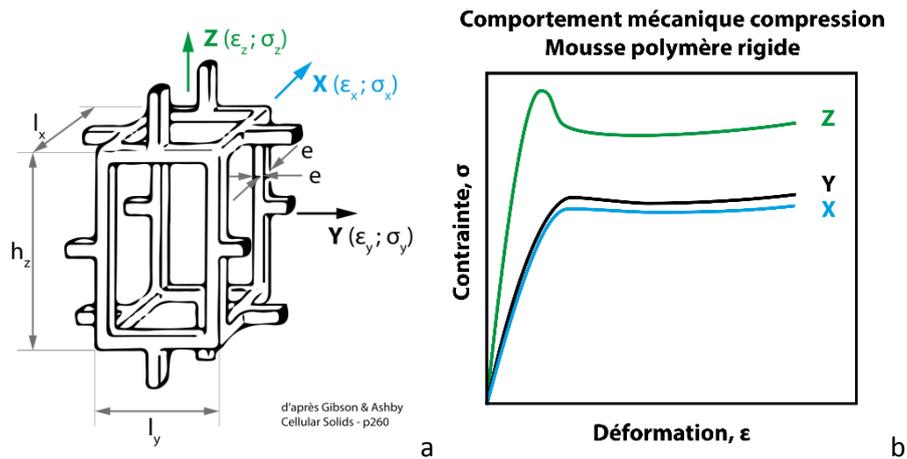


Figure 1-20: Architecture cellulaire - Impact des propriétés anisotropes géométriques cellulaire (a) sur le comportement mécanique en compression d'une mousse à cellules ouvertes (b) [26].

Cet effet valable à l'échelle de la cellule ou d'une « mini-structure » (dans le cas du PUF, d'une dizaine de cellules [105]), n'est cependant pas observé sur des échantillons macroscopiques PUF non fibrés ($115\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) (Figure 1-21), d'une dimension de $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ dont la configuration structurale cellulaire est similaire à celle du matériau R-PUF de cette étude [15, 106]. Le degré d'anisotropie cellulaire ne permet pas d'induire un comportement mécanique anisotrope macroscopique entre les directions X, Y et Z. Les comportements contrainte-déformation en compression monotone sont relativement confondus [106].

Le comportement macroscopique contrainte-déformation d'une mousse PUF, se décompose globalement en trois régimes de déformation : linéaire élastique jusqu'à l'atteinte d'un seuil de contrainte (1.25 MPa - Figure 1-21) qui marque le début d'un plateau plastique suivi, à des niveaux de déformation importants (de 50% à 60 % - Figure 1-21), d'un régime de densification jusqu'à compaction maximale [15, 26, 29, 78, 97, 105-107].

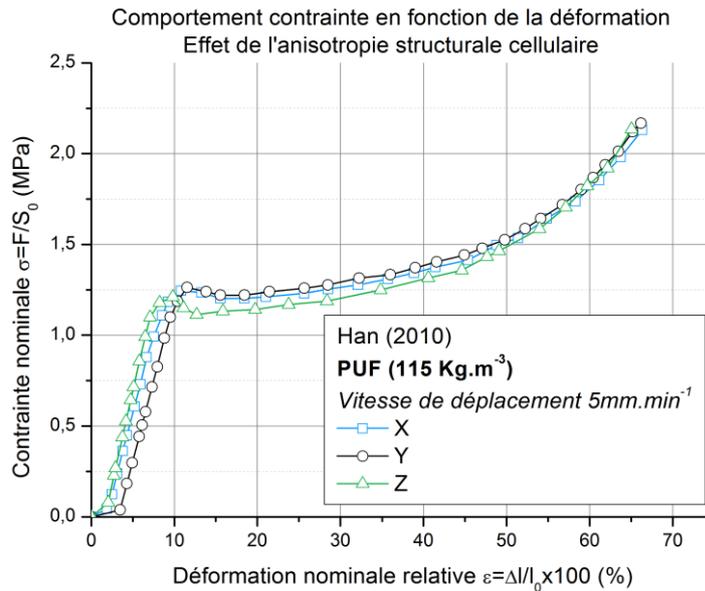


Figure 1-21 : Architecture cellulaire - Comportement mécanique macroscopique en compression (Cube VER de dimensions $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) d'un matériau PUF dans les trois directions (X –Y perpendiculaire et Z parallèle à la direction de moutage) [106].

Ce dernier point, met en avant que l'aspect effet d'échelle, n'est pas à négliger lors de l'étude du comportement mécanique d'un matériau poreux comme le matériau PUF. En effet, l'utilisation d'un volume élémentaire permet de mesurer les propriétés macroscopiques effectives d'un milieu homogène équivalent. Les dimensions du volume élémentaire doivent être suffisamment grandes pour que le comportement mesuré soit représentatif de la dispersion de la microstructure du matériau hétérogène et ne soit pas perturbé par la contribution des hétérogénéités locales.

Dans le cadre de l'étude du comportement en compression monotone des matériaux PUF, le volume élémentaire représentatif (VER) des échantillons doit avoir les dimensions minimales de $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ [15, 16, 29, 105]. Les dimensions communes d'étude sont généralement de $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$.

Structure cellulaire à cellules fermées

Dans cadre d'un matériau cellulaire à cellules fermées, le comportement mécanique en compression du domaine élastique et du domaine plastique peut être décomposé en trois composantes [26, 97] (Figure 1-22) :

- **Flexion** des arêtes et modification angulaire des jonctions des arêtes,
- **Contraction** ou **étirement** des arêtes et **cisaillement** des membranes fines,
- **Augmentation de la pression interne** du gaz contenu dans les cellules (dans le cas où les membranes ne seraient pas perforées et que le volume interne de la cellule diminuerait).

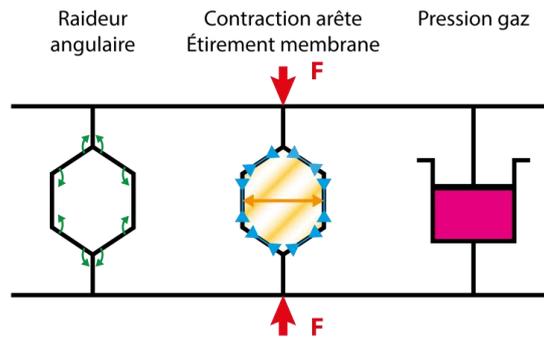


Figure 1-22 : Architecture cellulaire - Découplage des mécanismes de déformation en compression d'une cellule fermée d'une mousse [26].

De par l'aspect géométrique de l'architecture des cellules, du comportement thermomécanique du polyuréthane, de l'état physique du contenant HFC de la cellule, le comportement mécanique du matériau PUF résultant est fonction de la température d'essai [15, 16, 29, 78, 97, 107] (Figure 1-23) :

- A température ambiante, la déformation par étirement et flexion des arêtes et des membranes a un impact prédominant dans le mécanisme de déformation. La pression interne hydrostatique exercée par le contenant à l'état gazeux retient la structure (Figure 1-24).
- A basse température, les libertés angulaires des connexions d'arêtes sont limitées par la rigidification de la matrice polyuréthane. La mise en chargement des arêtes et des membranes induit une rupture fragile des arêtes et un déchirement des membranes (Figure 1-24). La baisse de la pression interne du gaz pourrait favoriser ce mode d'endommagement plastique [78].

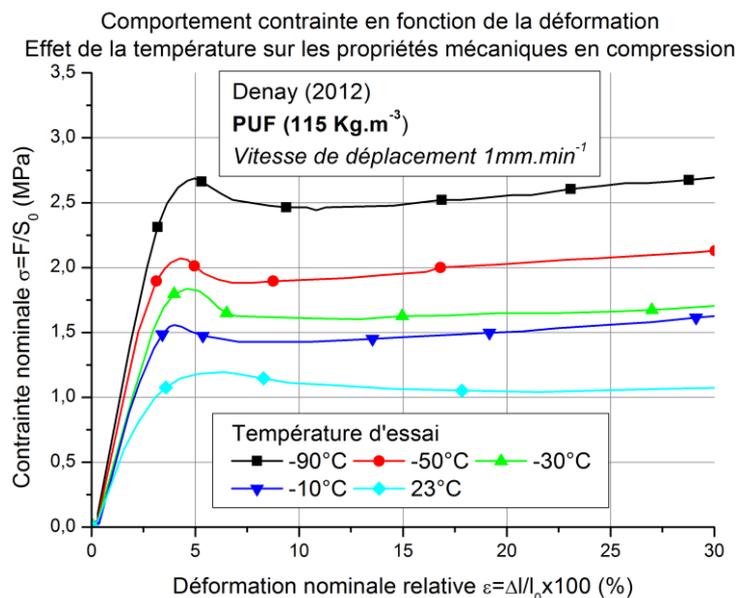


Figure 1-23 : Architecture cellulaire - Comportement mécanique macroscopique en compression (Cube VER) d'un matériau PUF dans la direction Z (parallèle à la direction d'expansion) en fonction de la température d'essai [15].

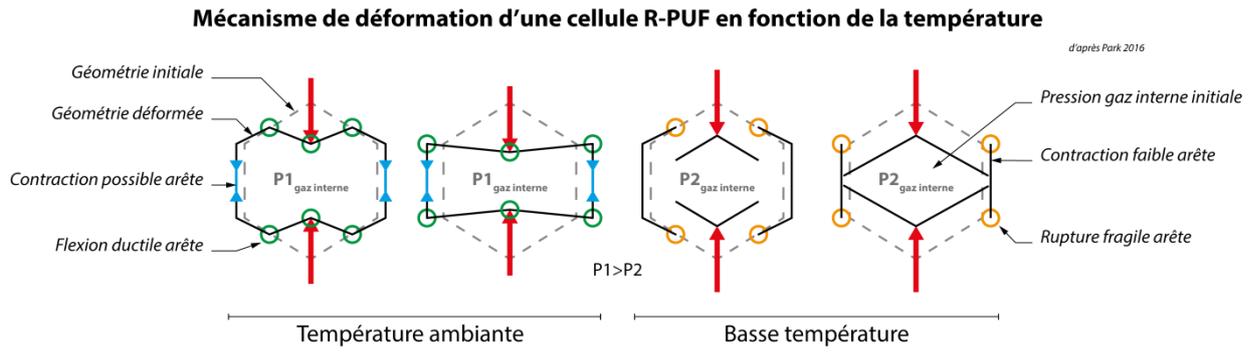


Figure 1-24 : Architecture cellulaire - Mécanisme de déformation en compression de la cellule R-PUF en fonction du paramètre température [78].

L'impact de l'évolution de la pression et du changement d'état du contenant des cellules peut avoir une influence sur le comportement mécanique observable en faisant varier la vitesse de sollicitation [97].

Ce que l'on retient :

Les propriétés de l'**architecture cellulaire du matériau R-PUF** dépendent des procédés de fabrication et des choix des monomères du mélange réactif, et sont optimisées pour une application d'isolation :

- L'utilisation du procédé de coulée souple continue induit une **anisotropie structurale des cellules** ; l'enveloppe de celles-ci est un **ellipsoïde étiré dans la direction d'expansion**. Les dimensions parallèles à la direction d'expansion sont plus grandes que les dimensions des plans normaux à la direction d'expansion.
- Les **cellules fermées formées d'arêtes et de membranes** fines permettent d'**encapsuler l'agent gonflant sous forme gazeux**. La faible conductivité thermique de ce dernier permet d'optimiser les performances d'isolation thermique de la mousse.

Du fait de l'hétérogénéité de la distribution des dimensions cellulaires, l'étude du comportement mécanique nécessite de définir un **volume élémentaire représentatif (VER)**, qui dans le cadre du matériau PUF est un **cube de dimensions 50 x 50 x 50 mm** :

- Le degré d'anisotropie cellulaire ne semble pas induire un comportement mécanique macroscopique anisotrope à cette échelle.
- Le comportement mécanique d'une mousse cellules fermées résulte de la contribution de la déformation de la structure cellulaire et de l'évolution de la pression hydrostatique appliquée par le fluide sur la surface interne de la cellule.

Orientation de l'étude de la durabilité :

Dans le cadre d'un conditionnement et vieillissement humide :

- Les différents mécanismes de diffusion au sein de la structure poreuse à cellules fermées peuvent-ils être modélisables par un enchaînement de réservoirs (système gazeux) cloisonnés par des membranes denses en polymère (système dense) ?
- Quel est le comportement au cours du temps, des membranes fines au sein de la structure poreuse lors de la pénétration d'un fluide et dans le cas d'un vieillissement chimique de la structure moléculaire du polymère ?

L'aspect effet d'échelle observé mécaniquement peut-il avoir un impact de même nature sur les cinétiques de pénétration de l'eau et de vieillissement ?

Agent gonflant et architecture cellulaire de notre matériau R-PUF ?

L'agent gonflant du matériau R-PUF de l'étude est le HCFC 141 b, les températures du point d'ébullition et du point de fusion, sont respectivement de 32°C et de -103.5°C [108].

L'étude topographique des faces parallèles et normales à la direction d'expansion par imagerie MEB a permis de caractériser les dimensions et géométries caractéristiques des cellules fermées du matériau R-PUF de l'étude (Figure 1-25). La section des cellules est circulaire dans les plans Z (normaux à la direction d'expansion) et elliptique dans les plans X et Y (parallèles à la direction d'expansion) (Figure 1-25- cercles jaunes). L'anisotropie de l'architecture cellulaire est générée par le procédé de moutage qui dans notre cas, est une coulée souple continue.

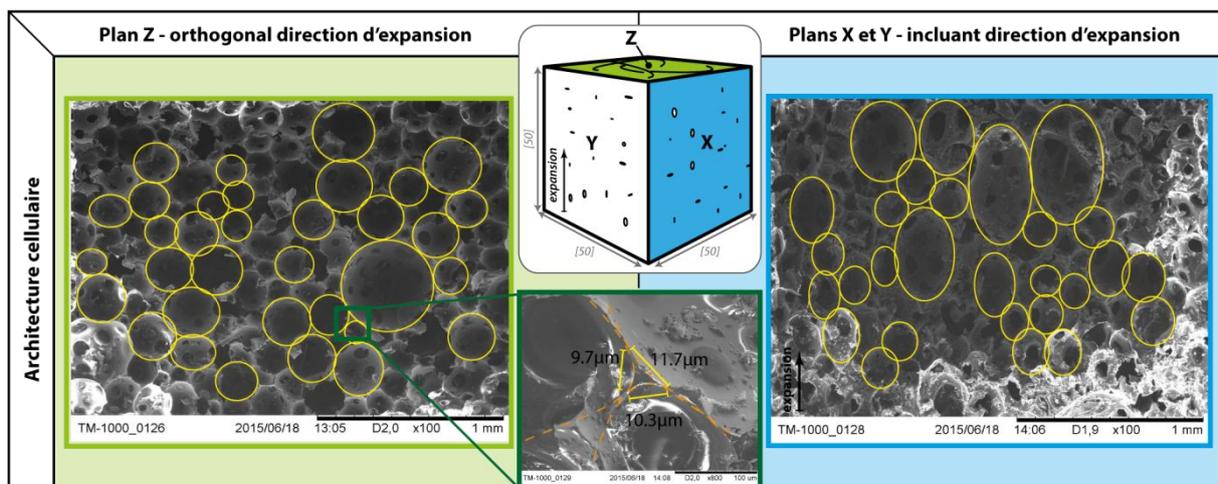


Figure 1-25 : Architecture cellulaire - Etude topographique de l'anisotropie cellulaire (MEB) – Matériau R-PUF de l'étude

Les arêtes de la structure ont une section qui semble se rapprocher d'un triangle équilatéral d'environ 10 μm de côté (Figure 1-25 – image centrale cadre vert foncé). Les membranes fines qui encapsulent le gaz interne dans les cellules ont une épaisseur d'environ 1 μm . Le ratio, $R_{\text{ finesse struct}} = e_{\text{arête}}/e_{\text{membrane}}$, entre les deux paramètres est de 10.

La Figure 1-26 présente les résultats de l'étude dimensionnelle des circonférences des cellules en fonction des directions X et Y normales à la direction d'expansion et Z parallèle à direction d'expansion, mesurées à l'aide de l'étude topographique présentée Figure 1-25. Les dimensions moyennes sont d'environ 200 μm pour les directions X, Y et 250 μm pour la direction Z.

Le ratio géométrique cellulaire, $R_{\text{géo cellule}} = l_z/l_x$, est de 1.25 dans le cas de notre matériau R-PUF. Le résultat du ratio géométrique est considéré comme un ratio anisotrope standard pour mousse polymère produite en moule ouvert [26].

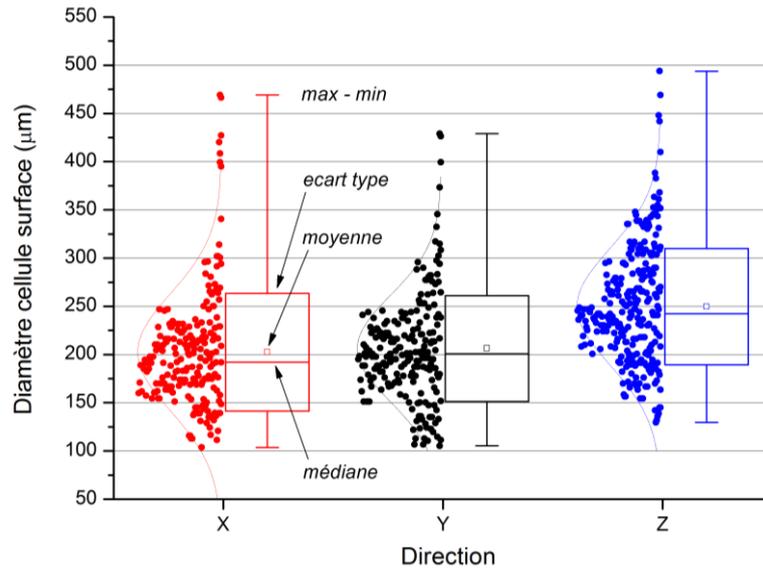


Figure 1-26 : Architecture cellulaire - Distribution de la population des diamètres de cellules en fonction des directions X et Y normales à la direction d'expansion et Z parallèle à direction d'expansion (populations 200 cellules pour chaque face) – Matériau R-PUF de l'étude

Le taux de vide (volume intracellulaire) est d'environ 90% et le taux de cellules fermées est d'environ 95,9 – 98,1 % (données techniques GTT).

1.2.3 Renforcement

Pour des applications qui couplent isolation thermique et tenue mécanique, les matériaux PUF peuvent être renforcés pour accroître leurs performances mécaniques. Le renforcement peut être sous forme de particules de petites tailles (longueur $\leq 1\text{ mm}$) [46, 71, 98, 109] ou de fibres longues (longueurs $\geq 10\text{ mm}$) [3, 9, 56, 78, 97, 107, 110]. Pour l'application spécifique d'isolation thermique des cuves de méthanier, les mousses sont renforcées à l'aide de faisceaux continus de fibres de verre, distribués aléatoirement dans les plans normaux à la direction d'expansion lors de la réaction de moussage (Figure 1-27) [15, 29, 105]. L'étude de l'impact du renforcement sera donc focalisée sur les renforts fibreux dits « longs » (longueurs $\geq 10\text{ mm}$) et continus (longueurs $> 50\text{ mm}$).

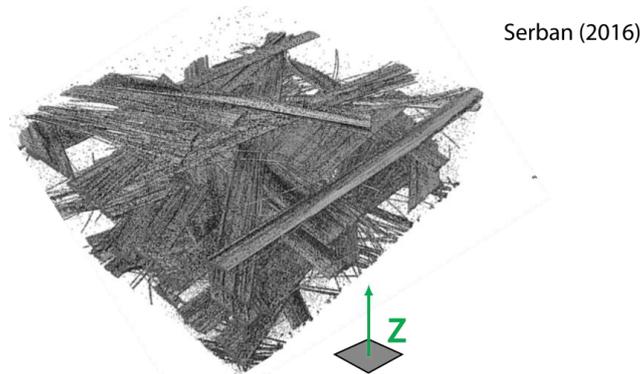


Figure 1-27 : Renforcement R-PUF – Image tomographique – Disposition des faisceaux de fibres de verre dans les plans normaux à la direction d'expansion Z (verticale) [42].

Serban [42] observe que, pour des gammes de longueurs des faisceaux de fibres allant de 12.5 mm à 50 mm , la variation des longueurs a peu d'influence sur les caractéristiques mécaniques dans la direction de renfort en traction et en compression. Seule, la variation du ratio massique (ou volumique) a un impact significatif sur les propriétés mécaniques des directions renforcées (dans la gamme de 0 à 20 % en masse).

L'ajout de renfort faisceaux de fibres de verre engendre l'augmentation du module élastique en compression et en traction. Il est en de même pour le niveau de contrainte du plateau plastique en compression et le seuil de rupture en traction (Figure 1-28) [15, 29, 42, 105, 106, 111]. Cette tendance observée à température ambiante est aussi valide à température cryogénique [56].

La rigidification des directions renforcées peut induire par effet poisson une rigidification des directions transversales. Ce phénomène est bien observé sur les propriétés mécaniques des directions Z des mousses polyuréthane non-renforcées (PUF) et renforcées (R-PUF). Leurs niveaux respectifs de contrainte du plateau plastique sont de 1.2 MPa (Figure 1-21) et de 1.5 MPa (Figure 1-29).

La contrepartie de cette rigidification de la structure est l'augmentation du caractère fragile du comportement mécanique en traction et en compression (Figure 1-28) [42]. Au-delà de la transition élastique-plastique, l'ajout de faisceaux de fibres de verre induit une réduction de la phase d'écoulement plastique avant rupture en traction et engendre l'apparition progressive d'oscillations

brusques du niveau de contrainte, synonyme d'un comportement plastique fragile (effondrement brutal et énergétique des cellules) [26].

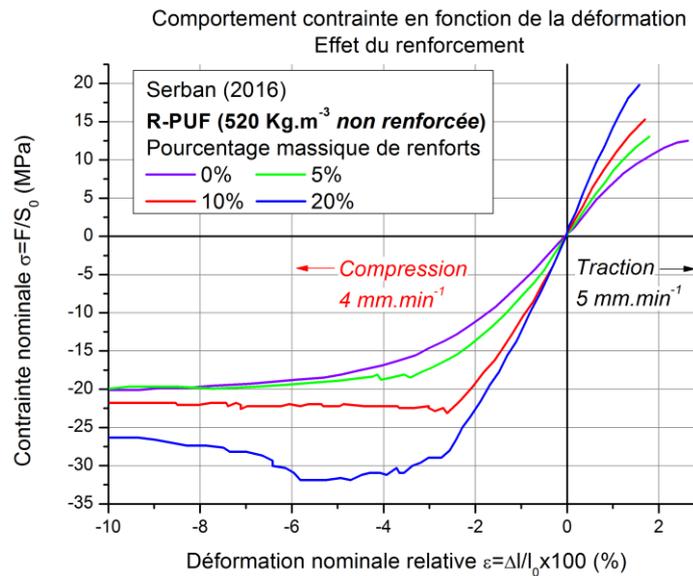


Figure 1-28 : Renforcement R-PUF - Comportement traction et compression monotone dans la direction X-Y (direction de renforcement) - Effet de l'ajout de fibres de verre longues (ratio massique) dans une mousse polyuréthane rigide (densité de la mousse non renforcée 520 Kg.m^{-3}) [42]

Dans le cas d'une disposition orientée des faisceaux de fibres de verre, dans les directions X et Y, orthogonales à la direction d'expansion, le comportement mécanique macroscopique du matériau est anisotrope (Figure 1-29) [15, 29, 105-107, 111]. Dans le cadre des matériaux R-PUF (densité totale de 133 Kg.m^{-3} et taux massique en fibres de verre de 15 %) proches des caractéristiques du matériau de l'étude, le comportement élastique en compression, ne semble pas être affecté par l'anisotropie de renforcement [111]. Seul, le niveau de contrainte du plateau plastique des directions renforcées augmente avec l'ajout des fibres de verre (voir Figure 1-21 et Figure 1-29).

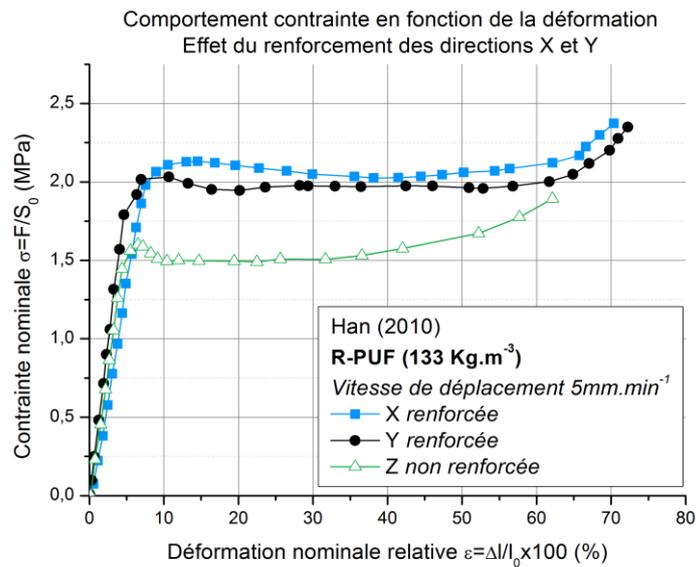


Figure 1-29 : Renforcement R-PUF - Comportement mécanique macroscopique anisotrope en compression monotone (Cube VER) d'un matériau R-PUF 133 Kg.m⁻³ qui possède les mêmes caractéristiques architecturales cellulaires que le matériau R-PUF de l'étude [106].

L'un des points critiques d'une majorité des composites, est l'adhésion entre les faisceaux de renfort et la matrice. Suite à ce constat, la question suivante peut-être formulée : « Lors de la propagation d'une fissure, celle-ci se propage-t-elle dans la matrice, dans le renfort ou à l'interface des deux ? ». Si la propagation de la fissure se localise dans l'une des trois zones citées, cela peut vouloir dire que ladite zone est la moins tenace et possède une énergie de cohésion interne plus faible que les deux autres [112].

Dans le cas de mousses renforcées, proches du matériau R-PUF de l'étude, l'étude des faciès de rupture, en traction [42] et en fissuration en mode I (de type K_{1c}) [56], à l'aide d'observations MEB et microscopiques, permet d'observer que les faisceaux de fibres de verre sont recouverts d'un enrobage de cellules polyuréthanes coalescentes (Figure 1-30). Dans ce cas, les fissures se sont propagées au sein du matériau PUF dans des zones proches de l'interface « fibre »/PUF (Figure 1-31). De part sa structure cellulaire à membranes fines, le matériau PUF possède une plus faible tenacité que l'interface « fibre »/PUF et les faisceaux de fibres de verre.

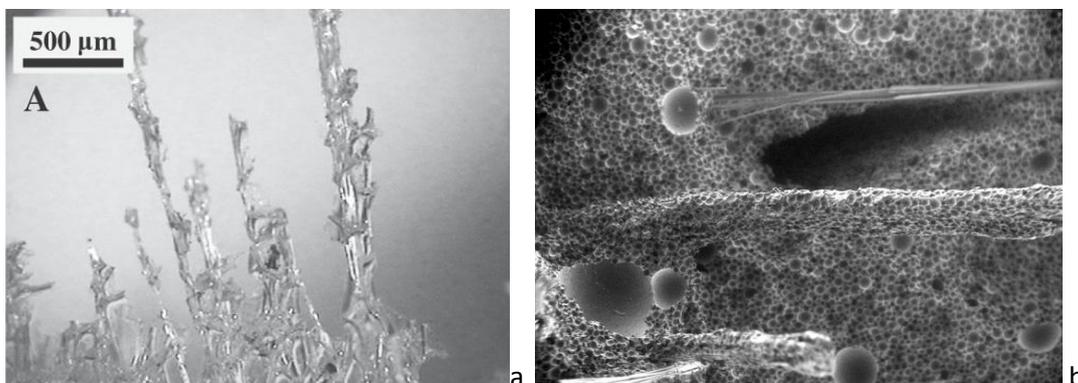


Figure 1-30 : Renforcement R-PUF - Observations MEB du faciès de rupture en fissuration mode I [56] (a) et en traction (grandissement x 100 - b) [42] de mousses polyuréthanes renforcées.

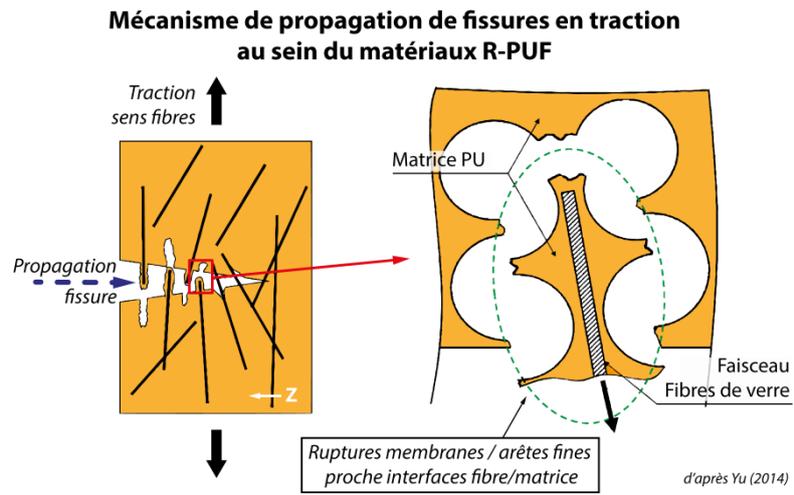


Figure 1-31 : Renforcement R-PUF - Mécanisme de fissuration proche interface fibre/matrice au sein du R-PUF [56]

Ce que l'on retient :

L'**ajout de faisceaux de fibres de verre longs et continus** aux matériaux PUF **permet d'accroître leurs propriétés mécaniques élastiques et plastiques** aussi bien en traction, qu'en compression et qu'en cisaillement.

Cependant le **procédé de fabrication des matériaux PUF, par expansion uniaxiale (coulée souple continue)**, induit une **dispersion hétérogène des nappes de faisceaux** suivant la direction Z des échantillons. Seules les **directions orthogonales à la direction d'expansion sont renforcées**. Il en résulte un **comportement mécanique anisotrope**.

La présence de faisceaux de fibres de verre au sein du matériau PUF, induit un « assemblage » de trois phases différentes : la phase gazeuse, le polyuréthane, et les faisceaux assimilés respectivement au vide, à la matrice et aux renforts potentiellement présents dans un matériau composite. La proximité de ces trois phases introduit la notion d'interface dite « **interface fibre/matrice** ». Pour des mousses polyuréthane de densité 133 Kg.m^{-3} et 520 Kg.m^{-3} , **la ténacité de l'interface se révèle être supérieure à la ténacité de la matrice PUF**, fragilisée par sa structure cellulaire à membranes fines.

Orientation de l'étude de la durabilité :

L'ajout de renforts orientés dans les matériaux PUF introduit deux caractéristiques notables :

- Un comportement mécanique anisotrope,
- L'association de deux milieux réactionnels différents aux zones interfaces fibre/matrice potentiellement génératrices de zones de concentration de contrainte et d'endommagement irréversible pouvant conduire à la création de chemin préférentiel de pénétration des solvants.

Renforcement de notre matériau R-PUF ?

D'après les documents techniques à notre disposition, le matériau R-PUF de l'étude a une densité de 130 Kg.m^{-3} et contient un taux massique de faisceaux de fibres de verre de 10 %.

Les faisceaux continus utilisés pour renforcer le matériau R-PUF sont composés de fibres de verre liées entre elles par ensimage (Figure 1-32 - a). Avant moussage les faisceaux ont une section comprise entre $150 \mu\text{m}$ et $200 \mu\text{m}$. Pour bien mettre en évidence la présence, au sein du faisceau, de multiples fibres de verre, on a réduit l'intégrité du faisceau en l'écrasant (Figure 1-32 - b). Les sections des fibres de verre sont comprises entre $20 \mu\text{m}$ et $35 \mu\text{m}$. Les aspérités observées sur les fibres de verre correspondent aux résidus d'ensimage.

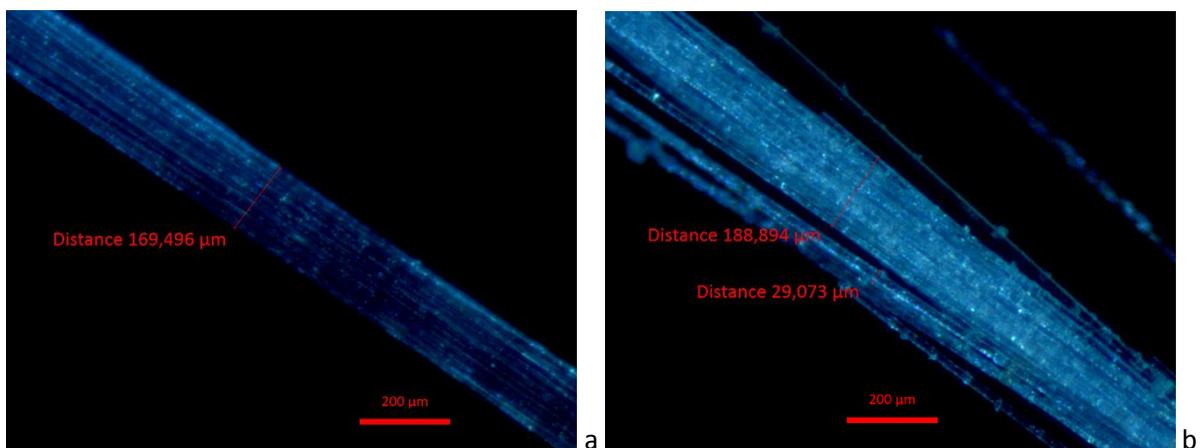


Figure 1-32 : Renforcement R-PUF - Observation au microscope optique (grandissement x5) d'un faisceau de fibres de verre continues prélevé au sein d'un « mat de verre » utilisé comme matière première lors de l'opération de moussage – faisceau sain (a) et faisceau endommagé pour illustrer la présence de fibres de verre (b)

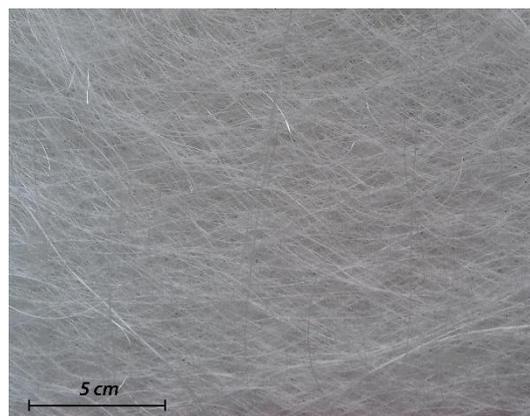


Figure 1-33 : Renforcement R-PUF – Mat de faisceaux continus de fibres de verre disposé dans le plan XY du matériau R-PUF et distribué par la réaction d'expansion suivant la direction Z.

Le renforcement du matériau R-PUF est (Figure 1-34) :

- Dispersé aléatoirement dans plans Z (perpendiculaire à la direction d'expansion) du fait de la structure des mats de faisceaux continus de fibres de verre,

- Distribué de manière homogène suivant la direction d'expansion.

Les faisceaux de fibres de verre continues, une fois le matériau R-PUF mise en forme, (cadre bleu foncé central - Figure 1-34) ont un diamètre moyen compris entre $250 \mu\text{m}$ et $300 \mu\text{m}$. Les fibres de verre qui composent le faisceau semblent enrobées par la matrice polyuréthane. L'ensimage permet la pénétration de la matrice polyuréthane dense au sein des faisceaux et l'accroche sur les fibres.

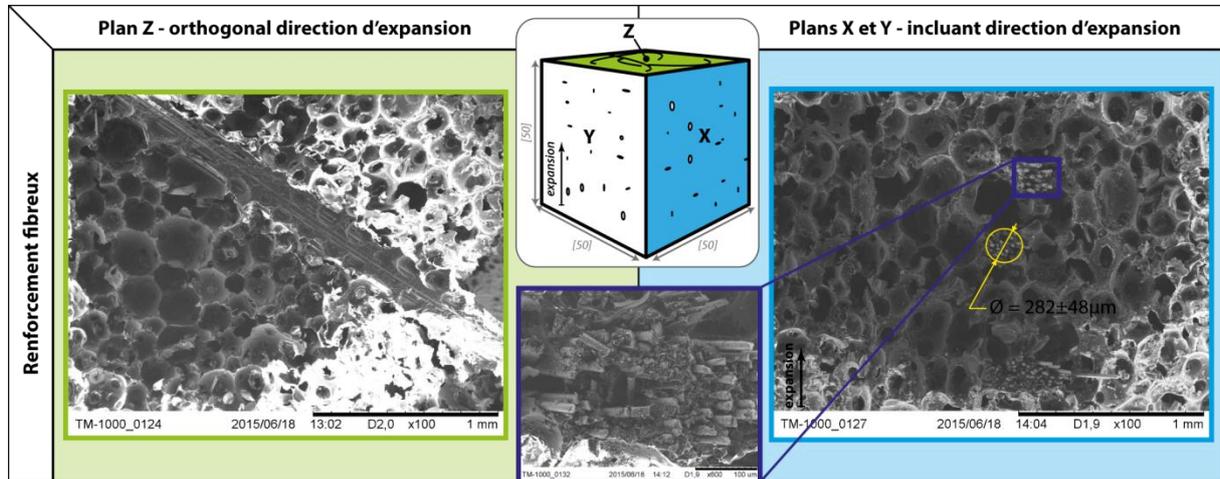


Figure 1-34 : Renforcement R-PUF - Etude topographique de l'anisotropie de renforcement fibreux (faisceaux de fibres de verre) (MEB).

Pour caractériser l'interface fibres / matrice, des observations topographiques MEB ont été réalisées à la suite d'un essai de traction. Le mode fissuration observé correspond à ceux observés par la littérature [28, 42], celle-ci se propage dans les cellules du matériau PUF proches de l'interface fibres / matrice (Figure 1-35). La cohésion interne des faisceaux ne paraît pas affectée.

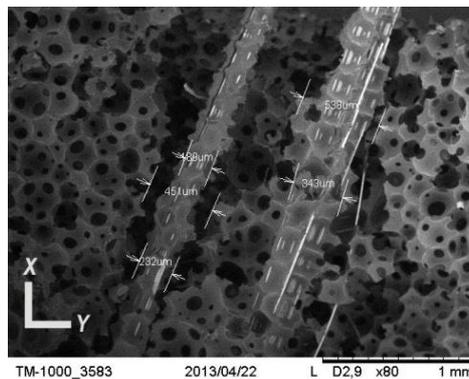


Figure 1-35 : Renforcement R-PUF - Observation MEB zone de fissurations PUF autour interface fibres verre/matrice PU lors d'une sollicitation en traction Z (normale aux plans de renforcement).

1.3 Etude de la durabilité en milieu humide

L'un des critères de sélection et d'optimisation des matériaux polymères est la durabilité de ses performances initiales en condition de mise en service.

Confiné en milieu humide ou en immersion, un matériau à matrice polymère absorbe de l'eau à l'état moléculaire, gazeux ou liquide (en fonction de la taille des chemins de diffusion et des interactions physico-chimiques présentes au sein du matériau) jusqu'à atteindre une teneur en eau d'équilibre [113].

Du fait de leur polarité, les molécules d'eau peuvent interagir avec les structures moléculaires des polymères et engendrer l'évolution, dans le temps, des propriétés de conformations (organisations des chaînes moléculaires dans l'espace), de compositions (altération de la structure par coupures de chaîne moléculaire) ou un couplage des deux phénomènes ; respectivement, on parle de vieillissement physique et de vieillissement chimique.

Cette partie bibliographique « Etude de la durabilité en milieu humide » sera scindée en trois sous-parties :

- **Polyuréthane (PU)** : Les travaux sur le sujet du vieillissement des polyuréthanes solides denses en milieu humide ou en immersion sont abondants. Ils ont permis de répondre aux questions sur les mécanismes de diffusion de l'eau au sein du PU et sur les lois de diffusion pouvant être utilisées ; principalement la loi de Fick.
- **Polyuréthane poreux à cellules fermées (PUF)** : L'étude du vieillissement des matériaux PUF est principalement focalisée sur la durabilité des performances thermiques notamment, sur l'évolution des pressions partielles des agents gonflants (CO₂, HCFC...) dans le temps au sein des cellules. La discussion autour des **mécanismes de diffusion** de l'eau **et de l'impact du vieillissement (physique et chimique)** de la matrice polyuréthane **sur les performances mécaniques est beaucoup moins détaillée**. On constate néanmoins que les auteurs mettent en évidence que la loi de Fick permet de modéliser les cinétiques de sorption uniquement pendant les premiers instants d'immersion. A partir des interprétations formulées par ces auteurs, nous proposons la modélisation des cinétiques de sorption avec un modèle non-fickien.
- **Polyuréthane poreux renforcé (R-PUF)** : L'utilisation de longs faisceaux de fibres de verre est très spécifique au milieu d'application de la mousse étudiée. Les renforts les plus étudiés dans la littérature de la thématique « vieillissement humide » sont de différentes natures (carbones, argiles, fibres naturelles) et de petites dimensions (dans la gamme du nanomètre au micromètre) ; ils sont d'ailleurs plus souvent cités sous l'appellation « charges ». Les comportements obtenus n'induisent pas d'anisotropie des propriétés physiques. Pour ces différentes raisons, nous focalisons nos recherches sur l'étude de l'interface fibres/matrices dans les matériaux composites à fibres longues afin d'établir un parallèle avec le matériau R-PUF de l'étude.

1.3.1 Durabilité des polyuréthanes

1.3.1.1 Mécanismes de sorption de l'eau

Lorsqu'une molécule d'eau est absorbée par les polyuréthanes segmentés, elle peut être sous deux états différents [65, 113-116] : liée par une ou deux liaisons hydrogène aux sites hydrophiles présents au sein du réseau moléculaire du matériau polyuréthane ou libre de toute interaction physique.

Ces deux états qui cohabitent au sein du matériau polyuréthane, sont à l'origine des deux théories sur les mécanismes de diffusion largement présentées dans la littérature :

Théorie de la progression par volumes libres

Les volumes dits « libres » peuvent être considérés comme un excès de volume autour des chaînes macromoléculaires pouvant être provoqué par des changements de conformations importants. Ces volumes dépendent étroitement de l'état thermodynamique du réseau. Ce mode de diffusion est considéré comme prépondérant pour des températures de vieillissement supérieures à la température de transition vitreuse du réseau. Ainsi, la diffusion des molécules d'eau au sein du réseau, se résume à la migration au sein des volumes non occupés par les chaînes moléculaires [113].

Cette théorie explique bien les résultats d'essais de sorption à température ambiante pour les réseaux moléculaires de segments souples dont les températures de transition vitreuse sont comprises dans les gammes de -80°C à -60°C et de -40°C à -30°C [77, 86, 117].

Du fait de cet état caoutchoutique et des faibles interactions présentes, les segments souples sont considérés comme des chemins préférentiels de diffusion (phase perméable) au sein de la matrice polyuréthane [116, 117].

Théorie de la progression de site en site

Les molécules d'eau polaires interagissent avec les groupements fonctionnels hydrophiles tels que les groupements éther C-O-C (présents au sein des segments souples), amines (N-H) et carbonyles (C=O) (présents au sein des segments rigides) [60, 114].

A l'état sec initial, ces sites hydrophiles sont soit liés entre eux par liaisons de type hydrogène soit à l'état libre (Figure 1-36). Une fois le polymère hydraté, les molécules d'eau pénétrantes peuvent interagir avec les sites hydrophiles qui d'un point de vue énergétique leurs sont le plus favorables [60, 61, 66, 79, 118].

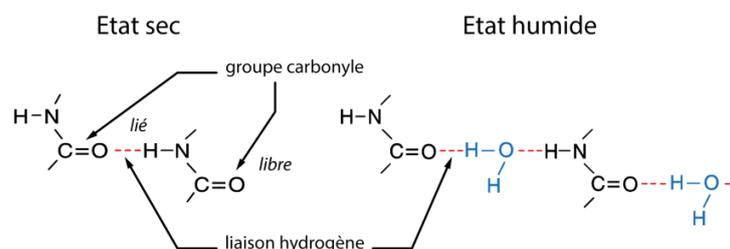


Figure 1-36 : Durabilité polyuréthane - Interactions des molécules d'eau avec les groupements hydrophiles amides –à l'état sec, liaison hydrogène entre groupement carbonyle et amine –à l'état hydraté, les molécules d'eau s'intercalent au sein des liaisons hydrogènes ou sur les sites libres.

Ces deux théories sont validées par les effets constatés du choix des monomères qui composent la matrice polyuréthane :

- Au sein des segments souples, le choix entre deux polyols éther PPG et PTMEG (voir structure moléculaire schématique Figure 1-8) peut modifier la concentration en eau dans le polymère. Elle est plus faible dans le cas du polyol PPG (Tableau 1-5) ; la gêne stérique provoquée par les groupements méthyles (R-CH₃) réduit le volume libre entre chaînes offert aux molécules d'eau diffusantes [59, 77].
- Toujours au sein des segments souples, le choix entre un polyol éther et un polyol ester, peut aussi avoir un effet sur la concentration d'eau dans le polymère. Elle est plus importante lorsque le monomère polyol est un polyéther. Les liaisons hydrogènes créées par les groupements éther (R-C-O-C-R' – R-(H-N)-R') sont moins énergétiques que les groupements ester (R-(C=O)-O-R' – R-(H-N)-R') ; l'organisation structurale moléculaire est donc moins stable au cours d'une immersion [59]. Cette perte de stabilité se traduit par l'augmentation du volume libre.
- Au sein des segments rigides, la concentration en eau est fonction de la présence des groupements aromatiques générateurs de liaisons dipôles-induits énergétiquement fortes (voir schéma des interactions secondaires au sein des segments rigides Figure 1-13). Plus le monomère isocyanate possède de groupements aromatiques (MDI > TDI, Figure 1-10), plus il peut contrer la solvation des liaisons hydrogènes des groupements amides et réduire l'augmentation des volumes libres [53, 72, 77, 117, 119].

L'évolution de ces mécanismes en fonction de la pénétration des molécules d'eau au sein de la matière poly(éther)uréthane est bien mise en évidence par les courbes de sorption isotherme présentées par Kanapitsas [77] et Pissis [86] (données expérimentales et modèle de Guggenheim–Anderson–DeBoer). **Les résultats sont analysés par nos soins** à l'aide des lois de Langmuir, de Henry et de Flory-Huggins afin de découpler les différents contributifs (Figure 1-37).

Pour les faibles concentrations en eau, la loi de Langmuir (Équation 1-1), décrit l'ad/absorption des molécules d'eau par des microcavités ou des sites à fort potentiel hydrophile. La loi de Henry (Équation 1-2), décrit un mécanisme de diffusion où les molécules d'eau pénétrantes occupent les sites d'accueil disponibles au sein de la matrice, sans modification physique de cette dernière. Au-delà d'une concentration en eau critique, la loi de Flory-Huggins (Équation 1-3) décrit l'évolution de l'état de dilution du milieu polymère (mélange eau/polymère) [113, 120].

Équation 1-1

$$[H_2O]_{\infty} = \frac{\alpha \times p_{H_2O}/\text{exterieur}}{1 + \beta \times p_{H_2O}/\text{exterieur}}$$

Équation 1-2

$$[H_2O]_{\infty} = S_{H_2O}/\text{échantillon} \times p_{H_2O}/\text{exterieur}$$

$$[H_2O]_{\infty} = k \times (p_{H_2O/exterieur})^n$$

Avec $p_{H_2O/exterieur}$ la pression partielle d'eau au sein de l'environnement de l'échantillon, $[H_2O]_{\infty}$ la concentration d'équilibre d'eau au sein de l'échantillon, $S_{H_2O/échantillon}$ la solubilité de l'eau au sein de l'échantillon et α , β , k , n les constantes.

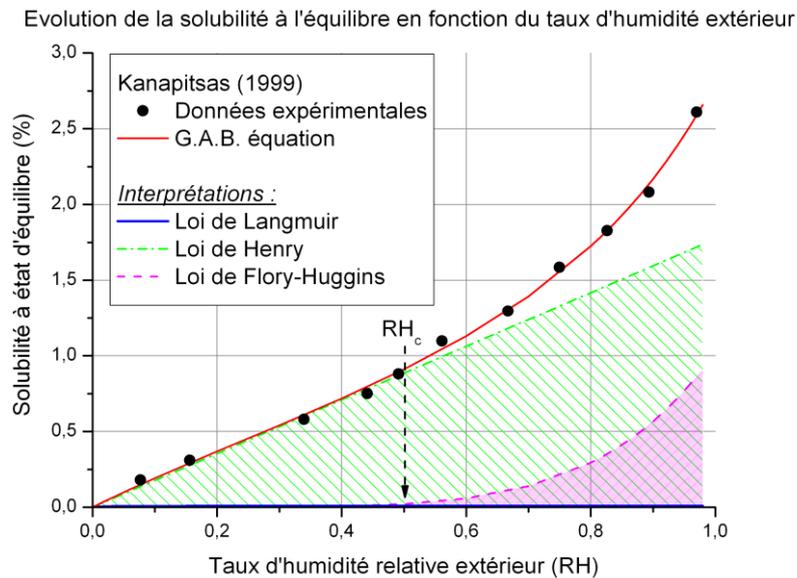


Figure 1-37 : Durabilité polyuréthane –Données expérimentales et modèles de GAB de sorption statique à 40°C d'un polyuréthane (ester/éther/HMDI) en fonction de l'humidité relative extérieur [77] - Analyses de l'isotherme de sorption à l'aide des équations de Langmuir, de Henry et de Flory-Huggins.

Ainsi, pour un poly(éther)uréthane, les processus d'ad/adsorption décrits par la loi de Langmuir sont quasi inexistantes. Pour des faibles taux d'humidité, le processus de diffusion suit le mécanisme mis en avant par la loi de Henry, les molécules d'eau occupent essentiellement les sites vacants dits « libres » présents au sein de la structure à l'état sec initial. L'eau diffuse préférentiellement dans les segments souples. Au-delà d'une activité de l'eau critique a_c (taux d'humidité), l'augmentation de la solubilité de l'eau au sein du matériau polyuréthane répond à l'association des mécanismes d'absorption de la loi de Henry et de la loi de Flory-Huggins. La solvation des liaisons hydrogènes des segments rigides (et en plus faible proportion, des segments souples) par les molécules d'eau dites liées, induit une augmentation des volumes libres disponibles et par conséquent, tend à accroître l'homogénéité du mélange eau/polymère [86, 113].

Ainsi, cette démonstration peut être aussi approximée à l'aide de la réalisation d'essais de sorption dynamique en immersion. Adamson [121] (matériaux polymères époxy) propose pour cela l'étude de la loi de gonflement qui consiste à étudier l'évolution du gonflement et donc des dimensions macroscopiques de l'échantillon en fonction du volume d'eau ad/absorbé calculé (hypothèse que les molécules d'eau présentes au sein de la matrice sont sous forme liquide - Équation 1-4) (Figure 1-38). Le volume d'eau libre est calculé à partir de la différence entre la variation de volume de l'échantillon induite (trait bleu - Figure 1-38) et le volume de gonflement théorique d'additivité des volumes (échantillon et eau globale) (trait rouge- Figure 1-38). L'eau liée induit le gonflement macroscopique

de la structure (aire bleue - Figure 1-38) et l'eau libre diffuse dans les volumes libres sans participer au gonflement (aire rouge - Figure 1-38).

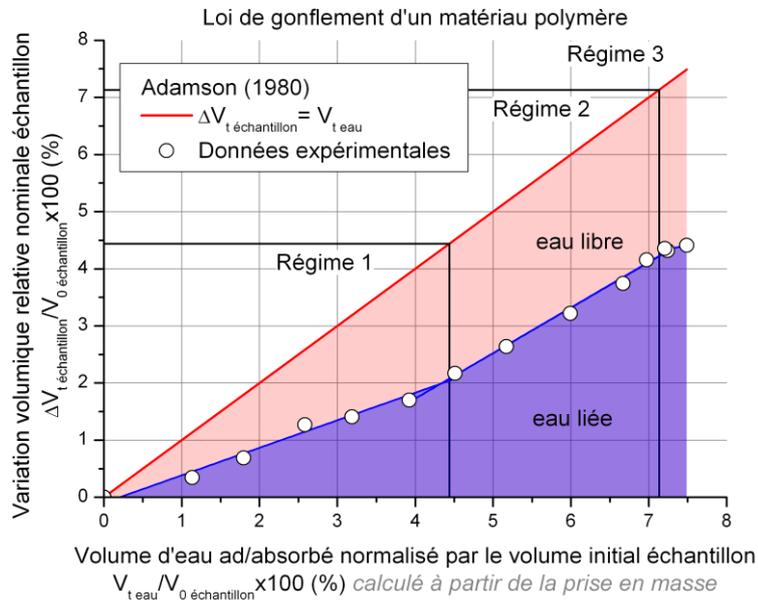


Figure 1-38 : Durabilité polyuréthane - Exemple de loi de gonflement : variation volumique de l'échantillon mesurée en fonction de son volume d'eau ad/absorbé calculé à partir de sa prise en masse – la relation linéaire entre les deux volumes (trait rouge continu) correspond à la présence d'eau sous forme essentiellement liée - Matériau polymère époxy immergé en eau à 40°C [121].

Équation 1-4

$$\frac{V_{\text{eau}}}{V_{0 \text{ échantillon}}} = \frac{\Delta m_{\text{échantillon}}}{V_{0 \text{ échantillon}}} \times \frac{1}{\rho_{\text{eau}}}$$

Avec V_{eau} le volume d'eau au sein de l'échantillon, $V_{0 \text{ échantillon}}$ le volume initial de l'échantillon, $m_{\text{échantillon}}$ la masse de l'échantillon, ρ_{eau} la masse volumique de l'eau.

1.3.1.2 Cinétique de diffusion

La pénétration de l'eau au sein du volume de l'échantillon est activée et pilotée par la présence d'une distribution hétérogène du potentiel chimique $\Delta\mu$ de l'espèce entre la surface en contact avec l'environnement extérieur et le cœur de l'échantillon. L'espèce pénétrante cherche à minimiser son potentiel chimique en migrant. Ce gradient de potentiel chimique, moteur du transport de l'espèce pénétrante, peut résulter de la présence d'une différence de concentration ΔC , de pression ΔP , de température ΔT , de potentiel électrique ΔE ,... ou autres variables thermodynamiques [122].

Le processus d'absorption de l'eau par l'échantillon peut être caractérisé par deux grandeurs physiques, étudiés à l'aide d'essais de gravimétrie :

- la teneur en eau à l'état d'équilibre,
- la cinétique de l'évolution de teneur en eau en fonction du temps entre l'instant initial de confinement et l'atteinte de l'état d'équilibre.

CHAPITRE 1

Introduction et positionnement de la problématique

La première loi de Fick [123] traduit très bien ce phénomène. Le flux d'eau est piloté par le gradient de concentration présent dans une direction spécifique (Équation 1-5).

Équation 1-5

$$J_x = -D_x \text{grad}[H_2O]$$

Avec J_x le flux d'eau dans la direction x , D_x le coefficient de diffusion dans la direction x , $\text{grad}[H_2O]$ le gradient de concentration en eau le long de la dimension de diffusion.

En considérant que le coefficient de diffusion D_x est constant en tout point de la direction x de diffusion de l'espèce, la seconde loi de Fick [123] traduit que la variation de la concentration en fonction du temps est proportionnelle à la dérivée seconde de la concentration en fonction de la dimension de diffusion x (Équation 1-6).

Équation 1-6

$$\frac{\partial[H_2O]}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2[H_2O]}{\partial x^2}$$

Avec $[H_2O]$ la concentration en eau au sein de l'échantillon, t indice de temps, D_x le coefficient de diffusion dans la direction x , x la dimension de direction de diffusion.

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle privilégiée, comme par exemple une plaque mince d'épaisseur e , l'évolution de la concentration moyenne d'eau au sein de l'échantillon en fonction du temps est traduite par l'Équation 1-7 [123]. Dans le cadre de ce modèle analytique, $[H_2O]_\infty$, la condition limite de concentration imposée au bord de l'échantillon est donc égale la concentration interne d'équilibre de l'échantillon.

Équation 1-7

$$\frac{\overline{[H_2O]}(t)}{[H_2O]_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2}\right]$$

Avec $\overline{[H_2O]}(t)$ la concentration moyenne en eau au sein de l'échantillon à l'instant t , $[H_2O]_\infty$ la concentration en eau au sein de l'échantillon à l'équilibre, D le coefficient de diffusion, t indice de temps, e l'épaisseur de la plaque semi-infinie.

Le regroupement de données de prise en masse d'eau à température ambiante d'échantillons polyuréthanes [36, 58, 77, 86, 124] modélisées analytiquement à l'aide de l'Équation 1-7 (Figure 1-39) permet de valider que la seconde loi de Fick décrit relativement bien la cinétique de diffusion de l'eau au sein des matériaux polyuréthanes à base de polyols ester et éther. Au cours des premiers instants d'immersion, la prise en masse de l'échantillon est proportionnelle à la racine carrée de la durée d'immersion, puis au-delà d'un temps de diffusion caractéristique tend vers un niveau de sorption d'équilibre.

Le choix d'un pénétrant de type « eau de mer », dont le potentiel chimique est plus faible que l'eau pure (distillée) [120], ne semble pas modifier la cinétique de prise en masse « fickienne » à température ambiante. Le coefficient de diffusion et le niveau de concentration à l'équilibre fickien semblent tout de même se trouver dans les gammes basses des niveaux relevés (Tableau 1-5) [124].

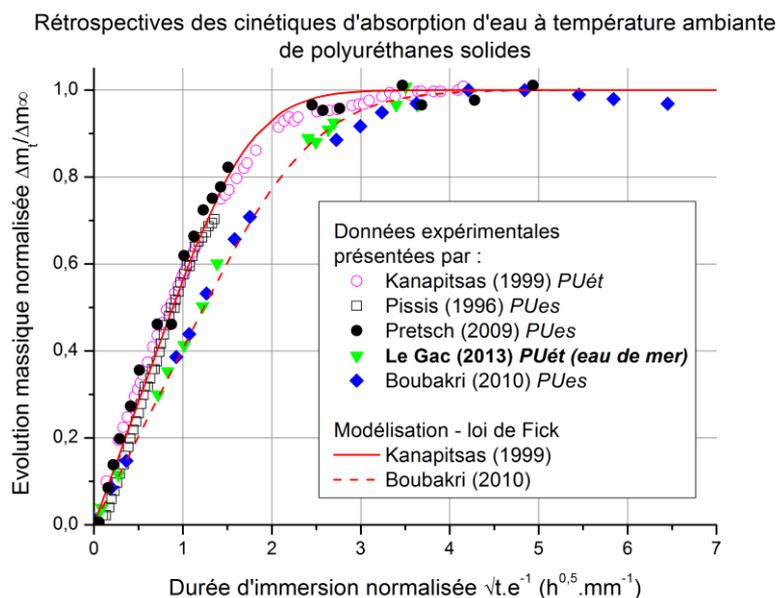


Figure 1-39 : Durabilité polyuréthane - Diffusion de l'eau dans des matrices polyuréthanes – Regroupement de données expérimentales de la littérature des cinétiques de sorption à température ambiante [36, 60, 77, 86, 124] (PUét = poly(éther)uréthane / PUES = poly(ester)uréthane) et modélisation analytique à l'aide de la seconde loi de Fick (Équation 1-7) (minimisation par méthodes des moindres carrés).

Tableau 1-5 : Durabilité polyuréthane – Niveau d'équilibre fickien et coefficient de diffusion fickien des polyuréthanes présentés Figure 1-39 en fonction de leur composition polyol – en gras poly(éther)uréthane – en bleu immersion en eau de mer [36, 60, 77, 86, 124].

Données expérimentales	Composition polyol	Résultats obtenus par modélisation Fick	
		Masse relative à l'équilibre fickien (%) $\Delta m_{\infty}/m_0 \times 100$	Coefficient de diffusion ($mm^2.h^{-1}$) D
Kanapitsas (1999) [77]	poly(éther)uréthane	2.3	6.3×10^{-2}
Le Gac (2013) [124]	poly(éther)uréthane	1.8	3.6×10^{-2}
Pissis (1996) [86]	poly(ester)uréthane	--	8.0×10^{-2}
Pretsch (2009) [60]	poly(ester)uréthane	1.3	7.3×10^{-2}
Boubakri (2010) [36]	poly(ester)uréthane	1.1	3.7×10^{-2}

1.3.1.3 Vieillesse physique

Mobilités moléculaires

Au cours du processus de diffusion, la solvation progressive des liaisons hydrogènes par les molécules d'eau liées a pour effet de provoquer l'augmentation des volumes libres accessibles et d'accroître l'entropie du mélange eau/polymère. L'effet généré par la « dilution » des chaînes moléculaires du polymère a un impact significatif sur la mobilité de ces dernières [86] et engendre

une baisse de la température de transition vitreuse de la phase affectée (segments rigides) [65, 77, 114].

Cinétiques de diffusion

Au cours du processus de diffusion, l'effet plastifiant des molécules d'eau pénétrantes entraîne des phénomènes de relaxations rapides. Ceci est mis en évidence par des essais DSC qui mesurent une baisse des températures de transition vitreuse significative quel que soit le niveau de concentration d'eau [86]. Les cinétiques de diffusion de l'eau sont confondues pour les deux mécanismes au sein du polyuréthane :

- Occupation des volumes libres,
- Interaction par liaisons hydrogènes (entraînant les mécanismes de types relaxation α).

Dans le cas des cinétiques de sorption des polyuréthanes présentés Figure 1-39 (immergés à température ambiante et libres de toutes contraintes), la seconde loi de Fick (Équation 1-7) permet l'interprétation du couplage entre les deux mécanismes de diffusion « eau libre et eau liée » ; la configuration des mécanismes de diffusion est telle que la vitesse de relaxation est plus rapide que la vitesse de migration des molécules d'eau pénétrantes.

Propriétés mécaniques

L'effet plastifiant des molécules d'eau liées à la structure moléculaire affecte de manière réversible les performances mécaniques à température ambiante [36, 58, 77, 86] (Figure 1-40) :

- Une baisse du module élastique,
- Une baisse des niveaux de contrainte et une augmentation des niveaux de déformations des seuils caractéristiques.

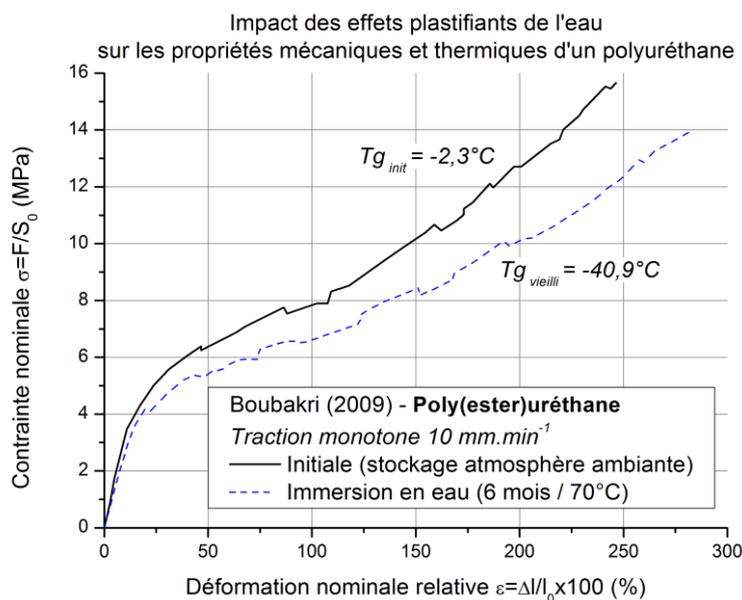


Figure 1-40 : Durabilité polyuréthane – Evaluation de l'impact des effets plastifiants de l'eau sur les propriétés mécaniques et thermiques d'un poly(ester)uréthane thermoplastique - effet de l'immersion après stockage en atmosphère ambiante [36].

La littérature considère que l'effet plastifiant de l'eau est réversible au séchage [36, 120, 125].

1.3.1.4 Vieillesse chimique

Structure moléculaire

Le vieillissement chimique implique une modification de la structure moléculaire de la matrice polyuréthane par coupures de chaîne macromoléculaire (rupture des liaisons covalentes). La diminution de la masse molaire moyenne et du degré de séparation des phases du polyuréthane peuvent engendrer une décroissance irréversible de ses performances mécaniques [37, 38, 53, 59, 60, 94-96, 119, 124, 126-133]. Ces coupures de chaîne sont causées par l'hydrolyse des groupements esters, uréthanes et urées, pilotée par l'action des molécules d'eau pénétrantes (sous forme basique H_3O^+ , neutre H_2O ou acide OH^-).

L'hydrolyse des polyesters par l'eau engendre la production d'acide carboxylique ($\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{-OH}$) et d'alcool ($\text{R}'\text{-OH}$) (Figure 1-41). L'acide carboxylique produit agit comme un catalyseur et peut entraîner l'hydrolyse de nouveaux groupements ester. La réaction de dégradation serait auto-entretenu dans ce cas. L'hydrolyse des groupements urées entraînent la production d'amines (R-NH_2) et un potentiel dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) (Figure 1-42). L'hydrolyse des groupements uréthanes entraînent la production d'amines (R-NH_2) en moindre quantité, d'alcool ($\text{R}'\text{-OH}$) et un potentiel dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) (Figure 1-43).

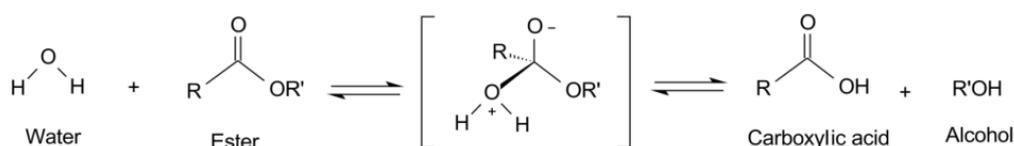


Figure 1-41 : Durabilité polyuréthane – Réaction d'hydrolyse des groupements ester – Production d'acide carboxylique et d'alcool [53].

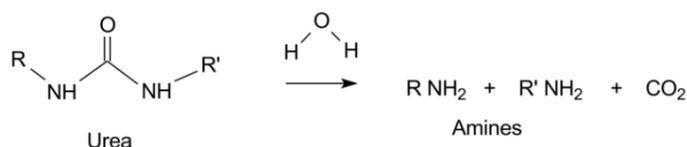


Figure 1-42 : Durabilité polyuréthane – Réaction d'hydrolyse des groupements urée – Production d'amines primaires [53].

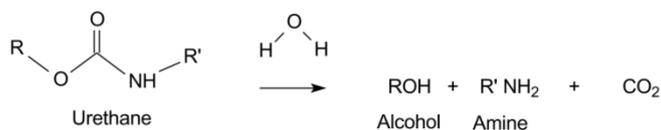


Figure 1-43 : Durabilité polyuréthane – Réaction d'hydrolyse des groupements uréthane – Production d'amines primaires et d'alcool [53].

Bien que, à l'équilibre, les concentrations d'eau soient plus faibles dans les poly(ester)uréthanes que dans les poly(éther)uréthanes (voir Figure 1-47) ; les poly(ester)uréthanes sont beaucoup plus sensibles aux réactions d'hydrolyse que les poly(éther)uréthanes beaucoup plus stables (Figure 1-44) [37, 38, 59, 134].

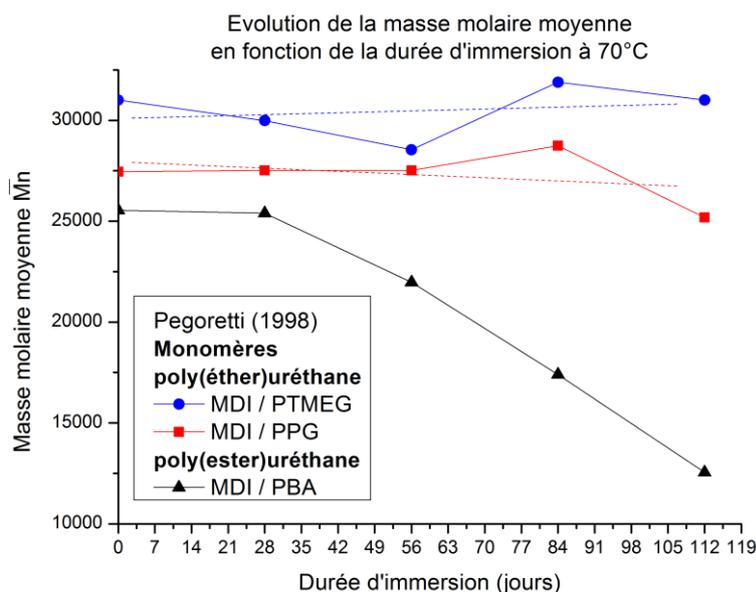


Figure 1-44 : Durabilité polyuréthane – Evolution de la masse molaire moyenne pour des poly(éther)uréthanes et un poly(ester)uréthane en fonction de la durée d'immersion à 70°C [59].

La dégradation hydrolytique des groupements ester est la réaction prédominante au sein des matériaux polyuréthane. Les dégradations hydrolytiques des groupements amides urées et des uréthanes sont d'ordre secondaire [37, 59, 60, 133]. Les groupements urées s'hydrolysent plus facilement que les groupements uréthanes [37, 53, 132]. Le rôle protecteur des groupements aromatiques, procure aux polyuréthanes à base de MDI une meilleure résistance à l'hydrolyse que les polyuréthanes à base de TDI [72, 132].

La spectroscopie infrarouge, couramment utilisée pour la caractérisation de la composition moléculaire des polyuréthanes [48, 61, 66, 79, 118] (voir Tableau 1-4 / Figure 1-14), peut aussi être utilisée pour l'identification des produits de dégradation hydrolytique dans le cadre du vieillissement des polyuréthanes [60, 94-96] (Figure 1-45). Au sein des segments souples, la production d'acide carboxylique (R-(C=O)-OH), générée par la dégradation des groupements esters, peut provoquer l'augmentation des bandes d'absorption dans la gamme $1800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ (C=O élongation). Au sein des segments rigides, l'hydrolyse des groupements urées et uréthanes provoque la production d'amine primaire (R-NH₂) observée par l'augmentation des bandes d'absorption dans la gamme $1602 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ (N-H cisaillement). Lors du processus d'hydrolyse des groupements amides par l'eau (addition – élimination), la liaison carbone-azote (C-N élongation) est affaiblit au profit de la liaison azote-hydrogène (N-H déformation) ; le pic d'absorbance, dans la gamme $1550 - 1515 \text{ cm}^{-1}$ décroît et se décale vers les nombres d'ondes plus importantes. L'interaction, par liaison hydrogène de l'eau avec les groupements carbonyles des segments rigides dissous et organisés, engendre la diminution et le décalage vers les nombres d'ondes plus faibles des pics d'absorbance caractéristiques des groupements carbonyles libres et liées, dans la gamme $1732 - 1704 \text{ cm}^{-1}$ (C=O élongation).

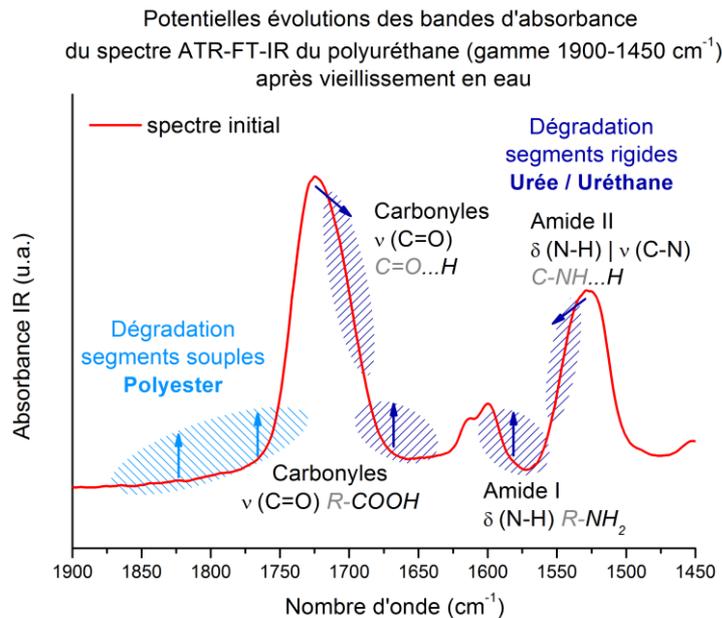


Figure 1-45 : Durabilité polyuréthane - Région spectrale IR (gamme 1900 – 1450 cm^{-1}) d'un polyuréthane – Synthèse des évolutions potentielles des bandes d'absorbance référencées par la littérature.

Cinétiques de diffusion

A long terme, l'hydrolyse des polyuréthanes peut entraîner la modification de la cinétique de diffusion de deux façons :

- Les données de prise en masse proposées par Boubakri [36, 58] et illustrées par la Figure 1-39, montrent un écart progressif du niveau de sorption par rapport au niveau d'équilibre fickien, au-delà de la durée d'immersion caractéristique de diffusion (atteinte du plateau d'équilibre). C'est le début de processus de perte de masse (Figure 1-46) [60, 124]. Dans ce cas, les produits de dégradation des réactions hydrolytiques sont lixiviés par l'eau. La Figure 1-46 relève deux informations : la plus forte sensibilité des poly(ester)uréthane au vieillissement chimique et la réaction d'hydrolyse en milieu alcalin (eau de mer) des groupements amides d'un poly(éther)uréthane est plus lente[132].
- Les données de prise en masse présentées par la Figure 1-47, montrent une toute autre cinétique de sorption à long terme. La masse relative des échantillons augmentent après l'atteinte du plateau d'équilibre fickien. Cette cinétique est aussi bien observée à 37°C qu'à 70°C [59]. Les coupures de chaînes moléculaires opérées par l'hydrolyse augmentent le caractère hydrophile du polyuréthane. Les molécules d'eau pénétrantes se lient à ces nouveaux sites attracteurs créés par la dépolymérisation et engendrent une nouvelle dynamique d'augmentation des volumes libres autour d'elle ; par conséquent, la prise en eau de l'échantillon est réactivée [59].

Il semblerait, tout de même, que ces deux phénomènes entrent en compétition au cours du processus d'hydrolyse à long terme. Pour les données de la Figure 1-46, le mécanisme de perte de masse domine, pour les données de la Figure 1-47, le mécanisme de gain de masse prévaut.

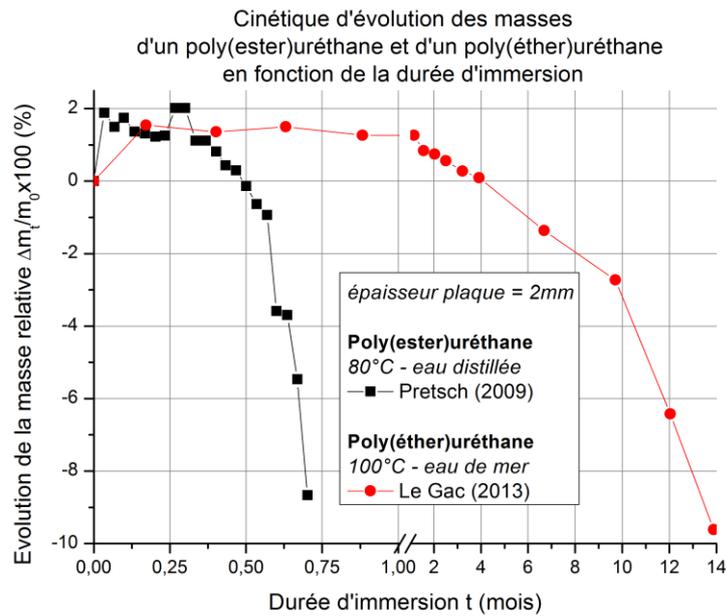


Figure 1-46 : Durabilité polyuréthane – Cinétique de perte de masse à long terme pour un poly(ester)uréthane et un poly(éther)uréthane immergés à haute température [60, 124].

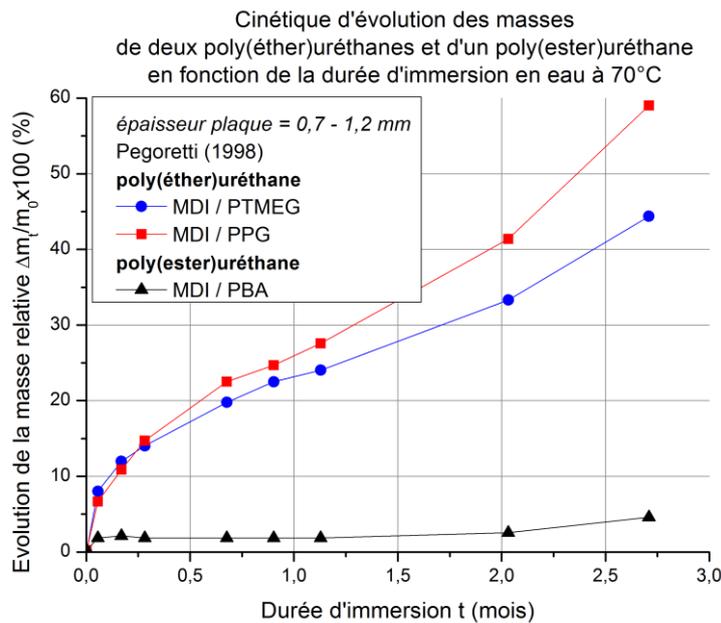


Figure 1-47 : Durabilité Polyuréthane –Cinétique de gain de masse à long terme - Influence du choix de la nature chimique des polyols (polyéther et polyester) sur les niveaux de solubilité et les cinétiques d'absorption de l'eau en fonction de la durée d'immersion [59].

Ces cinétiques de « perte de masse » (Figure 1-46) [36, 58, 60, 124] et « d'augmentation de sorption » (Figure 1-47) [59] apparaissent découplées du régime fickien. Dans un premier temps, le processus de diffusion fickien est très rapide ; les faibles épaisseurs des échantillons utilisés (de l'ordre de quelques millimètres) définissent des temps caractéristiques fickiens de l'ordre d'une à deux journées (durée nécessaire pour atteindre le seuil d'équilibre). Dans un second temps, les cinétiques d'hydrolyse sont beaucoup plus lentes, de l'ordre de la journée [36, 58-60] ou du mois [124].

Dans le cas de géométries d'échantillons plus grandes et/ou de coefficients de diffusion plus faibles, le processus d'hydrolyse et le processus de diffusion peuvent apparaître couplés. En raison de la dépendance des cinétiques des réactions d'hydrolyse au niveau de concentration en eau [37, 130, 132] la diffusion pilote l'avancement de la réaction.

Propriétés mécaniques

Les coupures au sein des chaînes moléculaires opérées par l'hydrolyse et l'affaiblissement des liaisons hydrogènes provoquées par la présence des molécules d'eau liée peuvent engendrer une baisse des performances mécaniques des polyuréthanes. Que ce soit en compression ou en traction, le module élastique, le seuil élastique de contrainte et de déformation chutent progressivement et irréversiblement avec l'augmentation de la durée d'immersion [135]. Dans certaines conditions de vieillissement (température ambiante et réaction d'hydrolyse lente), les niveaux de déformation des seuils élastiques et des seuils de rupture augmentent dans un premier temps puis chutent dans un second temps. Ces effets sont respectivement induits par une prédominance des effets plastifiants de l'eau puis des coupures de chaînes moléculaires générées par l'hydrolyse [124].

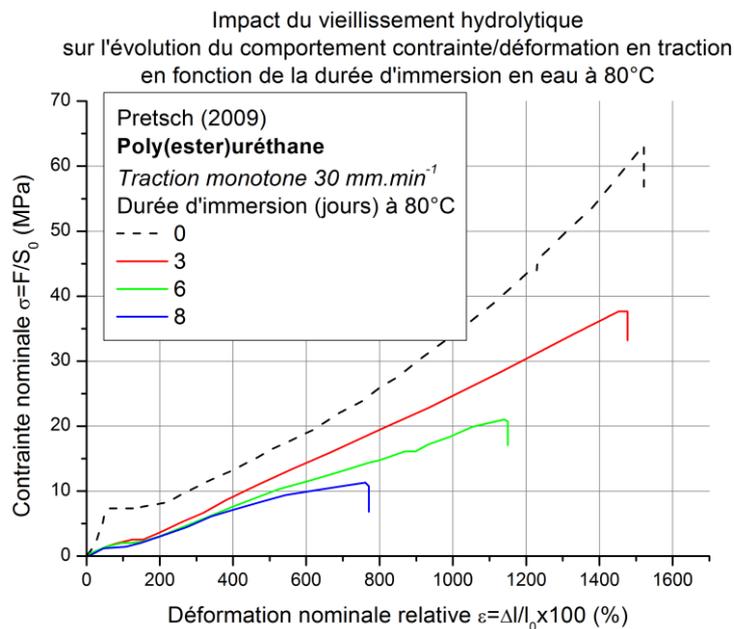


Figure 1-48 : Durabilité polyuréthane – Evolution du comportement contrainte / déformation en traction d'un poly(ester)uréthane en fonction de la durée d'immersion à une température de 80°C [60].

Ce que l'on retient :

Lors du conditionnement humide ou de l'immersion à température ambiante d'un polyuréthane, le processus de diffusion opérant couple deux mécanismes de diffusion :

- Les molécules d'eau diffusent préférentiellement au travers des **segments souples** en occupant les **volumes libres** disponibles.
- Les molécules d'eau interagissent par **liaison hydrogène** avec les sites hydrophiles des **segments rigides** (dissous au sein des phases souples ou organisés au sein des phases rigides). Cette interaction entraîne une modification des mobilités moléculaires (**relaxation α**) et une **augmentation du volume libre**. Ce deuxième mécanisme « eau liée » dépend de l'avancement du premier mécanisme « eau libre ».

Dans le cas des polyuréthanes étudiés à **température ambiante**, le **régime transitoire de diffusion** est interprété à l'aide de la **seconde loi de Fick**. Les mécanismes de diffusion volume libre et eau liée sont confondus et la vitesse de relaxation des chaînes moléculaires est supérieure à la vitesse de migration des molécules d'eau.

Les phénomènes d'augmentation du volume libre et de baisse des transitions vitreuses des segments rigides induisent, d'un point de vue macroscopique, une réaction de **gonflement** et un **effet plastifiant** abaissant les modules élastiques et les niveaux de contrainte et augmentant les niveaux d'allongement. Ces effets sont en partie **réversibles**.

A long terme, la réversibilité de ces phénomènes « physiques » peut être altérée par les **réactions chimiques d'hydrolyse**. La dégradation des groupements ester est de premier ordre, celles des groupements urée et uréthane sont de second ordre. Il en résulte que les **poly(éther)uréthanes** sont **plus stable** que les **poly(ester)uréthanes**. L'hydrolyse peut engendrer, d'un point de vue cinétique d'évolution des masses, deux effets antagonistes : soit un gain de masse induit par l'initiation de nouveaux sites hydrophiles ; soit une perte de masse générée par le lessivage des produits de dégradation. L'augmentation des **coupures de chaînes moléculaires** provoque une baisse **irréversible** des modules élastiques, des niveaux de contraintes et des niveaux de déformation.

1.3.2 Durabilité des polyuréthanes poreux à cellules fermées

1.3.2.1 Mécanismes de sorption de l'eau

Un système polymère poreux à cellules fermées connectées

Décrites au cours du paragraphe 1.2.2.2, les cellules du matériau R-PUF sont structurées par un réseau tridimensionnel d'arêtes (les sections moyennes sont de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$) et sont cloisonnées par des membranes fines (les épaisseurs sont de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$). Les cellules fermées obtenues forment un ellipsoïde (les dimensions dans le plan orthogonal à la direction d'expansion sont de l'ordre de $300\ \mu\text{m}$ et les dimensions des directions parallèles à la direction d'expansion sont de l'ordre de $350\ \mu\text{m}$).

Dans cette configuration de mousse polymère, la diffusion de l'eau peut se produire suivant différents modes de transport qui dépendent de la spécificité architecturale des composants cellulaires traversés et de l'état physique des pénétrants (liquide, gazeux) [113, 136, 137]. Les mécanismes de diffusion au sein de la structure poreuse peuvent être classés en fonction de l'échelle des pores et des interactions (Figure 1-49) :

- **Echelle dite « macro »** : dans le cadre du matériau R-PUF, les « macroporosités » peuvent être assimilées soit à un enchainement de cellules, à membranes perforées, connectées, apparentées à un pore de longue dimension, soit aux cellules fermées considérées comme des réservoirs unitaires. Les molécules d'eau pénétrante sont soit à l'état liquide ou à l'état gazeux.
Dans ces configurations, les dimensions caractéristiques des pores sont supérieures à $10\ \mu\text{m}$ et le libre parcours moyen caractérise principalement les collisions entre molécules d'eau. Le flux volumique des molécules d'eau diffusantes est piloté par la différence de pression entre l'entrée et la sortie des pores, et par la viscosité du fluide : ce mécanisme de diffusion obéit à la **Loi de Darcy** [136, 137].
- **Echelle « surfacique » et « solide dense »** : dans un premier temps, les molécules d'eau qui ont migré au sein du volume de la cellule sous forme liquide ou gazeux, interagissent avec la surface des parois polymères cellulaires et doivent rompre les liaisons qu'elles établissaient entre elles ; c'est le processus d'adsorption. Dans un second temps, les molécules d'eau pénètrent et se solubilisent au sein de la matrice polymère pour tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques, c'est le processus d'absorption. Ces deux mécanismes obéissent à la **Loi de Fick** (voir paragraphe 1.3.1.2).

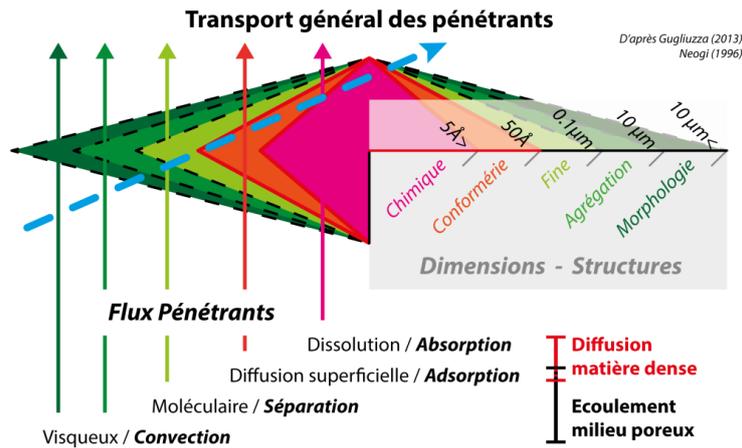


Figure 1-49 : Durabilité polyuréthane poreux - Mécanismes de transportant des pénétrants en fonction des paramètres dimensionnels et fonctionnels du matériau [113, 136].

D'un point de vue schématique et purement théorique, le système du matériau R-PUF soumis à une pénétration d'eau peut être considéré comme un enchainement de réservoirs fermés par des membranes perméables denses dans lesquelles les molécules d'eau migrent respectivement par écoulement liquide ou gazeux et par interactions moléculaires [35, 112, 138].

En émettant l'hypothèse d'une mobilité moléculaire plus importante en phase gazeuse (la migration au sein des pores offre moins de résistance que la diffusion dans les membranes denses) [138], l'anisotropie cellulaires ($L_Z > L_X$) observée dans le cadre l'architecture cellulaire du R-PUF peut engendrer une anisotropie des coefficients de diffusion globaux des directions concernées ($D_Z > D_X$) [139, 140].

Modélisation macroscopique du régime de sorption

L'une des problématiques majeures de la mise en œuvre de l'étude des régimes de sorption des matériaux poreux par gravimétrie est la sélection d'une géométrie représentative d'un « comportement homogène » de diffusion. Cela consiste à envisager un système de diffusion à une seule échelle caractéristique ; les détails à petite échelle disparaissent.

Dans cette configuration « homogène », en immersion, la diffusion d'eau dans les mousses polyuréthanes à cellules fermées rigides est généralement caractérisée à l'aide de la seconde loi de Fick [141-144] ; au cours des premiers instants d'immersion, la prise en masse des échantillons évolue proportionnellement avec la racine carrée de la durée d'immersion, et aux temps d'immersion longs, un plateau d'équilibre peut être atteint.

En effet, la seconde loi de Fick (Équation 1-7) corrèle bien les données expérimentales, proposés par Sabbahi [1, 141-144], de sorption des mousses polyuréthanes à cellules fermées rigides de haute densité ($510 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$) (Figure 1-50).

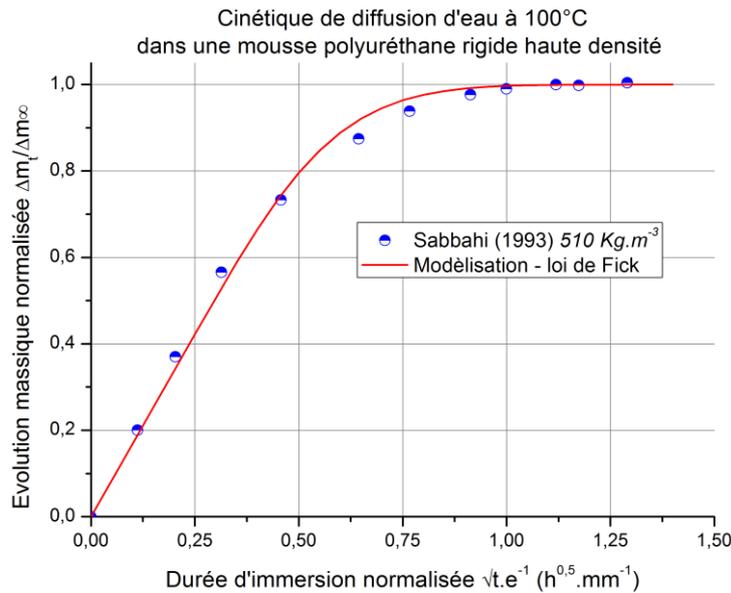


Figure 1-50 : Durabilité polyuréthane poreux - Cinétique de diffusion de l'eau en immersion à 100°C d'une mousse polyuréthane haute densité (510 Kg.m⁻³) à cellules fermées – Corrélation entre les données expérimentales [144] et la seconde loi de Fick.

Pour des mousses polyuréthanes à cellules fermées de plus faibles densités (320 Kg.m⁻³ [145], 45 Kg.m⁻³ et 28 Kg.m⁻³ [146]), seule la phase linéaire des premiers instants d'immersion peut être modélisée par la seconde loi de Fick. On propose, dans cette gamme de temps (durée d'immersion \sqrt{t} normalisée par l'épaisseur e , $\sqrt{t}.e^{-1} < 2 h^{0.5}.mm^{-1}$), de modéliser les cinétiques de sorption par une loi dite « Fick bas » (Figure 1-51) (Équation 1-7). Le temps caractéristique de diffusion fickienne est choisi dès lors qu'un écart vis-à-vis du comportement fickien est observé.

Au-delà de ce temps caractéristique de diffusion, la loi de Fick ne permet plus de décrire la cinétique de sorption de l'eau. On remarque, pour les données expérimentales proposées par Saha [145], que ce régime transitoire non-fickien prend fin dès l'atteinte d'un plateau d'équilibre à plus long terme (un temps de diffusion fickien d'environ 2 h^{0.5}.mm⁻¹ pour un temps transitoire non fickien d'environ 5 h^{0.5}.mm⁻¹) (Figure 1-51).

Loi de diffusion non-fickienne long terme

La complexité de cette cinétique de diffusion, au sein des matériaux polyuréthanes poreux à cellules fermées de moyenne/faible densité, peut être induite par la dissociation des cinétiques des mécanismes de migration de l'eau au sein du média poreux et de relaxation interne au sein de l'architecture polyuréthane [113, 147, 148]. La concentration en eau au sein de l'échantillon suit une loi de sorption dite « duale » ; la relation au temps des deux mécanismes de sorption n'est plus la même (Équation 1-8).

Équation 1-8

$$\overline{[H_2O]}(t) = k_{migration}\sqrt{t} + k_{relaxation}t^n$$

CHAPITRE 1

Introduction et positionnement de la problématique

Avec $\overline{[H_2O]}(t)$ la concentration moyenne en eau au sein de l'échantillon à l'instant t , t l'indice de temps, $k_{migration}$ un coefficient relatif au mécanisme de diffusion par migration, $k_{relaxation}$ un coefficient relatif au mécanisme de diffusion par relaxation, $n \neq 0.5$ une constante relative au temps.

Dans ce cas, ce phénomène peut être traduit par l'Équation 1-9. Cette équation est aussi utilisée par Cai et Weitsman [149] dans le cadre de l'interprétation des mécanismes de couplage entre déformation élastique/viscoélastique et diffusion de l'eau au sein de matériau dense. Cette équation traduit de manière simplifiée, à l'aide de l'évolution exponentielle en fonction du temps de la concentration en eau à la surface de l'échantillon (Équation 1-9), la cinétique complexe de l'évolution du potentiel chimique de l'eau au sein de l'échantillon [150].

Équation 1-9

$$[H_2O](0, t) = [H_2O](e, t) = [H_2O]_{\infty} + ([H_2O]_{init\ bord} - [H_2O]_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right)$$

Avec $\overline{[H_2O]}(t)$ la concentration moyenne en eau au sein de l'échantillon à l'instant t , $[H_2O]_{init\ bord}$ la concentration en eau au bord de l'échantillon initiale (condition limite initiale), $[H_2O]_{\infty}$ la concentration en eau au sein de l'échantillon à l'équilibre, D le coefficient de diffusion, t l'indice de temps, t_r le temps caractéristique de « relaxation », e l'épaisseur de la plaque semi-infinie.

Avec cette condition limite et un mécanisme de diffusion fickien (le gradient de concentration pilote le flux de pénétrant au sein du matériau), on obtient une cinétique de diffusion en deux phases :

- Au cours de la première phase, le mécanisme de diffusion préférentiel répond à la loi de Fick. Le flux d'eau est piloté par le remplissage des zones les moins résistives (volumes intracellulaires) jusqu'à l'atteinte d'un niveau d'équilibre ($[H_2O]_{init\ bord}$). Les membranes polyuréthanes jouent le rôle de frein à la migration des molécules d'eau.
- Au cours de la deuxième phase, la matrice polyuréthane de la structure cellulaire tend vers un état d'équilibre par relaxation moléculaire. Le gonflement de la structure réactive le gradient de potentiel chimique de l'eau. La concentration à la surface de l'échantillon est considérée variable au cours du temps (t_r) jusqu'à l'atteinte du niveau de concentration finale ($[H_2O]_{\infty}$).

L'évolution de la concentration moyenne d'eau absorbée est alors d'écrite par l'Équation 1-10, elle est présentée de manière plus détaillée par les travaux de Durier [150].

Équation 1-10

$$\frac{\overline{[H_2O]}(t)}{[H_2O]_{\infty}} = 1 - 2 \frac{[H_2O]_{\infty} - [H_2O]_{init\ bord}}{[H_2O]_{\infty}} \sqrt{\frac{Dt_r}{e^2}} \tan\left(\frac{e}{2\sqrt{Dt_r}}\right) \exp\left(-\frac{t}{t_r}\right) - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \frac{1 - (2n-1)^2 \pi^2 \frac{[H_2O]_{init\ bord} Dt_r}{[H_2O]_{\infty} e^2}}{1 - (2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt_r}{e^2}} \exp\left[-(2n-1)^2 \pi^2 \frac{Dt}{e^2}\right]$$

Avec $\overline{[H_2O]}(t)$ la concentration moyenne en eau au sein de l'échantillon à l'instant t , $[H_2O]_{init\ bord}$ la concentration en eau au bord de l'échantillon initiale (condition limite initiale), $[H_2O]_{\infty}$ la concentration en eau au sein de l'échantillon à l'équilibre, D le coefficient de diffusion, t l'indice de temps, t_r le temps caractéristique de « relaxation », e l'épaisseur de la plaque semi-infinie.

En considérant que le régime de sorption non-fickien des matériaux mousses polyuréthanes est induit par la dissociation des mécanismes de migration et de relaxation structurale, nous avons modélisé les données expérimentales de Saha [145] et Adao [146] à l'aide de l'Équation 1-10 ; le comportement fickien initial (Fick Bas) est conservé et l'effet non linéaire potentiellement généré par la relaxation de la matrice polyuréthane semble être bien corrélé (Figure 1-51 – trait rouge continu - optimisé). A partir des paramètres de diffusion obtenus (Figure 1-51 – trait rouge continu - optimisé), les cinétiques de sorption ont été extrapolées à plus long terme (Figure 1-51 – trait rouge discontinu - prévision); on observe l'atteinte d'un niveau d'équilibre de solubilité. Pour les données expérimentales de Saha [145], le niveau d'équilibre de solubilité est atteint expérimentalement. Pour les données expérimentales de Adao [146], les durées d'immersion expérimentales ne sont pas suffisamment longues.

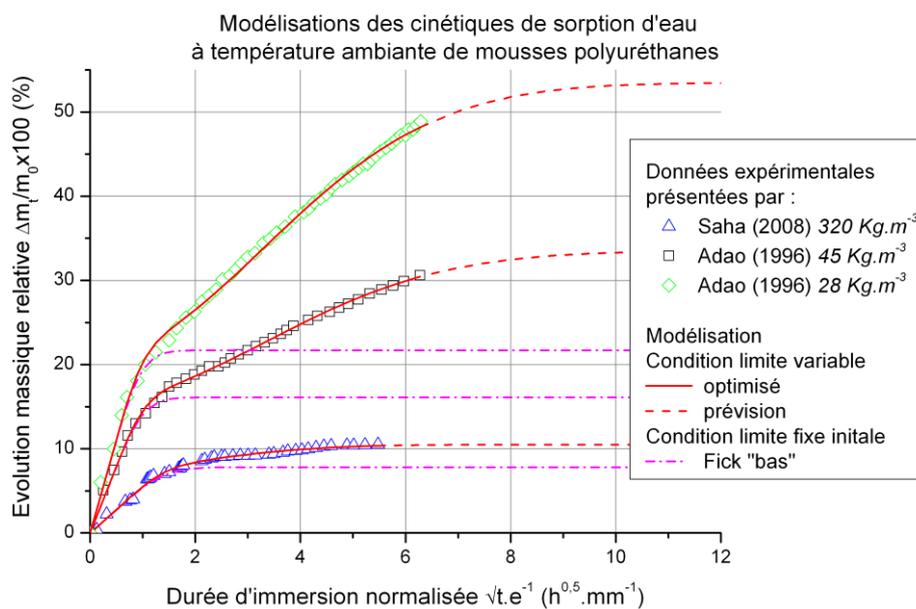


Figure 1-51 : Durabilité polyuréthane poreux – Cinétique de diffusion de l'eau au sein de mousses polyuréthanes moyennes et basses densités à cellules fermées en immersion à température ambiante – Corrélation entre données expérimentales [145, 146] modélisées à l'aide de la seconde loi de Fick à conditions limites variables [150].

L'Équation 1-10 permet d'appréhender les cinétiques de diffusion de l'eau dans les mousses polyuréthanes à cellules fermées à température ambiante pour des densités allant de 28 Kg.m^{-3} à 320 Kg.m^{-3} .

Impact de la porosité sur les cinétiques de diffusion

Le regroupement des résultats de modélisation des données expérimentales issues de la littérature (Figure 1-52) nous permet d'identifier l'effet de la porosité (densité) sur les propriétés de diffusion :

- Plus la densité du matériau s'approche de celle du polyuréthane solide (courbe violette), plus l'allure de la cinétique de sorption tend vers un comportement fickien,

- À l'inverse plus la densité diminue (courbe verte), plus le comportement dit « sorption duale » est marqué.

La baisse de la densité induit une augmentation des niveaux de solubilité à l'équilibre, une augmentation du coefficient de diffusion du domaine linéaire, une augmentation du niveau de solubilité nécessaire à l'activation du régime non linéaire (baisse du ratio de concentration $M_{\text{plateau fick bas}}/M_{\text{équilibre}}$) et une augmentation du temps caractéristique de variation des conditions limites au bord de l'échantillon (Tableau 1-6).

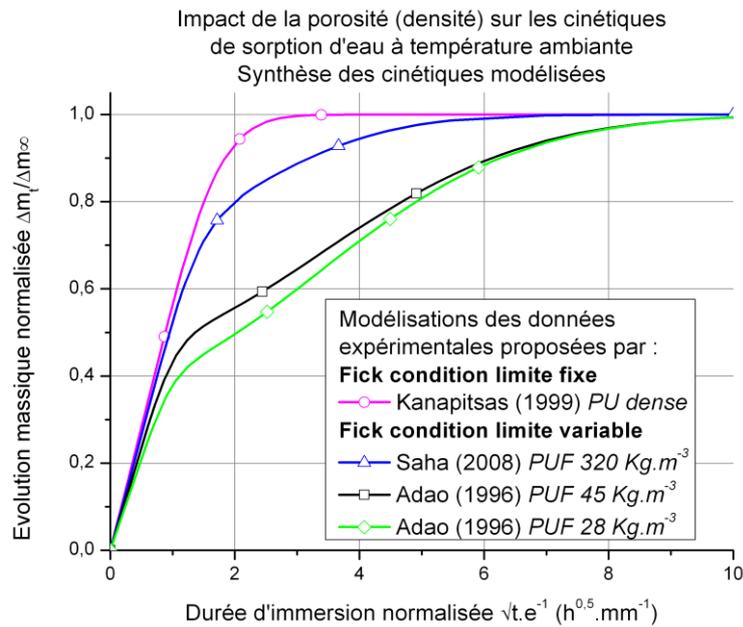


Figure 1-52 : Durabilité polyuréthane poreux – Superposition des données issues de la littérature et modélisées à l'aide de l'équation de Fick à conditions limites fixes et à conditions limites variables – Données de prise en masse normalisées par la solubilité du plateau d'équilibre.

Tableau 1-6 : Durabilité polyuréthane poreux – Paramètres de diffusion des polyuréthanes poreux et denses présentés Figure 1-51 et Figure 1-52 – Obtenus par modélisation des données expérimentales collectées dans la littérature

		Résultats obtenus par modélisation				
		Temps court			Temps long	
Données expérimentales	Type de solide	Masse relative du plateau fickien (%)	Coefficient de diffusion fickien (mm ² .h ⁻¹)	M _{plateau} /M _é équilibre	Masse relative à l'équilibre (%)	Temps de relaxation (h ^{0.5} .mm ⁻¹)
		$\Delta M_{plat}/M_0$	D	M_{plat}/M_∞	$\Delta M_\infty/M_0$	$\sqrt{t_e}/e$
		× 100			× 100	
Kanapitsas (1999) [77]	PU dense	2.3	6.3x10⁻²	1	2.3	--
Saha (2008) [145]	PUF 320 Kg.m ⁻³	7.8	9.8x10 ⁻²	0.74	10.5	3.1
Adao (1996) [146]	PUF 45 Kg.m ⁻³	16.1	1.8x10 ⁻¹	0.48*	33.5*	4.7*
Adao (1996) [146]	PUF 28 Kg.m ⁻³	21.9	2.0x10 ⁻¹	0.41*	53.5*	4.7*

* données théoriques : les durées d'essai de ces références ne sont pas assez longues pour prétendre observer un plateau d'équilibre. Les résultats présentés ont été obtenu à l'aide de la simulation des données sur la base du modèle proposé.

Pour tracer les relations entre le paramètre de porosité (densité relative Équation 1-11) et les paramètres des modèles de diffusion, on a sélectionné arbitrairement une densité matière polyuréthane commune à toutes les mousses de la littérature (masse volumique identifiée Figure 1-5). La densité relative du polyuréthane solide dense est de 1.

Équation 1-11

$$\text{Densité relative } \rho^* = \frac{\rho_{\text{échantillon}}}{\rho_{PU}} \text{ avec } \rho_{PU} = 1150 \text{ Kg.m}^{-3}$$

$$\text{Taux de porosité volumique } \Phi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{échantillon}}}{\rho_{PU}} \right)$$

Avec $\rho_{\text{échantillon}}$ la masse volumique de l'échantillon et ρ_{PU} la masse volumique de la matrice dense.

En reportant les paramètres de diffusion obtenus (Tableau 1-6) en fonction de la densité relative (Figure 1-53, Figure 1-54, Figure 1-55 et Figure 1-56), on identifie la relation suivante (Équation 1-12) :

Équation 1-12

$$P_{diffusion} = a \left(\frac{\rho_{\text{échantillon}}}{\rho_{PU}} \right)^b$$

Avec a une constante de proportionnalité, b une constante de puissance, $P_{diffusion}$ le paramètre de diffusion : la solubilité plateau fickien, le coefficient de diffusion, le ratio entre niveau de concentration du plateau Fick bas et le niveau de concentration à l'équilibre, la solubilité à l'état d'équilibre.

Tableau 1-7 : Durabilité polyuréthane poreux – Résultats des paramètres de l'Équation 1-12 modélisés respectivement sur la Figure 1-53, la Figure 1-54, la Figure 1-55 et la Figure 1-56

Base de temps	Paramètres de diffusion	Paramètres identifiés	
		a	b
Court terme	Solubilité Fickienne (%)	0.44	-0.57
	Coefficient de diffusion linéaire (mm ² .h ⁻¹)	-1.19	-0.29
Long terme	M _{plateau fick bas} / M _{équilibre}	6.98x10 ⁻⁴	0.23
	Solubilité équilibre (%)	0.44	-0.80

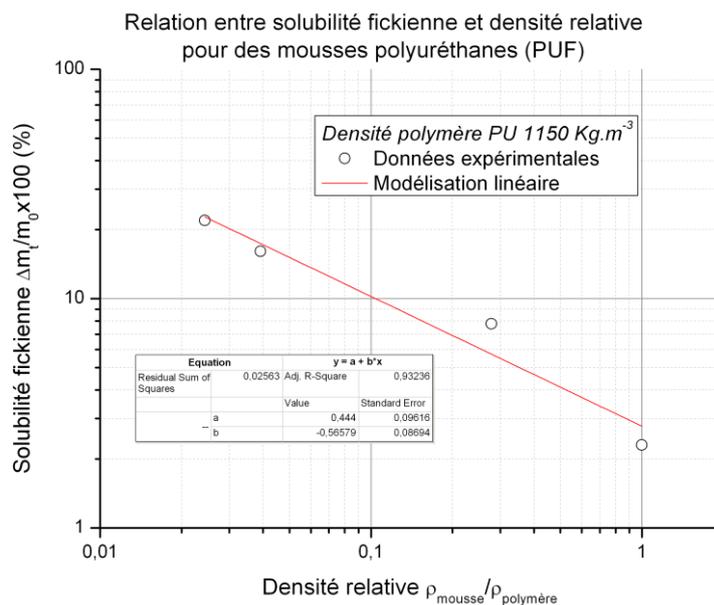


Figure 1-53 : Durabilité polyuréthane poreux – Exploitation des résultats des modélisations analytiques de diffusion dans les matériaux polyuréthanes poreux et dense à température ambiante des données collectées dans la littérature

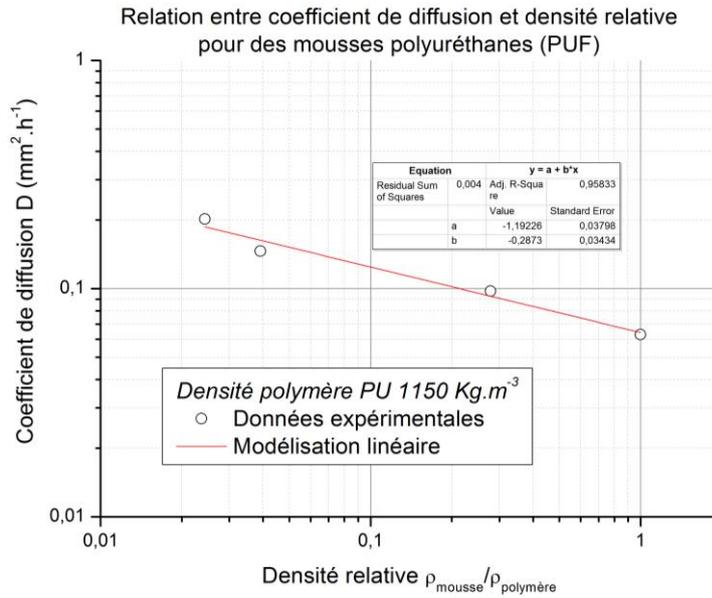


Figure 1-54 : Durabilité polyuréthane poreux – Exploitation des résultats des modélisations analytiques de diffusion dans les matériaux polyuréthanes poreux et dense à température ambiante des données collectées dans la littérature

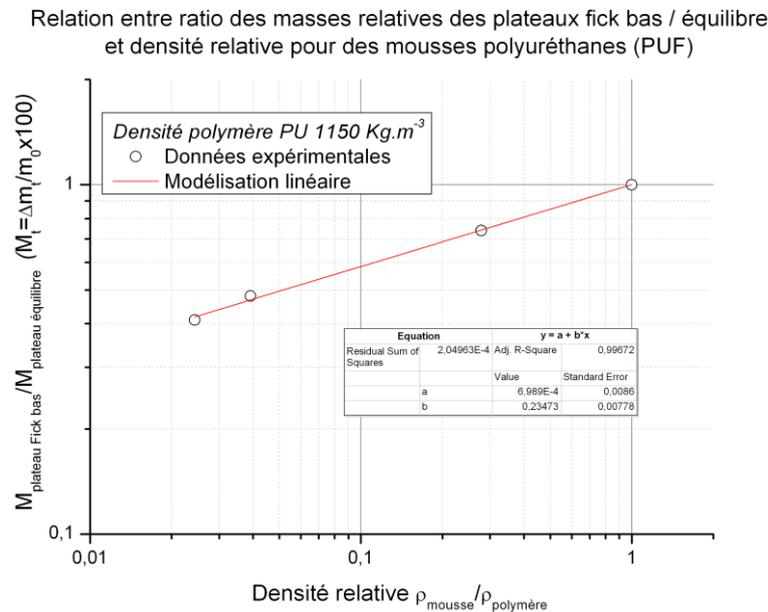


Figure 1-55 : Durabilité polyuréthane poreux – Exploitation des résultats des modélisations analytiques de diffusion dans les matériaux polyuréthanes poreux et dense à température ambiante des données collectées dans la littérature

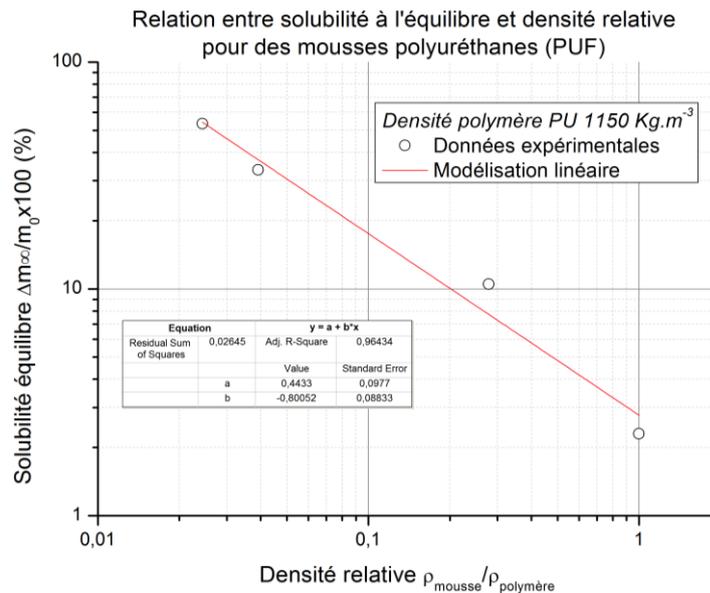


Figure 1-56 : Durabilité polyuréthane poreux – Exploitation des résultats des modélisations analytiques de diffusion dans les matériaux polyuréthanes poreux et dense à température ambiante des données collectées dans la littérature

1.3.2.2 Vieillessement

Cinétiques de diffusion

A long terme, on constate aux vues des résultats précédents que le vieillissement physique (relaxation structurale) peut avoir un rôle important au sein des mécanismes de diffusion dans les mousses polyuréthanes rigides à cellules fermées. Gugliuzza [136] remarque, de manière globale pour l'ensemble des matériaux poreux polymères, que la sensibilité au gonflement macroscopique est plus forte lorsque les dimensions cellulaires sont importantes (densité faible). Cependant, les auteurs des précédents travaux cités ne présentent pas les cinétiques de gonflement macroscopique et ne les corrélient pas aux cinétiques de prise en masse des échantillons (PUF).

A long terme, à notre connaissance, l'impact du vieillissement chimique de la matrice polyuréthane des mousses à cellules fermées sur les cinétiques de diffusion n'est pas un sujet abondamment abordé par la littérature.

On remarque aussi que **peu de travaux expérimentaux s'intéressent à l'impact de l'anisotropie cellulaire** des mousses à cellules fermées sur les cinétiques de sorption.

Intégrité physique des structures cellulaires

Il s'avère que l'une des faiblesses de l'architecture cellulaire des mousses rigides à cellules fermées est la finesse de ses membranes ; en effet, il semblerait que plus le ratio $R_{finesse\ struct} = e_{arête} / e_{membrane}$ est élevé, plus les membranes sont endommagées :

- Saha [1] (PUF de 320 Kg.m^{-3}), pour un ratio $R_{\text{ finesse struct}}$ relativement proche de 1 (Figure 1-57 - a), observe un changement dimensionnel de la structure cellulaire, un gonflement après immersion 2 semaines à 23°C et une rétractation après séchage. Les éléments de la structure cellulaire ne semblent pas être endommagés.
- Hou [71] (PUF de 73 Kg.m^{-3}) constate la perforation des membranes fines et mesure une augmentation du taux de cellules ouvertes après l'opération de séchage post vieillissement humide (95 %HR pendant 22 h à 50°C) ; le taux de cellules endommagées (ouvertes) est à l'état initial non vieilli de 20.7 %, post immersion de 22.8 % et post immersion-séchage de 30.4 % (Figure 1-57 - b).

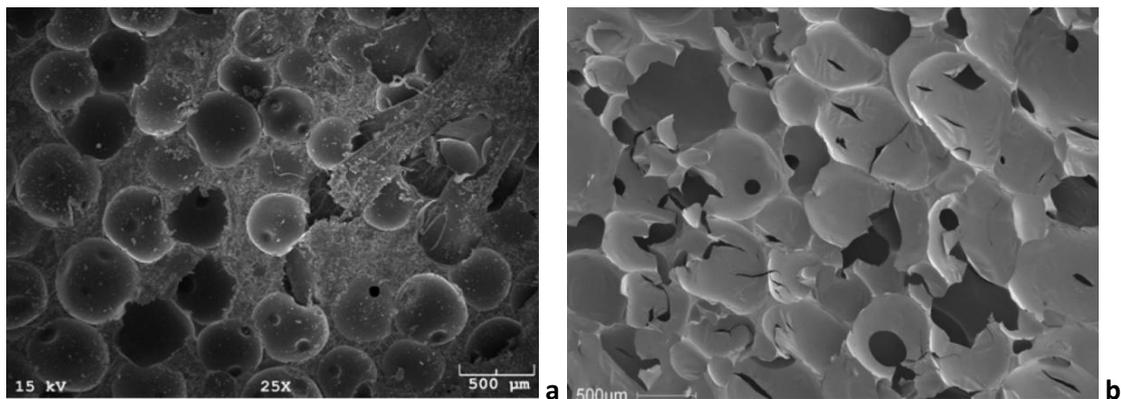


Figure 1-57 : Durabilité polyuréthane poreux – Observation MEB (grandissement $\times 25$ et $\times 30$) post immersion-séchage, PUF de 320 Kg.m^{-3} [1] (a) et PUF de 87 Kg.m^{-3} [71] (b)

Propriétés mécaniques

Les **effets du vieillissement physique et chimique** des mousses polyuréthanes à cellules fermées **en immersion sur les propriétés mécaniques n'est pas un sujet d'étude couramment abordé**. Toutefois, quelques résultats et observations d'étude mécanique post vieillissement, dans différents contextes, apparaissent dans la littérature :

- Huo [71] (PUF de 73 Kg.m^{-3}), constate que les modules élastiques en compression monotone et en fatigue sont relativement identiques pour les trois phases de vieillissement étudiées : état initial, post immersion et post séchage. Huo [71] propose une méthode peu courante de caractérisation de l'abatement de l'intégrité cellulaire en fonction des conditions de vieillissement à l'aide de la mesure du taux de cellules ouvertes ; il constate une augmentation significative de ce marqueur après séchage.
- Saha [1] (PUF de 320 Kg.m^{-3}), observe pour des durées d'immersion à température ambiante de 48 h jusqu'à 2 semaines, que les propriétés élastiques (module et contrainte seuil) en flexion augmentent avec la durée d'immersion. Cependant, cette observation reste discutable car les résultats proposés révèlent que les propriétés mécaniques de l'un des trois échantillons testés décroît avec l'augmentation de la durée d'immersion (la population d'échantillons testés semble être trop faible).

L'augmentation des propriétés mécaniques avec la durée d'immersion peut être expliquée par l'action de l'eau sur la réticulation du réseau macromoléculaire partiellement réticulé ou sur une cristallisation des produits de dégradation [96].

- Pellizzi [96] (PUF de 30 Kg.m^{-3}), joue sur le paramètre température pour faire vieillir ses mousses : 90°C à $50\% \text{HR}$. Les propriétés mécaniques élastiques en compression monotone (module et contrainte seuil) diminuent avec l'augmentation de la durée de vieillissement (Figure 1-58) ; on observe sur les images MEB que le comportement mécanique de la mousse passe d'un régime ductile à un régime fragile. La cinétique d'abatement mécanique observée évolue en accord avec les phénomènes de coupures de chaînes par réactions hydrolytiques mesurées à l'aide de la spectrométrie infrarouge (ATR-FT-IR).

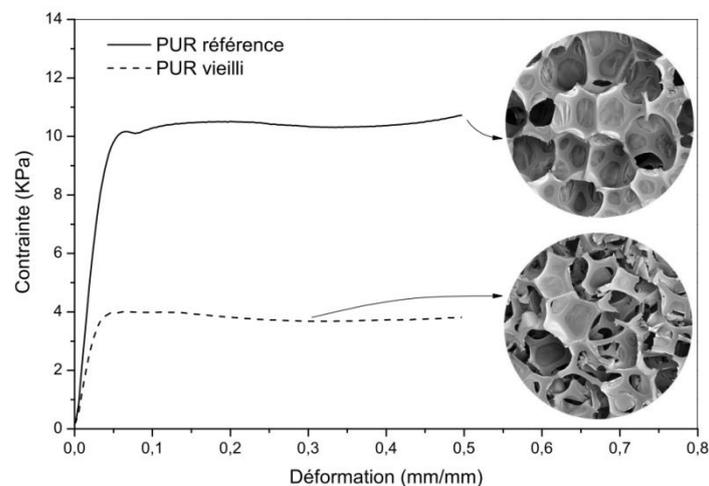


Figure 1-58 : Durabilité polyuréthane poreux – Pellizzi (2012) Comportement contrainte-déformation en compression monotone (50 mm.min^{-1}) d'une mousse polyuréthane (30 Kg.m^{-3}) référence (trait plein) et d'une vieillie à 90°C / $50\% \text{HR}$ pendant 3 semaines (trait en pointillés) – Corrélation image MEB post-essai [96].

Ce que l'on retient :

Les mécanismes de pénétration des molécules d'eau, au sein d'un système complexe poreux comme la mousse polyuréthane (PUF) à cellules fermées, peuvent être apparentés au remplissage progressif d'un enchaînement de réservoirs dont les parois sont perméables :

- Dans un premier temps, l'**eau liquide s'écoule** rapidement au sein des **macroporosités connectées** (cellules ouvertes de surface). Ce réseau forme des chemins préférentiels de diffusion ;
- Dans un second temps, une fois le remplissage surfacique opéré, les **molécules d'eau migrent au sein des membranes denses de la structure polyuréthane**. Les membranes fines agissent comme des barrières résistives ; elles freinent la progression des particules d'eau au sein de l'échantillon PUF.
- Une fois la membrane franchie, les **molécules d'eau peuvent coloniser les volumes intracellulaires encapsulés** (cellules fermées) assimilés, par analogie électrique, à des accumulateurs. Le **pouvoir attracteur** et la **capacité de remplissage des cellules fermées, dépendent** de leurs **dimensions** et des **pressions** (totales et partielles) des mélanges gazeux initialement contenus (CO₂, HCFC, ...).

Les molécules d'eau sont guidées par le gradient de potentiel chimique ; elles migrent ainsi de cellules en cellules jusqu'à l'atteinte de l'équilibre de potentiel du milieu.

D'un point de vue macroscopique (le milieu est considéré comme homogène), au sein des mousses polyuréthanes étudiées dans la littérature au cours de cette partie, le **régime de diffusion à température ambiante, comme à 100°C, à court terme**, est interprété à l'aide de la **loi de Fick**. Il semblerait que les **paramètres de diffusion**, tels que le coefficient de diffusion et le niveau de concentration du plateau fickien soient **étroitement liés au paramètre de porosité**.

Au-delà de ce premier régime et **à plus long terme**, se met en place un **régime transitoire non-fickien** jusqu'à l'atteinte d'un plateau dit « d'équilibre thermodynamique ». Cette anomalie de sorption est imputée aux phénomènes de relaxation des chaînes macromoléculaires de la matrice polyuréthane des membranes et arêtes ; la vitesse de migration des molécules d'eau pénétrantes serait supérieure à la vitesse de relaxation de la matrice. A défaut d'avoir d'autres informations (vieillesse chimique de la matrice), nous proposons d'interpréter le **régime de diffusion non fickien** à l'aide de l'équation utilisée par le modèle de **Weitsman**. Cette équation permet de bien corréliser les données expérimentales disponibles proposées par différents auteurs. Les paramètres de diffusion obtenus, notamment le niveau de concentration du plateau d'équilibre, semblent aussi liés au niveau de porosité du milieu de diffusion.

Au cours du processus de vieillissement immersion/séchage, les **membranes fines** de mousses de faible densité sont **sensibles à la perforation lors des phases de séchage post immersion**. Cette dégradation de l'intégrité structurale cellulaire, n'a visiblement pas d'impact significatif sur la durabilité des performances mécaniques en compression.

Ouvertures :

- Dans l'intérêt d'approfondir la compréhension des mécanismes de diffusion qui surviennent à court terme et long terme au sein des mousses polyuréthane, il nous paraît intéressant de présenter l'ensemble des **couplages hygro-mécaniques** (loi de gonflement – étude gravimétrique / dimensionnelle – voir Figure 1-38) tout au long de la durée de vieillissement effective (défini par notre cahier des charges – voir paragraphe 1.1.1 p. 13) du matériau R-PUF étudié.
Cette loi de gonflement pourra être décryptée à l'aide des résultats des études physico-chimiques qui auront potentiellement permis d'**identifier** les **effets plastifiants réversibles** et **hydrolytiques irréversibles** de l'eau sur la structure polyuréthane de la matrice (voir para. 1.3.1.3 p. 54 et para. 1.3.1.4 p. 56).
- Dans le cas éventuel de l'occurrence, au cours d'un **cyclage hydrique** (scénario d'enchaînement des sollicitations d'immersion – séchage), d'une **dégradation par perforation des membranes**, il est souhaitable d'en étudier les conséquences sur les **cinétiques de ré-absorption/désorption** et les **performances mécaniques** afin de caractériser plus finement les phénomènes.
- Pour répondre à la question primaire de cette thèse, « Quelle est la criticité de l'occurrence de la diffusion d'eau vis-à-vis de durabilité mécanique du matériau R-PUF », **l'évolution des propriétés mécaniques** devront être étudiées **en fonction des effets du vieillissement chimique et du vieillissement physique** de la matrice polyuréthane à court terme et long terme identifiés préalablement.

1.3.3 Durabilité des polyuréthanes poreux renforcés

L'ajout de renforts de fibres de verre de longues dimensions au sein des mousses est réservé à des applications de niche bien particulières. Pour cette raison, le sujet d'étude du comportement en immersion des mousses renforcées par des fibres de verre longues est peu présent dans la littérature.

Les types de renforts couramment cités par la littérature sont de plus petites dimensions (dans les gammes du nanomètre et micromètre) et souvent de différentes natures (carbones, argiles, sphères en verre, fibres ou particules naturelles) [46, 71, 151]. Dans ces configurations, ces charges n'induisent pas ou peu d'anisotropie des propriétés mécaniques.

Pour cette raison, nous proposons d'orienter cette étude bibliographique vers les sujets d'étude du comportement et vieillissement en immersion des matériaux composites à matrices thermodures et thermoplastiques renforcées par des fibres longues ($\sim 10\text{ mm}$) orientées [150, 152-157]. Il en ressort trois thématiques : la modification des paramètres de diffusion (anisotropie), la génération de contraintes internes (blocage du gonflement de la matrice - chargement mécanique) et la sensibilité des régions interphases renforts/matrice vis-à-vis du vieillissement (chemin préférentiel de diffusion – libération du gonflement de la matrice).

1.3.3.1 Mécanisme de sorption de l'eau

Dans le cas des renforts d'origine minérale, tels que les fibres de verre, on suppose que les renforts n'absorbent pas d'eau car les coefficients de diffusion et les niveaux de solubilité sont très faibles par rapport à ceux des polymères. Les molécules d'eau pénétrantes diffusent et réagissent uniquement avec la matrice du composite [150, 158]. De même, au cours de cette première partie, il est supposé que l'adhésion renfort/matrice n'est pas affectée par la présence des molécules d'eau.

Anisotropie de renforcement

La diffusion de l'eau au sein des matériaux composites est étroitement dépendante de l'orientation, du taux volumique et de la longueur des faisceaux des renforts [150, 157, 159] :

- Plus la fraction volumique en renforts est élevée, plus la concentration d'eau dans le composite diminue.
- Il en est de même pour la longueur des faisceaux de renforts, plus celle-ci est importante plus la concentration d'eau à l'équilibre et le coefficient de diffusion diminuent.
- L'orientation des renforts a aussi une importance capitale sur les paramètres de diffusion. En effet, lorsque les renforts sont orientés parallèlement à la direction de diffusion privilégiée (0°), le coefficient de diffusion et la concentration à l'équilibre dans cette direction sont faiblement impactés par la présence des renforts. Si la direction de diffusion privilégiée est transversale au positionnement des faisceaux, le flux d'eau au travers de la section peut être perturbé.

Propriétés homogénéisées anisotropes - Modèle de Fick

La modélisation des cinétiques de diffusion au sein des matériaux composites anisotropes nécessite la mise en place d'un modèle de diffusion tridimensionnel : comme la loi de Fick 3D (Équation 1-13 et Équation 1-14).

Les coefficients de diffusion (D_x , D_y et D_z) et la concentration à l'équilibre (globale à tout le volume), peuvent être optimisés à partir des lois d'homogénéisation dépendantes du taux volumiques et de l'orientation des renforts [156, 158, 159].

Diffusion tridimensionnelle - lois d'homogénéisation

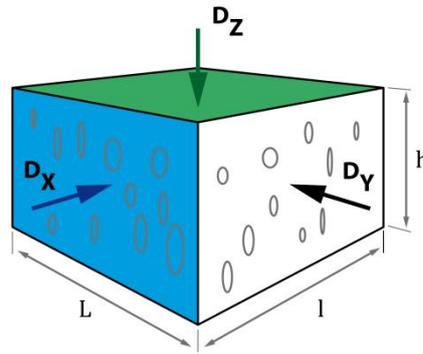


Figure 1-59 : Durabilité polyuréthane poreux renforcé – Diffusion tridimensionnelle au sein d'un échantillon parallélépipédique macroscopique d'un matériau composite - Paramètres de diffusion homogènes pour chaque direction en fonction du positionnement et du taux volumique des renforts au sein de la matrice.

Équation 1-13

$$\frac{\partial[H_2O]}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2[H_2O]}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2[H_2O]}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2[H_2O]}{\partial z^2}$$

Avec $\overline{[H_2O]}(t)$ la concentration moyenne en eau au sein de l'échantillon à l'instant t , $[H_2O]_\infty$ la concentration en eau au sein de l'échantillon à l'équilibre, $D_x D_y D_z$ les coefficients de diffusion, t l'indice de temps, $l \times L \times h$ les dimensions d'une géométrie parallélépipédique [160, 161].

Équation 1-14

$$\frac{\overline{[H_2O]}(t)}{[H_2O]_\infty} = 1 - \frac{512}{\pi^6} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2(2p+1)^2(2q+1)^2} \exp[-\pi^2 t \alpha]$$

$$\alpha = \frac{(2n+1)^2 D_x}{l^2} + \frac{(2p+1)^2 D_y}{L^2} + \frac{(2q+1)^2 D_z}{h^2}$$

Avec $\overline{[H_2O]}(t)$ la concentration moyenne en eau au sein de l'échantillon à l'instant t , $[H_2O]_\infty$ la concentration en eau au sein de l'échantillon à l'équilibre, $D_x D_y D_z$ les coefficients de diffusion, t l'indice de temps, $l \times L \times h$ les dimensions d'une géométrie parallélépipédique [160, 161].

1.3.3.2 Vieillessement

Couplage gonflement matrice / stabilité renfort

Du fait du comportement inerte des fibres de verre en immersion, le gonflement de la matrice polymère par vieillissement physique (plastification) est restreint ; les phénomènes de relaxation de la matrice (voir para. 1.3.1.1 p. 49) ne peuvent pas évoluer librement [162]. Il en résulte une mise en pression de la matrice ; la quantité d'eau absorbée est donc limitée et les champs de contraintes mécaniques sont maximums aux interfaces renforts/matrice (contraintes de cisaillement) [150] (Figure 1-61).

Les interfaces renforts/matrice sont susceptibles de subir des décohésions (Figure 1-60) [156, 159], suite à l'occurrence de deux configurations :

- D'un gonflement important de la matrice générant des contraintes critiques de cisaillement ;
- D'une forte sensibilité à l'humidité des traitements de surface des fibres (ensimage).

L'augmentation de la température de vieillissement peut induire un plus fort taux de décohésion [159].

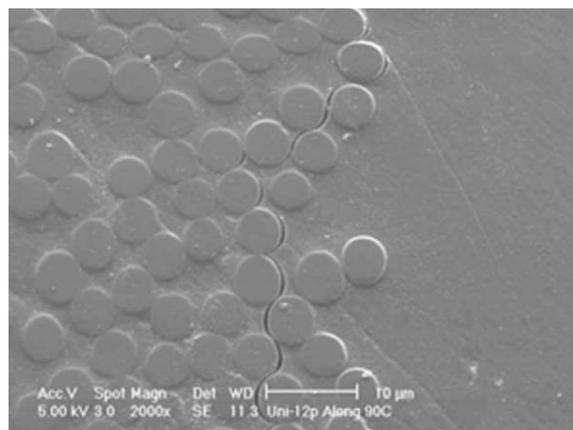


Figure 1-60 : Durabilité polyuréthane poreux renforcé – Observation MEB (grandissement x 2000) post immersion - Décohésion interfaces renfort/matrice – Vieillessement d'un composite fibres de carbone/matrice bismaleimide en eau à 90°C pendant 17 mois [159].

Cet endommagement peut avoir pour conséquence la création de chemins préférentiels de diffusion par capillarité et la libération du gonflement la matrice polymère (Figure 1-61) ; une nouvelle phase de sorption est réactivée. La loi de Fick peut ne plus corrélérer les cinétiques de sorption dans leur intégralité [159].

L'endommagement de l'interface renforts/matrice peut être qualifié par le suivi dimensionnel du composite dans les directions de placement des renforts. Si les dimensions sont stables au cours de la durée d'immersion, les énergies d'interface sont suffisamment fortes pour résister aux contraintes de cisaillement générées par le gonflement de la matrice. Si une évolution dimensionnelle est constatée, la cohésion de l'interface n'est plus active [154, 155] (Figure 1-61).

Mécanismes de vieillissement - Impacts interface renfort / matrice

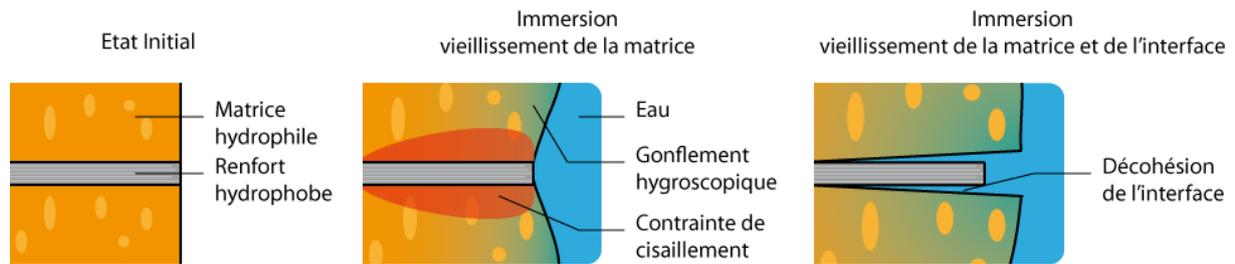


Figure 1-61 : Durabilité polyuréthane poreux renforcé – Synthèse des mécanismes de vieillissement au sein des composites dans le cas d'un renfort insensible à l'eau et d'une matrice hydrophile.

Propriétés mécaniques

La coalescence des décohésions des interfaces induites par les phénomènes de gonflement différentiels peuvent engendrer un abattement des propriétés élastiques [163].

Ce que l'on retient :

L'ajout de renforts de faisceaux de fibres de verre, inertes à l'humidité ($D_{fibre} \approx 0$), au sein des composites peut modifier ses **cinétiques de diffusion** :

- En **fonction de l'orientation** et du **taux volumique de renforts**, les flux peuvent être perturbés : dans le sens longitudinal les coefficients de diffusion sont généralement apparentés au coefficient de la matrice ; dans les sens transversaux, les coefficients de diffusion sont plus faibles, les flux de migration sont d'avantage freinés par la tortuosité des chemins de diffusion. Les travaux de Bao [159], de Shen & Springer [158] et de Simar [156] approfondissent le sujet.

$$D_{matrice} \approx D_{longitudinal} \geq D_{transversal}$$

- Le **gonflement différentiel** entre les renforts et la matrice **contrarie le gonflement** de cette dernière et **induit des contraintes internes**. Les quantités d'eau absorbées à l'équilibre sont donc réduites.

Du fait la mise en pression de la matrice, **l'interface renfort/matrice** est soumise à des **contraintes de cisaillement**. Dans le cas d'un gonflement important, ces contraintes peuvent atteindre un **niveau critique entraînant la ruine de la cohésion d'interface** : on parle d'un processus d'endommagement physique.

L'interface peut aussi être endommagée par voie chimique, les **molécules d'eau pénétrantes** peuvent **interagir** avec le **traitement de surface des fibres** (ensimage) et le **dégrader**. Ce processus est considéré comme lent et nécessite un apport énergétique (thermique) pour être observable pendant les durées de vieillissement expérimentales.

Dans les deux cas, la **décohésion de l'interface renfort/matrice** peut générer des **chemins préférentiels de diffusion** de l'eau et par conséquent, **accélérer des cinétiques de diffusion et augmenter les niveaux de solubilité** au sein du composite.

D'un **point de vue mécanique**, la **perte ou l'affaiblissement énergétique de la cohésion des interfaces renfort/matrice** engendre un **abattement irréversible** des propriétés mécaniques des composites.

Ouvertures :

- Le taux massique de renforts au sein du matériau R-PUF est de 10%. En considérant une masse volumique moyenne des faisceaux de fibres de verre de 2500 kg.m^{-3} , on obtient le raisonnement suivant pour un cube VER :

$$R_{m \text{ fibre VER}} = 0.1 ; \rho_{\text{fibre}} = 2500 \text{ kg.m}^{-3} ; \rho_{\text{VER}} = 130 \text{ kg.m}^{-3} ; V_{\text{VER}} = 50^3 \text{ mm}^3$$

Avec $R_{m \text{ fibre VER}}$ le ratio massique de fibre de verre au sein du cube VER, ρ_{fibre} la masse volumique des fibres de verre, ρ_{VER} la masse volumique du cube VER, V_{VER} le volume du cube VER.

$$m_{\text{fibre VER}} = m_{\text{VER}} \times R_{m \text{ fibre VER}} ; m_{\text{VER}} = \rho_{\text{VER}} \times V_{\text{VER}}$$

Avec $m_{\text{fibre VER}}$ la masse de fibre de verre au sein du cube VER et m_{VER} la masse du cube VER.

$$m_{\text{fibre VER}} = \left(\frac{130 \times 10^3}{10^9} \times 50^3 \right) \times 0.1 = 16.25 \times 0.1 = 1.63 \text{ g}$$

$$V_{\text{fibre VER}} = m_{\text{fibre VER}} / \rho_{\text{fibre}}$$

Avec $V_{\text{fibre VER}}$ le volume de fibre de verre au sein du cube VER.

$$V_{\text{fibre VER}} = \frac{10^9}{2500 \times 10^3} \times 1.63 = 6.52 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$$

$$R_{V \text{ fibre VER}} \times 100 = \frac{V_{\text{fibre VER}}}{V_{\text{VER}}} \times 100 = \frac{6.52 \times 10^{-2}}{1.25 \times 10^5} \times 100 = 5.22 \times 10^{-5} \%$$

Avec $R_{V \text{ fibre VER}}$ le ratio volumique de fibre de verre au sein cube VER.

Soit un taux de renforts volumique d'environ $10^{-4}\%$. On est très loin des 30% à 80% de taux de renforts des matériaux composites présentés au cours de cette discussion.

Dans le cas de **faible taux de renforcement** et de **couplage structure poreuse renforcée**, il sera donc intéressant **d'évaluer l'impact du positionnement des renforts** de faisceaux de fibres de verre sur les cinétiques de diffusion au sein de notre matériau R-PUF.

- Plusieurs auteurs font référence à l'impact des niveaux contraintes sur les paramètres de diffusion, il sera donc intéressant de poursuivre et d'approfondir la démarche d'étude des **couplages hygro-mécaniques** abordée au cours de la présentation des « ouvertures » précédente (para. 1.2.2 p. 30). Cela pourra consister en la mise en place d'un essai de vieillissement libre, dans lequel l'échantillon sera soumis à la mise en pression de la structure poreuse par son propre système de renfort et d'un autre essai totalement contraint, dans lequel l'échantillon sera soumis à une mise en pression de la structure poreuse tridimensionnelle.
- L'évolution des **propriétés de cohésion renfort/matrice** sera réalisée à l'aide du **suivi des dimensions** longitudinales de renforcement au cours des durées d'immersion.

1.4 Synthèse de l'état de l'art - Démarche proposée

1.4.1 Espace MarkIII – Sollicitation critique – Voie d'eau

Les membranes MARKIII qui équipent les cuves de certains navires de transport de gaz naturel liquéfié (GNL), consistent en un empilement de différents matériaux. Le matériau R-PUF a la double fonction d'isoler thermiquement la cuve et de résister aux différents cas de chargements mécaniques imposés. L'élaboration d'une cartographie des différentes sollicitations perçues par le matériau R-PUF au sein du système MarkIII a permis d'identifier les couplages de sollicitations potentiellement critiques en fonction de leurs probabilités d'occurrence et de leur impact sur la durabilité des performances mécaniques initiales.

La mise en place de cette « approche systémique » a permis d'aboutir à la sélection de la « sollicitation critique » étudiée : la voie d'eau.

L'évènement critique correspond à une perforation au sein de la cloison interne (double coque) séparant l'espace MARKIII des ballasts. Lors de cet évènement, la cuve GNL est vide et les ballasts sont remplis pour équilibrer le chargement de la poutre navire. L'eau peut progresser et diffuser au sein du matériau R-PUF de la seconde barrière thermique à température ambiante.

1.4.2 Spécificité d'une mousse polyuréthane renforcée

Le matériau R-PUF, c'est une matrice polyuréthane. Le polyuréthane est un copolymère segmenté en deux grandes phases : des segments rigides riches en isocyanates (groupements aromatiques et amides) et des segments souples riches en polyols (chaines carbonées). Dans le cas du matériau R-PUF, les polyols et les isocyanates utilisés sont respectivement probablement de types diamine-polyéther et diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI).

Le matériau R-PUF, c'est une structure poreuse à cellules fermées. Cette architecture poreuse, dépendante des procédés de fabrication, est anisotrope. La forme des cellules est un ellipsoïde étiré dans la direction d'expansion (dimensions cellulaire $l_x = l_y = 200 \mu m$ et $l_z = 250 \mu m$). De plus, les cellules fermées par des membranes fines encapsulent un mélange gazeux dont la faible conductivité thermique permet d'optimiser les performances thermiques du matériau (taux de cellules fermées supérieur à 95%). La caractérisation mécanique de cette architecture complexe nécessite la mise en place d'une méthode d'homogénéisation à l'aide d'un volume élémentaire représentatif (VER). Dans le cadre de la caractérisation mécanique en compression du matériau R-PUF, le VER est un cube de dimension $50 \times 50 \times 50 mm^3$.

Le matériau R-PUF, c'est un milieu renforcé par des faisceaux de fibres de verre. Les faisceaux de fibres de verre sont dispersés aléatoirement dans les directions orthogonales à la direction d'expansion. Cet ajout de faisceaux de fibres de verre (taux de massique de fibre de verre égal à 10%) permet d'accroître les performances mécaniques élastiques et plastiques du matériau et surtout de diminuer la contraction thermique. Du fait de l'orientation des faisceaux, les propriétés induites sont anisotropes.

Le comportement physico-chimique et mécanique du matériau R-PUF est donc un complexe mélange des différentes contributions de ses entités : le comportement d'un matériau polyuréthane, le comportement d'un matériau poreux et le comportement d'un matériau renforcé.

1.4.3 Vieillissement en immersion à température ambiante

Peu de travaux s'intéressent au vieillissement des matériaux R-PUF, pour cette raison, nous avons appréhendé la problématique de cette thèse en segmentant l'étude bibliographique en fonction des trois entités : le polyuréthane, la structure poreuse et le renforcement.

Le vieillissement en milieu humide des matériaux polyuréthanes est un sujet largement étudié par la littérature. Les mécanismes de vieillissement peuvent être découplés en deux matières : physiques réversibles (plastification, relaxation) et chimiques irréversibles (hydrolyse). Ces deux types de mécanisme de vieillissement induisent des modifications de cinétique de sorption et engendrent des abattements de propriétés mécaniques. Globalement, le comportement de sorption à température ambiante et à court terme est fickien (les phénomènes de relaxation sont plus rapides que la migration des molécules d'eau). Cependant, pour des temps d'immersion plus longs les observations divergent, certains auteurs observent une augmentation du niveau de solubilité et d'autres, une perte de masse. Les mécanismes et les cinétiques de dégradation à long terme sont étroitement liés à la formulation du polyuréthane. On ne peut donc pas généraliser l'évolution et l'impact du vieillissement humide des polyuréthanes. L'étude expérimentale de la cinétique de diffusion est donc nécessaire.

L'étude expérimentale du vieillissement des mousses polyuréthanes est beaucoup moins complète et les mécanismes de vieillissement qui interviennent au cours de l'immersion ne sont pas clairement identifiés. A température ambiante et pour des durées d'immersion courtes, la loi de Fick corrèle bien les données expérimentales collectées dans la littérature. On observe que les paramètres de diffusion sont étroitement liés aux paramètres de porosités. A plus long terme, un régime transitoire non fickien se met en place ; le niveau de solubilité augmente au cours du temps. A partir d'hypothèses formulées par certains auteurs, ce comportement non-fickien semble être en partie généré par la structure poreuse qui introduit des « vides » moins résistifs que la matrice polyuréthane.

Ce système tendrait à accélérer les cinétiques de migration des molécules d'eau au sein de l'échantillon. Les phénomènes de relaxation structurale au sein de la matrice polyuréthane apparaîtraient découplés. Un modèle de diffusion fickien dont les conditions limites varient en fonction de la durée d'immersion, a été appliqué aux données expérimentales collectées dans la littérature, il semble offrir une bonne corrélation. Cependant, il nous semble que ce point de vue est trop restrictif. Précédemment, l'état de l'art sur le vieillissement du polyuréthane identifiait un fort impact du vieillissement chimique (hydrolyse) sur les cinétiques de sorption à long termes. Il nous semble souhaitable d'explorer la piste d'un possible couplage entre le vieillissement physique (plastification, relaxation, gonflement) et le vieillissement chimique (hydrolyse). Pour appréhender l'impact du couplage des vieillissements physiques et chimiques sur le comportement hygro-mécanique du matériau R-PUF, il est nécessaire de mettre en parallèle deux types d'expériences :

- L'étude de l'évolution des propriétés physiques et chimiques « découplées »,
- L'étude des modifications des propriétés globales mécaniques, physiques, chimiques du matériau.

De plus, lors des cycles sorption/désorption, une faiblesse est remarquée par un auteur : le taux de membranes fines perforées augmente lors de la phase de séchage. Il est indispensable d'évaluer l'évolution de ce paramètre structural, surtout dans un contexte de scénario critique au sein du système MarkIII.

Le vieillissement des mousses polyuréthanes renforcées par des faisceaux longs continus fibres de verre (de l'ordre du mètre) est un sujet limité à des applications spécifiques de niche : pour ouvrir cette discussion, nous avons focalisé le sujet sur l'étude de la zone interface renfort/matrice. Un certain nombre de travaux abordent le sujet pour des polymères époxy/polyester renforcés par fibres de carbone ou de verre.

Il est démontré que la présence de renforts insensibles à l'humidité peut contrarier l'effet de gonflement de la matrice et générer des contraintes internes au sein de celle-ci. Dans certains cas de vieillissements (chimiques et/ou mécaniques), l'interface peut être endommagée. Il en résulte une libération des contraintes et le gonflement de la matrice. Il est donc intéressant de suivre tout au long des cycles de vieillissement, l'intégrité de l'interface à l'aide du suivi dimensionnel de directions renforcées.

1.4.4 Démarche proposée

L'état de l'art démontre que les cinétiques de diffusion de l'eau et l'impact du vieillissement au sein du matériau R-PUF dépendent de sa structure complexe : composition chimique du polyuréthane, paramètres de porosité et propriétés d'interfaces renfort/matrice. Ainsi, pour répondre à la question : « Quel est la durabilité du matériau R-PUF ? », nous devons qualifier et quantifier les couplages multi-physiques et multi-échelles qui interviennent tout au long de la durée d'immersion du matériau. Se pose ensuite la question de l'impact des sollicitations de service de la membrane MarkIII sur les mécanismes et les cinétiques de diffusion de l'eau au sein du matériau R-PUF. Deux études peuvent être envisagées :

- L'une dans le cadre d'une immersion couplée. La restriction d'un des degrés de liberté induit un blocage du gonflement macroscopique,
- L'autre dans le cadre d'un scénario critique. Elle met en jeu une immersion suivi de sollicitations de service sévères ; la vidange des ballasts et le remplissage de la cuve en GNL imposent un chargement thermique relativement rapide représenté dans cette étude sous la forme d'un choc thermique entre 23°C et -110°C.

Ainsi pour répondre aux différentes questions soulevées, et après avoir présenté les méthodes expérimentales développées (chapitre 2 : Techniques et méthodes expérimentales), nous proposons de structurer notre raisonnement en trois grandes parties :

- Dans un premier temps, il s'agit de s'intéresser à l'étude de l'impact des spécificités structurales du matériau R-PUF sur les paramètres et les cinétiques de diffusion globaux. L'objectif est de préciser la compréhension des mécanismes de diffusion au sein d'un matériau R-PUF (chapitre 3 : Mécanismes de diffusion et effet du gonflement sous immersion libre).
- Dans un second temps, on étudiera l'impact des sollicitations de service au sein du système MarkIII sur les mécanismes de diffusion (chapitre 4 : Impacts des sollicitations de service sur la diffusion).
- Dans un troisième temps, on étudiera l'impact des différents vieillissements sur les propriétés mécaniques identifiées (chapitre 5 : Caractérisation mécanique de l'impact des vieillissements hygro-thermo) dans des conditions presque représentatives des sollicitations de service.

CHAPITRE 1

Introduction et positionnement de la problématique

CHAPITRE 1

Introduction et positionnement de la problématique

2 Techniques et méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques et des méthodes expérimentales qui ont permis la caractérisation des propriétés des matériaux R-PUF et l'évaluation de leurs changements au cours des vieillissements.

Les matériaux étudiés ont été directement prélevés d'un lot de production. Les blocs de matière R-PUF réceptionnés correspondent à des parallélépipèdes de $1 \times 1 \times 0.2 \text{ m}^3$. Ces blocs de matière ont été stockés à l'abri de lumière et en hygrométrie maintenue la plus basse possible (de 30 %HR à 40 %HR) à l'aide de bacs de solution salines pendant toute la durée de la thèse dans le but de réduire le vieillissement prématuré de la mousse [96].

Tout au long de cette étude, l'ensemble des expériences et des caractérisations a été réalisé dans des salles dont les paramètres atmosphériques sont régulés en température ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) et en hygrométrie ($50 \pm 5 \text{ %HR}$). Ces conditions d'étude sont définies par le terme « atmosphère ambiante ».

2.1 Echantillonnage et essais de vieillissement

Dans cette partie, les différentes étapes nécessaires à la mise en place des expériences de vieillissement en immersion sont présentées.

2.1.1 Préparation des échantillons

Découpe des échantillons

Les échantillons sont découpés au sein des blocs de matière à l'aide d'une scie à ruban. Afin d'éliminer tout endommagement généré par le transport ou pendant le stockage, les échantillons sont prélevés à environ 25 mm des bords des blocs de matière.

Une précaution particulière est apportée à la découpe des échantillons : une lame neuve est utilisée et aucune pression n'est appliquée à l'échantillon lors de la découpe afin de réduire l'endommagement des cellules et des interfaces fibres/matrice proches des faces de découpe.

Géométries des échantillons

Six géométries d'échantillons ont été utilisées pour réaliser les essais de diffusion et mesurer l'évolution des propriétés physico-chimiques en fonction du vieillissement (Tableau 2-1) :

- **Cube VER $50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$** : ce volume est communément utilisé pour la caractérisation mécanique en compression des matériaux PUF et R-PUF [15, 16, 105] (Figure 2-1). Les dimensions du volume élémentaire sont suffisamment grandes pour que le comportement mesuré soit représentatif de la dispersion de la microstructure du matériau hétérogène et ne soit pas perturbé par la contribution d'une hétérogénéité. L'utilisation d'un volume élémentaire permet de mesurer les propriétés macroscopiques effectives d'un milieu homogène équivalent.
- **Cube « Archimède » $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$** : l'étude dite « Poussée d'Archimède » a pour objectif de mesurer l'impact du conditionnement en atmosphère ambiante, ante-immersion, sur la modification des propriétés de surface des échantillons (composition des gaz internes, énergie de surface de la matrice polyuréthane). L'acte de découpe des faces déclenche le compteur du « temps de stockage ».
- **Cube « Pycno » $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$** : l'étude du taux de porosités ouvertes en fonction du vieillissement a été réalisée sur des échantillons cubiques de 25 mm de côté pour des raisons techniques (la cuve ne peut accepter d'échantillon plus grand). Le ratio surface sur volume des cubes « Pycno » est deux fois plus important que le ratio des cubes VER (Tableau 2-1).
- **Plaque semi-infinie $50 \times 50 \times 5 \text{ mm}^3$** : l'utilisation d'un échantillon mince permet de formuler l'hypothèse de la caractérisation d'un cas de diffusion unidirectionnel. L'objectif de ces échantillons est d'évaluer l'impact des paramètres cellulaires anisotropes et des paramètres de renforcement sur le comportement de sorption du matériau R-PUF (Figure 2-1).
- **Cube « FTIR » $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$** : l'utilisation d'un cube de petites dimensions permet de réduire les temps de diffusion nécessaire pour atteindre le plateau de saturation. Ce volume est utilisé pour suivre l'évolution des propriétés chimiques de la matrice PU en s'affranchissant du processus de diffusion [124].
- **Poudre « DSC »** : la mise en poudre de la matière R-PUF permet de s'affranchir des contraintes de structure et de l'impact des variations des pressions totales des gaz internes au cours d'une sollicitation thermique.

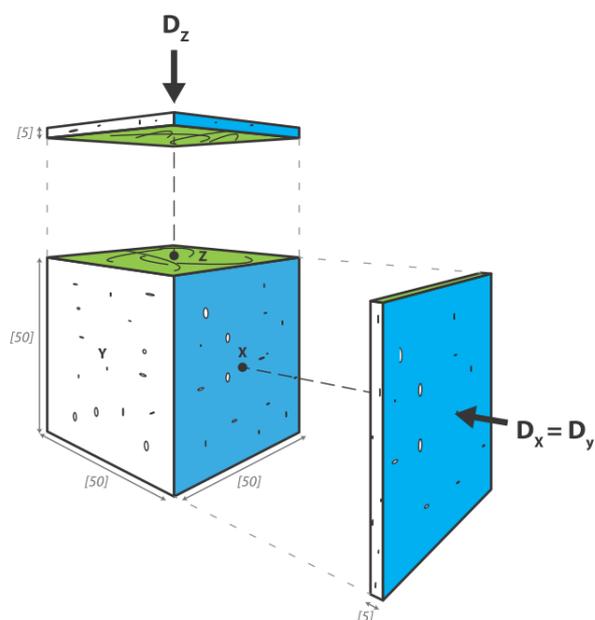


Figure 2-1 : Echantillonnage- Différentes géométries d'échantillons : plaques semi-infinies / cube VER

Tableau 2-1 : Echantillonnage – Dimensions et ratio surface apparente/volume apparent (surface spécifique) des échantillons utilisés

Echantillons	Dimensions (mm)	Ratio Surf/Vol (mm ² /mm ³)
Poudre « DSC »	$\approx 10^{-2}$	>600
Cube « FTIR »	4 x 4 x 4	1.5
Plaque semi-infinie	50 x 50 x 5	0.48
Cube « pycno »	25 x 25 x 25	0.24
Cube « Archimède »	30 x 30 x 30	0.2
Cube VER	50 x 50 x 50	0.12

Conditionnement des échantillons avant essai

Après découpe, les échantillons sont stockés en environnement contrôlé (en atmosphère ambiante) au moins 7 jours avant tout essai. Cette période a pour premier objectif de maintenir un niveau d'humidité initial homogène dans tous les échantillons. Dans un second temps, il a été observé que cette période permettait d'atteindre un état d'équilibre des échanges gazeux et des comportements homogènes de sorption.

En effet, si l'on considère l'échantillon comme un volume fini (Figure 2-2), l'acte de découpe peut entraîner, proche des interfaces, la formation d'une zone d'échange entre les compositions gazeuses de l'environnement externe et celles des cellules internes.

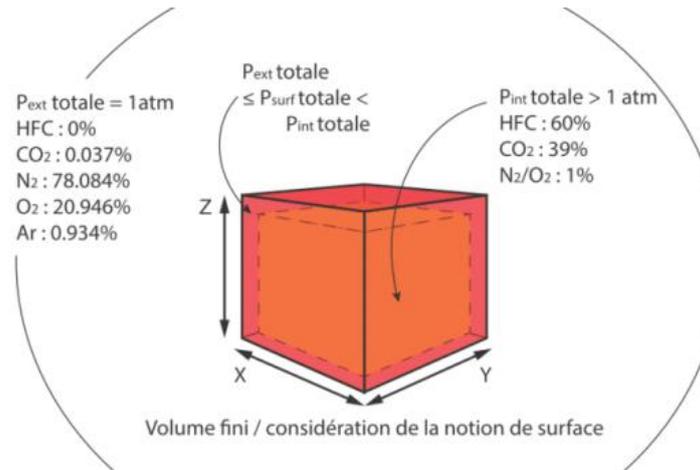


Figure 2-2 : Essais de vieillissement en immersion – Considération de la notion de surface de l'échantillon - Gradient de pression partielle des gaz entre le milieu extérieur et le volume interne de l'échantillon – Zone d'interface au travers de laquelle les transferts de matière s'opèrent pour tendre vers un état équilibre (Pression partielle en % – Pression totale en atmosphère– source GTT).

L'évolution des propriétés de surface a été qualifiée à l'aide du montage de l'expérience dite de « Poussée d'Archimède ». L'objectif est de mesurer l'impact du temps entre l'opération de découpe et l'immersion (temps de stockage), sur l'évolution de la modification des propriétés de surface de l'échantillon en immersion. Le montage utilisé correspond à la balance de précision Mettler Toledo XS104 (précision de mesure de 0.0001 g, incertitude type de 0.001 g) équipée du kit « masse volumique » (Figure 2-3). La masse volumique de l'eau est supérieure à la masse volumique du matériau R-PUF. Pour cette raison, l'échantillon cube « Archimède » 30 × 30 × 30 mm³ est maintenu immergé à l'aide du dispositif. Une précharge théorique est disposée au sein de la coupole supérieure du dispositif afin d'augmenter artificiellement la masse volumique théorique de l'échantillon. L'objectif est d'atteindre un état d'équilibre à l'instant t₀. d'immersion entre la poussée de l'échantillon et la poussée d'Archimède (Équation 2-1) : l'échantillon est immobile.

Équation 2-1

$$\rho_{\text{échantillon}}(0) = \frac{m_{\text{échantillon}}(0) + m_{\text{précharge}}(0)}{V_{\text{déplacé}}(0)}$$

$$P_{\text{échantillon}}(0) = \rho_{\text{échantillon}}(0) \times V_{\text{déplacé}}(0) \times G$$

$$\Pi_{\text{eau}}(0) = \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{déplacé}}(0) \times G$$

$$\overrightarrow{F_{\text{résultante}}} = \overrightarrow{\Pi_{\text{eau}}} + \overrightarrow{P_{\text{échantillon}}} = 0$$

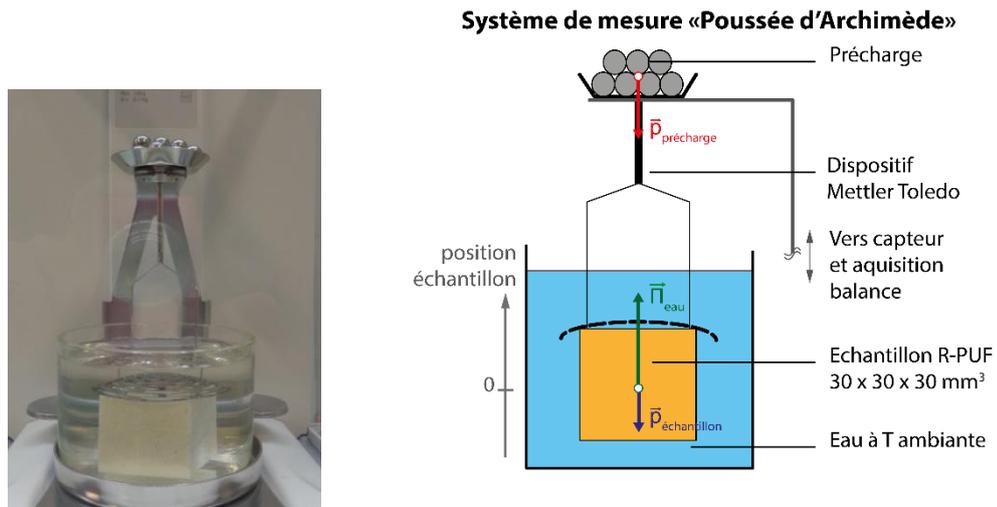


Figure 2-3 : Essais de vieillissement en immersion- Suivi de la « Poussée d'Archimède » – Kit « masse volumique » de Mettler Toledo et schéma du montage « Poussée d'Archimède ».

Ce dispositif permet de suivre l'évolution du couple « masse / volume » de l'échantillon en immersion continue à l'aide de l'Équation 2-2 ; Si Π_{eau} augmente, l'échantillon monte et $F_{\text{résultante}}$ est positive, et si $P_{\text{échantillon}}$ augmente, l'échantillon coule et $F_{\text{résultante}}$ est négative.

Équation 2-2

$$\vec{F}_{\text{résultante}} = \vec{\Pi}_{\text{eau}} + \vec{P}_{\text{échantillon}}$$

$$\Pi_{\text{eau}}(t) = \rho_{\text{eau}} \times V_{\text{déplacé}}(t) \times G$$

$$P_{\text{échantillon}}(t) = \rho_{\text{échantillon}}(t) \times V_{\text{déplacé}}(t) \times G$$

Avec $F_{\text{résultante}}$ la force résultante mesurée par le capteur de force de la balance, Π_{eau} la poussée d'Archimède, ρ_{eau} la masse volumique de l'eau à température ambiante, $V_{\text{déplacé}}$ le volume déplacé par l'échantillon et ses composants d'évolution (bulles et gonflement), G la constante gravitationnelle, $P_{\text{échantillon}}$ la poussée développée par la masse volumique de l'échantillon, $\rho_{\text{échantillon}}$ la masse volumique de l'échantillon.

La Figure 2-4 présente l'évolution de la force résultante (Équation 2-2) en fonction de la durée de stockage et de la durée d'immersion. On observe que le temps de stockage a un impact significatif sur les cinétiques d'évolution de la force résultante.

En effet, pour les temps de stockage court (inférieur à 15 min), la force résultante décroît quasi linéairement avec l'augmentation de la durée d'immersion ; l'échantillon coule. Pour des temps de stockage plus important (supérieur à 1 h 30), la cinétique de la force résultante évolue en fonction du temps d'immersion en deux temps, une augmentation jusqu'à l'atteinte d'un niveau d'équilibre puis une décroissance ; l'échantillon monte puis coule. Le temps de stockage nécessaire pour atteindre ce plateau d'équilibre semble être d'une durée supérieure à 24 h.

D'un point de vue visuel, on observe dans la première gamme de temps de stockage (inférieure à 15 min), une surface exempte de bulles alors que pour seconde gamme temps (supérieure à 1 h 30), on observe en surface la formation par coalescence de macro-bulles de gaz. La durée d'immersion nécessaire pour atteindre leurs tailles maximales (~100 min) semblent coïncider avec la durée d'immersion caractéristique du plateau d'équilibre de force résultante (Figure 2-4).

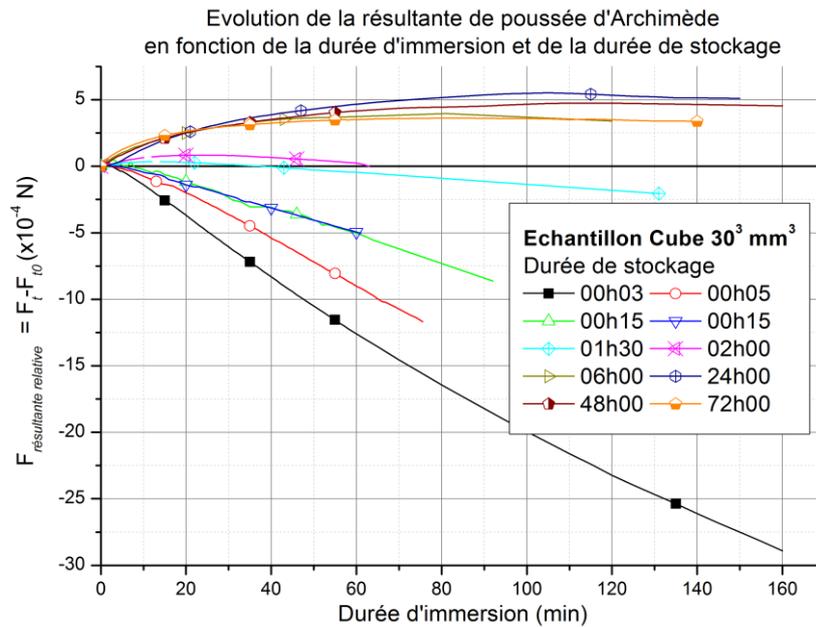


Figure 2-4 : Essais de vieillissement en immersion – Suivi de la « Poussée d'Archimède » - Evolution de la résultante de poussée d'Archimède en fonction de la durée d'immersion et de la durée de stockage (temps entre la découpe finale et l'immersion) à température ambiante

L'évolution de la composition des gaz au sein des cellules proches des interfaces peut expliquer le phénomène l'apparition progressive de bulles de gaz en surface avec l'augmentation de la durée de stockage.

En effet, au cours de la première gamme de temps, les courtes durées de stockage laissent envisager que la composition du mélange gazeux contenu dans les cellules au voisinage des interfaces, est sensiblement proche de celle du mélange contenu dans les cellules interne : HCFC (60%) et CO₂ (40%) (source GTT). Plus la durée de stockage augmente, plus la composition des gaz contenus dans les cellules proches des interfaces tend vers une composition d'équilibre dont la composition est similaire à celle du mélange environnant soit : N₂ (80%) et O₂ (20%).

Sachant que :

- Le CO₂ est plus soluble dans l'eau à température ambiante et à pression atmosphérique, que N₂ et O₂,
- L'on ne considère pas ici, la migration du HCFC ; celui-ci possède un coefficient de diffusion environ 1000 fois plus faible que celui du CO₂.

Ainsi, pour des temps de stockage court, seul le CO₂ migre en surface et se solubilise sans former de « macro-bulles » ; la dissolution est plus rapide que la migration. Pour des temps de stockage, plus long, le N₂ et le O₂ présents au sein des cellules se solubilisent au sein de la solution plus lentement que la migration ; la force résultante chute et l'échantillon coule lorsque le volume des « macro-bulles » diminue par dissolution et que les flux de N₂ et de O₂ se résorbent.

Cette expérience révèle la complexité des mécanismes de stabilisation (équilibre de la contenance en eau et de la composition des gaz intracellulaires) en atmosphère ambiante du matériau R-PUF. On

observe que le système évolue de l'état référence (juste après découpe) jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre.

Ainsi, la durée de stockage avant essai est fixée arbitrairement à 7 jours afin de caractériser un système dont l'activité de l'eau est quasi-stabilisée et dont les pressions partielles des gaz contenus au sein des cellules proches des interfaces macroscopiques de l'échantillon, ont atteint un niveau d'équilibre.

2.1.2 Dispositifs de vieillissement en immersion

Tout au long des opérations d'immersion, les solutions sont maintenues à température ambiante et protégées des effets de convection. Une attention particulière a été portée sur le choix du solvant et sur le maintien de ses propriétés initiales tout au long des expériences.

Deux dispositifs de vieillissement en immersion ont été utilisés :

- La dimension Z des échantillons peut gonfler librement,
- La dimension Z des échantillons est maintenue bloquée tout au long de la durée d'immersion.

Précisions sur le choix du solvant « eau »

L'état de l'art préalable a mis en évidence que le choix du solvant a un impact non négligeable sur les cinétiques de sorption, de vieillissement physique et de vieillissement chimique. En eau de mer, les niveaux de solubilité sont plus faibles et les cinétiques de vieillissement sont plus lentes. Les vieillissements en eau distillée ou déminéralisée, sont dit plus sévères.

Afin de garantir une parfaite homogénéité des solutions de vieillissement préparées, le solvant utilisé pour cette étude est de l'eau distillée. Son potentiel hydrogène (pH) est de 7.2 à température ambiante.

Pour les durées d'immersion longues, 1/3 du volume total de la solution est renouvelé toutes les semaines afin de maintenir le pH stable (contrôlé à l'aide d'un pH-mètre électronique).

Dispositif d'immersion libre

L'objectif de cette étude est de laisser gonfler librement les échantillons au cours du processus de sorption. Pour cela, une structure en acier inoxydable (Figure 2-5) maintient les échantillons immergés au sein de la solution, car ceux-ci flottent en raison de leur densité plus faible que celle de l'eau. Afin de ne pas limiter le gonflement des dimensions Z (directions non renforcées), celles-ci sont positionnées verticales dans la solution. Seule une des deux faces XY (directions renforcées) est en contact avec la structure (tube de section carré $15 \times 15 \text{ mm}^2$).

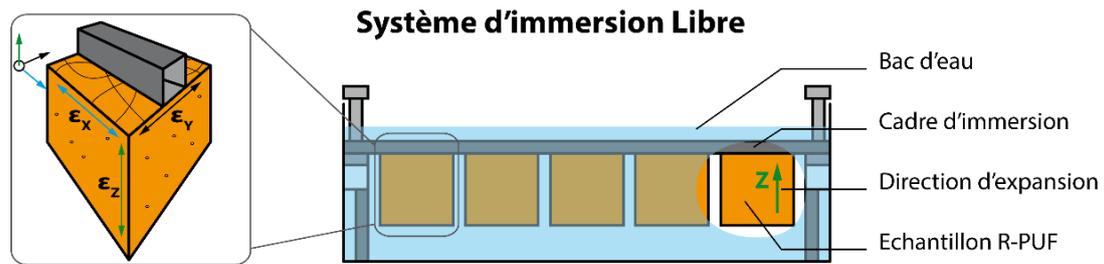


Figure 2-5 : Essais de vieillissement en immersion – Immersion libre - Système de maintien libre des échantillons en immersion (direction d'expansion verticale)

Dispositif d'immersion sous contrainte mécanique

Pour réaliser des essais de sorption sous déplacement imposé ou sous contrainte mécanique, un banc d'essai, dédié, a été mis au point (Figure 2-6).

A l'aide d'un système de poulies/câbles/masses, deux rangées de 6 échantillons peuvent être sollicitées en immersion simultanément. Un « tissu drainant » communément utilisé en mise en œuvre des composites par infusion, a été positionné sur les faces en contact avec les cales intermédiaires (qui permettent de conserver le parallélisme) afin de ne pas bloquer la diffusion de l'eau.

Le protocole d'essai de sorption mis en place, sous déplacement Z imposé (direction non-renforcée) consiste en :

- A l'aide du système poulies/câbles/masses, les échantillons sont soumis à une précharge de 100 N (soit environ 0.04 MPa pour un échantillon cube VER). Cette précharge a pour rôle d'écraser les premières cellules ouvertes par la découpe des échantillons et de charger de manière homogène l'ensemble de la structure de l'échantillon [15, 16].
- Environ 30 sec après l'application de la précharge, le déplacement appliqué est bloqué et maintenu à l'aide d'un dispositif à excentrique à vis. La précharge est ensuite retirée (les masses sont décrochées).
- Le bac d'immersion est rapidement rempli d'eau, jusqu'à ce que l'ensemble des échantillons soit immergé.
- La sortie d'immersion est réalisée par la libération de la contrainte mécanique à l'aide de la vis excentrique. Les échantillons sont collectés rapidement à la surface de l'eau afin de ne pas perturber le processus de sorption (absorption par relaxation).

Système d'immersion contraint mécaniquement

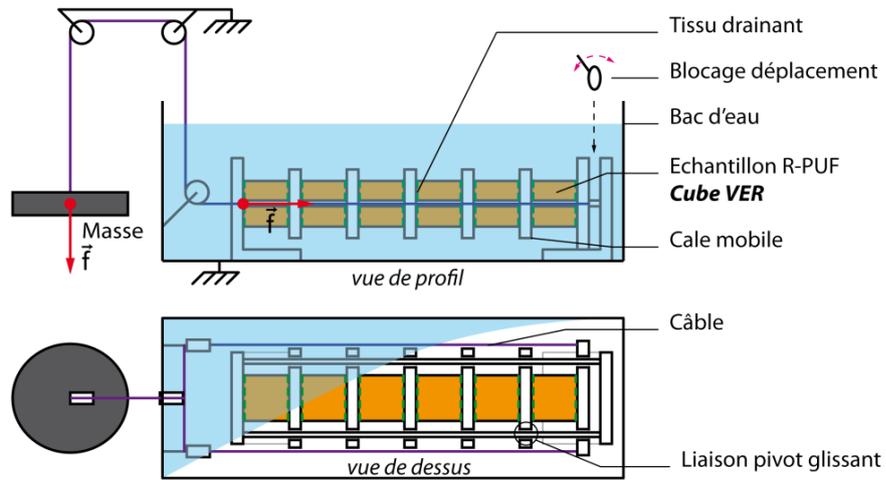


Figure 2-6 : Essais de vieillissement en immersion – Immersion sous contrainte mécanique - Système de maintien sous déformation ou sous chargement mécanique des échantillons en immersion.

2.1.3 Conditionnement thermique de vieillissement cryogénique

Le protocole de vieillissement cryogénique réalisé dans une enceinte thermo régulée (vaporisation d'azote liquide), consiste à :

- Absorber les traces d'eau contenues en surface, à l'aide d'un papier absorbant, si l'échantillon a préalablement été immergé ;
- Introduire les échantillons au sein de l'enceinte cryogénique, et les positionner sur un support grillagé, afin de garantir un conditionnement homogène des six faces de l'échantillon cubique ;
- Maintenir les échantillons à -110°C pendant une durée de 2h ;
Pour des échantillons VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$), la durée de conditionnement de 2h comprend une phase transitoire de 30 min et une phase de maintien de 1h30 (Figure 2-7). La durée de conditionnement de 2h, est conservée, dans la cadre de vieillissement cryogénique d'échantillons de plus petites tailles.
La présence d'eau au sein de l'échantillon, ne semble pas affecter la cinétique du régime transitoire du refroidissement.
- Stabiliser en atmosphère ambiante les échantillons sur un support de type grillage plastique afin de garantir un environnement homogène de température et réduire les éventuels blocages d'expansion.

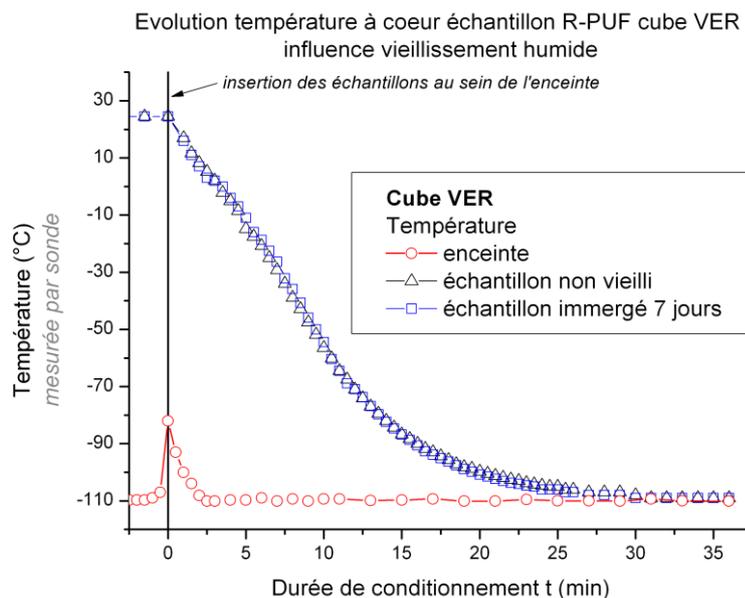


Figure 2-7 : Essais de vieillissement à température cryogénique – Evolution de la température au centre des échantillons cubiques VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) en fonction de la durée d'immersion avant conditionnement : un non vieilli et l'autre immergé 7 jours.

2.2 Caractérisations du comportement en immersion

2.2.1 Suivi de la cinétique de sorption

Gravimétrie – Prise en masse

Tout échantillon sorti d'immersion, avant pesée, est séché à l'aide d'un papier absorbant afin de ne pas prendre en compte, dans l'estimation de la prise en masse, la part d'eau sorbé par les porosités ouvertes de surface, induites par le processus de découpe (non représentatif de la structure propre au R-PUF).

La solubilité de l'eau en fonction de la durée d'immersion a été étudiée par gravimétrie à l'aide d'une balance qui possède une précision de 0.1 mg et une erreur de 0.5 mg (Équation 2-3).

Équation 2-3

$$S(t) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 = \frac{m_{eau}}{m_0} \times 100$$

$S(t)$ en % est la solubilité à l'instant t , $m(t)$ est la masse de l'échantillon hydraté, m_0 est la masse initiale de l'échantillon avant immersion, m_{eau} est la masse d'eau solubilisé dans le matériau R-PUF dans l'hypothèse qu'il n'y a pas de lessivage de la matrice polymère (extraction de matière par réactions hydrolytique).

Volumétrie - Gonflement

Les dimensions macroscopiques des différents échantillons sont mesurées à l'aide :

- D'un pied à coulisse pour des dimensions supérieures à 25 mm (précision de 0.01 mm erreur de 0.05 mm),
- D'un micromètre pour des dimensions inférieures à 25 mm (précision de 0.001 mm erreur de 0.005 mm).

L'allongement des dimensions est calculé à l'aide de l'Équation 2-4.

Équation 2-4

$$\varepsilon(t) = \frac{l_t - l_0}{l_0} \times 100 = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100$$

$\varepsilon(t)$ en % est l'allongement relatif nominale à l'instant t , l_t est la dimension caractéristique de l'échantillon hydraté, l_0 est la dimension caractéristique initiale de l'échantillon avant immersion.

Concentration – Prise en masse / Gonflement

La concentration moyenne en eau à l'instant t au sein de l'échantillon correspond à la prise en masse de l'échantillon rapportée au volume de l'échantillon à l'instant t (Équation 2-5). La deuxième partie de l'équation n'est valable qu'en considérant l'hypothèse qu'il n'y a pas de lessivage de la matrice polymère.

Équation 2-5

$$C(t) = \frac{m_t - m_0}{V_t} = \frac{m_{eau}}{V_t}$$

$C(t)$ en $g.mm^{-3}$ est la concentration en eau moyenne dans l'échantillon à l'instant t , m_t est la masse de l'échantillon hydraté, m_0 est la masse initiale de l'échantillon avant immersion, m_{eau} est la masse d'eau solubilisé dans le matériau R-PUF, V_t est le volume de l'échantillon déterminé à l'aide du suivi dimensionnel des longueurs macroscopiques caractéristiques de l'échantillon.

2.2.2 Suivi du profil d'interaction eau / matrice polyuréthane

Il nous a semblé nécessaire de déterminer l'évolution du front de pénétration de l'eau au sein des échantillons afin d'identifier et de valider les hypothèses émises d'enchaînement des mécanismes de diffusion lors de l'analyse des cinétiques de sorption gravimétriques et dimensionnelles.

Utilisation d'un marqueur colorant

Dans un premier temps, des marqueurs de type « colorant » ont été utilisés sans grande réussite :

- Solution aqueuse et bleu de méthylène : à l'aide de d'observation microscopique des coupes en tranches des échantillons, on observe que le colorant pénètre au sein du réseau cellulaire à l'aide des macroporosités (cellules ouvertes) jusqu'à une profondeur d'environ 1 mm. On remarque, aussi, que la pénétration du marqueur est stoppée par les membranes fines (jouent le rôle de « barrière filtrante ») et que les interfaces renforts/matrice ne participent pas à la migration du marqueur. La taille de la molécule est beaucoup trop importante pour pénétrer au sein des volumes libres de la structure moléculaire du polyuréthane.
- Solution aqueuse de chlorure de fer : l'objectif de cette solution est d'utiliser un marqueur coloré de plus petite dimension que le bleu de méthylène. Le front de pénétration au sein de l'échantillon est identifiable. Cependant, il est difficile d'identifier et de qualifier l'évolution du gradient de coloration ; il est difficile de différencier la coloration ocre du chlorure de fer et la coloration jaune du R-PUF. La coloration dans zones proches interfaces renforts/matrice ne paraît pas différente de l'ensemble de la structure.

Utilisation d'un marqueur réactionnel – ATR-FT-IR

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'identifier la présence des molécules d'eau lorsqu'elles interagissent avec les groupements chimiques de la structure moléculaire du polymère (para. 1.3.1.1). En effet, les liaisons des groupements caractéristiques, lorsqu'elles sont excitées, ne vibrent pas aux mêmes fréquences en fonction de leur environnement.

Spectromètre NICOLET 6700 Smart Orbit ATR

L'acquisition des spectres infrarouges a été réalisée avec un spectromètre NICOLET 6700 équipé d'un système macro-ATR (réflectance totale atténuée) Smart Orbit à lentille diamant. En raison de la structure cellulaire du R-PUF composé de fines membranes (1 μm), nous considérerons que la méthode ATR permet de sonder un ensemble caractéristique du corps de la structure dense

(profondeur d'interaction d'environ 0.6 à 1.2 μm dans la gamme de nombre de d'onde de 2000 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , voir Figure 2-8).

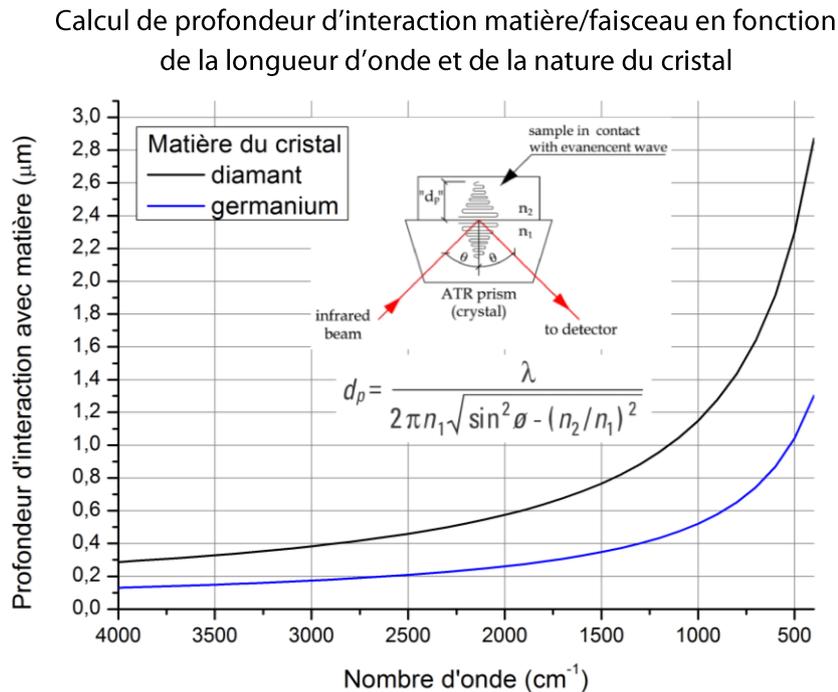


Figure 2-8 : Essais de vieillissement en immersion – ATR-FT-IR – Résultats calculés des profondeurs d'interaction du faisceau incident avec l'échantillon R-PUF pour différents cristaux (dans notre cas, un cristal diamant – trait noir) en fonction du nombre d'onde.

Avec d_p la profondeur de pénétration, λ le nombre d'onde, n_1 l'indice de réflexion du cristal (2.4), n_2 l'indice de réflexion du matériau polyuréthane (~1.5) et ϕ l'angle d'incidence du faisceau (45°).

Les spectres sont collectés dans la gamme spectrale de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , avec une résolution spatiale de 2 (soit un espace de 0.9 cm^{-1}), en 64 scans (exemple d'un spectre infrarouge d'un R-PUF non vieilli : Figure 1-14). Avant chaque série d'échantillons, la lentille est nettoyée à l'éthanol et un essai à blanc (background) est réalisé. Ce spectre blanc est soustrait aux spectres de la série d'échantillons. Tous les prélèvements ont la même épaisseur (de l'ordre de 1.5 mm) et sont maintenus « écrasés » sur la lentille avec la même force à l'aide d'une pointe dynamométrique (Figure 2-9) afin de garantir la reproductibilité des niveaux de réflexion et des profondeurs sondées.

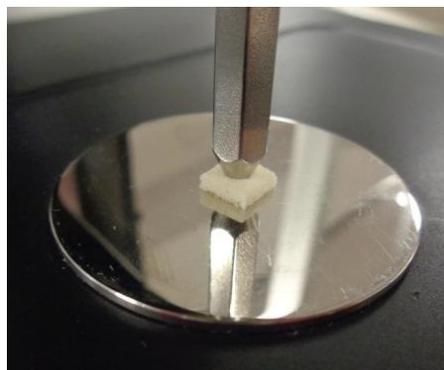


Figure 2-9 : Essais de vieillissement en immersion - ATR-FT-IR - Caractérisation d'un prélèvement de R-PUF maintenu en position sur le cristal à l'aide d'une pointe dynamométrique.

Déconvolution des spectres infrarouges

L'analyse fine des spectres infrarouges obtenus a été menée à l'aide de la méthode de déconvolution. L'opération de déconvolution consiste à discrétiser les contributions vibrationnelles des différentes liaisons caractéristiques présentes au sein du matériau R-PUF. Chaque contribution est modélisée par une courbe gaussienne (utilisée pour les solides).

A l'aide du logiciel MagicPlot, le modèle est optimisé en minimisant l'écart entre les données expérimentales et la somme des courbes gaussiennes. Préalablement, une boucle d'optimisation est mise en place sur les spectres de références non vieillis pour s'assurer de l'unique solution des paramètres gaussiens (Figure 2-10). La position du centre (X_0) est fixée, lors de la première étape (cercle bleu - Figure 2-10), à partir de données proposées par la littérature. Les deux autres paramètres sont libres et la minimisation est lancée. A partir des résultats obtenus, le paramètre X_0 est libéré et l'amplitude (A) est fixée. Lors de la troisième étape, la largeur à mi-hauteur (dx ou FWHM) est à son tour fixée et les deux autres paramètres sont libérés.

Boucle d'optimisation des paramètres gaussiens

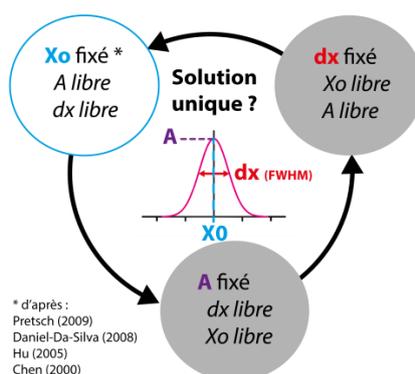


Figure 2-10 : Essais de vieillissement en immersion – ATR-FT-IR – Boucle d'optimisation des paramètres gaussiens

Suite à cette boucle d'optimisation, les paramètres gaussiens sont jugés invariants, la position du centre (X_0) et la largeur à mi-hauteur (dx ou FWHM) sont fixées et l'amplitude (A) de la courbe gaussienne est libre pour toute la suite de l'étude.

Index de liaison hydrogène des groupements carbonyles

Les molécules d'eau polaire qui diffusent au sein de la matière polyuréthane, peuvent établir des liaisons hydrogènes avec les sites accepteurs et/ou les sites donateurs d'électrons (respectivement les groupements amines (N-H) et les groupements carbonyles (C=O)). Les molécules d'eau liées sont utilisées comme traceur.

Ainsi, c'est à partir des protocoles expérimentaux proposés par Pretsch [60] et Zieleniewska [46] qui étudient l'évolution de l'index de liaison hydrogène des groupements carbonyles en fonction du vieillissement, que nous avons mis en place le suivi du profil d'interaction de l'eau au sein des

échantillons. La procédure de modélisation consiste à soustraire une ligne de base dans la gamme 1760 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} , puis à positionner deux gaussiennes, une à 1723 cm^{-1} pour les groupements carbonyles uréthanes libres, et une à 1703 cm^{-1} pour les groupements carbonyles uréthanes liés par liaisons hydrogènes (Figure 2-11).

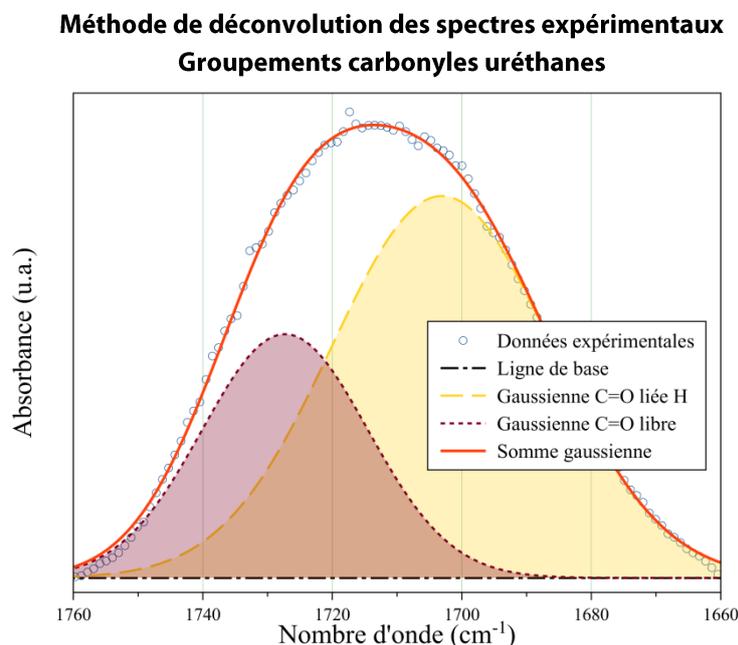


Figure 2-11 : Essais de vieillissement en immersion – ATR-FT-IR - Méthode de déconvolution des spectres expérimentaux ATR-FT-IR et de validation des paramètres des gaussiennes caractéristiques des types d'interactions des groupements carbonyles.

L'index de liaison hydrogène des groupements carbonyles est calculé à partir du ratio entre l'aire de la gaussienne des groupements carbonyles uréthanes libres et l'aire de la gaussienne des groupements carbonyles uréthanes liés (Équation 2-6). Une certaine proportionnalité peut être exprimée entre l'aire de la gaussienne et la concentration des groupements carbonyles liés et libres, si l'on considère que les coefficients d'extinction des deux groupements sont sensiblement égaux.

Équation 2-6

$$R_{\text{index hydrogène}} = \frac{\text{Aire}_{C=O \text{ lié } 1703 \text{ cm}^{-1}}}{\text{Aire}_{C=O \text{ libre } 1727 \text{ cm}^{-1}}} = \frac{C_{C=O \text{ lié}} \times \varepsilon_{C=O \text{ lié}}}{C_{C=O \text{ libre}} \times \varepsilon_{C=O \text{ libre}}} \cong \frac{C_{C=O \text{ lié}}}{C_{C=O \text{ libre}}}$$

Avec $R_{\text{index hydrogène}}$ l'index de liaison hydrogène, $C_{C=O \text{ lié}}$ la concentration en carbonyles liés, $C_{C=O \text{ libre}}$ la concentration en carbonyles libres, $\varepsilon_{C=O \text{ lié}}$ le coefficient d'extinction des carbonyles liés et $\varepsilon_{C=O \text{ libre}}$ le coefficient d'extinction des carbonyles libres, et $\varepsilon_{C=O \text{ lié}}/\varepsilon_{C=O \text{ libre}} \cong 1$.

Une fois sorti du milieu de vieillissement, les échantillons cubiques VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) sont séchés en surface à l'aide d'un papier absorbant, puis sont soumis au protocole de découpe. Afin d'identifier l'évolution du profil de l'index de liaison hydrogène, trois prélèvements sont effectués à différentes profondeurs (au bord, à profondeur intermédiaire et au centre) au sein des échantillons cubiques VER pour chaque durée d'immersion testée (Figure 2-12).

La surface analysée est découpée en dernier afin de réduire toute contamination qui pourrait perturber le résultat (désorption, endommagement, vieillissement).

Pour chaque profondeur, l'opération de prélèvement est réalisée trois fois. Le résultat final de l'index de liaison hydrogène de chaque profondeur est calculé à l'aide de la médiane des trois mesures réalisées.

Il est important de noter que les points clés de la faisabilité de cette expérience sont la facilité et la rapidité de découpe des échantillons R-PUF à l'aide d'une lame de scalpel : le prélèvement peut être réalisé immédiatement avant chaque essai.

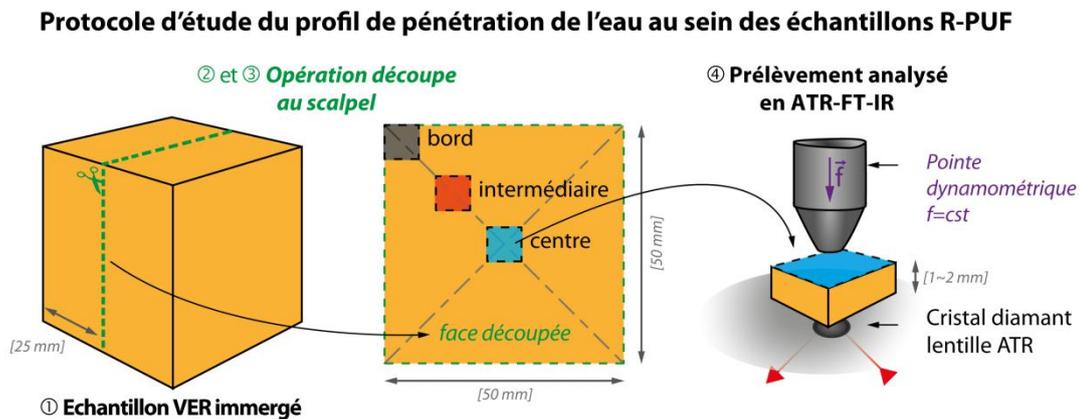


Figure 2-12 : Essais de vieillissement en immersion – ATR-FT-IR – 1 Sortie d'eau de l'échantillon, 2 Découpe du cube VER en deux parts égales, 3 Zones de prélèvements au sein des échantillons cubiques VER (noir : bord ; rouge : intermédiaire ; bleu : centre), 4 Positionnement des prélèvements sur la lentille ATR.

2.2.3 Vieillissement chimique

Suivi de l'impact du vieillissement chimique sur les liaisons caractéristiques du polyuréthane - ATR-FT-IR

La spectroscopie infrarouge par réflexion (ATR-FT-IR) a aussi été utilisée pour évaluer l'évolution des cinétiques des mécanismes de modifications chimiques de la matrice polyuréthane en fonction de la durée d'immersion.

Les échantillons utilisés sont les cubes dits « FTIR » ($4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$). Leur petite taille permet de réduire considérablement le temps caractéristique de diffusion (permettant d'atteindre le niveau de saturation) et de s'assurer que les mécanismes de vieillissement chimiques à long terme ne sont pas pilotés par le gradient de concentration d'eau. Pour cette étude, une attention supplémentaire a été apportée :

- Au contrôle de la température de l'eau (23°C),
- Au nombre limité d'échantillons dans chaque bécher (5 par bécher de 400 mL),
- Au maintien d'un pH constant en remplacement la moitié de la solution aqueuse des béchers tous les jours,
- À la réduction de l'impact des réactions de vieillissement induites par la photo-oxydation en stockant les béchers en milieu clos isolé de tout rayonnement lumineux.

Juste avant l'analyse ATR-FT-IR, l'échantillon cubique $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ est coupé en deux et la nouvelle face est positionnée sur la lentille du cristal afin d'éviter toute contamination externe au vieillissement chimique.

Tous les spectres sont normalisés sur le niveau d'absorbance du pic assigné à la vibration angulaire plan des liaisons C-H (1450 cm^{-1}), relatif aux groupements alcanes (R-CH₂-R') présents au sein des segments souples. L'hypothèse induite par cette opération consiste à considérer que les groupements alcanes des segments souples, sont assez peu réactifs et relativement stables en milieu humide.

La région de 1850 cm^{-1} à 1495 cm^{-1} (Figure 2-14) est sélectionnée pour réaliser le suivi de l'évolution des liaisons chimiques des groupements caractéristiques de la matrice polyuréthane : les groupements carbonyles des esters, uréthanes et urées ; les groupements amides des uréthanes et urées. Le protocole de suivi des concentrations relatives est calqué sur le même principe que le protocole de suivi de l'index de liaison hydrogène (para. 2.2.2) : la méthode de déconvolution. La méthode proposée s'inspire des travaux de Zhang [34, 94]. Les paramètres sont optimisés à l'aide de la boucle d'optimisation (Figure 2-10) et les paramètres initiaux des positions des gaussiennes sont établis dans un premier temps à l'aide de la dérivée quatrième [164, 165] des spectres références (non vieilli) et sont affinés dans un second temps à l'aide de la littérature (Figure 2-13).

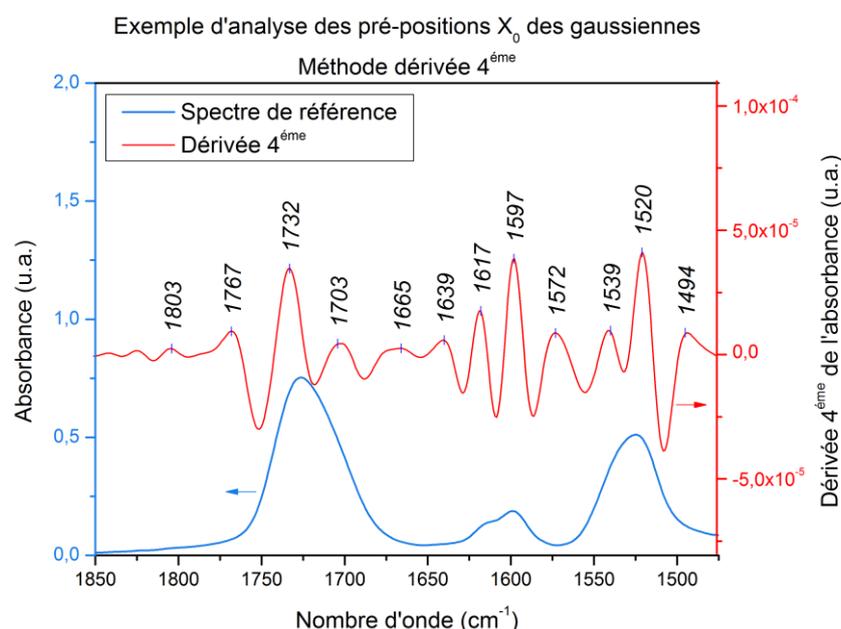


Figure 2-13 : Essais de vieillissement en immersion – ATR-FT-IR - Exemple d'analyse des pré-positions X_0 des courbes gaussiennes à l'aide de la dérivée quatrième d'un spectre de référence (non vieilli).

Quatre grandes régions caractéristiques des groupements moléculaires de la matrice polyuréthane ont été identifiées :

- La région de 1850 cm^{-1} à 1740 cm^{-1} est attribuée aux vibrations par élongation des liaisons C=O des groupements acides carboxyliques (R-(C=O)OH) produits par la dégradation des groupements esters [34, 94, 95] et dans une moindre mesure des groupements amides ($X_0 = 1805\text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 60 cm^{-1} et $X_0 = 1765\text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 23 cm^{-1}).
- La région caractérisée par un pic d'absorbance à 1720 cm^{-1} et assignée aux vibrations par élongation des liaisons carbonyles des amides primaires [34, 90, 94, 148, 152, 166] est déconvoluée à l'aide de 5 gaussiennes :

- C=O libres des groupements uréthanes isolé au sein des phases souples ($X_0 = 1732 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 15 cm^{-1}),
 - C=O libres des groupements esters des segments souples et C=O liés des groupements uréthanes présents aux interfaces segments souples / segments rigides ($X_0 = 1718 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 12 cm^{-1}),
 - C=O liés des groupements uréthanes présents au sein des phases rigides et C=O libres des groupements urées ($X_0 = 1704 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 17 cm^{-1}). Dans une moindre mesure cette courbe gaussienne peut être révélatrice de la production de groupements carbamates (R-NH(C=O)OH) générée par l'hydrolyse des groupements urées,
 - C=O liés des groupements urées présent aux interfaces segments souples / segments rigides ($X_0 = 1672 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 18 cm^{-1}),
 - C=O liés des groupements urées présents au sein des phases rigides ($X_0 = 1637 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 26 cm^{-1}).
- La région caractérisée par un pic d'absorbance à 1600 cm^{-1} est assignée à la contribution des vibrations par élongations des liaisons C=C des groupements aromatiques hydrocarbonés [34, 94, 95] ($X_0 = 1615 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 7 cm^{-1} et $X_0 = 1599 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 9 cm^{-1}). Une troisième gaussienne large est assignée aux vibrations angulaires planes par cisaillement des liaisons N-H des groupements amines primaires (R-NH₂) produits lors de la dégradation hydrolytique des groupements amides secondaires (R-(C=O)NH-R') ($X_0 = 1600 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 37 cm^{-1}).
 - La région des amides secondaires caractérisée par un pic d'absorbance à 1525 cm^{-1} est définie par la vibration angulaire des liaisons N-H ($X_0 = 1539 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 14 cm^{-1}) et par la vibration par élongation des liaisons C-N ($X_0 = 1520 \text{ cm}^{-1}$ | FWHM = 12 cm^{-1}) [34, 94, 95]. L'évolution de ces deux gaussiennes est généralement utilisée, par la littérature, comme marqueur de l'évolution des modifications chimiques des groupements urées-uréthanes.

Méthode de déconvolution des spectres expérimentaux Région 1850 cm^{-1} à 1495 cm^{-1}

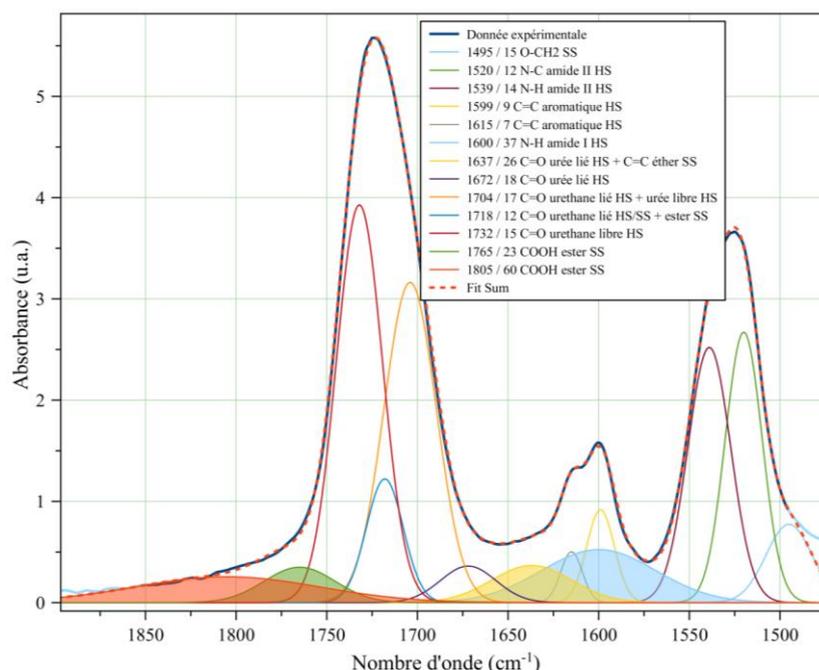


Figure 2-14 : Essais de vieillissement en immersion – ATR-FT-IR - Méthode de déconvolution du spectre expérimental normalisé (pic 1450 cm^{-1}) dans la gamme spectrale $1900\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$

Au cours du temps d'immersion, l'aire des gaussiennes permet de suivre l'évolution des concentrations relatives (ratio entre l'aire à l'instant t et l'aire initiale) des différentes liaisons caractéristiques de la structure moléculaire de la matrice polyuréthane.

2.2.4 Suivi de la réaction de chargement mécanique

Cet essai intervient au sein de l'étude du comportement de sorption des échantillons VER ($50 \times 50 \times 50\text{ mm}^3$) immergés sous contrainte mécanique. L'objectif de l'expérience est de suivre tout au long de la durée d'immersion, l'évolution de la force développée par l'échantillon confiné, dans la direction Z (parallèle à la direction d'expansion).

La force résultante est mesurée à l'aide d'un dispositif d'essai (Figure 2-15) et d'une machine d'essai mécanique conventionnelle, Lloyd instruments LR50K, équipée d'un capteur de force de 5 kN d'une résolution de 0.1 N dans la gamme de force de 500 N à 5000 N .

Le protocole de mise en place du blocage du déplacement des faces Z de l'échantillon VER, est très sensiblement identique au protocole expérimental du dispositif d'immersion sous contrainte mécanique (voir para. 2.1.2 p. 93). Il consiste à :

- **Positionner** l'échantillon au sein du dispositif et **installer** l'équipement entre les deux mors de la machine d'essais.
- **Remplir** le bac d'eau.
- **Appliquer une précharge de 100 N** (soit environ 0.04 MPa pour un échantillon cube VER). Cette précharge a pour rôle d'écraser les premières cellules ouvertes par la découpe des échantillons et de charger de manière homogène l'ensemble de la structure de l'échantillon

[15, 16]. La vitesse de déplacement de la traverse, lors de cette phase, est de $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

- **Maintenir le déplacement résultant**, dès que le niveau de force de la précharge est atteint, jusqu'à la fin de l'essai d'immersion.

Dispositif de mesure de force développée sous déplacement imposé

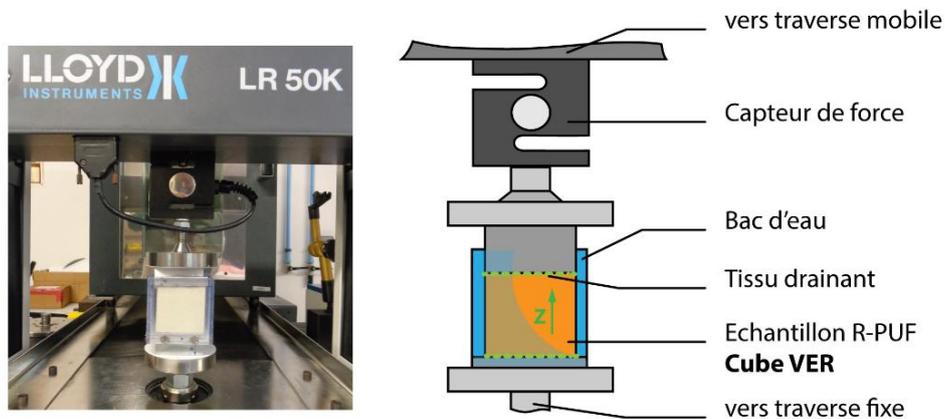


Figure 2-15 : Suivi réaction mécanique en immersion sous contrainte – Système de mesure de la force développée par l'échantillon VER confiné dans la direction Z.

2.2.5 Endommagement cellulaire

Caractérisation topographique - MEB

La caractérisation morphologique de la microstructure des échantillons est réalisée à l'aide d'images prises par un microscope électronique à balayage (MEB) HITACHI TM-1000.

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage à faible tension d'accélération et à faible pression de vide, permet l'observation d'échantillons sans préparation préalable (la technique commune de préparation est la métallisation des surfaces). Cependant, l'une des principales problématiques de l'observation d'une surface cellulaire à matrice faiblement conductrice, est la saturation progressive de l'image, induite par l'accumulation de charges électroniques (ne pouvant pas être déchargées).

Ces artéfacts perturbent l'observation topographique de la surface et ne permettent pas l'observation à fort grandissement (au-delà de $\times 120$) des détails intéressants (état des membranes fines en fond de cellules, épaisseurs des parois, dimensions des arêtes). La Figure 2-16 illustre la présence de ces artéfacts : les fonds de cellules à faibles angles d'émergence sont repérables par des zones très foncées et les arêtes de par leur finesse offrent des angles d'émergence importants et apparaissent en surbrillance.

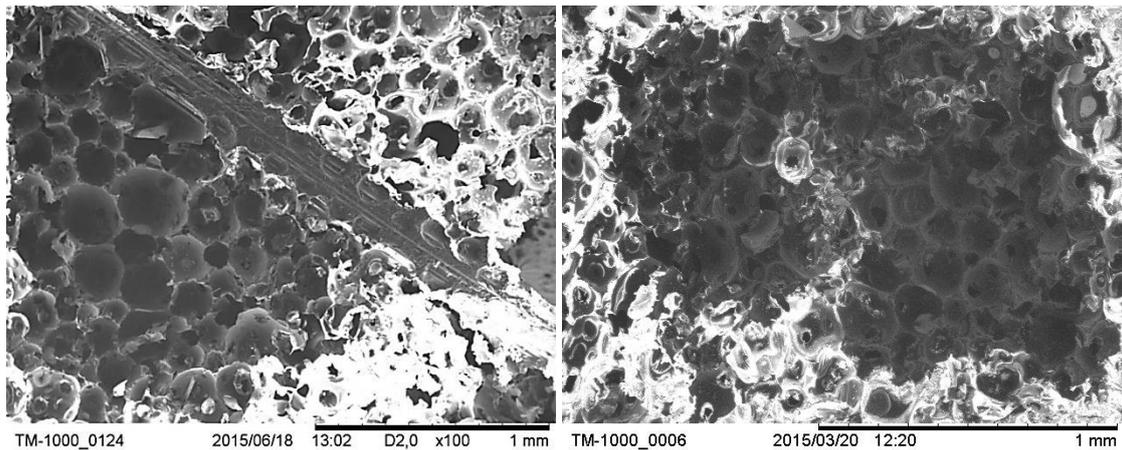


Figure 2-16 : Caractérisation topographique post immersion - Image MEB – Problématique d’observation de la face d’un matériau R-PUF isolant (zones d’accumulation de charge et faible contraste)

Le MEB HITACHI TM-1000, possède une tension d’accélération fixe de 15 kV et un système unique de détection électrons rétrodiffusés/secondaires. Les pistes d’amélioration de la fonction de décharge des électrons sont donc orientées vers l’optimisation de la géométrie de l’échantillon et vers la mise au point d’une nouvelle platine :

- Dans un premier temps, la réduction de la capacité de décharge de l’échantillon est testée, en réduisant ses dimensions. La taille initiale cube de $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ est réduite à un parallélépipède de $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$. Cette opération permet d’allonger le temps de travail avant saturation, cependant les images en bord d’échantillon ne sont pas satisfaisantes en raison de l’omniprésence des zones de forte densité de charges électroniques. En effet, de par l’aspect géométrique (angle), les électrons qui s’échappent latéralement engendrent une surbrillance intense.
- Dans un second temps, deux tailles de platines « porte échantillon » (Figure 2-17) sont testées. Un scotch carbone conducteur relie la face inférieure de l’échantillon en contact avec la platine et le « bloc masse » du système MEB. Cette deuxième opération ne semble pas apporter de grandes améliorations de la qualité d’image. Il est toutefois noté que la brillance en bord d’échantillon est moins intense avec la platine de petite taille.

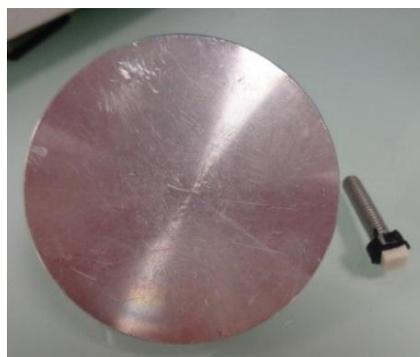


Figure 2-17 : Caractérisation topographique post immersion - Image MEB – Supports d’échantillons de grande surface (plateau aluminium et visserie inox) et de petite surface (plateau et visserie inox / la surface du plateau est recouverte d’un scotch carbone)

La qualité des images obtenues à l'aide des optimisations précédentes, n'est toujours pas acceptable pour permettre la caractérisation topographique des membranes fines en fond de cellules ouvertes. Un deuxième montage est expérimenté à partir de l'adaptation d'un dispositif d'essai micromécanique (Figure 2-18). L'intérêt du montage réside en la possibilité de régler séparément la position des deux mors à l'aide des deux vis. Ainsi la mise en contact avec l'échantillon peut être ajustée afin d'obtenir une surface de contact plus importante.

Pour optimiser la décharge des électrons, un circuit secondaire « scotch carbone/fil de cuivre » connecte les faces en contact avec l'échantillon à la masse de système MEB. Bien que peu optimisé, l'ajout de cette dérivation à un impact non négligeable sur le contraste et la netteté des images.

Les échantillons testés ont une surface exposée de $10 \times 5 \text{ mm}^2$ et une surface en contact avec les mors de $10 \times 10 \text{ mm}^2$.

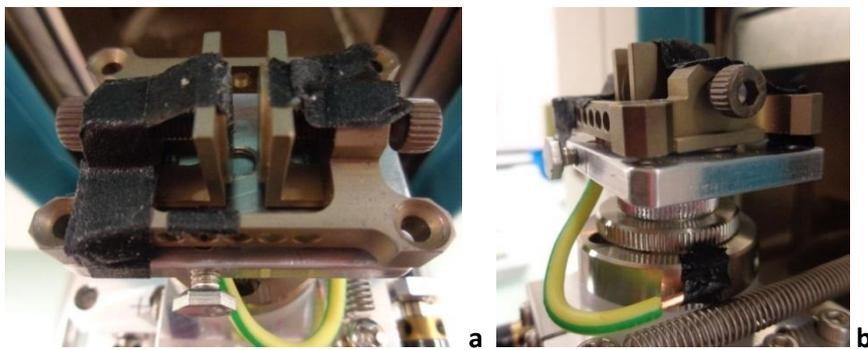


Figure 2-18 : Caractérisation topographique post immersion - Image MEB – Adaptation d'un outillage d'observation MEB, (a) mors permettant la réduction des effets de charge sur les bords d'échantillon (décharge par les bords), (b) dispositif permettant de réduire l'effet de charge lors des forts grossissements et d'optimiser les contrastes topographiques (dérivation à l'aide d'un fil de cuivre)

Ce montage est aussi utilisé pour réaliser une étude topographique des mécanismes de déformation cellulaire en compression « semi-monotone » (mise sous chargement progressif interrompu par un cliché). Les mors sont progressivement rapprochés à l'aide du dispositif de réglage à vis. Le niveau de déformation imposé est appliqué au cours de l'essai à l'aide de la position angulaire de la tête de vis (relatif au pas de la vis) et est contrôlé sur l'image topographique (mesure de l'espacement entre les deux mors).

En raison de leurs dimensions importantes, les échantillons usuels de l'étude (cube VER, cube « pycno », ...), sont découpés à l'aide d'une scie à ruban. Cependant, cette opération engendre un endommagement superficiel, non homogène sur toute la surface des échantillons. Ainsi, pour être plus représentatif et qualitatif des dommages engendrés par les paramètres de vieillissement, la surface analysée des prélèvements est préparée avant analyse.

Cette préparation consiste retirer à l'aide d'une lame de scalpel (très affûtée) les premières couches de cellules endommagées (Figure 2-19).

Préparation des surfaces analysées au MEB

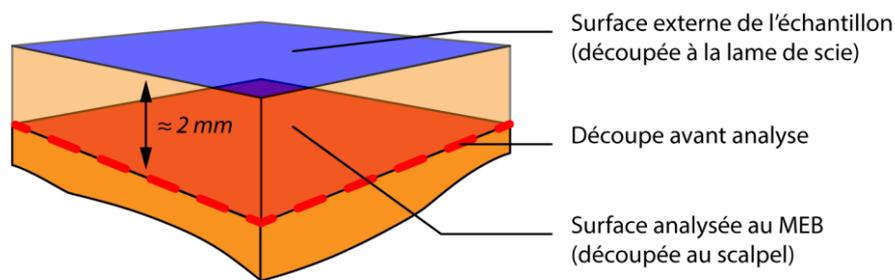


Figure 2-19 : Caractérisation topographique post immersion - Image MEB – Préparation des surfaces des prélèvements analysées par MEB.

Suivi du taux de porosités ouvertes - Pycnomètre à gaz

L'évaluation du taux volumique de porosités ouvertes en fonction de la durée d'immersion a pour but de fournir un indicateur quantitatif de l'endommagement de la structure cellulaire généré par le vieillissement. Cette étude est réalisée à l'aide d'un pycnomètre à gaz Quantachrome Instrument - Ultrapyc 1200e.

Le calcul du taux volumique de porosités ouvertes s'inspire de la norme ASTM D2856 (Équation 2-7).

Équation 2-7

$$\text{taux volumique de porosités ouvertes } \phi_{\text{ouverte}} = \frac{V_a - V_p - V_s}{V_a} \times 100$$

Avec ϕ_{ouverte} le taux volumique de porosités ouvertes, V_a le volume du cube apparent, V_p le volume de l'échantillon réel mesuré à l'aide du pycnomètre à gaz, V_s le volume de porosités ouvertes par la découpe de l'échantillon.

V_a , le volume du cube « pycno » ($25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$) apparent est calculé (Équation 2-8) à partir des dimensions médianes L_x, L_y, L_z des différentes directions du cube (trois mesures sur chaque face) mesurées à l'aide d'un micromètre précision (précision de 0.001 mm erreur de 0.005 mm).

Équation 2-8

$$V_a = L_x \times L_y \times L_z$$

Avec V_a le volume apparent de l'échantillon, L_x, L_y, L_z les dimensions apparentes médianes de l'échantillon.

V_s , le volume de porosités ouvertes par la découpe de l'échantillon est calculé (Équation 2-9) à partir de l'aire apparente de l'échantillon A_a (Équation 2-10) et du diamètre médian des cellules considéré (Figure 2-20), par hypothèse de simplification, commun à toutes les faces (X, Y et Z), soit $D_m = 206 \mu\text{m}$ (voir Figure 1-26 p.40).

Équation 2-9

$$V_s = \frac{A_a \times D_m}{1.14}$$

Avec V_s le volume médian global des porosités ouvertes de surface, A_a l'aire apparente médiane de la surface de l'échantillon, D_m le diamètre apparent médian des porosités de surface, 1.14 constante.

Équation 2-10

$$A_a = 2L_x \times L_y + 2L_x \times L_z + 2L_y \times L_z$$

Avec A_a l'aire apparente médiane de la surface de l'échantillon, L_x, L_y, L_z les dimensions apparentes médianes de l'échantillon.

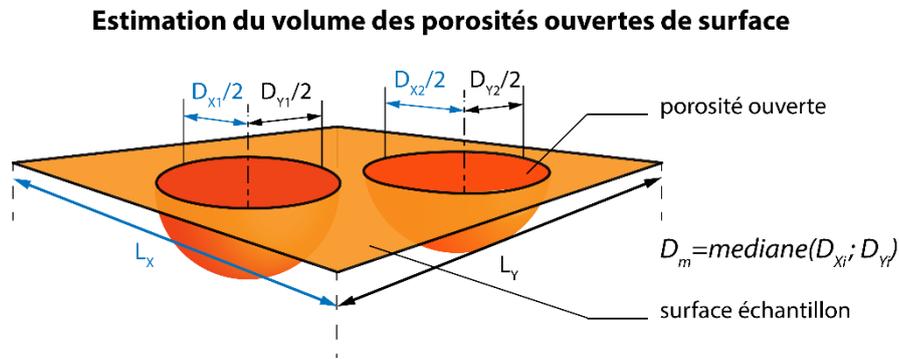


Figure 2-20 : Caractérisation taux de porosités ouvertes – Illustration les termes de l'Équation 2-8 et de l'Équation 2-9 – Calcul du volume médian global V_s des porosités ouvertes de surface (somme des volumes orange foncé).

La pression du gaz (azote) a un impact sur la valeur du volume réel (V_p) mesurée (Figure 2-21). L'augmentation de la pression environnante engendre une baisse du volume mesuré et une baisse de la dispersion (écart type) des populations de mesures. Dans le cadre de l'étude, une pression de 10 PSI d'azote gazeux est sélectionnée et la valeur du volume réel (V_p) est calculée à partir de la médiane de 5 mesures.

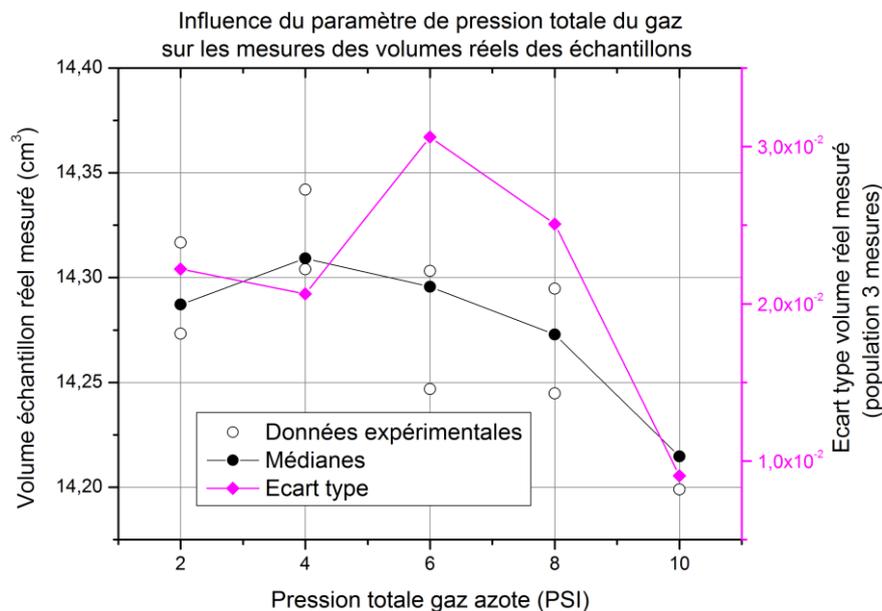


Figure 2-21 : Caractérisation topographique post immersion - Pycnomètre à gaz - Suivi du taux de porosités ouvertes – Evolution des valeurs du volume réel mesuré (ordonnée de gauche – courbe rouge marqueurs rouges) et de la dispersion (ordonnée de droite – courbe noir marqueurs carrés) en fonction de la pression du gaz azote dans la chambre du pycnomètre.

2.2.6 Caractérisation mécanique

Caractérisation macro-mécanique

L'essai de compression a été sélectionné pour caractériser mécaniquement l'impact des vieillissements générés par l'immersion. Cet essai est sélectionné :

- Parce qu'il correspond à un mode de sollicitation présent parmi les sollicitations de service perçues par la membrane de la cuve MARKIII (compression par fluage ou par pilonnement) voir Figure 1-6,
- Parce qu'il fait partie intégrante des essais spécifiques de validation et de caractérisation définis par GTT,
- Parce qu'il permet de d'utiliser un échantillon cubique,
- Parce que la sollicitation mécanique est uni-axiale,
- Parce qu'il nécessite peu de préparation et permet une caractérisation rapide post vieillissement.

Le comportement contrainte – déformation en compression des échantillons cubiques VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) est déterminé à l'aide d'une machine d'essai mécanique conventionnelle Lloyd instruments LR50K équipée d'un capteur de force de 5 kN d'une résolution de 0.1 N dans la gamme de force de 500 N à 5000 N . Le dispositif d'essai mécanique en compression est composé de deux plateaux, l'un fixé au bâti machine et l'autre maintenu sur la traverse mobile. La surface plane des plateaux est recouverte d'un film téflon dans le but de réduire le blocage des déformations transversales dû à l'effet Poisson (Figure 2-22). La vitesse de déplacement monotone est de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. La contrainte induite est calculée à partir de la section nominale de l'échantillon et de la force mesurée par le capteur. L'allongement est calculé à partir du déplacement corrigé de la traverse. L'essai de correction de « rigidité machine » consiste à réaliser un essai à blanc, plateau contre plateau. La modélisation du comportement allongement-force obtenu, permet de corriger les déplacements traverses respectifs des différents essais. Chaque lot d'essais est composé d'une population de 3 échantillons. Tous les essais sont réalisés dans la direction d'expansion (non renforcée) Z.

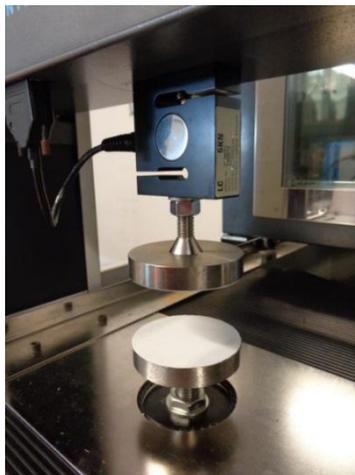


Figure 2-22 : Caractérisation mécanique – Montage du dispositif d'essai en compression monotone sur machine d'essais Lloyd instruments LR50K (cellule de capteur de force 5 kN montée sur la traverse mobile et plateaux de compression recouverts d'un film téflon).

L'analyse des courbes, contrainte – déformation, (Figure 2-23 et Figure 2-24) consiste à :

- Mesurer le module linéaire élastique (ou module d'Young) entre deux points (0.2 et 0.6 MPa), et identifier le niveau de déformation initial à l'aide de l'intersection entre le module linéaire élastique et l'axe des abscisses (niveau de déformation) (Figure 2-24 – segment bleu).
- Mesurer et identifier les niveaux de contrainte et de déformation du seuil élastique à l'aide de la mise en place d'essais CRP (chargements répétés progressifs).
- Mesurer les niveaux de contrainte et de déformation du seuil plastique graphiquement (pic de contrainte maximale) (Figure 2-24).
- Évaluer l'aire sous la courbe force – allongement du domaine anélastique compris entre le seuil élastique et le seuil anélastique (Figure 2-24).
- Mesurer le niveau de contrainte du plateau du régime plastique parfait (Figure 2-24 – segment orange).
- Évaluer le paramètre d'adoucissement plastique correspondant à la différence entre le niveau de contrainte du seuil élastique et le niveau de contrainte du plateau d'écoulement plastique (Figure 2-24).

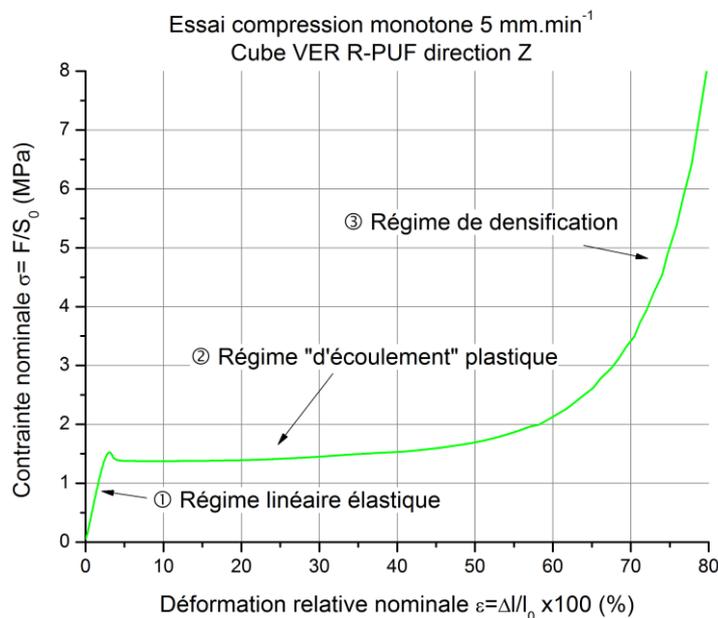


Figure 2-23 : Caractérisation mécanique - Comportement mécanique en compression monotone (5 mm.min⁻¹) d'un cube VER R-PUF (50 x 50 x 50 mm³) dans la direction Z

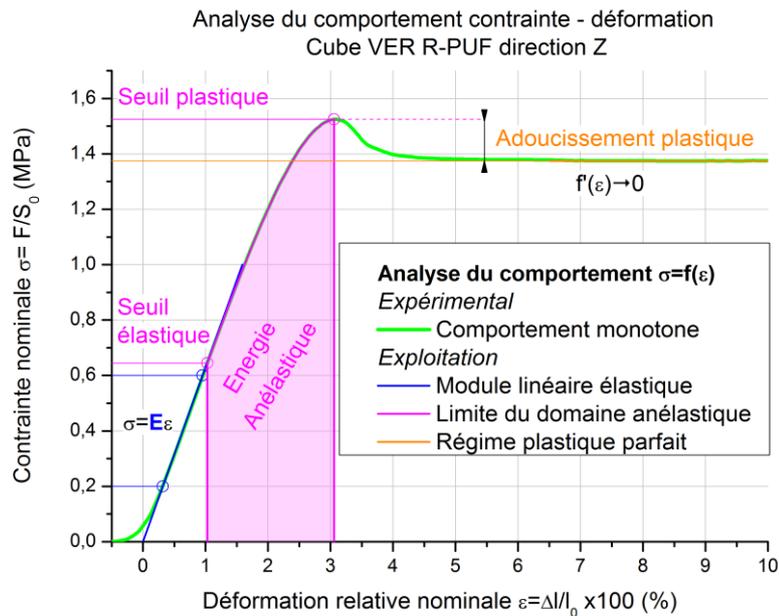


Figure 2-24 : Caractérisation mécanique – Analyse du comportement mécanique en compression monotone ($5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) d'un cube VER R-PUF ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) dans la direction Z

Précisions sur la méthode d'identification du seuil élastique

L'étude de la position du seuil élastique nécessite la mise en place d'essais cyclés de compression (Figure 2-25) qui consistent à appliquer des chargements progressifs répétés (CRP).

Les comportements mécaniques mesurés du matériau R-PUF sont sensibles à l'histoire de chargement et déchargement (en raison du comportement viscoélastique). Pour cette raison, la méthode d'identification du seuil du domaine élastique consiste en la réalisation de paliers de chargement incrémentés en contrainte (0.2 MPa) à une vitesse de déplacement identique à celle de l'essai de compression monotone ($5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$). En fin de chaque palier de chargement, un palier de déchargement (vitesse de déplacement en décharge dix fois plus rapide que la vitesse de chargement) permet de relâcher les contraintes induites au sein du matériau.

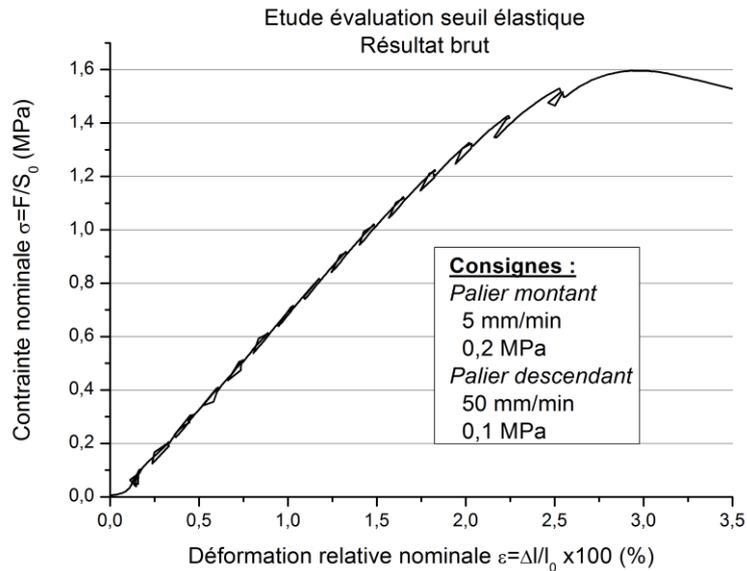


Figure 2-25 : Caractérisation mécanique - Courbes contrainte nominale / déformation nominale jusqu'à 3.5% de déformation nominale | Réponse caractéristique suite à l'application d'un programme de cycles charge (palier montant) / décharge (palier descendant).

Le module de chaque palier est mesuré entre 30% et 70% de l'incrément de charge. Le niveau de contrainte moyen du palier qui possède le plus haut module, est identifié comme le niveau de contrainte du seuil élastique (la précision est donc de $\pm 0.1 \text{ MPa}$). Le niveau de déformation du seuil élastique est identifié par correspondance sur les courbes monotones « contrainte-déformation ».

Caractérisation micromécanique

L'objectif de cette présente étude est d'identifier les micro-mécanismes de déformation mis en jeu lors du processus de déformation macroscopique. Parallèlement, une première série d'échantillons (x3) est sollicitée en compression monotone afin d'obtenir le comportement « contrainte-déformation » et une seconde série est soumise à l'aide du dispositif d'imagerie (voir Figure 2-18) à des taux croissants de déformation afin de réaliser des clichés des faces des échantillons. L'étude de caractérisation micromécanique est réalisée sur des échantillons cubiques de $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ dans le but d'avoir environ une dizaine de cellule dans chaque direction.

Le comportement contrainte-déformation est déterminé à l'aide d'une machine d'essai mécanique conventionnelle Lloyd instruments LR50K équipée d'un capteur de force de 100 N (résolution de 0.001 N dans la gamme de force de 5 N à 100 N) et la vitesse de déplacement est de $0.3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

3 Mécanismes de diffusion et effet du gonflement sous immersion libre

L'étude bibliographique a permis de présenter les différentes spécificités du matériau R-PUF et les principales difficultés pour étudier son vieillissement : matrice polyuréthane, structure anisotrope cellulaire et renforcement de directions spécifiques à l'aide de fibres de verre dispersées. Ce chapitre ouvre le volet expérimental de ces travaux de thèse. Celui-ci a pour rôle d'appréhender les mécanismes de diffusion de l'eau et de vieillissement au sein du matériau R-PUF en soulevant les problématiques énoncées au cours de l'étude bibliographique et au fil de l'avancée de ces travaux. Les résultats obtenus permettront d'orienter et de construire l'analyse des études des chapitres suivants : immersion sous sollicitations de service et caractérisation de l'abatement mécanique induit par le vieillissement.

Les questions générales immédiatement posées sont : Quelles sont les cinétiques de diffusion au sein du matériau R-PUF ? Quels sont les mécanismes actifs de diffusion au cours des phases de sorption ? Quels sont les effets d'une immersion prolongée (de l'ordre du mois) sur les mécanismes de sorption ? Quel est l'impact des effets d'échelle ?

L'hypothèse d'étude de la diffusion prise au cours de ce chapitre, s'apparente aux conditions d'occurrence d'une pénétration d'eau au sein de la membrane MarkIII, suite à la perforation de la paroi interne de la double coque (Figure 3-1) :

- La seconde barrière thermique est soumise à un faible gradient thermique et à une température proche de celle de l'eau (soit environ 20°C) en raison du faible niveau de remplissage de la cuve GNL (environ 10%).

La température des échantillons est maintenue homogène à 23°C ± 1.

- Les sollicitations mécaniques de service, induites par le chargement liquide de la cuve sont aussi réduites et non prises en compte au cours de ce chapitre.

Le conditionnement des échantillons garanti un état mécanique libre de toutes sollicitations externes.

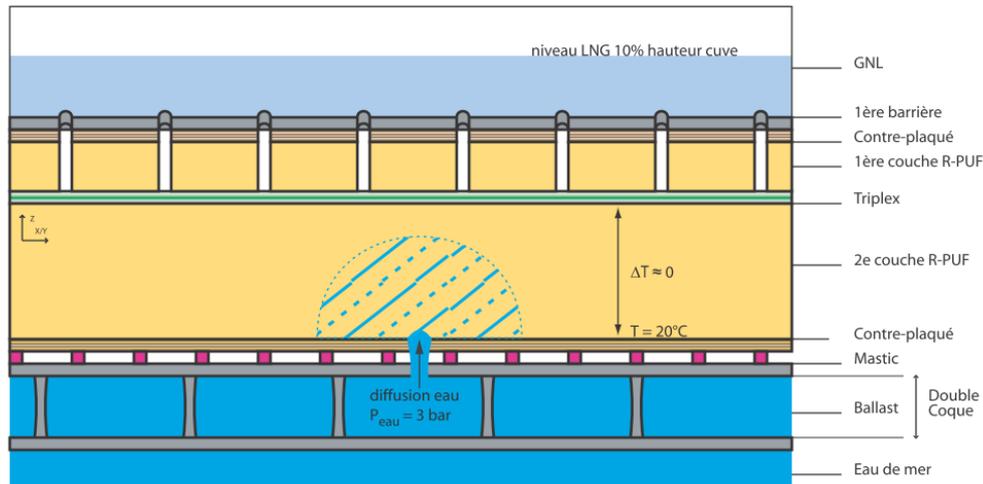


Figure 3-1 : Immersion libre - Conditions expérimentales d'étude des mécanismes de diffusion de l'eau et des couplages hygro-mécanique.

3.1 Essai de sorption en immersion libre

3.1.1 Suivi des cinétiques de sorption – Influence des tailles d'échantillons

Le suivi des cinétiques de sorption d'eau est réalisé à l'aide des suivis gravimétriques et volumétriques de différentes géométries d'échantillons :

- Des plaques semi-infinies ($5 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) privilégiant la diffusion suivant la direction Z (direction non-renforcée) et la direction X-Y (direction renforcée),
- Des cubes « pycno » ($25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$),
- Des cubes VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$).

La Figure 3-2 présente l'évolution de la concentration d'eau calculée à partir de l'Équation 2-5 (p. 98) en fonction de la racine carrée du temps d'immersion à température ambiante. Les bases temps des cinétiques de sorption peuvent être scindées en deux : temps courts et temps longs.

- **A court terme**, la concentration en eau progresse quasi linéairement (D) jusqu'à l'atteinte d'un **pseudo-plateau d'équilibre** (C_{sat}) sensiblement **identique** pour toutes les géométries, soit $C_{sat} \approx 2.55 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$.

Les durées caractéristiques de diffusion linéaire (t_D), nécessaires pour atteindre le niveau de concentration du pseudo-plateau d'équilibre, dépendent des dimensions des échantillons :

- Pour les plaques semi-infinies (système de diffusion 1D) la racine du temps de diffusion ($\sqrt{t_D}$) est comprise entre environ $50 \text{ s}^{0.5}$ et $250 \text{ s}^{0.5}$ soit de 40 min à 17 h ,
 - Pour les cubes VER (système de diffusion 3D) du temps de diffusion ($\sqrt{t_D}$) est de l'ordre de $600 \text{ s}^{0.5}$ soit environ 4 jours .
- **A long terme**, au-delà de 7-14 jours ($750 \text{ s}^{0.5} < \sqrt{t} < 1100 \text{ s}^{0.5}$), les **niveaux de concentration d'eau augmentent progressivement en fonction de la racine carrée du temps d'immersion**. Ceux-ci sont significativement plus importants pour les échantillons cubiques « pycno » que pour les échantillons cubiques VER.

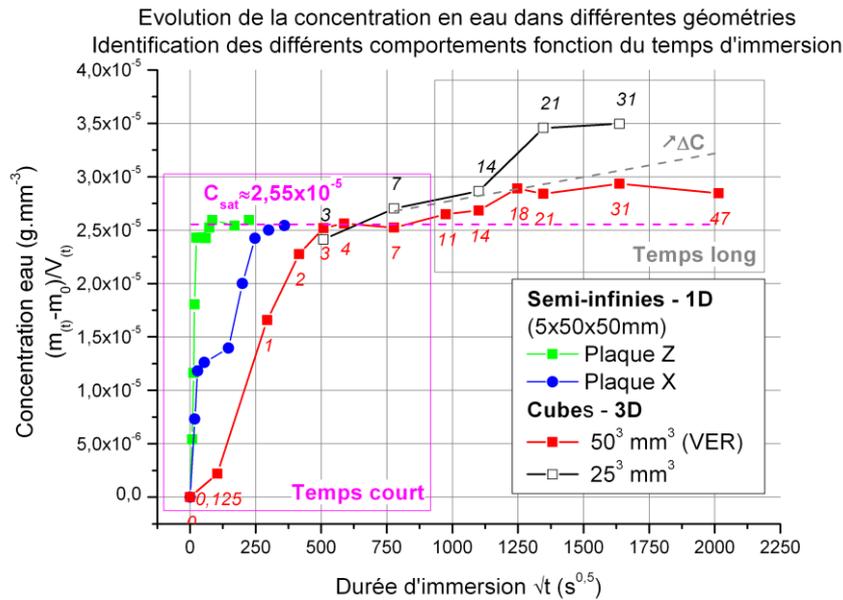


Figure 3-2 : Immersion libre - Suivi gravimétrique-volumique des plaques semi-infinies / cubes en fonction de la durée d'immersion – Influence des paramètres géométriques et temporels sur les cinétiques de prise en masse (les index italiques correspondent aux jours d'immersion).

Aussi bien à court terme qu'à long terme, la différence de réactivité des échantillons, en fonction de leur géométrie, peut être corrélée à leur paramètre de surface spécifique. Celui-ci est calculé à partir du ratio surface sur volume S/V , avec S la surface apparente de l'échantillon en mm^2 et V le volume apparent de l'échantillon mm^3 (voir Tableau 2-1 p. 89).

Pour mettre en évidence l'impact du paramètre de surface spécifique sur la réactivité de sorption à court terme et à long terme, la Figure 3-3 reprend les données présentées par la Figure 3-2 : la concentration globale en eau au sein de l'échantillon évolue, en fonction de la racine carrée de la durée d'immersion (\sqrt{t}), normalisée par le ratio $S_{(t)}/V_{(t)}$ temporel.

- **A court terme**, un rapprochement des courbes de sorption des plaques semi-infinies et des cubes VER est observé ; cependant les « parties linéaires » ne se superposent toujours pas intégralement. L'impact du **ratio $S_{(t)}/V_{(t)}$** sur les mécanismes de sorption **n'est pas l'unique critère qui peut traduire les différences de cinétiques observées**. La cinétique de sorption des échantillons cubiques VER (système de diffusion tridimensionnel) est encadrée par les cinétiques de sorption des échantillons plaques semi-infinies (système de diffusion unidirectionnel). La cinétique des plaques semi-infinies Z est plus rapide et la cinétique des plaques X est plus lente en fin de phase de sorption.
- **A long terme**, les **cinétiques de sorption des cubes « pycno » et des cubes VER semblent se superposer**. La diminution du volume global engendre une augmentation de la surface spécifique et une sensibilité accrue sur la réponse aux longs termes de l'échantillon ; les mécanismes de vieillissement à long terme sont « accélérés » pour l'échantillon cubique « pycno ».

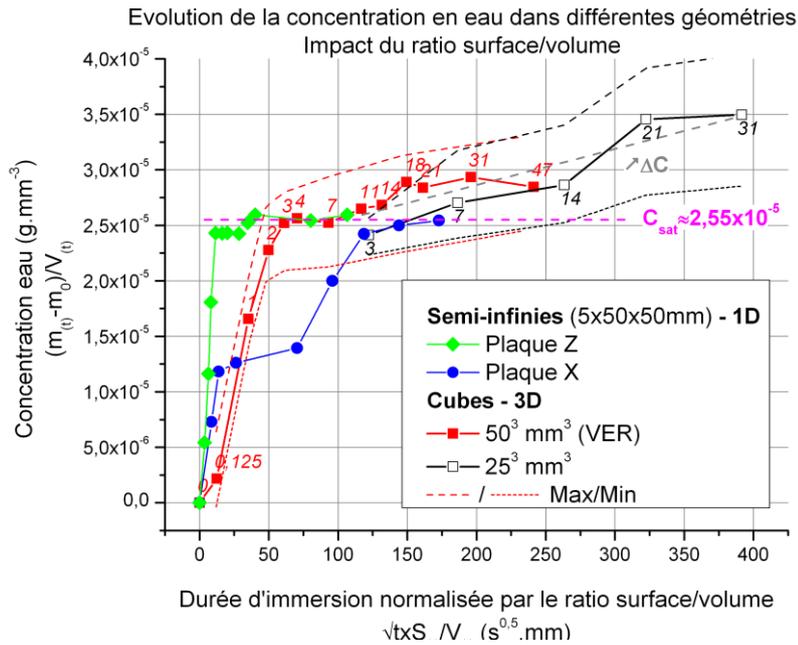


Figure 3-3 : Immersion libre - Suivi gravimétrique-volumique des plaques semi-infinies / cubes en fonction de la durée d'immersion normalisée par le ratio surface-volume (les index italiques correspondent aux jours d'immersion) – Influence des paramètres géométriques et temporels sur les cinétiques de prise en masse.

Suite aux observations précédentes (Figure 3-3), il semble qu'un point soit clairement identifié à court terme ; le choix de géométries spécifiques d'échantillons engendre une modification de cinétique de sorption. Ce résultat révèle que les mécanismes de diffusion de l'eau au sein du matériau R-PUF sont étroitement liés aux différentes spécificités structurales (anisotropie cellulaire et renforcement des plans X-Y). La cinétique de sorption du système tridimensionnel des échantillons cubiques combine les spécificités du comportement des plaques X et celles des plaques Z.

Ce que l'on retient :

- La cinétique de sorption d'eau par les échantillons R-PUF évolue en deux phases : **base temps courts** et **base temps longs**.
- **A court terme**, jusqu'à 7 jours, le niveau de sorption tend vers un **pseudo-plateau d'équilibre** « intermédiaire » sensiblement identique à toutes les géométries d'échantillons.
- **A long terme**, au-delà 14 jours pour le cube VER et 7 jours pour le cube « pycno », une **reprise de la cinétique de sorption** est observée.
- Le **paramètre de surface spécifique** (ratio surface/volume) semble être un paramètre important vis-à-vis du niveau réactionnel des échantillons. La réduction du volume des échantillons cubiques permet l'augmentation de leur surface spécifique respective et tend à « accélérer les cinétiques ».

Ouvertures :

Afin d'interpréter les cinétiques de sorption de ces quatre géométries d'échantillons à l'aide des différentes lois de diffusion, il est nécessaire d'identifier :

- L'**évolution du profil de concentration** en eau au sein des échantillons afin d'appréhender les différents **mécanismes de diffusion** et les **mécanismes de vieillissement** mis en jeu tout au long de la durée d'immersion,
- La **nature physique ou chimique des mécanismes de vieillissement**.
- L'**impact des paramètres anisotropes structuraux** (porosité) et de **renforcement** (faible taux volumique de renfort) sur les mécanismes de vieillissement, et par conséquent sur les cinétiques de sorption.

L'étape suivante de cette démarche consiste à appréhender le **profil d'interaction eau / groupements carbonyles** de la structure polyuréthane en fonction de la durée d'immersion.

3.1.2 Aspect Temps courts / Temps longs

L'objectif de cette présente expérience est de suivre le profil d'interaction entre les molécules d'eau et la structure polyuréthane du matériau R-PUF, afin d'appréhender les paramètres de diffusion qui pilotent les cinétiques de diffusion observées précédemment (Figure 3-2 et Figure 3-3) : temps courts / temps longs.

L'évaluation du profil de « concentration » d'eau au sein des échantillons cubiques VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) en fonction de la durée d'immersion est réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge ATR-FT-IR. Suite à la déconvolution du pic caractéristique des groupements carbonyles C=O (voir Figure 1-14 p. 28 et Figure 2-11 p. 101), l'opération consiste à suivre l'évolution du ratio (voir Équation 2-6 p. 101) entre l'aire de la courbe gaussienne des carbonyles liés (par liaison hydrogène) et l'aire de la courbe gaussienne des carbonyles libres ; ce ratio est nommé « index R ». Pour définir le profil de « concentration », le suivi est réalisé pour trois profondeurs de prélèvement différentes (voir Figure 2-12 p. 102) : au bord (0, 0, 0 mm), à une distance intermédiaire (12.5, 12.5, 12.5 mm) et à cœur (25, 25, 25 mm).

La Figure 3-4 présente, l'évolution de l'index R des liaisons hydrogènes des groupements carbonyles, jour après jour en fonction des différentes profondeurs d'interaction, analysées.

A l'état sec (0 jour d'immersion), l'index R est de 1.45 ; ce qui signifie que l'aire de la gaussienne des groupements de carbonyles liés, est plus importante que l'aire de la gaussienne des carbonyles libres. Dans les conditions énoncées précédemment (si l'intensité du pic n'augmente pas de plus de 20 %, alors $\varepsilon_{C=O \text{ lié}}/\varepsilon_{C=O \text{ libre}} \cong 1$, voir para. 2.2.2 p. 98), le niveau initial de concentration des groupements carbonyles liés est plus important que celui des groupements carbonyles libres. Le degré de séparation des phases (Équation 3-1) est d'environ 59%. Aux vues des données proposées par la littérature, ce résultat est cohérent pour un poly(éther)uréthane rigide.

Équation 3-1

$$DPS = \frac{R}{R + 1}$$

D'un point de vue général, la mise en solution du solide R-PUF provoque une augmentation de l'index R. Les molécules d'eau migrent du bord de l'échantillon cubique VER jusqu'au centre, et une partie d'entre elles peut interagir avec les groupements carbonyles polaires des uréthanes. La concentration des sites carbonyles liés par interaction hydrogène, augmente par rapport à la concentration des sites carbonyles libres.

L'analyse de la cinétique des index R en fonction de la profondeur de pénétration est réalisée en fonction des deux bases temps identifiées au cours de l'étude gravi-volumétrique (Figure 3-2) :

- **A court terme**, dans une gamme de temps comprise **entre 0 et environ 7-11 jours** :
 - Au bord de l'échantillon, l'index R atteint rapidement un niveau « transitoire d'équilibre » de l'ordre de 1.63 – 1.65.
 - À mi-profondeur et au centre de l'échantillon, les index R tendent plus lentement vers le même niveau d'équilibre 1.63 – 1.65 ; soit respectivement 11 *jours* à mi-profondeur et 14 – 21 *jours* au centre de l'échantillon.

- **A long terme**, pour des temps d'immersion **au-delà de 7-11 jours** :
 - Au bord de l'échantillon et à mi-profondeur, les niveaux de l'index R continuent à croître en fonction de la durée d'immersion et atteignent respectivement 1.75 et 1.70 au bout de 48 jours.
 - Au centre de l'échantillon, le niveau de index R évolue peu au-delà de 14 jours. Son niveau est d'environ 1.62 pour 48 jours d'immersion.

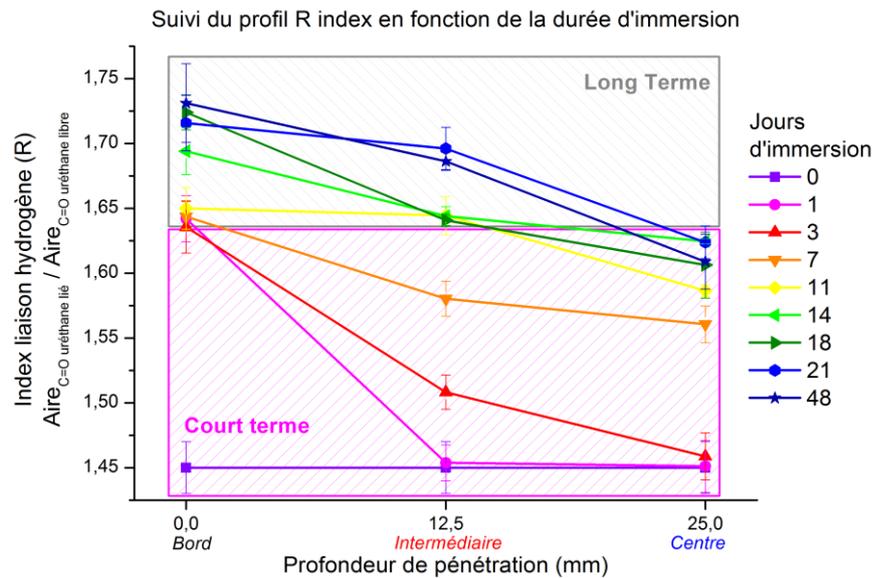


Figure 3-4 : Immersion libre- Echantillon cubique VER - Evolution du profil de l'index R (ratio entre les aires des gaussiennes des groupements carbonyles liés et des groupements carbonyles libres) en fonction de la profondeur de prélèvement et de la durée d'immersion – Les barres d'erreur correspondent à l'écart type des populations de résultats.

Le niveau de 1.63 – 1.65 atteint par l'index R semble caractériser un seuil de solubilité locale à court terme. L'index R, localisé au bord de l'échantillon, atteint ce niveau dès le premier jour d'immersion. Les niveaux d'index R des différentes profondeurs, tendent progressivement vers ce seuil entre le 7^{ème} jours et le 14^{ème} jours d'immersion. L'atteinte d'un index R homogène, au sein du volume VER, coïncide avec la fin de la phase de sorption dite « linéaire » à court terme et le début de la phase de croissance lente du niveau de sorption à long terme (Figure 3-2).

Au-delà des premiers jours d'immersion, l'index R en bord d'échantillon augmente progressivement jusqu'à atteindre un niveau de 1.75 au bout de 48 jours. Le seuil de solubilité locale à court terme est rompu. L'évolution du niveau de solubilité locale en bord et à mi-profondeur, engendre une réactivation de la cinétique de sorption au sein de l'échantillon VER à long terme.

Ce que l'on retient :

L'étude de l'évolution du profil de l'index de liaison hydrogène (index R) a permis d'identifier **deux configurations de diffusion** au sein de l'échantillon cubique VER R-PUF :

- La cinétique de sorption des cubes VER à court terme est caractérisée par l'atteinte d'un seuil de solubilité local « homogène ».
- L'augmentation de la durée d'immersion engendre la modification du niveau de solubilité locale qui entraîne la reprise du mécanisme de sorption à long terme.

Ouvertures :

Il est important à présent d'**identifier la nature, physique ou chimique, des mécanismes de diffusion** qui sont responsables **des deux phases de sorption** observées par gravimétrie et par suivi du profil d'interaction eau / matrice polyuréthane :

- Atteinte d'un état de solubilité d'équilibre local à court terme,
- Modification de cet état local à long terme.

L'étape suivante, à **l'aide du critère de réversibilité des processus de sorption**, consiste à **appréhender la nature des mécanismes de vieillissement** qui sont mis en jeu au cours des deux phases identifiées précédemment.

3.2 Réversibilité du processus de sorption

Cette partie a pour objectif d'identifier la nature des mécanismes responsables des cinétiques de sorption du matériau R-PUF, soit physique par solvatation (voir para. 1.3.1.3 p. 54), soit chimique par réaction d'hydrolyse (voir para. 1.3.1.4 p. 56).

Pour évaluer la réversibilité des mécanismes de sorption de l'eau, à court terme et à long terme, les échantillons cubiques VER sont soumis post immersion, à une phase de séchage. Les paramètres de séchage correspondent aux conditions thermiques (23 °C) et hygrométriques (50% HR) utilisées lors de l'opération de conditionnement de stockage ante-immersion. Les molécules d'eau libres sont désorbées progressivement du matériau R-PUF. La cinétique de désorption est suivie à l'aide du même protocole expérimental que les cinétiques de sorption ; l'étude gravimétrique est couplée à l'étude volumétrique pour suivre l'évolution de la concentration globale d'eau au sein de l'échantillon VER.

3.2.1 Réversibilité et effet cumulatif des cycles sorption-désorption à court terme

Cette expérience évalue l'impact d'un cumul de cycles de sorption-désorption (temps court), sur la solubilité finale atteinte post immersion et post séchage. La durée de 7 jours a été sélectionnée au regard des courbes de sorption (Figure 3-2) et des résultats d'analyse du profil de l'index R (Figure 3-4).

Les échantillons cubiques VER suivent 3 cycles de sorption-désorption suivant : 7 jours d'immersion suivis de 7 jours de séchage.

La Figure 3-5 présente l'évolution des solubilités atteintes durant les trois cycles de sorption-désorption (points rouges) vis-à-vis de la cinétique de sorption continue en immersion (tracé et points noirs).

Le cumul des cycles d'immersion en base temps courts (7 jours) n'engendre pas d'évolution des solubilités finales (points rouges) des échantillons cubiques VER. Le processus de sorption semble réversible, lorsque la durée d'immersion est comprise dans la gamme de temps « court terme ».

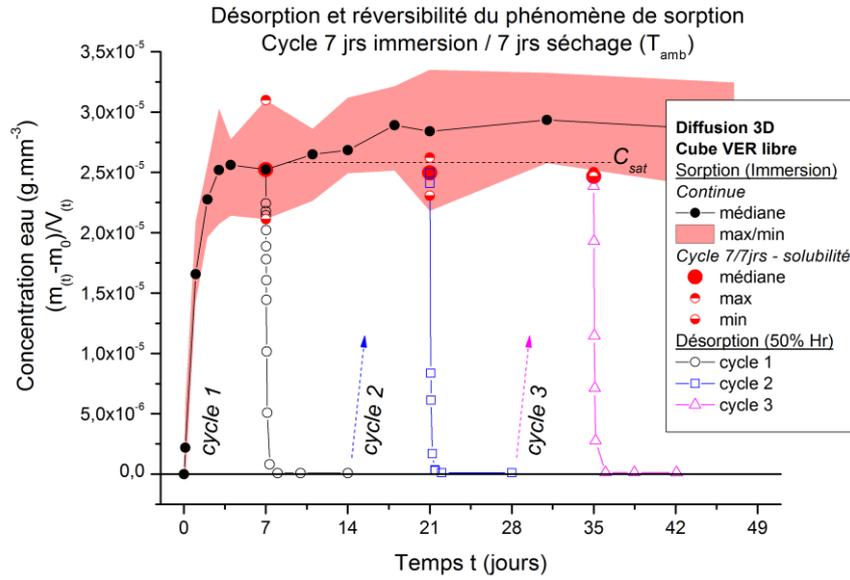


Figure 3-5 : Immersion-séchage libre - Echantillon cubique VER – Comparatif entre la cinétique continue de sorption en immersion (23°C) et les cinétiques de sorption en immersion / désorption en atmosphère ambiante contrôlée (50%HR et 23°C) – Effet du cumul en base temps court.

La superposition des cinétiques de désorption révèle aussi une réversibilité des mécanismes de désorption des cycles base temps courts (Figure 3-6). Dans cette gamme de temps, l’enchaînement de trois cycles n’induit pas de cumul de dommages pouvant perturber les cinétiques de sorption-désorption suivantes.

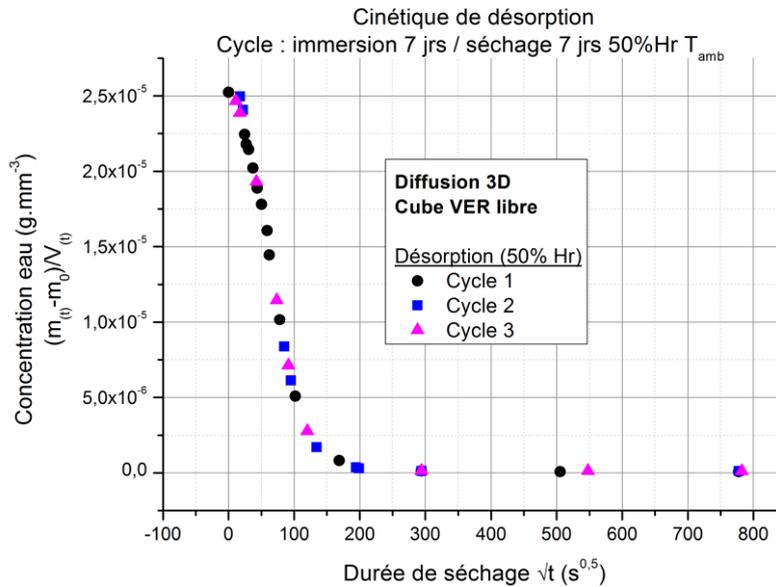


Figure 3-6 : Immersion-séchage libre - Echantillon cubique VER – Cinétique de désorption des cycles sorption-désorption en base temps courts (7 jours).

3.2.2 Cinétiques d'un cycle sorption-désorption à court terme

Le cycle de sorption-désorption est quasi-réversible à court terme, cependant des différences sont à clarifier.

La Figure 3-7-a présente l'enchaînement des cinétiques de sorption et de désorption dans la gamme de temps « court terme ». Une fois conditionnés, pendant environ une semaine en atmosphère ambiante, les échantillons VER sont immergés pendant *7 jours*, puis séchés en atmosphère ambiante contrôlée pendant *7 jours*. Les résultats présentés correspondent au cycle 1 de sorption-désorption de la Figure 3-5.

Afin de comparer les cinétiques de sorption et de désorption (Figure 3-7-b), les niveaux de concentration de l'essai de désorption sont transposés à l'aide de l'Équation 3-2.

Équation 3-2

$$C_{désorption} = |C_t - C_{sat}|$$

Observée précédemment, en base de temps « court terme », la désorption est complète ; les niveaux de concentration des plateaux finaux d'équilibre semblent se superposer.

D'un point de vue global, les cinétiques ont sensiblement les mêmes allures :

- Une première phase d'augmentation lente de la concentration d'eau, au cours des premiers instants de sorption et de désorption,
- Suivie par une seconde phase d'augmentation plus rapide de la concentration d'eau, au cours du régime transitoire,
- Jusqu'à atteindre un « plateau d'équilibre » de concentration.

Pendant, les cinétiques des régimes transitoires ne sont pas identiques. Le temps caractéristique de diffusion est plus important lors de la phase de sorption ($\sqrt{t_{D\ sorption}} \cong 600\ s^{0.5}$) que lors de la phase de désorption ($\sqrt{t_{D\ désorption}} \cong 200\ s^{0.5}$) ; les cinétiques des mécanismes de diffusion en sorption sont plus lentes que les cinétiques des mécanismes de diffusion en désorption (Figure 3-7-b).

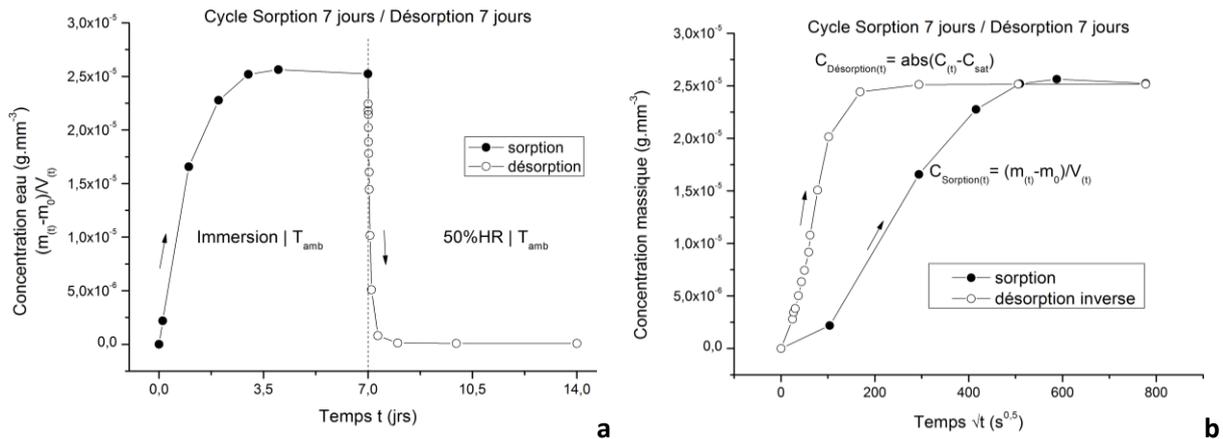


Figure 3-7 : Immersion-séchage libre- Echantillon cubique VER - Comparatif cinétique de sorption – désorption - Evolution de la concentration massique en fonction du temps (a) et superposition des cinétiques de sorption-désorption en fonction de la racine carrée du temps (avec courbe de désorption inversée) (b).

La cinétique de sorption en immersion évolue en deux phases marquées ($0 < \sqrt{t} < 100 \text{ s}^{0.5}$ et $100 < \sqrt{t} < 400 \text{ s}^{0.5}$) ; cette observation peut être mise en exergue par les résultats obtenus lors de l'expérience « Poussée d'Archimède » (voir para. 2.1.1 p. 87). Il a été observé que l'immersion des échantillons R-PUF, suite à l'opération de conditionnement, provoque une désorption des mélanges gazeux contenus initialement au sein des porosités. Le problème de diffusion consiste à considérer un flux sortant (mélange gazeux intracellulaire) et un flux entrant (molécules d'eau de l'environnement externe). En effet, au cours d'une première phase, des bulles de gaz se forment en surface des échantillons et leur volume croît jusqu'à environ 2 h (soit $\sqrt{t} \cong 80 \text{ s}^{0.5}$ – voir Figure 2-4). Au-delà de ce temps caractéristique, la décroissance de leur volume traduit une diminution du flux sortant ; au cours de cette deuxième phase, le flux entrant des molécules d'eau tend à devenir majoritaire.

L'occurrence du changement de pente sorption, observée Figure 3-7–b, intervient dans la même gamme de temps ($\sqrt{t} \cong 100 \text{ s}^{0.5}$ soit environ 3 h).

La différence de cinétique de diffusion entre la courbe de sorption et la courbe de désorption peut potentiellement être la conséquence du changement de milieu de conditionnement ; ceux-ci sont sous deux différents états : liquide au cours de l'immersion (solvant pur) et gazeux au cours de l'opération de séchage (50 %HR). L'explication probable de ce phénomène, peut se trouver dans l'étude thermodynamique des changements d'état de l'eau. En effet, à température ambiante et pression atmosphérique, c'est sous la forme liquide que l'eau possède un potentiel chimique le plus bas ; donc le plus stable.

Hypothèse : Lors du processus de sorption, les molécules d'eau appartenant au liquide, doivent d'abord rompre les interactions qu'elles établissent entre elles, pour pouvoir pénétrer unitairement au sein du solide dense. Une molécule d'eau doit donc franchir ce gap énergétique pour pénétrer au sein du R-PUF. Au cours du processus de désorption, les molécules d'eau migrent d'un milieu confiné à un milieu gazeux ; si les molécules d'eau ne passent pas par l'état liquide, le coût énergétique de l'activation du mécanisme de désorption est plus faible que celui du mécanisme de sorption.

3.2.3 Réversibilité des cycles sorption-désorption à long terme

Après avoir démontré que les mécanismes de sorption à court terme sont réversibles, cette partie a pour objectif de mettre en évidence la présence de mécanismes de vieillissement irréversibles à long terme.

Les cycles de sorption-désorption testés suivent le protocole suivant : X jours d'immersion suivis de X jours de séchage. Le terme " X jours" est identique pour la phase de sorption et la phase de désorption : soit 7, 14 ou 31 jours.

Pour les trois cycles de sorption-désorption (7, 14 et 31 jours), le stockage des échantillons VER, post immersion, en atmosphère ambiante engendre une décroissance de la concentration d'eau globale (Figure 3-8).

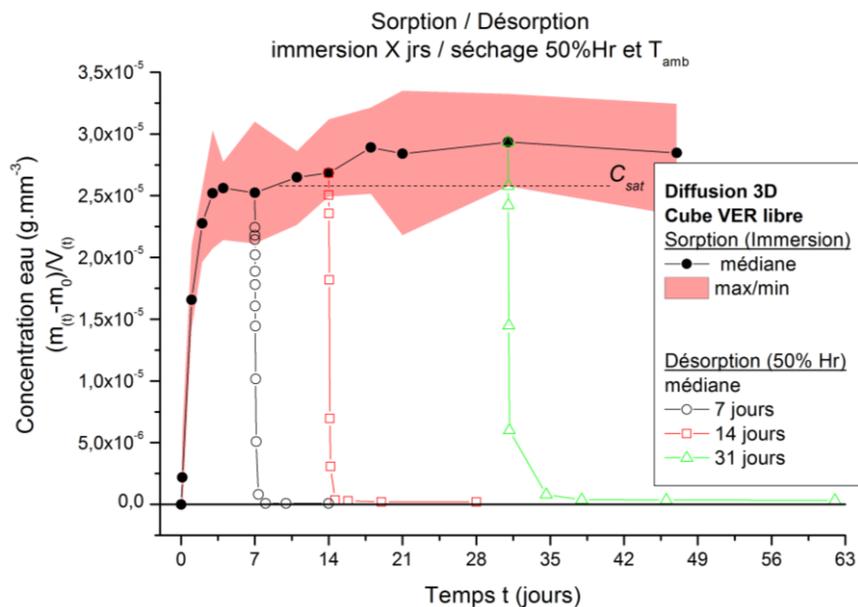


Figure 3-8 : Immersion-séchage libre - Echantillon cubique VER - Cinétiques de sorption en immersion (23°C) – de désorption en atmosphère ambiante contrôlée (50%HR et 23°C) – Base temps longs.

Les différentes phases d'évolution de la cinétique de désorption sont sensiblement identiques à celles identifiées au cours de l'analyse de la cinétique de sorption (Figure 3-2) ; au cours des premiers instants de séchage, la décroissance de la concentration d'eau globale, est proportionnelle à la racine carrée du temps, jusqu'à l'atteinte d'un plateau d'équilibre correspondant au niveau de concentration en eau résiduelle contenue au sein des échantillons (Figure 3-9 - a). Au-delà de $800 s^{0.5}$ soit environ 7 jours l'ensemble des cycles de désorption sont stabilisés (cette base de temps servira de référence pour les essais mécaniques post séchage – voir Chap. 5 p. 189).

L'analyse plus fine des Figure 3-9 – a et b permet d'observer que :

- Les temps caractéristiques de désorption des différents cycles sont sensiblement égaux ($\sqrt{t_{D \text{ désorption}}} \cong 200 s^{0.5}$).

- La part non-réversible des mécanismes de sorption tend à augmenter avec la durée d’immersion. Une fois que la cinétique de désorption atteint le régime d’équilibre, le niveau de concentration résiduelle, bien que relativement faible, augmente avec la durée d’immersion (Figure 3-9 - b) : d’environ $1 \times 10^{-7} \text{ g.mm}^{-3}$ pour le cycle 7 jours et d’environ $4 \times 10^{-7} \text{ g.mm}^{-3}$ pour le cycle 31 jours.

Ces observations sont confirmées par les résultats du Tableau 3-1. La masse résiduelle ainsi que le niveau de gonflement résiduel tendent à augmenter avec la durée d’immersion. Il est possible que ces résultats, cachent un mécanisme de lessivage de la matrice polyuréthane. Ce mécanisme a lieu en parallèle de l’augmentation de la masse d’eau non évacuée. L’augmentation de la durée d’immersion à long terme induit une augmentation du degré d’irréversibilité du processus de désorption.

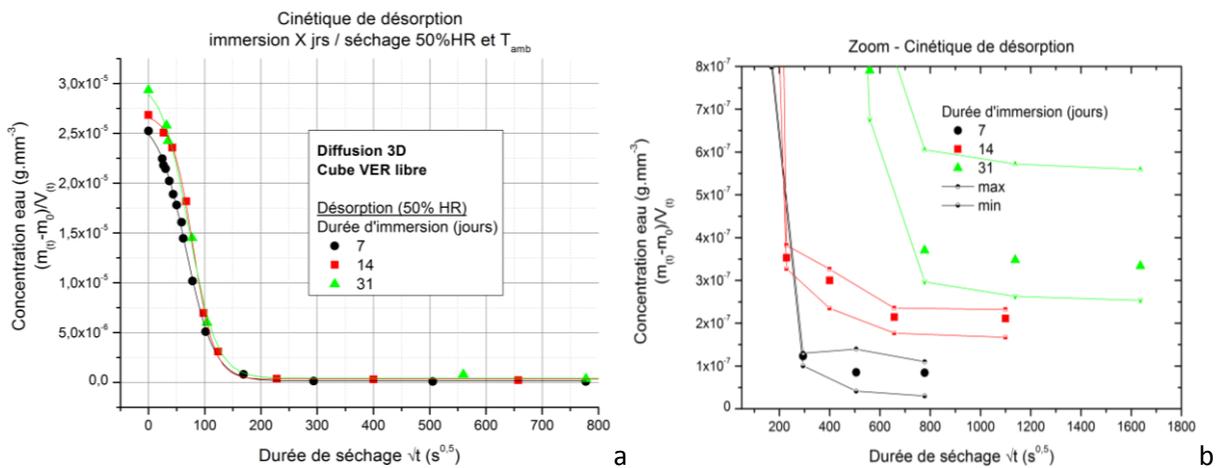


Figure 3-9 : Immersion-séchage libre - Echantillon cubique VER - Comparatif des cinétiques de désorption (cube VER – immersion libre) en fonction de la durée d’immersion (a) – zoom dans la gamme de temps $120 \text{ s}^{0.5}$ à $1800 \text{ s}^{0.5}$ sur les niveaux de concentration à l’équilibre en phase désorption pour les trois cycles d’immersion-séchage (b).

Tableau 3-1 : Immersion-séchage libre - Echantillon cubique VER – Variation massique résiduelle et variation volumique résiduelle à la fin d’un cycle composé d’X jours d’immersion et d’X jours de séchage).

Cycle X jours	Variation massique (%) $(m_{\text{résiduel}} - m_0)/m_0 \times 100$	Variation volumique (%) $(V_{\text{résiduel}} - V_0)/V_0 \times 100$
7	0.02 ± 0.01	0.0 ± 0.1
14	0.15 ± 0.00	0.1 ± 0.1
31	0.18 ± 0.02	0.2 ± 0.1

Avec m_0 la masse initiale de l’échantillon avant immersion, $m_{\text{résiduel}}$ la masse post cycle d’immersion et de séchage, V_0 le volume initial avant immersion et $V_{\text{résiduel}}$ le volume post cycle d’immersion et de séchage.

Les processus de sorption-désorption à long terme tendent vers un régime irréversible. Les mécanismes de vieillissement, mis en jeu à long terme, peuvent potentiellement être d’ordre

CHAPITRE 3

Mécanismes de diffusion et effet du gonflement sous immersion libre

chimique et entraîner une modification des structures moléculaires et macromoléculaires du polyuréthane.

Ce que l'on retient :

Les **processus de sorption-désorption**, compris dans la **gamme** de temps d'immersion « **court terme** », sont quasiment **réversibles**. Les niveaux de solubilité obtenus au cours des trois cycles sont tous sensiblement identiques. La répétition de trois cycles de vieillissement n'entraîne pas de cumul de dommages perturbant les cinétiques de désorption des cycles suivants.

Les niveaux de solubilité des cycles sorption cumulés à court terme ne correspondent à ceux observés en immersion continue d'une durée équivalente.

Les **mécanismes de vieillissement à court terme** sont principalement d'ordre **physique** (voir para. 1.3.1.3 p. 54). Les molécules d'eau diffusent au sein des volumes libres et interagissent par liaison hydrogène avec les groupements accepteurs (groupements carbonyles, amides, ...).

Ce résultat valide l'hypothèse proposée au cours de la précédente partie (para. 3.1.2 p. 122) ; l'évolution de l'**index R** jusqu'à des **niveaux de 1.63 – 1.65** peut correspondre à l'atteinte d'un **état d'équilibre** de solvatation de la matrice polyuréthane.

Les cinétiques de sorption (en immersion) et de désorption (en atmosphère ambiante) à court terme ne se superposent pas. Les **cinétiques de sorption à 7 jours** des cubes VER sont beaucoup **plus lentes que les cinétiques de désorption** ; soit un temps caractéristique de diffusion (atteinte du seuil d'équilibre) de $\sqrt{t_D}_{sorption} \cong 600 s^{0.5}$ et de $\sqrt{t_D}_{désorption} \cong 200 s^{0.5}$.

A **long terme**, bien que relativement faible, la concentration d'eau globale résiduelle (gonflement et prise en masse) post séchage, augmente avec la durée d'immersion et révèle une **non-réversibilité du processus de sorption-désorption**. Les **mécanismes de vieillissement** mis en jeu à **long terme** sont d'ordre **chimique** (voir para. 1.3.1.4. p. 56).

L'augmentation de l'**index R** (para. 3.1.2 p. 122), au-delà des niveaux de 1.63 – 1.65, semble être un indicateur de l'action de l'eau sur la chimie de la matrice polyuréthane.

Ouvertures :

Afin de poursuivre le travail de compréhension des mécanismes de diffusion de l'eau qui interviennent au cours de l'immersion prolongée des échantillons VER R-PUF, il est nécessaire d'étudier :

- **L'évolution de la chimie du polyuréthane en immersion à long terme.**

Cette expérience a pour objectif dans un premier temps d'évaluer la nature des interactions chimiques actives au sein de la matrice polyuréthane solvatée (voir para. 1.3.1.4 p. 56). Dans un deuxième temps, l'étude tentera d'identifier les cinétiques des potentielles réactions d'hydrolyse afin de les corrélérer aux résultats des études gravimétriques. Elles semblent révéler un impact progressif et lent.

- **L'impact des effets plastifiants et des potentielles coupures de chaînes moléculaires sur les cinétiques de sorption au travers du couplage hygro-mécanique.**

La démarche de cette étude s'inspire des travaux présentés par Adamson (voir para. 1.3.1.1 p. 49).

3.3 Mécanismes de diffusion

3.3.1 Modification chimique – Sorption à long terme

Suite à l'identification de l'occurrence de phénomènes irréversibles de sorption à long terme (masse d'eau et gonflement résiduels post-séchage), cette troisième partie examine l'évolution des interactions chimiques au sein de la matrice polyuréthane, en fonction de la durée d'immersion. Cette analyse est menée par spectroscopie infrarouge par réflexion (ATR-FT-IR) sur des échantillons de petites dimensions afin d'assurer que les cinétiques de vieillissement chimique ne sont pas tributaires d'un gradient de concentration d'eau.

La Figure 3-10 présente un comparatif entre les spectres ATR-FT-IR (dans la gamme 1880 cm^{-1} - 1000 cm^{-1}) d'un échantillon sain non vieilli et d'un échantillon immergé à température ambiante pendant 34 jours. Bien que les deux spectres soient relativement proches, des différences sont observées :

- Une « très légère » **augmentation** du niveau d'absorbance dans la **gamme 1850 cm^{-1} - 1770 cm^{-1}** relative aux vibrations d'élongation des groupements carbonyle présents au sein des segments souples. Cette zone peut être la résultante d'une production d'**acide carboxylique**, générée par la dégradation des **groupements ester**.
- Le **pic 1725 cm^{-1}** , relatif aux vibrations d'élongation des groupements carbonyle uréthane (région amide I) dissous dans les segments souples et organisés au sein des segments rigides, **décroit légèrement en absorbance et se décale vers un niveau de plus faible nombre d'onde**. Précédemment étudiée (voir Figure 3-4 p. 123), la déconvolution du pic 1725 cm^{-1} en fonction du temps d'immersion permet de suivre la **cinétique de progression**, de site hydrophile en site hydrophile, des **molécules d'eau, pénétrantes**. Les molécules d'eau interagissent avec les groupements carbonyles par liaison hydrogène. Plus la concentration d'eau augmente, au sein de la matrice polyuréthane, plus la concentration des groupements carbonyles libres, diminuent au profit de la concentration des groupements carbonyles liés.
- L'**augmentation** du niveau d'absorbance de la **gamme 1695 cm^{-1} - 1620 cm^{-1}** , peut être le résultat de plusieurs mécanismes chimiques : d'une **hydratation** des groupements **carbonyles urées** présents au sein des segments rigides et d'une production d'**acide carboxylique** générée par la dégradation des **groupements esters et uréthanes**.
- L'**augmentation** du niveau d'absorbance de la **gamme $1620 - 1560\text{ cm}^{-1}$** , peut-être relative à la formation d'**amines aromatiques primaires** produites au cours de la dégradation des groupements amides des uréthanes, et à la modification de l'environnement des groupements aromatiques.
- Le **pic 1525 cm^{-1}** , relatif aux vibrations d'élongation des liaisons C-N et aux vibrations de déformation des liaisons N-H des groupements amides secondaires présents au sein des segments rigides, **décroit légèrement en absorbance et tend vers un niveau plus important**

de nombre d'onde. L'évolution de ce pic peut-être un **indicateur du rendement de ruptures des liaisons uréthanes** par réaction d'hydrolyse.

- L'**augmentation** des niveaux d'absorbance dans la **gamme 1340 – 1180 cm^{-1}** relative aux vibrations par élongation des groupements C-N et N-H (région amide III), peut aussi indiquer un **changement d'environnement des segments rigides**. La croissance de pics dans la gamme de 1283 cm^{-1} à 1256 cm^{-1} , coordonnée avec l'apparition d'un pic aux environs de 1682 cm^{-1} peut être un marqueur de la formation d'**acide carboxylique**.
- Dans la **gamme 1180 – 1000 cm^{-1}** relative aux vibrations par élongation des groupements C-O-C, il est observé une **légère augmentation** du niveau d'absorbance du **pic 1070 cm^{-1}** (uréthane) et une stabilité du pic 1115 cm^{-1} (éther).

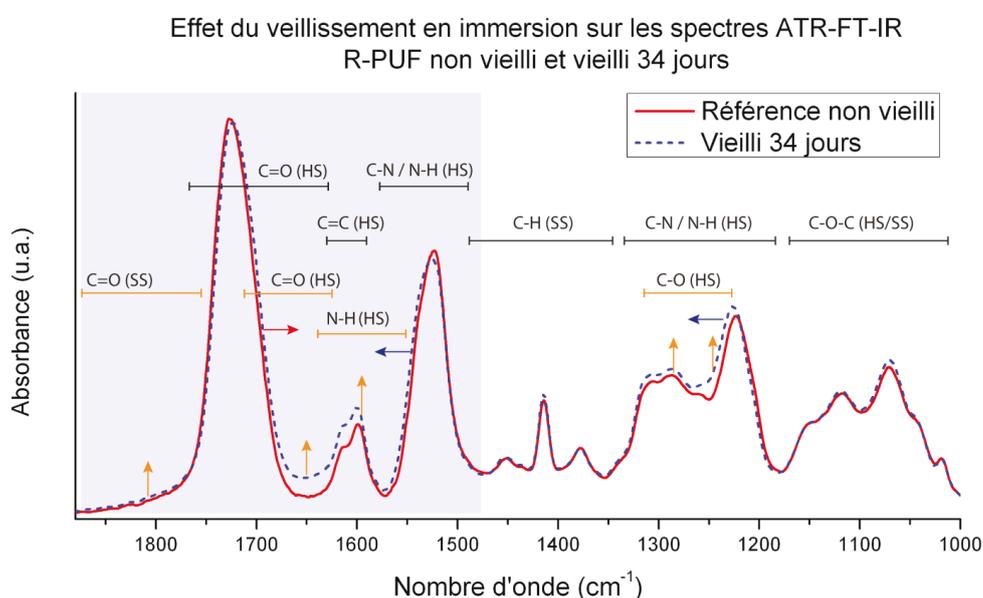


Figure 3-10 : Immersion libre – Analyse vieillissement chimique de la matrice polyuréthane du matériau R-PUF – Gamme spectrale noire : composés de référence / Gamme spectrale orange : potentiels produits de dégradation hydrolytique – Evolution du spectre ATR-FT-IR en fonction de la durée d'immersion (zone grisée correspond au domaine analysé par déconvolution).

L'étude comparative des spectres ART-FT-IR non vieillis en immersion, et immergés pendant 34 jours, relève peu de modifications. L'évolution de quelques bandes a toutefois, permis d'identifier la présence de différents marqueurs d'interactions entre les molécules d'eau pénétrantes et les groupements spécifiques de la structure polyuréthane.

Les bandes d'absorption des parties polyols éther présentent peu de modifications en présence d'eau. Seuls les gammes spectrales des parties isocyanates semblent être plus sensibles à l'hydratation des groupements hydrophiles et aux potentielles formations d'acide carboxylique R-(C=O)-OH et d'amine primaire R'-NH₂, principaux produits de dégradation des groupements uréthanes et urées.

Afin de mieux appréhender la nature et les cinétiques des mécanismes réactionnels, mis en jeu en fonction de la durée d'immersion, l'étude suivante présente un suivi des aires des courbes

gaussiennes modélisées par déconvolution des spectres ATR-FT-IR (dans la gamme spectrale $1850 - 1495 \text{ cm}^{-1}$) obtenus pour des durées croissantes d'immersion (0, 7, 16, 21, 28 et 36 jours).

Cette réaction est initiée par l'attaque de l'hydrogène de l'eau sur les oxygènes des groupements carbonyles. L'aire du pic carbonyle uréthane libre (1732 cm^{-1}) diminue, au profit de l'augmentation des aires des pics carbonyle uréthane lié (1718 cm^{-1} et 1704 cm^{-1}) (Figure 3-11). Les cinétiques des trois courbes sont décomposées en deux temps dans la gamme de temps étudiée (0 à 36 jours) :

- Dans un premier temps, une croissance rapide liée à la diffusion des molécules d'eau au sein de la matrice,
- Puis dans un deuxième temps, une croissance lente à modérée, pilotée par l'évolution des réactions d'hydrolyse.

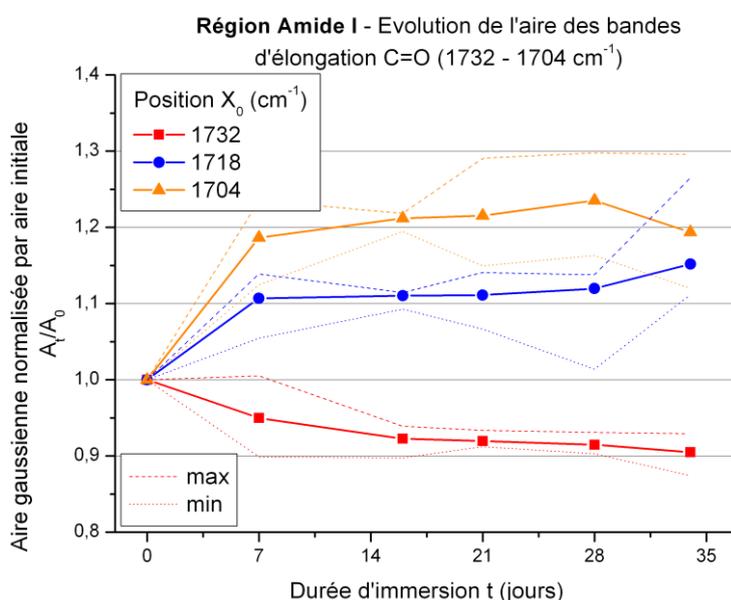


Figure 3-11 : Immersion libre - Evolution des ratios de l'aire des gaussiennes caractéristiques des groupements carbonyles des uréthanes – Données médianes des aires des pics carbonyles libres 1732 cm^{-1} , carbonyles liés dissout au sein des segments souples 1718 cm^{-1} et carbonyles ordonnés au sein des segments rigides 1704 cm^{-1} .

L'aire des gaussiennes des pics « carbonyle urée lié » (1672 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} - Figure 3-12) suit sensiblement le même régime d'évolution que les pics « carbonyle uréthane » (voir Figure 3-11), à une différence près : les niveaux de croissance sont beaucoup plus importants.

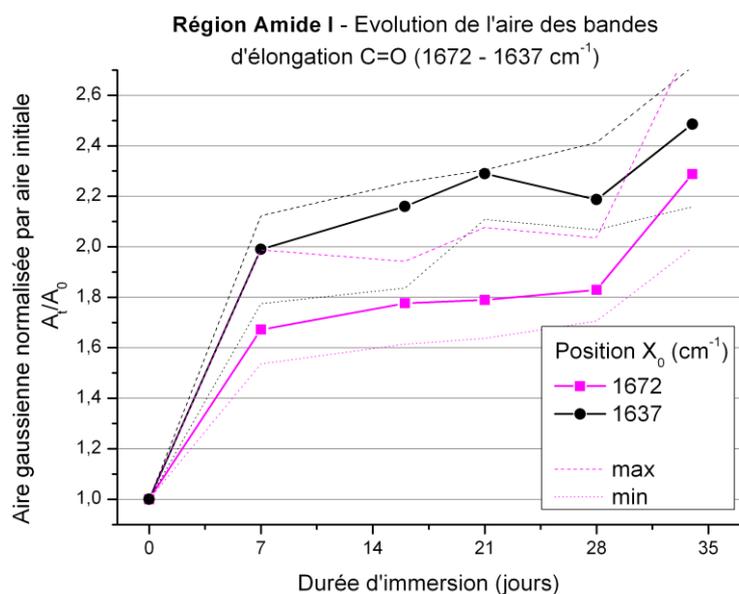


Figure 3-12 : Immersion libre - Evolution des ratios de l'aire des gaussiennes caractéristiques des groupements carbonyles des urées – Données médianes des aires des pics carbonyles liés 1672 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} .

La protonation de l'oxygène des groupements carbonyles induit, une augmentation du caractère électrophile du carbone, qui, par réactions d'addition/d'élimination successives, engendre la rupture des liaisons C-N des groupements amides. Cette réaction est illustrée par la décroissance progressive de l'aire des gaussiennes des liaisons C-N (1520 cm^{-1}), au profit de l'augmentation de l'aire des gaussiennes des liaisons N-H (1539 cm^{-1}) (Figure 3-13).

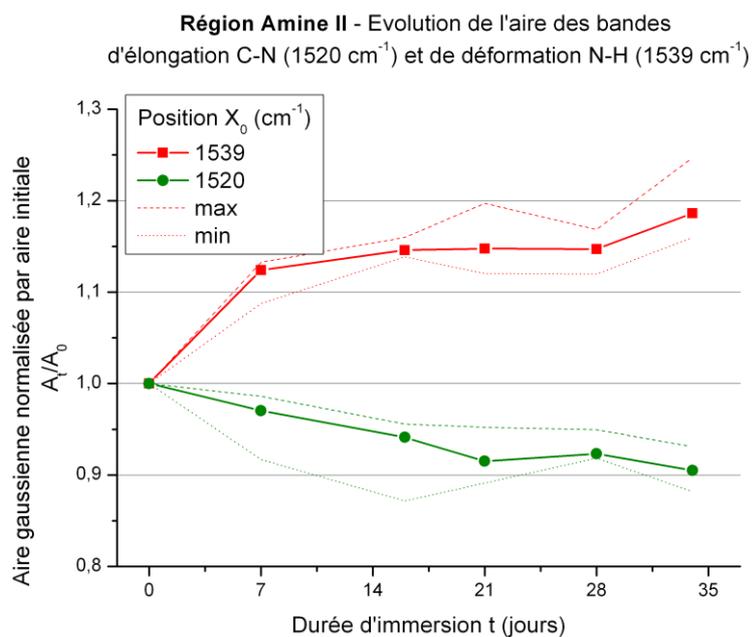


Figure 3-13 : Immersion libre - Evolution des ratios de l'aire des gaussiennes caractéristiques des groupements amines secondaires – Données médianes des aires des pics relatifs aux liaisons C-N 1520 cm^{-1} et aux liaisons N-H 1539 cm^{-1} .

Les ruptures des liaisons uréthanes peuvent entraîner la production d'acide carboxylique et d'amine primaire. Graphiquement, l'évolution de formation des produits de cette réaction, est illustré :

- Pour l'acide carboxylique, par la croissance de l'aire des gaussiennes des groupements carboxyles (1805 cm^{-1} et 1765 cm^{-1} - Figure 3-14), par l'augmentation importante en deuxième phase de l'aire des gaussiennes dites « carbonyle urée lié » (1672 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} - Figure 3-12).
- Pour l'amine primaire, par la croissance quasi linéaire en fonction de la durée d'immersion de l'aire de la gaussienne des groupements amines primaires (1600 cm^{-1} - Figure 3-15).

Les résultats de l'étude d'analyse des spectres ATR-FT-IR ne permettent pas d'identifier distinctement une modification des pics caractéristiques et des produits de dégradation des polyols. La dégradation en immersion de la matrice polyuréthane du matériau R-PUF est principalement focalisée sur la rupture des liaisons uréthanes des segments rigides. La formation conjointe d'amine primaire et d'acide carboxylique, l'atteste. Les faibles rendements de formation de ces produits de dégradation, laissent envisager une réaction lente.

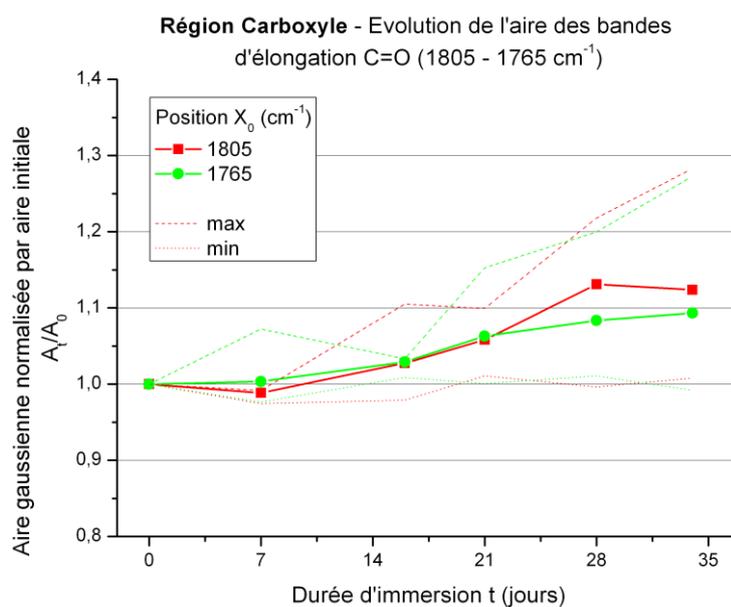


Figure 3-14 : Immersion libre - Evolution des ratios de l'aire des gaussiennes caractéristiques des groupements acides carboxyliques – Données médianes des aires des pics relatifs aux liaisons carbonyles 1805 cm^{-1} et 1765 cm^{-1} .

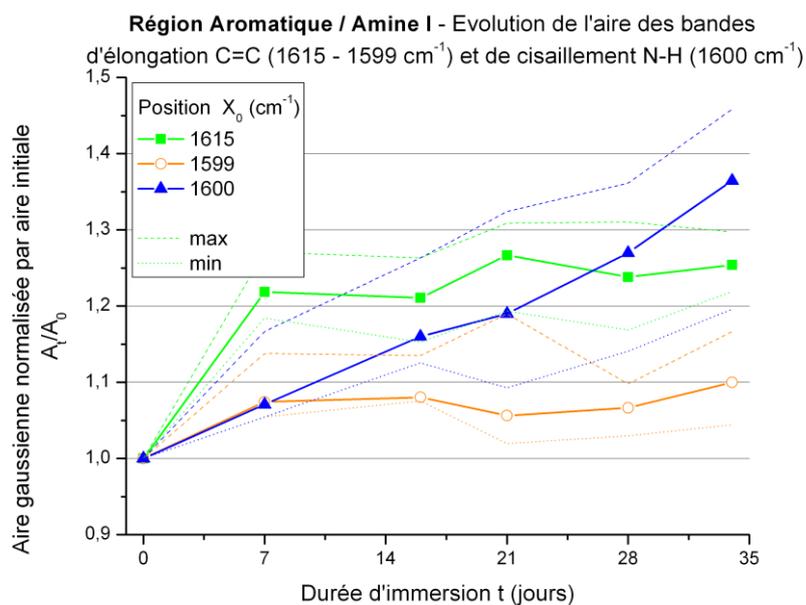


Figure 3-15 : Immersion libre - Evolution des ratios de l'aire des gaussiennes caractéristiques des groupements amines primaires- Données médianes des aires des pics relatifs aux liaisons C-N 1639 cm^{-1} et aux liaisons N-H 1620 cm^{-1} .

Ce que l'on retient :

L'analyse des spectres ATR-FT-IR de la matrice polyuréthane du R-PUF, en fonction de la durée d'immersion, a permis d'identifier et de suivre le mécanisme de dégradation principal.

La présence de **molécules d'eau au sein de la matrice polyuréthane** provoque, principalement par **réactions d'addition/d'élimination**, des ruptures au niveau des **liaisons uréthanes présentes au sein des segments souples et des segments rigides**. Ces réactions conduisent à la formation d'amines primaires (1600 cm^{-1}) et d'acides carboxyliques (1805 – 1765 cm^{-1} , 1672 – 1637 cm^{-1} et 1283 – 1256 cm^{-1}).

Les faibles variations des niveaux d'absorbance des pics caractéristiques, au cours de la gamme de temps d'immersion (de 0 à 36 jours), peuvent traduire une **évolution lente des réactions de dégradation**.

Ouvertures :

Vis-à-vis du protocole d'essai de cette expérience, une remarque peut être formulée. Les spectres ont été normés sur le pic (1450 cm^{-1}) assigné à la vibration angulaire plan, des liaisons C-H des groupements méthylène (R-CH₂-R'). Cette précaution a été prise, suite aux écarts d'absorbance relativement faibles, constatés entre les spectres, dans cette gamme spectrale (1880 – 1000 cm^{-1}). L'impact de cette manipulation, sur les résultats de déconvolution, n'a pas été évalué.

3.3.2 Couplage hygro-mécanique - Loi de gonflement

L'objectif de ce travail est d'approfondir l'analyse de la courbe de sorption (Figure 3-2), afin notamment d'identifier les possibles couplages existants, entre la pénétration de l'eau au sein de la structure R-PUF et le gonflement de celle-ci.

La Figure 3-16 présente la variation volumique en fonction de la racine carrée de la durée d'immersion. Trois phases de gonflement sont observées :

- Au cours de la première phase, $0 < \sqrt{t} < 125 \text{ s}^{0.5}$ (soit environ 3 h), l'augmentation du volume est relativement faible,
- Au cours de la deuxième phase, la cinétique d'augmentation du volume est plus importante jusqu'à $\sqrt{t} \cong 250 \text{ s}^{0.5}$ (1 jours) d'immersion puis tend vers un plateau aux alentours de $750 < \sqrt{t} < 1000 \text{ s}^{0.5}$ (7 – 11 jours),
- Puis au cours de troisième phase, le gonflement de l'échantillon reprend lentement.

La cinétique globale d'évolution du volume est très similaire à la cinétique de sorption. A court terme, le gonflement est une résultante des mécanismes de plastification, générés par l'eau liée. Puis à long terme, les réactions d'hydrolyse de la matrice polyuréthane, induisent une nouvelle phase de gonflement de la structure.

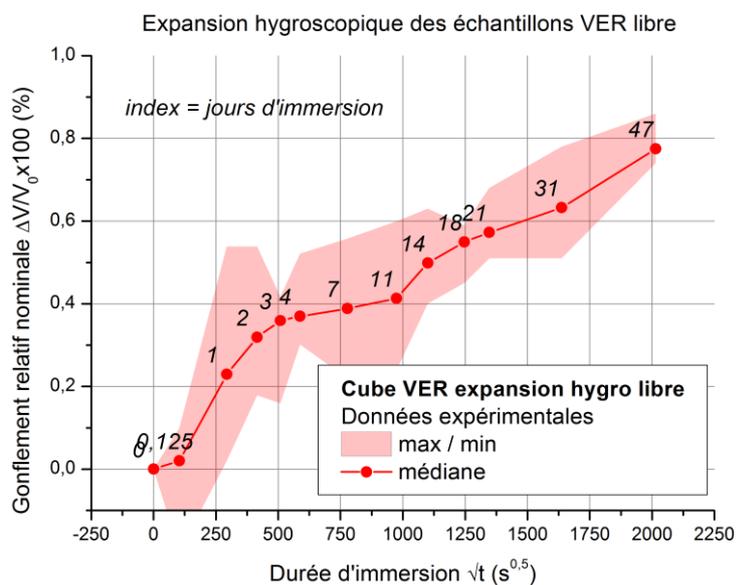


Figure 3-16 : Immersion libre – Echantillon cubique VER - loi de gonflement - Evolution du gonflement hygroscopique volumique en fonction de la racine carrée de la durée d'immersion.

La Figure 3-17 permet d'identifier que le gonflement volumique global de l'échantillon cubique VER est en grande partie suivant la dimension Z (direction non renforcée). Les dimensions X et Y (directions renforcées) évoluent peu ($\Delta d/d_0 \leq 0.05 \%$) au cours des deux premières phases de gonflement volumique à court terme ($0 < \sqrt{t} < 1000 \text{ s}^{0.5}$). Bien que le taux volumique de renfort

soit faible ($\sim 10^{-4}\%$, voir para. 1.3.3 p. 76 encadré « Ouvertures »), le gonflement des directions renforcées est maintenu.

Ce n'est qu'à long terme, après 31 jours ($\sqrt{t} > 1625 \text{ s}^{0.5}$), que le gonflement hygroscopique, des dimensions X et Y, croît significativement. Cet accroissement du niveau de gonflement peut être synonyme d'une perte d'intégrité de l'environnement de l'interface faisceaux / matrice induite par les mécanismes de dégradation chimique (voir para. 1.3.3.2 p.78).

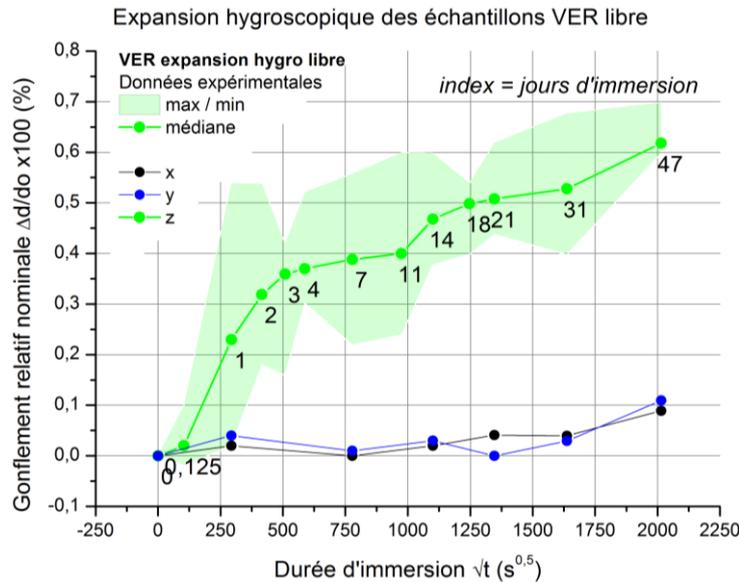


Figure 3-17 : Immersion libre – Echantillon cubique VER - loi de gonflement - Evolution du gonflement hygroscopique dimensionnel en fonction de la racine carrée de la durée d'immersion.

La Figure 3-18 présente l'évolution du volume hygroscopique macroscopique en fonction du volume d'eau sorbée, calculé. L'analyse des résultats, présentée ci-dessous, admet l'approximation que l'eau est à l'état liquide au sein de l'échantillon R-PUF (voir Équation 1-4 p. 52).

La droite grise, en pointillés, représente un système théorique dans lequel la totalité du volume sorbé d'eau, est liée à la structure et participe au gonflement de la structure macroscopique par addition des volumes (Équation 3-3) ; le coefficient de gonflement η de la loi est de 1 (Équation 3-4).

Équation 3-3

$$\Delta V_{\text{gonflement échantillon}} = \Delta V_{\text{eau absorbée}}$$

Équation 3-4

$$\frac{\Delta V(t)_{\text{gonflement échantillon}}}{V_0 \text{ échantillon}} = \eta \times \frac{\Delta V(t)_{\text{eau absorbée}}}{V_0 \text{ échantillon}}$$

Avec $V_0 \text{ échantillon}$ le volume macroscopique initial de l'échantillon, $\Delta V(t)_{\text{gonflement échantillon}}$ la variation volumique macroscopique de l'échantillon à l'instant t , $\Delta V(t)_{\text{eau absorbée}}$ le volume d'eau absorbé calculé à partir de la mesure de la prise en masse à l'instant t , et η le coefficient de gonflement.

Les données expérimentales (Figure 3-18 - points noirs) évoluent suivant deux cinétiques qui correspondent aux bases de temps précédemment illustrées : base de temps **court terme** et base de temps **long terme**.

A **court terme**, la **loi de gonflement des échantillons VER est linéaire**. Le coefficient de gonflement η , identifié à l'aide d'une régression linéaire, est de 0.14 (Équation 3-4). En tenant compte des approximations formulées (l'eau contenue au sein du volume global est sous forme liquide), seul **14% du volume d'eau, sorbé** total est dissous au sein de la matrice et **participe à l'augmentation de volume macroscopique** de l'échantillon, à court terme. Le volume d'eau restant, soit 86% du volume sorbé total, ne participe pas au gonflement de la structure. Ce volume d'eau « libre » est localisé au sein des volumes intracellulaires qui peuvent être décomposés en deux sous-parties : les volumes microscopiques internes cellulaires et les volumes libres nanoscopiques au sein de la matrice polyuréthane.

A **long terme**, les données expérimentales s'éloignent de la loi de gonflement linéaire identifiée à court terme (Figure 3-18 - droite continu rouge) ; les coefficients de gonflement à long terme semblent être plus importants. Cependant, ces **résultats ne permettent pas une interprétation précise** de la loi de gonflement. En effet, lorsque les mécanismes de vieillissement chimique sont actifs (para. 3.3.1 p. 133), la variable gravimétrique temporelle peut traduire l'occurrence de deux phénomènes parallèles : une augmentation de la masse d'eau sorbée et une perte de masse liée au lessivage de la matrice polyuréthane (voir para. 3.2.3 p. 129).

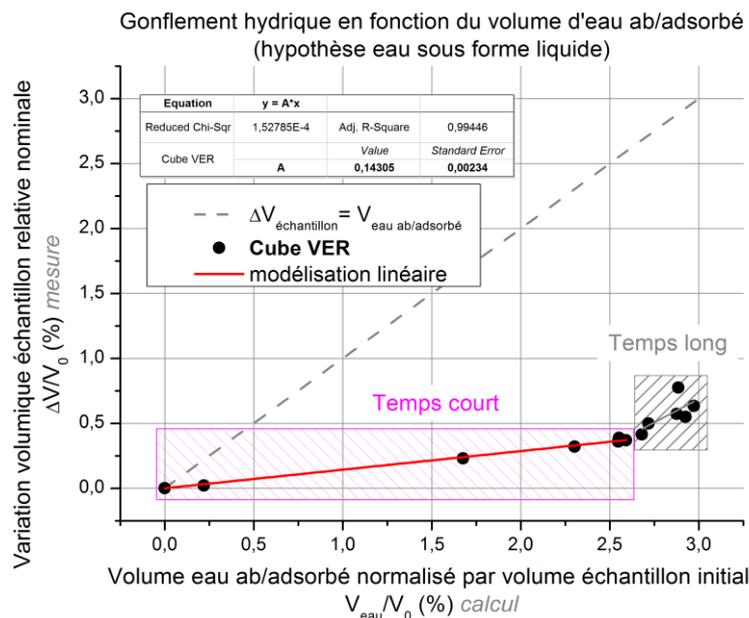


Figure 3-18 : Immersion libre – Echantillon cubique VER - Loi de gonflement globale : variation volumique hygroscopique en fonction de la variation du volume d'eau sorbée (coefficient de gonflement en trait en pointillés gris $\eta_{100\% \text{ eau liée}} = 1$ / coefficient de gonflement en trait plein rouge $\eta_{R-PUF \text{ VER}} = 0.14$).

A court terme, la répartition volumique d'occupation par l'eau sorbée (14% dissoute / 86% intracellulaire) semble coïncider avec les répartitions volumiques structurales du matériau R-PUF (10% matrice dense polyuréthane / 90% intracellulaire). Lors de la phase de sorption à court terme (mécanisme de vieillissement physique majoritaire), la répartition d'occupation des volumes d'eau, pénétrants, paraît homogène au sein de l'espace structural des échantillons cubiques VER.

Ce que l'on retient :

Tout au long de la durée d'immersion, la pénétration de l'eau au sein du matériau R-PUF engendre, par le gonflement de la matrice polyuréthane, l'augmentation volumique macroscopique des échantillons. **Deux cinétiques de gonflement volumique** sont clairement identifiables, l'une **rapide à court terme** et l'autre plus **lente à long terme**. Les cinétiques de gonflement suivent quasiment celles des cinétiques de sorption identifiées par gravimétrie (Figure 3-2) et spectrométrie (Figure 3-4) ; les cinétiques des mécanismes de diffusion « intracellulaire », « volume libre » et « eau liée » sont relativement confondus (voir para. 1.3.1.1 p. 49 et para. 1.3.2.1 p. 62).

L'**évolution dimensionnelle**, des différentes directions des échantillons VER, met en évidence l'**impact** d'une spécificité du matériau R-PUF : le **renforcement des directions X et Y** à l'aide d'un mat de faisceaux de fibres de verre. **A court terme, seule la dimension de la direction Z** (non-renforcée) **est sensible au gonflement** ; les niveaux de gonflement des dimensions des directions X et Y (renforcées) évoluent peu. **A long terme, l'augmentation volumique macroscopique** des échantillons **est générée par l'ensemble des directions**. L'activation du gonflement des dimensions des directions X et Y (renforcées) coïncide avec la mise en place des mécanismes de vieillissement chimique.

L'étude de la loi de gonflement a permis d'identifier une relation linéaire **à court terme** entre l'augmentation de volume macroscopique et le volume d'eau sorbé : le **coefficient de gonflement est de 0.14**. *En considérant l'approximation faite (l'eau pénétrante est à l'état liquide et l'augmentation du volume macroscopique répond à la règle d'additivité des volumes)*, 14% du volume d'eau sorbé est dissous au sein de la matrice polyuréthane, et les 86% restants sont dispersés au sein des volumes libres de la matrice polyuréthane et des volumes intracellulaires. Cette répartition volumique théorique semble concorder avec la distribution structurale du matériau R-PUF (10% de matrice dense et 90% de volume intracellulaire - voir para. 1.2.2 p. 30).

Le processus de diffusion est dépendant de l'état de déformation de l'échantillon. Le couplage hygro-mécanique est piloté dans un premier temps par les mécanismes de vieillissement physique puis à plus long terme par les mécanismes de vieillissement chimique.

Ouvertures :

- L'utilisation d'échantillons cubiques VER a permis de mettre en évidence l'occurrence d'un couplage hygro-mécanique. Cependant, seule la mesure volumétrique offre une donnée dimensionnelle spécifique. Les résultats gravimétriques traduisent l'évolution d'un système de diffusion tridimensionnel, dont les contributions anisotropes ne peuvent être discriminées.

La mise en place d'essais de sorption sur des plaques semi-infinies, qui permettent de privilégier une direction de diffusion, tentera d'évaluer l'impact de l'anisotropie de porosité et du renforcement sur les mécanismes de diffusion.

- Suite à l'étude de la loi de gonflement, une question émane de l'hypothèse formulée et peut avoir un impact sur l'interprétation des résultats : Est-ce que le gonflement de la structure microscopique engendre une variation volumique macroscopique de même ordre ?
Suite aux précédentes observations, est-ce que la répartition, de l'eau au sein du volume VER, peut être considérée comme homogène à court terme ?

3.3.3 Effets des aspects microstructuraux anisotropes – Porosité & renforcement

L'objectif de la présente étude est de mesurer l'impact des paramètres anisotropes cellulaires et de renforcement sur le comportement hygro-mécanique spécifique. Pour réaliser cette étude, deux expériences ont été menées :

- L'une, **expérimentale**, propose à l'aide de l'utilisation d'échantillons « plaques semi-infinies » $5 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$ d'identifier les paramètres de diffusion propres aux directions Z et X/Y (voir les synthèses « Ce que l'on retient » de la partie « Matériau R-PUF aspect multi-échelles » para. 1.2 p. 22). La géométrie des échantillons « plaque semi-infinies » permet de privilégier, lors des premiers instants d'immersion, une seule direction de diffusion (parallèle à l'épaisseur). La gamme de temps, étudiée est d'environ 2 jours d'immersion (court terme) ; les mécanismes de diffusion sont principalement attribuables aux mécanismes de vieillissement physique.
- L'autre, **numérique**, tente d'évaluer la relation qui existe entre les gonflements microscopiques de la structure polyuréthane et macroscopiques des échantillons, afin de valider les interprétations formulées lors de l'exploitation des lois de gonflement. L'évaluation de la répartition du volume d'eau, pénétrant au sein de l'échantillon, part du postulat que l'augmentation volumique macroscopique résulte de la dissolution d'un volume identique d'eau, au sein de la matrice de la structure. Cette hypothèse nécessite d'être démontrée dans le cadre d'un matériau à structure poreuse.

3.3.3.1 Cinétique de sorption – Loi de gonflement spécifique

La Figure 3-19 présente l'évolution de la concentration de l'eau, calculée à l'aide de l'Équation 2-5, en fonction de la racine carrée de la durée d'immersion à température ambiante au sein d'échantillons plaques semi-infinies de deux types :

- **Plaque Z**, les renforts fibreux sont disposés dans les plans perpendiculaires à la direction de diffusion privilégiée. D'un point de vue cellulaire, la section des cellules est circulaire (le diamètre médian est d'environ $200 \mu\text{m}$). La profondeur des cellules peut être plus importante (la hauteur médiane est d'environ $250 \mu\text{m}$).
- **Plaque X**, la direction de diffusion privilégiée est renforcée par des faisceaux de fibres de verre. Parmi les directions perpendiculaires à la direction de diffusion, seule la direction Y est renforcée. La section des cellules a une forme d'ellipse (les dimensions médianes en Y et en Z sont respectivement de $200 \mu\text{m}$ et de $250 \mu\text{m}$) et la profondeur médiane des cellules dans la direction X ($200 \mu\text{m}$) est moins importante que dans le cas des plaques Z.

L'étude des courbes de sorption permet d'identifier des points communs et des différences entre les cinétiques des deux échantillons :

- Au cours de la **première phase de sorption**, l'augmentation de la concentration en eau est proportionnelle à l'augmentation de la racine carrée de la durée d'immersion. Les pentes initiales de la plaque X et de la plaque Z sont relativement identiques.

- Pour la **plaque X**, cette première phase se stabilise à un niveau de concentration d'environ $1.25 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$ aux alentours de $\sqrt{t} = 25 \text{ s}^{0.5}$ puis une deuxième phase de sorption débute. La concentration au sein de l'échantillon ré-augmente plus lentement jusqu'à attendre un niveau de concentration de $2.55 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$ à partir de $\sqrt{t} = 250 \text{ s}^{0.5}$. La **cinétique de sorption** de la plaque X **évolue en deux phases**.
- Pour la **plaque Z**, la première phase de sorption prend fin lorsque la concentration en eau au sein de l'échantillon, atteint un niveau de $2.55 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$ à partir de $\sqrt{t} = 25 \text{ s}^{0.5}$. Le temps caractéristique de diffusion de la plaque Z est environ 10 fois moins important que celui de la plaque X. La **cinétique de sorption** de la plaque Z **évolue en une seule phase**.

Le niveau de concentration de $2.55 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$ atteint par les deux échantillons correspond au niveau du plateau d'équilibre à court terme identifié sur les échantillons cubiques VER et cubiques « pycno » (Figure 3-3).

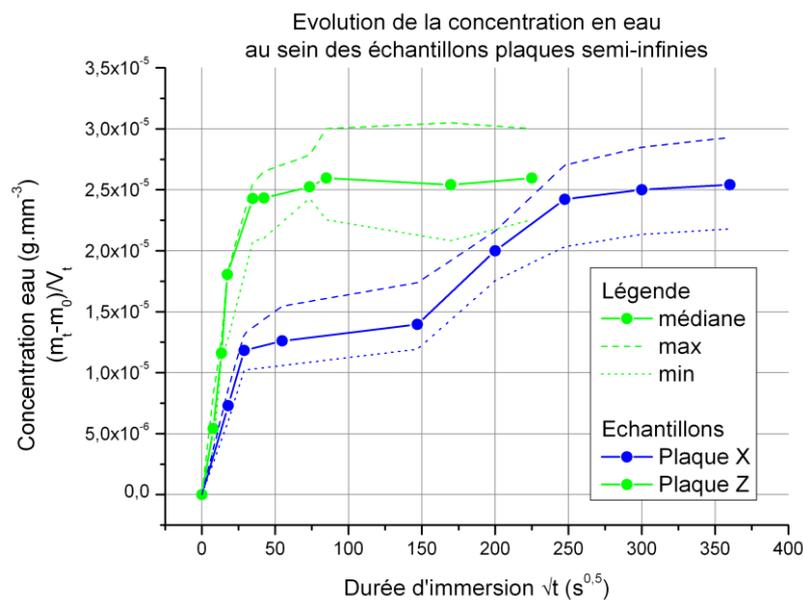


Figure 3-19 : Immersion libre – Echantillon plaque semi-infinie - Suivi gravimétrique-volumétrique en fonction de la racine carré de la durée d'immersion (points verts, médiane des données expérimentales des plaques semi-infinies Z et de points bleus, médiane des données expérimentales des plaques semi-infinies X).

Il est intéressant de noter que :

- La première phase de sorption des plaques X possède quasiment le même temps caractéristique de diffusion ($\sqrt{t} = 25 \text{ s}^{0.5}$) que l'unique phase de sorption des plaques Z.
- Le temps d'atteinte du seuil d'équilibre de concentration en eau des plaques X est environ dix fois plus important que celui des plaques Z.

L'étude des lois de gonflement pourra finaliser l'identification de l'implication des paramètres physiques propres à chaque échantillon au cours de leur cinétique de sorption.

Dans l'optique d'appréhender, les scénarios d'enchaînement, des mécanismes de diffusion, responsables des différentes phases de sorption observées, l'étude des lois de gonflement des deux types d'échantillons, est réalisée (Figure 3-20).

L'allure des cinétiques des lois de gonflement des plaques semi-infinies X et des plaques semi-infinies Z sont relativement semblables ; trois régimes de gonflement sont clairement identifiables :

1. Au cours du premier régime, la masse des échantillons croît, sans générer d'augmentation du volume macroscopique ; le coefficient de gonflement est de l'ordre de 0.
Les molécules d'eau pénètrent au sein des volumes intracellulaires par écoulement au travers du réseau poreux connecté (cellules ouvertes) et par perméabilité au travers des fines membranes. Les mécanismes de diffusion de moindre énergie sont privilégiés. Ce premier régime prend fin, pour les deux types d'échantillons, dès que le volume d'eau sorbée est de l'ordre de $V_{eau}/V_0 \approx 1.2\%$. Ce niveau de volume d'eau sorbée correspond étroitement au niveau de concentration en eau, $C_{eau} \approx 1.25 \times 10^{-5} g. mm^{-3}$, pour lequel la cinétique de sorption des échantillons plaques X de change de phase (voir Figure 3-19).
2. Au cours du deuxième régime, l'augmentation du volume macroscopique des échantillons est quasiment proportionnelle à l'augmentation de leur masse ; le coefficient de gonflement des plaques X et des plaques Z est relativement proche de 1.
Dans ces conditions de l'hypothèse formulée, l'intégralité des volumes d'eau sorbée contribue à l'expansion des dimensions macroscopique.
3. Puis au cours de l'ultime régime, les échantillons plaques X et plaques Z atteignent leur seuil de solubilité maximale, $V_{eau}/V_0 \approx 2.5\%$. Le coefficient de gonflement diminue.
Le volume macroscopique et le volume d'eau sorbée n'évoluent plus en fonction de la durée d'immersion (dans la limite des temps d'immersion étudiés : court terme).
A cet état d'équilibre, la part du volume d'eau théorique dissoute au sein de la matrice polyuréthane, et liée à la structure moléculaire, est respectivement de 34% pour les plaques X et de 54% pour les plaques Z. Ce résultat peut paraître surprenant aux vues des résultats obtenus, précédemment, à partir de la loi de gonflement des échantillons cubiques VER (14% du volume d'eau sorbée, est dissous au sein de la matrice polyuréthane et participe au gonflement) ainsi que des données de répartition volumique structurale (10% de matrice polyuréthane).

Cette dernière observation introduit un point important : les effets d'échelle. En effet, le passage du volume des cubes VER ($50 \times 50 \times 50 mm^3$) au volume des plaques semi-infinies ($5 \times 50 \times 50 mm^3$) induit une réduction d'une des dimensions. Ce changement de dimension peut provoquer la mise en place d'un transfert d'échelle (impact spatial) du phénomène de gonflement de bord :

- Localisé au bord de l'échantillon, si l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment grande par rapport à la zone affectée (cas des échantillons cubiques VER).
- Globalisé à l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon, quand celle-ci est inférieure ou égale à la dimension de la zone affectée (cas des échantillons plaques semi-infinies) ; le gonflement macroscopique de l'échantillon peut être excessif.

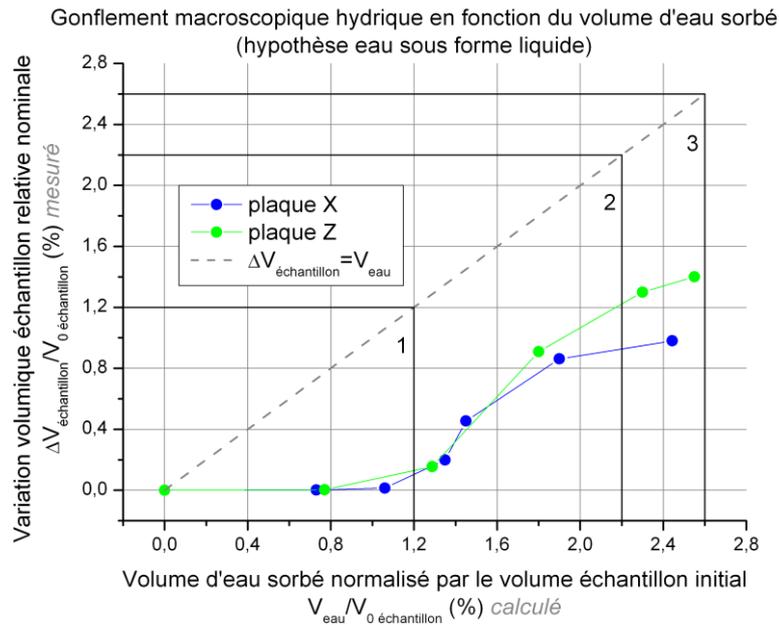


Figure 3-20 : Immersion libre – Echantillon plaque semi-infinie - Loi de gonflement des plaques X (points bleus) et des plaques Z (points verts) (l'écart-type moyen en abscisse est de 0.2 et en ordonnée de 0.1) – Variation volumique macroscopique mesurée en fonction du volume sorbé d'eau, calculé à partir de l'étude gravimétrique (abscisse haute).

Les **cinétiques de sorption** des **plaques X** et **plaques Z** résultent de l'**enchaînement** des **trois régimes de gonflement** (Figure 3-19 et Figure 3-20). Ces régimes apparaissent légèrement découplés :

1. La première phase de sorption « linéaire » correspond au premier régime de la loi de gonflement, l'eau pénètre par écoulement et par diffusion au travers des membranes. Le niveau de concentration en eau de $1.25 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$ correspond au niveau de solubilité maximal au sein des échantillons sans gonflement de la structure polyuréthane.
2. La deuxième phase, plus lente et en forme de sigmoïde (en S) pour les plaques X, et plus rapide pour les plaques Z, est relative au régime de reprise de sorption généré par le gonflement de la structure provoqué par l'hydratation de la matrice polyuréthane. Le ratio précédemment observé, $\times 10$, entre les temps caractéristiques de diffusion des différents échantillons, marqueur de la fin de ce deuxième régime de sorption, peut être corrélé au ratio des dimensions Z des échantillons (de 50 mm pour les plaques X et de 5 mm pour les plaques Z).
3. La troisième phase correspond à l'atteinte d'un seuil de gonflement ; le régime de sorption induit par le gonflement de la structure s'arrête.

Ce que l'on retient :

La mise en place d'essais de sorption sur des échantillons de type « plaque semi-infinie », qui ont pour but de privilégier une seule direction de diffusion, a permis de mettre en évidence l'**implication des spécificités anisotropes du matériau R-PUF sur les couplages hygro-mécanique** opérant au cours des processus de diffusion. Cependant, seule l'implication du **paramètre de renforcement anisotrope** a **clairement** été **identifiée** ; dans cette configuration d'échantillon, l'impact du paramètre cellulaire anisotrope n'a pas pu être mesuré. A court terme, seule la dimension de la direction Z, non renforcée, augmente en fonction de la durée d'immersion (voir chap. 3.3.2 p. 139).

L'étude combinée des **cinétiques de sorption et de gonflement des échantillons plaques semi-infinies** a permis de valider les **deux mécanismes de diffusion** qui interviennent lors du processus de pénétration des molécules d'eau au sein du matériau R-PUF :

- Dans un **premier temps**, un **régime de diffusion de « moindre énergie »** se met en place. Les molécules d'eau pénètrent par écoulement au travers des cellules ouvertes percolées et par diffusion au travers des membranes fines pour accéder aux volumes internes des cellules fermées. Ce régime est **majoritaire**, dans le cadre des échantillons plaques semi-infinies **jusqu'à** environ une concentration d'eau de $1.25 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$ (soit environ **50%** de la solubilité maximale d'équilibre).
- Dans un **deuxième temps**, la **sorption de molécules d'eau est couplée au gonflement** de la structure polyuréthane. Les molécules d'eau colonisent les volumes restants ; ces volumes peuvent correspondre aux nœuds architecturaux (tétraèdre de $10 \mu\text{m}$ de côté) qui sont plus épais que les membranes fines (épaisseur de $1 \mu\text{m}$). Ce **mécanisme** de diffusion **semble requérir une énergie d'activation supérieure** au premier mécanisme. En effet, ce régime devient majoritaire, **à partir** d'une concentration d'eau de $1.25 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$ et **s'estompe** dès que le niveau de concentration atteint une valeur de $2.55 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$.

Ces deux **mécanismes apparaissent plus ou moins découplés en fonction du choix de l'échantillon** :

- Pour les **plaques semi-infinies Z**, au sein desquelles, les renforts de faisceaux de fibres de verre sont disposés dans les plans perpendiculaires à la direction de diffusion, la cinétique de sorption semble évoluer en une phase. Les deux **mécanismes n'apparaissent pas dissociés** du fait que la direction de gonflement soit parallèle flux de pénétrant et de petite dimension (5 mm).
- Pour les **plaques semi-infinies X**, au sein desquelles les renforts de faisceaux de fibres de verre sont disposés dans les plans perpendiculaires à la direction de diffusion, la cinétique de diffusion évolue en deux phases bien distinctes. Cette fois, les **mécanismes apparaissent bien découplés** car le gonflement est généré dans une direction perpendiculaire au flux de pénétrant et sur une plus longue distance (50 mm) ; les molécules d'eau doivent avoir remplis l'ensemble de l'épaisseur pour activer le gonflement transversal.

Le ratio des dimensions de gonflement ($\times 10$) des deux types plaques semi-infinies coïncide avec le ratio des temps caractéristique de diffusion.

Ouvertures :

- L'étude des courbes de sorption a permis d'étayer la description des mécanismes de diffusion mis en jeu et d'identifier différents paramètres de diffusion. A partir de ces observations, l'Équation 1-10 (voir para. 1.3.2.1 p. 62) peut permettre d'appréhender les cinétiques de sorption à court terme des échantillons plaques semi-infinies.
- Cette présente étude permet la comparaison entre les résultats des lois de gonflement des échantillons plaques semi-infinies et des échantillons cubiques VER (voir chap. 3.3.2 p. 139). Elle révèle que **la diminution d'une des dimensions** induit, une dissociation des mécanismes de sorption et un **niveau de gonflement excessif** ; ces observations illustrent la **notion d'effets d'échelle**.

En effet, l'étude suivante tentera de répondre à la question :

Quel est l'impact des paramètres anisotropes cellulaires et de renforcement sur les effets de gonflement localisés au bord des échantillons ?

3.3.3.2 Modélisation des cinétiques de sorption – Cas plaques semi-infinies

Les précédents travaux gravimétriques et volumétriques (para. 3.3.3.1 p. 144) ont révélé la pertinence de l'utilisation d'une approche hygro-mécanique pour décrire l'évolution du système de diffusion du matériau R-PUF. Le modèle analytique proposé (voir Équation 1-10 p.65), tente de reproduire une cinétique de diffusion dépendante de deux mécanismes couplés :

- Un flux de molécules d'eau freiné par les fines membranes de la structure cellulaire. Le mécanisme de diffusion de l'eau au sein du polyuréthane est modélisé par la loi de Fick.
- Une solubilité dépendante du niveau de gonflement de la structure cellulaire et d'augmentation des volumes intracellulaires. D'un point de vue analytique, le contrôle du gonflement sur la solubilité est reproduit en faisant varier exponentiellement la concentration au bord au cours de la phase sorption.

Paramètre de diffusion - Coefficient de diffusion

Au cours de la première phase de sorption, les mécanismes de « moindre énergie » sont prédominants ; les molécules d'eau pénétrantes traversent, préférentiellement, les membranes fines pour pouvoir accéder aux volumes intracellulaires.

Le franchissement des membranes est donc le seul frein à la diffusion. En considérant qu'elles possèdent toutes une « résistance » identique et que les volumes intracellulaires ont une résistance infiniment petite ; c'est le nombre de membranes rencontrées qui définit le paramètre de diffusion au sein du cadre dans la direction donnée.

La Figure 3-21 présente les libres parcours moyens parcourus par une molécule d'eau dans la direction X (trait pointillé bleu horizontal) et dans la direction Z (trait pointillé vert vertical), au sein d'une structure réelle et d'une structure périodique théorique (voir la construction de cette structure para. 3.3.3.3 p. 154). Les dimensions du cadre d'étude sont fixées arbitrairement (carré d'environ $550 \mu\text{m}$ de côté) ; celui-ci est positionné aléatoirement à différentes positions afin de valider la répétabilité de l'étude.

Le franchissement des fines membranes, par le libre parcours moyen des molécules d'eau pénétrantes, est repéré par une ellipse.

Le nombre de membranes franchies est identique pour les deux directions : 3 pour une dimension d'environ $550 \mu\text{m}$. Les coefficients de diffusion du régime de diffusion initial « sans gonflement » des directions X et Z, lors de l'opération « d'optimisation », sont considérés identiques.

Condition limite - Solubilité

La Figure 3-22 permet d'identifier le niveau des seuils de solubilité en fonction de l'état mécanique de la structure macroscopique :

- Sans gonflement de la structure, $C_{\text{plateau Fick bas}} \approx 1.32 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$
- Le niveau de gonflement a atteint son seuil maximum, $C_{\infty} \approx 2.54 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$.

Le ratio $C_{\text{plateau Fick bas}}/C_{\infty}$ est donc de 0.52.

Condition limite - Temps de gonflement

Les paramètres « temps de gonflement », qui caractérisent le temps d'évolution de la concentration au bord (condition limite), sont libres tout au long de l'optimisation.

Les courbes sont ajustées par rapport aux données expérimentales à l'aide de la méthode des moindres carrés (Figure 3-22). Les résultats des paramètres optimisés sont présentés sur le Tableau 3-2.

D'un point de vue général, ce modèle décrit assez bien le comportement l'enchaînement des mécanismes de diffusion de l'eau au sein du matériau R-PUF, et plus précisément des échantillons plaques semi-infinies X et Z.

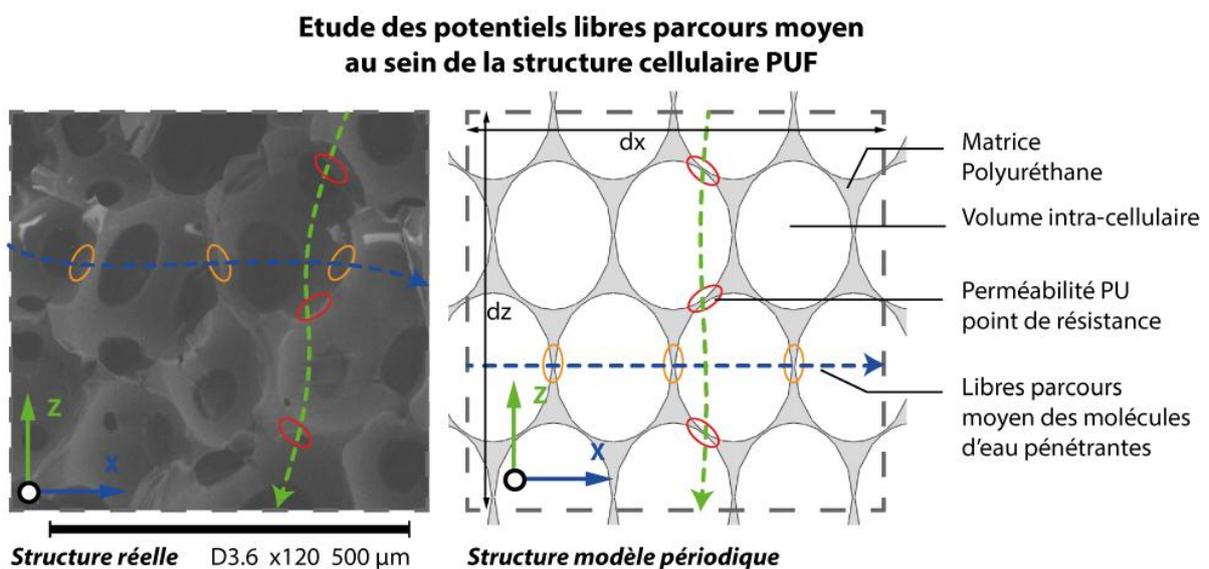


Figure 3-21 : Immersion libre – Définition des paramètres de diffusion du régime de diffusion fickien initial - Etude structure réelle (image de gauche) et étude structure périodique théorique (image de droite) - Identification des libres parcours moyen suivant la direction X et la direction Z au cours du premier régime de diffusion sans gonflement (le mode de diffusion des molécules d'eau travers des membranes fines est privilégié).

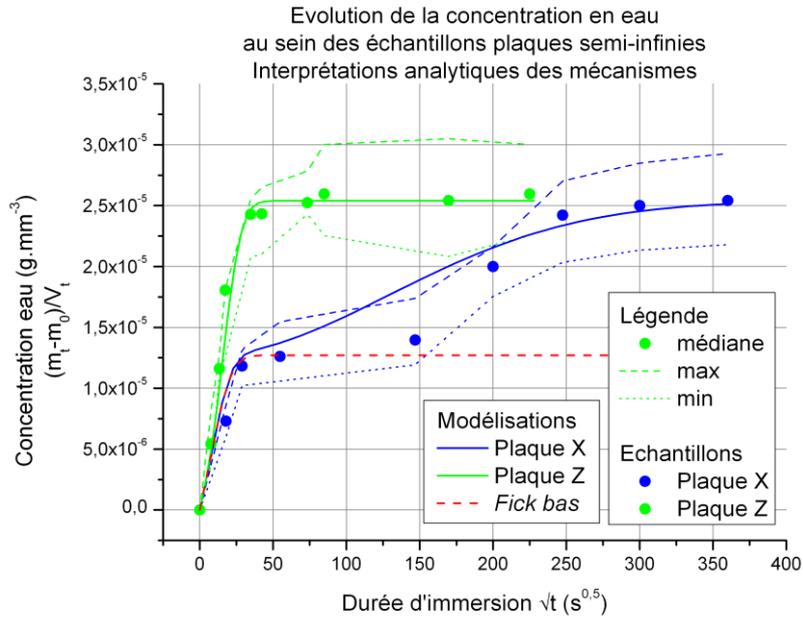


Figure 3-22 : Immersion libre - Modélisation analytique des données expérimentales de sorption des plaques semi-infinies X et Z – Seconde loi de Fick avec une concentration au bord pilotée exponentiellement en fonction de la durée d’immersion (Équation 1-10 p.65).

Tableau 3-2 : Immersion libre – Résultats de paramètres optimisés Figure 3-22

Paramètres de diffusion	Valeurs optimisées
Coefficient de diffusion	
$D \text{ (mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	6.00×10^{-3}
Ratio $C_{\text{plat}}/C_{\infty}$	
$C_{\text{plateau Fick bas}}/C_{\infty}$	0.52
Concentration à saturation	
$C_{\infty} \text{ (g} \cdot \text{mm}^{-3}\text{)}$	2.54×10^{-5}
Temps de « gonflement »	
$\sqrt{t_e \text{ plaque X}} \text{ (s}^{0.5}\text{)}$	182
$\sqrt{t_e \text{ plaque Z}} \text{ (s}^{0.5}\text{)}$	16

Ce que l'on retient :

Les **cinétiques de sorption des plaques semi-infinies X et Z sont relativement bien interprétées par le modèle analytique proposé** : un premier régime de sorption globalement focalisé sur le mécanisme de transfert de l'eau au travers des membranes fines, suivi d'un deuxième régime piloté par le couple prise en eau/gonflement.

Les **paramètres obtenus par optimisation peuvent être corrélés aux résultats des lois de comportement de sorption des matériaux PUF**, identifiées au cours de l'étude bibliographique (voir para. 1.3.2.1 p. 62); soit respectivement pour l'optimisation expérimentale et l'extrapolation :

- **Un ratio $C_{plateau\ Fick\ bas}/C_{\infty}$ de 0.52 et 0.59.**
- **Un niveau d'équilibre de sorption de 19.5 et 17%** (prise en masse).

Ces paramètres de sorption semblent être principalement pilotés par le paramètre structural de porosité (rapporté à la densité relative).

Des différences significatives sont observées entre les coefficients de diffusion et les temps de relaxation obtenus par optimisation expérimentale et par extrapolation ; soit respectivement :

- Un coefficient de diffusion fickien de $21.6\ mm^2 \cdot h^{-1}$ contre $0.12\ mm^2 \cdot h^{-1}$.
- Un temps de « gonflement » de $0.1\ h^{0.5} \cdot mm^{-1}$ pour la plaque Z et $0.9\ h^{0.5} \cdot mm^{-1}$ pour la plaque X contre une gamme théorique comprise entre de $3.1 - 4.7\ h^{0.5} \cdot mm^{-1}$ pour des matériaux polyuréthanes poreux de densités comprises *entre 320 et 45 Kg.m⁻³*.

Ces différences peuvent émaner d'une différence de structure cellulaire (épaisseur des membranes plus fines) et de la présence des faisceaux de fibres de verre qui contrarient le gonflement de la structure.

Ouvertures :

L'étude des cinétiques de sorption au sein d'un échantillon cubique VER, contraint en déplacement Z (direction principale de gonflement) permettrait d'identifier et de valider le coefficient de diffusion « fickien » et la valeur du ratio $C_{plateau\ Fick\ bas}/C_{\infty}$, obtenus au cours de l'étude de sorption des plaques semi-infinies.

3.3.3.3 Relation gonflement microscopique / variation dimensionnelle macroscopique

L'identification des relations hygro-mécaniques entre le gonflement local microscopique de la matrice polyuréthane et les variations dimensionnelles macroscopiques des échantillons, est réalisée à l'aide de la mise en place d'une étude numérique sur un logiciel de calcul par éléments finis, Abaqus.

Deux expériences sont réalisées :

- La première expérience propose d'étudier l'impact du paramètre architectural cellulaire anisotrope sur les lois de gonflement macroscopique.
- La deuxième expérience propose d'étudier l'impact des renforts fibreux. L'objectif est d'identifier la nature et l'étendue relative des effets de bord, suspectés au cours des interprétations expérimentales, au sein des structures cellulaires renforcées des échantillons plaques semi-infinies.

Définition des paramètres d'essai – Modèle numérique

Une représentation bidimensionnelle périodique (Figure 3-23) de la structure cellulaire du matériau R-PUF est réalisée pour analyser numériquement la relation entre le gonflement microscopique et l'augmentation volumique macroscopique. Cette approche permet d'aborder l'étude avec un modèle simple 2D plan qui représente les spécificités de la structure anisotrope dans les directions X et Z.

La structure périodique est construite à partir d'un motif de répétition composé de deux cellules en forme d'ellipse (cellules bleues - Figure 3-23). Celles-ci ont pour dimension verticale (Z) $250 \mu\text{m}$ et pour dimension horizontale (X) $200 \mu\text{m}$. L'épaisseur des membranes fines est fixée à $1 \mu\text{m}$ (voir para. 1.2.2 p. 30).

Structure périodique d'étude numérique

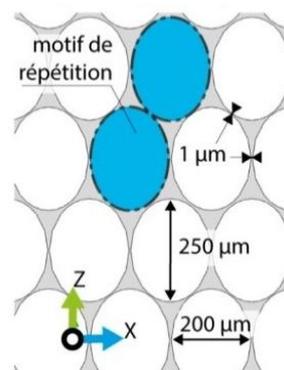


Figure 3-23 : Immersion libre - Schéma de la structure poreuse du R-PUF 2D plan (en gris la matrice polyuréthane, en blanc les domaines intracellulaires « vide ») – Les hypothèses consiste à considérer une structure périodique aux dimensions caractéristiques médianes mesurées expérimentalement.

L'architecture générale obtenue, correspond aux paramètres moyens de la structure du matériau R-PUF, soit 3 membranes fines connectées à un nœud (arête).

Cependant, l'utilisation de paramètres architecturaux médians génère une structure géométrique cellulaire différente de la géométrie cellulaire réelle. En effet, les dimensions caractéristiques des nœuds architecturaux tétraédriques (côtés) sont différentes. La surface projetée des nœuds est plus importante au sein de la structure « modèle ». Malgré cette différence, les angles des dièdres et les distributions surfaciques des structures modèles et des structures réelles sont relativement proches. Au sein de la section plane, les surfaces occupées par les phases denses sont de :

- 18 % pour la structure « modèle ».
- 12 % pour la structure réelle du matériau R-PUF.

Une fois la géométrie plane définie, les phases denses sont maillées à l'aide d'éléments de type triangulaire linéaire à deux degrés de liberté. La taille des éléments est optimisée afin d'obtenir un maillage assez raffiné au sein des membranes fines.

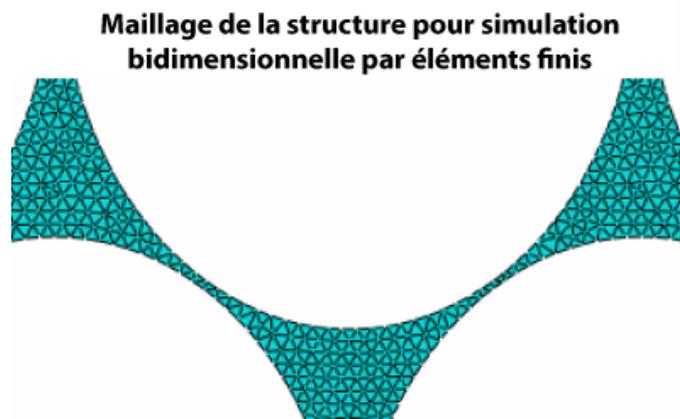


Figure 3-24 : Immersion libre – Détail du maillage de la structure dense (éléments de type triangulaire de degré 1)

Le mode de déformation préférentiel est considéré élastique. De ce fait, l'hypothèse des déformations planes est retenue ($\varepsilon_{YY} = 0$ et $\sigma_{YY} \neq 0$). Elle consiste à considérer que les dimensions longitudinales portées dans la direction normale au plan d'étude X-Z, sont supérieures.

La loi matériau de gonflement hygroscopique est isotrope (Équation 3-5) ; les déplacements des nœuds sont fonction de la concentration hydrique. Les paramètres de gonflement sont sélectionnés arbitrairement : le coefficient de gonflement de la matrice α est de 0.1, la concentration en eau initiale au sein de la matrice C_0 est de 0 g.mm^{-3} et la concentration en eau finale au sein de la matrice C_f est de 1 g.mm^{-3} .

Équation 3-5

$$\Delta l = l_0 \times \alpha \times \Delta C$$

Avec Δl le déplacement entre deux nœuds, l_0 la distance initiale entre deux nœuds, α le coefficient de gonflement et ΔC la variation de concentration entre l'instant initial et l'instant final d'équilibre.

Etude de l'impact du paramètre anisotrope cellulaire

La simulation est réalisée sur le quart d'un carré de 5 mm de côté (Figure 3-25) ; les deux plans de symétrie X et Z fixent la pièce dans l'espace. Le déplacement des nœuds en contact avec les plans de

symétrie est bloqué dans les directions perpendiculaires (nœuds en rouge - Figure 3-25). Le reste des nœuds est libre de déplacement dans toutes les directions du plan X-Z.

Conditions limites et loi matériau – Carré $5/2 \times 5/2 \text{ mm}^{-3}$

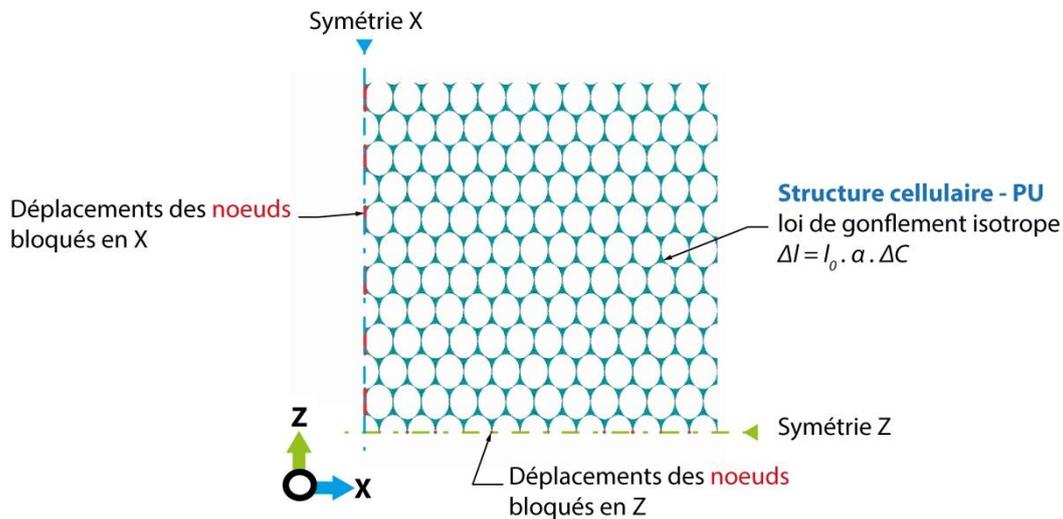


Figure 3-25 : Immersion libre – Description des conditions limites et loi matériau utilisés lors de la simulation par éléments finis – Relation gonflement microscopique / variation dimensionnelle macroscopique.

Les variations dimensionnelles macroscopiques des directions X et Z sont identiques (Figure 3-26) ; soit $\Delta X_{max} = \Delta Z_{max} \cong 0.25 \text{ mm}$. La loi d'allongement macroscopique devient alors $\Delta L = L_0 \times v \times \Delta C$ avec $v = 0.1$.

Les variations dimensionnelles macroscopiques de la structure poreuse suivent la loi de gonflement locale du polymère. L'anisotropie de la structure des cellules du matériau R-PUF n'induit pas, à elle seule, une anisotropie des variations dimensionnelles.

Ce résultat est uniquement valide dans la configuration d'une structure non-renforcée libre de tout chargement mécanique, et dont les propriétés matériaux élastiques ne sont pas influencées par la teneur en eau.

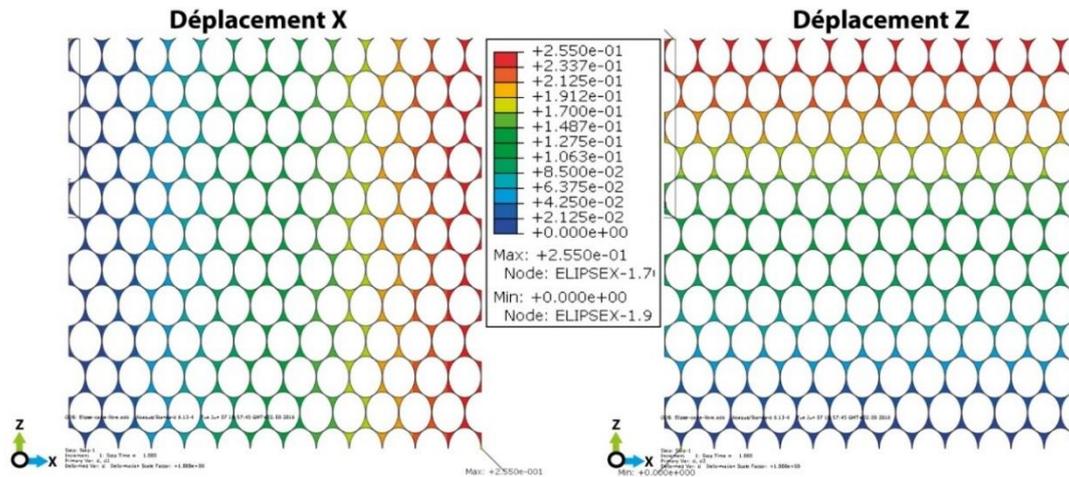


Figure 3-26 : Immersion libre – Cartographie des champs de déplacements des nœuds en X (à gauche) et en Z (à droite) au sein d'un quart de plaque 2D (le code couleur de l'échelle est identique aux deux cartographie) - Relation gonflement microscopique / variation dimensionnelle macroscopique.

Impact des renforts fibreux – Identification des effets de bord

Cette deuxième simulation cherche à reproduire un cas de gonflement au sein d'une structure renforcée. Les surfaces étudiées correspondent au quart des sections des plaques semi-infinies X et Z. Les dimensions des carrés étudiés correspondent à $X/2$ et $Z/2$.

Les deux structures modélisées sont construites avec les paramètres architecturaux et les lois matières de la simulation précédente. L'évolution du modèle consiste en l'intégration des faisceaux de fibres de verre au sein de la structure (Figure 3-27).

Du fait de leur faible sensibilité au gonflement hydrique, les faisceaux de fibres de verre sont considérés comme un corps rigide. Par souci de simplification du modèle, les faisceaux rigides sont modélisés par le blocage des déplacements dans la direction X d'amas de nœuds (le diamètre réel des faisceaux est de l'ordre de $250 \mu m$, dans le cas du modèle, cette dimension correspond à la hauteur Z d'une rangée de cellules). Les faisceaux parcourent toute la largeur (direction X) de l'échantillon (pointillés violet - Figure 3-27).

Les faisceaux de fibres de verre ont un espacement périodiquement de $3 mm$. Cette dimension a été sélectionnée arbitrairement dans la gamme haute des espacements inter-plans de renforcement mesurés expérimentalement. Ce cas de renforcement peut correspondre à un taux volumique faible de renforcement ; d'un point de vue mécanique, cela peut être un cas défavorable.

Conditions limites et loi matériau – plaque $X/2 \times Z/2 \text{ mm}^{-3}$

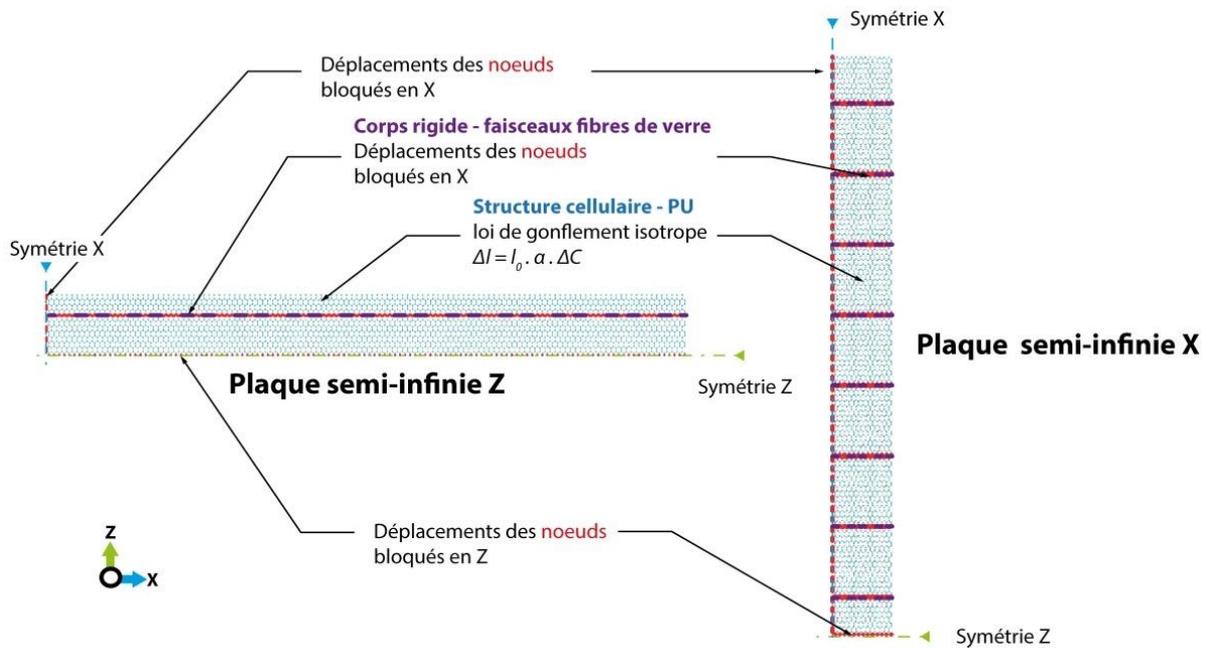


Figure 3-27 : Immersion libre - Description des conditions limites et loi matériau - Simulation des effets couplés de l'anisotropie de renforcement et de l'anisotropie cellulaire sur le comportement de gonflement macroscopique

Effet de bord – Effet d'échelle

La présence des faisceaux de fibres de verre perturbe les variations dimensionnelles macroscopiques des structures des plaques semi-infinies X (Figure 3-28) et des plaques semi-infinies Z (Figure 3-29). Les niveaux de déformation macroscopique suivant la direction Z sont plus importants que ceux de la direction X (Tableau 3-3 et Tableau 3-4) :

- Pour les directions Z, les coefficients de gonflement macroscopique des plaques X et des plaques Z sont assez similaires (soit respectivement 0.130 et 0.150). L'observation des cartographies démontre que l'expansion hydrique de la structure suivant Z est globalement homogène dans l'ensemble de l'échantillon.
- Pour les directions X, les coefficients de gonflement macroscopique des plaques X et Z ont une décade de différence (soit respectivement 0.055 et 0.004) ; le phénomène d'expansion hydrique dans les directions X est moins contrarié sur les bords qu'au centre des plaques. Ce phénomène (zones entourées par un trait bleu Figure 3-29 et Figure 3-28) peut être en partie permis par les conditions limites aux bords libres : c'est un « effet de bord ».

Plus la dimension de l'échantillon dans la direction X est réduite, plus cet effet de bord devient prépondérant au sein de la variation de volume de l'échantillon ; comme c'est le cas pour les plaques semi-infinies. L'utilisation d'un échantillon possédant un volume plus important, tel que le volume VER, permet de réduire la prédominance de cet effet bord, au sein des mécanismes de sorption hygro-mécanique : c'est un effet d'échelle.

Relation loi de gonflement microscopique / variation dimensionnelle macroscopique

En présence de renforts fibreux peu sensibles à la pénétration d'eau, le coefficient de gonflement macroscopique de la direction Z, normale au plan de renforcement XY (Tableau 3-4), est supérieur au coefficient de la loi de gonflement locale ($\alpha = 0.1$). Les variations dimensionnelles macroscopiques de la structure poreuse renforcée ne suivent pas la loi de gonflement locale du polymère.

Dans cette configuration de simulation (régime élastique), l'étude de la répartition volumique de l'eau au sein des structures R-PUF ne peut pas être menée à partir des lois de gonflements macroscopiques. Les coefficients de gonflement, déterminés macroscopiquement, surestiment le volume d'eau (à l'état liquide) dissoute au sein de la matrice polyuréthane.

Tableau 3-3 : Immersion libre – Relation entre loi de gonflement locale et variation dimensionnelle macroscopique - Résultats des déplacements médians suivant les directions X et Z pour les deux types de plaques semi-infinies.

Déplacement macroscopique médian ΔL (mm) $ L_0 $		Plaques semi-infinies	
		X	Z
X		0.138 ± 0.054 5	0.109 ± 0.059 25
Z		3.259 ± 0.052 25	0.376 ± 0.048 5

Tableau 3-4 : Immersion libre – Relation entre loi de gonflement locale et variation dimensionnelle macroscopique - Résultats des coefficients de gonflement directionnels calculés à l'aide de l'Équation 3-5 suivant les directions X et Z pour les deux types de plaques semi-infinies.

Coefficient de gonflement macroscopique ν		Plaques semi-infinies	
		X	Z
X		0.055	0.004
Z		0.130	0.150

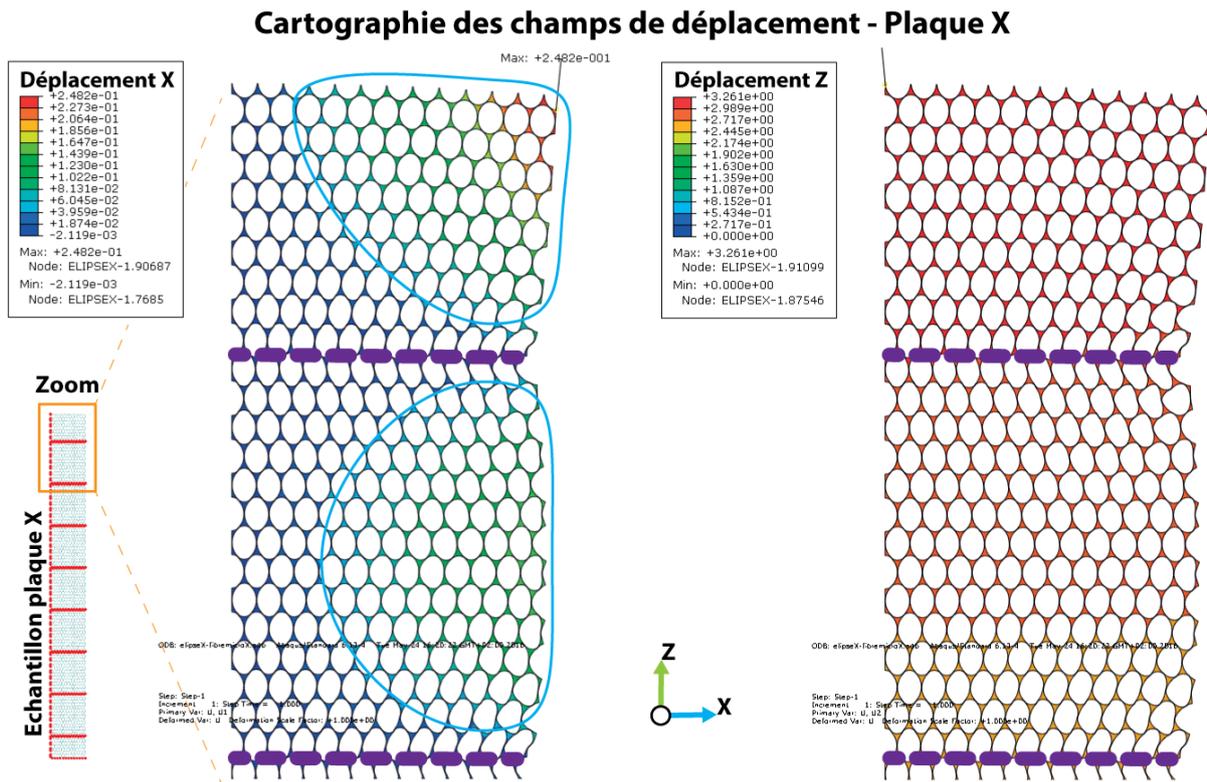


Figure 3-28 : Immersion libre – Zoom sur un quart de la surface d’une section de plaque X - Cartographie des champs de déplacements des nœuds en X (à gauche) et en Z (à droite) – Position des faisceaux de fibres de verre en pointillée violet et effet de bord entouré par un trait bleu – Impact du renforcement fibreux sur les variations dimensionnelles macroscopiques.

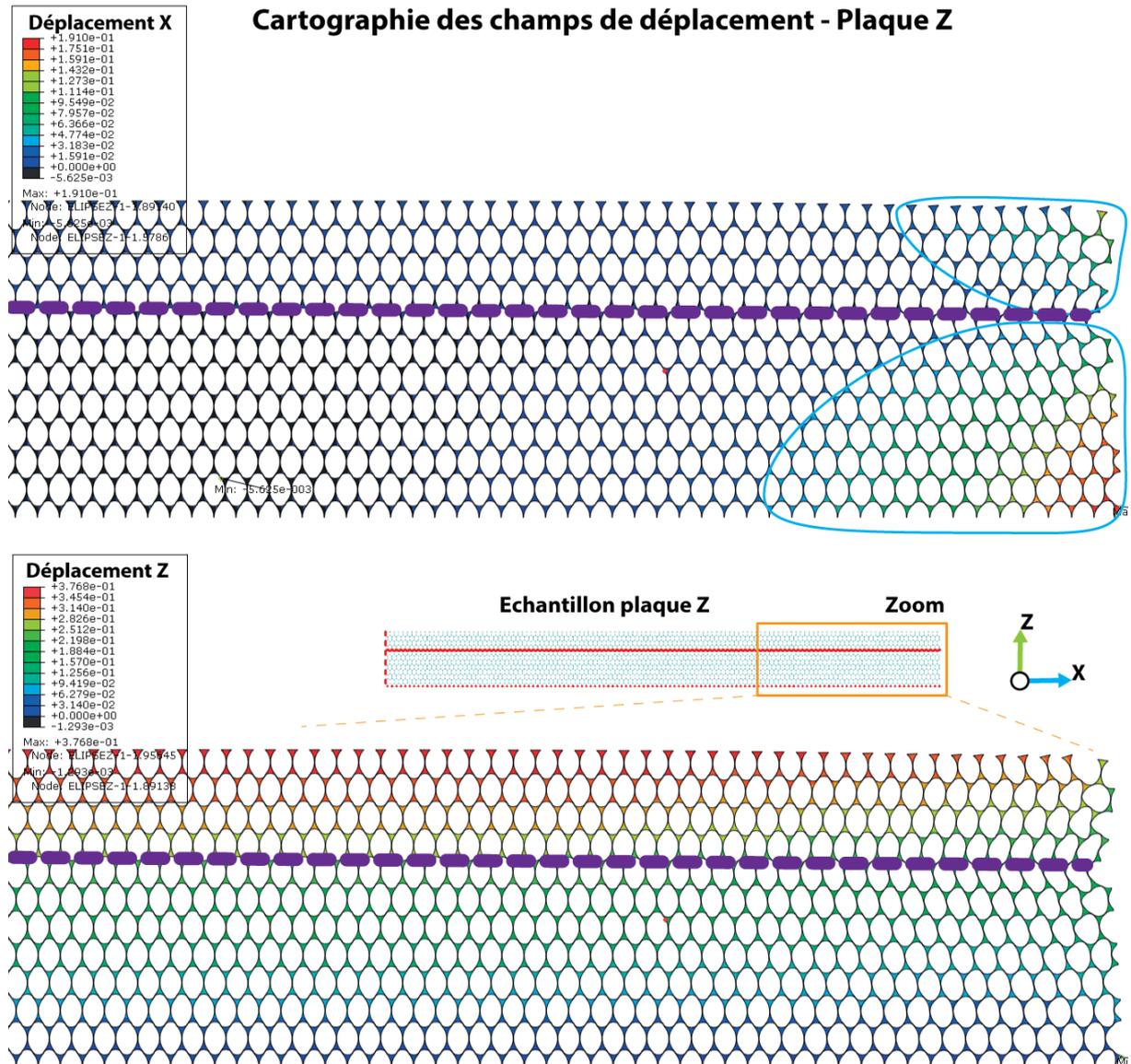


Figure 3-29 : Immersion libre – Zoom sur un quart de la surface d’une section de plaque Z - Cartographie des champs de déplacements des nœuds en X (en haut) et en Z (en bas) – Position des faisceaux de fibres de verre en pointillée violet et effet de bord entouré par un trait bleu – Impact du renforcement fibreux sur les variations dimensionnelles macroscopiques.

Ce que l'on retient :

Afin d'étudier la relation entre le comportement global d'expansion hygroscopique des dimensions macroscopiques des échantillons et la loi locale de gonflement de la matrice polyuréthane, une étude numérique a été mise en place.

La construction d'une section X-Z de la structure poreuse périodique a permis d'identifier que le comportement d'expansion macroscopique, est la résultante du gonflement local multidirectionnel de la structure cellulaire, contrarié par la présence des renforts dans la direction X.

Les résultats de cette simulation permettent de tirer les enseignements suivants :

- Dans cette configuration (loi de comportement élastique constante), le coefficient de gonflement obtenu macroscopiquement est supérieur au coefficient de gonflement local microscopique.

Les lois de gonflement macroscopiques expérimentales ne peuvent pas directement décrire la répartition des volumes d'eau, pénétrants au sein de la structure cellulaire ; le coefficient de gonflement macroscopique surestime le volume d'eau dissout.

- Les zones de gonflement de la structure cellulaire proches des bords X des échantillons correspondent :
 - À un effet de bord pour la plaque Z,
 - À un état généralisé, pour la plaque X, du fait de sa faible épaisseur.

Ce résultat démontre que les dimensions des échantillons, ont un impact significatif sur la prédominance de ce phénomène de gonflement avec un effet d'échelle créé par un effet de bord induit lui-même par la présence des renforts orientés.

Plus les dimensions de l'échantillon augmentent, plus la contribution de cet effet au sein du processus de gonflement global macroscopique est réduite.

Ouvertures :

Pour être plus représentatif des mécanismes de déformation et chargement locaux réels, la loi de comportement mécanique de la matrice polyuréthane pourrait être de type « élasto-plastique » et dépendante de la teneur en eau. Dès que le seuil de contrainte plastique est atteint localement, l'énergie mécanique emmagasinée est ainsi transmise de proches en proches.

CHAPITRE 3

Mécanismes de diffusion et effet du gonflement sous immersion libre

4 Impacts des sollicitations de service sur la diffusion

L'étude de l'évolution des propriétés physiques et chimiques du matériau R-PUF en immersion à température ambiante, libre de toute contrainte mécanique externe, a permis d'appréhender les mécanismes de diffusion qui opèrent au sein du système polyuréthane cellulaire renforcé.

Tout au long du processus de sorption de la matrice polyuréthane, l'architecture cellulaire et le positionnement des renforts fibreux dans les plans XY induisent un couplage hygro-mécanique anisotrope qui joue un rôle très important sur les capacités maximales d'absorption. Les mécanismes sont de deux ordres : physiques à court terme (jusqu'à environ 7-14 jours pour le cube VER) et chimiques à long terme (au-delà de 14 jours pour le cube VER).

Les présentes études ont pour objectifs d'évaluer les effets de sollicitations externes sur les comportements de sorption et sur l'intégrité physique de l'architecture cellulaire du matériau R-PUF. Les sollicitations externes sélectionnées au cours de ce chapitre correspondent à certaines sollicitations de service (voir Figure 1-6 p. 19).

4.1 Immersion sous contrainte mécanique

La présente étude « immersion sous contrainte mécanique » simule une diffusion d'eau à température ambiante au sein de la couche d'isolation R-PUF confinée par l'empilement des différents éléments de la cuve. L'intérêt scientifique est double : évaluer l'impact de la sollicitation de service sur les cinétiques de sorption du matériau R-PUF et poursuivre le travail de compréhension des mécanismes de diffusion de l'eau au sein d'un système de diffusion et plus particulièrement le couplage hygro-mécanique.

Le contexte de l'étude s'inscrit dans le scénario suivant (Figure 4-1) :

Le navire est en navigation et le niveau de remplissage des cuves de transport du chargement de gaz naturel liquide (GNL) est bas (10 % de la hauteur totale). Ainsi, pour assurer la stabilité longitudinale et transversale du navire, et réduire la valeur maximale du moment fléchissant imposé à la poutre navire, les ballasts sont remplis d'eau.

En raison du faible niveau de GNL dans la cuve, le gradient de température au sein de la seconde barrière thermique de la structure Mark III, se réduit. La température moyenne au sein de cette deuxième couche R-PUF, est proche de celle de l'eau de mer, soit 20°C (température assimilée expérimentalement à la température ambiante laboratoire).

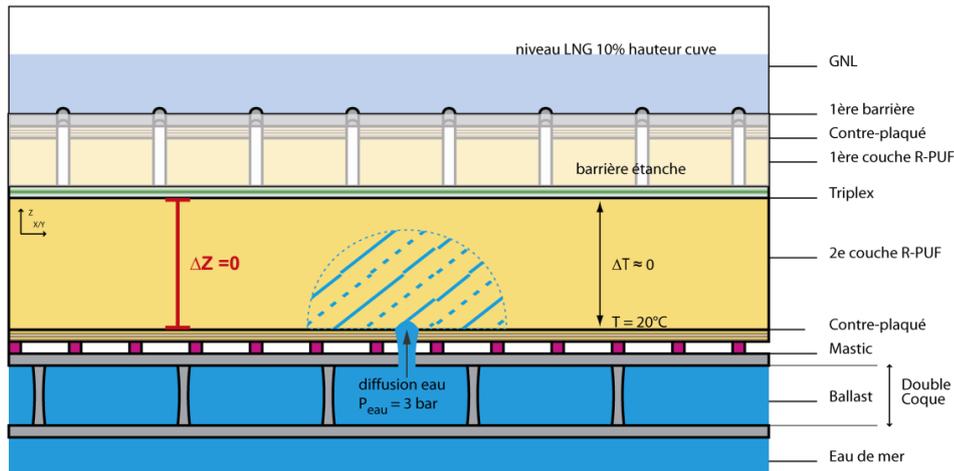


Figure 4-1 : Immersion bloquée – Conditions expérimentales d'étude des mécanismes de diffusion et couplage hygro-mécanique au sein d'un système – Au sein de la couche d'isolation, la dimension macroscopique dans la direction Z R-PUF est bloquée, le gradient de température considéré égal à zéro et la température de confinement est proche de la température ambiante.

4.1.1 Impact de la sollicitation mécanique sur les cinétiques de sorption

L'étude des cinétiques de sorption d'eau en milieu confiné, est réalisée à l'aide des suivis gravimétriques d'échantillons cubiques VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) dont le déplacement des deux faces Z a été bloqué.

La Figure 4-2 présente l'évolution de la concentration d'eau, calculée à partir de l'Équation 2-5 (p. 98), en fonction de la racine carrée du temps d'immersion à température ambiante, des échantillons cubiques VER « bloqués » (points noirs) et des échantillons cubiques VER « libres » (points rouges).

D'un point de vue général, la cinétique de sorption des échantillons « bloqués » peut être décomposée en deux bases temps :

- A court terme, jusqu'à environ 7 jours, l'augmentation de la concentration en eau, est quasi **proportionnelle** à la **racine carrée du temps d'immersion** jusqu'à l'atteinte d'un plateau d'équilibre ($C_{sat \text{ bloqué}} \approx 1.58 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$).
Le temps caractéristique de diffusion ($\sqrt{t_D}$) est compris entre 2.5 jours et 7 jours.
- A long terme, au-delà de 7 jours, le **niveau de concentration est stabilisé** autour de la valeur du plateau d'équilibre ($C_{sat \text{ bloqué}} \approx 1.58 \times 10^{-5} \text{ g. mm}^{-3}$). Une augmentation du niveau de concentration à 31 jours d'immersion est toutefois notée.

D'un point de vue comparatif, le blocage du déplacement des deux faces Z engendre :

- **Aucune perturbation significative** des **temps caractéristiques de diffusion** ($\sqrt{t_D}$) à court terme. En effet, ils semblent être relativement identiques pour les échantillons « bloqués » et les échantillons « libres » : entre 2.5 jours et 7 jours pour les échantillons « bloqués », et 4 jours pour les échantillons « libres ».

- Un **abaissement du niveau de concentration du plateau d'équilibre à court terme**. Le ratio entre le niveau de concentration du plateau d'équilibre des échantillons bloqués et celui des échantillons libres (para. 3.1.1 p. 118), est de l'ordre de 62% ($C_{sat\ bloqué}/C_{sat\ libre} \approx 0.62$).

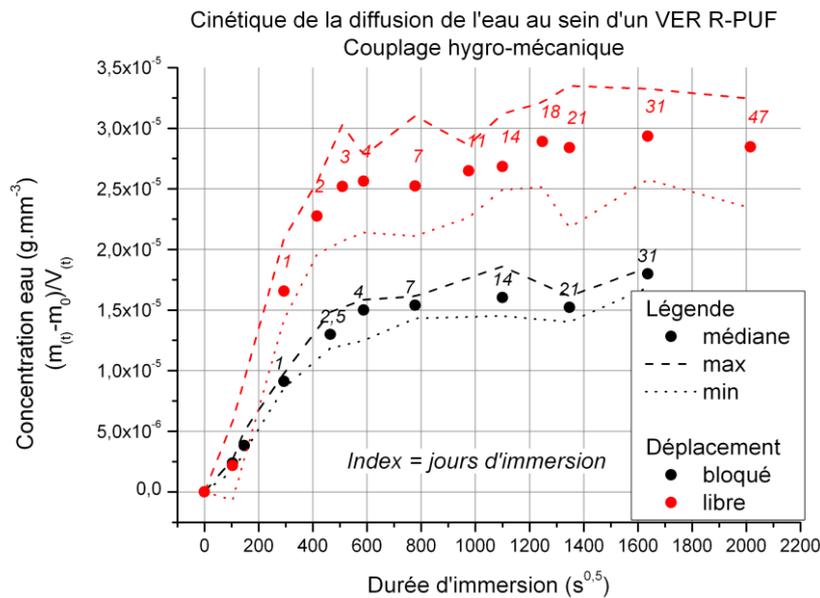


Figure 4-2 : Immersion bloquée – Suivi de la concentration en eau au sein des cubes VER en fonction de la racine carré de la durée d’immersion – Influence des conditions limites (déplacement Z bloqué en noir/ déplacement Z libre en rouge) sur les cinétiques de sorption.

Ces deux résultats font échos aux interprétations proposées à la suite de l’étude des cinétiques de sorption des échantillons plaques semi-infinies (voir para. 3.3.3.1 p. 144 et para. 3.3.3.2 p. 150). Au sein du matériau R-PUF, le gonflement de la structure poreuse induit par l’hydratation de la matrice polyuréthane, a un impact prépondérant sur le paramètre de solubilité. Les coefficients de diffusion propres à l’agencement de la structure cellulaire semblent peu affectés par l’augmentation de la teneur en eau au sein de la matrice polyuréthane, dans ces configurations d’immersion.

Figure 4-3, le comportement de sorption des échantillons VER « bloqués » est modélisé à l’aide de la seconde loi de Fick tridimensionnelle dans le cas d’une concentration fixe aux bords (Équation 1-14 p. 77). Ce modèle tente de reproduire un système de diffusion dans lequel :

- Le gonflement macroscopique de la structure est nul,
- Le coefficient de diffusion est isotrope ($D = D_x = D_y = D_z$) et invariant en fonction de la teneur en eau.

Le modèle décrit plutôt bien, la courbe de sorption des échantillons cubiques VER « bloqués » jusqu’à 21 jours d’immersion. Ce résultat valide la conception du modèle développé dans le cadre de l’interprétation des cinétiques de sorption des plaques semi-infinies.

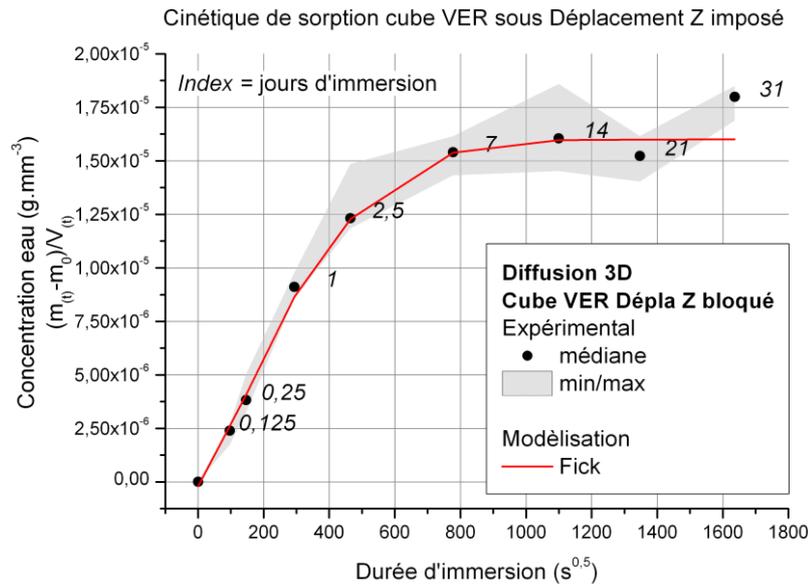


Figure 4-3 : Immersion bloquée - Modélisation analytique des données expérimentales de sorption des échantillons cubiques VER bloqués – Seconde loi de Fick avec une concentration au bord fixe en fonction de la durée d’immersion (Équation 1-14 p. 77).

Tableau 4-1 : Immersion bloquée - – Résultats de paramètres optimisés Figure 4-3.

Paramètres de diffusion	Valeurs optimisées
Coefficient de diffusion	
D ($mm^2 \cdot s^{-1}$)	4.15×10^{-3}
Concentration à saturation bloqué	
$C_{Fick\ bloqué}$ ($g \cdot mm^{-3}$)	1.58×10^{-5}
Concentration à saturation libre	
$C_{\infty\ libre}$ ($g \cdot mm^{-3}$)	2.54×10^{-5}
Ratio C_{plat}/C_{∞}	
$C_{Fick\ bas}/C_{\infty}$	0.62

Ce que l'on retient :

L'étude de l'effet du confinement mécanique sur la cinétique de sorption des échantillons VER (blocage des déplacements des deux faces Z) a permis la **validation du modèle de diffusion** analytique mis en place au cours du chapitre précédent (voir para. 3.3.3.2 p. 150).

En effet toutes les hypothèses sont confirmées :

- Le ratio entre les solubilités d'équilibre en configuration bloquée et en configuration libre, est de 0.62 pour les échantillons VER et de 0.52 pour les échantillons plaques semi-infinies. Le ratio extrapolé à partir de la loi de comportement théorique (voir para. 1.3.2.1 p. 62), est de 0.59 pour une densité de 130 Kg. m^{-3} .
- Les temps de diffusion caractéristiques en configuration bloquée et en configuration libre sont relativement similaires. Cette observation a déjà été faite dans le cas de diffusion unidirectionnelle des plaques Z, et est reconduite dans le cadre des systèmes de diffusion tridimensionnels. L'impact de l'hydratation de la matrice polyuréthane sur les coefficients de diffusion, est d'ordre secondaire à court terme.

Ouvertures :

Ces différents travaux analytiques ont permis d'identifier les mécanismes de diffusion au sein du matériau R-PUF.

A partir de ces travaux, deux modèles numériques pourraient être développés :

- **Echelle macroscopique** : le système est perçu comme un milieu continu. Le comportement hygro-mécanique peut être traduit par une loi de gonflement qui permettrait à chaque incrément d'actualiser le niveau de concentration local et donc, le gradient de concentration.
- **Echelle microscopique** : la définition du système poreux peut, dans un premier temps, s'inspirer des travaux menés dans le cadre de l'étude de gonflement d'une structure périodique (voir para. 3.3.3.3 p. 154). Dans ce cas, l'augmentation de la concentration en eau globale est induite par les composantes locales de la matrice et des volumes intracellulaires. Cependant, pour pouvoir monter ce type de modèle à cette échelle, il faut pouvoir mesurer et suivre l'évolution des pressions internes et pressions partielles des gaz contenus au sein des cellules. L'étude dite de « poussée d'Archimède » ouvre une piste de recherche (voir para. 2.2.1 p. 97).

4.1.2 Couplage hygro-mécanique en immersion bloquée

Au cours des précédents travaux (voir para. 3.3.2 p. 139 et para. 3.3.3.1 p. 144), il a été observé qu'au sein des échantillons VER « libres » :

- La cinétique de sorption est la résultante d'un couplage de deux mécanismes :
 - La diffusion de l'eau au travers des membranes et le remplissage des volumes intracellulaires ;
 - Le gonflement de la structure.
- Pour un niveau de concentration C d'environ $1.6 \times 10^{-5} g.mm^{-3}$ (équivalent au seuil de solubilité en configuration bloquée), le niveau d'expansion hygroscopique volumique et dimensionnel (direction Z), est d'environ 0.2%.

Suite à ces résultats, il est intéressant d'étudier les réponses hygro-mécaniques, des échantillons VER « bloqués », post et au cours de l'immersion.

4.1.2.1 Réaction de gonflement post-immersion bloquée

L'objectif de cette étude est d'évaluer la réaction d'expansion, 30 *secondes* après la sortie d'eau, des différentes directions des échantillons libérés. Ce suivi dimensionnel est mené pour différentes durées d'immersion.

D'un point de vue général (Figure 4-4), Le comportement d'expansion des trois dimensions des échantillons post-« immersion bloquée » est similaire à ceux des échantillons VER « immersion libre » ; aux différents temps d'immersion, les niveaux d'expansion de la dimension Z sont toujours supérieurs à ceux des dimensions X et Y (renforcées par des fibres de verre).

Au cours de la première phase d'expansion, jusqu'à une durée d'immersion \sqrt{t} d'environ $800 s^{0.5}$ (soit 7 *jours*), l'augmentation du niveau de gonflement de la dimension Z est quasiment linéaire. La détection de la réaction de gonflement des dimensions X et Y, est plus tardive ($\sqrt{t} > 100 s^{0.5}$).

Les niveaux des variations dimensionnelles macroscopiques $\Delta d/d_0$ atteints à $\sqrt{t} \approx 800 s^{0.5}$, sont d'environ 0.20% pour la dimension Z et légèrement supérieurs à 0.05% pour les dimensions X et Y. Obtenus pour un niveau de concentration d'eau C_{eau} d'environ $1.6 \times 10^{-5} g.mm^{-3}$, ces ratios niveaux de gonflement/niveau de concentration sont similaires à ceux mesurés en configuration d'immersion libre (Figure 4-5).

Ce résultat généralise l'application de la loi de gonflement (Figure 3-18 p. 141) élaborée initialement pour les échantillons VER en configuration « immersion libre ».

Au-delà de 7 *jours* d'immersion, les niveaux de gonflement se stabilisent. Il est à noter toutefois qu'une décroissance du niveau de gonflement des dimensions X et Y, s'opère pour la durée d'immersion de 31 jours. Cette légère perte de « réactivité » peut être attribuée, à l'action des mécanismes de vieillissement chimique à long terme.

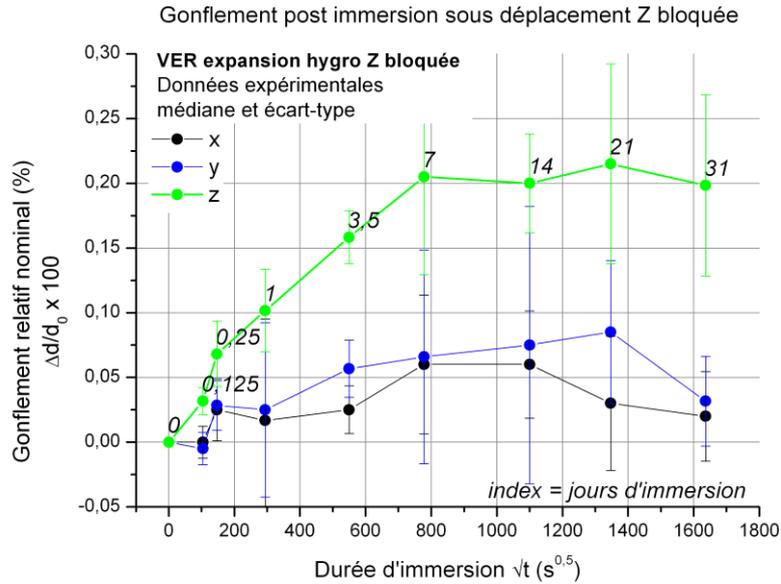


Figure 4-4 : Immersion bloquée – Echantillon cubique VER - Evolution du gonflement hygroscopique des trois directions, post immersion « bloquée » en fonction de la racine carrée de la durée d'immersion.

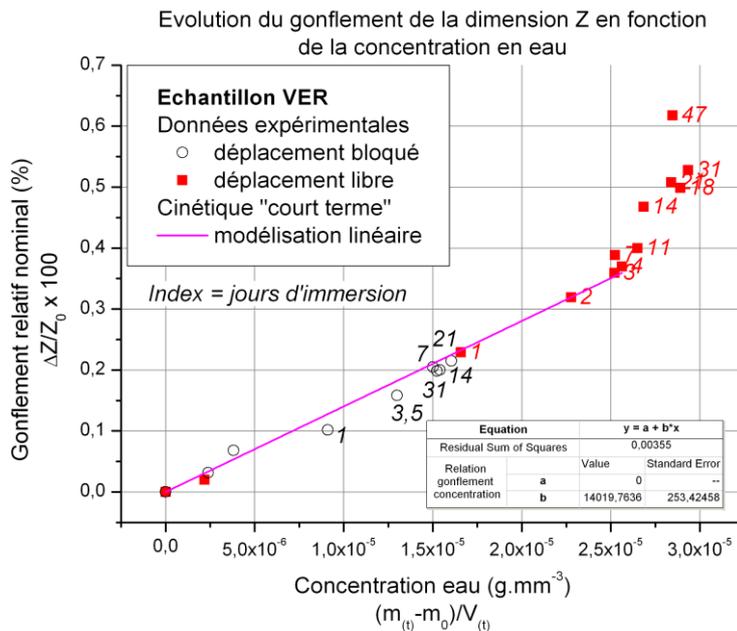


Figure 4-5 : Immersion bloquée – Echantillon cubique VER - Evolution du gonflement hygroscopique de la dimension Z en fonction du niveau de concentration d'eau au sein des échantillons VER libres et bloqués.

4.1.2.2 Réaction mécanique en immersion bloquée

Suite à l'observation de la réaction d'expansion des échantillons VER libérés post-« immersion bloquée », cette étude propose de suivre la réponse mécanique in situ, d'échantillons bloqués au cours de l'immersion.

Le protocole d'essai est similaire à l'expérience précédente ; le déplacement Z du VER est maintenu constant après avoir appliqué une précharge F de 100 N (soit une contrainte σ d'environ 0.04 MPa pour une section théorique d'un échantillon VER de 2500 mm²). La force développée par l'échantillon dans la direction Z , est mesurée à l'aide d'un capteur de force, au cours de son gonflement en immersion.

La Figure 4-6 présente l'évolution de la contrainte nominale développée par l'échantillon VER dans la direction Z , en fonction de la racine carrée de la durée d'immersion. La cinétique peut être décomposée en trois phases :

- Une première **phase**, dite **passive**, au cours de laquelle le niveau de contrainte évolue peu ($0 < \sqrt{t} < 200 \text{ s}^{0.5}$).
- Au cours de la deuxième phase, l'**augmentation du niveau de contrainte** est **proportionnelle à l'augmentation de la racine carrée du temps d'immersion** ($50 \text{ s}^{0.5} < \sqrt{t} < 200 \text{ s}^{0.5}$).
- Puis le **niveau de contrainte tend progressivement vers un niveau d'équilibre** ($\sigma = 0.10 \text{ MPa}$) au cours de la troisième phase. Le seuil d'équilibre est atteint à partir de $\sqrt{t} \approx 1000 \text{ s}^{0.5}$, soit environ 11 jours.

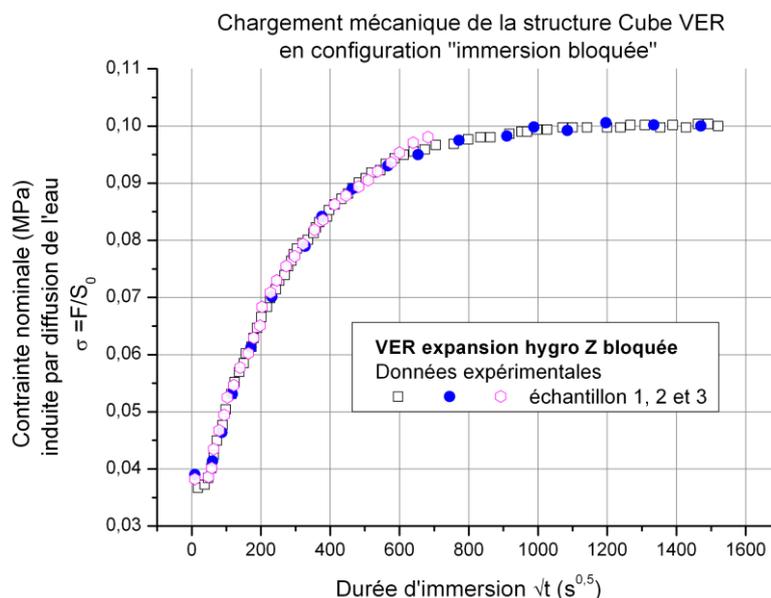


Figure 4-6 : Immersion bloquée - Effet de la sorption sous déplacement Z bloqué - Chargement mécanique de l'échantillon cube VER en fonction de la durée d'immersion

L'allure générale de la courbe de chargement mécanique interne (Figure 4-6), semble être étroitement analogue à celle de la courbe de sorption (Figure 4-2 p. 167). Pour évaluer le lien entre la contrainte induite par l'hydratation de la matrice polyuréthane et la concentration d'eau au sein de l'échantillon, la Figure 4-7 propose d'étudier la loi de chargement des échantillons VER en configuration d'immersion bloquée.

Deux comportements sont identifiés :

- Le premier, à « **court terme** » correspond à une gamme de temps comprise entre 0 et 21 jours. La **relation entre la variable indépendante** (le niveau de concentration d'eau) et la **variable dépendante** (le niveau de chargement mécanique de la structure dans la direction Z), est **linéaire**.

La pénétration de l'eau au sein des échantillons bloqués a un effet immédiat sur le chargement mécanique de la structure. Ce résultat démontre, qu'au sein des échantillons VER, les mécanismes de pénétration d'eau, de diffusion au sein des volumes denses et de gonflement/chargement mécanique sont confondus.

Le chargement mécanique de la structure progresse avec le front de propagation de l'eau au sein de l'échantillon.

- Le second, relatif à la durée d'immersion de 31 jours, n'intègre pas la corrélation faite à court terme. Le niveau de concentration d'eau est plus important et le niveau de contrainte interne a atteint son seuil maximal.

Ce phénomène peut être la manifestation du couplage des mécanismes de vieillissement, physiques et chimiques de la structure polymère polyuréthane, actifs à long terme.

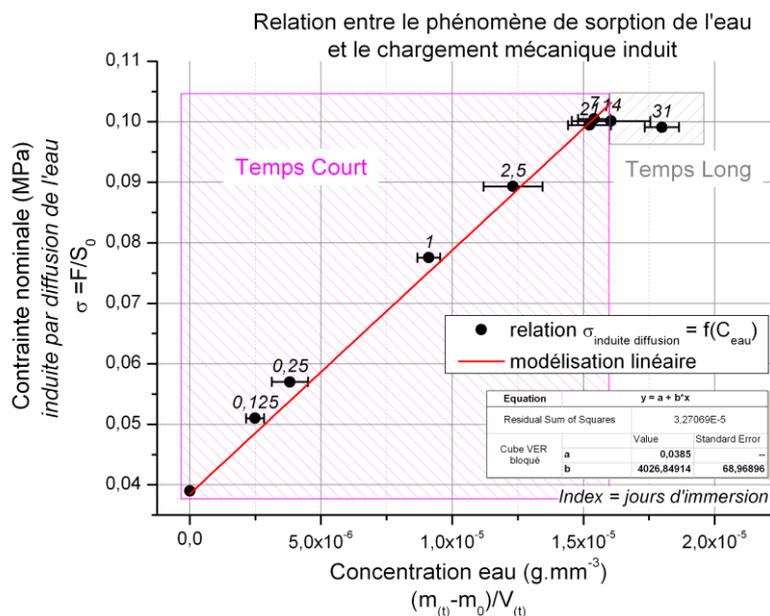


Figure 4-7 : Immersion bloquée - Loi de chargement mécanique en milieu d'immersion confinée - Relation contrainte nominale direction Z en fonction de la concentration en eau (écart type en ordonnée et en abscisse)

A partir de la relation linéaire identifiée par la loi de chargement (Équation 4-1), il est possible de reconstruire une courbe de sorption à court terme, à l'aide des données de chargement, mesurées en continu, au cours de la durée d'immersion.

Dans le cadre du suivi des cinétiques de sorption des matériaux cellulaires confinés, cette méthode est intéressante pour construire de manière détaillée et continue, notamment au cours des premiers instants d'immersion, l'évolution du niveau de concentration (Figure 4-8). En effet, cette expérience « in situ » permet de s'affranchir des étapes de préparation (sortie d'eau, séchage des faces, ...) source de dispersions au sein des résultats.

Équation 4-1

$$C_{\text{eau extrapolée}}(t) = \frac{\sigma_{\text{mesurée}}(t) - a}{b}$$

Avec $C_{\text{eau extrapolée}}$ le niveau de concentration extrapolé à l'aide de la loi de chargement, $\sigma_{\text{mesurée}}$ le niveau de contrainte mesuré à l'aide du capteur de force, a et b les coefficients optimisés par régression linéaire (Figure 4-7) $a = 0.0384$ et $b = 4026.8491$.

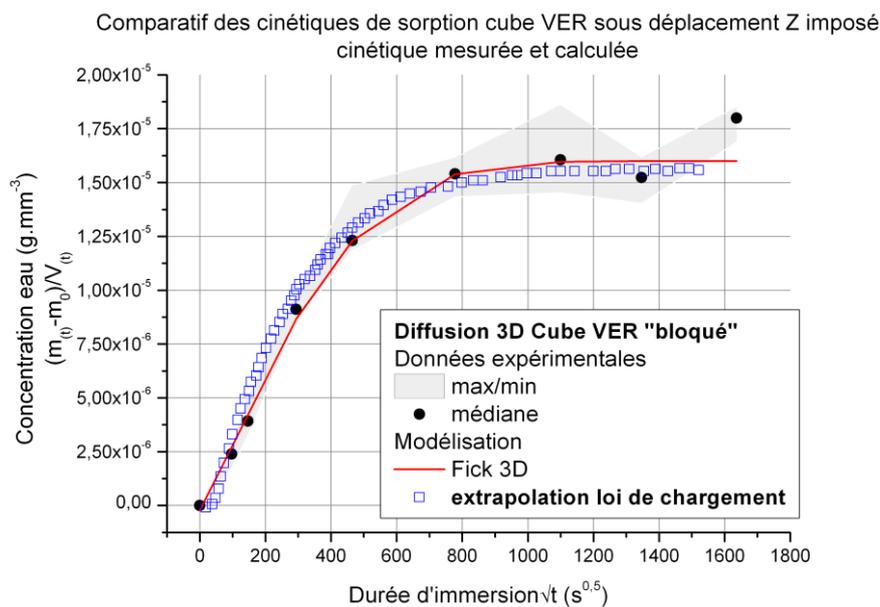


Figure 4-8 : Immersion bloquée – Comparatif entre les cinétiques de sorption mesurées par gravi-volumétrie et calculées par extrapolation de la loi de chargement à partir des données de contrainte interne mesurées (Figure 4-6 et Équation 4-1).

Ce que l'on retient :

La mise en place des essais de mesure de gonflement post-immersion bloquée et de chargement mécanique dans la direction Z, a permis de poursuivre et de valider, l'élaboration du modèle de diffusion (enchaînement et dépendance des mécanismes de diffusion).

Deux lois de comportement sont identifiées :

- Au cours de l'immersion, en configuration « déplacement Z bloqué », le niveau de contrainte dans la direction Z augmente proportionnellement avec la concentration en eau au sein de l'échantillon. Une **loi de chargement** a été identifiée à court terme.
- Post immersion bloquée, l'expansion des échantillons se manifeste au prorata du niveau de concentration en eau. Cette cinétique suit exactement la **loi de gonflement** identifiée précédemment au cours du chapitre 3 (voir para. 3.3.2 p. 139).

Au sein des volumes VER, les mécanismes de diffusion et de gonflement sont confondus.

Le niveau de contrainte au sein de l'architecture cellulaire a peu d'impact sur le temps de diffusion caractéristique (coefficient de diffusion) et sur les niveaux de solubilité macroscopiques. Dans le cas du matériau R-PUF, seul le mécanisme de gonflement de la structure qui pilote les volumes internes, a un impact direct sur les cinétiques de sorption macroscopique et sur le niveau de solubilité globale.

Ouvertures :

Les travaux menés tout au long de cette étude (échantillons libres et bloqués) ont permis de mettre en évidence la relation entre le niveau de gonflement macroscopique et le niveau de solubilité au sein de l'échantillon. Cette relation pourrait-être validée pour des sollicitations de type fluage. En effet, il serait intéressant d'évaluer l'évolution du paramètre de solubilité en fonction du paramètre de gonflement pour différents niveaux de chargements mécaniques.

4.2 Choc thermique en présence d'eau

La sollicitation simulée par la présente étude, s'inscrit dans un contexte d'étude d'un enchaînement de deux sollicitations :

1. Une **immersion libre** : l'eau provenant des ballasts, progresse au sein de la seconde barrière d'isolation thermique. Celle-ci, en raison du faible chargement de GNL dans la cuve de transport est considérée à température ambiante. *Le scénario de diffusion et les mécanismes mis en jeu sont décrits au cours du chapitre 3 (p. 117).*
2. Un **choc thermique en présence d'eau** : l'eau pénétrante n'a pas été évaporée de la membrane MarkIII. La vidange des ballasts et le chargement, en GNL, de la cuve, entraîne une baisse de la température au sein de la seconde barrière.

La température du choc thermique sélectionnée pour l'étude, est de -110°C . Cette température correspond au niveau le plus critique, atteint au sein de la seconde barrière d'isolation thermique, dans une zone proche de la seconde barrière étanche « triplex » (Figure 4-9).

L'intérêt de cette étude est d'identifier les conséquences du choc thermique à basse température en fonction de la teneur en eau au sein des échantillons. Une fois le dommage caractérisé qualitativement à l'aide de l'observation microscopique (MEB), l'étude propose de l'évaluer quantitativement à l'aide du dispositif de mesure du volume réel proposé par le pycnomètre.

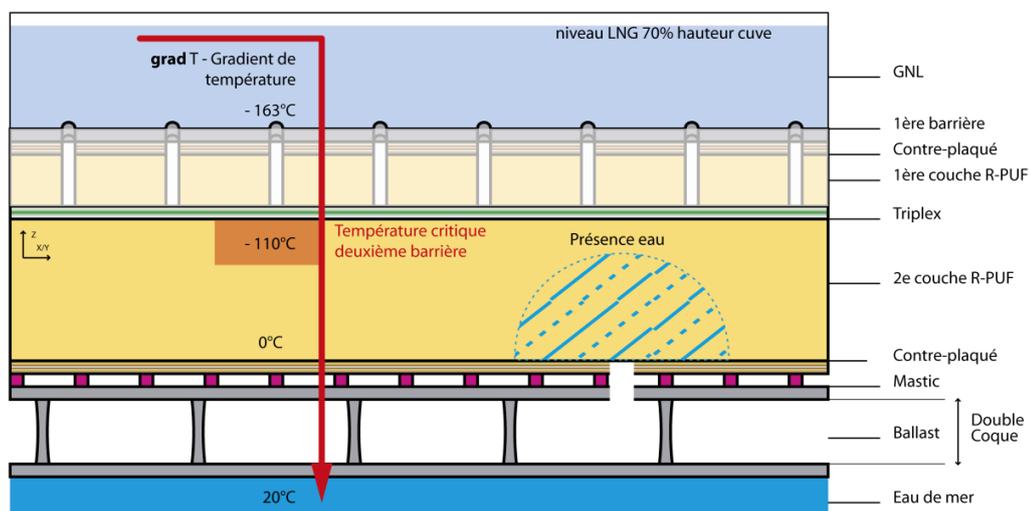


Figure 4-9 : Choc thermique en présence d'eau - Conditions expérimentales d'étude du dommage généré par l'enchaînement d'une immersion et d'un choc thermique à basse température.

Expérimentalement, les échantillons séjournent pendant X jours en immersion, puis sont conditionnés pendant $2h$ à -110°C au sein d'une enceinte thermique (stabilisée à basse température par vaporisation d'azote liquide).

4.2.1 Evaluation du dommage induit par le choc thermique

4.2.1.1 Qualification du dommage induit par l'enchaînement immersion / choc thermique

L'étude qualitative des dégradations de l'architecture cellulaire générées par l'enchaînement des sollicitations (immersion/cryogénique), est réalisée par observations microscopiques des surfaces. Les prélèvements analysés proviennent d'échantillons cubiques « pycno » ($25 \times 25 \times 25 \text{mm}^3$). Quatre échantillons sont analysés : le premier sain sert de référence, le second a été vieilli en immersion, le troisième a été vieilli thermiquement, et le quatrième a subi l'enchaînement des deux vieillissements.

Les surfaces analysées au cours de cette partie ont subi une opération de préparation. Celle-ci consiste à retirer à l'aide d'une lame de scalpel, les premières couches de cellules (endommagées par la découpe à la scie à ruban), afin de caractériser le dommage uniquement généré par le vieillissement (voir Figure 2-19 p. 109).

Cette préparation permet, sur un échantillon référence non vieilli, d'observer une structure intégrée en fond de cellule. La découpe est globalement franche, et endommage peu les membranes fines et les arêtes des cellules (Figure 4-10).

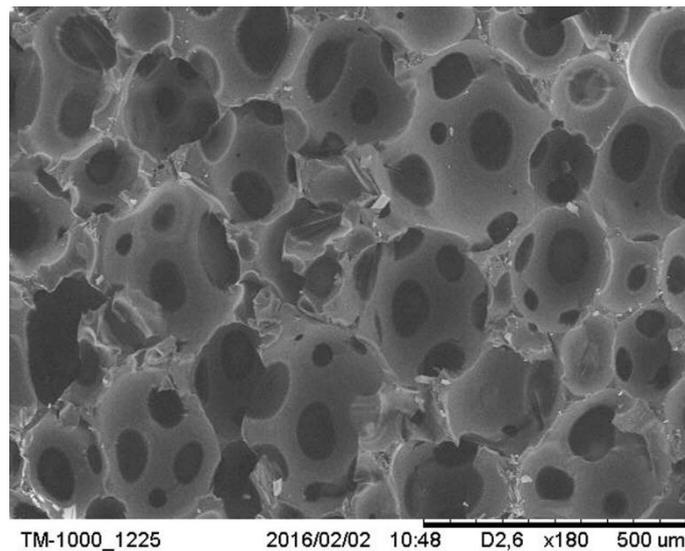


Figure 4-10 : Choc thermique en présence d'eau – Topographie de surface (image MEB) de la face Z – Caractérisation d'une structure saine de référence.

Effet de l'immersion

Les deux images topographiques de la Figure 4-11, présentent les faciès de découpe des faces Z (a) et des faces X (b), d'un échantillon vieilli en immersion. Le cycle de vieillissement correspond à :

1. Un conditionnement d'équilibre pendant 7 jours en atmosphère ambiante,
2. Une immersion pendant 21 jours à température ambiante,
3. Un séchage pendant 7 jours en atmosphère ambiante.

Certaines membranes fines présentent des anomalies structurales :

- Formation de « cloques » ou extra-déformations des membranes fines (Figure 4-11 - encerclées en orange) ;
- Présence de légères perforations (Figure 4-11 - encerclées en jaune) ; ce dommage est généralement associé à une ondulation du reste de la membrane fine. La rupture du film a été induite par un étirement excessif.

De plus, il est observé que l'opération de découpe au scalpel, n'offre pas la même coupe franche observée sur la Figure 4-10. A certains endroits, au contact de la lame, les arêtes sont rompues par écoulement plastique. Le séjour de 21 jours en immersion, engendre un vieillissement de la matrice qui se manifeste par une modification du comportement de rupture (de fragile à ductile).

Caractérisation topographique MEB - Immergé 21 jours

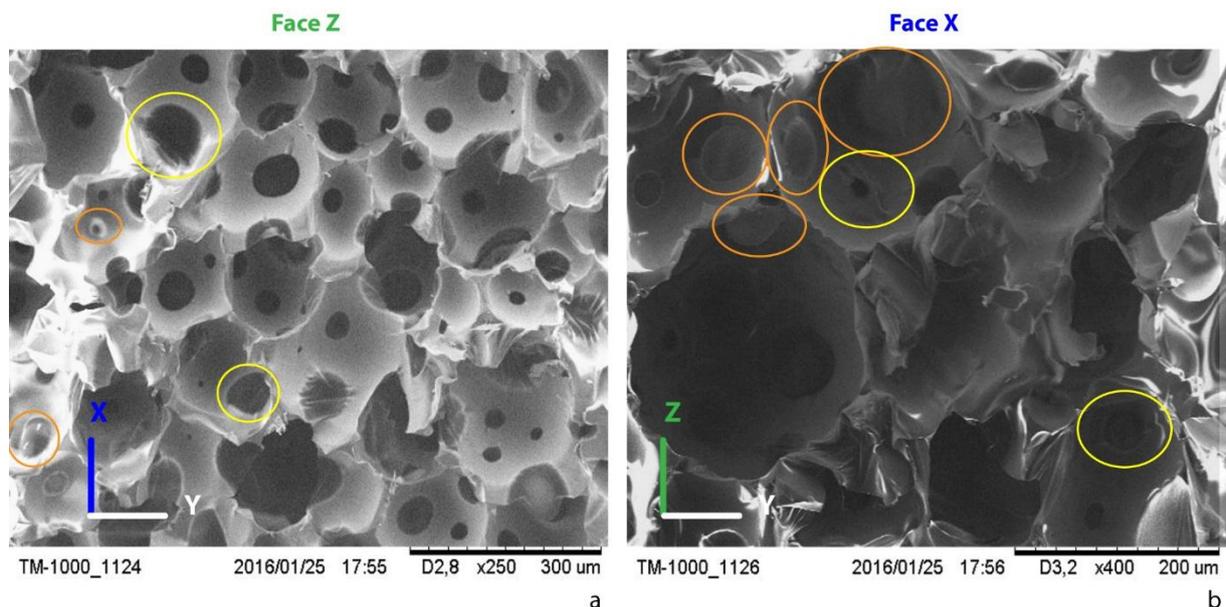


Figure 4-11 : Choc thermique en présence d'eau – Topographie de surface (image MEB) des faces Z (a) et X (b) – Caractérisation des structures vieillis en immersion pendant 21 jours - Perforation de la membrane (cercle jaune) / Déformation plastique de la membrane (cercle orange).

Le vieillissement en immersion seul génère, un étirement de la structure polyuréthane. Les membranes fines semblent être les zones les plus endommagées par le vieillissement. Lors de la phase de séchage, les zones endommagées plastiquement sont révélées par la contraction de la structure qui génère la création de « cloques ».

Effet du choc thermique

La Figure 4-12 présente l'état de la structure cellulaire d'un échantillon vieilli thermiquement. Le cycle de vieillissement correspond à :

1. Un conditionnement d'équilibre pendant 7 jours en atmosphère ambiante,
2. Une descente et un maintien pendant 2 h à température cryogénique -110°C ,

3. Une remontée et un maintien pendant 7 jours en atmosphère ambiante.

L'ensemble de la structure (arêtes et membranes fines) est intègre. Les membranes fines (zones sombres) cloisonnent parfaitement les cellules formées par les arêtes (zone plus claires). Les caractéristiques du faciès de découpe observées sont similaires à celles des échantillons non vieillis de référence.

Caractérisation topographique MEB - «Choqué» à basse température

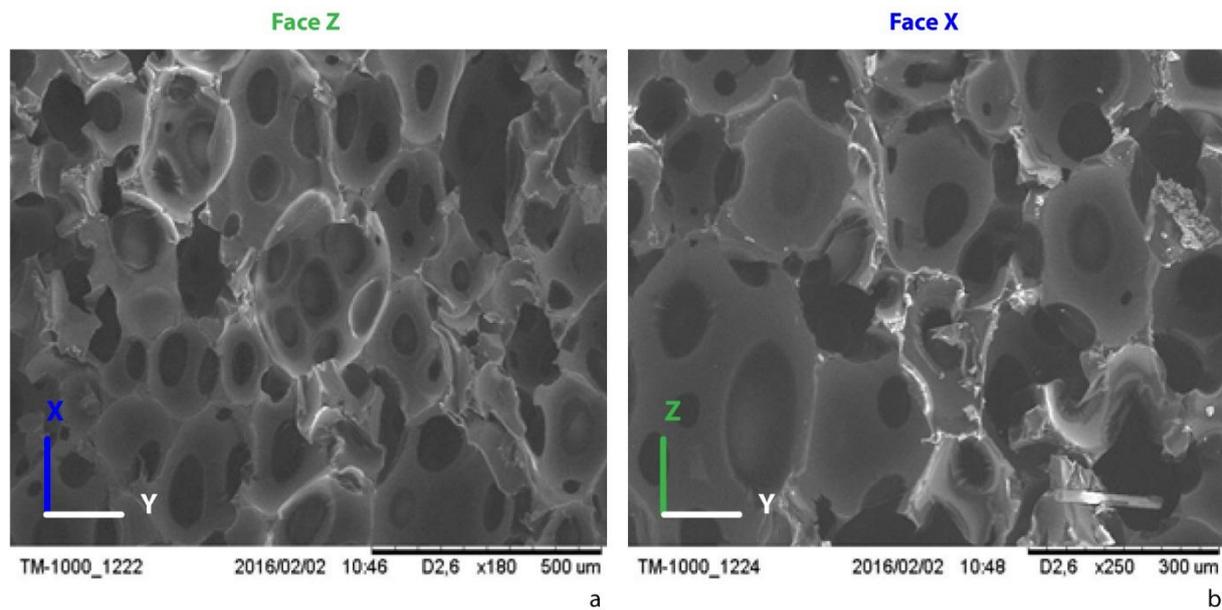


Figure 4-12 : Choc thermique en présence d'eau – Topographie de surface (image MEB) des faces Z (a) et X (b) – Caractérisation des structures vieillis thermiquement (2h à -110°C).

Le vieillissement cryogénique seul, engendre un dommage très localisé en surface. Les analyses des surfaces « préparées » révèlent que la contraction/dilatation thermique induite par le cycle de descente et de remontée en température, a un impact de dégradation relativement réduit sur la santé cellulaire.

Effet du couple immersion / choc thermique

La Figure 4-13 présente l'état des faces X et Z, d'un échantillon qui a été soumis à un cycle de vieillissements :

1. Conditionnement d'équilibre pendant 7 jours en atmosphère ambiante,
2. Immersion pendant 21 jours à température ambiante,
3. Descente et maintien pendant 2 h à température cryogénique -110°C ,
4. Remontée et maintien pendant 7 jours en atmosphère ambiante.

Les dommages observés correspondent à des perforations (Figure 4-13 – cercles jaunes) et étirements plastique des membranes (Figure 4-13 – cercles oranges). Ils sont identiques à ceux identifiés sur les faciès des échantillons immergés (Figure 4-11). Toutefois, il semblerait que le degré d'endommagement soit plus important.

Il est noté que la densité de dommages, semble être plus forte au sein des faces X et Y (parallèles à la direction Z non renforcée), et notamment au sein des cellules les plus allongées dans la direction Z.

Caractérisation topographique MEB - Immergé 21 jours et «choqué» à basse température

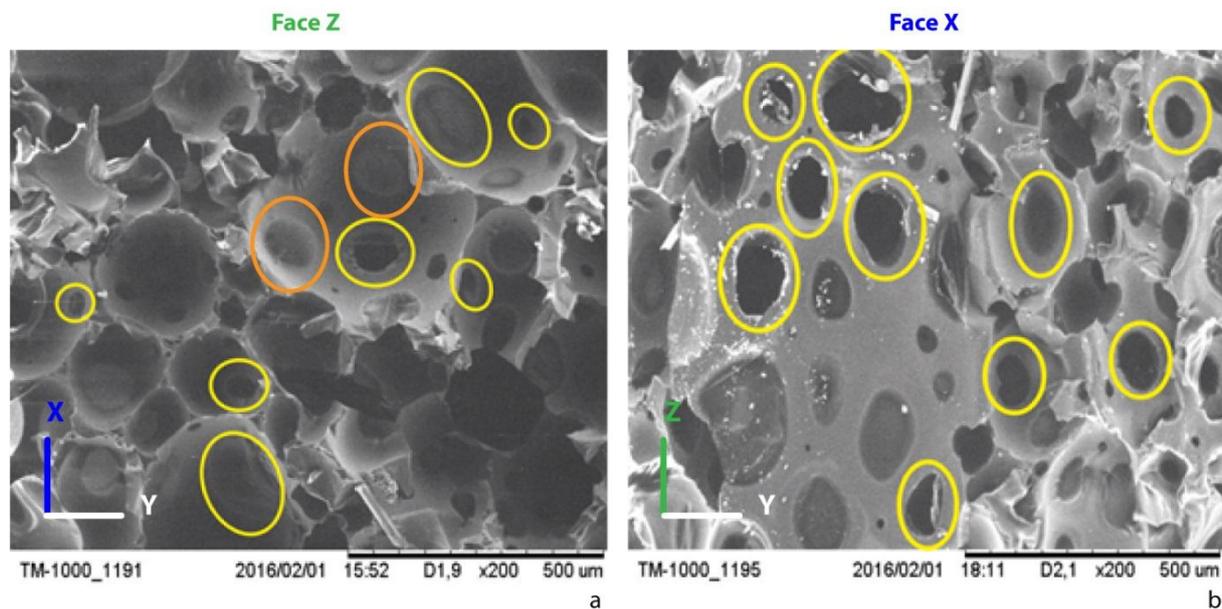


Figure 4-13 : Choc thermique en présence d'eau – Topographie de surface (image MEB) des faces Z (a) et X (b) – Caractérisation de la structure cellulaire après immersion pendant 21 jours et un choc thermique à -110°C pendant 2h – Perforation des membranes (cercle jaune) / Déformation plastique des membranes (cercle orange).

La réalisation d'un vieillissement cryogénique, après un vieillissement hydrique, semble provoquer un endommagement irréversible des membranes fines de la structure.

En effet, suite aux effets d'étirement des membranes et de vieillissement de la matrice polyuréthane, générés par l'immersion, le choc cryogénique (lors de la mise en froid) peut contrarier la structure avec deux mécanismes antagonistes :

- Contraction de la matrice polyuréthane,
- Expansion des volumes d'eau par changement d'état (liquide à solide).

Associés à la fragilisation de la matrice par les vieillissements d'ordres chimiques et à la présence des fibres de verre qui réduit l'expansion hygroscopique et thermique des dimensions X/Y, ces mécanismes peuvent engendrer des zones de concentration de contraintes qui peuvent provoquer la ruine des membranes.

4.2.1.2 Suivi de la cinétique d'endommagement en fonction de la durée d'immersion

L'expérience précédente a révélé que les dommages occasionnés lors des vieillissements en immersion et lors de l'enchaînement des vieillissements en immersion et cryogénique, étaient principalement provoqués par les mécanismes de déformation.

Cette présente étude propose de suivre, quantitativement, le degré d'endommagement par perforation, provoqué par les deux scénarios :

- X jour(s) d'immersion seul, suivi d'un séchage en atmosphère ambiante de 7 jours.
- X jour(s) d'immersion, suivi d'un vieillissement cryogénique à -110°C pendant 2h, puis d'un séchage en atmosphère ambiante de 7 jours.

La Figure 4-14 présente l'évolution du taux de porosités ouvertes (mesuré à l'aide d'un pycnomètre à gaz), en fonction des conditions et paramètres de vieillissements.

Le lot de référence (échantillons non vieillis) correspond au vieillissement immersion (points noirs - Figure 4-14) avec 0 jour d'immersion. Le taux de porosités de référence est d'environ 4.7%. A partir de cet état de référence, les observations sont faites :

- **Dans le cadre du scénario « vieillissement immersion seule »,** l'augmentation de la durée d'immersion n'a **pas d'impact sur le degré d'endommagement** par perforation. Quelle que soit la durée d'immersion, le taux de porosités est relativement constant. La cinétique d'évolution de l'ensemble des données expérimentales, est modélisée à l'aide d'une fonction affine.
- Le vieillissement en immersion seule provoque principalement l'éirement plastique des membranes fines.
- **Dans le cadre d'un vieillissement cryogénique seul** (0 jour d'immersion – vieillissements couplés – données bleues), **le choc thermique n'a pas de réel impact sur le degré d'endommagement** par perforation.
- **Dans le cadre du scénario « enchaînement des vieillissements immersion et choc cryogénique »,** le **degré d'endommagement augmente proportionnellement avec la durée d'immersion** jusqu'à 14 – 21 jours, puis se stabilise au-delà de 21 jours à un niveau d'environ 6.5%.

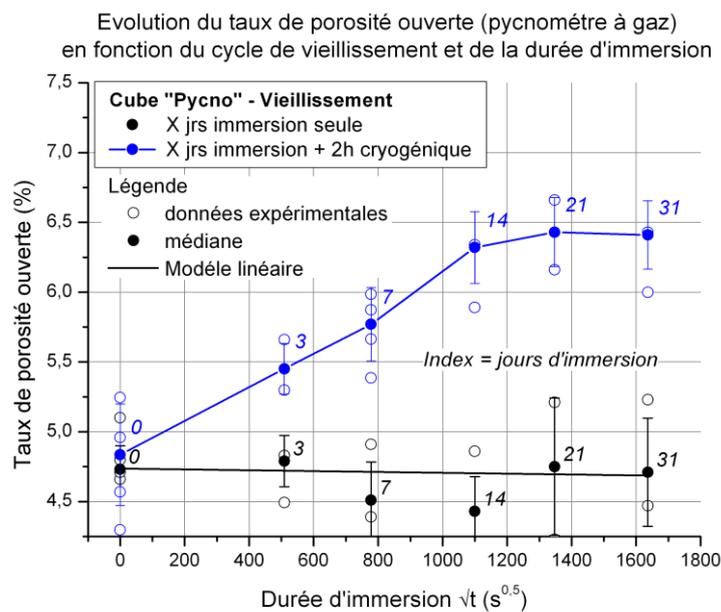


Figure 4-14 : Choc thermique en présence d'eau – Evolution de l'indice d'endommagement des membranes en fonction du type de scénario (immersion/séchage et immersion/choc thermique/séchage) et de la durée d'immersion – Echantillons cubiques « pycno » $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$.

Pour évaluer le lien entre le paramètre de gonflement hygroscopique (induit par l'hydratation de la matrice polyuréthane) et le paramètre d'endommagement (occasionné par l'enchaînement des vieillissements immersion/cryogénique), la Figure 4-15 propose d'étudier la loi d'endommagement des échantillons « pycno ».

La **relation entre la variable indépendante** (le niveau de gonflement dans la direction Z) et la **variable dépendante** (le taux de porosités ouvertes), **est linéaire** tout au long de la gamme de temps d'immersion étudiée.

Le mécanisme de perforation des membranes, intervient lors de la contraction thermique de la matrice hydratée et vieillie par les réactions hydrolytiques. Plus la teneur en eau au sein de l'échantillon augmente, plus le gonflement hygroscopique de la direction Z est important, plus l'impact du choc cryogénique sera important.

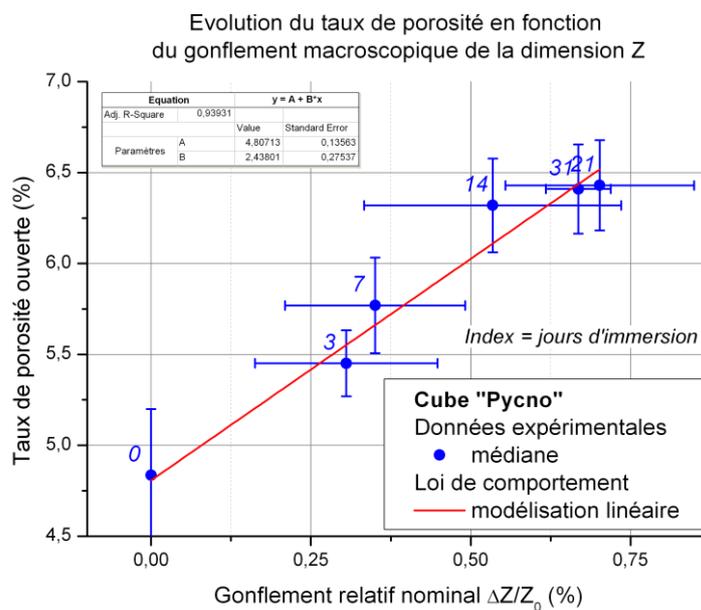


Figure 4-15 : Choc thermique en présence d'eau – Loi d'endommagement dans le cadre d'un enchaînement immersion / choc thermique pour un échantillon cubique « pycno » (25^3 mm^3) – Taux de porosité ouverte en fonction du gonflement relatif nominal.

A noter :

Pour des raisons techniques (dimensions interne de l'enceinte d'étude du pycnomètre), l'étude a été menée sur des échantillons cubiques « pycno » ($25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$).

Par rapport aux échantillons cubiques VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$), ce changement de dimension induit une augmentation du ratio surface-volume. Il est donc important de noter que les échantillons « pycno » ont une réactivité surfacique plus importante (impact sur les cinétiques de sorption - voir Figure 3-3 p. 120). Les effets de cette réactivité sont aussi identifiés, d'un point de vue gonflement volumique macroscopique (Figure 4-16); les différences de niveaux les plus importantes sont obtenues à long terme.

L'extrapolation des résultats de cette étude (notamment aux échantillons VER) devra tenir compte du paramètre de réactivité surfacique et ne pourra se faire qu'à l'aide de la loi d'endommagement identifiée Figure 4-15.

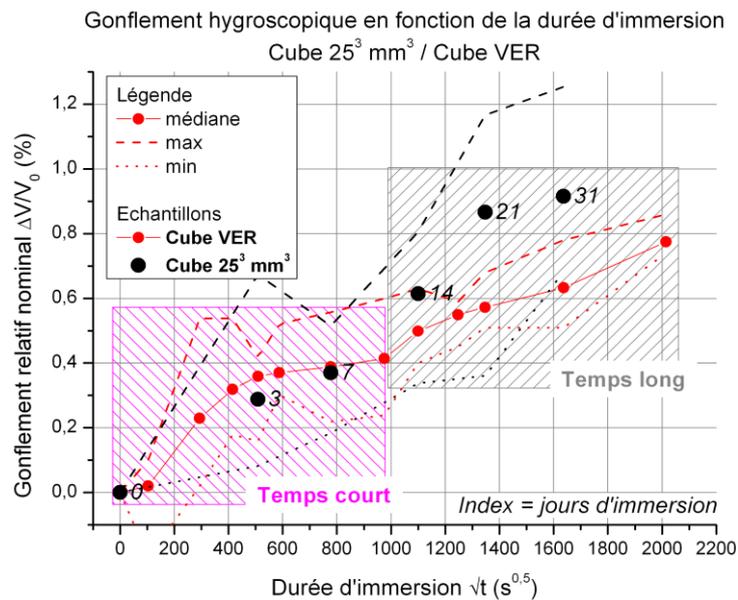


Figure 4-16 : Choc thermique en présence d'eau – Gonflement relatif nominal en fonction de la racine carrée de la durée d'immersion (les index italiennes correspondent aux jours d'immersion) - Comparatif des cinétiques d'expansion volumique macroscopique des échantillons cubiques VER et Pycno (25^3 mm^3)

4.2.2 Effet du couple des vieillissements hydriques et cryogéniques sur la reprise de la sorption d'eau

L'expérience présente a pour objectif d'évaluer les conséquences du dommage occasionné par le couple de vieillissements hydriques/cryogénique, identifié précédemment (voir para. 4.2.1 p. 177), sur les cinétiques de reprise en sorption. Cette configuration de sorption correspond à la troisième étape d'un scénario critique (Figure 4-17). Ces trois étapes correspondent à :

1. Le navire est en navigation. Le remplissage des ballasts et la perforation de la double coque provoquent la propagation de l'eau au sein de la membrane MarkIII. La seconde barrière thermique est assujettie à un vieillissement hydrique pendant $X \text{ jour}(s)$ à température ambiante.
2. Le bateau arrive au port. Le ballast est vidé et le chargement de GNL est introduit dans la cuve de stockage. La seconde barrière thermique hydraté et non séché, est soumis en condition extrême à une température de -110°C . Le vieillissement cryogénique se prolonge tout au long du trajet maritime suivant.
3. Le bateau arrive dans un deuxième port. La cargaison de GNL est déchargée, la température au sein de la seconde barrière thermique remonte et les ballasts sont à nouveau remplis. L'eau peut pénétrer à nouveau au sein du matériau R-PUF et le vieillissement hydrique reprend pendant $X \text{ jour}(s)$ à température ambiante.

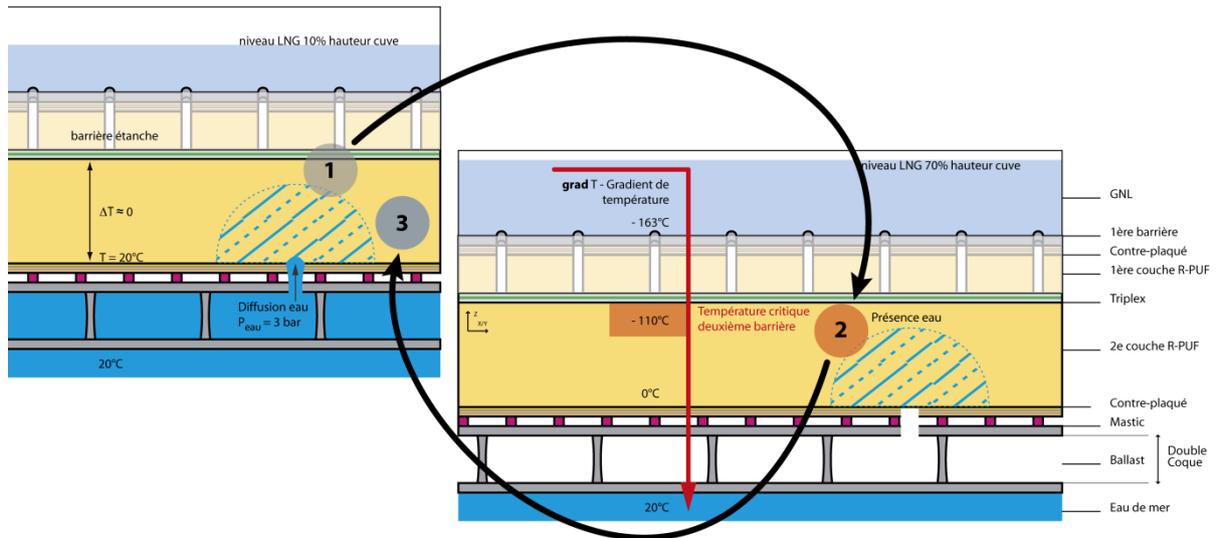


Figure 4-17 : Choc thermique en présence d'eau - Etude du scénario critique –Conditions expérimentales d'étude de l'impact de l'endommagement par perforation sur la reprise de sorption de l'eau.

La Figure 4-18 permet de comparer les niveaux de concentration en eau obtenus dans le cadre d'une immersion continue (carrés rouges) et dans le cadre d'un cycle de vieillissements hydriques et cryogéniques (points bleus et noirs).

Le niveau de concentration C_1 correspond à l'étape 1. Les échantillons ont été soumis à un vieillissement hydrique continu de X jours à température ambiante (en **bleu** pour **7 jours** et en **noir** pour **14 jours**). Une fois les niveaux C_1 mesurés, les échantillons sont immédiatement conditionnés au sein d'une enceinte cryogénique à -110°C pendant $2h$, puis immergés à température ambiante à nouveau pendant X jours. C'est à la fin de cette **étape 3**, que les niveaux de concentration C_3 sont mesurés.

L'occurrence du choc cryogénique a un impact sur les niveaux de concentration finaux C_3 . Il est observé une augmentation de la concentration en eau des niveaux de concentration C_3 par rapport aux niveaux de concentration obtenus à temps équivalents, dans le cadre d'une immersion continue. Pour le cycle en base 7 jours, l'augmentation est toujours contenue dans la gamme de mesure. En revanche l'augmentation du niveau de concentration du cycle en base 14 jours est significative et plus importante.

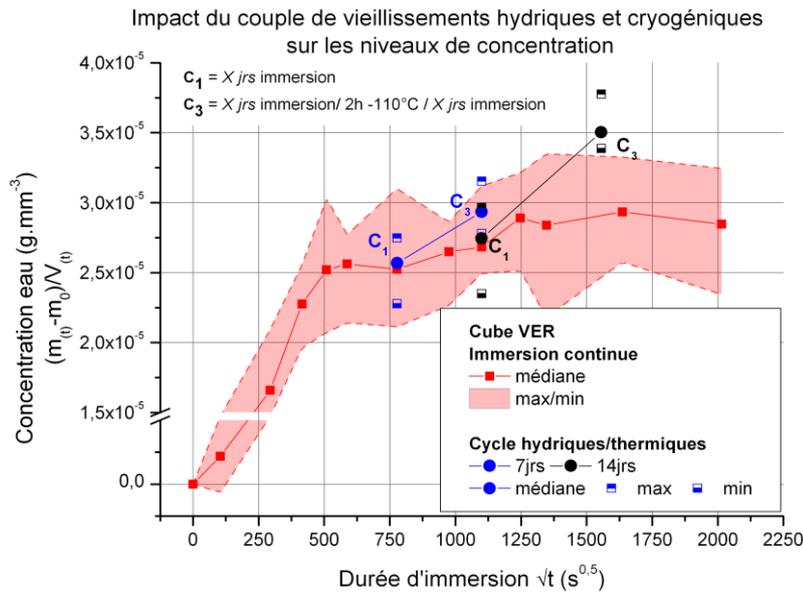


Figure 4-18 : Choc thermique en présence d'eau - Etude du scénario critique – Suivi concentration en eau cube VER en fonction de la durée d'immersion pour des échantillons libres en immersion continue et des échantillons libres soumis à un cycle de vieillissements hydriques et cryogéniques.

Les données présentées par le Tableau 4-2 semble révéler que l'augmentation du niveau de concentration finale (C_3) est proportionnelle au niveau de gonflement de la dimension Z. Ces résultats exploratoires ouvrent une possible opportunité d'établir le lien entre la loi d'endommagement et l'augmentation du niveau de concentration. Cependant, le manque de données ne permet pas d'identifier précisément et généraliser une loi de comportement à l'ensemble des durées d'immersion.

Tableau 4-2 : Choc thermique en présence d'eau – Impact de l'endommagement du choc cryogénique sur l'augmentation du niveau de solubilité - Résultats exploratoires.

Base de temps X jours	Gonflement de la dimension Z avant choc thermique $\Delta Z/Z_0$ (%)	Différence de concentration entre immersion cyclée et continue $C_3(t) - C_{continue}(t)$ ($g.mm^{-3}$)
7	0.39	3.00×10^{-6}
14	0.47	5.20×10^{-6}

Ce que l'on retient :

La mise en place de cycles de vieillissements hydriques et cryogéniques, a permis d'identifier l'apparition de dommages structuraux au sein de l'architecture cellulaire :

- Un vieillissement en immersion génère un étirement plastique visible au sein des certaines membranes fines.
- Un vieillissement cryogénique n'occasionne qu'un endommagement localisé en surface (voir travaux de A.G. Denay [15]).
- **L'enchaînement d'un vieillissement en immersion** (température ambiante) et d'un **vieillissement cryogénique** (-110°C) provoque un endommagement irréversible de la structure du matériau R-PUF : les **membranes fines** sont **perforées**.

Le suivi du degré d'endommagement par perforation en fonction de la durée d'immersion a permis d'identifier une **loi d'endommagement**. Le **taux de porosités ouvertes** au sein de l'échantillon est **proportionnel** au **gonflement macroscopique hygroscopique de la direction Z** ainsi que de la teneur en eau (loi de gonflement).

L'endommagement des membranes fines se résume à l'enchaînement de deux mécanismes :

- Le gonflement et le vieillissement en immersion de la matrice polyuréthane, étirent le réseau cellulaire et affectent la résistance mécanique des zones les plus sensibles.
- La contraction brutale et la rigidification de la structure engendrées par l'occurrence d'un choc cryogénique, compriment et induisent la formation de zones de contrainte critique. Les zones les plus déformées plastiquement lors de l'immersion sont les plus affectées et endommagées lors de la compression.
L'action d'expansion des volumes d'eau condensés puis solidifiés par la descente en température, peut jouer un rôle au sein de la rigidification de la matrice et de l'augmentation des niveaux de contraintes internes.

Ouvertures :

Dans le cas de l'occurrence d'un endommagement par perforation des membranes fines : Quel est l'impact d'un endommagement par perforation sur les performances mécaniques des échantillons R-PUF ?

5 Caractérisation mécanique de l'impact des vieillissements hygro-thermo-mécaniques

Au cours de ce chapitre, l'étude de la durabilité des performances mécaniques en compression du matériau R-PUF consiste à évaluer l'impact de l'eau en fonction de la durée de séjour en immersion et des conditions de conditionnement. Les deux chapitres précédents (voir chap. 3 p. 117 et chap. 4 p. 165), ont permis d'identifier que le mécanisme de diffusion phare, au sein de l'échantillon VER, est le couplage hygro-mécanique.

Au bout de 7 à 11 jours les molécules ont colonisé l'ensemble du volume VER. Au-delà de ce temps caractéristique, l'augmentation du niveau de concentration semble être la résultante d'un vieillissement chimique de la matrice.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le degré d'endommagement par ce mécanisme et par les phénomènes de vieillissements « physiques » et « chimiques » de la matrice polyuréthane, notamment sur les propriétés mécaniques en compression du matériau R-PUF.

Le chapitre 5 est segmenté en deux grandes parties :

- La première consiste à approfondir l'analyse des micro-mécanismes de déformation, mis en jeu, lors du processus de déformation macroscopique d'un cube VER. Les différents mécanismes physiques observés permettent d'illustrer les différents indicateurs macroscopiques usuels (module élastique, seuil de contrainte et de déformation, ...) évalués sur les courbes contrainte/déformation.
- La seconde présente les résultats obtenus en fonction des différents scénarios de vieillissements mis en place :
 1. L'immersion libre suivie d'un séchage ;
 2. L'immersion libre sans séchage ;
 3. L'immersion sous déplacement Z imposé suivie d'un séchage ;
 4. L'immersion libre suivie d'un choc cryogénique et d'un séchage ;

Tout au long de cette étude, l'évolution des différents indicateurs macroscopiques est comparée aux résultats de la configuration de vieillissements 1, « immersion libre suivi d'un séchage ».

Les échantillons testés dans le cadre d'un scénario, proviennent d'un même lot de matière. Cependant les populations d'échantillons des différents scénarios ne proviennent pas tous du même lot de matière. Pour cette dernière raison, les résultats d'abattement (en %) présentés, sont proposés à titre indicatif. Ils ne peuvent en aucun cas être directement comparés aux résultats des autres scénarios. Seules les cinétiques et les ordres de grandeurs doivent être prises en compte.

5.1 Etude du comportement mécanique initial

Du fait des spécificités architecturales particulières du matériau R-PUF (matrice polymère, architecture cellulaire et renforcement anisotrope), il est intéressant d'approfondir l'interprétation du comportement contrainte/déformation en compression. Pour cela, une approche multi-échelle est adoptée ; l'étude compare les données de caractérisation macro-mécanique à l'échelle du cube VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) et les micro-mécanismes observés à l'échelle d'un cube de $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$.

5.1.1 Comportements macro mécaniques

Au cours de cette expérience, le comportement macroscopique du cube VER est étudié en compression à l'aide d'un dispositif de plateaux mobiles/fixes et en traction avec le collage de talons aluminium sur les deux faces Z (normales à la direction de la sollicitation).

La Figure 5-1 présente le comportement contrainte/déformation des échantillons cubiques VER, en compression (rouge) et en traction (noir).

En compression, trois domaines majeurs de déformation sont observés :

- Dans un premier temps, le **domaine élastique/anélastique** correspond aux mécanismes de faibles déformations. L'augmentation du niveau de contrainte est relativement proportionnelle à l'augmentation du niveau de déformation (*module élastique* - Tableau 5-1). La limite du domaine est marquée par l'atteinte d'un seuil maximum (*position du seuil* - Tableau 5-1) et par l'occurrence d'une décharge brutale d'énergie.
- Dans un second temps, le **domaine de déformation plastique** se met en place à la suite de la décharge brutale ; un plateau de chargement apparaît.
- Dans un troisième temps, le niveau de contrainte augmente progressivement jusqu'à atteindre un état de compaction maximal : c'est le **domaine de densification**. Il est noté que le module dynamique de compaction (Figure 5-2) est sensiblement supérieur au module d'Young.

En traction, le comportement contrainte/déformation se résume à un **régime de déformation élastique/anélastique** ; le niveau de contrainte augmente proportionnellement avec le niveau de déformation (*module élastique* - Tableau 5-1). Au-delà de ce domaine (*position du seuil* - Tableau 5-1), l'échantillon est rompu dans un plan X-Y.

Une certaine symétrie des comportements élastiques/anélastiques en traction et en compression semble être observée (voir Figure 5-1 - Tableau 5-1).

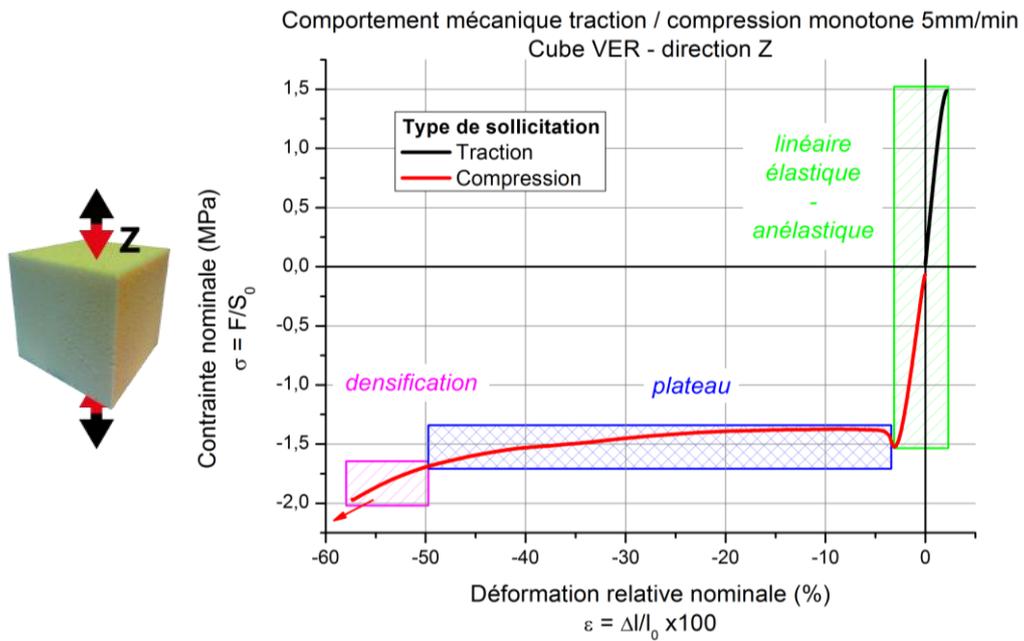


Figure 5-1 : Comportement macro-mécanique – Etude du comportement contrainte/déformation en traction et en compression de deux cubes VER ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) – Courbe contrainte nominale en fonction de la déformation relative nominale.

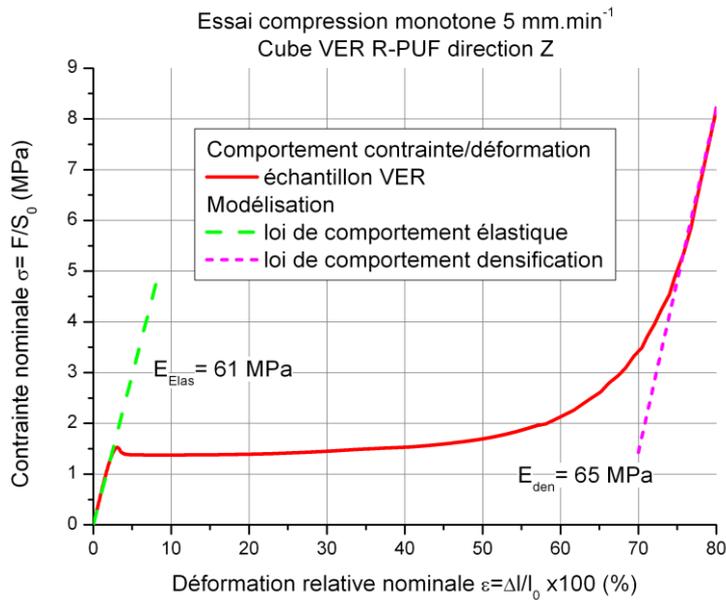


Figure 5-2 : Comportement macro-mécanique - Exemple d'un comportement contrainte/déformation en compression d'un cube VER R-PUF ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$) – Modélisation du comportement linéaire élastique et de pseudo-comportement linéaire en régime de densification.

Tableau 5-1 : Comportement macro-mécanique - Caractérisation mécanique de référence – Résultats caractéristiques du comportement mécanique du cube VER en compression et en traction monotone en atmosphère ambiante (23°C et 50%HR).

	Compression		Traction	
	Médiane	Écart-type	Médiane	Écart-type
E_{module} (MPa)	73.5	±0.8	78.9	± 0.9
σ_{max} (MPa)	1.6	±0.0	1.5	± 0.1
$\epsilon_{\sigma_{\text{max}}}$ (%)	2.7	±0.1	2.7	± 0.3
$\sigma_{\text{plateau } \epsilon = 10\%}$ (MPa)	1.4	±0.0	--	--

5.1.2 Comportements micro mécaniques

L'objectif de cette présente étude est d'identifier les micro-mécanismes de déformation mis en jeu lors du processus de déformation macroscopique. Pour cela, l'étude associe les résultats « contrainte/déformation » obtenus lors des essais de compression monotone et des clichés MEB réalisées à différents taux de déformation en compression (chargement par paliers).

L'idée de ce travail est d'associer aux indicateurs macroscopiques communs à la littérature (module de Young, seuil de plasticité, contrainte du plateau plastique) leur signification physique.

Les différents clichés de la Figure 5-3 présente une face X-Z (la direction Z de sollicitation est horizontale) comprimée à différents taux de déformation. A partir de cette étude, 6 phases de déformation induites par des micro-mécanismes spécifiques sont observées et schématisées (Figure 5-4) :

- Phase « pied de courbe », entre 0% et 5% de déformation relative** : les premiers pourcents de déformation sont localisés en périphérie de l'échantillon sur les zones proches des interfaces mors/échantillon. La déformation globale du système est principalement induite par le flambement des arêtes des cellules considérées comme ouvertes et/ou endommagées par le processus de découpe (voir schéma Figure 5-4 2%).
Ce phénomène est observé par A.G. Denay [15, 16, 29, 105].
- Phase élastique, à environ 5% de déformation relative** : le champ de déformation semble être homogène dans l'axe de sollicitation de l'échantillon. Il est observé une légère contraction des arêtes des cellules parallèles à la direction de sollicitation, ainsi qu'une modification angulaire des zones de connexions des arêtes (voir schéma Figure 5-4 5%).
Ce mode de déformation élastique correspond bien à celui présenté par S.B. Park [78, 97] (voir Figure 1-24 p. 37).

- **Phase anélastique, entre 5% et 15% de déformation relative** : les premières initiations locales de flambement des arêtes parallèles à la direction de sollicitation, apparaissent au sein des cellules les plus grandes (qui possèdent des surfaces de membranes fines importantes) (voir schéma Figure 5-4-10%).
Ces micro-mécanismes de déformation sont d'ordre plastique et induisent donc un endommagement irréversible. Les cellules environnantes, de plus petites tailles (donc plus stables) semblent absorber élastiquement, en partie, l'énergie dissipée, par cet endommagement et contenir la propagation de celui-ci.
- **Phase adoucissement plastique, à environ 15% de déformation relative** : l'effondrement brutal d'un plan de cellules (plan perpendiculaire à la direction de sollicitation) est observé. La multiplication et la coalescence des zones d'instabilité, générées par les flambements locaux, induit à terme une propagation à longue distance de l'endommagement (voir schéma Figure 5-4-15%). Cette phase marque la limite entre le domaine élastique/anélastique et le domaine plastique.
- **Phase plateau plastique, au-delà de 15% de déformation relative** : le mode de déformation par propagation à longue distance se généralise et progresse de plan en plan (voir schéma Figure 5-4 55%) jusqu'à la densification totale du matériau.
- **Phase de densification, à partir de 55% de déformation relative** : le matériau tend vers son niveau de compaction maximale. Le champ de déformation redevient homogène dans la direction de sollicitation (voir schéma Figure 5-4 +55%).

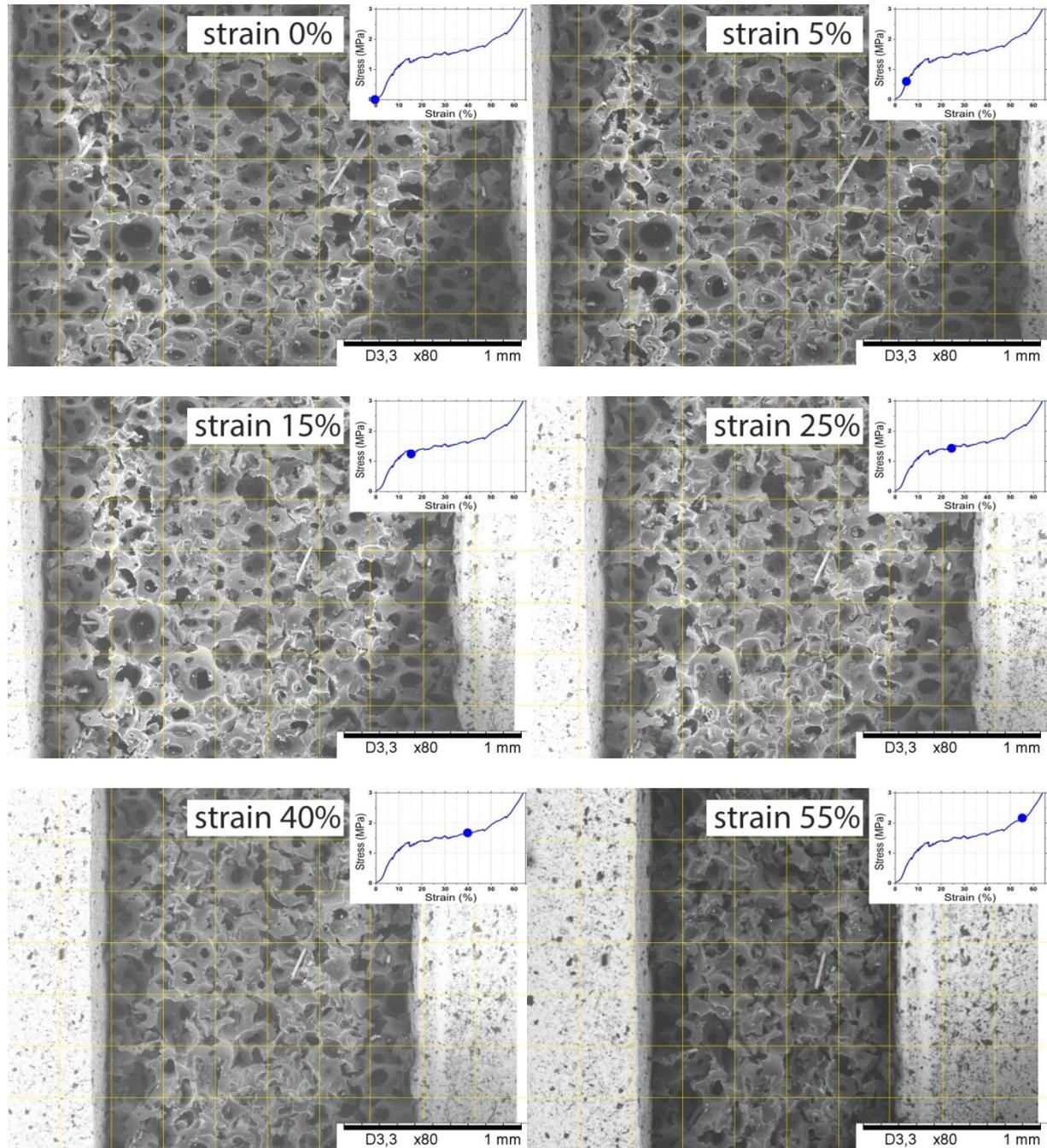


Figure 5-3 : Comportement micro-mécanique – Mécanismes de déformation sous sollicitation en compression monotone (direction Z horizontale) – superposition observation image MEB et position sur la courbe contrainte / déformation

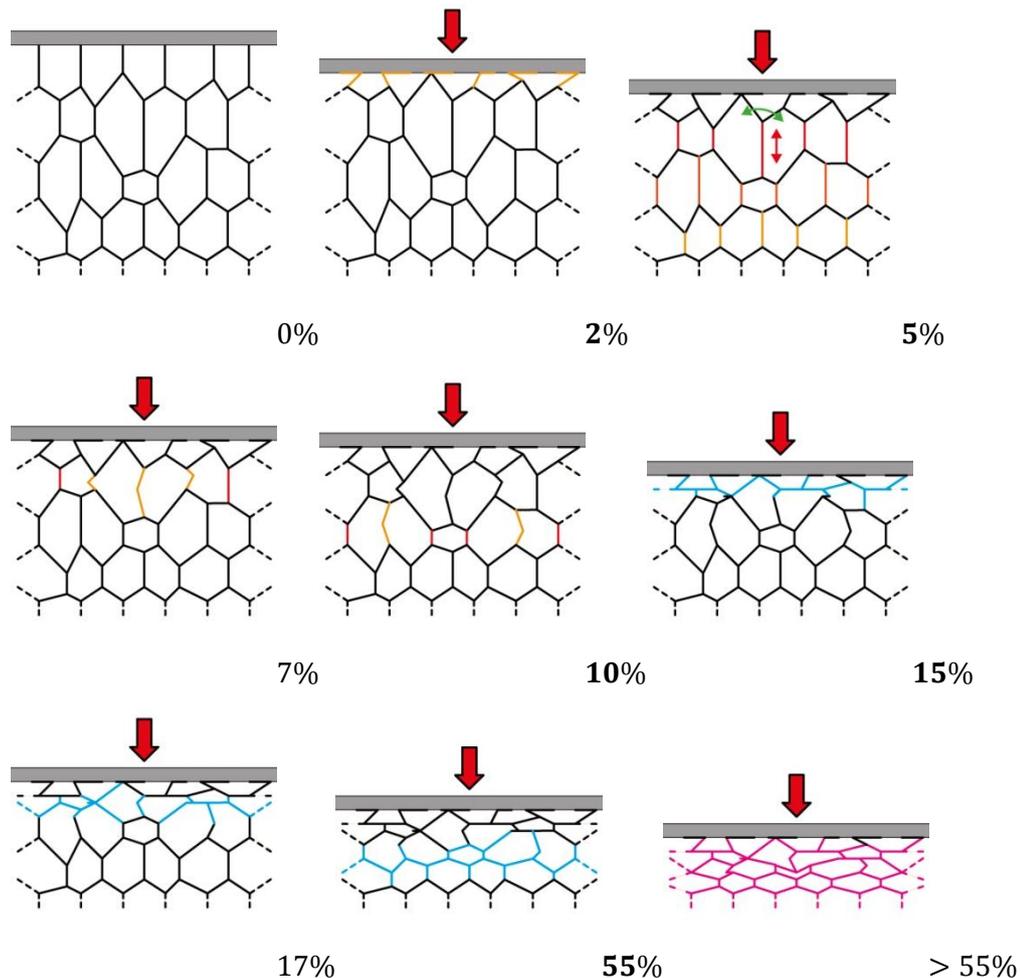


Figure 5-4 : Comportement micro-mécanique – Interprétation schématique des mécanismes de déformation sous sollicitation en compression monotone (direction Z verticale) – 0% état initial, 2% phase pied de courbe, 5% phase élastique, 10% phase anélastique, 15% phase adoucissement plastique, 55% phase plateau plastique, >55% phase de densification.

L'évolution des propriétés mécaniques en compression du matériau R-PUF en fonction des différents scénarios de vieillissements seront présentés à l'aide des indicateurs suivants :

- **Indicateur module élastique** : cet indicateur est commun à la littérature, il permet de caractériser, dans le cas du matériau R-PUF, le mode de déformation élastique de la structure globale. La mesure est réalisée à l'aide d'une droite affine entre les niveaux de contrainte de 0.2 MPa (correspondant à la fin des effets de « pieds de pente ») et 0.6 MPa (correspondant à l'atteinte du module local maximum marquant la limite entre le domaine élastique et le domaine anélastique).
- **Indicateur énergie anélastique** : l'aire sous la courbe contrainte nominale (MPa) / déformation relative (mm/mm) permet d'avoir accès à une donnée quantifiable du processus de déformation anélastique. Les bornes de cette intégration sont fixées par la limite du seuil élastique dynamique (identifié à l'aide des coordonnées du pic maximum de la

dérivée de la courbe contrainte/déformation) et par la limite du seuil anélastique/plastique (coordonnée du pic maximum de la courbe contrainte/déformation).

- **Indicateur seuil plastique** : tout comme le module d'Young, cet indicateur fait partie des critères communs d'analyse de performance mécanique. Le seuil plastique correspond à la limite de chargement (contrainte/déformation) acceptable par le réseau cellulaire avant d'activer la ruine d'un plan de cellule.
- **Indicateur adoucissement plastique** : celui-ci est mesuré à l'aide de la différence entre le niveau de contrainte du seuil plastique et le niveau de contrainte du plateau plastique. Associé à l'indicateur seuil plastique, il permet d'estimer l'énergie libérée lors du premier affaissement brutal d'un plan de cellule.

Ce que l'on retient :

Ces premiers résultats confirment que le comportement mécanique macroscopique en compression du matériau R-PUF dans la direction Z (non renforcée), est relativement similaire au comportement macroscopique des mousses étudiées par la littérature (voir para. 1.2.2.3 p. 33 et para. 1.2.3 p. 41).

Trois grands régimes de déformation sont identifiés :

1. Un régime élastique/anélastique en faible déformation,
2. Un régime plastique en grande déformation,
3. Un régime de densification.

La réalisation des **essais de traction et de compression**, sur des échantillons qui possèdent les mêmes géométries ($50 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$), a permis d'identifier **un comportement quasi-symétrique** du régime élastique/anélastique. Les énergies de déformation élastique/anélastique sont sensiblement les mêmes.

L'étude de la durabilité du matériau R-PUF en fonction des différents scénarios de vieillissements sera réalisée à l'aide de quatre indicateurs macroscopiques :

- Le module élastique ;
- L'énergie anélastique ;
- Le niveau de contrainte et de déformation du seuil plastique ;
- La différence entre le niveau de contrainte du seuil plastique et du plateau plastique.

5.2 Immersion libre

Au cours des précédents chapitres, il a été démontré que la pénétration de l'eau au sein du matériau R-PUF peut avoir deux actions conjointes, un vieillissement physique et un vieillissement chimique.

L'intérêt respectif des deux scénarios de vieillissements qui suivent est d'évaluer :

- L'impact irréversible du vieillissement hydrique sur les propriétés mécaniques. L'échantillon est soumis au processus de sorption puis de désorption (immersion de X jour(s) suivie d'un séchage de 7 jours).
- L'effet plastifiant de l'eau sur les mécanismes de déformation. L'échantillon est, dans ce cas, soumis au seul processus de sorption (immersion X jour(s)) et immédiatement testé après sortie d'eau.

5.2.1 Caractérisation post immersion et séchage

Suite à une immersion prolongée, l'intérêt d'une période de conditionnement en atmosphère ambiante est d'atteindre un niveau de désorption stabilisé (les différentes pastilles de couleur symbolisent la période de caractérisation des cinq différents cycles de vieillissements - Figure 5-5). Le niveau de concentration en eau résiduelle augmente avec la durée d'immersion. Quelle que soit la durée d'immersion, les niveaux de désorption de tous les lots d'échantillons sont stabilisés (voir para. 3.2.3 p. 129).

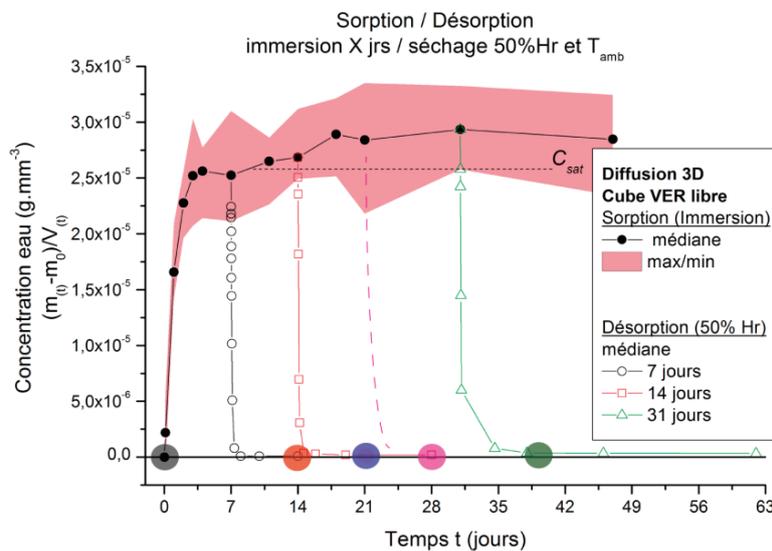


Figure 5-5 : Durabilité post séchage - Concentration massique d'eau contenue dans l'échantillon en fonction du temps | Paramètres des temps de sorption/désorption des lots d'échantillons testés en compression monotone.

La superposition des moyennes mobiles des courbes contrainte/déformation, après séchage, permet de constater que le vieillissement en immersion a un impact irréversible progressif mais modéré sur l'abattement des propriétés mécaniques (Figure 5-6).

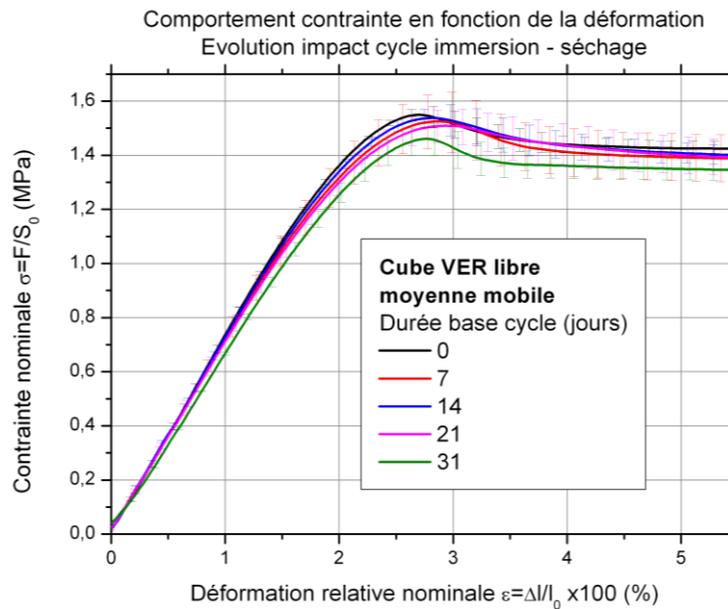


Figure 5-6 : Durabilité post séchage - Courbes contrainte nominale / déformation nominale jusqu'à 5.5% de déformation nominale | Moyenne mobile et écart-type des différents lots d'échantillons immergés à température ambiante pendant 0, 7, 14, 21 et 31 jours puis séchés pendant 7 jours.

5.2.1.1 Evolution du seuil élastique – essais compression à chargements progressifs répétés

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact des vieillissements de la phase d'immersion et de séchage, sur la position des seuils caractéristiques des micro-mécanismes identifiés précédemment (voir 5.1.2 p.192).

La Figure 5-7 décrit l'évolution du module, mesurée en deux points sur chaque palier, en fonction de la contrainte moyenne des deux points utilisés pour évaluer le module tangent. L'erreur de position du seuil en contrainte est de $\pm 0.1 \text{ MPa}$.

D'un point de vue global, on observe trois phases d'évolution du module en fonction du chargement. Il augmente jusqu'à un premier seuil (0.5 – 0.7 MPa), puis diminue progressivement dans un deuxième temps, jusqu'à un second seuil (0.95 – 1.25 MPa) et dans un troisième temps, cette diminution s'accélère jusqu'au seuil de contrainte maximale, correspondant au seuil de plasticité (1.35 – 1.55 MPa). Ces trois phases peuvent être corrélées aux observations micro-mécanismes de déformation paragraphe 5.1.2, soit :

- **Phase élastique** : Au cours de la première phase, l'augmentation du module, en fonction de l'augmentation des niveaux de contraintes des paliers, est induite par le transfert de charge, qui, au sein de l'échantillon, s'opère progressivement, des zones périphériques en contact avec les mors, vers le corps de structure.
- **Phase anélastique « initiation »** : Cette première tendance prend fin, lorsque les arêtes de cellules isolées flambent. L'initiation de ce micro-mécanisme de déformation marque le seuil élastique (*marqueur 1* sur la Figure 5-7), et engendre une première décroissance lente du module macroscopique.

- Phase anélastique « généralisation » :** Cet endommagement plastique local occasionne un transfert de charge aux cellules voisines, générant l'instabilité structurale de celles-ci. L'augmentation du nombre de sites locaux d'initiation de flambement et l'accroissement des zones instables, accélère la décroissance du module (au-delà du *marqueur 2* sur la Figure 5-7). La coalescence de ces zones instables, conduit à la propagation à longue distance de l'endommagement et à l'effondrement macroscopique d'un plan de cellules (*marqueur 3* sur la Figure 5-7).

D'un point de vue « vieillissement », l'augmentation de la durée d'immersion engendre un abaissement progressif des niveaux de module des différentes cinétiques. Il en est de même pour le niveau de contrainte du *marqueur 2* (seuil anélastique) ainsi que pour celui du *marqueur 3* (seuil plastique) ; leur niveau respectif décroît avec l'augmentation de la durée d'immersion. La sensibilité aux vieillissements hydriques, du *marqueur 1* (seuil élastique), paraît moins importante.

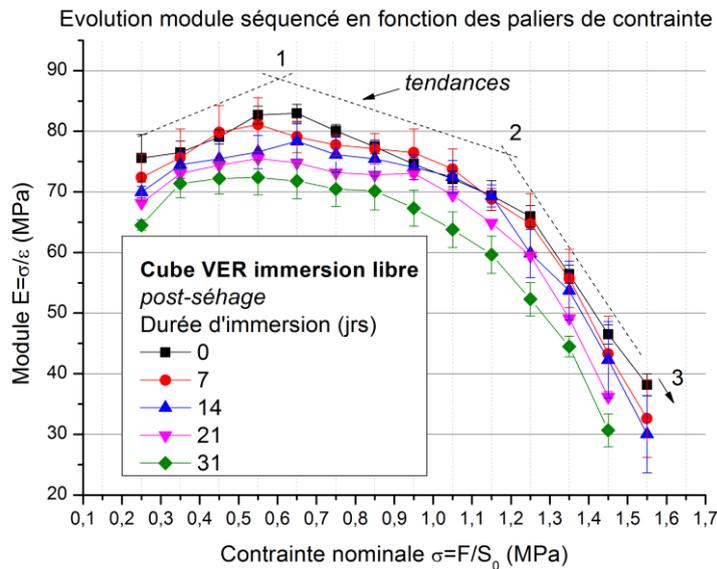


Figure 5-7 : Durabilité post séchage - Identification de l'impact du vieillissement sur le seuil élastique - Evolution du module en fonction du niveau de contrainte nominale moyenne du palier

L'enchaînement d'un vieillissement en immersion suivi d'une période de séchage n'engendre pas de modification profonde des micro-mécanismes de déformation ; les trois mécanismes initiaux sont toujours identifiables au bout de 31 *jours* d'immersion et 7 *jours* de séchage.

Il est intéressant d'observer que le seuil élastique évolue peu dans la gamme de temps d'immersion étudiée. Ainsi, pour le reste de l'étude, la mesure du module linéaire élastique (ou module d'Young), réalisée entre deux points (0.2 et 0.6 *MPa*), est identique pour toutes les durées d'immersion et types de vieillissements.

5.2.1.2 Evolution des propriétés mécaniques – essais compression monotones

Les cinq figures ci-dessous (Figure 5-8, Figure 5-9, Figure 5-10, Figure 5-11 et Figure 5-12) présentent l'évolution des indicateurs mécaniques macroscopiques en fonction de la durée d'immersion :

- La **décroissance du module élastique** (Figure 5-8) et du niveau de **contrainte du seuil plastique** (Figure 5-10) est **proportionnelle à l'augmentation de la durée d'immersion**.
L'abattement au bout de 31 jours, est de 8% pour le module d'Young, et est de 6% pour le niveau de contrainte du seuil plastique.
- L'**énergie anélastique** (Figure 5-9) et l'indicateur d'**adoucissement plastique** (Figure 5-12) **évoluent en deux temps** ; ils sont **stables jusqu'à 7 – 14 jours puis**, au-delà, ils **décroissent linéairement avec l'augmentation de la durée d'immersion**.
Au bout de 31 jours d'immersion, l'abattement de l'énergie anélastique est de 10% et celui de l'adoucissement plastique est de 21%. Une dynamique court terme/long terme, identifiée lors de l'étude des mécanismes de diffusion (voir para. 3.1 p. 118 et para. 3.2 p. 125), est observé pour ces deux indicateurs.
- Le niveau de **déformation du seuil plastique** (Figure 5-11), évolue en deux temps ; le niveau de déformation **augmente de 9% jusqu'à 21 jours d'immersion, puis** subitement, **chute de 3% à 31 jours d'immersion**.

Globalement, l'abattement des propriétés post immersion/séchage, est progressif avec l'augmentation de la durée d'immersion.

Le traitement de séchage en atmosphère ambiante (23°C et 50%HR), permet l'activation du processus d'évaporation de l'eau présente au sein de l'échantillon qui a deux effets sur les propriétés mécaniques :

- Un recouvrement des effets réversibles plastifiants de l'eau.
- Un accroissement de l'endommagement irréversible de la structure cellulaire qui est induit par l'action combinée du cycle gonflement/contraction et de la dégradation de la matrice polyuréthane par réaction d'hydrolyse (voir para. 3.2 p. 125 et para. 4.2 p. 176).

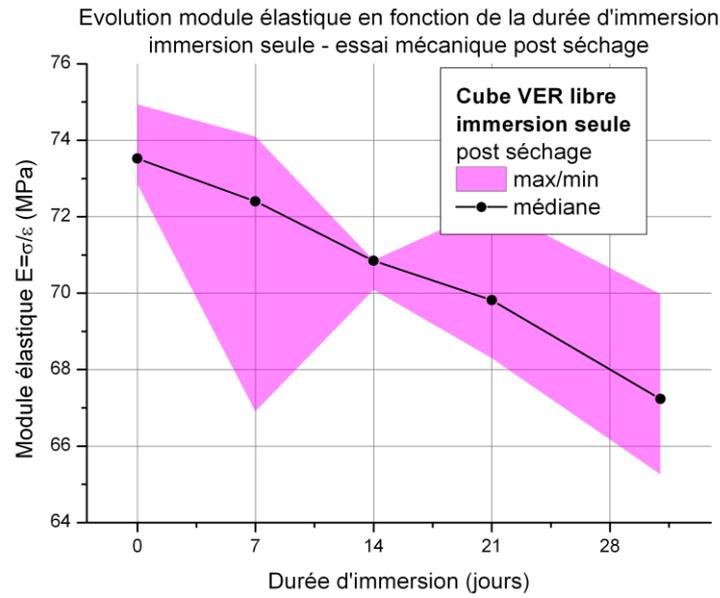


Figure 5-8 : Durabilité post séchage - Evolution du module élastique en fonction de la durée d'immersion

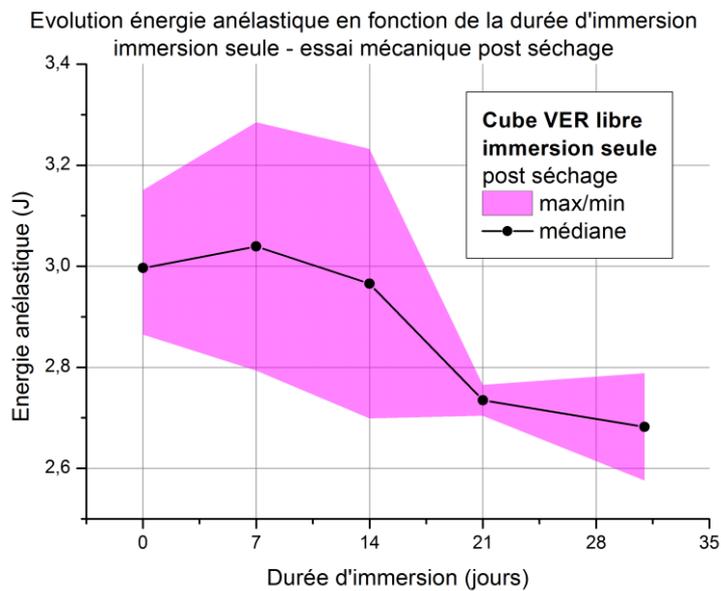


Figure 5-9 : Durabilité post séchage - Evolution de l'aire sous la courbe contrainte-déformation (domaine anélastique) en fonction de la durée d'immersion

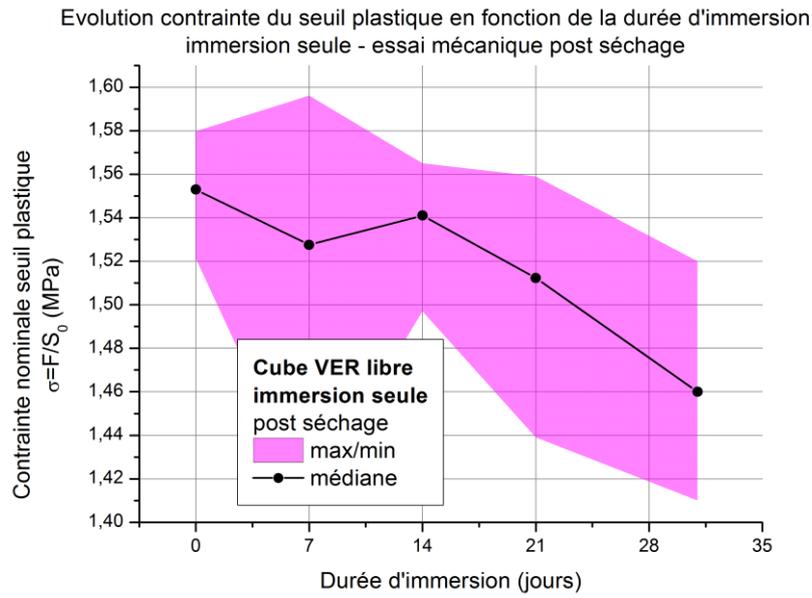


Figure 5-10 : Durabilité post séchage - Evolution du niveau de contrainte du seuil plastique en fonction de la durée d'immersion

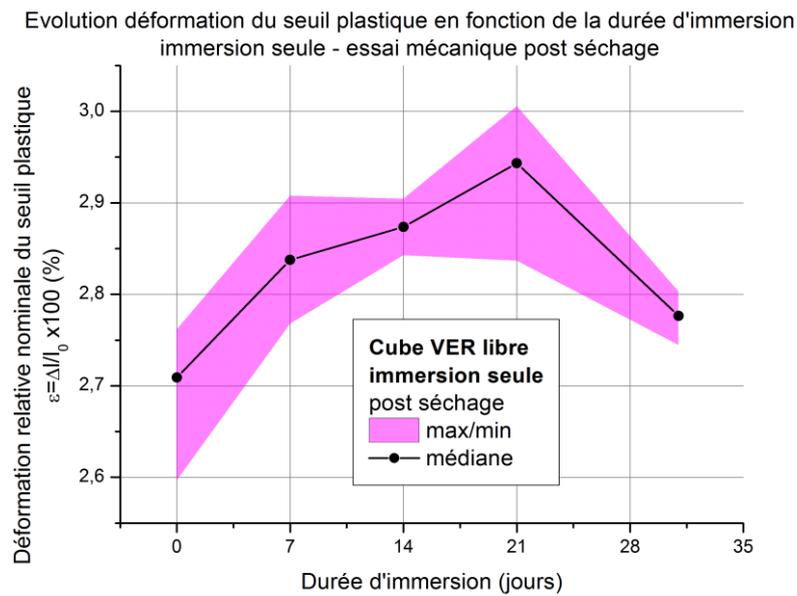


Figure 5-11 : Durabilité post séchage - Evolution du niveau de déformation du seuil plastique en fonction de la durée d'immersion

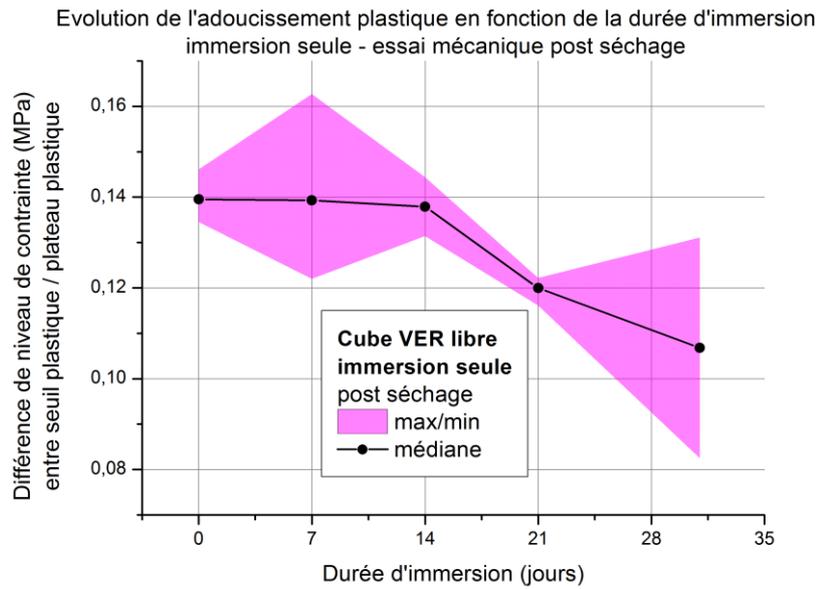


Figure 5-12 : Durabilité post séchage - Evolution de l'adoucissement plastique en fonction de la durée d'immersion

5.2.2 Caractérisation post immersion

La Figure 5-13 présente l'histoire de vieillissement respective des cinq lots d'échantillons testés. Dès leur sortie du bac de vieillissement, les échantillons sont préalablement séchés en surface à l'aide d'un papier absorbant (afin d'éliminer les traces d'eau contenues au sein des porosités de surface) avant d'être caractérisés en compression monotone.

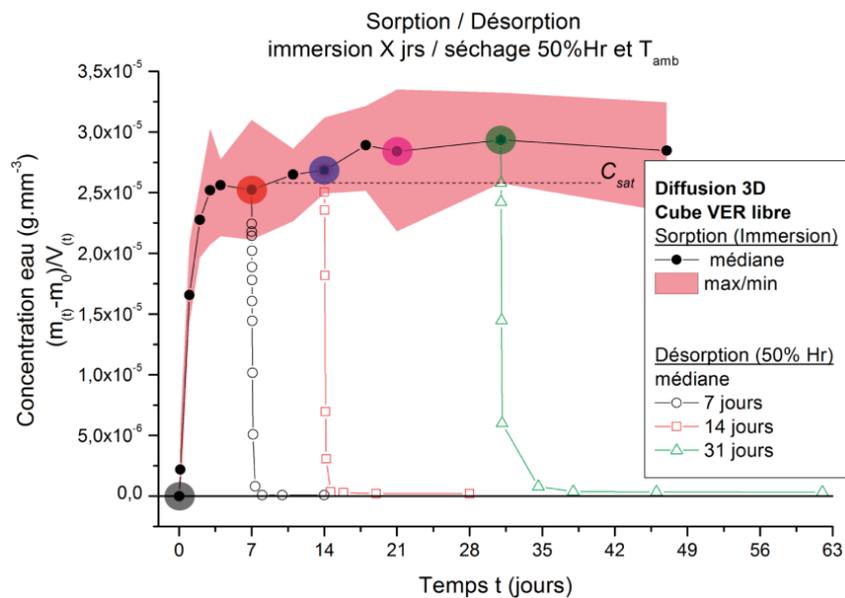


Figure 5-13 : Durabilité post immersion - Concentration massique d'eau contenue dans l'échantillon en fonction du temps | Paramètres des temps de sorption/désorption des lots d'échantillons testés en compression monotone.

Quelle que soit la durée d'immersion (7, 14, 21 et 31 jours), le comportement contrainte/déformation des échantillons VER hydratés est sensiblement le même (Figure 5-14). Le phénomène d'hydratation de la matrice polyuréthane induit le même ordre d'abatement mécanique.

L'abatement progressif qui caractérise le comportement contrainte/déformation des échantillons vieillis en immersion puis séchés (voir Figure 5-6 p. 198), n'est pas observé ici.

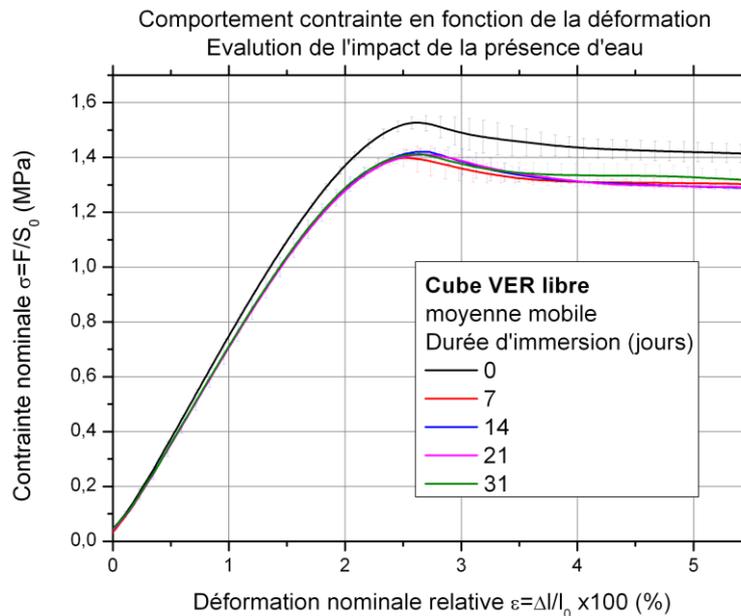


Figure 5-14 : Durabilité post immersion - Courbes contrainte nominale / déformation nominale jusqu'à 5.5% de déformation nominale | Moyenne mobile et écart-type des différents lots d'échantillons immergés à température ambiante pendant 0, 7, 14, 21 et 31 jours puis séchés pendant 7 jours.

Les cinq figures ci-dessous (Figure 5-15, Figure 5-16, Figure 5-17, Figure 5-18 et Figure 5-19) présentent l'évolution des indicateurs mécaniques macroscopiques en fonction de la durée d'immersion :

- L'observation générale précédente est validée par l'évolution du **module élastique** (Figure 5-15) et l'évolution du **niveau de contrainte du seuil plastique** (Figure 5-17) en fonction de la durée d'immersion. Leur niveau respectif chute, et se stabilise au même seuil, pour toutes les durées d'immersion testées.
L'abatement est d'environ 4.5% pour le module d'Young et de 8% pour le niveau de contrainte du seuil plastique, de 7 à 31 jours d'immersion.
- La décroissance de l'énergie anélastique est **proportionnelle** à l'augmentation de la durée d'immersion. *L'abatement est d'environ 27% au bout de 31 jours d'immersion.*
- Le **niveau de déformation relative du seuil plastique** est **constant** dans la gamme de durée d'immersion testée (Figure 5-18).

Le phénomène d'hydratation de la matrice polyuréthane provoque une modification de la cinétique d'abatement de certains indicateurs mécaniques. L'évolution des indicateurs des mécanismes de déformation élastique (module élastique) et des mécanismes de chargement plastique (contrainte au seuil plastique) révèle l'apparition d'un palier de stabilisation avec l'augmentation de la durée d'immersion. Les effets de vieillissement physique (plastification et assouplissement) sont prédominants.

Quant aux indicateurs de performance des mécanismes de déformation anélastique et d'adoucissement plastique, post-immersion, leur niveau respectif décroît progressivement en fonction de l'augmentation de la durée d'immersion. Ces indicateurs possèdent sensiblement la même cinétique après un vieillissement hydrique seul et après un enchaînement vieillissement hydrique-séchage (voir Figure 5-16 p. 206 et Figure 5-19 p. 207). Ils révèlent l'endommagement irréversible provoqué par l'hydrolyse de la matrice polyuréthane.

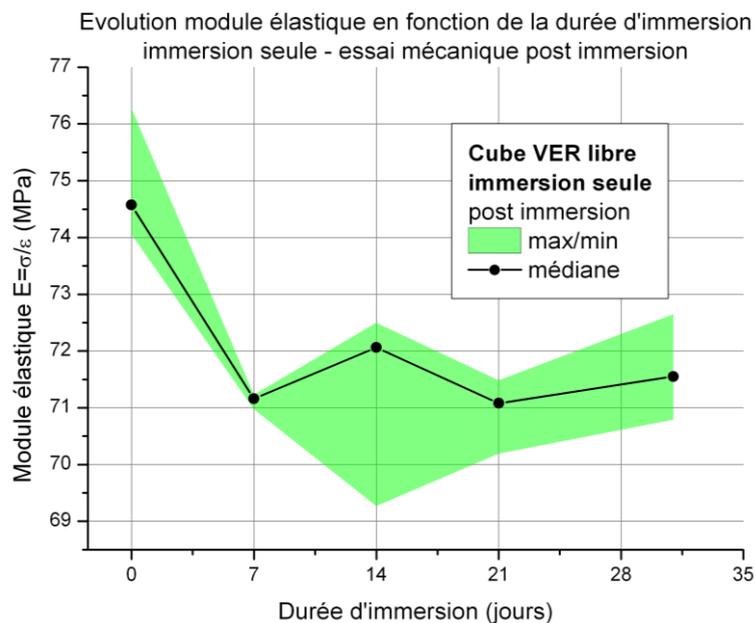


Figure 5-15 : Durabilité post immersion - Evolution du module d'Young en fonction de la durée d'immersion

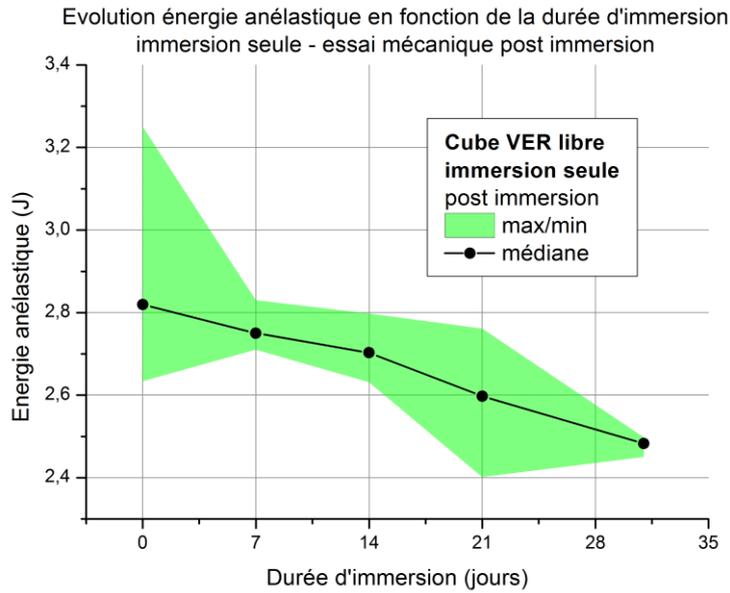


Figure 5-16 : Durabilité post immersion - Evolution de l'aire sous la courbe contrainte-déformation (domaine anélastique) en fonction de la durée d'immersion

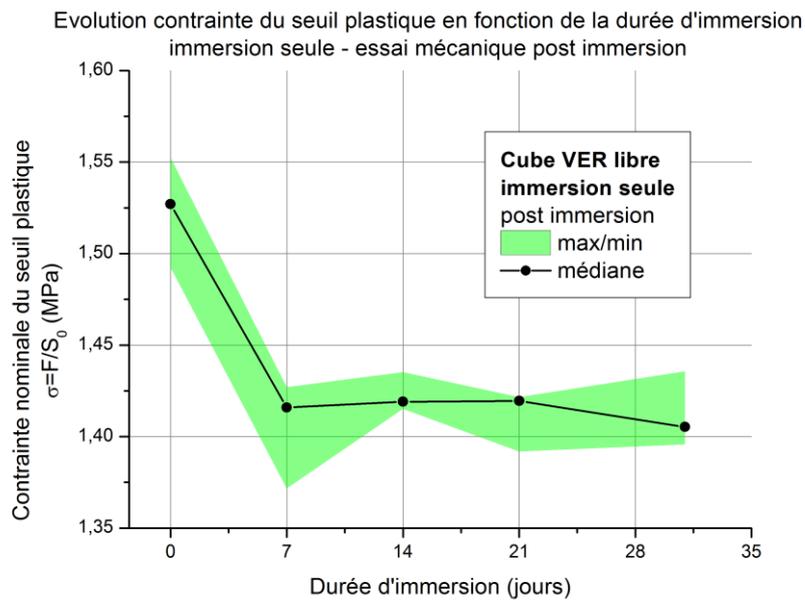


Figure 5-17 : Durabilité post immersion - Evolution du niveau de contrainte du seuil plastique en fonction de la durée d'immersion

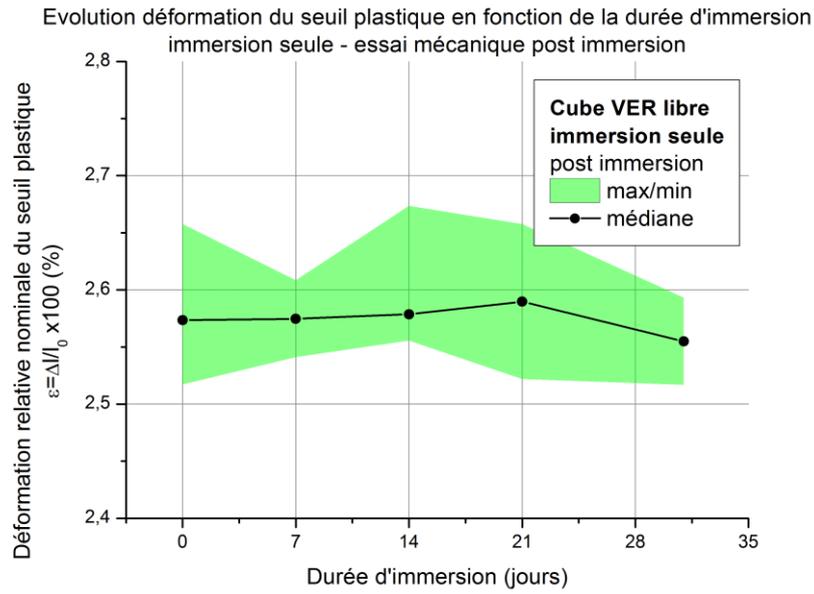


Figure 5-18 : Durabilité post immersion - Evolution du niveau de déformation du seuil plastique en fonction de la durée d'immersion

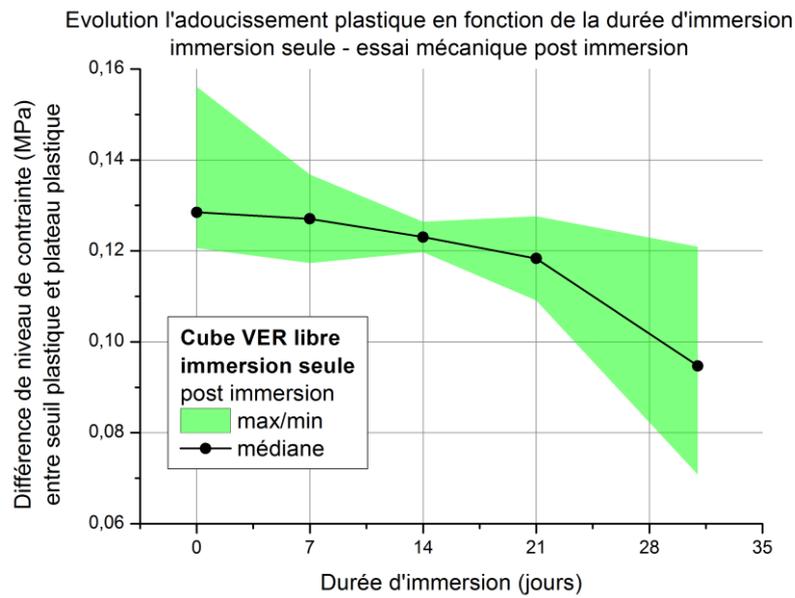


Figure 5-19 : Durabilité post immersion - Evolution de l'adoucissement plastique en fonction de la durée d'immersion

Ce que l'on retient :

L'action de l'eau sur les propriétés mécaniques en compression du matériau R-PUF peut avoir deux impacts notables :

- **Réversible** induit principalement par le phénomène d'hydratation et qui entraîne un **assouplissement de la matrice polyuréthane** et un **gonflement de la structure**.
Le module élastique et le niveau de contrainte du seuil plastique semble être les indicateurs de performances mécaniques qui sont les plus influencés par l'effet plastifiant de l'eau.
- **Irréversible** engendré par l'action combiné du **vieillissement chimique de la matrice polyuréthane** (réaction d'hydrolyse) et de l'**endommagement structural** produit par l'enchaînement des phénomènes de gonflement (sorption) et de contraction (séchage).
L'énergie anélastique et l'adoucissement plastique sont les indicateurs de dégradation irréversible.

Ces deux effets se distinguent par leur temps caractéristique de manifestation, de très rapide pour la plastification à plus lent et continue pour l'hydrolyse. Cette observation fait écho aux résultats obtenus au cours du chapitre 3 (voir para. 3.1.2 p. 122 et para. 3.3.1 p. 133).

5.3 Immersion couplée

Au cours du chapitre 4 (p. 165), il a été démontré que le couplage d'un vieillissement hydrique et d'une sollicitation de service de type :

- Mécanique pendant immersion (blocage du gonflement de la direction Z), engendre une réduction du niveau de solubilité et un accroissement du niveau de contrainte interne ;
- Thermique post immersion (vieillissement cryogénique), provoque un endommagement structural des membranes fines proportionnel au niveau de gonflement hydrique.

L'objectif de l'étude qui suit, est d'évaluer à l'aide de la mise en place des deux scénarios de vieillissements mises en place :

- L'impact de la réduction du gonflement de la direction Z (immersion bloquée de X jour(s) suivie d'un séchage de 7 jours). L'échantillon est soumis au processus de sorption puis de désorption.
- L'impact de la perforation des membranes fines (immersion de X jour(s) suivie d'un vieillissement cryogénique à -110°C pendant 2h et d'un séchage de 7 jours). L'échantillon est, dans ce cas, soumis au processus de sorption, puis du choc cryogénique et de désorption.

5.3.1 Caractérisation post immersion sous contrainte mécanique et séchage

La Figure 5-20 présente l'histoire de vieillissement respective des quatre lots d'échantillons testés (0, 7, 14 et 21 jour(s)). Une fois sortie du bac de vieillissement hydrique sous déplacement constant, les échantillons sont conditionnés, libre de toute contrainte, en atmosphère ambiante (23°C et $50\%HR$) pendant une durée de 7 jours.

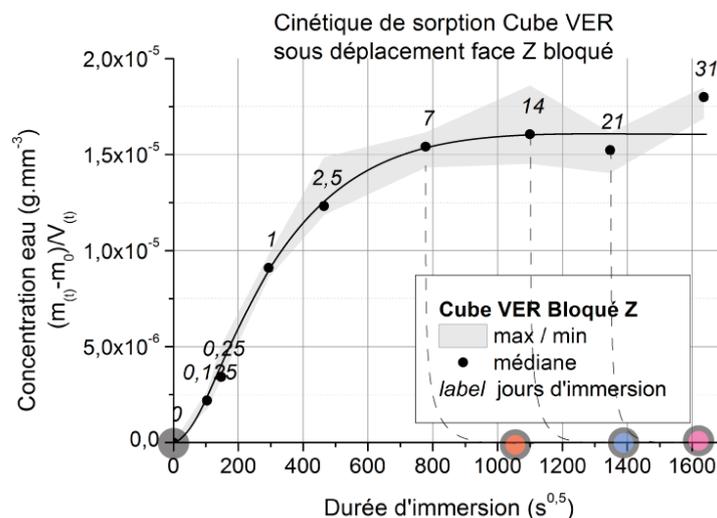


Figure 5-20 : Durabilité post immersion sous contrainte / séchage - Courbe concentration massique d'eau contenue dans l'échantillon en fonction du temps | Paramètres des temps de sorption/désorption des lots d'échantillons testés en compression monotone.

D'un point de vue global, l'évolution du comportement contrainte/déformation en fonction de la durée d'immersion est progressive avec l'augmentation de la durée d'immersion (Figure 5-21).

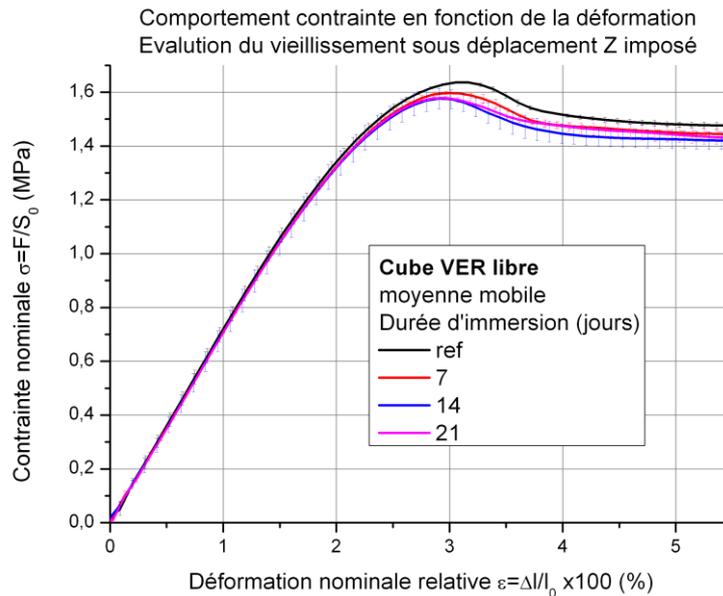


Figure 5-21 : Durabilité post immersion sous contrainte / séchage - Courbes contrainte nominale / déformation nominale jusqu'à 5.5% de déformation nominale | Moyenne mobile et écart-type des différents lots d'échantillons immergés à température ambiante pendant 0, 7, 14 et 21 jours puis séchés pendant 7 jours.

Les cinq figures ci-dessous (Figure 5-22, Figure 5-23, Figure 5-24, Figure 5-25 et Figure 5-26) présentent l'évolution des indicateurs mécaniques macroscopiques en fonction de la durée d'immersion :

- Le **module élastique** (Figure 5-22), le **niveau de contrainte** (Figure 5-24) et le **niveau de déformation** (Figure 5-25) du **seuil plastique** suivent la même cinétique. Leur niveau respectif **chute, et se stabilise** sensiblement au **même seuil, pour toutes les durées d'immersion testées (7, 14 et 21 jours)**.

Les résultats d'abatement du module élastique obtenus semblent être plus faibles que ceux des échantillons immergés librement. Pour un vieillissement hydrique d'une durée de 21 jours d'immersion, l'abatement est de 1.4% contre 5.4% (Figure 5-8 p. 201).

L'abatement du niveau de contrainte du seuil plastique, est sensiblement le même, soit environ 2.5% (voir Figure 5-10).

- L'abatement de l'**énergie anélastique** (Figure 5-23) et de l'indicateur d'**adoucissement plastique** (Figure 5-26) est **quasi-linéairement** en fonction de l'augmentation de la durée d'immersion.

Au bout de 21 jours d'immersion, l'abatement de l'énergie anélastique est de 11% et celui de l'adoucissement plastique est de 8.5%.

L'abatement du niveau de l'énergie anélastique mesuré, est sensiblement le même que les échantillons immergés librement ; l'abatement est dans cette configuration d'environ 10% (voir Figure 5-9 p. 201).

De par une concentration à saturation plus faible et une limitation de l'endommagement par étirement plastique de la structure cellulaire dans la direction Z, l'immersion sous contrainte mécanique (déplacement Z bloqué) permet de réduire l'abattement des propriétés mécaniques en compression monotone des échantillons VER du matériau R-PUF.

La très faible évolution du module d'Young peut être révélatrice d'une structure cellulaire moins endommagée.

Seuls les indicateurs de déformation anélastique et adoucissement plastique, révèlent l'impact progressif du vieillissement chimique de la matrice polyuréthane sur les performances mécaniques du matériau en fonction de la durée d'immersion.

Le chargement mécanique interne en compression ne semble pas engendrer d'endommagement plastique supplémentaire de la structure cellulaire identifiable à l'aide des essais mécaniques macroscopiques en compression monotone sur échantillons cubiques VER.

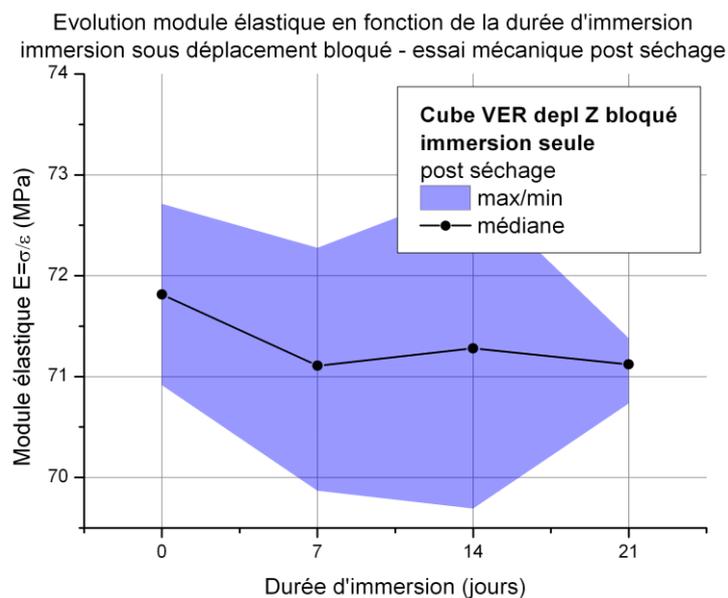


Figure 5-22 : Durabilité post immersion sous contrainte / séchage - Evolution du module d'Young en fonction de la durée d'immersion

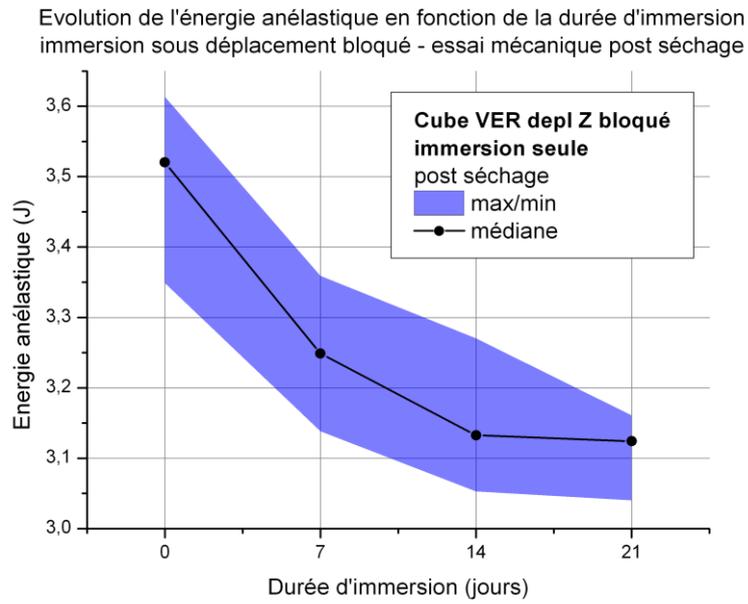


Figure 5-23 : Durabilité post immersion sous contrainte / séchage - Evolution de l'aire sous la courbe contrainte-déformation (domaine anélastique) en fonction de la durée d'immersion

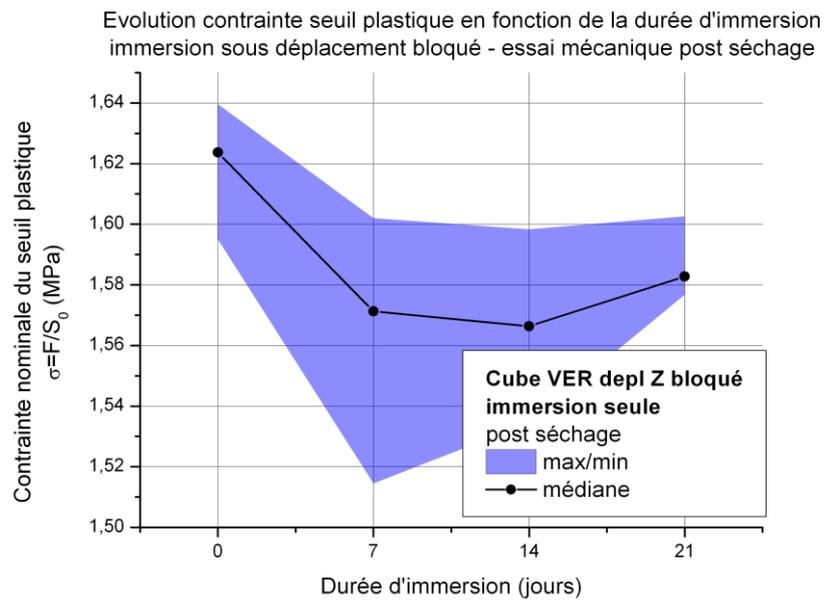


Figure 5-24 : Durabilité post immersion sous contrainte / séchage - Evolution du niveau de contrainte du seuil plastique en fonction de la durée d'immersion

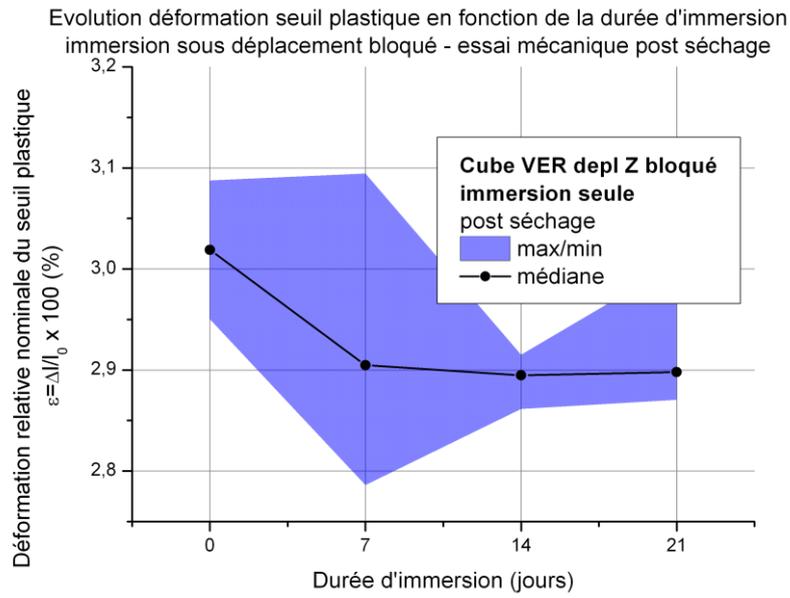


Figure 5-25 : Durabilité post immersion sous contrainte / séchage - Evolution du niveau de déformation du seuil plastique en fonction de la durée d'immersion

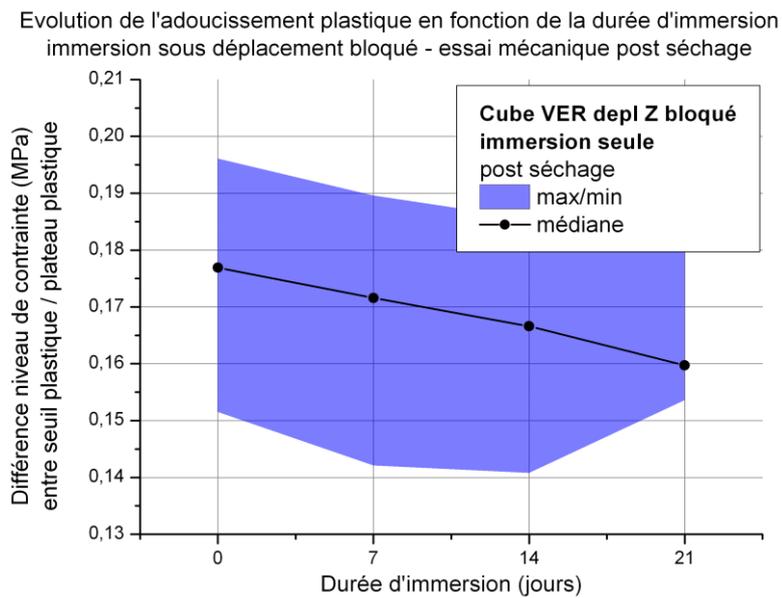


Figure 5-26 : Durabilité post immersion sous contrainte / séchage - Evolution de l'adoucissement plastique en fonction de la durée d'immersion

5.3.2 Caractérisation post enchaînement immersion / choc cryogénique et séchage

La Figure 5-27 présente l'histoire de vieillissement respective des quatre lots d'échantillons testés (0, 7, 14, 21 et 31 jour(s)). Une fois sortie du bac de vieillissement hydrique, les échantillons sont vieillis à -110°C pendant 2h puis conditionnés en atmosphère ambiante (23°C et 50%HR) pendant une durée de 7 jours.

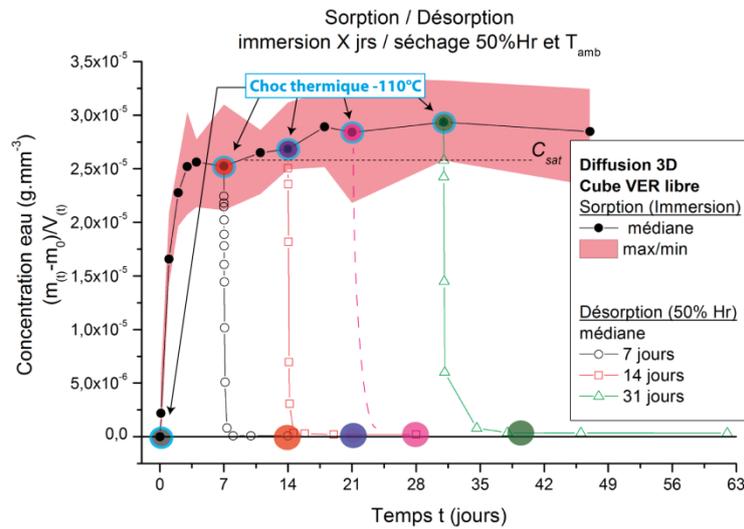


Figure 5-27 : Durabilité post immersion libre /choc thermique / séchage - Courbe concentration massique d'eau contenue dans l'échantillon en fonction du temps | Paramètres des temps de sorption/désorption des lots d'échantillons testés en compression monotone.

La Figure 5-28 présente les courbes moyennes contraintes/déformation correspondantes aux différents vieillissements (durées d'immersion évolutives et sans ou avec choc thermique). D'un point de vue global, les propriétés mécaniques sont sensibles aux vieillissements imposés.

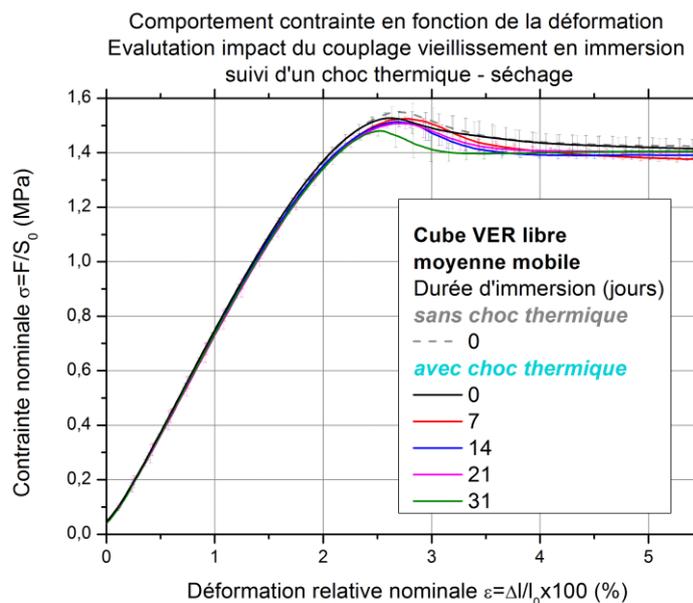


Figure 5-28 : Durabilité post immersion libre /choc thermique / séchage - Courbes contrainte nominale / déformation nominale jusqu'à 5.5% de déformation nominale | Moyenne mobile et écart-type des différents

lots d'échantillons immergés à température ambiante pendant 0,7,14,21 et 31 jours suivi d'un choc thermique à -110°C pendant 2h puis séchés pendant 7 jours.

Afin d'évaluer le degré d'impact du traitement thermique seul, sur les propriétés mécaniques en compression monotone, deux lots d'échantillons non immergés ont été testés : l'un a été soumis au traitement avant l'essai, l'autre non.

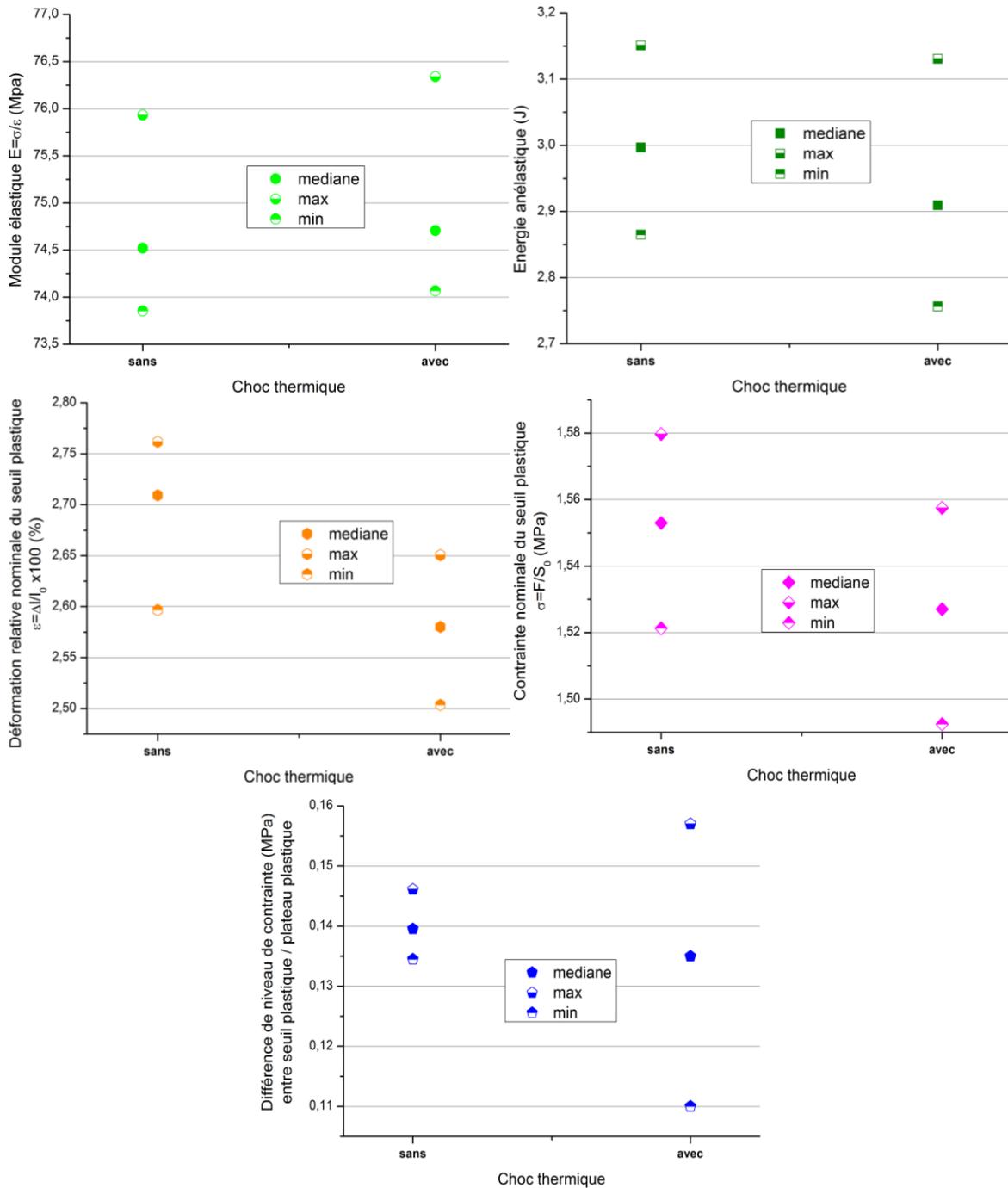


Figure 5-29 : Durabilité post immersion libre / choc thermique / séchage – Effet du traitement thermique à température cryogénique sur des lots d'échantillons non immergés - Evolution des indicateurs module élastique (module d'Young), énergie anélastique, position du seuil plastique et adoucissement plastique en fonction du conditionnement à température cryogénique ou non.

L'endommagement potentiel induit par le traitement thermique cryogénique à -110°C (observations d'écrasements des cellules localisées en périphérie des échantillons, A.G. Denay [15]) affecte peu les propriétés mécaniques en compression monotone (Figure 5-28 - Figure 5-29) ; il est toutefois observé une baisse légèrement plus significative de la position du seuil plastique en contrainte et en déformation.

A noter: Au cours des expériences comparatives suivantes, la référence 0 jours d'immersion correspond aux propriétés du lot d'échantillons soumis au vieillissement thermique seul.

Les cinq figures ci-dessous (Figure 5-30, Figure 5-31, Figure 5-32, Figure 5-33 et Figure 5-34) présentent l'évolution des indicateurs mécaniques macroscopiques en fonction de la durée d'immersion :

- La **décroissance du module élastique** (Figure 5-30) et du niveau de **contrainte du seuil plastique** (Figure 5-32) est **proportionnelle à l'augmentation de la durée d'immersion**.
L'abattement au bout de 31 jours, est de 3% pour le module élastique, et est de 3.5% pour le niveau de contrainte du seuil plastique.
- L'**énergie anélastique** (Figure 5-31) et l'indicateur d'**adoucissement plastique** (Figure 5-34) **évoluent en deux temps** ; une première décroissance lente **jusqu'à 7 – 14 jours** puis, au-delà, une **décroissance** plus importante en fonction de **l'augmentation de la durée d'immersion**.
Au bout de 31 jours d'immersion, l'abattement de l'énergie anélastique est de 17% et celui de l'adoucissement plastique est de 23%.
- Le niveau de **déformation du seuil plastique** évolue également en deux temps (Figure 5-33), il augmente jusqu'à atteindre son **niveau maximal** de **+4.5% au bout de 7 jours d'immersion, puis décroît** quasi-linéairement jusqu'à 31 jours pour atteindre un abattement de -2% .

Les cinétiques d'abattement des différents indicateurs mécaniques observées au cours de cette partie, sont similaires à celles obtenues à la suite des vieillissements hydriques et séchage seul (voir para. 5.2.1.2 p. 200).

L'augmentation du taux de perforation des membranes fines avec l'augmentation de la durée d'immersion (voir para. 4.2.1 p.177), n'a pas d'impact significatif sur les indicateurs mécaniques macroscopiques.

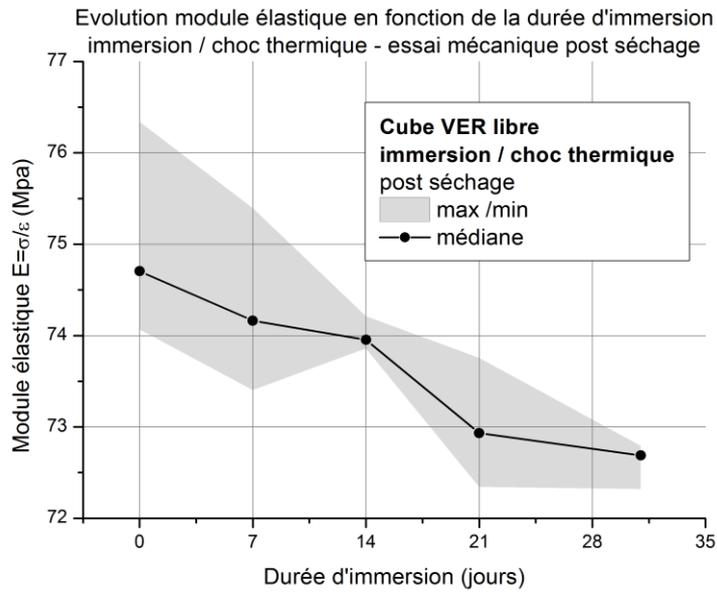


Figure 5-30 : Durabilité post immersion libre / choc thermique / séchage - Evolution du module d'Young en fonction de la durée d'immersion

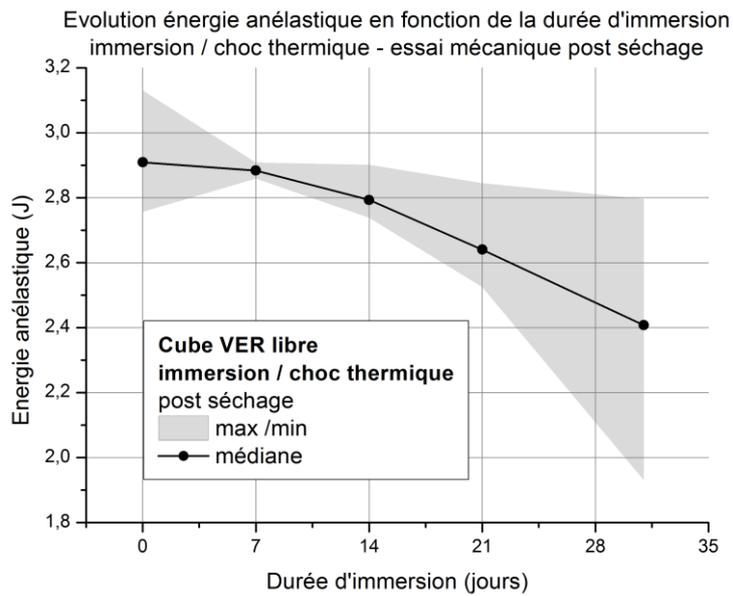


Figure 5-31 : Durabilité post immersion libre / choc thermique / séchage - Evolution de l'aire sous la courbe contrainte-déformation en fonction de la durée d'immersion

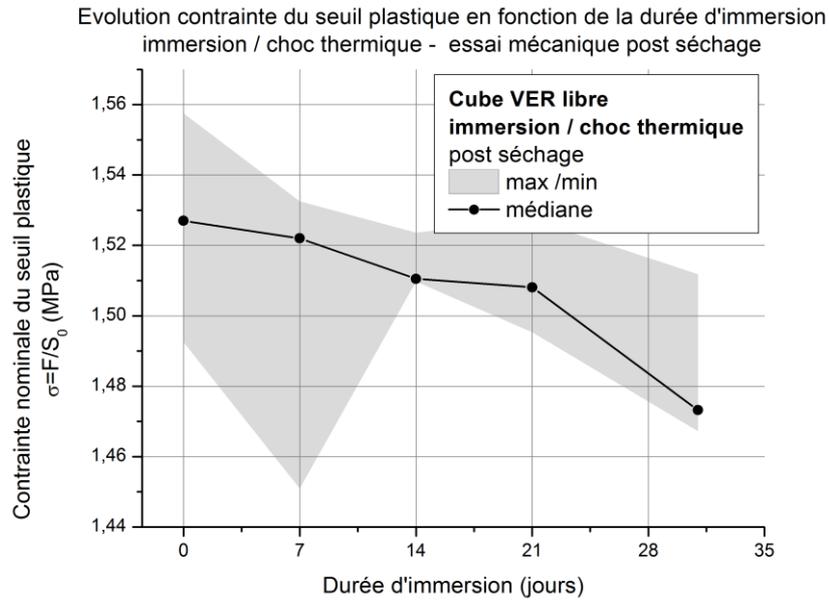


Figure 5-32 : Durabilité post immersion libre / choc thermique / séchage - Evolution du niveau de contrainte du seuil plastique en fonction de la durée d'immersion

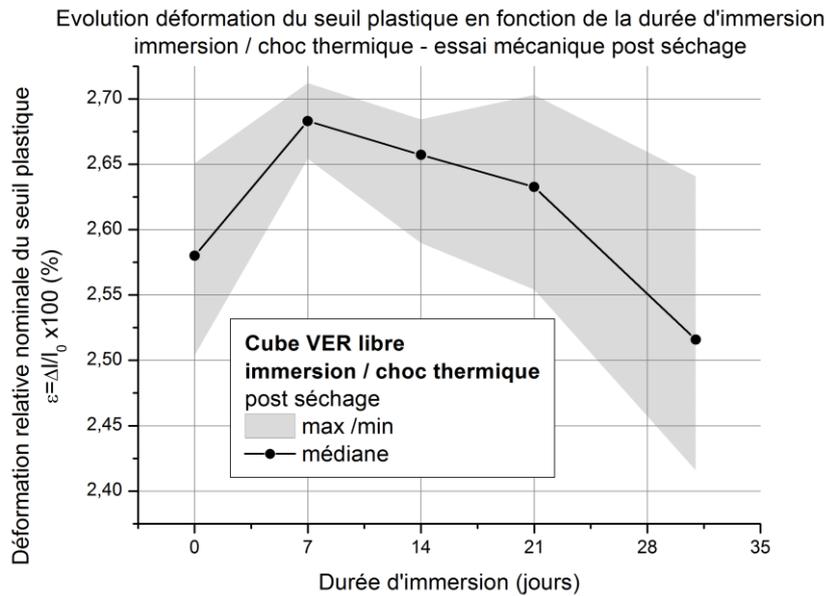


Figure 5-33 : Durabilité post immersion libre / choc thermique / séchage - Evolution du niveau de déformation du seuil plastique en fonction de la durée d'immersion

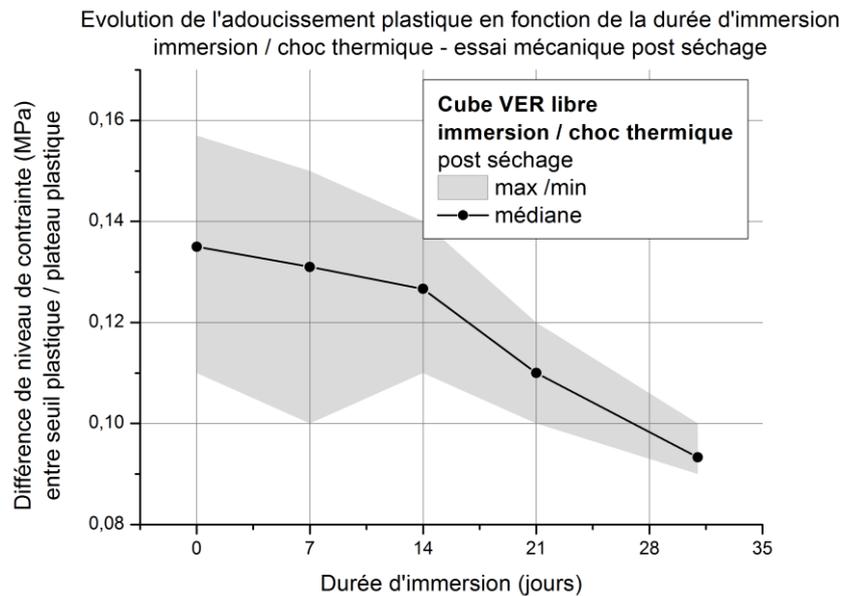


Figure 5-34 : Durabilité post immersion libre / choc thermique / séchage - Evolution de l'adoucissement plastique en fonction de la durée d'immersion

Ce que l'on retient :

La mise en place du suivi des performances mécaniques des vieillissements couplés, en fonction de la durée d'immersion, a permis d'identifier que :

- **L'indicateur de déformation élastique** (module élastique) est très **sensible au phénomène d'endommagement par gonflement/contraction** de la structure cellulaire.
- Les **indicateurs macroscopiques** présentés au cours de chapitre, **qualifient principalement l'intégrité structurale et chimique des arêtes**.

La caractérisation du cube VER en compression ne permet pas de d'identifier précisément l'évolution des propriétés des membranes fines et de suivre d'évolution de la contribution mécaniques des mélanges gazeux encapsulés au sein des cellules.

Ouvertures :

Les précédents résultats montrent que l'essai de compression macroscopique qualifie principalement l'état de la structure cellulaire (arêtes). Les différents vieillissements mise en place ont un impact relativement réduit sur ce paramètre.

Les **mécanismes de déformation** mises en jeu par **l'essai de traction monotone** (réduction angulaire des dièdres et étirement des membranes/arêtes) **peuvent être plus sensibles aux modifications des propriétés physiques et chimiques du matériau R-PUF**, provoquées par le vieillissement hydrique d'une durée de 31 jours.

Conclusion et perspectives

Lors de sa mise en service, la barrière thermique des cuves des méthaniers (LNGC), équipés de la technologie de membrane MarkIII, est soumise à divers sollicitations de type chargements mécaniques et thermiques. Le choix des densités et des épaisseurs, permet le dimensionnement de la cuve. Comme réglementé par le code IGC, et plus particulièrement dans le cadre de l'étude de scénarios de sécurité critiques, il doit être démontré que l'occurrence d'un évènement rare de type pénétration d'eau, n'engendre pas de dommages sévères des composants de la membrane.

L'objectif de cette thèse a été d'étudier le comportement du matériau R-PUF en immersion afin de mieux comprendre les mécanismes de diffusion et l'impact de la pénétration de l'eau sur les propriétés mécaniques du matériau R-PUF.

La première partie bibliographique propose une synthèse de la littérature sur la thématique du vieillissement hydrique, suivant les trois spécificités du matériau R-PUF : une matrice polyuréthane, une structure poreuse à cellule fermée et un renforcement par fibres continues. A partir des données collectées, un modèle analytique a été établi pour interpréter les cinétiques de sorption (modèle de Fick avec concentration variable au bord). Les paramètres de diffusion obtenus semblent être liés aux taux de porosité présents au sein des matériaux.

Le premier volet de la partie expérimentale, a été consacré à l'étude du comportement de sorption du matériau R-PUF en condition d'immersion libre. Il s'avère que l'architecture cellulaire et les positionnements de fibres de verre dans les plans XY induisent un couplage hygro-mécanique anisotrope. Le gonflement de la direction Z (direction non renforcé parallèle à l'épaisseur de membrane), joue un rôle très important sur les niveaux de solubilité de l'eau. Celui-ci est piloté par des réactions de deux natures : physiques à court terme, chimiques à long terme.

La mise en place d'essais de sorption sur des plaques semi-infinies à court terme, a permis de valider le modèle analytique proposé au cours de la partie bibliographique. Les paramètres de diffusion caractérisent le mécanisme et la cinétique de gonflement.

Au cours du deuxième volet, deux scénarios de vieillissement ont été mis en œuvre. Le premier scénario s'est intéressé à un cas particulier du mécanisme du couplage hygro-mécanique ; le gonflement de la direction Z, non renforcée, est bloqué. Dans cette configuration d'immersion, le niveau de solubilité atteint valide les hypothèses du modèle de diffusion précédemment développé. Il s'avère que le chargement mécanique pilote principalement le niveau de solubilité. L'impact sur les coefficients de diffusion est secondaire.

Le second scénario, s'est intéressé à un couplage hygro-thermo-mécanique ; l'enchaînement d'un vieillissement en immersion à température ambiante et d'un vieillissement cryogénique à -110°C provoque une perforation des membranes fines de la structure cellulaire. Le degré d'endommagement induit est proportionnel au niveau de gonflement de la structure cellulaire dans la direction Z non renforcée.

Pour appréhender la complexité du système du vieillissement hydrique du matériau R-PUF, il est nécessaire de mettre en place, à minima, l'étude gravimétrique des cinétiques de sorption de différentes géométries d'échantillon, couplée à des essais de gonflement hygroscopique.

Le modèle de diffusion développé permet d'interpréter les mécanismes hygro-mécaniques au sein du matériau R-PUF. Les paramètres de diffusion peuvent être extrapolés à d'autres densités.

Le dernier volet expérimental a permis la caractérisation de l'impact des différents scénarios d'immersion sur la durabilité des propriétés mécaniques en compression. Il est intéressant d'observer que les mécanismes de déformation élastiques et anélastiques sont respectivement sensibles au vieillissement physique et vieillissement chimique de la matrice polyuréthane.

L'ensemble des résultats obtenus au cours des différents volets de la partie expérimentale ouvrent de nombreuses perspectives :

- La loi de gonflement et les cinétiques de diffusion observées dans le cadre des échantillons VER « libres » et « bloqués », pourraient être interprétées par le développement d'un modèle numérique de diffusion macroscopique. Le degré de détail du modèle se situerait à l'échelle du cube VER ; le volume serait perçu comme un volume homogénéisé. Chaque élément serait piloté par une loi de concentration/déplacement. Ce modèle de diffusion pourrait être envisagé dans le cadre de travaux menés en bureau d'étude.
- L'impact du degré d'anisotropie cellulaire sur les coefficients de diffusion pourrait être mis en évidence par le développement d'un modèle numérique de diffusion mésoscopique. Les travaux menés sur la relation entre le gonflement local de la matrice polyuréthane et l'expansion de la structure macroscopique, pourraient être utilisés comme point de départ. Les trois entités de ce modèle seraient définies par :
 - La matrice polyuréthane dont le comportement serait piloté par une loi de concentration/déplacement,
 - Les volumes intracellulaires dont le niveau de solubilité local dépendrait des niveaux de pression partielle et totale des gaz contenus au sein des cellules,
 - Les faisceaux de fibre de verre relativement insensibles au conditionnement hydrique.
- L'étude de l'impact d'une sollicitation de type fluage sur les cinétiques de sorption pourrait être envisagée. Les résultats de sorption obtenus en fonction des niveaux de déformation pourraient permettre de généraliser l'application de la loi de gonflement précédemment identifiée.
- L'évolution du taux d'endommagement de la structure induit par les cycles de vieillissements thermo-hygro-mécaniques pourrait être plus finement perçue à l'aide de la mise en place d'essai de traction.

A terme, il pourrait être envisageable de construire un modèle couplant diffusion, dégradation chimique et mécanique à l'échelle d'un VER contenant un nombre de cellules représentatif. Le développement d'un tel modèle sophistiqué permettrait d'élaborer un modèle de milieu continu apte à être utilisé par le bureau d'étude pour évaluer les risques dans des configurations réelles. L'avantage d'un modèle à l'échelle du VER est de pouvoir mener une étude paramétrique sur les paramètres de la mésostructure (matière, densité, ...) et de savoir vers quelle architecture il faut tendre pour améliorer la tenue mécanique, optimiser la résistance thermique et assurer un fonctionnement résiduel suffisant en cas d'avarie.

Références

1. BP, *Statistical Review of World Energy - Natural gas*. June 2016.
2. Yu, Y.H., B.G. Kim, and D.G. Lee, *Cryogenic reliability of the sandwich insulation board for LNG ship*. *Composite Structures*, 2013. **95**(0): p. 547-556.
3. Morimoto, K., T. Suzuki, and R. Yosomiya, *Thermal conductivity and thermal expansion behavior of glass fiber-reinforced rigid polyurethane foam*. *Polymer Engineering & Science*, 1984. **24**(12): p. 943-949.
4. Tseng, C.-j., M. Yamaguchi, and T. Ohmori, *Thermal conductivity of polyurethane foams from room temperature to 20 K*. *Cryogenics*, 1997. **37**(6): p. 305-312.
5. Kuhn, J., et al., *Thermal transport in polystyrene and polyurethane foam insulations*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1992. **35**(7): p. 1795-1801.
6. Glicksman, L., *Heat transfer in foams*, in *Low density cellular plastics*, N.C. Hilyard and A. Cunningham, Editors. 1994, Springer Netherlands. p. 104-152.
7. Jarfelt, U. and O. Ramnäs. *Thermal conductivity of polyurethane foam Best performance*. in *10th International Symposium on District Heating and Cooling*. 2006.
8. Wu, J.-W., W.-F. Sung, and H.-S. Chu, *Thermal conductivity of polyurethane foams*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999. **42**(12): p. 2211-2217.
9. Tao, Y., P. Li, and L. Cai, *Effect of Fiber Content on Sound Absorption, Thermal Conductivity, and Compression Strength of Straw Fiber-filled Rigid Polyurethane Foams*. *BioResources*, 2016. **11**(2): p. 4159-4167.
10. Okumoto, Y., et al., *Structural Design Loads*, in *Design of Ship Hull Structures*, Y. Okumoto, et al., Editors. 2009, Springer Berlin Heidelberg. p. 17-32.
11. Kim, K.H., S.H. Yoon, and D.G. Lee, *Vibration isolation of LNG containment systems due to sloshing with glass fiber composite*. *Composite Structures*, 2012. **94**(2): p. 469-476.
12. Kim, M.H., et al., *Cryogenic Fatigue Strength Assessment for MARK-III Insulation System of LNG Carriers*. *Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, 2011. **133**(4): p. 041401-10.
13. Veritas, B., *Design sloshing loads for LNG membrane tanks* Guidance notes NI 554 DT R00 E May 2011 p. 44.
14. Veritas, D.N., *Sloshing analysis of lng membrane tanks*. Classification notes June 2006. **No. 30.9**: p. 49.
15. Denay, A.G., *Mécanismes et tenue mécanique long-terme de mousses polyuréthane pures et renforcées aux températures cryogéniques*, in *Ecole National Supérieure de Mécanique et d'Aéronautique*. 2012. p. 180.
16. Denay, A.-G., et al. *Creep compression behaviour of a polyurethane foam from cryogenic temperatures: size effect and long-term prediction*. in *EPJ Web of Conferences*. 2010. EDP Sciences.
17. Saunders, K.J., *Polyurethanes*, in *Organic Polymer Chemistry*. 1973, Springer Netherlands. p. 318-346.
18. Miller, G.W. and J.H. Saunders, *The thermal analyses of polymers. II. Thermomechanical analyses of segmented polyurethane elastomers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969. **13**(6): p. 1277-1288.
19. Bagdi, K., K. Molnár, and B. Pukánszky, *Thermal analysis of the structure of segmented polyurethane elastomers*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. **98**(3): p. 825-832.

20. Lee, B.S., et al., *Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect*. *Macromolecules*, 2001. **34**(18): p. 6431-6437.
21. Kang, S.M., S.J. Lee, and B.K. Kim, *Shape memory polyurethane foams*. *Express Polymer Letters*, 2012. **6**(1): p. 63-69.
22. Patel, P.S., D.E. Shepherd, and D.W. Hukins, *Compressive properties of commercially available polyurethane foams as mechanical models for osteoporotic human cancellous bone*. *BMC musculoskeletal disorders*, 2008. **9**(1): p. 137.
23. Saint-Michel, F.C., L. ; Cavaille, J.Y. ; Chabert, E., *Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density*. *Composites Science and Technology*, 2006. **66**: p. 2700–2708.
24. Song, B., et al., *The effects of strain rate, density, and temperature on the mechanical properties of polymethylene diisocyanate (PMDI)-based rigid polyurethane foams during compression*. *Journal of Materials Science*, 2009. **44**(2): p. 351-357.
25. Chang, L.-C., Y. Xue, and F.-H. Hsieh, *Comparative study of physical properties of water-blown rigid polyurethane foams extended with commercial soy flours*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **80**(1): p. 10-19.
26. J.Gibson, L. and M. F.Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*. 1999: Cambridge University Press. 532.
27. Yu, Y.H., B.G. Kim, and D.G. Lee, *Cryogenic reliability of composite insulation panels for liquefied natural gas (LNG) ships*. *Composite Structures*, 2012. **94**(2): p. 462-468.
28. Yu, Y.H., et al., *Cryogenic characteristics of chopped glass fiber reinforced polyurethane foam*. *Composite Structures*, 2014. **107**: p. 476-481.
29. Denay, A.-G., et al., *Compression behavior of glass-fiber-reinforced and pure polyurethane foams at negative temperatures down to cryogenic ones*. *Journal of Cellular Plastics*, 2013. **49**(3): p. 209-222.
30. Kim, S.J., et al., *EVALUATION OF STRUCTURAL BEHAVIOR OF LNG INSULATION SYSTEM UNDER IMPACT LOADS*. 18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS 2011.
31. Wang, B. and J.W. Kim. *Strength evaluation of lng containment system considering fluid-structure interaction under sloshing impact pressure in 26th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering June 10-15, 2007*. 2007 San Diego, California, USA
32. Kim, M.H., et al., *Fatigue strength assessment of MARK-III type LNG cargo containment system*. *Ocean Engineering*, 2010. **37**(14–15): p. 1243-1252.
33. Berthier, *Polyuréthanes PUR*. *Techniques de l'ingénieur Matières thermodurcissables : monographies*, 2009. **base documentaire : TIB146DUO**(ref. article : am3425).
34. Zhang, Y., et al., *The durability of clear polyurethane coil coatings studied by FTIR peak fitting*. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. **98**(2): p. 527-534.
35. Kovačević, V., et al., *Role of the polyurethane component in the adhesive composition on the hydrolytic stability of the adhesive*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1993. **13**(2): p. 126-136.
36. Boubakri, A., et al., *Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material*. *Materials & Design*, 2009. **30**(10): p. 3958-3965.
37. Chapman, T.M., *Models for polyurethane hydrolysis under moderately acidic conditions: A comparative study of hydrolysis rates of urethanes, ureas, and amides*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1989. **27**(6): p. 1993-2005.
38. Gunatillake, P.A., et al., *Polyurethane elastomers based on novel polyether macrodiols and MDI: Synthesis, mechanical properties, and resistance to hydrolysis and oxidation*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992. **46**(2): p. 319-328.
39. Petrović, Z.S. and J. Ferguson, *Polyurethane elastomers*. *Progress in Polymer Science*, 1991. **16**(5): p. 695-836.

40. Hatakeyama, T., et al., *Glass transition of rigid polyurethane foams derived from sodium lignosulfonate mixed with diethylene, triethylene and polyethylene glycols*. *Thermochimica Acta*, 2004. **416**(1–2): p. 29-33.
41. Jiao, L., et al., *Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS*. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. **98**(12): p. 2687-2696.
42. Şerban, D.-A., et al., *Evaluation of the mechanical and morphological properties of long fibre reinforced polyurethane rigid foams*. *Polymer Testing*, 2016. **49**: p. 121-127.
43. Stirna, U., et al., *Mechanical properties of rigid polyurethane foams at room and cryogenic temperatures*. *Journal of Cellular Plastics*, 2011. **47**(4): p. 337-355.
44. Yakushin, V., U. Cabulis, and I. Sevastyanova, *Effect of Filler Type on the Properties of Rigid Polyurethane Foams at a Cryogenic Temperature*. *Mechanics of Composite Materials*, 2015. **51**(4): p. 447-454.
45. Zaslowsky, M., *Multiaxial-stress studies on rigid polyurethane foam*. *Experimental Mechanics*, 1973. **13**(2): p. 70-76.
46. Zieleniewska, M., et al., *Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste*. *Polymer Degradation and Stability*, 2015.
47. Dounis, D.V. and G.L. Wilkes, *Structure-property relationships of flexible polyurethane foams*. *Polymer*, 1997. **38**(11): p. 2819-2828.
48. Moreland, J.C., G.L. Wilkes, and R.B. Turner, *Viscoelastic behavior of flexible slabstock polyurethane foams: Dependence on temperature and relative humidity. I. Tensile and compression stress (load) relaxation*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. **52**(4): p. 549-568.
49. Singh, R., P. Davies, and A.K. Bajaj, *Identification of Nonlinear and Viscoelastic Properties of Flexible Polyurethane Foam*. *Nonlinear Dynamics*, 2003. **34**(3-4): p. 319-346.
50. White, S.W., et al., *Experimental Techniques and Identification of Nonlinear and Viscoelastic Properties of Flexible Polyurethane Foam*. *Nonlinear Dynamics*, 2000. **22**(3): p. 281-313.
51. Neff, R.A. and T.M. Marsalko, *Roles of conventional polyol and isocyanate in humid aging and durability of molded seating foam*. *Journal of Cellular Plastics*, 1999. **35**(6): p. 492 - 513.
52. Lin, S.B., et al., *Segmental orientation studies of polyether polyurethane block copolymers with different hard segment lengths and distributions*. *Colloid and Polymer Science*, 1985. **263**(2): p. 128-140.
53. Cauich-Rodríguez, J.V., et al., *Degradation of Polyurethanes for Cardiovascular Applications*. *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*. 2013.
54. Gorna, K. and S. Gogolewski, *Preparation, degradation, and calcification of biodegradable polyurethane foams for bone graft substitutes*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2003. **67A**(3): p. 813-827.
55. Chen, F. and Z. Lu, *Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **111**(1): p. 508-516.
56. Yu, Y.H., et al., *Cryogenic characteristics of chopped glass fiber reinforced polyurethane foam*. *Composite Structures*, 2014. **107**(0): p. 476-481.
57. Aou, K., et al., *Characterization of polyurethane hard segment length distribution using soft hydrolysis/MALDI and Monte Carlo simulation*. *Polymer*, 2013. **54**(18): p. 5005-5015.
58. Boubakri, A., et al., *Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane*. *Materials & Design*, 2010. **31**(9): p. 4194-4201.
59. Pegoretti, A., et al., *Hydrolytic resistance of model poly (ether urethane ureas) and poly (ester urethane ureas)*. *Journal of applied polymer science*, 1998. **70**(3): p. 577-586.
60. Pretsch, T., I. Jakob, and W. Müller, *Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(1): p. 61-73.
61. Coleman, M.M., et al., *Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends*. *Macromolecules*, 1988. **21**(1): p. 59-65.

62. Mishra, A.K., et al., *FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings*. Progress in Organic Coatings, 2006. **55**(3): p. 231-243.
63. Petrović, Z.S., I. Javni, and Ž. Jelčić, *The effect of segment length and concentration on dielectric properties of polypropyleneoxide-based polyurethanes*. Colloid and Polymer Science, 1989. **267**(12): p. 1077-1086.
64. Semsarzadeh, M.A., et al., *The effect of hard segments on the gas separation properties of polyurethane membranes*. Iranian Polymer Journal, 2007. **16**(12): p. 819.
65. Hu, J.-L. and S. Mondal, *Structural characterization and mass transfer properties of segmented polyurethane: influence of block length of hydrophilic segments*. Polymer International, 2005. **54**(5): p. 764-771.
66. Luo, Wang, and Ying, *Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer*. Macromolecules, 1997. **30**(15): p. 4405-4409.
67. Wilhelm, C. and J.-L. Gardette, *Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: aliphatic poly(ether-urethane)s*. Polymer, 1998. **39**(24): p. 5973-5980.
68. Apostol, D. and D. Constantinescu, *Temperature and speed of testing influence on the densification and recovery of polyurethane foams*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2013. **17**(1): p. 111-136.
69. Bagdi, K., et al., *Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers*.
70. Candia, F. and R. Russo, *Effect of water vapour on the aging of a polyurethane elastomer*. Journal of thermal analysis, 1985. **30**(6): p. 1325-1329.
71. Hou, C., et al., *Mechanical response of hard bio-based PU foams under cyclic quasi-static compressive loading conditions*. International Journal of Fatigue, 2014. **59**(0): p. 76-89.
72. Javni, I., W. Zhang, and Z.S. Petrović, *Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(13): p. 2912-2916.
73. McBane, J.E., J.P. Santerre, and R.S. Labow, *The interaction between hydrolytic and oxidative pathways in macrophage-mediated polyurethane degradation*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007. **82A**(4): p. 984-994.
74. Chen, Y., et al., *The polyurethane membranes with temperature sensitivity for water vapor permeation*. Journal of Membrane Science, 2007. **287**(2): p. 192-197.
75. Xu, M., et al., *Structure and morphology of segmented polyurethanes: 4. Domain structures of different scales and the composition heterogeneity of the polymers*. Polymer, 1987. **28**(13): p. 2183-2189.
76. Howard, G.T., *Biodegradation of polyurethane: a review*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2002. **49**(4): p. 245-252.
77. Kanapitsas, A., et al., *Molecular mobility and hydration properties of segmented polyurethanes with varying structure of soft- and hard-chain segments*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(8): p. 1209-1221.
78. Park, S.-B., et al., *Effect of the blowing agent on the low-temperature mechanical properties of CO₂- and HFC-245fa-blown glass-fiber-reinforced polyurethane foams*. Composites Part B: Engineering, 2016. **93**: p. 317-327.
79. Yilgör, E., et al., *Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers*. Polymer, 2000. **41**(3): p. 849-857.
80. Chen, K.-S., et al., *Soft-and hard-segment phase segregation of polyester-based polyurethane*. Journal of Polymer Research, 2001. **8**(2): p. 99-109.
81. Kapps, M. and S. Buschkamp, *Production de mousses polyuréthannes (PUR) rigides*. Insulation Information Technique, 2004. **Numéro 2004-06-30** p. 1- 41.
82. Jérôme, B., *Fabrication des mousses en polyuréthane*. Techniques de l'ingénieur Plasturgie : procédés spécifiques aux composites, 2009. **base documentaire : TIB474DUO**(ref. article : am3714).

83. Pichon, P., *Fatigue thermomécanique des élastomères polyurethane : Caractérisation expérimentale de l'évolution des microstructures et modélisation des échanges thermiques*. 2010, Université de Lille 1.
84. Zlatanić, A., et al., *Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**(5): p. 809-819.
85. Van Bogart, J.W.C., P.E. Gibson, and S.L. Cooper, *Structure-property relationships in polycaprolactone-polyurethanes*. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1983. **21**(1): p. 65-95.
86. Pissis, P., et al., *Water effects in polyurethane block copolymers*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1996. **34**(9): p. 1529-1539.
87. Martin, D.J., et al., *The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. II. SAXS-DSC annealing study*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. **64**(4): p. 803-817.
88. Patrício, P.S.O., G.G. Silva, and J.C. Machado, *Free volume properties of thermoplastic polyurethane/polymethylmethacrylate blends: Evidence of interchain interaction*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **105**(2): p. 641-646.
89. Prisacariu, C., et al., *Morphological features and thermal and mechanical response in segmented polyurethane elastomers based on mixtures of isocyanates*. *Polym J*, 2011. **43**(7): p. 613-620.
90. Wen, T.-C., et al., *The effect of DMPA units on ionic conductivity of PEG–DMPA–IPDI waterborne polyurethane as single-ion electrolytes*. *Polymer*, 1999. **40**(14): p. 3979-3988.
91. Šebenik, U. and M. Krajnc, *Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2007. **27**(7): p. 527-535.
92. Wang, L.-F., *Effect of soft segment length on the thermal behaviors of fluorinated polyurethanes*. *European Polymer Journal*, 2005. **41**(2): p. 293-301.
93. KPX-Chemical. 2009; Available from: <http://www.kpxchemical.com/Eng/Prod/?CodeFlag=0012>.
94. Zhang, Y., *A spectroscopic study of the degradation of polyurethane coil coatings*. 2012, Queen Mary, University of London.
95. Dannoux, A., *Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique: application à un polyuréthane*. 2007, Paris 11.
96. Pellizzi, E., *Etude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes*. 2012, Evry-Val d'Essonne.
97. Park, S.-B., et al., *Polymeric foams for cryogenic temperature application: Temperature range for non-recovery and brittle-fracture of microstructure*. *Composite Structures*, 2016. **136**: p. 258-269.
98. Velasco, J.I., et al., *Foaming behaviour and cellular structure of LDPE/hectorite nanocomposites*. *Polymer*, 2007. **48**(7): p. 2098-2108.
99. Mills, N.J. and H.X. Zhu, *The high strain compression of closed-cell polymer foams*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1999. **47**(3): p. 669-695.
100. Saenz, E.E., L.A. Carlsson, and A.M. Karlsson, *In situ analysis of fatigue crack propagation in polymer foams*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2013. **101**(0): p. 23-32.
101. Gong, L., S. Kyriakides, and W.Y. Jang, *Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties*. *International Journal of Solids and Structures*, 2005. **42**(5–6): p. 1355-1379.
102. Gong, L. and S. Kyriakides, *Compressive response of open cell foams Part II: Initiation and evolution of crushing*. *International Journal of Solids and Structures*, 2005. **42**(5–6): p. 1381-1399.
103. Kanny, K., et al., *Dynamic mechanical analyses and flexural fatigue of PVC foams*. *Composite Structures*, 2002. **58**(2): p. 175-183.

104. Linul, E., et al., *Study of factors influencing the mechanical properties of polyurethane foams under dynamic compression*. Journal of Physics: Conference Series, 2013. **451**(1): p. 012002.
105. Denay, A.-G., et al., *Size effect in glass fiber reinforced and pure polyurethane foams in monotonic and creep compression*. Journal of Cellular Plastics, 2012. **48**(3): p. 221-238.
106. Han, D.-S., et al., *The effects of glass fiber reinforcement on the mechanical behavior of polyurethane foam*. Journal of Mechanical Science and Technology, 2010. **24**(1): p. 263-266.
107. Lee, C.-S., et al., *A temperature- and strain-rate-dependent isotropic elasto-viscoplastic model for glass-fiber-reinforced polyurethane foam*. Materials & Design, 2015. **84**: p. 163-172.
108. IFA. *GESTIS Substance Database - 1,1-Dichloro-1-fluoroethane R 141b*. 2009; Available from: [http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/530661.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis-en.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_en/530661.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
109. Cao, X., et al., *Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties*. Polymer, 2005. **46**(3): p. 775-783.
110. Zhou, J., et al., *Thermomechanical analyses of phenolic foam reinforced with glass fiber mat*. Materials & Design, 2013. **51**(0): p. 131-135.
111. Lee, C.-S. and J.-M. Lee, *Failure analysis of reinforced polyurethane foam-based LNG insulation structure using damage-coupled finite element analysis*. Composite Structures, 2014. **107**(0): p. 231-245.
112. Pegoretti, A., M.L. Accorsi, and A.T. Dibenedetto, *Fracture toughness of the fibre-matrix interface in glass-epoxy composites*. Journal of Materials Science, 1996. **31**(23): p. 6145-6153.
113. Neogi, P., *Diffusion in polymers*. Vol. 32. 1996: CRC Press.
114. Yang, B., et al., *Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer*. Polymer, 2006. **47**(4): p. 1348-1356.
115. Chen, T.K., Y.I. Tien, and K.H. Wei, *Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites*. Polymer, 2000. **41**(4): p. 1345-1353.
116. Yilgör, I. and E. Yilgör, *Hydrophilic polyurethaneurea membranes: influence of soft block composition on the water vapor permeation rates*. Polymer, 1999. **40**(20): p. 5575-5581.
117. Wolińska-Grabczyk, A., *Effect of the hard segment domains on the permeation and separation ability of the polyurethane-based membranes in benzene/cyclohexane separation by pervaporation*. Journal of Membrane Science, 2006. **282**(1-2): p. 225-236.
118. Tanzi, M.C., et al., *Chemical stability of polyether urethanes versus polycarbonate urethanes*. Journal of biomedical materials research, 1997. **36**(4): p. 550-559.
119. Tatai, L., et al., *Thermoplastic biodegradable polyurethanes: The effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation*. Biomaterials, 2007. **28**(36): p. 5407-5417.
120. Jacques, V. and F. Bruno, *Vieillessement physique des matériaux polymères*. Techniques de l'ingénieur Matériaux: résistance à la corrosion et au vieillissement, 2005. **base documentaire : TIB373DUO**(ref. article : cor108).
121. Adamson, M., *Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(7): p. 1736-1745.
122. Sar, B.E., et al. *Couplage diffusion d'humidité/ états mécaniques internes dans les polymères et composites - une approche thermodynamique*. in *17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17)*. 2011. Poitiers-Futuroscope, France.
123. Crank, J., *The mathematics of diffusion*. 1979: Oxford university press.
124. Le Gac, P.Y., D. Choqueuse, and D. Melot, *Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions*. Polymer Testing, 2013. **32**(8): p. 1588-1593.
125. Jacques, V., *Action de l'eau sur les plastiques*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2000. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3165).
126. LE GAC, P.Y., *Durability of polychloroprene rubber for marine application*. 2014, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM.

127. Jacques, V. and R. Emmanuel, *Vieillesse chimique des polymères Physicochimie de la stabilisation*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2012. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3153).
128. Jacques, V. and R. Emmanuel, *Vieillesse chimique des polymères Cinétique de dégradation*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2011. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3152).
129. Takahara, A., et al., *Effect of soft segment chemistry on the biostability of segmented polyurethanes. II. In vitro hydrolytic degradation and lipod sorption*. Journal of Biomedical Materials Research, 1992. **26**(6): p. 801-818.
130. Salazar, M.R., et al., *Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. III. Estane 5703 hydrolysis: Experiments and modeling*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003. **41**(8): p. 1136-1151.
131. Partini, M. and R. Pantani, *FTIR analysis of hydrolysis in aliphatic polyesters*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(8): p. 1491-1497.
132. O'Connor, C., *Acidic and basic amide hydrolysis*. Quarterly Reviews, Chemical Society, 1970. **24**(4): p. 553-564.
133. Müller, W.W. and T. Pretsch, *Hydrolytic aging of crystallizable shape memory poly(ester urethane): Effects on the thermo-mechanical properties and visco-elastic modeling*. European Polymer Journal, 2010. **46**(8): p. 1745-1758.
134. Smith, R., D.F. Williams, and C. Oliver, *The biodegradation of poly(ether urethanes)*. Journal of Biomedical Materials Research, 1987. **21**(9): p. 1149-1165.
135. Chang, V.C. and J. Kennedy, *Gas permeability, water absorption, hydrolytic stability and air-oven aging of polyisobutylene-based polyurethane networks*. Polymer Bulletin, 1982. **8**(2-4): p. 69-74.
136. Gugliuzza, A. and E. Drioli, *A review on membrane engineering for innovation in wearable fabrics and protective textiles*. Journal of Membrane Science, 2013. **446**(0): p. 350-375.
137. Nakao, S.-i., *Determination of pore size and pore size distribution: 3. Filtration membranes*. Journal of Membrane Science, 1994. **96**(1-2): p. 131-165.
138. Pilon, L., A.G. Fedorov, and R. Viskanta, *Gas Diffusion in Closed-Cell Foams*. 2000, SAGE.
139. Kim, J.-H., J.A. Ochoa, and S. Whitaker, *Diffusion in anisotropic porous media*. Transport in Porous Media, 1987. **2**(4): p. 327-356.
140. Ma, Q. and Z. Chen, *Numerical study on gas diffusion in isotropic and anisotropic fractal porous media (gas diffusion in fractal porous media)*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014. **79**: p. 925-929.
141. Sabbahi, A., J. Bouzon, and J.M. Vergnaud, *Modelling of the drying process of polyurethane foam*. European Polymer Journal, 1992. **28**(3): p. 305-309.
142. Sabbahi, A., J. Bouzon, and J.M. Vergnaud, *Absorption-desorption history of water at 100° by polyurethane foam*. European Polymer Journal, 1994. **30**(5): p. 657-660.
143. Sabbahi, A. and J.M. Vergnaud, *Absorption of water at 100°C by polyurethane foam*. European Polymer Journal, 1991. **27**(8): p. 845-850.
144. Sabbahi, A. and J.M. Vergnaud, *Absorption of water by polyurethane foam. modelling and experiments*. European Polymer Journal, 1993. **29**(9): p. 1243-1246.
145. Saha, M., et al. *Moisture absorption behavior and its effect on flexure properties of polyurethane foams*. 2008.
146. Adão, H., et al., *Water absorption by cellular polymers*. Journal of Materials Science Letters, 1996. **15**(13): p. 1129-1131.
147. Huo, Z., et al., *Experimentation and simulation of moisture diffusion in foam-cored polyurethane sandwich structure*. Journal of Sandwich Structures & Materials, 2015. **18**(1): p. 30-49.
148. Oprea, S., V.O. Potolinca, and C.D. Varganici, *Synthesis and properties of polyurethane urea with pyridine-2,6-dicarboxamide moieties in their structure*. RSC Advances, 2016. **6**(108): p. 106904-106913.

149. Cai, L.-W. and Y. Weitsman, *Non-Fickian moisture diffusion in polymeric composites*. Journal of composite materials, 1994. **28**(2): p. 130-154.
150. Durier, A.-L., *Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères*. 2008, Arts et Métiers ParisTech.
151. Lefebvre, X., D. Choqueuse, and P. Chauchot, *Durability of syntactic foams for deep offshore insulation: modelling of water uptake under representative ageing conditions in order to predict the evolution of buoyancy and thermal conductivity*. Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP, 2009. **64**(2): p. 165-178.
152. Chen, C.-J., et al., *Composition, thermal and tensile properties of polyurethane-urea-silica hybrids*. RSC Advances, 2013. **3**(25): p. 9729-9738.
153. Pearson, G.J., *Long term water sorption and solubility of composite filling materials*. Journal of Dentistry, 1979. **7**(1): p. 64-68.
154. Das, B., *Restricted equilibrium swelling—A true measure of adhesion between short fibers and rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 1973. **17**(4): p. 1019-1030.
155. Varghese, S., et al., *Effect of Adhesion on the Equilibrium Swelling of Short Sisal Fiber Reinforced Natural Rubber Composites*. Rubber Chemistry and Technology, 1995. **68**(1): p. 37-49.
156. Simar, A., Simar, *Effect of water absorption on the properties of organic matrix/woven fabric composite manufactured by RTM process : Evidence of coupling between water absorption and thermo-oxidation of the matrix*. 2014, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers.
157. Chilali, A., et al., *Effect of geometric dimensions and fibre orientation on 3D moisture diffusion in flax fibre reinforced thermoplastic and thermosetting composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017. **95**: p. 75-86.
158. Shen, C.-H. and G.S. Springer, *Moisture absorption and desorption of composite materials*. Journal of Composite Materials, 1976. **10**(1): p. 2-20.
159. Bao, L.-R. and A.F. Yee, *Moisture diffusion and hygrothermal aging in bismaleimide matrix carbon fiber composites—part I: uni-weave composites*. Composites Science and Technology, 2002. **62**(16): p. 2099-2110.
160. Grace, L.R. and M.C. Altan, *Non-fickian three-dimensional hindered moisture absorption in polymeric composites: Model development and validation*. Polymer Composites, 2013. **34**(7): p. 1144-1157.
161. Grace, L.R. and M.C. Altan, *Characterization of anisotropic moisture absorption in polymeric composites using hindered diffusion model*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. **43**(8): p. 1187-1196.
162. Neumann, S. and G. Marom, *Free-volume dependent moisture diffusion under stress in composite materials*. Journal of Materials Science, 1986. **21**(1): p. 26-30.
163. Assarar, M., et al., *Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres*. Materials & Design, 2011. **32**(2): p. 788-795.
164. Chadefaux, C., et al., *Curve-fitting Micro-ATR-FTIR studies of the amide I and II bands of type I collagen in archaeological bone materials*. e-PRESERVATION Science, 2009. **6**: p. 129-137.
165. Aragão, B.J.G.d. and Y. Messaddeq, *Peak separation by derivative spectroscopy applied to ftir analysis of hydrolized silica*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2008. **19**: p. 1582-1594.
166. Ayres, E., R.L. Oréfice, and M.I. Yoshida, *Phase morphology of hydrolysable polyurethanes derived from aqueous dispersions*. European Polymer Journal, 2007. **43**(8): p. 3510-3521.

Etude du vieillissement hydrique et des effets de couplages hygro-thermo-mécaniques sur le comportement d'une mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre au sein d'une membrane Mark III

Résumé : L'isolation des cuves des méthaniers, utilisant la technologie de membrane MarkIII, est garantie par l'agencement de barrières thermiques réalisées à l'aide de blocs de mousse polyuréthane renforcée. La membrane est dimensionnée pour résister aux diverses sollicitations mécaniques et thermiques de service. De plus, dans le cadre de l'étude de scénarios de sécurité critiques, il doit être démontré que l'occurrence d'un évènement rare de type pénétration d'eau, n'engendre pas de dommages sévères des composants de la membrane.

L'objet de ce travail est d'étudier le comportement de la mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre en immersion afin d'aider à une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion et de l'impact de la pénétration de l'eau sur les propriétés du matériau.

La mise en place d'essais de sorption à température ambiante, suivant trois conditionnements « libre », « bloqué » et « couplé » a permis d'identifier respectivement une loi de gonflement, une loi de chargement et une loi d'endommagement.

En conditionnement « libre », l'architecture cellulaire et les positionnements de fibres de verre dans les plans XY induisent un couplage hygro-mécanique anisotrope. Le gonflement de la direction Z, joue un rôle très important sur les niveaux de solubilité de l'eau.

En conditionnement « bloqué », le blocage du déplacement des faces perpendiculaires à la direction Z induit une augmentation du niveau de contrainte interne en fonction de la progression du front de pénétration.

En conditionnement « couplé », l'enchaînement d'un vieillissement hydrique et d'un vieillissement cryogénique engendre un endommagement, dont le degré est proportionnel au niveau de gonflement de la structure cellulaire.

L'impact de ces différents conditionnements sur la durabilité des propriétés mécaniques du matériau a été évalué.

Mots-clés : Mousse polyuréthane renforcée, Diffusion, Gonflement, Contrainte, Vieillissement cryogénique, Durabilité, Propriétés mécaniques

Study of water aging and hygro-thermo-mechanical coupling effects on the behavior of a glass fiber reinforced polyurethane foam in a Mark III membrane system

Abstract: The insulation of containment membrane of liquid natural gas carrier using the MarkIII membrane system, consists of load-bearing system made of panels in glass fiber reinforced polyurethane foam. The membrane is designed to resist to mechanical and thermal service load cases. As stated by IGC code regulation, and more specifically in some critical safety scenario, it has to be demonstrated that the cargo containment system will keep its integrity and main functions when subjected to water leakage through the inner hull wall (ballast).

The challenge of this study is to appreciate the behavior of the reinforced polyurethane foam in immersion, which could widen the understanding of both water diffusion mechanisms and the impact of water penetration on the properties of the material.

The setting up of water sorption tests at ambient temperature, according to three conditioning "free", "blocked" and "coupled" has allowed to identify a swelling law, a loading law and a damage law.

In "free" conditioning, the cellular structure and the orientation of glass fibers in XY planes induce an anisotropic hygro-mechanical coupling. The swelling of Z direction has an important impact on the water solubility levels.

In "blocked" conditioning, the blocking of the displacement of the faces perpendicular to the Z direction induces an increase in the internal stress levels as a function of the progression of the penetration front.

In "coupled" conditioning, the sequence of the water aging and the cryogenic aging causes several damages. The damage degree is proportional to the hygroscopic swelling level of the cellular structure.

The impact of these different conditionings on the durability of the material mechanical properties has been evaluated.

Keywords: Reinforced polyurethane foam, Diffusion, Swelling, Stress, Cryogenic aging, Durability, Mechanical properties