



HAL
open science

Analyse micromécanique des variations dimensionnelles de matériaux alvéolaires - Application au polystyrène expansé

Teddy Fen-Chong

► **To cite this version:**

Teddy Fen-Chong. Analyse micromécanique des variations dimensionnelles de matériaux alvéolaires - Application au polystyrène expansé. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT: . tel-00282617

HAL Id: tel-00282617

<https://pastel.hal.science/tel-00282617v1>

Submitted on 28 May 2008

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

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

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : MÉCANIQUE
(*Mécanique des Matériaux*)

par

Teddy FEN-CHONG

SUJET DE THÈSE :

**Analyse Micromécanique des Variations
Dimensionnelles de Matériaux Alvéolaires**

- Application au Polystyrène Expandé -

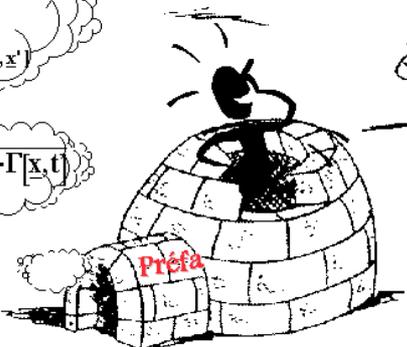
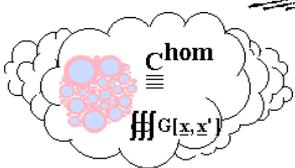
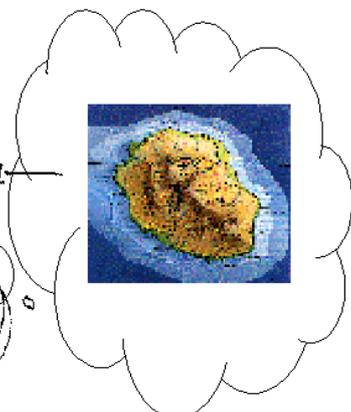
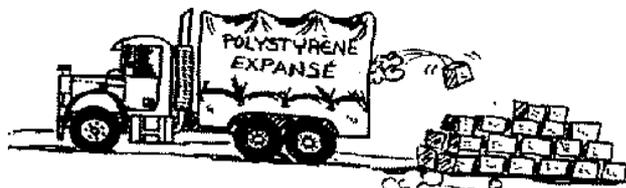
Soutenue le 15 Décembre 1998 devant le jury composé de :

Président : M. André DRAGON

Rapporteurs : M. Jean-Claude MICHEL
M. Robert SCHIRRER

Examineurs : M. Jean-Louis HALARY
M. René Da SILVA
M. André ZAOUÏ

Directeur de thèse : Mme. Éveline HERVÉ



TARCE 03

Au doux souvenir de mon père qui avait fait sienne cette devise :

Considérez votre nature d'hommes :

Vous n'avez pas été créés pour vivre comme des brutes,

Mais pour chercher à acquérir vertu et connaissances.

Paroles d'Ulysse à ses compagnons

DANTE, Divine Comédie, Enfer, Chant XXVI

Remerciements

“Il n’y a guère au monde un plus bel excès que celui de la reconnaissance.”

Jean de La Bruyère

Ce mémoire est une empreinte de mon apprentissage auprès d’André ZAOUI, d’Éveline HERVÉ et de Thierry BRETHERAU, de *l’esprit* et des méthodes de la Micromécanique que j’ai pu mettre en œuvre au Laboratoire de Mécanique des Solides de l’École Polytechnique. Je remercie son Directeur, Pierre BÉREST, de m’y avoir accueilli.

À André, qui initialement m’a proposé cette expérience très enrichissante et que j’ai retrouvé avec grande joie dans mon jury, je témoigne toute ma gratitude pour s’être préoccupé de mon sort durant ces trois années. Son altruisme et sa très grande disponibilité et profondeur d’esprit font que je garderai un grand souvenir de ces quelques fins d’après-midi passées dans son bureau. “*Science sans conscience n’est que ruine de l’âme*”, énonça un jour François RABELAIS... Encore merci, André.

À Éveline, qui a assuré la direction de ma thèse et partagé mes moments difficiles, je sais gré de son soutien constant alors que le doute s’emparait progressivement de moi suite au retrait... des industriels. J’ai beaucoup apprécié sa grandeur humaine, sa modestie, et la confiance qu’elle m’a manifestée.

À Thierry, je suis redevable de nombreuses et fructueuses discussions et de m’avoir fait *sentir* la pertinence d’une approche *matériau* ; je lui demanderai juste de l’indulgence pour ne pas avoir pu mener à bien toutes les expériences qui m’auraient été nécessaires et utiles...

Je remercie vivement André DRAGON pour m’avoir fait l’honneur de présider mon jury, Jean-Claude MICHEL et Robert SCHIRRER pour avoir accepté d’être rapporteurs de ma thèse à *deux pattes*.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Jean-Louis HALARY, également membre de mon jury, et à André DUBAULT pour s'être intéressés à mes travaux à un moment charnière et pour m'avoir offert l'opportunité de découvrir un laboratoire de chimie, en l'occurrence, le Laboratoire de Physico-Chimie Structurale & Macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique-Chimie Industrielle de la Ville de Paris. Je remercie son Directeur, Lucien MONNERIE, d'avoir bien voulu tolérer la présence d'un mécanicien en ces lieux !

Sans l'aide de Jean-Louis HALARY et d'André DUBAULT, ce manuscrit n'existerait pas aujourd'hui, du moins en ce qui concerne le chapitre 3... Je n'oublierai pas leur accueil chaleureux, leur enthousiasme communicatif, leur ouverture d'esprit, les diverses discussions qui ont ponctué et agrémenté mes intrusions dans leur laboratoire et... bien entendu, leur contribution significative aux expériences que j'ai pu y mener. Ces dernières n'ont été possibles que grâce au concours de Thavarajah SHANMUGANATHAN avec qui j'ai passé des journées entières à améliorer les dispositifs expérimentaux avant d'en recueillir les résultats. Je remercie aussi Freddy MARTIN pour les manipulations chimiques délicates et Michel MOUTOUSSAMY pour son support technique. Enfin, je n'oublie pas non plus les quelques thésards, Hamed LAKROUT, Benoît BRULÉ, Valérie SAUVANT, Muriel MAUGER, et Laurent GERVAAT, que j'ai pu y rencontrer et qui ont tous contribué à y améliorer mes conditions de travail.

Je suis redevable à Jacques VERDU, Directeur du Laboratoire de Transformation et Vieillessement des Polymères de l'École Nationale Supérieure des Arts & Métiers de Paris, de m'avoir permis de compléter l'étude physico-chimique de mon problème. Je remercie aussi Ilhame DRIOUICH pour son assistance dans les essais de diffusion du pentane.

Je remercie également René DA SILVA, ingénieur de LAFARGE-PLÂTRE et membre de mon jury, ainsi que Mickaël LECOMTE, ingénieur du Centre de Recherche de Shell à Louvain-la-Neuve (SRTCL), pour avoir mis à ma disposition divers échantillons de matière première ainsi que différentes données de fabrication.

Je n'oublie pas non plus les personnes du Laboratoire de Mécanique des Solides qui m'ont permis de mieux "digérer" mon travail de thèse. Tout d'abord, je remercie René CAILLIEUX et Yves LEBRAS qui ont usiné et mis à ma disposition ce dont j'avais besoin dans des délais toujours très brefs. Je remercie Barbara KLOSOWICZ pour son soutien informatique. Je pense aussi à Renaud MASSON, Guy MARTIN-BORRET, Abderrahman OUAJKA, Nirina RAMAMBASOA, Joumana GHOUSSEUB ELGHARIB, Sandrine AUBERT, Thi Mac-Lan NGUYEN-TAJAN, Tamim KARIMZADA, Didier CHICHEPORTICHE, Marta DRAGON, Rachel-Marie PRADEILLES-DUVAL, Michel BORNERT, Jérôme CRÉPIN, Pascal DOUMALIN, Christophe PINNA, Jean-Christophe SANGLEBOEUF, Véronique DOQUET, Franck FERRER, Daniel CALDEMAISON, Stéphane HÉRAUD, Andréi CONSTANTINESCU, Frédéric ROGER, Martin GUITON, Hervé KAMDOUM-CHOUMIN, Pierre MOURO, Ayumi

KUROSÉ, Benoît BROUARD, Franck MOIROT, Ingrid SERRE, Nicolas TARDIEU, Frédéric GUEYDAN... et tous les membres du laboratoire.

Je sais gré aussi à Frédéric CROS, Fouad MAROUN, Frédéric CHAPUT, et Khalid LAHLILL du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique, des divers échanges et services dont ils m'ont gentiment fait bénéficier.

Enfin, ma dernière pensée va à ma famille et à Marie-Pierre qui m'ont fait confiance dans le choix de mon parcours et qui ont eu à subir mes absences prolongées et répétées.

Last, but not least, ce manuscrit a été réalisé avec le formidable traitement de texte L^AT_EX2 ϵ !

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 Problème des variations dimensionnelles du PSE	3
1.1 Position du problème	3
1.2 La fabrication industrielle du PSE	6
1.2.1 La matière première : des billes expansibles de polystyrène	6
1.2.2 Procédé de fabrication du PSE	8
1.2.3 Production de complexes de doublage PSE/plâtre	12
1.2.4 Stockage, retrait et post-retrait	12
1.3 Compréhension antérieure du problème	12
1.4 Analyse et reformulation du problème	16
1.4.1 Mécanismes physico-chimiques : analyse et reformulation	16
1.4.2 Analyse des paramètres d'élaboration du PSE	19
1.4.3 Reformulation du problème posé	24
Bibliographie	29
2 Modélisation micromécanique de la réponse d'un matériau alvéolaire à porosité fermée à une histoire de pression intra-alvéolaire	31
2.1 Introduction	31
2.2 Problème d'un matériau hétérogène précontraint	36

2.3	Biphassé précontraint uniformément dans une seule phase	40
2.4	Mécanique des matériaux alvéolaires isotropes à porosité fermée	41
2.4.1	Choix d'un modèle micromécanique adéquat	41
2.4.2	Adaptation aux matériaux alvéolaires	43
2.4.3	Déformation d'un matériau alvéolaire isotrope à bord libre	43
2.5	Déformation viscoélastique linéaire isotherme	44
2.6	Déformation viscoélastique linéaire anisotherme	45
2.7	Application à une bille de PSE	52
2.7.1	Données	52
2.7.2	Retrait anisotherme d'une bille de PSE après démoulage	55
2.8	Post-retrait d'une bille de PSE	58
2.8.1	Définition	58
2.8.2	Modèle parabolique de Maxwell	58
2.8.3	Influence de la température de stockage	61
2.9	Simulation simplifiée de la phase de moulage.	63
2.9.1	Données	63
2.9.2	Retour sur la viscoélasticité anisotherme	64
2.9.3	Résultats numériques et commentaires	65
2.10	Conclusion	69
	Annexe A	71
A.1	Rappels	72
A.1.1	Définitions et notations	72
A.1.2	Tenseurs isotropes	73
A.1.3	Lemme de Hashin	74
A.1.4	Lemme de Hill	75
A.1.5	Tenseurs de localisation et lemme de Hill	76
A.2	Compléments : conditions aux limites en déformation	77

A.2.1	Homogénéisation	78
A.2.2	Champs de contrainte et de déformation locales	80
	Bibliographie	86
3	Enquête sur les mécanismes microscopiques du post-retrait	87
3.1	Relaxation de volume	88
3.1.1	Observations expérimentales	88
3.1.2	La relaxation de volume, un comportement particulier de l'état vitreux	90
3.1.3	Importance de la relaxation de volume vis-à-vis du post-retrait . . .	93
3.2	Influence de la phase de pré-expansion	97
3.2.1	Mécanismes macromoléculaires	98
3.2.2	Problème posé par l'étude expérimentale d'un matériau modèle . .	100
3.3	Viscoélasticité du polystyrène pur	105
3.3.1	Motivation	105
3.3.2	Principe d'exploitation de l'essai	105
3.3.3	Étude de faisabilité	107
3.3.4	Mise en forme du polystyrène pur	109
3.3.5	Dispositif expérimental	111
3.3.6	Résultats expérimentaux et interprétation	112
3.4	Mouvements moléculaires actifs lors du post-retrait	113
3.4.1	But de l'étude	113
3.4.2	Caractérisations des billes expansibles	115
3.4.3	Dispositif expérimental d'observation de l'expansion d'une bille . .	117
3.4.4	Analyse des résultats expérimentaux	121
3.5	Plastification du polystyrène par le pentane	125
3.5.1	Préparation de nouveaux types de billes	127
3.5.2	Dispositif expérimental	127
3.5.3	Analyse des résultats expérimentaux	133

3.5.4	Comparaison entre les expansions dans l'air et dans l'huile de billes B1	137
3.5.5	Discussion sur les variations des coefficients WLF avec le taux de pentane	138
3.5.6	Appendice : discussion sur la pré-expansion	140
3.6	Effet du pentane sur le volume	143
3.6.1	Idée de base	143
3.6.2	Évaluation théorique de la déformation causée par la diffusion du pentane	143
3.6.3	Validation expérimentale	145
3.7	Conclusion	146
	Annexe B	147
B.1	Éléments de physico-chimie des polymères	148
B.1.1	Transitions de phase : quelques définitions	148
B.1.2	Analyse calorimétrique différentielle	150
B.1.3	Chromatographie d'exclusion stérique	150
B.2	Données brutes des expériences d'expansion	153
B.2.1	Expansions dans l'air de billes B1	153
B.2.2	Expansions dans l'huile de billes B1	163
B.2.3	Expansions dans l'huile de billes B2	166
B.2.4	Expansions dans l'huile de billes B3	172
	Bibliographie	183
4	Vers une modélisation par éléments finis de blocs de PSE	185
4.1	Contexte et limites de l'étude	185
4.2	Désorption isotherme du pentane	187
4.2.1	Problème de la diffusion unidirectionnelle du pentane	188
4.2.2	Évaluations numériques des effets de la désorption unidirectionnelle du pentane	190

4.2.3	Impact sur le post-retrait d'un bloc : étude préliminaire	197
4.3	Calculs thermiques préliminaires	200
4.3.1	Mise en équation du problème	200
4.3.2	Champ de température	204
4.3.3	Champ de déformation	204
4.4	Conclusion	207
	Bibliographie	211
	Conclusion générale	213

Introduction générale

La Micromécanique est une discipline scientifique qui se trouve au carrefour de la Mécanique et de la Science des Matériaux et dont j'ai découvert la rigueur, l'imagination, et la subtilité dans le cadre du DEA de Mécanique des Matériaux de la région parisienne. Un des champs d'application de la Micromécanique a trait à l'amélioration d'un matériau existant grâce à une meilleure connaissance des relations entre son comportement mécanique macroscopique et ceux des phases constitutives de sa microstructure. Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans cette démarche.

Le matériau en question est du polystyrène expansé (PSE), bien de consommation courant et banal dans nos sociétés industrialisées ; le lecteur - moi, y compris, à l'époque où j'ai pris connaissance du problème ! - pourrait *a priori* se demander quel(s) phénomène(s) étrange(s) et/ou inconnu(s) ce produit aurait récemment révélé(s). Du point de vue des entreprises LAFARGE-PLÂTRE et SHELL, cette question ne paraît pas aussi extravagante que cela puisqu'elles sont à l'origine du sujet de cette thèse.

Leurs préoccupations concernaient alors l'aptitude du PSE à se déformer *tout seul* (i.e. sans aucune sollicitation mécanique particulière) après élaboration, ce qui pose ensuite problème dans le cas d'assemblages de plaques en plâtre et en PSE. Grâce à des discussions avec des ingénieurs du SRTCL (*Shell Research and Technology Center*, Louvain-la-Neuve, Belgique) et de l'usine de Loriol de LAFARGE-PLÂTRE, complétées par des contacts préliminaires avec des polyméristes, on a pu élaborer dans un premier temps une proposition d'étude de ce problème, l'objectif final étant de parvenir à une maîtrise scientifiquement fondée des variations dimensionnelles du PSE. Mais cette collaboration, victime d'aléas économique-industriels, a été interrompue au bout d'un an, nous privant ainsi de précieuses compétences techniques et de moyens expérimentaux et technologiques disponibles, notamment au SRTCL.

On aurait pu alors se focaliser sur des développements purement théoriques ou numériques ; on a préféré rester proche du problème industriel de départ afin d'apporter une contribution utile à une amélioration du matériau PSE vis-à-vis de ses variations dimensionnelles. Ceci n'a été possible qu'avec l'aide de polyméristes, c'est-à-dire Messieurs J.L. HALARY, A. DUBAULT, et (de façon moins importante) J. VERDU, dont sont

redevables le chapitre 3 et partiellement, le chapitre 4.

Ce mémoire se compose de quatre chapitres relativement indépendants les uns des autres.

- Le chapitre 1 contient, en filigrane, l'histoire de la première année de thèse. Il présente le problème industriel des variations dimensionnelles du PSE pour en faire une première analyse et aboutir à une reformulation ouverte et générale. Celle-ci justifie, en quelque sorte, tout le travail présenté dans la suite.
- Le chapitre 2 fournit un canevas à l'étude du problème industriel posé par le PSE. On y présente une analyse micromécanique générale des variations dimensionnelles de matériaux alvéolaires soumis à une pression intra-alvéolaire. Le lecteur devra attendre la seconde partie de ce chapitre pour retrouver le problème de départ.
- Le chapitre 3 présente les investigations menées en direction de mécanismes physico-chimiques susceptibles d'être responsables du post-retrait, grâce à des indices distillés ici et là par la littérature.
- Enfin, le chapitre 4 est une mise en place préliminaire d'outils de simulation par éléments finis des déformations de blocs de PSE ; il ne faut y voir qu'une ouverture vers la résolution, la plus complète possible, du problème des variations dimensionnelles du PSE.

Chapitre 1

Problème des variations dimensionnelles du PSE

“Avant toute analyse théorique d’un problème physique (mise en équation, résolution formelle, calculs numériques), une étude qualitative préalable en est absolument nécessaire... L’avantage de la mathématisation est aussi son inconvénient : elle évite de penser... À s’y livrer d’emblée, on court le risque de produire une théorie inopérante.”

Jean-Marc Lévy-Leblond

1.1 Position du problème

Le polystyrène expansé (PSE) est un matériau alvéolaire, figure 1.1, utilisé dans divers secteurs industriels grâce à ses propriétés remarquables.

Il est relativement raide, facile à coller, et d’après le tableau 1.1, léger, excellent isolant thermique et surtout beaucoup moins onéreux que d’autres matériaux de construction comme le plâtre. De plus, le PSE est un polymère particulièrement peu affecté par les conditions climatiques (chaleur, humidité, rayonnements ultra-violet et infra-rouge) et il résiste très bien au vieillissement. Il est biologiquement stable et imputrescible ; il ne constitue en aucun cas un milieu nutritif pour les micro-organismes. C’est également un polymère qui ne présente aucune réaction chimique au contact des matériaux de construction traditionnels tels que le ciment, la chaux, le plâtre, ni au contact des mélanges issus de ces liants.

L’emballage et l’isolation thermique des bâtiments constituent donc naturellement les principaux marchés du PSE. À ceux-ci s’ajoutent des applications particulières plus restreintes :

- Remplacement d'une partie d'un remblai routier [6] existant par des blocs de PSE qui constitue une technique fiable et efficace pour réduire les tassements des remblais sur sols mous. Dans le même ordre d'idée, l'utilisation de PSE peut faciliter la réparation des routes emportées par des glissements de terrain ou la construction de remblais neufs sur des versants instables.
- Application en fonderie [10] : modèles en PSE détruits et remplacés par le métal en fusion lors de la coulée de la pièce.

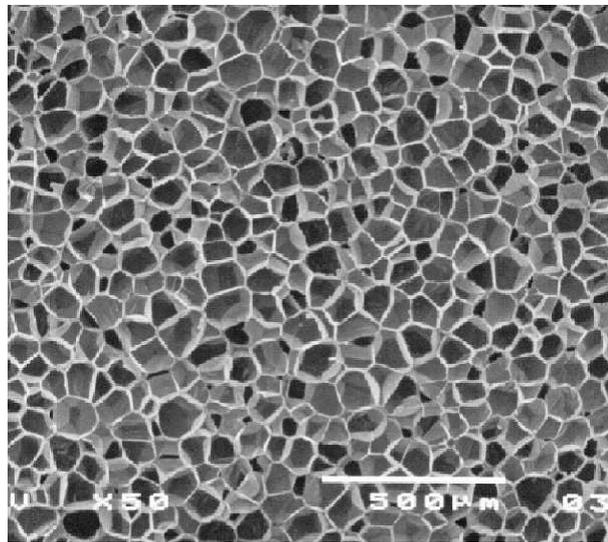


FIG. 1.1 – Microstructure alvéolaire d'une section d'une bille de PSE observée au microscope électronique à balayage : les parois des alvéoles apparaissent en blanc.

	ρ ($kg.m^{-3}$)	e (cm)	Prix moyen ($F.m^{-2}$)
Polystyrène expansé	15	3,9	11
Laine de verre	16	4,1	13
Polyuréthane expansé	40	2,4	26
Plâtre	950	18,3	75

TAB. 1.1 – Caractéristiques de différents isolants [10] : ρ est la masse volumique, e est l'épaisseur pour un coefficient de transmission thermique de $1 W.m^{-2}.K^{-1}$; le prix est celui de 1984.

Le marché de l'emballage représente 25 % de la consommation de PSE en Europe et comprend les emballages alimentaires (caisses à poissons, bacs à légumes, gobelets, boîtes à oeufs, etc.) ainsi que les emballages industriels pour l'électroménager, les appareils électroniques et photographiques, etc. (sous forme de calage enveloppant plus ou moins complètement les objets à protéger contre les traces de chocs ou sous forme de corps de remplissage de géométries diverses : selles, anneaux, esses, etc.).

Le marché de l'isolation thermique des bâtiments représente 70 % de la consommation de PSE en Europe (mais seulement 30 % aux Etats-Unis et au Japon). Les principaux matériaux isolants sont d'origine minérale (laine de verre, laine de roche, etc.). Cependant les mousses plastiques accroissent leur part de marché et, parmi ces matériaux, le PSE représentait 75 % de la consommation, soit plus de 30 % du marché des matériaux isolants en 1984. Les deux exemples suivants d'isolation thermique des bâtiments mettent en avant l'avantage que l'on peut tirer d'une association entre un PSE, excellent isolant thermique et bon marché mais n'offrant que très peu de résistance mécanique, et un autre matériau aux propriétés complémentaires :

- Éléments sandwichs composés d'une âme en PSE, disposée entre deux panneaux de bois aggloméré ou de matériaux semblables, et armés d'une ossature généralement en bois ; les différentes formes disponibles peuvent s'adapter à tous les types de toitures et permettent une mise en oeuvre rapide et une isolation continue.
- Isolation, par des complexes "plaque de PSE/plaque de plâtre", de l'intérieur des murs (source de la majeure partie des déperditions de chaleur) dans les bâtiments anciens ou nouveaux. L'intérêt d'un tel assemblage est, au vu du tableau 1.1, d'abaisser fortement le prix de revient d'une plaque traditionnelle de plâtre tout en améliorant sa légèreté et son pouvoir d'isolation thermique.

Si la tenue mécanique des complexes PSE/plâtre s'avère satisfaisante, en revanche un tel ensemble exige une stabilité dimensionnelle parfaite de chaque matériau : le risque de rupture et *a fortiori* de déformation du complexe devient alors très grand, ce qui est inacceptable. Pratiquement, le gauchissement des complexes PSE/plâtre dû au retrait dimensionnel du PSE avec le temps est un problème courant contre lequel les ouvriers du BTP n'ont trouvé d'autre remède que celui de lacérer à coups de couteaux la plaque de PSE des complexes afin de "*libérer les contraintes résiduelles*"; ceci a pour résultat, certes, d'aplanir le complexe, mais aussi de rendre la présence du PSE inutile puisque l'isolation thermique ne peut plus être assurée par ce dernier ! Ce gauchissement peut aussi être partiellement atténué en stockant les plaques de PSE pour stabilisation mais ceci en accroît le coût de fabrication.

Ces deux pratiques ne font que contourner le problème de base qui est celui des

variations dimensionnelles des plaques de polystyrène expansé. Il est clair qu'une étude plus approfondie est nécessaire afin de parvenir à l'objectif aujourd'hui clairement formulé par les industriels concernés : réduire l'amplitude et (surtout) accélérer la cinétique des variations dimensionnelles du polystyrène expansé.

Cette étude a commencé par une prise de contact avec le matériau PSE ainsi que son procédé de fabrication chez le fournisseur de matières premières SHELL et le producteur des complexes de doublage LAFARGE-PLÂTRE (section 1.2). Elle a continué par des échanges scientifiques avec ces acteurs industriels sur les mécanismes physico-chimiques qui pourraient être à l'origine des variations dimensionnelles du PSE (sections 1.3 et 1.4). Grâce à ces échanges, une démarche méthodologique, présentée dans la sous-section 1.4.3, a pu être élaborée.

1.2 La fabrication industrielle du PSE

Le polystyrène expansé peut être obtenu selon deux types de fabrications [10]. Le premier fait appel à l'extrusion directe de polystyrène avec injection d'un agent d'expansion tel que le chlorure de méthyle ou le dichlorodifluorométhane. La société Dow Chemical a développé ce procédé dès 1943, mais le produit ainsi obtenu ne représentait que 10 % du marché en 1984. Le second utilise des billes de polystyrène dans lesquelles a été dissout un agent porogène (en général du pentane), qui sont expansées et moulées par action de la chaleur : ce procédé, inventé par BASF en 1952 [2], a depuis été adapté par de nombreux autres producteurs de polystyrène dont SHELL et LAFARGE-PLÂTRE.

C'est à ce deuxième procédé de fabrication que nous nous intéressons désormais. Ce qui suit est une synthèse des informations recueillies auprès de SHELL, de LAFARGE-PLÂTRE, et de la littérature [4], [10], [11].

1.2.1 La matière première : des billes expansibles de polystyrène

La fabrication des billes expansibles de polystyrène commence par l'extraction, à partir du pétrole brut, de molécules d'éthylène et de benzène donnant par réaction chimique, de l'éthylbenzène (figure 1.2). Le styrène, monomère du polystyrène (figure 1.3), est obtenu par déshydrogénation de l'éthylbenzène.

Les molécules de styrène sont ensuite introduites dans le réacteur de polymérisation où elles se trouvent en suspension dans de l'eau en présence de divers additifs (figure 1.4). Il s'agit d'initiateurs (adjuvants de la polymérisation), d'agents de nucléation (qui règlent la taille moyenne des alvéoles lors de la mise en œuvre) et, éventuellement, d'un système ignifugeant. Un colloïde protecteur est ajouté dans la phase aqueuse pour stabiliser la suspension et agir sur le diamètre des billes. La réaction de polymérisation exothermique se développe en fonction d'un programme de température défini et, lorsqu'un taux de conversion critique est atteint, le porogène est introduit sous pression. Le porogène utilisé

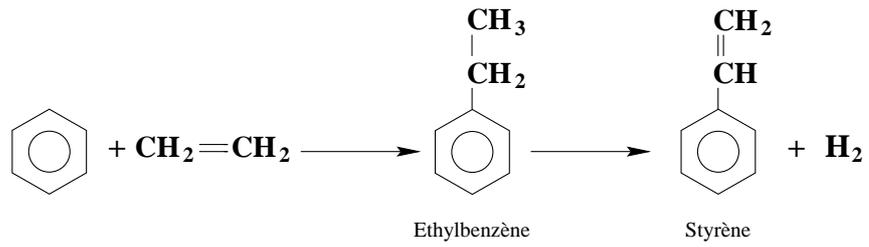


FIG. 1.2 – Fabrication du monomère styrène.

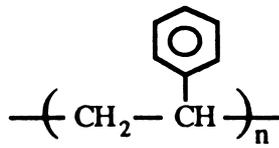


FIG. 1.3 – Formule chimique semi-développée du polystyrène.

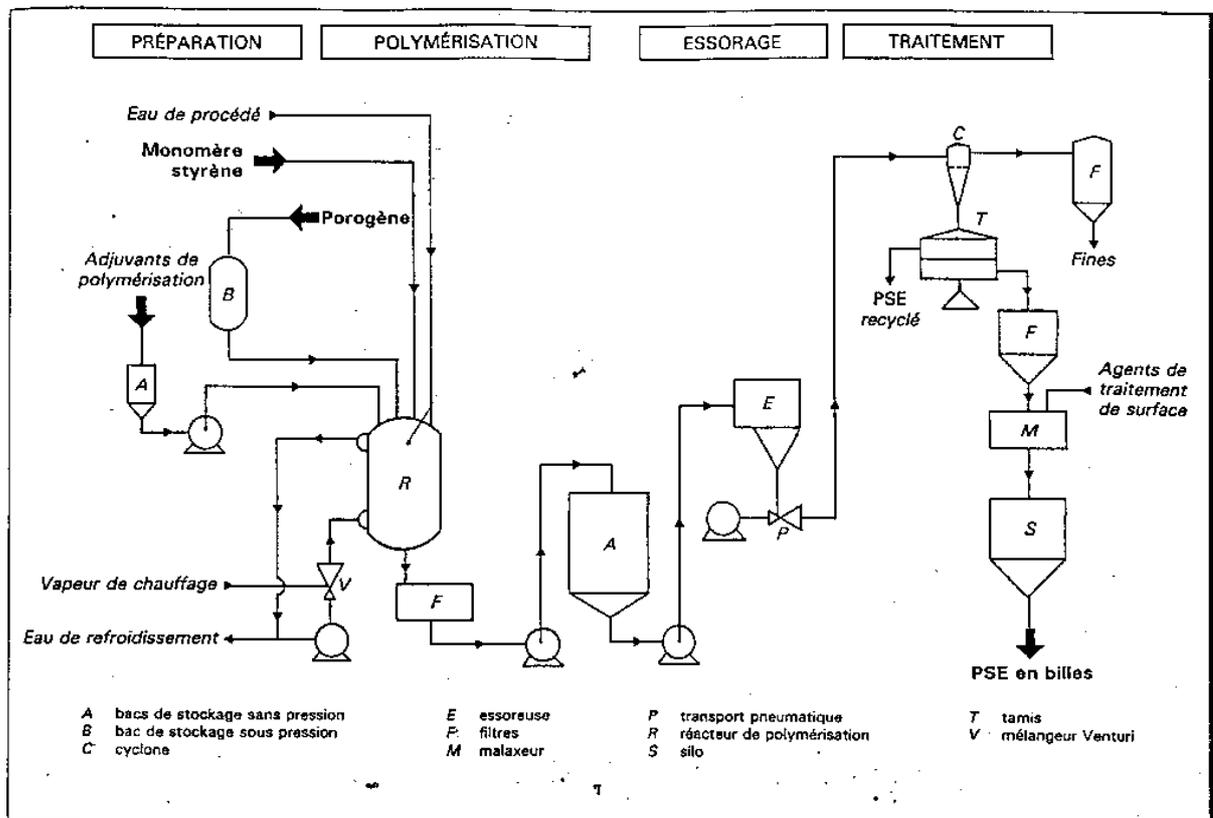


FIG. 1.4 – Unité de fabrication de billes expansibles de polystyrène d'après [10].

est du pentane, sous deux formes : *n*-pentane (C_5H_{12}) et *iso*-pentane (ou 2-méthylbutane, $C_2H_5CH(CH_3)_2$). La teneur en masse de pentane est comprise entre 5 % et 8 %. Lorsque ces opérations sont terminées, la "bouillie" obtenue est refroidie et envoyée dans des cuves qui permettent d'homogénéiser le résultat de plusieurs polymérisations successives. La "bouillie" précédente est ensuite essorée pour séparer l'eau des billes ainsi formées. Un tamisage précis permet d'obtenir plusieurs coupes granulométriques allant de 0,7 mm à 2,4 mm de diamètre. Enfin, une opération d'enrobage est pratiquée pour éviter le *mottage* lors de l'expansion des billes, c'est-à-dire la formation de "grumeaux" de billes, tout en facilitant la diffusion de la vapeur d'eau dans les billes ainsi que le soudage des billes expansées pendant la phase de moulage.

1.2.2 Procédé de fabrication du PSE

La figure 1.5 illustre schématiquement les trois étapes de la fabrication de PSE à partir de billes expansibles : la pré-expansion, la maturation et le moulage.

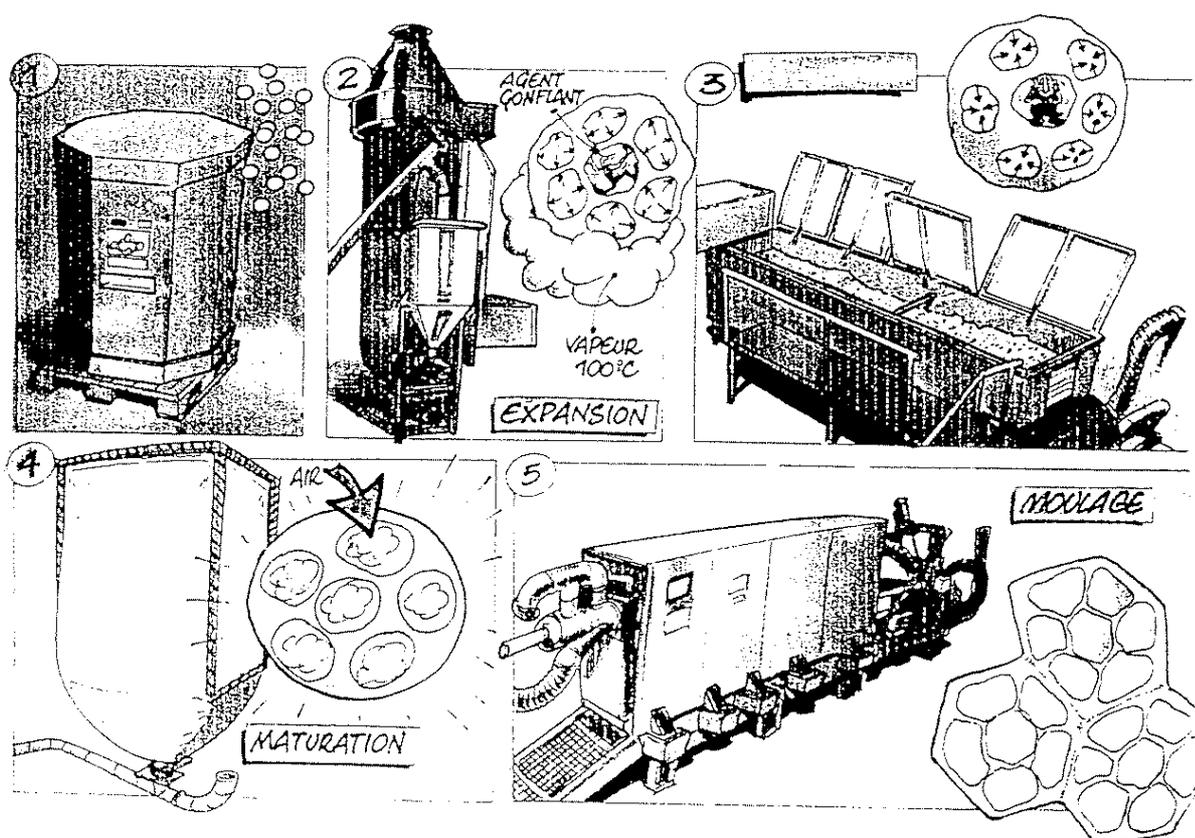


FIG. 1.5 – Unité de fabrication de polystyrène expansé moulé (Document de l'usine de Loriol - LAFARGE-PLÂTRE).

1.2.2.1 La pré-expansion

Les billes expansibles de polystyrène, imprégnées d'agent porogène, sont d'abord expansées par mélange avec de la vapeur d'eau dans une cuve agitée. Cette opération, qui consiste à chauffer les billes, provoque simultanément deux phénomènes principaux : un ramollissement de la matrice de polystyrène et une création de pression de vapeur saturante du porogène, les températures d'ébullition du *n*-pentane et de l'*iso*-pentane étant à 35-36 °C et 30 °C respectivement [12]. Il faut de 1 h à 1 h 30 min pour traiter 1 tonne de billes expansibles.

D'autres phénomènes accompagnent ceux liés directement à l'élévation de température et conduisent d'une part à une diffusion de la vapeur d'eau à l'intérieur des perles en pré-expansion, ce qui augmente la vitesse de chauffage au sein de la matière et renforce la pression interne, et d'autre part à une diffusion du porogène vers l'atmosphère, ce qui, au contraire, réduit la pression interne. Cette perte de pentane est estimée à environ 30 %. Les billes expansées qui sortent de l'appareil sont chaudes et humides ; aussi sont-elles généralement refroidies et séchées par passage dans un lit fluidisé par de l'air (étape 3 de la figure 1.5).

1.2.2.2 La maturation ou stabilisation

Les perles pré-expansées, dont le volume peut représenter 50 à 60 fois le volume des billes avant expansion, sont ensuite véhiculées pneumatiquement dans des silos de toile synthétique qui permettent une bonne ventilation des billes. Lors du refroidissement, le pentane et la vapeur d'eau présents à l'intérieur des billes se condensent ; ceci crée une dépression dans les alvéoles, compensée partiellement par la diffusion naturelle de l'air ambiant au sein des perles (les parois des alvéoles étant perméables aux échanges gazeux) pendant la période de stockage d'environ 24 heures. Lors de cette étape, il se produit une émanation de pentane.

1.2.2.3 Le moulage

Une fois séchées et stabilisées, les perles sont de nouveau transportées pneumatiquement jusqu'à un atelier de moulage où elles sont introduites dans les moules avec des billes recyclées. Les parois du moule en contact avec les billes à souder sont munies de buses de vapeur de moins de 1 mm de diamètre ; ainsi seule la vapeur d'eau peut passer des chambres de vapeur à l'intérieur du moule et en sortir. Le cycle de moulage comporte quatre phases principales.

Lors de la phase de désaération et de préchauffage, de la vapeur d'eau est envoyée dans les chambres de vapeur tandis que les sorties de condensats sont laissées ouvertes (figure 1.6). La vapeur chauffe les parois du moule par conduction, évacue les condensats qui se forment, chasse l'air présent à l'intérieur du moule et préchauffe les billes pré-

expansées. Durant la phase de montée en pression ou de *choc vapeur*, de la vapeur est envoyée sur les parois latérales et les sorties de condensats sont laissées ouvertes sur les autres parois. Toute la vapeur passe alors à l'intérieur du moule. Sous l'action de la chaleur, les perles pré-expansées se dilatent à nouveau et commencent à se souder ; ceci crée une résistance au passage de la vapeur dont la pression augmente. Lorsque celle-ci atteint une valeur pré-établie, comprise entre 0,45 et 0,80 *bar*, toutes les sorties de condensats sont fermées tandis que toutes les chambres de vapeur sont mises sous pression pendant 5 à 20 *s* entre 0,5 et 1,2 *bar* ; les billes s'expansent alors et fusionnent définitivement. La température d'autoclave est comprise entre 110 et 120 °C. Ensuite le bloc de PSE est refroidi, soit grâce aux pertes naturelles du moule, soit encore par la mise sous vide et l'évaporation de l'eau contenue dans le bloc. Durant cette phase, la pression exercée par le bloc sur les parois du moule baisse, ce qui rend possible l'ouverture du moule aux alentours de 100 *mbar* au bout de quelques minutes.

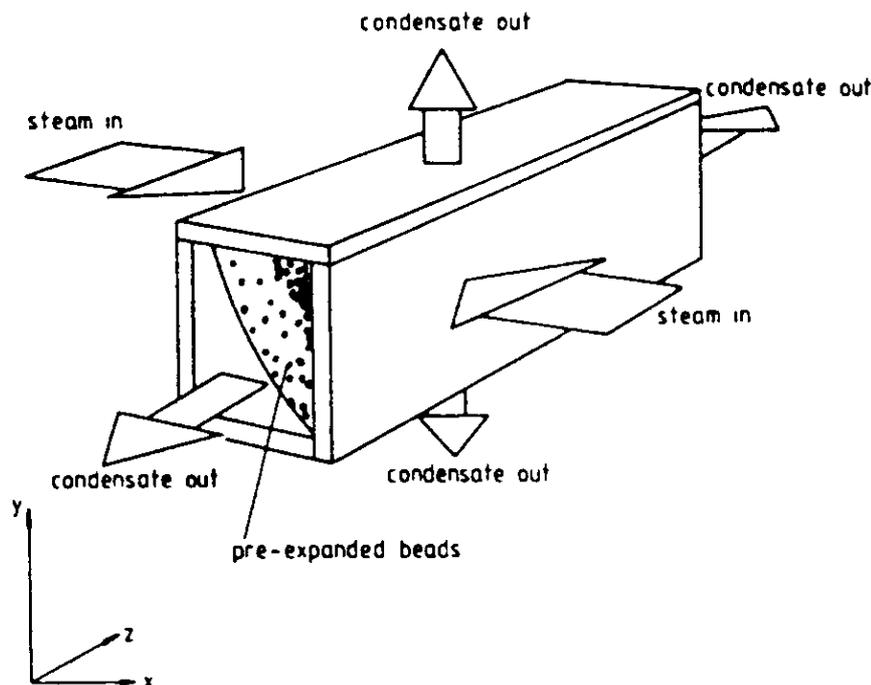


FIG. 1.6 – Phase de préchauffage et de choc vapeur du moule. L'entrée de la vapeur d'eau se fait uniquement sur deux parois latérales [4].

La microstructure d'un élément de volume d'un bloc moulé de PSE (figures 1.7, 1.8) ne présente plus la même régularité que celle d'une bille expansée isolée (figure 1.1).

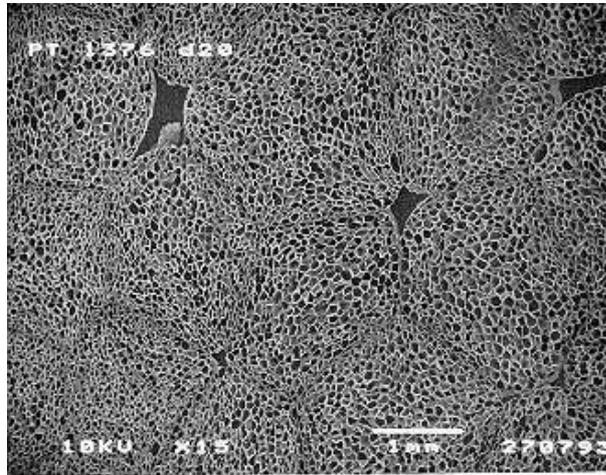


FIG. 1.7 – PSE issu d'un bloc moulé observé au microscope électronique à balayage. Les billes constitutives du bloc ne sont plus sphériques et de la porosité ouverte due à une fusion imparfaite inter-billes apparaît aux joints de billes.

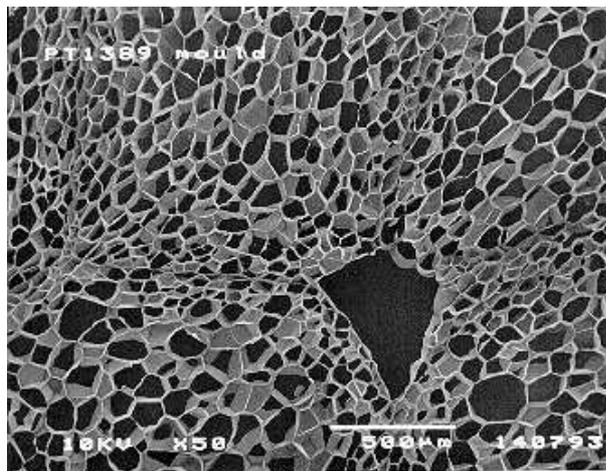


FIG. 1.8 – Joint de billes d'une section de bloc de PSE moulé (figure précédente observée sous plus fort grossissement). Les irrégularités morphologiques y apparaissent plus clairement et la distribution spatiale de la porosité (fraction volumique de pores) est hétérogène.

1.2.3 Production de complexes de doublage PSE/plâtre

Après leur stockage, les blocs de PSE sont découpés sous forme de panneaux rectangulaires à l'aide de fils d'acier chauffés électriquement entre 200 et 400 °C. Typiquement, un bloc de $5 \times 1,2 \times 0,6 \text{ m}^3$ est transformé en 6 panneaux de $5 \times 1,2 \times 0,1 \text{ m}^3$ qui sont ensuite soit emballés et stockés avant d'être livrés, soit dirigés vers un atelier d'usinage pour y subir chanfreins ou rainures, soit encore dirigés vers une ligne de fabrication de complexes de doublage. Ces derniers sont fabriqués par collage d'un panneau de PSE avec une plaque de plâtre. Ils sont ensuite empilés les uns sur les autres, emballés et stockés sur la zone dite de *gueusage* pour y être comprimés avec un lest (la gueuse) afin d'assurer un bon collage.

1.2.4 Stockage, retrait et post-retrait

Les lots ainsi constitués sont stockés à l'extérieur afin d'atténuer les effets néfastes des variations dimensionnelles du PSE. Le stockage de ces objets volumineux peut s'étendre sur 6 semaines.

Ce procédé de fabrication du polystyrène expansé présente ainsi l'inconvénient de produire un matériau dimensionnellement variable dans le temps. Dans la pratique, ce phénomène est apprécié par la mesure du retrait et du post-retrait ([3] et [5]). Ceux-ci désignent la diminution de volume constatée sur les blocs de PSE mais ne se réfèrent pas à la même période de temps.

Le retrait d'un bloc de PSE est défini comme étant la différence relative entre les dimensions du moule et celles du bloc moulé 24 heures après démoulage. Il peut dépasser la valeur de 1 %. Il est généralement associé à la période de refroidissement du bloc de PSE et fait place ensuite au post-retrait. Ce dernier correspond à la variation relative des dimensions du bloc de PSE par rapport à un instant compris entre la fin du retrait (24 heures après démoulage) et le moment de l'assemblage du PSE avec du plâtre. Le post-retrait peut être supérieur à 0,3 % pendant une période de 6 semaines, ce laps de temps correspondant à la durée de stockage pratiquée usuellement.

1.3 Compréhension antérieure du problème

Les mécanismes habituellement considérés comme responsables des variations dimensionnelles du PSE¹ et dont un inventaire rapide est fait dans la suite reposent principalement sur un article [3] consacré spécifiquement au problème du retrait et du post-retrait du PSE². Ce travail, de nature essentiellement phénoménologique, a pour but premier d'aider de façon pratique les producteurs de PSE à minimiser les effets du post-retrait.

¹du moins à notre connaissance jusqu'en septembre 1996 - voir Introduction.

²ce document, transmis par SHELL en 1996, est le seul, à notre connaissance, qui traite du problème considéré.

Sur le plan technologique, l'étude de Järvelä *et al.* [3] conseille de faire subir volontairement un pré-retrait à haute température (typiquement $90\text{ }^{\circ}\text{C}$) aux blocs de PSE afin d'en diminuer le retrait et post-retrait potentiels ultérieurs. Ceci est suggéré par la figure 1.9 extraite de cet article où l'on constate que, pour cette température, le retrait à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ est pratiquement stabilisé au bout de 20 heures (il est aussi indiqué que le retrait à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ diminue avec le temps durant lequel un pré-retrait est effectué à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, sans que ceci ne soit bien mis en évidence dans l'article). Les recommandations de SHELL pour se débarrasser du post-retrait semblent reprendre cette idée. L'influence de différents paramètres d'élaboration sur l'amplitude et sur la vitesse du retrait a également été étudiée : ces deux quantités augmenteraient avec la taille des billes, le nombre de pré-expansions, la température et le temps de maturation des billes pré-expansées (mais ceci n'apparaît clairement dans l'article que pour le nombre de pré-expansions). De cette similitude, Järvelä *et al.* déduisent un lien entre la diffusion du pentane résiduel dans le polystyrène au cours de ces étapes et le retrait au travers d'une modification de la mobilité moléculaire des chaînes du polymère par le pentane.

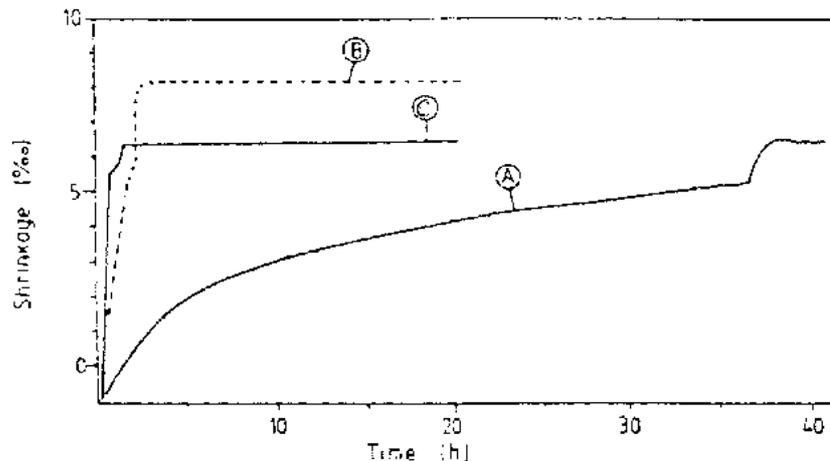


FIG. 1.9 – Retrait à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtenu suite à différents types de pré-retrait d'après [3]. Les matériaux (A), (B), (C) ont respectivement subi un pré-retrait de 37, 2 et 1 heures à 80, 90 et $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivement.

Sur le plan du *comportement des matériaux*, Järvelä *et al.* formulent l'hypothèse que le retrait à *haute* température est dû à la “*relaxation des contraintes résiduelles par relaxation moléculaire*” et continue ensuite, notamment à *basse* température, en raison de la “*destruction de la microstructure cellulaire*”. Cette hypothèse est validée par l'observation suivante : les mesures expérimentales de la figure 1.10, bien que sans échelle,

indiquent que, au-dessous de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, le retrait approche de sa *valeur finale* asymptotique tandis qu'au-dessus de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, il croît continuellement. Or des études antérieures sur du polystyrène amorphe pur ont montré l'existence de deux types de *relaxation moléculaire* appelées α et β . La figure 1.11 montre que la première est prédominante au-dessus de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, la seconde au-dessous de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. D'où la conclusion que le retrait est bien lié à la *relaxation moléculaire*, cette dernière étant complétée par une destruction progressive de la microstructure alvéolaire à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

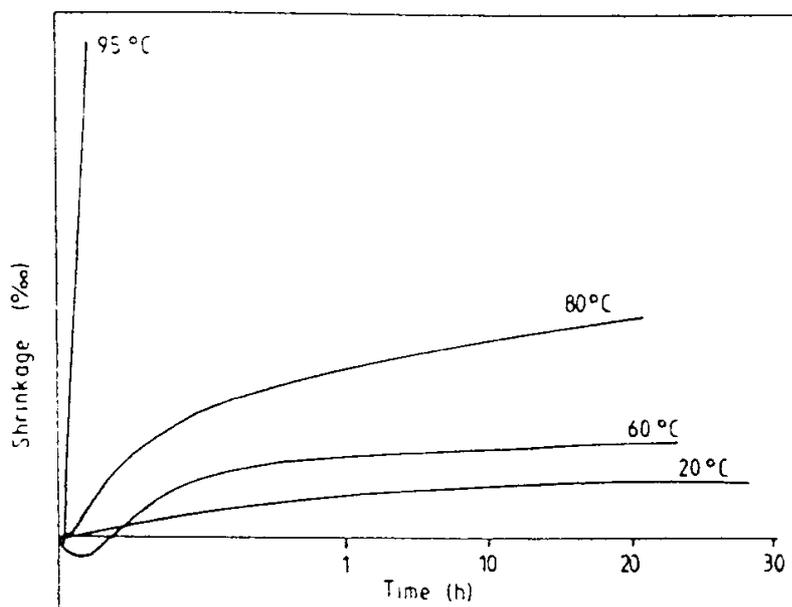


FIG. 1.10 – Effet de la température ambiante sur le retrait d'après [3].

Les contraintes résiduelles invoquées dans [3] sont celles engendrées par l'hétérogénéité spatiale et temporelle du champ de température pendant le moulage et le démoulage. Si la *relaxation moléculaire* a lieu, ces contraintes peuvent alors être supprimées, ce qui se manifeste par des déformations. Il a été également envisagé d'appliquer cette notion de *relaxation moléculaire* à une orientation des chaînes polymères sans *tensions internes*³ : il est possible que les chaînes de polystyrène qui se sont déformées lors des phases d'expansion conservent cette orientation défavorable d'un point de vue énergétique. Cette orientation ne s'accompagnerait pas nécessairement de *tensions internes* et sa conservation est at-

³cette idée avait également été avancée dans notre première proposition d'étude mais était exprimée *en termes mécaniques*.

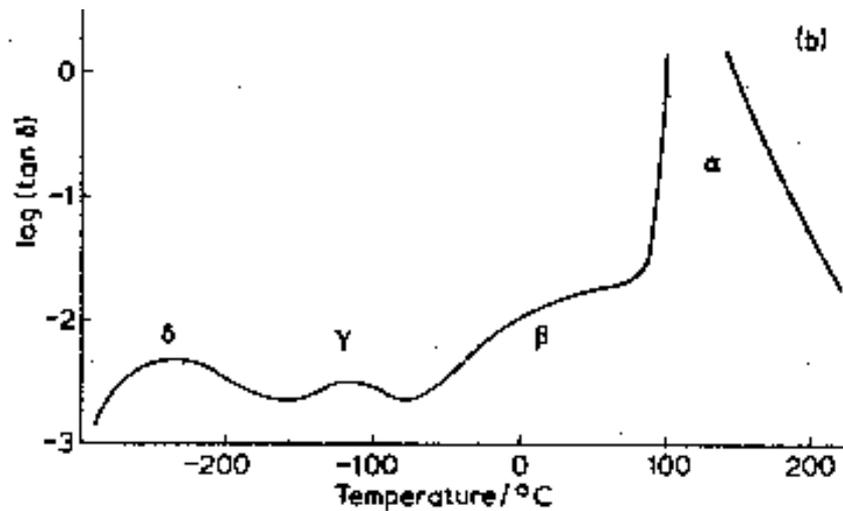


FIG. 1.11 – Variation de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température rapportée dans [9] pour du polystyrène amorphe pur. Chaque pic correspond à une *relaxation moléculaire*. À partir de 0 °C, la mobilité moléculaire des chaînes du polymère est régie successivement par les relaxations β et α .

tribuée au fait que les chaînes *n'auraient pas le temps* de revenir à leur conformation d'équilibre⁴. La désorientation des chaînes serait alors rendue possible par “la *relaxation moléculaire* impliquant des glissements de chaînes les unes sur les autres qui peuvent être plus nombreuses en cas de *tensions internes mécaniques*”. C'est pourquoi, des ingénieurs de SHELL recommandent de “se concentrer sur l'importance de l'orientation moléculaire générée par la phase d'expansion” en reconnaissant que “ce problème n'est pas simple car il faut tenir compte de l'orientation *rémanente* c'est-à-dire celle qui n'a pu se relaxer avant le passage sous T_g .” D'où l'idée qu'il “faudrait utiliser un modèle qui tiendrait compte dans chaque direction du pourcentage des chaînes qui conserve un certain taux d'élongation” auquel “s'ajouterait l'effet de tensions internes, le tout servant à calculer les *relaxations moléculaires* et donc le retrait”.

D'autres mécanismes sont aussi mentionnés en raison de l'état thermodynamique du polystyrène considéré. Celui-ci, en effet, est atactique⁵ et donc amorphe, c'est-à-dire sans aucune phase cristalline. Le comportement d'un tel type de polymère, dit vitreux au-dessous de la température de transition vitreuse T_g , a été étudié de façon extensive et présente plusieurs caractéristiques qui sont la *relaxation du volume* et le *vieillessement physique*. La première désigne la diminution du volume d'un polymère à température

⁴ ceci fait implicitement référence à l'état vitreux des polymères amorphes au-dessous de la température de transition vitreuse T_g (voir plus loin et section 3.1).

⁵ les groupes phényles du polymère, voir figure 1.3, sont distribués de façon aléatoire autour de la chaîne carbonée principale, ce qui gêne la création d'une structure ordonnée même à petite échelle.

constante à la suite d'une trempe au-dessous de T_g , la seconde le durcissement de ce même polymère dans les mêmes conditions. Enfin, comme indiqué dans [3], la perte en pentane durant et après le processus de fabrication est susceptible de modifier le comportement du polystyrène des parois des alvéoles au travers de la *plastification du polystyrène par le pentane* qui entraîne une modification de la mobilité macromoléculaire par une autre espèce chimique de poids moléculaire plus bas.

1.4 Analyse et reformulation du problème

On constate que cette compréhension reste avant tout qualitative et focalisée sur les propriétés physico-chimiques du polystyrène des parois des alvéoles. Faisant l'impasse sur le procédé de fabrication, elle ne permet ainsi ni d'appréhender le rôle joué par les paramètres d'élaboration sur les variations dimensionnelles du PSE après démoulage, ni d'indiquer un moyen de les prendre en compte. Or, il nous semble nécessaire d'intégrer ces deux aspects dans une simulation quantitative des déformations d'un bloc de PSE après démoulage afin d'en connaître l'influence sur le retrait et le post-retrait du PSE. L'intégration des mécanismes physico-chimiques avancés ci-dessus, sous réserve d'en vérifier la pertinence et l'exhaustivité, dans une telle démarche suppose que l'on puisse les reformuler dans un cadre thermomécanique, ce que nous montrerons dans un premier temps. Ensuite, un réexamen du procédé de fabrication est effectué afin d'identifier les paramètres d'élaboration susceptibles d'intervenir dans le retrait et le post-retrait de blocs de PSE. Enfin, munis de ces informations, nous dégagons une méthode d'approche de ce problème industriel.

1.4.1 Mécanismes physico-chimiques : analyse et reformulation

La *relaxation moléculaire* est volontiers présentée comme la *clé du phénomène de retrait*. Elle concerne la mobilité moléculaire à différentes échelles et dans différents domaines de température, notamment autour des transitions dites α et β comme le montrent la figure 1.11 et le tableau 1.2, et qui peut assurer la *relaxation des contraintes résiduelles* associée au retrait.

Cette vision est utile dans le sens où la mobilité moléculaire est bien au coeur de la composante visqueuse du comportement des polymères, même si, comme le résume le tableau 1.2, la nature exacte des mouvements moléculaires ne fait pas l'objet d'un consensus parmi les polyméristes. Notons, en raison des mécanismes moléculaires suggérés, que la relaxation α implique des mouvements moléculaires plus amples et plus rapides que ceux de la relaxation β . Cette vision évoque également de manière qualitative, mais opportune, l'influence essentielle de la température puisque les températures de transition T_g et T_β du PS (de l'ordre de $100^\circ C$ et $50^\circ C$ respectivement) se situent toutes deux dans la gamme de températures subies par le PSE au cours de sa fabrication. Elle est cependant insuffisante de plusieurs points de vue. D'une part, elle est ambiguë sur la notion de

contraintes résiduelles en introduisant une certaine confusion d'échelles entre le niveau des chaînes macromoléculaires du PS, celui du matériau des parois du PSE, celui de la bille et celui du bloc issu du moulage, ce que l'on constate d'ailleurs dans l'acception du terme de *contraintes résiduelles* donnée dans [3]. D'autre part, elle distingue les effets de la *relaxation moléculaire* de ceux qui accompagnent des sollicitations mécaniques alors qu'ils sont de même nature et, de plus, désigne par *relaxation*, i.e. relaxation de contrainte à déformation fixée, un phénomène de recouvrance, i.e., recouvrance de déformation à contrainte nulle. Enfin, elle reste purement qualitative et ne permet par elle-même ni de donner un ordre de grandeur des variations dimensionnelles du PSE ni de préciser l'influence de la microstructure alvéolaire du PSE.

	référence [8]	référence [1]
<i>Relaxation</i> T_{II}^\dagger Température de transition Mécanismes moléculaires	160 °C mouvements tout le long des chaînes macromoléculaires	
<i>Relaxation</i> T_α ou T_g^\ddagger Température de transition Mécanismes moléculaires	100 °C mouvements de segments de chaînes impliquant 40 à 100 atomes	130 °C idem
<i>Relaxation</i> T_β Température de transition Mécanismes moléculaires	50 ± 4 °C rotations des groupes phényle autour de la chaîne carbonée principale	77 °C mouvements coopératifs de segments de la chaîne carbonée principale impliquant plusieurs atomes

[†] Le polymère reste un liquide fondu au passage de cette température, mais au-dessus, le mouvement d'ensemble des chaînes devient possible.

[‡] La transition vitreuse n'est pas rigoureusement identique à la *relaxation* α [7] : la première se manifeste dans un domaine de température dépendant de la vitesse de variation de celle-ci (cf. sous-section 3.1.2) ; la seconde est observée à une température qui dépend essentiellement de la fréquence (il suffit d'élever cette fréquence pour dissocier les deux phénomènes). Nous négligerons ce détail, sachant que dans la pratique nous ne considérerons que T_g .

TAB. 1.2 – Relaxations moléculaires au-dessus de 0 °C dans le polystyrène amorphe pur.

La *relaxation moléculaire* n'est, selon nous, pas un concept assez précis pour aboutir

à une modélisation quantitative des variations dimensionnelles du PSE après démoulage, ce qui constitue notre objectif final. Au contraire, la notion plus globale de comportement thermomécanique viscoélastique intègre l'essentiel du phénomène et se prête mieux à une détermination expérimentale quantitative qui peut déboucher sur des prédictions quantifiées en matière de retrait. Ainsi, les variations dimensionnelles du PSE pourront être prédites en fonction de l'évolution des sollicitations mécaniques subies au travers d'un comportement de type visqueux et de la propriété de *mémoire mécanique* qui lui est attachée : à l'instant t , le matériau continue de réagir à des sollicitations qu'il a subies à tous les instants antérieurs, même s'il ne les subit plus actuellement. Dans le cas simple isotherme, linéaire, sans vieillissement et unidirectionnel, cette propriété de *mémoire mécanique* peut se traduire au moyen d'un produit de convolution

$$(1.1) \quad \epsilon[t] = \sum_i \mathcal{J}[t - t_i] \cdot [\sigma]_i + \int_{u=-\infty}^{u=t} \mathcal{J}[t - u] d\sigma[u]$$

où $[\cdot]_i$ est une discontinuité au temps t_i , ϵ est la réponse en déformation, σ la sollicitation et où la fonction de retard \mathcal{J} intègre l'effet retardé ou (*visqueux*) des *relaxations moléculaires*.

La prise en compte de la température sur le comportement du polystyrène des parois des alvéoles peut se faire par le biais de \mathcal{J} et en modifiant l'échelle des temps dans la relation (1.1), moyennant un certain nombre d'hypothèses. Ceci sera l'objet de la section 2.6.

La présence de deux températures de transition est, dit-on [3], responsable d'une évolution asymptotique vers sa *valeur finale* du retrait au-dessous de 60°C et d'une évolution *continuellement croissante* du retrait au-dessus de 60°C . Cette dernière affirmation est de toute évidence fautive pour des températures inférieures à T_g . Tout au plus, les chaînes peuvent-elles revenir à leur état avant expansion ! En ce sens, les courbes à 80 et 95°C de la figure 1.10 devraient, au bout d'un certain temps, atteindre un palier, comme le font les courbes aux températures plus basses. Considérons maintenant une bille que l'on expande à 115°C puis que l'on trempe et que l'on maintient à une certaine température T_f . Considérons un élément de volume d'une paroi d'une alvéole de cette bille. Juste avant la trempe, les chaînes ont été étirées, puis la trempe ayant lieu à une vitesse trop rapide pour que celles-ci aient le temps de revenir à leur état d'équilibre correspondant à T_f (même *a priori* sous l'action supplémentaire des sollicitations mécaniques), elles auront tendance à le faire avec une cinétique dépendant de la mobilité moléculaire disponible à la température T_f . Prenons comme instant initial celui où T atteint T_f . En première approximation et conformément à ce qui vient d'être dit, on peut considérer qu'à l'instant initial cet élément de volume possède la même configuration que celle existant juste avant la trempe. L'écart entre l'état initial et l'état d'équilibre à T_f et donc l'amplitude totale de retrait possible vont donc diminuer avec T_f . Il ressort alors de la figure 1.10 que ni le retrait à 20°C , ni celui à 60°C n'ont atteint leurs valeurs finales. Dès lors, la suggestion formulée dans [3] pour limiter le post-retrait est contestable car elle repose sur

des mesures faites pendant moins de 20 heures (cf. figure 1.9). Or le post-retrait ayant lieu sur 6 semaines, soit environ 50 fois plus que le temps d'observation de la figure 1.9, une évolution, même négligeable, pendant 20 heures de la déformation peut donner une amplitude de post-retrait supérieure à 0,3 %, ce qui sera illustré dans la section 2.8. C'est comme s'il existait une déformation permanente lorsque ces retraits sont observés sur un certain intervalle de temps, ce qui est parfaitement intégrable dans une formulation (thermo)mécanique.

Il existe, d'ailleurs, deux grandes classes de modèles rhéologiques pour \mathcal{J} propres à représenter ces diverses situations de recouvrance de déformation. Ce sont les modèles de type Maxwell et de type Kelvin-Voigt dont les représentants les plus simples en viscoélasticité linéaire sont respectivement un ressort en série avec un amortisseur et un ressort en parallèle avec un amortisseur. Nous en verrons des exemples dans la section 2.5. Le tableau 1.3 effectue une comparaison entre les réponses mécaniques limites de ces deux modèles. En particulier, un comportement de type Maxwell implique l'existence de déformation permanente après suppression de toute sollicitation (recouvrance partielle). Cette déformation permanente est similaire à la déformation plastique des métaux⁶ i.e. indépendante de l'échelle de temps considérée et nous utiliserons désormais par abus de langage ces deux termes comme synonymes. Inversement un comportement de type Kelvin implique une recouvrance totale que l'on peut d'ailleurs prendre pour une recouvrance partielle si la durée d'observation de l'évolution de la déformation est petite devant le temps de retard du modèle ou si le temps de retard de la fonction augmente avec le temps écoulé. Ce dernier cas fait apparaître une déformation *permanente apparente* ou déformation rémanente : elle dépend de l'échelle de temps d'observation. Ceci rappelle la *relaxation de volume* d'un polymère vitreux qui aurait subi une trempe à partir de sa transition vitreuse. On rejoint ainsi le problème de la *relaxation moléculaire sans tensions internes* évoqué dans la section 1.3. Sa résolution nécessite de connaître la nature exacte des déformations microscopiques mises en jeu lors des étapes d'expansion.

En ce qui concerne le *vieillissement physique*, sa prise en compte peut se faire simplement en rendant le(s) temp(s) de retard du modèle rhéologique approprié dépendant(s) du temps de façon croissante. On peut procéder de même pour la plastification du polystyrène par le pentane ; un exemple sera donné dans la section 3.5.

1.4.2 Analyse des paramètres d'élaboration du PSE

Jusqu'ici, la compréhension du problème était focalisée sur la mobilité moléculaire des chaînes de polystyrène. Cependant, ceci ne constitue qu'un aspect du problème des variations dimensionnelles du PSE ; il faut aussi s'intéresser aux paramètres d'élaboration

⁶phénoménologiquement, il s'agit de plasticité avec seuil nul, mais de toute évidence, les mécanismes intimes de cette plasticité du modèle de Maxwell sont totalement différents de ceux des métaux.

	Maxwell	Kelvin-Voigt
Expérience de retard [†] Echelon Créneau	élasticité instantanée fluage illimité recouvrance partielle	pas d'élasticité instantanée fluage limité recouvrance totale
Expérience de relaxation [‡]	relaxation totale à l'infini	pas de relaxation au sens strict relaxation partielle au sens large

[†] i.e. la contrainte est imposée.

[‡] i.e. la déformation est imposée.

TAB. 1.3 – Comportement qualitatif des modèles de type Maxwell et Kelvin.

afin d'appréhender au-moins qualitativement la façon avec laquelle ils peuvent influencer le retrait et le post-retrait à l'échelle de blocs de PSE. C'est ce qu'on se propose de faire dans cette sous-section avant de proposer une synthèse de l'analyse qu'on vient de mener dans la sous-section 1.4.3.

1.4.2.1 La pré-expansion

Les mécanismes moléculaires conduisant à la formation de la microstructure alvéolaire demeurent encore aujourd'hui mystérieux⁷. Tout espoir de modélisation mécanique de la pré-expansion est donc illusoire à l'heure actuelle et est rendu encore plus utopique en raison des grandes déformations élastoviscoplastiques (sinon, les billes pré-expansées *se dégonfleraient* par la suite) subies par le polystyrène des billes expansibles durant cette étape de la fabrication du PSE. Il est donc exclu de vouloir calculer au moment du moulage, pris comme instant initial par exemple, l'état initial des variables mécaniques tenant compte de toute l'histoire antérieure correspondant à la phase de pré-expansion.

En revanche, il semble nécessaire d'intégrer le fait que le polystyrène des parois des alvéoles des billes de PSE n'est pas identique au matériau polystyrène des billes expansibles dont il provient.

1.4.2.2 Le moulage

Par souci de simplification, nous négligeons le recyclage de billes déchirées ou mal expansées. Supposons que l'histoire de la température pour un volume élémentaire de billes de PSE puisse être schématisée (figure 1.12) par une élévation brutale de 20 °C à 115 °C suivie d'un plateau et enfin par une diminution progressive de la température jusqu'à la température ambiante de stockage, soit 20 °C pour fixer les idées. On suppose

⁷cependant, on proposera une étude de deux scénarios élémentaires de la pré-expansion à la sous-section 3.5.6.

ici que toutes les grandeurs sont homogènes pour cet élément de volume.

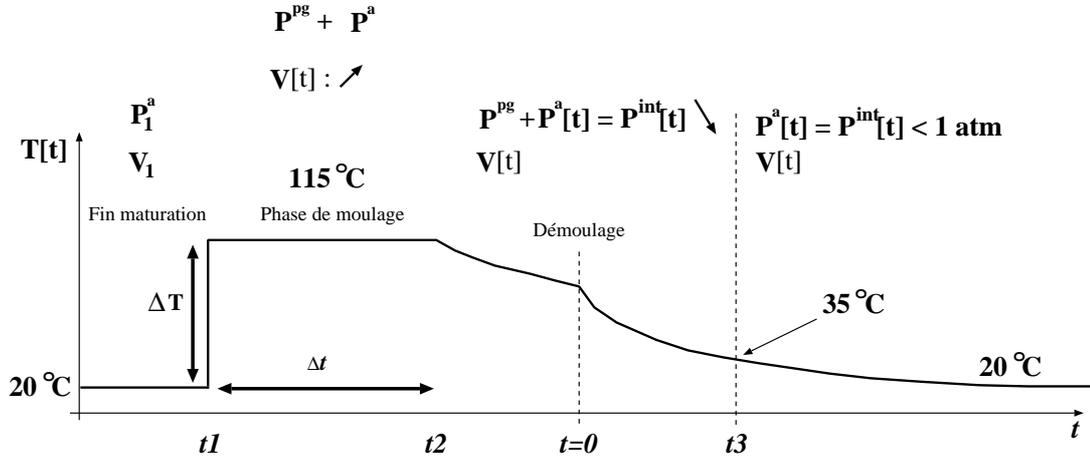


FIG. 1.12 – Histoire simplifiée en température durant la phase de moulage en un point du bloc de PSE. La température ambiante est fixée égale à 20 °C .

Lorsque les billes sont introduites dans le moule et avant élévation de la température, la pression P_1^a dans chaque alvéole de volume V_1 est vraisemblablement inférieure à 1 atm . Lorsqu'on applique soudainement une élévation de température ΔT à t_1 , le pentane liquide se transforme en gaz et donc la pression totale P^{int} dans les alvéoles est égale à la pression partielle de l'air ($P^a(20 + \Delta T)$) augmentée de celle du pentane gazeux ($P^{pg}(20 + \Delta T)$). Chaque alvéole étant en surpression par rapport à l'extérieur et les parois étant visco-élastiques, le volume des billes peut augmenter progressivement pendant l'intervalle Δt jusqu'à ce que toutes les billes remplissent tout le volume fixe du moule. En raison de l'apparition de la force de réaction des parois du moule, les billes fusionnent entre elles et celles qui sont proches des parois se trouvent alors en compression par rapport aux autres billes. On pourrait penser que l'écrasement des billes au bord du bloc de PSE qui en résulte amène un gradient de densité positif du centre vers le bord du bloc. En réalité, ceci n'est vrai que si l'on suppose l'étape de chauffage des billes homogène dans tout le bloc avant que celles-ci n'occupent tout le volume de ce dernier. Il a été expérimentalement montré dans [4] que les billes proches des entrées de la vapeur d'eau, suivant le design du moule de la figure 1.6, s'expansent avant les autres, empêchant ainsi ces dernières de s'expanser identiquement dès que le volume du moule est atteint. Par conséquent les billes du centre, du *haut* et du *bas* du bloc sont plus denses que les premières ; la fusion entre billes est moins parfaite au centre que près des bord et la densité (ou inversement la porosité) est hétérogène dans le bloc de PSE à la fin du moulage.

Après la phase de *choc vapeur*, la température commence *lentement* à diminuer (par exemple par la conduction thermique au travers des parois du moule avant démoulage) et il est vraisemblable qu'un gradient de température s'établit près des bords du bloc à partir de l'instant t_2 . Au cours de cette diminution continue de la température, la pression à l'intérieur des alvéoles, que l'on appelle désormais pression intra-alvéolaire P^{int} , diminue et donc la pression exercée par les billes sur les parois décroît, facilitant ainsi le démoulage du bloc.

1.4.2.3 Le démoulage

Lorsque le bloc de PSE est retiré du moule, les forces de réaction des parois de ce dernier s'annulent à la surface du bloc et l'hétérogénéité du champ de température est accentuée (figure 1.13) : à un instant $t \geq 0$, la température est différente d'un point à un autre du bloc de PSE (plus chaud au coeur qu'au bord) et le taux de refroidissement varie également d'un point à un autre. Ces variations de température donnent très certainement naissance à des champs de contraintes et de déformations résiduelles dont il faudra tenir compte dans un calcul de structure du bloc. Si l'on fait abstraction de ces champs

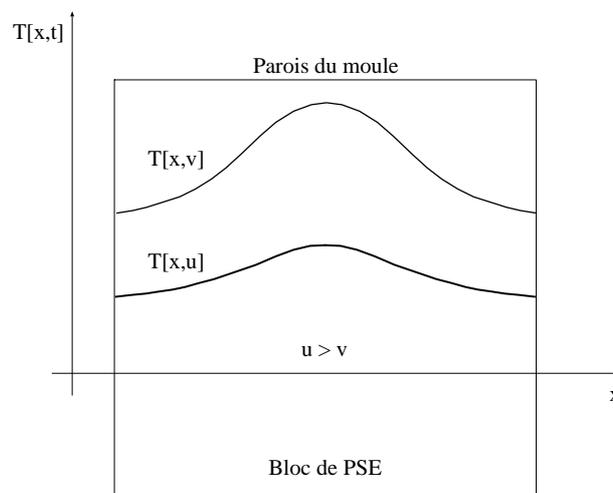


FIG. 1.13 – Profil de température suivant une coupe du moule et à deux instants différents pendant le refroidissement. Cette situation perdure après le démoulage.

résiduels, l'influence de cette diminution de la température sur un élément de volume du bloc de PSE, est triple :

- elle régit la loi de comportement du polystyrène des parois des alvéoles ;
- elle modifie la pression intra-alvéolaire de chaque pore de chaque bille ;

- elle agit sur la désorption du pentane.

À partir du démoulage, plusieurs phénomènes vont entrer en concurrence, ce dont on discute de façon purement qualitative ci-après, en se référant par commodité à un schéma linéaire. Le premier concerne la propriété de *mémoire mécanique* associée à la viscoélasticité du polystyrène des parois des alvéoles durant toutes les phases de la fabrication. Pendant la phase de moulage, la pression intra-alvéolaire est une fonction croissante du temps jusqu'à l'instant du démoulage pris comme instant initial ($t = 0$). À un instant ultérieur $t \geq 0$, la déformation associée à cette sollicitation se compose de deux parts correspondant à une décomposition de l'intégrale de (1.1) sur les deux intervalles \mathbf{R}_- et $[0; t]$

$$(1.2) \quad \epsilon[t] = \int_{-\infty}^0 \mathcal{J}[t - u] d\sigma[u] + \int_0^t \mathcal{J}[t - u] d\sigma[u]$$

où les notations sont identiques à celles de (1.1). La sollicitation est supposée continue et on rappelle que \mathcal{J} , fonction de retard, est nécessairement positive et croissante. Le premier terme du membre de droite est alors une fonction positive et croissante du temps car la sollicitation est également croissante dans cet intervalle de temps. Si t est proche de 0 et puisque \mathcal{J} est croissante, on voit alors que le second terme, qui peut être négatif et décroissant à la fois, reste négligeable devant le premier. Autrement dit, dans un premier temps, le volume des billes devrait continuer de croître en raison de leur dilatation viscoélastique retardée due à l'histoire antérieure au démoulage de la pression intra-alvéolaire ; ceci est d'ailleurs constaté sur des blocs de PSE pendant un court instant juste après leur démoulage. Le second phénomène est relié à la diminution de la pression intra-alvéolaire à partir du démoulage. Lorsque t devient grand par rapport à 0, le second terme du membre de droite de (1.2), négatif et décroissant avec le temps, devient prépondérant par rapport au premier terme. Il en résulte un retrait, d'origine viscoélastique ici, de la bille. Enfin, la *relaxation de volume* du polystyrène des parois des alvéoles à laquelle s'ajoute le retrait provoqué par la désorientation des chaînes étirées durant les phases de pré-expansion et d'expansion sont susceptibles d'être non négligeables.

Comme après démoulage, les bords du bloc sont libres de se déplacer, tout ce qui vient d'être dit sur une bille de PSE vaut également, hors effets de structure, pour un bloc de PSE.

Enfin, il faut noter qu'à 35°C , le pentane se liquéfie, provoquant ainsi une chute brutale de la pression intra-alvéolaire ; ceci correspond à un *saut* de déformation représenté par le premier terme de (1.1). La valeur de la chute de pression pourrait s'envisager par des considérations thermodynamiques dans une étude quantitative du retrait du PSE ; ceci n'a pas été fait présentement puisqu'il s'agit avant tout ici de mettre en place des outils de modélisation.

Dès que le pentane résiduel est liquide, la pression intra-alvéolaire passe au-dessous de la pression atmosphérique. Comme dans l'étape de maturation, de l'air diffuse ensuite de l'extérieur dans les alvéoles afin d'équilibrer les pressions. Autrement dit, dès que la température devient inférieure à la température d'ébullition du pentane, la pression intra-alvéolaire ne peut qu'augmenter jusqu'à une atmosphère. Il est donc impossible de relier le post-retrait de blocs de PSE à une diminution de pression intra-alvéolaire dans l'hypothèse où les parois des alvéoles seraient purement élastiques. Toutefois si cette dernière était avérée, il faudrait imaginer d'autres processus physiques transitoires générant une diminution de volume du matériau. Enfin, il se peut qu'on ait combinaison simultanée de ces phénomènes, à savoir : des parois viscoélastiques, une diminution de pression intra-alvéolaire, ou d'autres processus physiques transitoires à déterminer.

1.4.3 Reformulation du problème posé

Une meilleure maîtrise de ces variations dimensionnelles passe, selon nous, par une modélisation quantitative de celles-ci sur un bloc de PSE, voire sur des panneaux de PSE après découpe, intégrant les paramètres *matériaux* et les paramètres d'élaboration.

Il ressort de la section 1.3 que, au stade actuel, on ne dispose que d'une compréhension qualitative et peu hiérarchisée de certains mécanismes physico-chimiques susceptibles de jouer un rôle sur le retrait et le post-retrait du PSE. Il serait donc hasardeux de ne s'appuyer que sur cette connaissance, qui, en particulier, fait l'impasse sur l'aspect (*macro*)*structure* pour formuler des conclusions *définitives* sur les moyens d'optimiser le procédé d'élaboration en vue d'une meilleure maîtrise de ces variations dimensionnelles. C'est pourquoi il nous semble nécessaire de disposer de quelques outils de description et de modélisation destinés à combler au moins partiellement l'écart énorme qui sépare l'échelle des chaînes macromoléculaires du polystyrène de celle des plaques de PSE, en recourant à une reformulation mécanique susceptible, tout en intégrant implicitement les connaissances microscopiques essentielles, d'ouvrir sur une analyse quantitative du passage du matériau polystyrène au matériau PSE, puis du matériau PSE à la structure PSE qui est celle sur laquelle se manifestent les variations dimensionnelles constatées (voir figure 1.14).

La réalisation d'un tel projet (figure 1.14), alliant aspects matériaux et paramètres d'élaboration dans une loi de comportement thermomécanique d'un élément de volume de PSE intégrée ensuite dans un calcul de structure de type éléments finis, constitue évidemment une démarche idéale d'aide à la maîtrise des variations dimensionnelles du PSE. Mais ceci suppose, outre la résolution d'un certain nombre d'obstacles théoriques, la possibilité d'effectuer en temps limité et sans grands moyens expérimentaux des essais quantitatifs sur un matériau proche de celui des parois des alvéoles du PSE étudié. Pour différentes raisons⁸, ceci s'est révélé trop ambitieux, notamment pour la conception d'un *matériau modèle* qui aurait pourtant été utile à l'analyse isolée du comportement du *ma-*

⁸voir introduction.

tériau ainsi représenté. C'est pourquoi, nous avons dû restreindre les objectifs de notre étude.

La sous-section 1.4.2 a permis de montrer la nécessité de la prise en compte de la pression intra-alvéolaire vis-à-vis du retrait et éventuellement du post-retrait, si l'on arrive à établir l'existence d'une composante visqueuse dans le comportement du polystyrène des parois des alvéoles durant cette période. Ceci indique clairement deux axes prioritaires de travail :

- La pression intra-alvéolaire agissant à l'échelle des alvéoles, il faut donc s'assurer de la possibilité de l'intégrer dans le comportement d'un élément de volume du PSE, ce qui permettrait d'exprimer dans la seule loi de comportement de celui-ci l'influence conjuguée de la pression et du comportement propre des parois des alvéoles. Il s'agit typiquement d'un problème de micromécanique ou d'homogénéisation visant à déduire le comportement mécanique global d'une bille de PSE de celui du polystyrène des parois des alvéoles, de la pression intra-alvéolaire en tenant compte de certains points importants de la morphologie alvéolaire. Le chapitre 2 y est consacré et aboutit à la prévision des variations dimensionnelles globales d'une bille isolée de PSE pour toute histoire de température et de pression intra-alvéolaire dans un cadre viscoélastique linéaire (en accord avec ce qui a été dit dans les sous-sections 1.4.1 et 1.4.2.3).
- Le deuxième axe doit viser à la détermination des mécanismes essentiels du post-retrait. On a déjà vu l'importance de trancher le débat entre composante visqueuse ou non du matériau des parois des alvéoles à partir du moment où la pression intra-alvéolaire en n'importe quel point du bloc cesse de diminuer. Jusqu'ici, aussi bien pour le retrait que pour le post-retrait, l'inventaire se restreint à la mobilité moléculaire visqueuse, à la relaxation de volume, à la désorientation des chaînes macromoléculaires, au vieillissement physique et au rôle plastifiant du pentane sur le polystyrène. On peut raisonnablement se demander si ce recensement est exhaustif et s'il existe un mécanisme prédominant. Ainsi, d'après [3], la *relaxation moléculaire* est le mécanisme essentiel du post-retrait. Cette affirmation doit cependant être nuancée, puisque d'une part, les essais sur lesquels elle s'appuie ont été réalisés sur des billes expansées et non pas sur le polystyrène des parois des alvéoles, et que, d'autre part, le post-retrait ayant lieu à des températures comprises entre 20 et 30 °C, la viscoélasticité éventuelle de ce matériau risque d'être très faible (cf. tableau 1.2). Nous essayons de répondre à ces questions au chapitre 3 en laissant de côté la détermination expérimentale quantitative de la loi de comportement du polystyrène des parois des alvéoles. On ne tient pas compte de la fusion imparfaite possible entre des billes du centre du bloc. On laisse également de côté l'éventualité d'une destruction (chimique) de la microstructure alvéolaire dans le bloc de PSE ; ceci ne pose toutefois pas de problème de reformulation mécanique, puisque s'apparentant phénoménologiquement à de la viscosité à l'échelle d'une bille, et pourrait être confronté

avec des observations au microscope électronique à balayage d'échantillons de PSE au cours du temps. Ce chapitre contient aussi un exemple de couplage du comportement du polystyrène de billes expansibles plastifié par du pentane avec le modèle micromécanique mis au point au chapitre 2. Il s'agit d'une méthode de détermination de ce comportement en fonction du taux de pentane et de la température, ce qui peut, dans un calcul de structure par éléments finis, servir de loi de comportement d'un point macroscopique du bloc de PSE pendant la phase de refroidissement.

- L'étape suivante est la simulation thermomécanique du moulage d'un bloc de PSE et de l'évolution après sortie du moule, voire après découpe et assemblage. Il s'agira cette fois d'un traitement mécanique classique (par une méthode de résolution numérique de type éléments finis), utilisant au niveau local les résultats de l'analyse micromécanique. La phase délicate réside dans la simulation de l'opération de moulage puis de démoulage et la détermination des gradients thermiques qui l'accompagnent : il faudrait alors disposer d'une représentation réaliste des conditions à la limite et des lois de transfert thermique, que l'on a évoquées brièvement dans la sous-section 1.4.2.2, essentielle dans la qualité des prédictions des variations dimensionnelles résultantes. Nous nous contentons au chapitre 4 d'une simple mise en place de quelques éléments de cette simulation numérique sur un bloc de PSE à partir du démoulage au moyen du code de calcul ABAQUS.

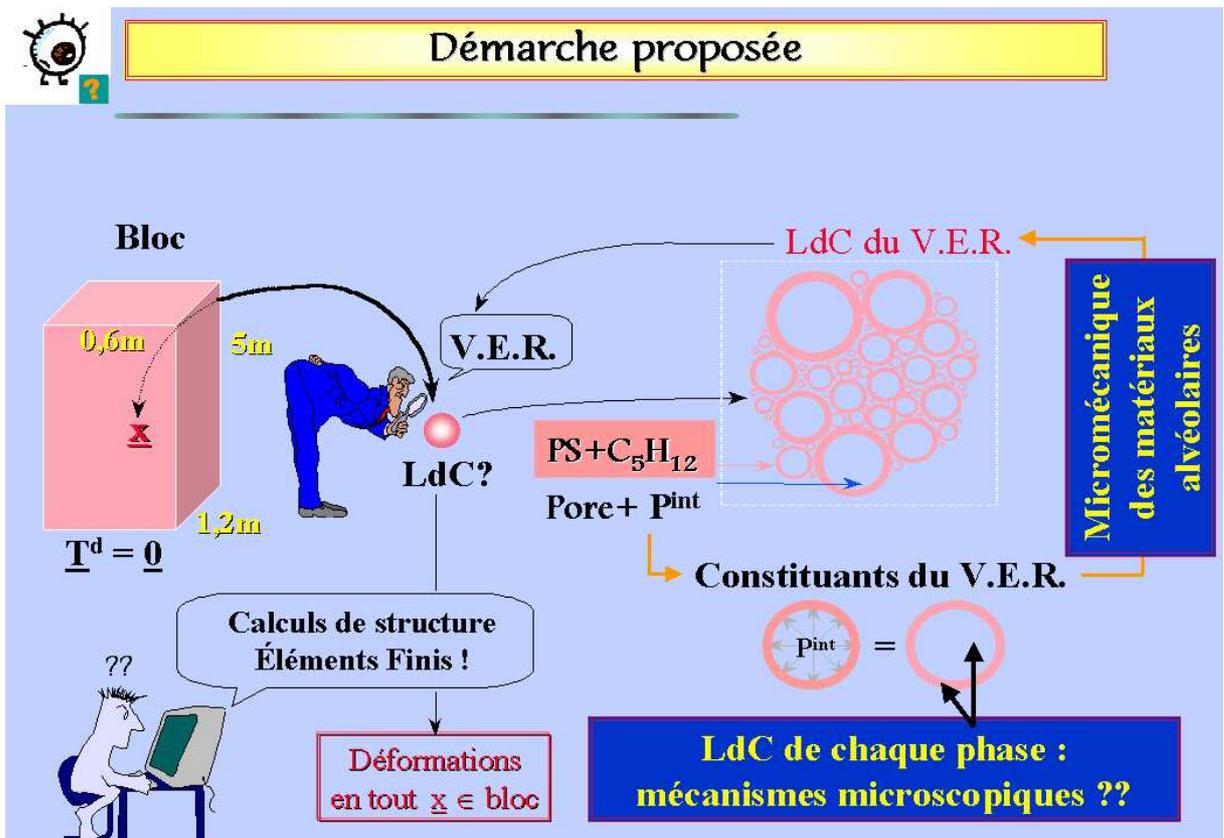


FIG. 1.14 – Démarche méthodologique typique de “Mécanique des Matériaux” appliquée au problème des variations dimensionnelles du PSE.

Bibliographie

- [1] YANO O., WADA Y. Dynamic mechanical and dielectric relaxation of polystyrene below the glass temperature. *Journal of Polymer Science, Part A-2*, **9**, 669–686 (1971).
- [2] BASF. *120 ans de recherche chez BASF* (1985).
- [3] JÄRVELÄ P., POHJONEN T., SARLIN J., TÖRMÄLÄ P., JÄRVELÄ P. The after-shrinkage of expanded polystyrene and a method to eliminate it at the working temperature range. *Cellular Polymer*, **5**, 289–301 (1986).
- [4] SARLIN J., JÄRVELÄ P., TÖRMÄLÄ P. The inhomogeneity inside a block of expanded polystyrene. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **6**(1), 43–49 (1986).
- [5] SHELL PLASTICS. *General properties of expanded polystyrene*, second ed. (Sep. 1986). Styrocell Technical Manual, STY 5.1.
- [6] MAGNAN J.P. Utilisation de polystyrène expansé en remblai routier. Rap. tech., Ministère de l'Équipement, du Logement, des Transports et de la Mer (Sep. 1990).
- [7] PÉREZ J. *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Tech & Doc - Lavoisier (1992).
- [8] SPERLING L.H. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons (1992).
- [9] YOUNG R.J., LOVELL P.A. *Introduction to polymers*. Chapman & Hall (1992).
- [10] BADGUERAHANIAN L. Polystyrène expansé. In Chatain M., coordinateur, *Techniques de l'Ingénieur*, vol. AM2 (1993).
- [11] SHELL CHEMICAL EUROPE. *Styrocell* (Mar. 1996). Data sheet.
- [12] ALDRICH. *Chimie Fine - Réactifs de Laboratoire* (1996-1997). Catalogue de produits chimiques.

Chapitre 2

Modélisation micromécanique de la réponse d'un matériau alvéolaire à porosité fermée à une histoire de pression intra-alvéolaire

“Il n’y a de science que de ce qui est caché.”

Gaston Bachelard

2.1 Introduction

Le chapitre 1 a mis en évidence le rôle significatif de la pression intra-alvéolaire sur les variations dimensionnelles des blocs de PSE durant la période de retrait. Cette affirmation peut même être étendue au post-retrait si le matériau est *suffisamment* viscoélastique aux alentours de 20 °C. Cependant, le passage direct de l'échelle des alvéoles et de leurs parois à celle d'un bloc de PSE est irréalisable ; le calcul de structure sur celui-ci nécessite une loi de comportement homogène en tout point macroscopique du bloc. Il faut donc, dans un premier temps, opérer un passage intermédiaire de l'échelle de la microstructure alvéolaire à celle d'une bille (ou de quelques billes) ; ceci relève typiquement de la Micromécanique.

• “Philosophie” de la Micromécanique

La démarche micromécanique consiste, de façon générale, à ne plus considérer un matériau comme homogène mais à tenir compte de son hétérogénéité pour prévoir son comportement global. Elle distingue alors deux échelles : l'échelle liée à la structure constituée du matériau en question, dite échelle macroscopique, par rapport à laquelle la taille des hétérogénéités est très petite ; et une échelle, dite microscopique, à laquelle les hété-

rogénéités sont nettement *distinguishables* les unes des autres. Le vocable microscopique est utilisé ici par opposition à macroscopique, et non en référence à l'échelle atomique. Extraire les informations géométriques et matérielles disponibles au niveau microscopique pour en faire la synthèse au niveau macroscopique constitue le principe de l'homogénéisation : le matériau hétérogène réel se voit attribuer comme élément de volume macroscopique un volume élémentaire représentatif (VER) de sa microstructure. Ce VER joue, pour le modélisateur, le rôle d'un échantillon prélevé in-situ par un expérimentateur pour des tests en laboratoire dont les résultats sont supposés représentatifs du comportement global du milieu d'origine.

En ce qui concerne le mécanicien, sa préoccupation est de préciser les relations entre le comportement mécanique macroscopique (ou global ou homogénéisé ou encore effectif) d'un matériau réel et sa constitution microscopique après en avoir déterminé l'échelle microscopique minimale à prendre en compte afin de parvenir au niveau macroscopique et pour laquelle les outils de la Mécanique des Milieux Continus gardent leur validité. Il vise alors à en retirer une loi de comportement de ce matériau qui soit assez riche physiquement pour lui indiquer en retour comment en modifier l'élaboration pour en optimiser les performances, ce qui correspond, du moins dans l'esprit, à l'objectif de cette étude.

• Position du problème

Par rapport au problème des variations dimensionnelles du PSE, on propose dans un premier temps de construire un outil donnant la loi de comportement d'un matériau alvéolaire à *porosité fermée* soumis à une pression intra-alvéolaire : il s'agit d'exprimer cette loi macroscopique en fonction des lois de comportement locales, i.e. celle du matériau constitutif des parois des alvéoles (la matrice) supposé homogène et sans défaut et celle de l'alvéole, en fonction de la pression intra-alvéolaire et d'une certaine description de cette microstructure alvéolaire. On entend par *porosité fermée* le fait que les membranes d'alvéoles contiguës sont parfaitement soudées entre elles ; désormais, cette propriété sera implicitement admise.

Dans toute la suite, on se place dans l'hypothèse des petites perturbations (HPP).

• Étude bibliographique

Cette question a déjà été abordée dans des travaux antérieurs en élasticité linéaire et isotrope. Leur analyse met à jour les pièges et difficultés que pose le problème de la modélisation mécanique des matériaux alvéolaires avec pression intra-alvéolaire.

En 1988, Ashby et Gibson [18] ont représenté un matériau alvéolaire à porosité fermée soumis à une pression intra-alvéolaire par un assemblage de cellules cubiques iden-

tiques remplies d'un gaz (ou d'un fluide) de pression p_0 et dont l'épaisseur de membrane des arêtes diffère de celle des faces. Ils calculent d'abord le module de Young et de cisaillement effectifs, respectivement notés E^* et G^* , en fonction du module de Young E_s du matériau constitutif des parois des alvéoles et de certaines caractéristiques géométriques du cube par des considérations typiques de la Résistance des Matériaux. Ces caractéristiques sont ensuite reliées aux masses volumiques de la mousse, ρ^* , des membranes, ρ_s , ainsi qu'à la fraction volumique Φ de solide dans les arêtes du cube (par opposition aux faces) grâce à des études géométriques disponibles dans la littérature. Ils obtiennent alors

$$(2.1) \quad \frac{E^*}{E_s} = A[C_1, C'_1] + \frac{p_0(1 - 2\nu^*)}{E_s(1 - \frac{\rho^*}{\rho_s})}$$

$$(2.2) \quad \frac{G^*}{E_s} = A[C_2, C'_2]$$

$$(2.3) \quad A[X, Y] := X \Phi^2 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s}\right)^2 + Y(1 - \Phi) \frac{\rho^*}{\rho_s}$$

où C_1 , C'_1 , C_2 et C'_2 sont des constantes et où ν^* est le coefficient de Poisson effectif.

Ces paramètres sont interpolés à partir de résultats d'essais macroscopiques sur différents polymères alvéolaires et constituent en quelque sorte le passage *micro-macro*. Ils trouvent alors que $C_1 \simeq C'_1 \simeq 1$, $C_2 \simeq C'_2 \simeq \frac{3}{8}$, et ils fixent ν^* comme moyenne d'un ensemble de valeurs expérimentales (comprises entre 0,1 et 0,4) :

$$(2.4) \quad \nu^* \simeq \frac{1}{3}.$$

La fonction A de (2.3) provient de la flexion des arêtes superposée à la traction des faces du cube et d'une certaine description géométrique de l'agrégat de cellules. Le deuxième terme du membre de droite de (2.1) représente la résistance à la compression du gaz alvéolaire et fait tacitement appel à une hypothèse d'incompressibilité¹ du polymère constitutif des parois des alvéoles. Comme le soulignent ces auteurs, ce terme ne peut intervenir dans l'expression du module de cisaillement global (2.2) puisqu'un cisaillement pur ne produit aucun changement de volume.

Mais de fait, ν^* étant défini comme une constante indépendante, la relation isotrope entre les constantes élastiques E^* , G^* , et ν^* , à savoir $G^* = \frac{E^*}{2(1+\nu^*)}$, n'est plus vérifiée par (2.1), (2.2), et (2.4). On voit donc qu'il ne faut pas "entrer" directement la contribution de la pression intra-alvéolaire dans le comportement global du matériau alvéolaire.

En 1972, Baxter et Jones [12] ont proposé une détermination du comportement physique des mousses polymères tenant compte de leur microstructure et de leurs constituants. Ils ont pour cela adapté un modèle élaboré par Kerner [2] en 1956 pour des matériaux composites biphasés constitués d'une matrice continue entourant des inclusions particulières, en choisissant de façon arbitraire les constantes élastiques des inclusions assimilées

¹non-mentionnée explicitement dans [18].

à des alvéoles contenant de l'air. C'est ainsi qu'ils ont annulé le module de cisaillement de l'air et qu'ils ont fixé la valeur du module de compressibilité correspondant égale à la pression atmosphérique.

On peut émettre les réserves suivantes vis-à-vis de leur procédé :

- l'approche mécanique utilisée dans le modèle de Kerner n'est pas très claire, tandis que d'autres modèles, établis de façon rigoureuse, ont par la suite proposé différentes bornes ou estimations suivant les informations géométriques et matérielles introduites ; en particulier, depuis 1979, on dispose d'une estimation du module de cisaillement effectif grâce au modèle des trois phases de Christensen et Lo [15], et dans le cas particulier d'une matrice plus raide que l'inclusion, bornons nous pour l'instant à constater sur la figure 2.1 que l'estimation de Kerner coïncide avec la borne supérieure de Hashin-Shtrikman [7].
- une ambiguïté réside dans le fait de fixer le module de compressibilité de l'air égal à 1 atm . On ne sait pas s'il s'agit d'une propriété intrinsèque de l'air ou d'une représentation de la pression exercée par l'air sur les parois des alvéoles. Dans le premier cas, on peut se poser la question de savoir ce qui, au niveau des parois des alvéoles, équilibre la pression (atmosphérique) extérieure au matériau. Dans le second cas, c'est confondre (comme dans [18]) deux données mécaniques de nature complètement différente à savoir le comportement d'une phase et une condition aux limites.
- on peut noter aussi que l'approche de Baxter et Jones ne permet pas, du moins d'une façon directe, de traiter le cas d'une pression intra-alvéolaire quelconque.

Les deux premiers points mettent en évidence deux difficultés. La première réside dans le choix d'un *bon* modèle micromécanique pour l'estimation du comportement homogénéisé d'un matériau alvéolaire. La seconde concerne la loi de comportement des alvéoles.

• Plan de l'étude

Les enseignements que l'on peut tirer de ces travaux antérieurs suggèrent de traiter le problème mécanique des matériaux alvéolaires avec pression intra-alvéolaire de la façon suivante.

Tout d'abord, il faut conserver à la pression intra-alvéolaire son statut de sollicitation mécanique au niveau des parois des alvéoles. Pour cela, on peut découpler le problème mécanique de la pression intra-alvéolaire de celui de la prédiction des constantes élastiques effectives. C'est ce à quoi sont consacrées les sections 2.2 et 2.3 où la modélisation adoptée fait usage de techniques classiques d'homogénéisation en élasticité linéaire. Ceci consiste à placer un champ de précontrainte au sein du matériau. Ce champ, que l'on fait dépendre ensuite d'une pression uniforme dans une phase, est non-équilibré ; il va donc engendrer une déformation locale dont on calculera l'homologue macroscopique. L'avantage d'une

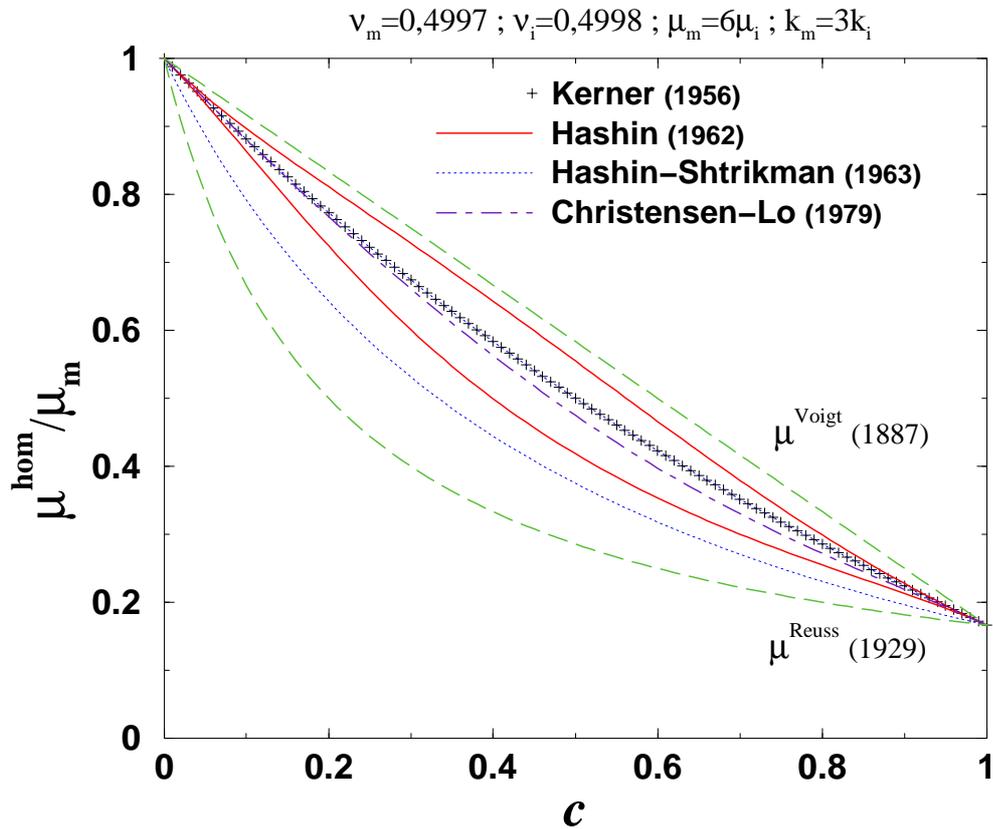


FIG. 2.1 – Différentes bornes et estimations du module de cisaillement homogénéisé μ^{hom} d'un matériau composite biphasé, localement et globalement isotrope, et constitué d'une matrice continue entourant des inclusions particulières. Le coefficient de Poisson, le module de cisaillement et de compressibilité de l'inclusion et de la matrice sont respectivement (ν_i, μ_i, k_i) et (ν_m, μ_m, k_m) . La fraction volumique inclusionnaire est désignée par c . L'estimation de Kerner utilisée dans [12] coïncide avec la borne supérieure de Hashin-Shtrikman [7] pour une matrice plus raide que l'inclusion ($\mu_m > \mu_i$ et $k_m > k_i$). L'approche de Hashin-Shtrikman ne prend pas en compte la morphologie de type inclusion/matrice mais introduit l'hypothèse complémentaire de distribution spatiale isotrope des phases.

telle méthode réside dans l'affectation de la contribution de la pression intra-alvéolaire uniquement à la réponse mécanique du matériau et non pas au comportement homogénéisé, ce dernier restant à traiter.

La question suivante concerne le choix d'un *bon* modèle micromécanique pour l'estimation du comportement homogénéisé d'un matériau alvéolaire : pour différentes raisons, on verra que le modèle des trois phases de la figure 2.1 en constitue un bon candidat, à condition de l'adapter à la présence d'alvéoles au lieu d'inclusions. À cette question, est associée celle de la loi de comportement des alvéoles : il faudrait annuler les deux constantes élastiques des alvéoles (ce qui est confirmé par Hervé et Pellégrini [26] en 1995) et par conséquent imposer que toute pression intra-alvéolaire P^{int} soit une pression relative à la pression atmosphérique (ainsi si $P^{int} = 0 \text{ MPa}$, il n'y aura pas de réponse mécanique du matériau, ce qui est normal puisque la pression qui règne dans les alvéoles équilibre la pression extérieure). C'est ce que nous verrons à la section 2.4.

On obtient alors (sous-section 2.4.3) une estimation du champ de déformations macroscopiques d'un élément de volume de matériau alvéolaire (par exemple une bille de PSE isolée) en fonction de cette pression et des constantes élastiques des parois des alvéoles au moyen du modèle des trois phases *poreux* [23], [26] et de la porosité c qui reste le seul paramètre de la microstructure alvéolaire à préciser.

Dans la section 2.5, le traitement micromécanique précédent est transposé dans un cadre viscoélastique linéaire, sans vieillissement et isotherme par le principe de correspondance de Mandel [1] tandis que la section 2.6 expose les hypothèses introduites pour généraliser la situation précédente à des conditions anisothermes [3], [5], [11].

Dans la section 2.7, une première simulation numérique de la déformation transitoire d'une bille isolée de PSE soumise à des conditions en température et en pression intra-alvéolaire proches de celles du post-démoulage, est réalisée. Puis lorsque la température ambiante (20°C) est atteinte, le post-retrait de cette bille est évalué (section 2.8). Enfin, la section 2.9 aborde le problème de la modélisation des phases de moulage et de démoulage.

Quelques rappels de Micromécanique utiles au déroulement des calculs de ce chapitre ont été reportés en Annexe A.1. Cette annexe précise également quelques conventions de notations.

2.2 Problème d'un matériau hétérogène précontraint

On considère, figure 2.2, un solide élastique hétérogène occupant un domaine Ω infiniment grand par rapport aux hétérogénéités, soumis à un champ de précontrainte $\underline{\sigma}^p$

et à des conditions aux limites homogènes en contrainte $\underline{\Sigma}$ sur sa frontière $\delta\Omega$. Ce champ de précontrainte est supposé être indépendant du chargement extérieur et de la réponse mécanique du solide. On désigne par $\mathbb{C}[\mathbf{x}]$ (respectivement $\mathbb{S}[\mathbf{x}]$) la distribution spatiale des tenseurs locaux des modules (respectivement complaisances) d'élasticité du matériau considéré. Le problème (P) consiste à déterminer la déformation macroscopique \underline{E} de ce solide. Le problème dual de (P) pour lequel des déformations homogènes sont imposées à la surface $\delta\Omega$ est résolu en annexe A.2.

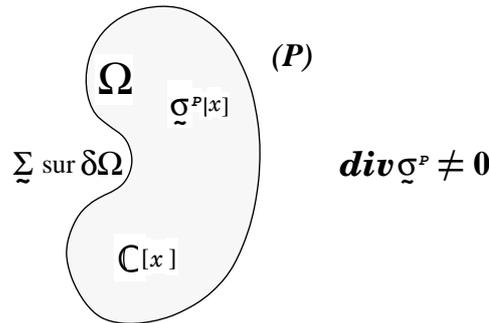


FIG. 2.2 – Matériau hétérogène précontraint. Les conditions aux limites sont homogènes.

En l'absence de forces de volume dans Ω , l'équation d'équilibre que doit satisfaire le champ de contrainte solution du problème (P) , $\underline{\sigma}$, se réduit à $\text{div} [\underline{\sigma}] = \mathbf{0}$; celle-ci, associée à la condition aux limites $\underline{\sigma}[\mathbf{x}] \cdot \mathbf{n}[\mathbf{x}] = \underline{\Sigma} \cdot \mathbf{n}[\mathbf{x}]$ où $\mathbf{n}[\mathbf{x}]$ est la normale extérieure à Ω au point $\mathbf{x} \in \delta\Omega$, conduit (cf. Annexe A.1.3) à l'égalité entre la contrainte $\underline{\Sigma}$ imposée à la frontière et la moyenne spatiale de $\underline{\sigma}[\mathbf{x}]$ sur le domaine Ω (de volume noté $\|\Omega\|$)

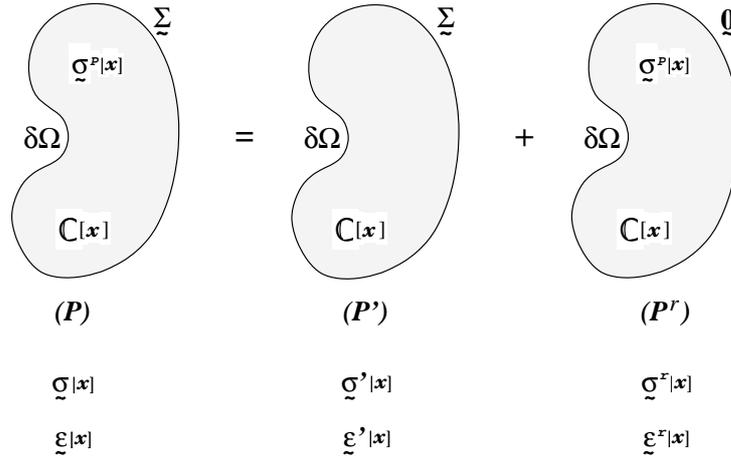
$$(2.5) \quad \underline{\Sigma} = \langle \underline{\sigma}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} := \frac{1}{\|\Omega\|} \int_{\Omega} \underline{\sigma}[\mathbf{x}] d\Omega$$

et on définit alors la déformation macroscopique par la même relation de moyenne

$$(2.6) \quad \underline{E} := \langle \underline{\epsilon}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$$

où $\underline{\epsilon}$ est le champ de déformation associé à $\underline{\sigma}$ par la loi de comportement locale $\underline{\epsilon}[\mathbf{x}] := \mathbb{S}[\mathbf{x}] : (\underline{\sigma}[\mathbf{x}] - \underline{\sigma}^p[\mathbf{x}])$.

Le problème (P) peut être assimilé à la superposition de deux problèmes élémentaires (P') et (P'') (figure 2.3) en raison de la linéarité (hypothèse HPP, lois de comportement linéaires, indépendance de $\underline{\sigma}^p$ par rapport aux variables mécaniques). Le problème (P') est un problème classique d'élasticité hétérogène d'un corps à l'état naturel et

FIG. 2.3 – Décomposition du problème (P) en deux problèmes élémentaires (P') et (P^r) .

soumis aux mêmes conditions aux limites que dans le problème initial. Le problème (P^r) est identique à (P) excepté que le solide a été déchargé à sa frontière. Le solide des problèmes (P') et (P^r) possède les mêmes modules et complaisances élastiques que ceux du problème (P) . On a, avec des notations évidentes

$$(2.7) \quad \underline{\epsilon}[\mathbf{x}] = \underline{\epsilon}^P[\mathbf{x}] + \underline{\epsilon}^r[\mathbf{x}],$$

$$(2.8) \quad \underline{\underline{E}} = \begin{cases} \langle \underline{\epsilon}^P[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} + \langle \underline{\epsilon}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} \\ \underline{\underline{E}}^{el} + \underline{\underline{E}}^r \end{cases}.$$

Le second terme du membre de droite de (2.8) est la déformation macroscopique $\underline{\underline{E}}^r$ du solide précontraint après décharge ($\underline{\Sigma} = \underline{\underline{0}}$) ou encore la déformation macroscopique résiduelle du problème (P) , tandis que le premier terme est la déformation macroscopique élastique $\underline{\underline{E}}^{el}$ du problème (P') (ou (P)) et est donnée par

$$(2.9) \quad \underline{\underline{E}}^{el} := \langle \underline{\epsilon}^P[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} := \mathbb{S}^{hom} : \underline{\Sigma}$$

où \mathbb{S}^{hom} est le tenseur des complaisances élastiques homogénéisées tandis que

$$(2.10) \quad \underline{\Sigma} = \langle \underline{\sigma}^P[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$$

puisque $\underline{\sigma}^P$ est statiquement admissible avec $\underline{\Sigma}$. Par linéarité, le champ de contrainte $\underline{\sigma}^P$ dépend linéairement de la contrainte imposée $\underline{\Sigma}$ par le tenseur de localisation des contraintes $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$

$$(2.11) \quad \underline{\sigma}^P[\mathbf{x}] = \mathbb{B}[\mathbf{x}] : \underline{\Sigma}.$$

Le tenseur des complaisances élastiques homogénéisées \mathbb{S}^{hom} est donné par²

$$(2.12) \quad \mathbb{S}^{hom} = \langle \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$$

avec³

$$(2.13) \quad \langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \mathbb{I}$$

où ${}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}]$ est la transposée de $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$ (cf. Annexe A.1.1) et \mathbb{I} est le tenseur identité du quatrième ordre (cf. Annexe A.1.2).

Les champs de contrainte $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r$ et de déformation $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r$ locales du problème (P^r) sont reliés par

$$(2.14) \quad \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] = \mathbb{S}[\mathbf{x}] : (\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r[\mathbf{x}] - \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^p[\mathbf{x}])$$

avec (mêmes arguments que pour $\langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}'[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$, cf. (2.10))

$$(2.15) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \tilde{\mathbf{0}}.$$

Par (2.13), on peut écrire que

$$(2.16) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} : \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}.$$

Comme ${}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}]$ est statiquement admissible avec \mathbb{I} et que $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r$ est compatible, en utilisant le lemme de Hill (cf. Annexes A.1.4 et A.1.5), (2.16) devient

$$(2.17) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}.$$

Par substitution de (2.14) pour $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}]$ dans (2.17), on a

$$(2.18) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] : \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} - \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] : \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^p[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$$

et en appliquant à nouveau le lemme de Hill au champ statiquement admissible $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r$ et au champ de déformation compatible ${}^t\mathbb{B} : \mathbb{S}$ (cf. Annexe A.1.5)

$$(2.19) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] : \mathbb{S}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} : \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} - \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] : \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^p[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}.$$

Comme $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r$ est auto-équilibré (2.15), la déformation macroscopique $\tilde{\mathbf{E}}^r$ est

$$(2.20) \quad \tilde{\mathbf{E}}^r := \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = - \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] : \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^p[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}.$$

Cette déformation est la déformation macroscopique résiduelle de Ω (i.e. après décharge macroscopique).

²on obtient par substitution de $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}'[\mathbf{x}]$ avec (2.11) dans la loi de comportement locale $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}'[\mathbf{x}] = \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\sigma}}'[\mathbf{x}]$ une autre expression de la moyenne spatiale de $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}'[\mathbf{x}]$, à savoir $\langle \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \mathbb{B}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\Sigma}} \rangle_{\Omega}$, ce qui donne (2.12) par identification avec (2.9) puisque $\tilde{\boldsymbol{\Sigma}}$ est homogène [28].

³il suffit [28] d'identifier (2.10) avec la moyenne de (2.11) et de se servir des propriétés de symétrie d'un tenseur de contraintes.

2.3 Biphassé précontraint uniformément dans une seule phase

On restreint maintenant le problème (P) au cas d'un matériau biphassé pour lequel un traitement de type Levin [10], [28] pourra être développé. L'échelle microscopique choisie correspond à celle des phases; chacune d'elle étant prise comme un milieu continu et homogène. Dans toute la suite, $\langle \cdot \rangle_\zeta$, ($\zeta = 1, 2$), désigne la moyenne spatiale volumique dans la phase (ζ) et \mathbb{S}_ζ est la valeur uniforme de $\mathbb{S}[\mathbf{x}]$ dans la phase (ζ); c désigne la fraction volumique de la phase (2).

Pour représenter mécaniquement la pression intra-alvéolaire, on pose que le champ de précontrainte locale agit seulement dans la phase (2) sous la forme d'une pression hydrostatique uniforme

$$(2.21) \quad \underline{\boldsymbol{\sigma}}^p[\mathbf{x}] := -P^{int} \vartheta[\mathbf{x}] \underline{\boldsymbol{\delta}}$$

où $\underline{\boldsymbol{\delta}}$ est le tenseur identité du second ordre, ϑ est la fonction indicatrice de la phase (2) ($\vartheta[\mathbf{x}] = 1$ si $\mathbf{x} \in (2)$ et $\vartheta[\mathbf{x}] = 0$ sinon), et où P^{int} est la surpression intra-alvéolaire relative à la pression atmosphérique. Dans ce cas, (2.20) peut être transformée en

$$(2.22) \quad \underline{\mathbf{E}}^r = c P^{int} \langle {}^t\mathbb{B}[\mathbf{x}] : \mathbb{S}[\mathbf{x}] \rangle_2 : \underline{\boldsymbol{\delta}}.$$

Par transposition de (2.22) et par symétrie du tenseur des déformations et de complaisances, on obtient

$$(2.23) \quad \underline{\mathbf{E}}^r = c P^{int} \underline{\boldsymbol{\delta}} : \langle \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_2 = c P^{int} \underline{\boldsymbol{\delta}} : \mathbb{S}_2 : \langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_2.$$

Le calcul de $\langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_2$ peut se faire de la façon suivante. On réécrit explicitement la relation (2.12) en terme de moyenne spatiale par phase

$$(2.24) \quad \mathbb{S}^{hom} = (1 - c) \mathbb{S}_1 : \langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_1 + c \mathbb{S}_2 : \langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_2$$

et on fait de même avec le terme $\mathbb{S}_1 : \langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_\Omega$ qui par ailleurs est égal à \mathbb{S}_1 d'après (2.13)

$$(2.25) \quad \mathbb{S}_1 = \mathbb{S}_1 : \langle \mathbb{B} \rangle_\Omega = \mathbb{S}_1 : \{(1 - c) \langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_1 + c \langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_2\}.$$

Par soustraction de (2.25) avec (2.24), on obtient

$$(2.26) \quad \langle \mathbb{B}[\mathbf{x}] \rangle_2 = \frac{1}{c} (\mathbb{S}_2 - \mathbb{S}_1)^{-1} : (\mathbb{S}^{hom} - \mathbb{S}_1),$$

si bien que (2.23) devient

$$(2.27) \quad \underline{\mathbf{E}}^r = P^{int} \underline{\boldsymbol{\delta}} : \mathbb{S}_2 : (\mathbb{S}_2 - \mathbb{S}_1)^{-1} : (\mathbb{S}^{hom} - \mathbb{S}_1).$$

De (2.8) et (2.9), on obtient alors la déformation macroscopique du problème (P)

$$(2.28) \quad \underline{\mathbf{E}} = \mathbb{S}^{hom} : \underline{\boldsymbol{\Sigma}} + \underline{\boldsymbol{\delta}} : \mathbb{S}_2 : (\mathbb{S}_2 - \mathbb{S}_1)^{-1} : (\mathbb{S}^{hom} - \mathbb{S}_1) P^{int}.$$

Cette déformation est indépendante du tenseur de concentration des contraintes $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$. Le second terme du membre de droite de (2.28) représente la contribution de la pression régnant dans la phase 2 vis-à-vis de la déformation macroscopique totale. Il traduit l'influence conjuguée de cette pression avec, d'une part, le comportement propre des deux phases, et, d'autre part, avec le type d'hétérogénéité microstructurale au travers du tenseur des complaisances homogénéisées \mathbb{S}^{hom} . Il ne reste plus alors, en quelque sorte, qu'à appliquer un modèle micromécanique en adéquation avec la morphologie microstructurale du matériau étudié.

2.4 Mécanique des matériaux alvéolaires isotropes à porosité fermée

Si on suppose l'isotropie locale et globale, (2.28) devient (cf. Annexe A.1.2)

$$(2.29) \quad \underline{\underline{\mathbf{E}}} = \left\{ \frac{1}{3k^{hom}} \underline{\underline{\Sigma}}^{sph} + \frac{1}{2\mu^{hom}} \underline{\underline{\Sigma}}^{dev} \right\} + \frac{\frac{1}{k_2}}{\frac{1}{k_2} - \frac{1}{k_1}} \left(\frac{1}{3k^{hom}} - \frac{1}{3k_1} \right) P^{int} \underline{\underline{\delta}}$$

où k_ζ et μ_ζ sont les modules de compressibilité et de cisaillement de la phase (ζ), k^{hom} et μ^{hom} sont les modules de compressibilité et de cisaillement effectifs, $\underline{\underline{\Sigma}}^{sph}$ et $\underline{\underline{\Sigma}}^{dev}$ sont les parties sphériques et déviatoriques du tenseur du second ordre $\underline{\underline{\Sigma}}$.

Alors que les constantes élastiques de chaque phase sont connues, il reste à déterminer leurs homologues homogénéisées, ce qui peut être fait par des mesures directes ou par l'utilisation d'un modèle micromécanique adéquat.

2.4.1 Choix d'un modèle micromécanique adéquat

La figure 2.1 reprend quelques tentatives antérieures de prédiction du comportement élastique linéaire d'un matériau composite biphasé localement élastique, linéaire et isotrope⁴. Le fuseau formé par les bornes de Voigt et Reuss, historiquement les premières et se réduisant à la loi des mélanges sur respectivement la rigidité et la souplesse, se resserre avec les bornes de Hashin ou de Hashin-Shtrikman grâce à une meilleure prise en compte de la description de la distribution spatiale des phases de ce type de matériau.

Les bornes de Voigt et Reuss n'utilisent en fait que la connaissance des constantes élastiques de chaque phase et de leur fraction volumique en plus de l'hypothèse d'isotropie globale. Si cette information, minimale, est la seule disponible, il n'est pas possible d'affiner l'encadrement des constantes élastiques effectives. Afin de prendre en compte la distribution spatiale des phases de ce type de matériau, Hashin [6] a introduit en 1962 un assemblage, supposé globalement isotrope, de sphères composites semblables de rayons

⁴le lecteur intéressé pourra consulter [20] pour les discussions sur les relations entre toutes ces différentes approches ainsi que leurs interprétations. Signalons que le modèle des trois phases que l'on utilisera ultérieurement n'a toujours pas de signification physique précise.

extérieur b_j et intérieur a_j variables tel que la concentration en inclusion $c = \left(\frac{a_j}{b_j}\right)^3$ est constante. De telles sphères, de taille variable, peuvent remplir tout l'espace assurant ainsi la continuité de la matrice et le caractère inclusionnaire de la seconde phase. En transférant les conditions aux limites de l'assemblage à chaque sphère composite, Hashin trouve par une approche variationnelle une estimation du module de compressibilité⁵ et des bornes pour le module de cisaillement. En 1963, Hashin et Shtrikman [7] sont parvenus, au terme d'un traitement mécanique complexe, à deux nouvelles bornes du module de cisaillement sans aucune information spécifique sur la microstructure autre qu'une hypothèse de distribution spatiale isotrope des phases (ce qui est le cas d'une bille isolée de PSE, voir figure 1.1). Le fuseau de Hashin-Shtrikman se resserre un peu plus de façon à être entièrement compris dans le fuseau de Hashin si l'on précise le caractère inclusionnaire de la seconde phase ; ceci peut se faire par l'utilisation du concept de "*motifs morphologiques représentatifs*" [20]. Dans ce cas, on peut donner une interprétation très intuitive des bornes de Hashin-Shtrikman : la borne inférieure de Hashin-Shtrikman correspond à un assemblage de sphères composites où la phase la plus souple est la matrice connexe, tandis que la borne supérieure correspond à la phase la plus raide utilisée comme matrice connexe.

Une estimation du comportement global d'un matériau de type inclusion/matrice a été proposée en 1956 par Kerner [2] via une sphère composite enrobée dans un milieu infini, représentant le milieu homogène équivalent. Dans ce modèle, les inclusions représentent des grains assimilés à des sphères de rayons variables et distribués spatialement de manière isotrope. Le comportement macroscopique est déterminé en effectuant une moyenne spatiale sur les parties sphériques et déviatoriques des tenseurs des déformations et des contraintes et en exprimant les conditions de continuité des déplacements et du vecteur-contrainte uniquement à l'interface inclusion/matrice. La non-prise en compte de l'interface sphère composite/milieu homogène équivalent est justifiée par "*l'existence d'une coquille sphérique intermédiaire assurant, de manière inconnue, la transition entre la matrice et le milieu homogène équivalent*", ce qui revient donc à opérer un transfert des conditions aux limites du matériau composite à chaque sphère composite et à utiliser l'égalité entre la moyenne des déformations (contraintes) et la somme des moyennes des déformations (contraintes) par grains : le milieu homogène équivalent ne sert en fait à rien !

Enfin, une nouvelle estimation du comportement global d'un matériau de type inclusion-matrice a été obtenue via le modèle des trois phases de Christensen et Lo [15] qui est fondé sur la résolution d'un problème de sphère composite enrobée dans un milieu infini, représentant le milieu homogène équivalent, dont le comportement est déterminé par équivalence énergétique⁶ ; celle-ci est équivalente à la condition d'égalité de la déformation

⁵il obtient en fait que les bornes supérieures et inférieures du module de compressibilité coïncident.

⁶il s'agit donc du même problème de départ considéré par Kerner mais la présence du milieu homogène équivalent est cette fois-ci complètement exploitée.

moyenne sur la sphère composite avec la déformation uniforme imposée à l'infini [19]. En particulier, le module de compressibilité homogénéisé de ce modèle des trois phases coïncide avec celui de l'assemblage des sphères composites de Hashin (et également avec celui de Kerner). On montre également que le modèle des trois phases est un modèle de type auto-cohérent (ce qui fait qu'il fournit une estimation des deux constantes élastiques) qui de plus suppose une distribution spatiale isotrope des phases [20], ce qui justifie le choix de ce type de modèle dans la suite.

2.4.2 Adaptation aux matériaux alvéolaires

Les différents modèles de la figure 2.1 ne concernent pas le cas des matériaux biphasés pour lesquels l'inclusion est du vide. Cette situation, dans l'hypothèse d'isotropie locale et globale, a été étudiée en 1995 dans [26] à partir du modèle à $n+1$ phases [23] (extension du modèle des trois phases [15]). Il y est indiqué qu'un matériau cellulaire à porosité fermée peut être assimilé à un matériau composite au sein duquel une matrice continue contient des inclusions, en annulant les deux constantes k_2 et μ_2 du modèle des trois phases [15]. Le module de compressibilité effectif de ce modèle des trois phases *poroux* devient alors

$$(2.30) \quad k^{hom} = \frac{4\mu_1 k_1 (1-c)}{4\mu_1 + 3k_1 c}$$

et le module de cisaillement effectif est la racine positive de l'équation du second degré suivante

$$(2.31) \quad \lambda_2 \left(\frac{\mu^{hom}}{\mu_1} \right)^2 + \lambda_1 \left(\frac{\mu^{hom}}{\mu_1} \right) + \lambda_0 = 0$$

avec

$$(2.32) \quad \lambda_2 = 2(4 - 5\nu_1)(7 + 5\nu_1) c^{\frac{10}{3}} - 25(\nu_1^2 - 7) c^{\frac{7}{3}} - 252 c^{\frac{5}{3}} \\ + 50(7 - 12\nu_1 + 8\nu_1^2) c + 4(7 - 10\nu_1)(7 - 5\nu_1)$$

$$(2.33) \quad \lambda_1 = -(7 + 5\nu_1)(1 - 5\nu_1) c^{\frac{10}{3}} + 50(\nu_1^2 - 7) c^{\frac{7}{3}} + 504 c^{\frac{5}{3}} \\ + 150\nu_1(\nu_1 - 3) c + 3(15\nu_1 - 7)(7 - 5\nu_1)$$

$$(2.34) \quad \lambda_0 = (5\nu_1 - 7)(7 + 5\nu_1) c^{\frac{10}{3}} - 25(\nu_1^2 - 7) c^{\frac{7}{3}} - 252 c^{\frac{5}{3}} \\ - 25(\nu_1^2 - 7) c - (7 + 5\nu_1)(7 - 5\nu_1)$$

où ν_1 est le coefficient de Poisson de la matrice.

2.4.3 Déformation d'un matériau alvéolaire isotrope à bord libre

En posant $k_2 = 0$ dans (2.29), et en utilisant (2.30), le champ macroscopique résiduel du problème P est (avec $\tilde{\Sigma} = \mathbf{0}$)

$$(2.35) \quad \tilde{\mathbf{E}} = \tilde{\mathbf{E}}^r = \frac{c}{1-c} \left(\frac{1}{3k_1} + \frac{1}{4\mu_1} \right) P^{int} \tilde{\boldsymbol{\delta}}$$

ou encore, en fonction de k_1 et ν_1

$$(2.36) \quad \underset{\sim}{\mathbf{E}}^r = \frac{c}{1-c} \frac{1-\nu_1}{2(1-2\nu_1)} \frac{1}{k_1} P^{int} \underset{\sim}{\boldsymbol{\delta}}.$$

2.5 Déformation viscoélastique linéaire isotherme

On considère un élément de volume d'un matériau alvéolaire à température constante et uniforme. La surface de cet élément est libre ($\underset{\sim}{\boldsymbol{\Sigma}} = \underset{\sim}{\mathbf{0}}$). La pression intra-alvéolaire varie avec le temps et est notée $P^{int}[t]$ dans toute la suite. Le matériau constitutif des parois des alvéoles, la matrice, est supposé suivre une loi de comportement viscoélastique linéaire, isotrope et sans vieillissement. Le coefficient de Poisson de la matrice est supposé constant. L'hypothèse simplificatrice de non-vieillessement signifie que deux histoires de sollicitations décalées l'une de l'autre dans le temps par translation d'un intervalle donnent lieu à deux réponses décalées elles aussi l'une de l'autre par la même translation. Cette propriété exprime l'homogénéité du matériau dans le temps : la forme de la réponse ne dépend pas de l'instant où l'excitation est appliquée.

Dans ce cas, si on impose à ce matériau une compression hydrostatique constante, alors sa réponse en déformation n'est plus constante mais augmente (en valeur absolue) au cours du temps. Cette réponse - une fonction du temps - normalisée par l'amplitude de la sollicitation est, par définition, la fonction de retard en compression hydrostatique $t \rightarrow \mathcal{J}[t]$. La fonction de relaxation en compression hydrostatique $t \rightarrow k_1[t]$ est définie de la même manière, mais cette fois avec la contrainte comme réponse à une déformation (sphérique) imposée. Cette fonction est l'analogue du module de compressibilité k_1 dans le cas de l'élasticité linéaire isotrope. Ces fonctions de retard et de relaxation en compression hydrostatique sont inverses l'une de l'autre au sens des convolutions.

Le modèle micromécanique développé précédemment pour une matrice élastique, linéaire et isotrope, se transcrit directement si celle-ci est viscoélastique, linéaire, isotrope et non-vieillessement. D'après le principe de correspondance [1], toutes les grandeurs viscoélastiques sont liées entre-elles par les mêmes équations en élasticité, à condition de remplacer chaque produit de multiplication par un opérateur de convolution. De cette manière, la déformation macroscopique résiduelle d'un matériau alvéolaire, (2.36), s'écrit

$$(2.37) \quad \begin{aligned} \underset{\sim}{\mathbf{E}}[t] &= \mathcal{K} \mathcal{J}[t] \star \frac{dP^{int}}{dt}[t] \underset{\sim}{\boldsymbol{\delta}} \\ &= \mathcal{K} \left\{ \int_{-\infty}^t \mathcal{J}[t-u] \frac{dP^{int}}{du}[u] du + \sum_i \mathcal{J}[t-t_i] [P^{int}]_i \right\} \underset{\sim}{\boldsymbol{\delta}} \end{aligned}$$

où

$$(2.38) \quad \mathcal{K} := \frac{c}{1-c} \frac{1-\nu_1}{2(1-2\nu_1)},$$

\mathcal{J} est la fonction de retard en compression hydrostatique de la matrice, $[[P^{int}]_i$ est une discontinuité de la pression au temps t_i , et \star est le produit de convolution de Riemann⁷.

L'état de référence choisi coïncide avec celui du démoulage, ce qui implique que la déformation élastoviscoplastique due à l'étape de pré-expansion et d'expansion durant le moulage n'est pas prise en compte. Par conséquent toute déformation se réfère à l'instant du démoulage ($t = 0$).

Pour illustration, on suppose que la fonction de retard suit un modèle parabolique de type Maxwell [16]

$$(2.39) \quad \mathcal{J}[t] := J_0 \left[1 + \frac{1}{\Gamma[1 + \beta]} \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \mathcal{H}[t]$$

où β est un coefficient fractionnaire ($0 \leq \beta \leq 1$), J_0 est la complaisance élastique, τ un temps de retard, Γ la fonction d'Euler et \mathcal{H} la fonction de Heaviside. Lorsque $\beta = 0$, la matrice est élastique et pour $\beta = 1$, elle se comporte comme un modèle de Maxwell. Pour des valeurs intermédiaires, la matrice montre du fluage illimité (figure 2.4).

Dans toute la suite, on pose $c = 0,98$ et $\nu_1 = 0,3$; la première valeur correspond à un polystyrène expansé de $20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et la seconde au coefficient de Poisson du polystyrène à 20°C . En utilisant (2.37), (2.38), et (2.39), on peut calculer (figures 2.6 et 2.8) la déformation $E[t]$ définie par $\underline{\mathbf{E}}[t] = E[t] \underline{\underline{\delta}}$ en faisant varier β de 0,0 à 0,5 et pour deux histoires de pression intra-alvéolaire données par les figures 2.5 et 2.7. L'intégration numérique dans (2.37) ainsi que le calcul numérique de la fonction d'Euler (2.39) ont été effectués avec MATHEMATICA (version 2.2). On voit que la principale caractéristique de la réponse en fluage tient à la variation continue de la déformation.

Un fluage limité peut être représenté en utilisant le modèle de Kelvin-Voigt

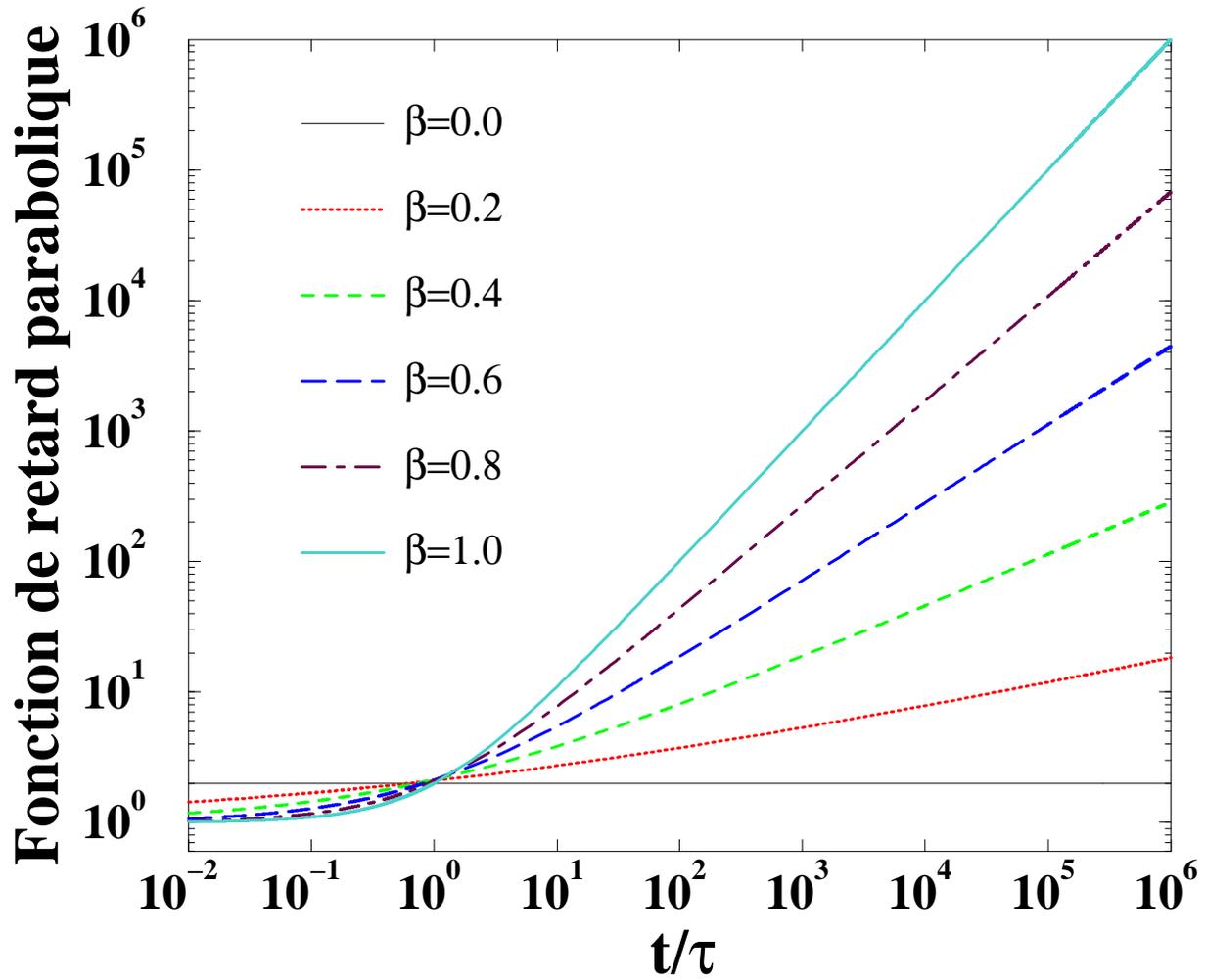
$$(2.40) \quad \mathcal{J}_{KV}[t] := J_0^{KV} (1 - e^{-t/\tau_{KV}}) \mathcal{H}[t]$$

Les figures 2.9 et 2.10 respectivement montrent le retrait d'un matériau alvéolaire associé aux histoires de pression définies sur les figures 2.5 et 2.7. Les deux réponses en fluage convergent rapidement vers leur valeur limite $-\mathcal{K} \simeq -42,9$.

2.6 Déformation viscoélastique linéaire anisotherme

On considère à nouveau un élément de volume d'un matériau alvéolaire à porosité fermée mais cette fois dans des conditions non isothermes. La surface de cet élément est libre ($\underline{\underline{\Sigma}} = \underline{\underline{\mathbf{0}}}$). Le matériau constitutif des parois des alvéoles, la matrice, est supposé suivre une loi de comportement viscoélastique linéaire, isotrope et sans vieillissement mais dépendant de la température. Le coefficient de Poisson de la matrice est supposé constant.

⁷L'existence de (2.37) est assurée si l'on considère \mathcal{J} et P^{int} comme des distributions à supports limités à gauche [27].

FIG. 2.4 – Fonction de retard hydrostatique de la matrice (2.39) normalisée $\frac{\mathcal{J}}{J_0}$.

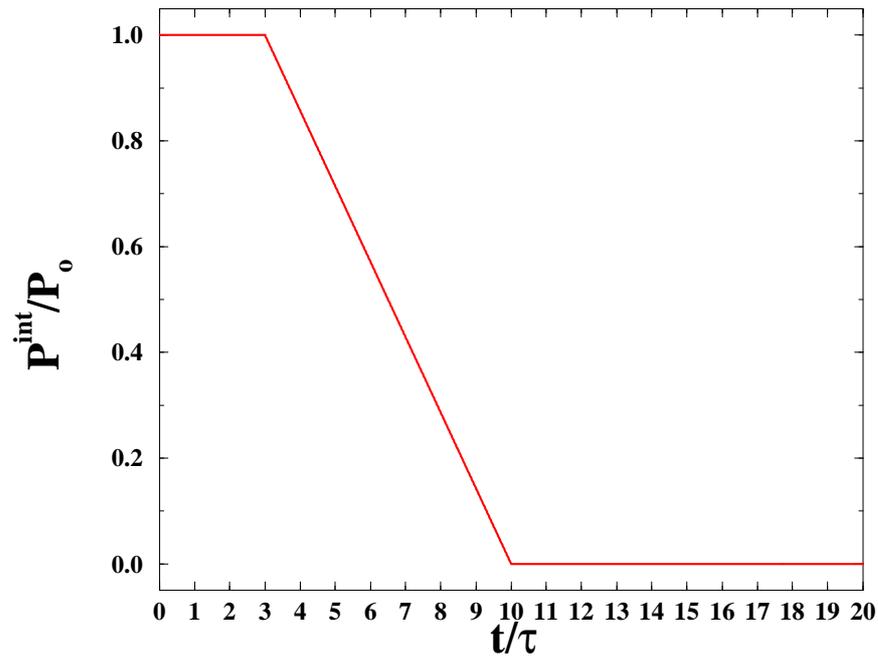


FIG. 2.5 – Pression intra-alvéolaire normalisée et relative à la pression atmosphérique. L'échelle des temps est également normalisée par rapport au temps de retard de la matrice (2.39). La pression avant démoulage ($t = 0$) est supposée constante et égale à P_0 .

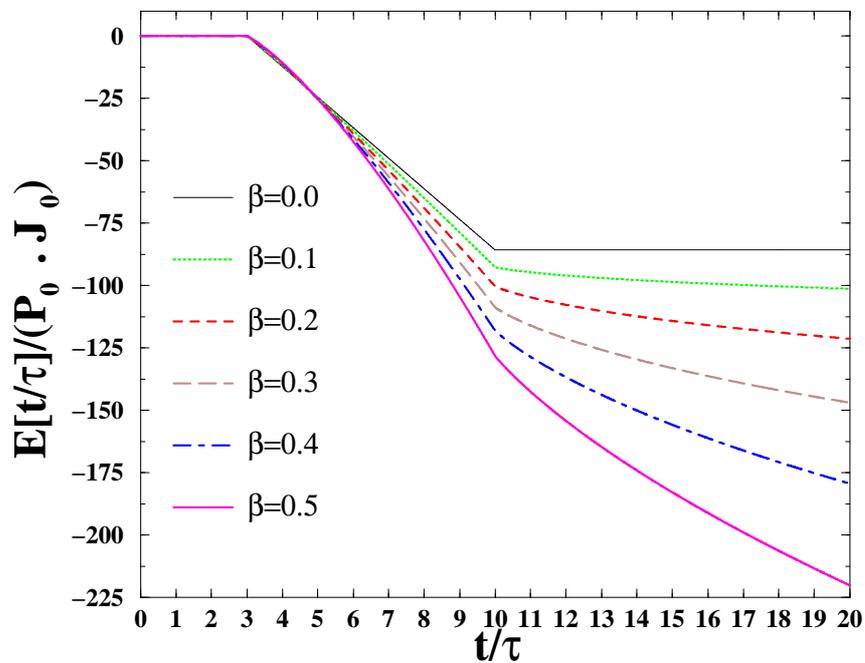


FIG. 2.6 – Retrait isotherme normalisé d'un matériau alvéolaire pour une histoire de pression intra-alvéolaire définie par la figure 2.5. L'état initial à $t = 0$ est pris comme état de référence.

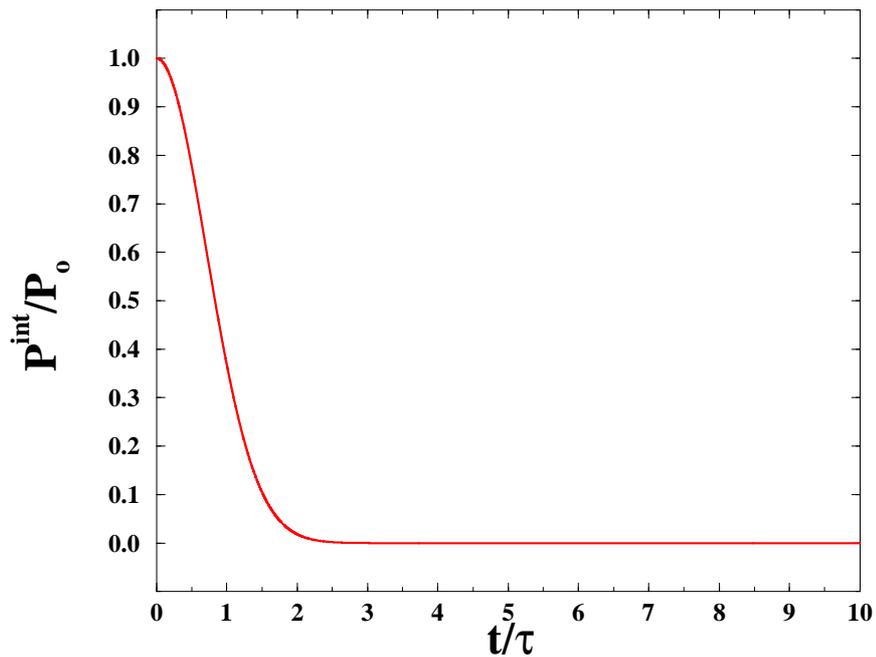


FIG. 2.7 – Pression intra-alvéolaire de type gaussien, $e^{-(t/\tau)^2}$, normalisée et relative à la pression atmosphérique. L'échelle des temps est également normalisée par rapport au temps de retard de la matrice (2.39). La pression avant démoulage ($t = 0$) est supposée constante et égale à P_0 .

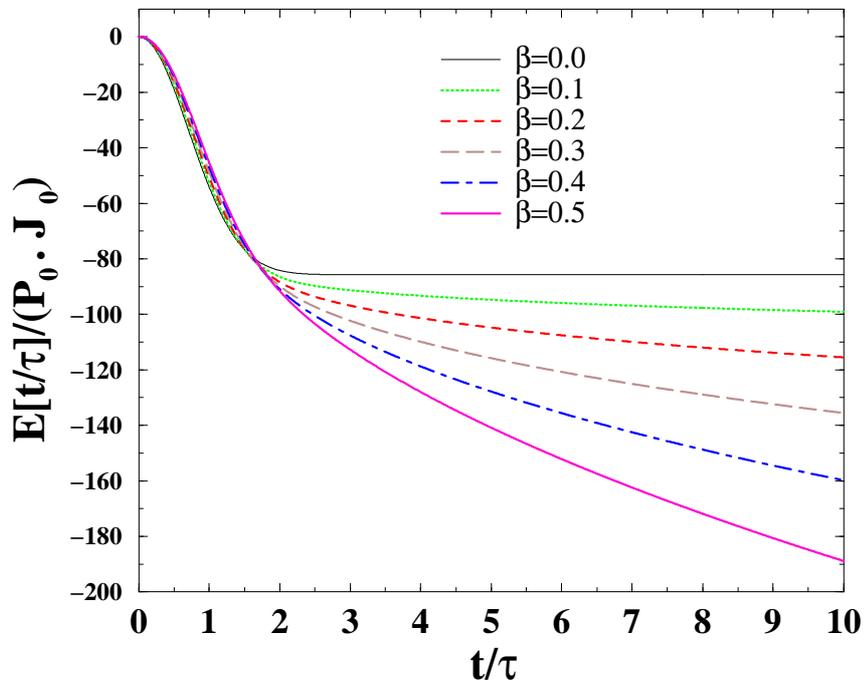


FIG. 2.8 – Retrait isotherme normalisé d'un matériau alvéolaire pour une histoire de pression intra-alvéolaire définie par la figure 2.7. L'état initial à $t = 0$ est pris comme état de référence.

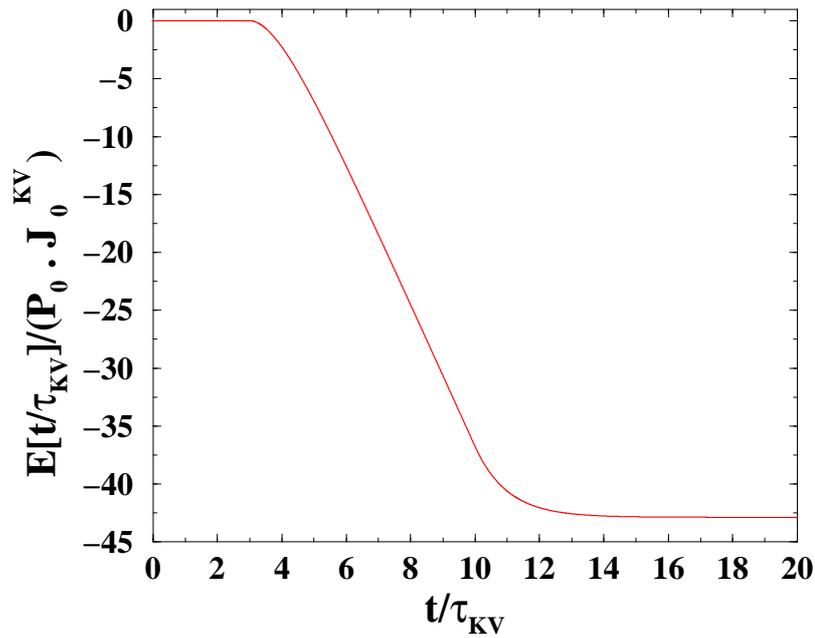


FIG. 2.9 – Retrait isotherme normalisé d'un matériau alvéolaire pour une histoire de pression intra-alvéolaire définie par la figure 2.5. L'état initial à $t = 0$ est pris comme état de référence. La matrice se comporte comme le modèle de Kelvin-Voigt (2.40). L'échelle des temps est également normalisée par rapport au temps de retard de la matrice (2.40).

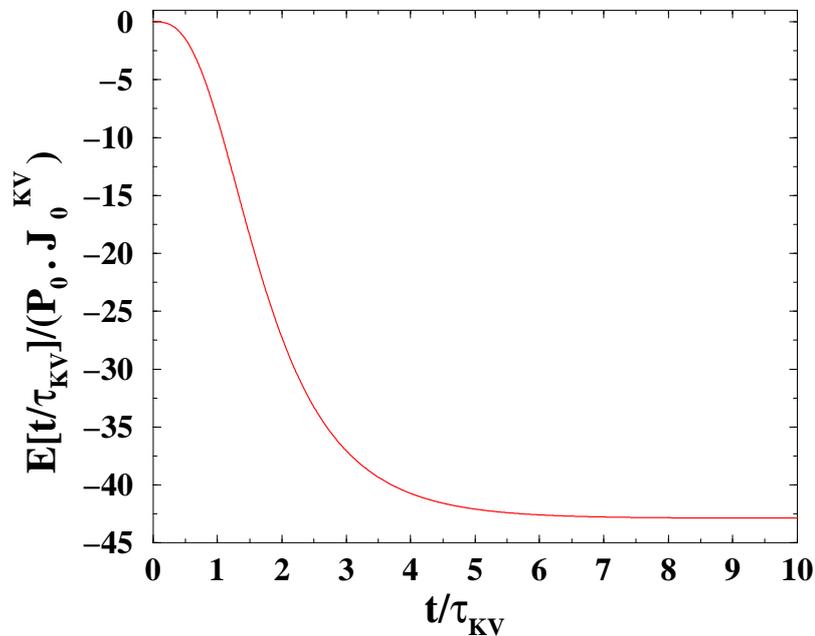


FIG. 2.10 – Retrait isotherme normalisé d'un matériau alvéolaire pour une histoire de pression intra-alvéolaire définie par la figure 2.7. L'état initial à $t = 0$ est pris comme état de référence. La matrice se comporte comme le modèle de Kelvin-Voigt (2.40). L'échelle des temps est également normalisée par rapport au temps de retard de la matrice (2.40).

On suppose que dans un certain domaine de température et en condition isotherme, la relation (2.37) s'applique

$$(2.41) \quad \underline{\mathbf{E}}_T[t] = \mathcal{K} \mathcal{J}_T[t] \star \frac{dP^{int}}{dt}[t] \underline{\boldsymbol{\delta}}$$

où \mathcal{J}_T est la fonction de retard en compression hydrostatique des parois des alvéoles à température constante T . On présente dans un premier temps le traitement anisotherme choisi que l'on va appliquer au comportement du matériau alvéolaire.

Le calcul de la réponse thermomécanique d'un élément de volume viscoélastique linéaire en situation anisotherme est un problème toujours ouvert. Ce dernier peut être simplifié si le matériau suit une loi d'équivalence temps-température (figure 2.11). Cette loi consiste à postuler que, à une température constante T , la variation d'une propriété du matériau (telle que la fonction de retard en compression hydrostatique) durant un intervalle de temps est égale à celle qui aurait lieu à une température de référence T_r , durant le même intervalle de temps multiplié par le facteur de translation $a_{T_r}[T]$ strictement positif

$$(2.42) \quad \forall T, \mathcal{J}_T[t] = \mathcal{J}_{T_r}[a_{T_r}[T] t],$$

avec a_{T_r} fonction croissante de la température et (cf. figure 2.11)

$$(2.43) \quad a_{T_r}[T] \begin{cases} = 1 & \text{si } T = T_r \\ > 1 & \text{si } T > T_r \\ < 1 & \text{sinon} \end{cases} .$$

Le principe de l'équivalence temps-température ne suffit pas pour résoudre un problème anisotherme. Il permet seulement de prévoir la réponse mécanique d'un élément de volume à une température constante T si son comportement est connu à une autre température.

Une seconde hypothèse, suggérée initialement dans [3] et reprise dans [5] et [11], consiste à remplacer la loi de comportement anisotherme par une autre loi isotherme mais avec une échelle de temps fictive ξ intégrant l'histoire de la température. Le point de départ de cette hypothèse est que si entre t et $t + dt$, la température est $T[t]$, alors le principe d'équivalence temps-température donne $\mathcal{J}_T[t + dt - t] = \mathcal{J}_T[dt] = \mathcal{J}_{T_r}[a_{T_r}[T[t]] dt]$. Ainsi l'intervalle de temps réel dt est équivalent à un intervalle de temps fictif $d\xi = a_{T_r}[T[t]] dt$. Il est d'usage de prendre $T[t = 0] = T_r$, de sorte que le temps fictif initial est nul⁸, ce qui donne (en admettant que a_{T_r} soit intégrable)

$$(2.44) \quad \xi := \mathcal{G}[t] = \int_0^t a_{T_r}[T[u]] du.$$

\mathcal{G} est continue pour tout t et, comme $a_{T_r}[T]$ est positif pour tout T , \mathcal{G} est une fonction croissante du temps, si bien que son inverse existe.

⁸nous reviendrons plus en détail sur ce point à la sous-section 2.9.2 afin de ne pas gêner la présentation de la méthode utilisée.

La résolution du problème viscoélastique linéaire anisotherme peut alors se faire en deux étapes. Au problème anisotherme constitué par (2.41) et par des histoires de température et de pression intra-alvéolaire, se substitue la réponse viscoélastique linéaire et non-vieillissante en déformation à température constante T_r .

$$(2.45) \quad \hat{\mathbf{E}}[\xi] := \mathcal{K} \mathcal{J}_{T_r}[\xi] \star \frac{d\hat{P}^{int}}{d\xi}[\xi] \delta$$

où $\hat{f}[\xi]$ est défini par $f[t] := \hat{f}[\mathcal{G}[t]]$ et ξ est donné par (2.44). Ensuite, la déformation viscoélastique anisotherme est calculée en revenant à l'échelle des temps réels par inversion de la fonction \mathcal{G} . Cette déformation anisotherme doit être complétée par la déformation

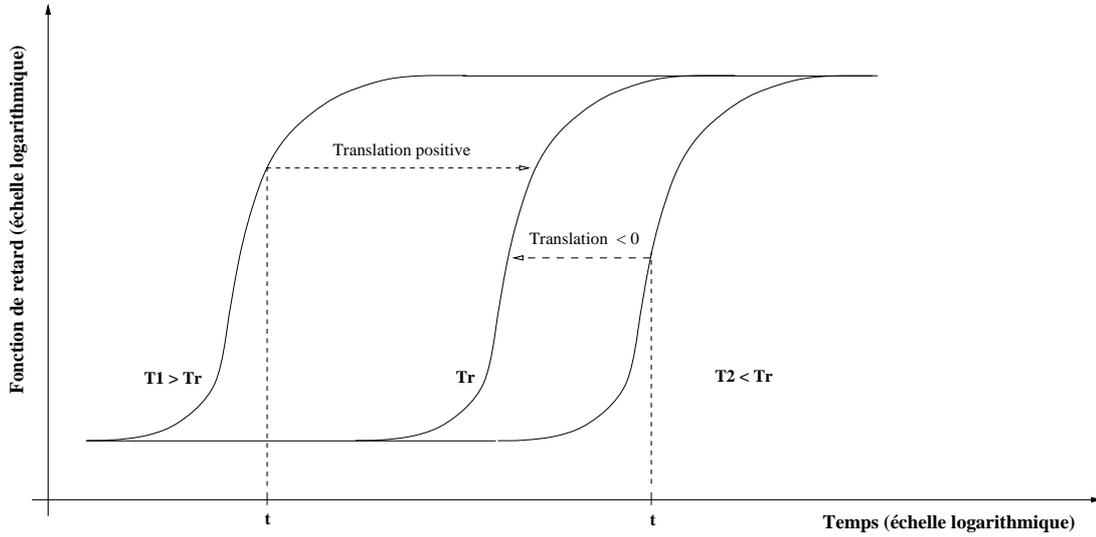


FIG. 2.11 – Equivalence temps-température. La fonction de retard de référence est représentée par la courbe à T_r . Si à l'instant t , la température est $T_1 > T_r$, alors on obtient la valeur de $\log[\mathcal{J}_{T_1}[\log[t]]]$ en tradant l'axe des temps d'un intervalle $\log[a_{T_r}[T_1]] > 0$, soit $a_{T_r}[T_1] > 1$. Le même raisonnement conduit à $a_{T_r}[T_2] < 1$ si $T_2 < T_r$.

thermique linéaire, supposée isotrope,

$$(2.46) \quad \mathbf{E}^{th}[t] = \alpha^{hom} (T[t] - T[0]) \delta$$

où α^{hom} est le coefficient de dilatation thermique⁹ homogénéisée du matériau alvéolaire.

⁹la variation thermique du volume vaut alors $3\alpha^{hom} (T[t] - T[0]) \delta$.

2.7 Application à une bille de PSE

On considère une bille de PSE isolée que l'on pourrait extraire d'un bloc de PSE après démoulage. À partir de cet instant, les variations dimensionnelles de la bille vont dépendre de celles de la température et de la pression intra-alvéolaire.

2.7.1 Données

On considère, à titre illustratif, l'histoire de température suivante

$$(2.47) \quad T[t] := (T_i - T_f) e^{-(t/\theta)^2} + T_f$$

où T_i et T_f sont respectivement les températures initiale et finale, et θ est une constante de temps propre à cette histoire. Celle-ci est supposée être proche de celle régnant en un point du bloc de PSE depuis le démoulage, à $T_i = T_g \simeq 100 \text{ }^\circ\text{C}$, jusqu'au refroidissement complet, à $T_f \simeq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ (voir figure 2.12).

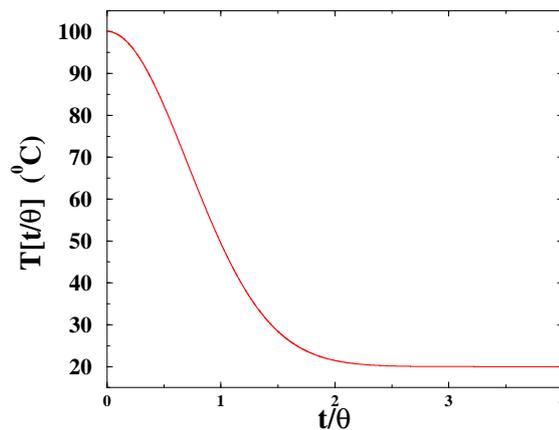


FIG. 2.12 – Histoire de température, $T[t/\theta]$, à partir de la fin du moulage.

La pression intra-alvéolaire (figure 2.13) correspond à la pression relative exercée par le bloc contre les parois du moule. Son amplitude P_0 est d'environ $1,2 \text{ MPa}$. Des mesures expérimentales faites au SRTCL montrent que $t_2 \simeq 40$ heures tandis que $t_1 \simeq 5$ secondes. De plus, t_2 coïncide avec le temps pris par la température pour atteindre la température ambiante de stockage, principalement en raison de la dépendance en température de la pression intra-alvéolaire. On peut voir sur la figure 2.12 que la température est pratiquement égale à $T_f \simeq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ lorsque $t/\theta \simeq 3$, si bien que $\theta \simeq 48000 \text{ s}$. Ainsi, on a $\theta = t_2/3$, ce qui signifie que dès que le démoulage a lieu, la pression intra-alvéolaire

décroit linéairement vers la pression atmosphérique, tandis que les parois des alvéoles se rigidifient progressivement avec la chute de température.

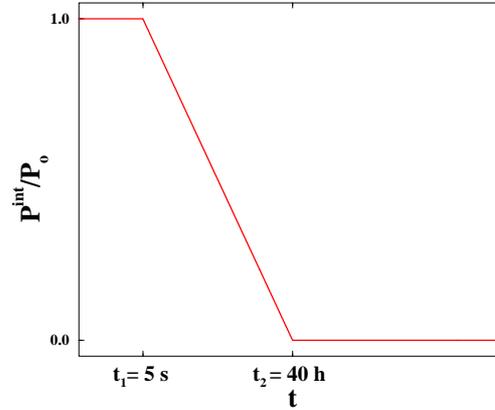


FIG. 2.13 – Histoire de surpression intra-alvéolaire. P_0 est la pression initiale, t_1 et t_2 sont deux paramètres d'élaboration.

Conformément aux propriétés générales des polymères et sans préjuger pour l'instant de la nature microscopique des mouvements macromoléculaires en jeu, on considère désormais que le polystyrène des parois des alvéoles a un comportement viscoélastique¹⁰ linéaire, isotrope, non-vieillissant entre 20 et 100 °C et qu'il suit le principe de l'équivalence temps-température. On suppose que le coefficient de Poisson de ce matériau est constant et indépendant de la température ; les fonctions de retard en compression hydrostatique et déviatorique possèdent alors le même facteur de translation a_{T_g} . Aussi, pour toute température T comprise entre 20 et 100 °C, la relation (2.41) reste vraie. La fonction de retard en compression hydrostatique du polystyrène des parois des alvéoles \mathcal{J}_T est supposée obéir à (2.39) avec un temps de retard τ_T dépendant de la température. Dans le domaine de température en question, le facteur de translation d'un polymère vitreux comme le polystyrène est connu pour être gouverné par une loi arrhénienne ([17], [21], [25])

$$(2.48) \quad a_{T_g}[T] = e^{-\frac{\Delta H}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g}]}$$

où ΔH est l'énergie d'activation enthalpique de la *relaxation moléculaire* et R est la constante des gaz parfaits $R \simeq 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. En outre, pour des polymères amorphes au-dessous de leur transition vitreuse, $\Delta H \simeq 120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, d'après [17], si bien que pour le polystyrène $\frac{\Delta H}{RT_g} \simeq 39$.

¹⁰ce qui inclut également l'élasticité.

On obtient alors que le facteur de translation décroît jusqu'à la faible valeur d'environ $2,4 \times 10^{-5}$ (figure 2.14), ce qui signifie qu'à β fixé, la courbe de retard à $100^\circ C$ est décalée vers des temps plus longs ($\simeq 100\,000$ fois) lorsque la température est abaissée à $20^\circ C$.

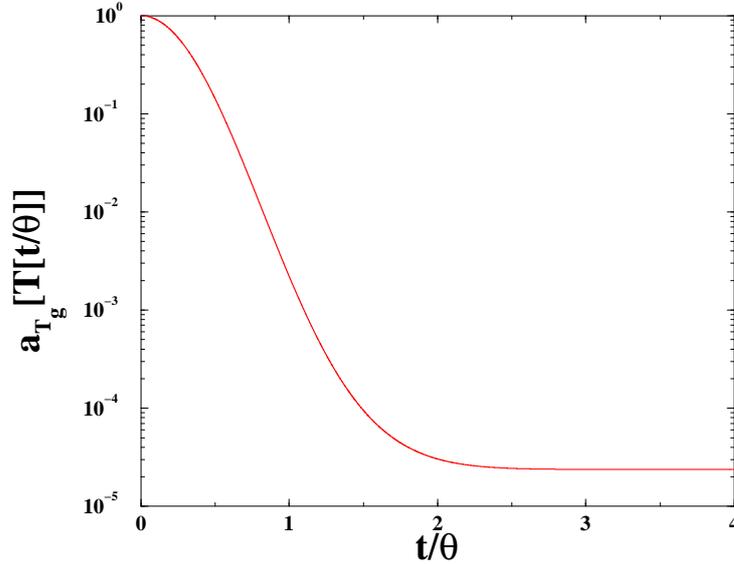


FIG. 2.14 – Facteur de translation du polystyrène des parois des alvéoles en fonction du temps. Ce facteur converge rapidement vers environ $2,4 \times 10^{-5}$ avec $\frac{\Delta H}{RT_g} = 39$.

Enfin, le coefficient de dilatation thermique linéaire¹¹ est estimé par la formule de Levin [10] appliquée au modèle des trois phases *poreux*. Il suffit pour cela de considérer un matériau biphasé à déformations thermiques initiales locales $\tilde{\epsilon}^{th}[\mathbf{x}] = \tilde{\alpha}[\mathbf{x}] \Delta T$ avec contraintes homogènes au contour. La résolution de ce problème, en se plaçant dans les mêmes hypothèses d'homogénéité et d'isotropie de la section 2.3, donne ([14], [28])

$$(2.49) \quad \alpha^{hom} = \langle \alpha \rangle_{\Omega} + \frac{\frac{1}{k^{hom}} - \langle \frac{1}{k} \rangle_{\Omega}}{\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}} (\alpha_1 - \alpha_2) = \alpha_2 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}} \left(\frac{1}{k^{hom}} - \frac{1}{k_2} \right)$$

où α_{ζ} est le coefficient de dilatation thermique linéaire de la phase ζ . Dans le cas d'un matériau alvéolaire ($k_2 = 0$ et relation (2.30)), le coefficient effectif se révèle être identique à celui de la matrice, c'est-à-dire $\alpha^{hom} = 8 \times 10^{-5} K^{-1}$ pour du polystyrène amorphe [22].

¹¹cf. note 9

2.7.2 Retrait anisotherme d'une bille de PSE après démoulage

Le paramètre J_0 de la fonction de retard parabolique à T_g est fixé égal à $0,4 \text{ GPa}^{-1}$ et indépendant de la température (en accord avec le principe de l'équivalence temps-température); cette valeur correspond à un module de Young de 3 GPa et à un coefficient de Poisson de $0,3$ à environ $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ([4], [22]) et ne prend pas en compte la dépendance en température de ces constantes élastiques. Si la viscosité du polystyrène à T_g est prise égale à environ $\eta_g := 10^{13} \text{ Poise}$, valeur qui lui est attribuée conventionnellement à la transition vitreuse, alors le temps caractéristique de la fonction de retard τ_g à T_g est égal à $\tau_g := \frac{\eta_g}{k_1} = 400 \text{ s}$.

La température de référence de (2.45) est $T_r := T_g$. Comme $\theta \neq \tau_g$, un changement de variable $\omega[t/\theta] := \xi[t]/\theta$, est nécessaire dans (2.45). Avec l'histoire de pression donnée sur la figure 2.13, la déformation isotherme fictive à T_g devient

$$(2.50) \quad \hat{\tilde{E}}[\theta \omega] = \frac{\mathcal{K} P_0 J_0}{\omega_1 - \omega_2} [(\omega - \omega_1) \mathcal{H}[\omega - \omega_1] - (\omega - \omega_2) \mathcal{H}[\omega - \omega_2]] + \left(\frac{\theta}{\tau_g}\right)^\beta \frac{(\omega - \omega_1)^{1+\beta} \mathcal{H}[\omega - \omega_1] - (\omega - \omega_2)^{1+\beta} \mathcal{H}[\omega - \omega_2]}{\Gamma[1 + \beta] (1 + \beta)} \delta$$

où $\omega_i := \omega[t_i/\theta]$. En utilisant les données sur le polystyrène, les variations dimensionnelles de la bille expansée isolée sont calculées par inversion de la fonction \mathcal{G} sur l'échelle des temps réduits (t/θ) puis sur celle des temps réels. Le calcul numérique de (2.50), ω , et ξ (2.44) est immédiat tandis que l'inversion de \mathcal{G} est obtenue par interpolation du premier ordre. Toutes ces évaluations sont faites avec MATHEMATICA (version 2.2).

La figure 2.15 montre le retrait d'une bille de PSE à partir du démoulage sur l'échelle des temps réels pendant 48 heures. De grandes amplitudes (jusqu'à $11,5 \%$ pour $\beta = 0,5$) à partir du démoulage sont obtenues et ont lieu principalement durant les dix premières heures. À cet instant, la pression intra-alvéolaire est environ le quart de sa valeur finale et la température a chuté à environ $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (la moitié de sa variation totale), ce qui signifie que ces amplitudes et cinétiques de variations dimensionnelles sont principalement déterminées par les hautes températures. La figure (2.16) montre la déformation thermique d'une bille de PSE : celle-ci est négligeable par rapport à la déformation provoquée par la pression intra-alvéolaire, figure 2.15. Par ailleurs, on peut noter que la vitesse de retrait au temps t_1 est discontinue à droite de $\beta = 0$. Le calcul montre que

$$\beta = 0 \Rightarrow \dot{E}[t_1] = \frac{2\mathcal{K}J_0P_0}{t_1 - t_2}, \quad \beta > 0 \Rightarrow \dot{E}[t_1] = \mathcal{K}J_0P_0 \frac{a_{T_g}[t_1]}{\theta \int_{\frac{t_2}{\theta}}^{\frac{t_1}{\theta}} a_{T_g}[\theta u] du},$$

ce qui donne numériquement :

$$\beta = 0 \Rightarrow \dot{E}[t_1] \simeq -2,9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}, \quad \beta > 0 \Rightarrow \dot{E}[t_1] \simeq -1,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

L'influence de la valeur de T_f sur les variations dimensionnelles d'une bille de PSE est mise en évidence sur la figure 2.17. La déformation thermique n'y est pas prise en

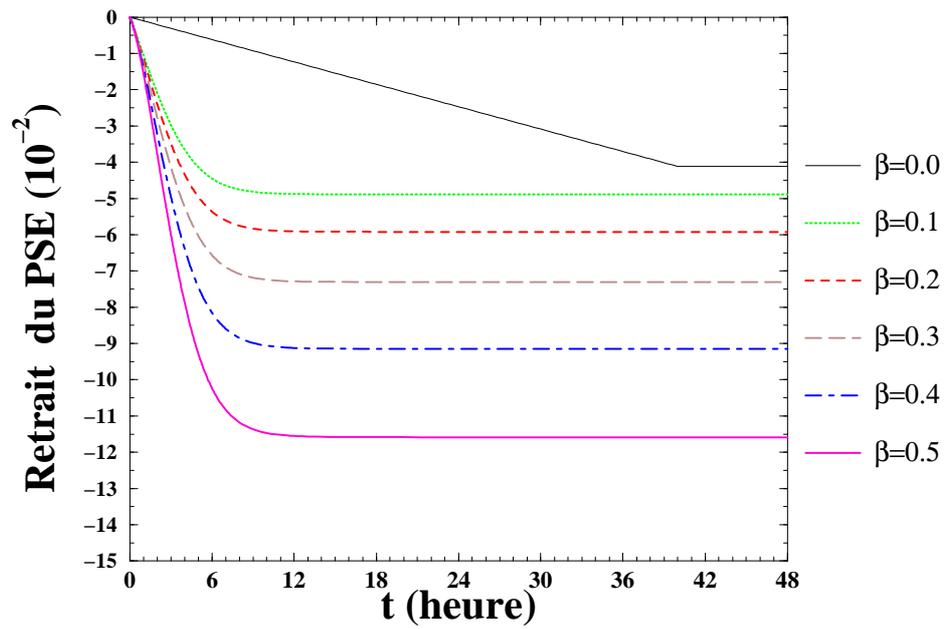


FIG. 2.15 – Retrait anisotherme d'une bille de PSE juste après démoulage.

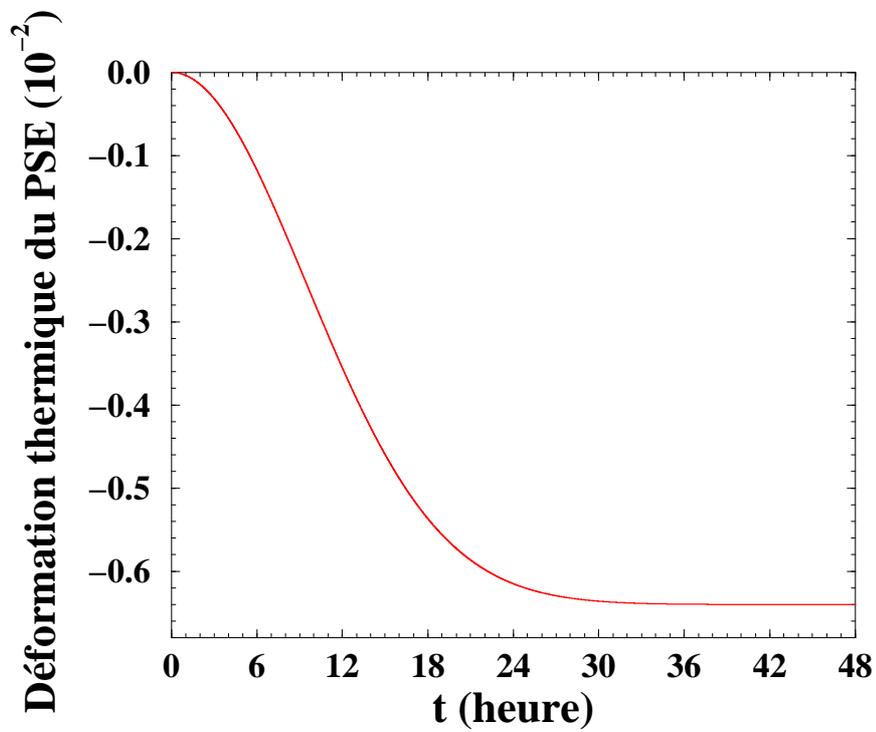


FIG. 2.16 – Déformation thermique d'une bille de PSE après démoulage.

compte, et par souci de simplification, le comportement de la matrice est représenté par le modèle de Kelvin-Voigt (2.40) : les valeurs numériques du temps de retard à T_g et de la complaisance élastique J_0^{KV} sont reprises égales respectivement à 400 s et $0,4\text{ GPa}^{-1}$. Les histoires de température et de pression intra-alvéolaire sont les mêmes que celles des figures 2.12 et 2.13. En particulier, la pression intra-alvéolaire atteint la pression atmosphérique lorsque la température atteint la température ambiante. Comme dans le cas isotherme (figures 2.9 et 2.10), la déformation converge rapidement vers sa valeur limite $-\mathcal{K} P_0 J_0^{KV} \simeq -2,06\%$. La vitesse de retrait augmente lorsque la température finale (ambiante) décroît ; ce à quoi on ne s'attend pas *a priori*. Cependant, l'amplitude de retrait 40 heures après démoulage varie dans le même sens que T_f (elle est $\simeq 2,0037\%$ à $20\text{ }^\circ\text{C}$ et $\simeq 2,0098\%$ à $35\text{ }^\circ\text{C}$) ; la différence est quantitativement faible mais qualitativement importante pour le post-retrait. La déformation thermique est à nouveau négligeable vis-à-vis du retrait engendré par la pression intra-alvéolaire.

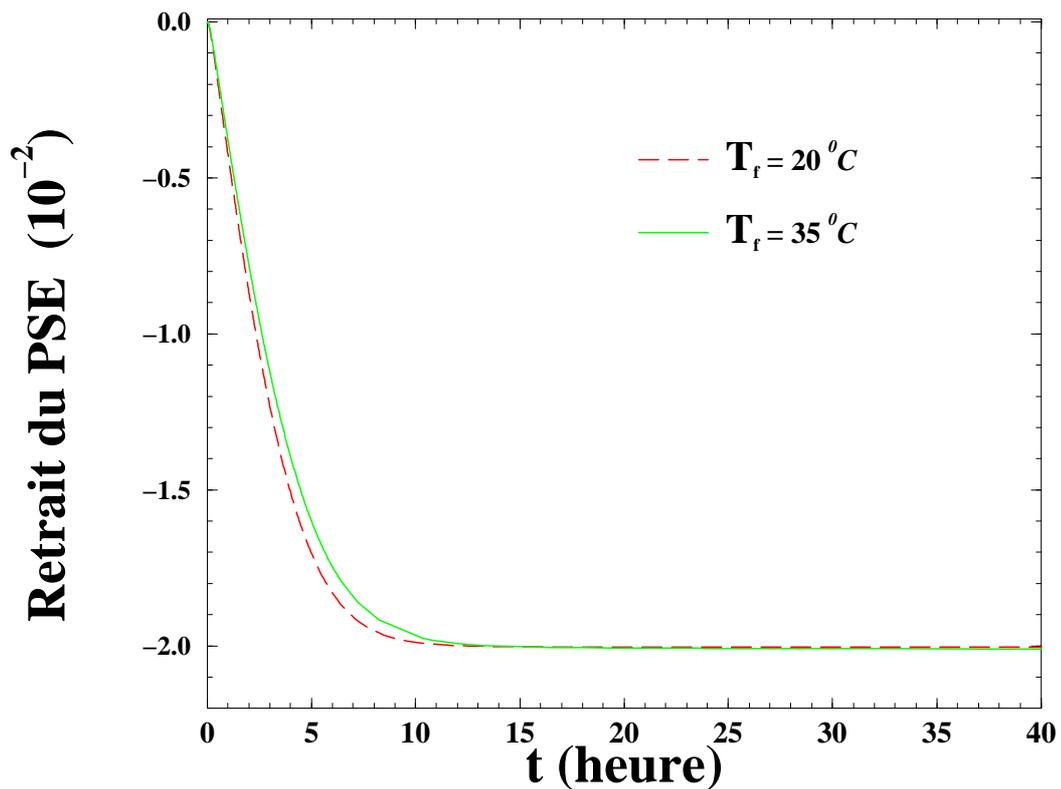


FIG. 2.17 – Retrait anisotherme d'une bille de PSE après démoulage. Le polystyrène des parois des alvéoles est rhéologiquement représenté par le modèle de Kelvin-Voigt (2.40). La température initiale est de $100\text{ }^\circ\text{C}$ dans les deux cas.

2.8 Post-retrait d'une bille de PSE

2.8.1 Définition

Les variations dimensionnelles du PSE sont industriellement gênantes en raison de leur longue durée de nuisance. Dans la pratique, le retrait est mesuré à partir du démoulage ($t = 0$) tandis que l'instant de référence t_r du post-retrait, généralement supérieur à 24 heures, n'est pas précisé. Ce dernier est donné par

$$(2.51) \quad \mathcal{R}[t] = \frac{E[t] - E[t_r]}{1 + E[t_r]} + \alpha^{hom} (T[t] - T[t_r]).$$

Dans la suite, on utilise successivement le modèle parabolique de Maxwell et le modèle de Kelvin-Voigt pour représenter le comportement de la matrice. Le premier cas sert à montrer la possibilité d'obtenir une grande variété d'évolutions du post-retrait en fonction du coefficient fractionnaire β et d'insister sur l'importance de l'instant initial des mesures du post-retrait. Il inclut également une simulation dans le cas d'une matrice incompressible. Dans le second cas, l'attention est portée sur l'influence de la température ambiante de stockage sur la cinétique et l'amplitude du post-retrait. C'est pourquoi, on a utilisé le modèle de Kelvin-Voigt.

2.8.2 Modèle parabolique de Maxwell

Nous utilisons ici le modèle rhéologique (2.39) qui permet de faire varier la cinétique de la fonction de retard \mathcal{J}_T avec le coefficient β . Cette section a pour but également de montrer l'importance de la valeur de l'instant de référence t_r . À titre d'illustration, nous prenons $t_r = 24$ puis 40 heures. Le post-retrait peut alors être évalué en translatant l'instant de référence de la figure 2.15 de $t_r = 0$ à $t_r = 24$ heures, figure 2.18, ou à $t_r = 40$ heures, figure 2.19, et en prenant en compte la déformation thermique.

La figure 2.18 montre une évolution du post-retrait pour un polystyrène qui serait purement élastique ($\beta = 0$). Ceci s'explique par la relation (2.36) : la déformation élastique d'une bille purement élastique varie cependant avec le temps aussi longtemps que la pression intra-alvéolaire est dépendante du temps : $\tilde{\mathbf{E}}[t] = \mathcal{K} J_0 P^{int}[t] \tilde{\boldsymbol{\delta}}$. À température ambiante, la pression intra-alvéolaire a déjà atteint la pression atmosphérique (au bout de 40 heures ici, figure 2.13), si bien que l'hypothèse d'un comportement viscoélastique du polystyrène des parois des alvéoles est nécessaire pour engendrer du post-retrait à 20 °C ; c'est ce que montre la figure 2.19 : lorsque le polystyrène est purement élastique ($\beta = 0$), aucune variation dimensionnelle n'est observée alors que des amplitudes supérieures à 0,3 % ($\beta \geq 0,8$) peuvent être trouvées dans le cas viscoélastique, ce qui correspond aux ordres de grandeur du post-retrait constaté sur six semaines (sous-section 1.2.4). En fait, un large domaine d'amplitude de post-retrait peut être balayé en changeant la valeur de β . La figure 2.20 reprend la figure 2.19 mais pour un temps d'observation nettement plus petit et correspondant aux courbes ② et ③ de la figure 1.9. Elle montre bien que la

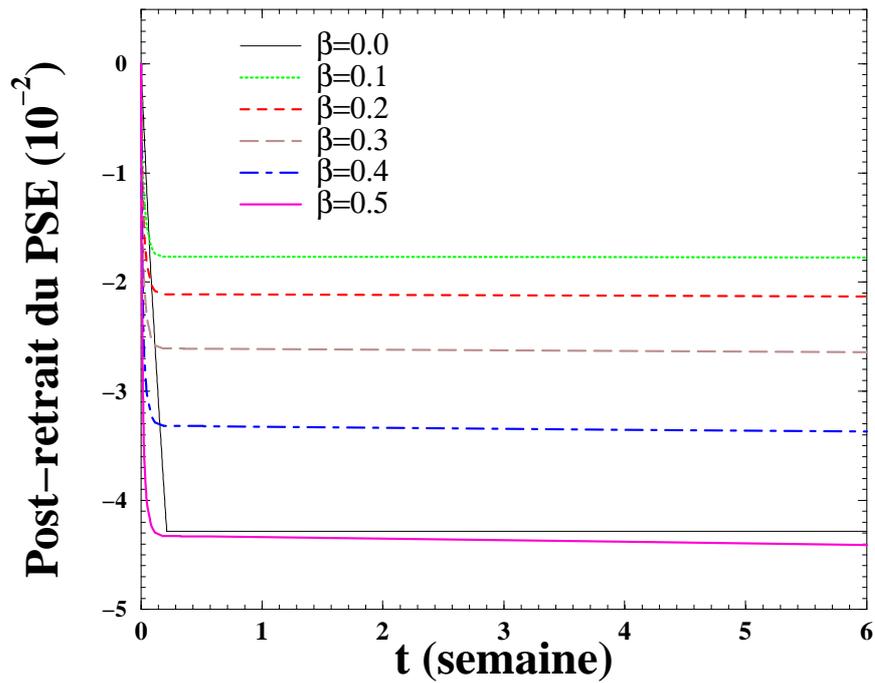


FIG. 2.18 – Post-retrait, $\mathcal{R}[t]$, d'une bille de PSE durant six semaines. L'état de référence est l'état 24 heures après démoulage.

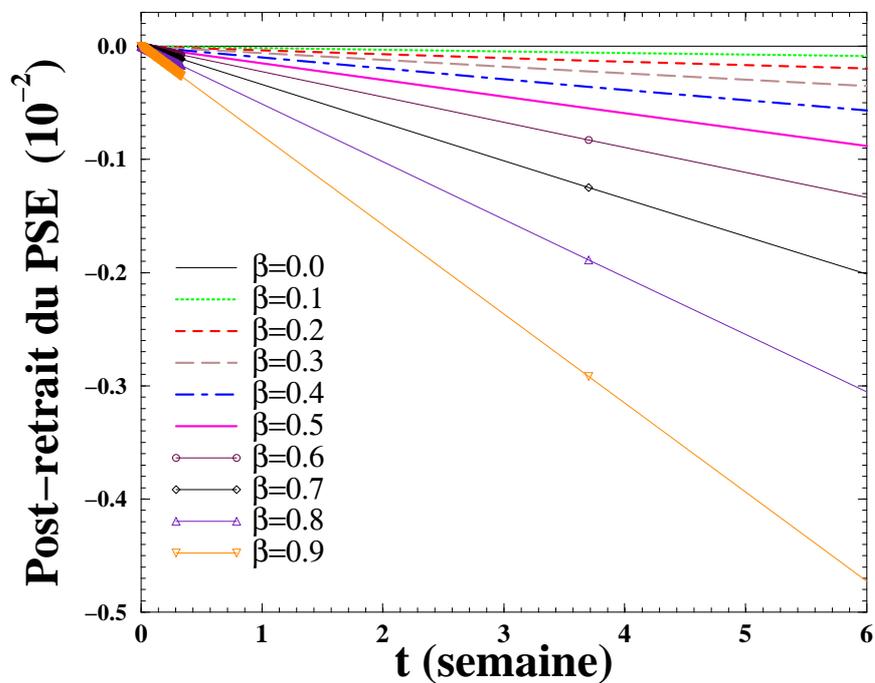


FIG. 2.19 – Post-retrait, $\mathcal{R}[t]$, d'une bille de PSE durant six semaines. L'état de référence est l'état 40 heures après démoulage. La température et la pression intra-alvéolaire sont désormais constantes et respectivement égales à $20^\circ C$ et à $1 atm$.

conclusion des auteurs de cette dernière figure n'est pas pertinente puisque le post-retrait négligeable sur 20 heures ne l'est plus sur 6 semaines (par exemple, de moins de 0,01 % en 20 heures il passe à 0,3 % en 6 semaines pour $\beta = 0,8$).

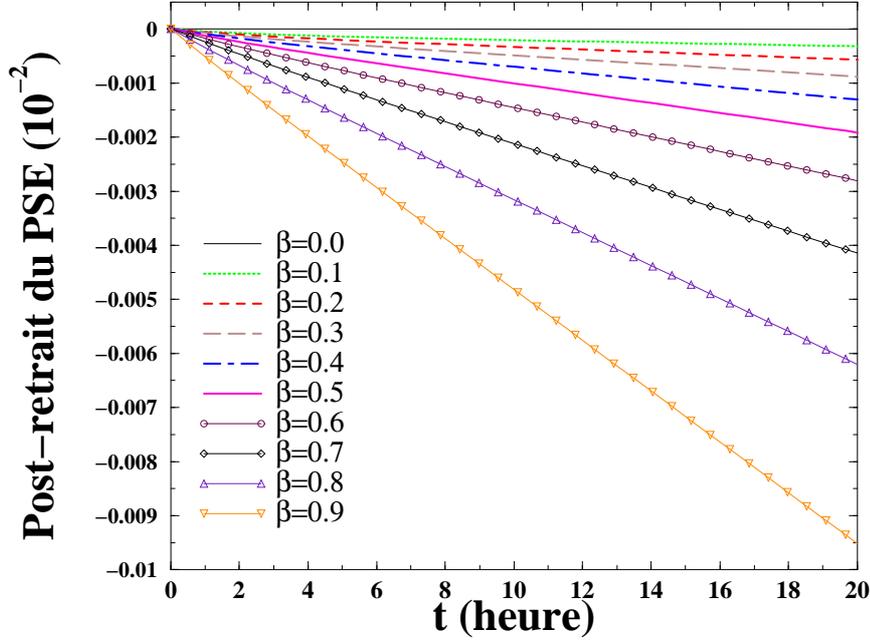


FIG. 2.20 – Post-retrait, $\mathcal{R}[t]$, d'une bille de PSE durant 20 heures. L'état de référence est l'état 40 heures après démoulage. La température et la pression intra-alvéolaire sont désormais constantes et respectivement égales à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à 1 atm . Ici le post-retrait est négligeable, mais sur 6 semaines (figure 2.22) il peut dépasser 0,3 %.

Il est à noter que le post-retrait sur six semaines peut être évalué avec une matrice incompressible. Dans le cas élastique, la déformation d'une bille de PSE, (2.36), s'écrit

$$(2.52) \quad E_{inc} = \frac{c}{1 - c} \frac{1}{4\mu_1} P^{int}.$$

On peut étendre cette relation en viscoélasticité anisotherme en utilisant la même procédure exposée dans les sections 2.5 et 2.6. La valeur du module de cisaillement élastique vaut cette fois-ci $J_0 = 1000\text{ MPa}$ pour un module de Young de la matrice égal à 3 GPa (et pour $\nu_1 = 0,5$). La figure 2.21 montre le post-retrait résultant sur six semaines et débutant 40 heures après démoulage, pour les mêmes histoires de température et de pression que celles de la section 2.7. En particulier, une amplitude de 0,3 % est obtenue pour $\beta = 0,9$ au lieu de $\beta = 0,8$ dans le cas précédent.

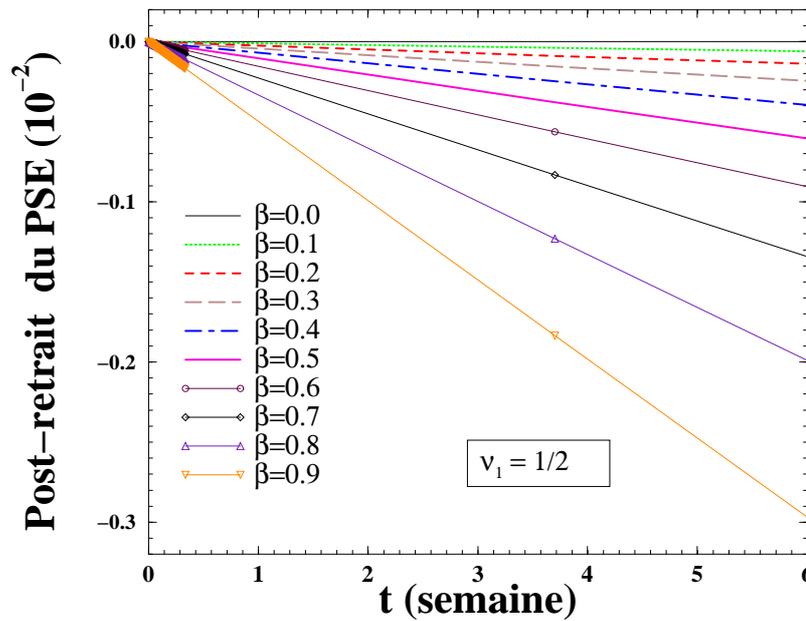


FIG. 2.21 – Post-retrait, $\mathcal{R}[t]$, d'une bille de PSE durant six semaines. L'état de référence est l'état 40 heures après démoulage. La température et la pression intra-alvéolaire sont désormais constantes et respectivement égales à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et à 1 atm . Le polystyrène des parois des alvéoles est supposé incompressible.

2.8.3 Influence de la température de stockage

La figure 2.22 montre le post-retrait d'une bille de PSE pour une matrice représentée rhéologiquement par un modèle de Kelvin-Voigt et pour deux températures finales.

Contrairement à la situation anisotherme, de plus hautes températures raccourcissent la durée de vie du post-retrait car le temps de retard augmente légèrement avec T_f . Malheureusement, cette température finale est la température ambiante de stockage, qui dépend des conditions météorologiques et ne peut qu'être difficilement contrôlée pour abréger la durée du post-retrait. L'amplitude du post-retrait augmente si la température finale baisse car 40 heures après démoulage, le retrait à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ est plus éloigné de sa valeur limite qu'à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (même si la valeur limite de la réponse en déformation d'un modèle de Kelvin-Voigt est identique quelle que soit la température, l'amplitude du post-retrait peut être différente si l'état de référence est différent, cf. relation (2.51)).

Les résultats expérimentaux de la figure 1.10 indiquaient que le retrait et sa vitesse augmentent avec la température ambiante de stockage des blocs de PSE, ce qui n'est pas le cas pour une bille de PSE d'après la figure 2.22. Mais en fait, sur des temps plus courts, la modélisation rejoint les constatations expérimentales, comme l'indique la figure 2.23.

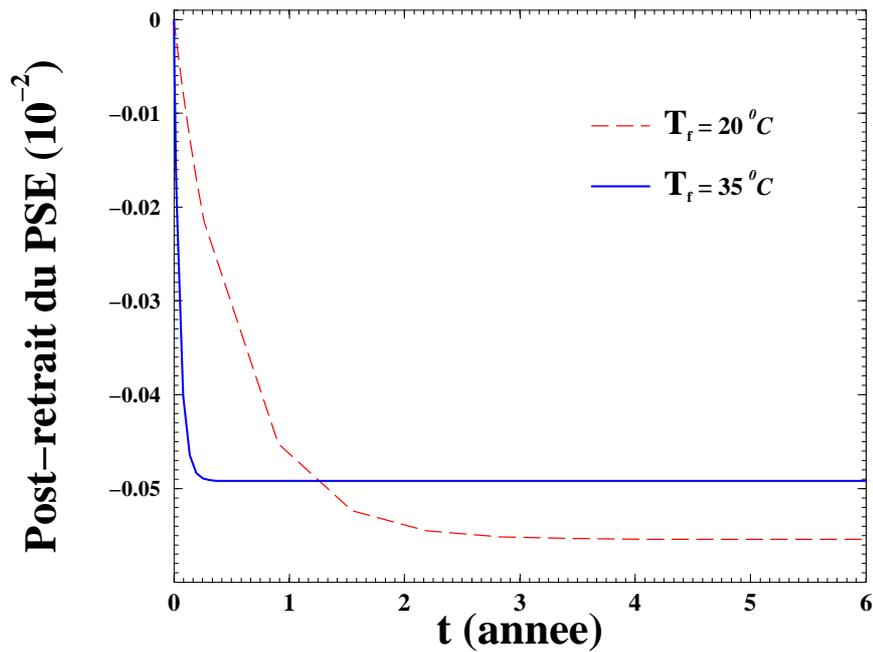


FIG. 2.22 – Post-retrait d'une bille de PSE $\mathcal{R}[t]$ sur six années. L'état de référence est l'état 40 heures après démoulage. Le polystyrène des parois des alvéoles est représenté par le modèle de Kelvin-Voigt (2.40). La pression intra-alvéolaire est désormais constante et égale à 1 *atm* et la déformation thermique ne varie plus.

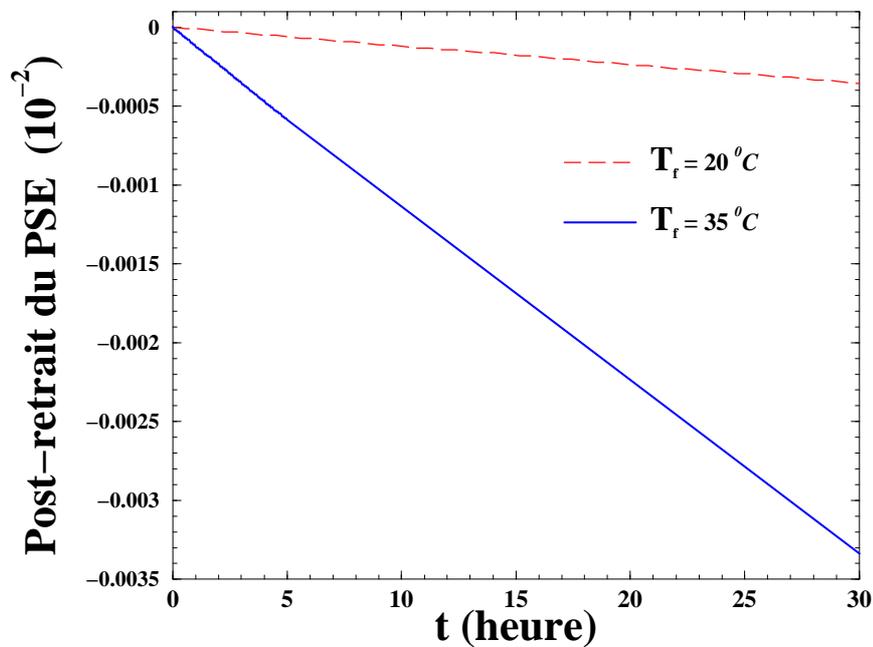


FIG. 2.23 – Post-retrait, $\mathcal{R}[t]$, d'une bille de PSE sur 30 heures. L'état de référence est l'état 40 heures après démoulage. Le polystyrène des parois des alvéoles est représenté par le modèle de Kelvin-Voigt (2.40). La pression intra-alvéolaire est désormais constante et égale à 1 *atm* et la déformation thermique ne varie plus. Comme dans la figure 1.10, le retrait et la vitesse de retrait augmentent avec la température de stockage.

Ceci confirme donc les réserves émises dans la sous-section 1.4.1 sur les conseils formulés par Järvelä *et al.* que l'on a rapportés dans la section 1.3 ; leurs études, en effet, ont été menées sur des temps très courts, en moyenne 20 heures.

2.9 Simulation simplifiée de la phase de moulage.

Lors de l'analyse du processus de fabrication de blocs de PSE pendant la phase de démoulage, effectuée dans la sous-section 1.4.2.3, nous avons évoqué la possibilité d'une expansion viscoélastique retardée due à la phase de moulage au cours de laquelle la pression intra-alvéolaire et la température augmentent à nouveau, notre propos s'appuyant alors sur une étude qualitative de la relation (1.2). Nous cherchons maintenant à quantifier ce *gonflement* lequel, s'il s'avérait significatif, mettrait à nouveau l'accent sur l'importance du choix de l'instant initial des mesures expérimentales des dimensions de ces blocs, ce qui a déjà été mis en exergue dans les sous-sections 1.2.4 et 2.8.2.

2.9.1 Données

Nous ne nous intéressons pas ici aux effets de la contre-pression exercée par les parois du moule sur les billes. La surface de la bille pré-expansée isolée est donc libre et nous adoptons comme histoires de température et de pression durant et après le moulage celles qui nous ont été communiquées par le SRTCL. Elles sont données dans le tableau 2.1 et représentées sur la figure 2.24. On considère que le démoulage a lieu lorsque la pression a atteint la valeur de $0,1 \text{ MPa}$ au bout d'un temps fixé arbitrairement à 3 minutes dans toute la suite.

temps	température ($^{\circ}C$)	pression (MPa)
0	35	0
10 s	115	1,2
15 s	115	1,2
3 à 10 min	80	0,1
40 h	35	0

TAB. 2.1 – Caractéristiques de la phase de moulage et de démoulage (SHELL)

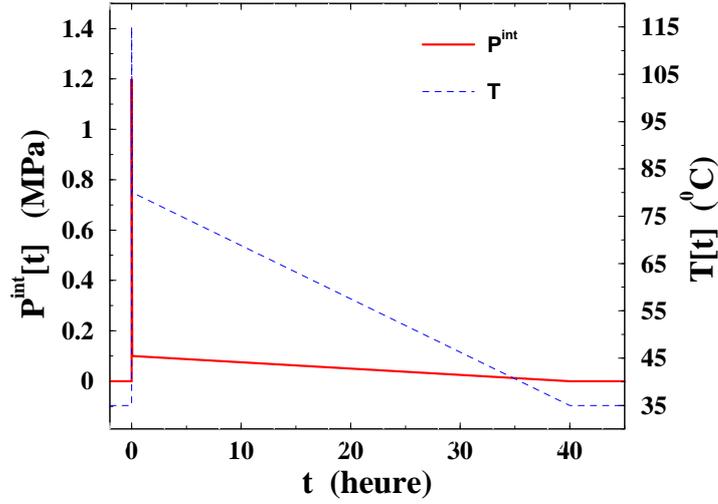


FIG. 2.24 – Profil de la pression et de la température lors du moulage (apparaissant comme des pics sur une échelle de temps de 40 heures) et pendant le démoulage. Les données correspondent à celles du tableau 2.1.

2.9.2 Retour sur la viscoélasticité anisotherme

On procède de la même façon que précédemment pour évaluer la déformation d'une bille de PSE à partir de son état pré-expansé. Nous négligeons les phases de pré-expansion et de maturation de sorte que l'instant initial $t = 0$ correspond au début de la phase de moulage. Si la température de référence T_r est toujours prise égale à $T_g = 100^\circ C$, elle est différente de la température initiale T_0 , cas étudié jusque là dans [3], [5] et [11]. *A priori*, le temps fictif initial ξ_0 n'est plus nul, si bien que ξ devrait suivre la loi (2.44) à une constante ξ_0 près à déterminer.

On écrit pour cela que la loi de comportement anisotherme peut s'exprimer avec une fonction de retard anisotherme \mathcal{J}^* laquelle prend la valeur de $\mathcal{J}_{T[0]}$ au temps initial¹²

$$(2.53) \quad \begin{cases} \tilde{\mathbf{E}}[t] = \mathcal{K} \mathcal{J}^*[t] \star \frac{dP^{int}}{dt}[t] \tilde{\delta} \\ \mathcal{J}^*[0] = \mathcal{J}_{T[0]}[0] \end{cases}$$

et on utilise aussi le résultat suivant

$$(2.54) \quad \frac{dP^{int}}{dt}[t] = a_{T_r}[T[t]] \frac{d\hat{P}^{int}}{d\xi}[\xi]$$

qui provient de la dérivation composée de la relation $P^{int}[t] = \hat{P}^{int}[\mathcal{G}[t]]$, i.e. $\frac{dP^{int}}{dt}[t] = \frac{d\hat{P}^{int}}{d\xi}[\xi] \frac{d\mathcal{G}}{dt}[t]$, et du fait que $\frac{d\mathcal{G}}{dt}[t] = a_{T_r}[T[t]]$ d'après (2.44). De l'équivalence entre (2.45)

¹²ou à la limite à droite de 0 si \mathcal{J}_T y est discontinue.

et (2.53), on aboutit alors, avec (2.54), à l'équation de convolution suivante

$$(2.55) \quad \{\mathcal{J}_{T_r}[\xi[t]] - a_{T_r}[T[t]] \mathcal{J}^*[t]\} \star \left\{ \frac{1}{a_{T_r}[T[t]]} \frac{dP^{int}}{dt}[t] \right\} = 0.$$

On se limite à une pression intra-alvéolaire et à des fonctions de retard nulles sur \mathbb{R}_-^* , continues et continûment dérivables sur \mathbb{R}_+^* . En supposant la continuité du facteur de translation (qui de plus est strictement positif), les deux termes du produit de convolution de (2.55) conservent ces propriétés de régularité, le second étant par ailleurs non-nul. Il en découle alors¹³ que $\mathcal{J}_{T_r}[\xi[t]]$ et $a_{T_r}[T[t]] \mathcal{J}^*[t]$ sont égaux. En particulier, à l'instant initial (cf. note 12), on a

$$(2.56) \quad \mathcal{J}_{T_r}[\xi_0] = a_{T_r}[T[0]] \mathcal{J}_{T[0]}[0].$$

Si la température initiale est égale à la température de référence, alors $a_{T_r}[T[0]] = 1$ et $\mathcal{J}_{T_r}[\xi_0] = \mathcal{J}_{T_r}[0]$. Dans l'hypothèse supplémentaire où, pour toute température fixée, \mathcal{J}_T est strictement croissante avec le temps¹⁴, cette dernière relation conduit à $\xi_0 = 0$, ce qui avait été considéré comme évident dans la littérature ([3], [5], [11]). Pour toute autre température initiale différente de la température de référence choisie dans (2.45), on ne peut évaluer le temps fictif initial que si on dispose d'informations supplémentaires sur les fonctions de retard. Ceci suppose la possibilité de résoudre (2.56) pour chaque cas particulier de fonction de retard. La façon la plus directe consiste donc à se placer dans le cas général en choisissant comme température de référence la température initiale c'est-à-dire 35 °C dans le cas présent.

2.9.3 Résultats numériques et commentaires

Le comportement du polystyrène à 35 °C est représenté par un simple modèle de Kelvin-Voigt (2.40) dont les paramètres sont identiques à ceux de la sous-section 2.7.2. En particulier, le temps de retard à 35 °C se déduit de celui à T_g grâce à l'équivalence temps-température¹⁵ : $\tau_f = \frac{\tau_g}{a_{T_g}[T_f]} \simeq 16$ jours. La dépendance en température du facteur de translation par rapport à T_f se déduit de la loi (2.48) donnée à T_g . À cet effet, on se sert de l'équivalence temps-température, equation (2.42), entre T et T_g , T et T_f , puis entre T_f et T_g . On aboutit alors à l'égalité entre $\mathcal{J}_{T_g}[a_{T_g}[T]t]$ et $\mathcal{J}_{T_g}[a_{T_g}[T_f]a_{T_f}[T]t]$, ce qui donne (cf. note 14) $a_{T_f}[T] = \frac{a_{T_g}[T]}{a_{T_g}[T_f]}$, soit d'après (2.48)

$$(2.57) \quad a_{T_f}[T] = e^{-\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right]}$$

¹³Si le produit de convolution de deux fonctions continues à supports limités à gauche est nul, alors l'une d'entre elles au-moins est nulle [9]. Cette propriété étant également valable pour des distributions à supports limités à gauche, ce résultat, et notamment (2.56) s'applique aussi à des fonctions de retard plus générales (le lecteur intéressé pourra consulter [27] pour une étude plus complète des propriétés des fonctions de retard).

¹⁴i.e. la fonction est injective sur \mathbb{R}^+ , ce qui assure l'unicité de la solution de (2.56) avec $a_{T_r}[T[0]] = 1$. Hypothèse nécessaire mais manquante dans [3], [5] et [11].

¹⁵on aurait pu aussi utiliser le fait que dans le cas d'un modèle de Kelvin-Voigt, $\mathcal{J}_{T[0]}[0] = 0$; (2.40) et (2.56) imposent alors la nullité du temps fictif initial quel que soit le choix de la température de référence. On vérifie d'ailleurs que l'on obtient les mêmes résultats numériques de cette façon.

avec $R \simeq 8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ et $\Delta H \simeq 120 kJ \cdot mol^{-1}$ (cf. sous-section 2.7.1). Les calculs analytiques et numériques de la déformation viscoélastique anisotherme de la bille pré-expansée isolée sont menés de la même façon que dans la section 2.7 en s'appuyant notamment sur les équations (2.44), (2.45), et (2.57) avec T_f comme température de référence.

La figure 2.25 révèle une expansion viscoélastique retardée de la bille pré-expansée jusqu'à environ 90 secondes avant de laisser place à un retrait qui se poursuit au-delà du démoulage ($t = 180 s$) et qui se stabilise assez rapidement comme l'indique la figure 2.26.

Cette stabilisation du retrait au bout de pratiquement 20 heures est en contradiction

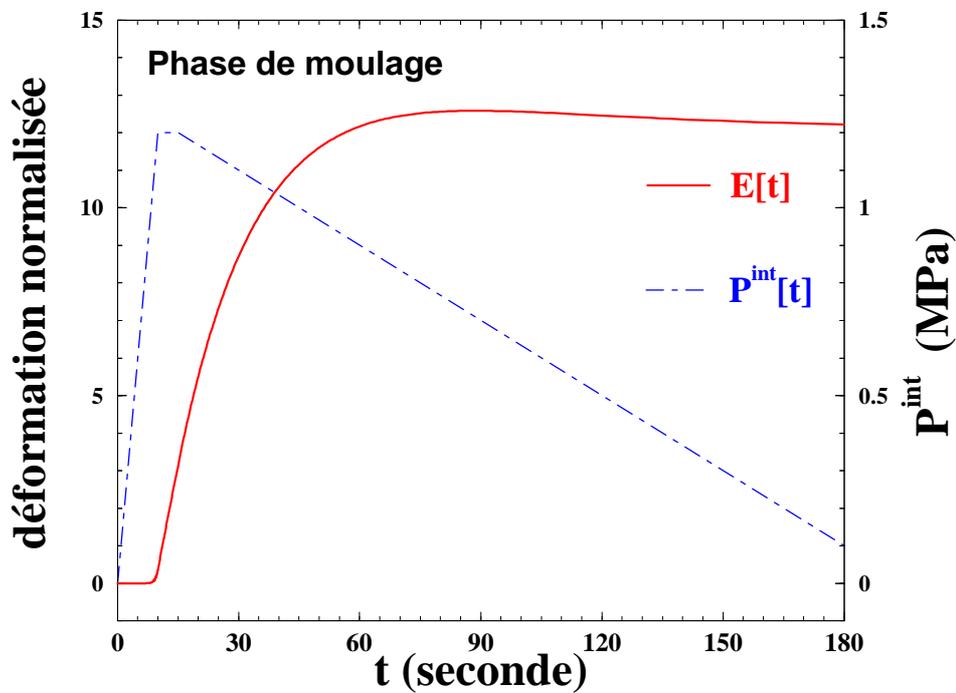


FIG. 2.25 – Simulation simplifiée de la phase de moulage. L'état de référence à $t = 0$ correspond au début de cette phase et l'instant $t = 180 s$ au démoulage. La surface de la bille est libre de se déplacer. Les variations dimensionnelles d'une bille expansée sont normalisées par le paramètre J_0 du modèle rhéologique de Kelvin-Voigt (2.40).

avec les figures 2.22 et 2.23 pour lesquelles l'histoire antérieure au démoulage n'était pas prise en compte. Ceci est probablement dû à l'expansion viscoélastique retardée qui parviendrait ainsi à affaiblir le retrait jusqu'à éventuellement annihiler le post-retrait ; dans notre exemple et avec les valeurs adoptées pour les paramètres *matériaux*, la bille se

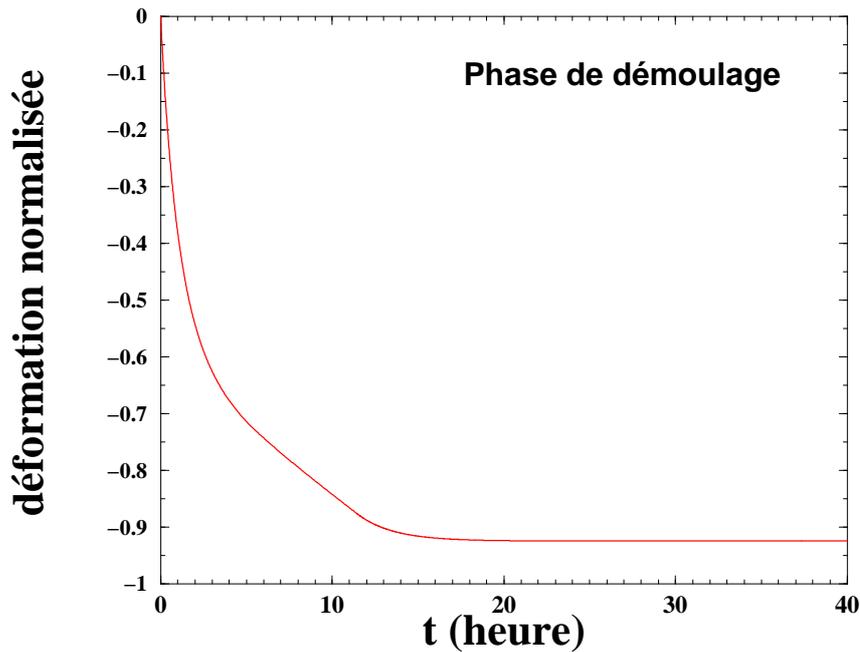


FIG. 2.26 – Retrait d'une bille pré-expansée isolée à partir du démoulage ($t = 0$) et normalisé par le paramètre J_0 du modèle rhéologique de Kelvin-Voigt (2.40). La surface de la bille est supposée libre de se déplacer depuis le début du moulage.

stabilise complètement - du moins numériquement - avant que la température n'atteigne la température finale de stockage. En revanche, cette *mémoire mécanique* de l'histoire de pression intra-alvéolaire durant la phase de *choc vapeur* du moulage est insuffisante pour engendrer une expansion viscoélastique retardée de la bille dans les premiers instants suivants le démoulage : elle ne se manifeste que sur un temps très court et bien avant que ne débute l'étape de démoulage.

On ne peut donc *a priori* simuler le gonflement des blocs de PSE constaté industriellement juste après le démoulage en faisant appel à une histoire simplifiée de pression intra-alvéolaire qui ne tiendrait compte que de la température. Comme indiqué dans la sous-section 1.4.2.2, la fin de l'expansion des billes pendant le moulage correspond au moment où celles-ci occupent tout le volume du moule. Dès cet instant, les conditions aux limites du bloc changent de nature - elles ne correspondent plus à des forces surfaciques nulles mais à des déplacements nuls - et la pression mesurée au niveau des parois du moule (données du tableau 2.1) correspond à la réaction, supposée opposée à la pression intra-alvéolaire, de ces dernières sur les billes. Chacune de ces pressions cependant diminue avec le refroidissement et le démoulage a lieu lorsque la contre-pression atteint la valeur typique de $0,1 \text{ MPa}$. Le fait de démouler provoque à nouveau un changement de conditions aux limites du bloc de PSE - les bords de celui-ci redeviennent libres de tout

mouvement - et la pression extérieure est à nouveau la pression atmosphérique. Tout ceci modifie profondément la modélisation adoptée jusqu'ici de la déformation d'une bille de PSE comme l'indique la figure 2.27 : les conditions aux limites sont successivement $\underline{\Sigma} = \underline{0}$ entre $t = 0$ s et $t = 15$ s, $\underline{E} = \underline{0}$ entre $t = 15$ s et $t = 180$ s, et $\underline{\Sigma} = \underline{0}$ à partir de $t = 180$ s avec les données en température du tableau 2.1.

La simulation numérique de la succession de ces trois étapes comportera des difficultés liées au changement de conditions aux limites. En particulier, à la fin de la deuxième étape, le tenseur des contraintes macroscopiques $\underline{\Sigma} = \underline{\Sigma}^r$ (puisque $\underline{E} = \underline{0}$) correspond à une pression hydrostatique négative (voir relation (A.20) de l'Annexe A.2), tandis qu'au début de l'étape suivante, ce tenseur doit être nul ; il se pourrait que ceci soit à l'origine du gonflement des blocs de PSE constaté industriellement juste après démoulage.

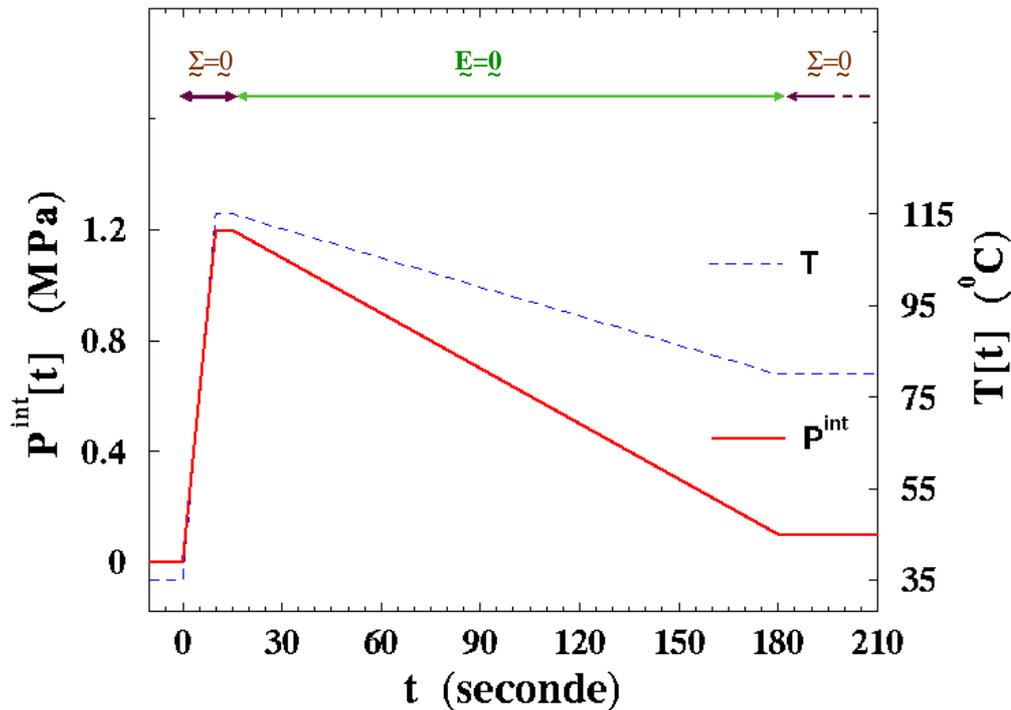


FIG. 2.27 – Représentation simplifiée des conditions aux limites d'un bloc de PSE, de la pression intra-alvéolaire, et de la température (supposées uniformes dans le bloc) pendant le moulage et après le démoulage ($t \geq 180$ s). Au delà de cet instant, la pression intra-alvéolaire et la température diminuent linéairement jusqu'à 0 MPa et 35 °C à $t = 144000$ s ; elles ne sont constantes qu'en apparence en raison de l'échelle de temps adoptée sur la figure.

2.10 Conclusion

En supposant l'homogénéité de la pression intra-alvéolaire dans un matériau cellulaire, une matrice isotrope et homogène ainsi que l'isotropie globale, on a pu construire un modèle micromécanique des matériaux alvéolaires à porosité fermée. Ceci a été établi en élasticité linéaire puis en viscoélasticité linéaire non-vieillissante et enfin en viscoélasticité linéaire anisotherme au moyen de l'hypothèse du principe de l'équivalence temps-température.

Ce dernier cas fournit une explication qualitative du post-retrait d'une bille de PSE isolée et à bord libre dans deux situations : la pression intra-alvéolaire est constante et il existe une petite part visqueuse dans la loi de comportement du polystyrène des parois des alvéoles à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure 2.19) ou bien ce matériau est purement élastique mais la pression continue de diminuer (figure 2.18). L'analyse menée dans la section 1.4.2.3 indique qu'à une température inférieure à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, la pression intra-alvéolaire ne peut pas diminuer lors du post-retrait, ce qui écarterait donc définitivement cette dernière hypothèse. On notera cependant que la figure 2.18 montre de fortes amplitudes de post-retrait si les mesures de celui-ci sont commencées avant que le bloc de PSE ne soit complètement refroidi ; dans notre exemple la pression continue en effet de diminuer jusqu'à 40 heures après démoulage. Si à ce dernier cas, s'ajoute de la viscoélasticité des parois des alvéoles à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, le post-retrait n'en sera que plus important. Enfin, la figure 2.22 indique qu'un moyen d'accélérer la cinétique et de diminuer l'amplitude du post-retrait consisterait à placer, après démoulage, le PSE le plus longtemps possible à une température plus haute que $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais aussi plus basse que la température d'ébullition du pentane, i.e. $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ (afin de supprimer toute diminution simultanée de la pression intra-alvéolaire due à la liquéfaction du pentane). Il est important de noter que l'amplitude du post-retrait va dépendre de l'instant que l'on prend comme référence (24 heures après démoulage, juste avant collage?) et donc de la période de retrait. La modélisation du post-retrait exige donc celle du retrait à partir du démoulage des blocs de PSE.

La section 2.9 montre, en revanche, les limites de la modélisation de la déformation viscoélastique anisotherme d'une bille de PSE isolée jusque là envisagée et laisse entrevoir les différents problèmes qui vont se poser dans la simulation complète des étapes de *gonflement*, de retrait et de post-retrait d'un bloc de PSE. Il faudra alors modéliser le changement des conditions aux limites qui interviennent pendant le moulage et à l'instant du démoulage ; des difficultés supplémentaires apparaissant à partir du moment où les billes occupent tout le volume du moule car il faudra alors également tenir compte de la non-uniformité au sein du bloc de la pression intra-alvéolaire, de la température, et de la porosité au moyen d'une simulation numérique.

Dans la suite de cette étude, ces problèmes, qui relèvent plus du domaine du calcul de structure par éléments finis, ne seront pas abordés. Ayant montré la possibilité de

construire un pont, à savoir ce modèle micromécanique, entre les mécanismes physico-chimiques microscopiques et les variations dimensionnelles de plaques de PSE, on va désormais s'attacher à tenter de déterminer au chapitre 3 les mécanismes responsables du retrait et du post-retrait.

Annexe A

A.1 Rappels

Cet annexe rassemble quelques définitions et conventions d'écriture de la Mécanique des Milieux Continus utilisées dans ce manuscrit ainsi que des résultats classiques de Micromécanique ; les références suivantes [13], [24], [28] traitent de ces questions de façon plus complète.

A.1.1 Définitions et notations

De façon générale, on entend par domaine un ensemble ouvert et connexe de l'espace physique \mathbb{R}^3 de la géométrie euclidienne affine de dimension 3 ; ce domaine peut donc contenir des *trous*.

• Conventions de notation

Notation	Définition
\mathbf{V}	Vecteur
$\underline{\underline{T}}$	Tenseur du second ordre
\mathbb{C}	Tenseur du quatrième ordre
$\underline{\underline{\delta}}$	Tenseur identité du second ordre pour le produit contracté (dans toute base orthonormée, $\delta_{ij} := 1$ si $i = j$, $\delta_{ij} := 0$ sinon)
\mathbb{I}	Tenseur identité d'ordre 4 pour le produit doublement contracté ($I_{ijkl} := \frac{1}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$)
$tr \underline{\underline{Z}}$	Trace du tenseur du second ordre $\underline{\underline{Z}}$
${}^t \underline{\underline{T}}$	Transposé du tenseur du second ordre ($({}^t T)_{ij} := T_{ji}$)
${}^t \mathbb{S}$	Transposé du tenseur du quatrième ordre ($({}^t S)_{ijkl} := S_{klij}$)
$\underline{\underline{\sigma}}^{sph}$	Partie sphérique du tenseur du second ordre $\underline{\underline{\sigma}}$ ($\underline{\underline{\sigma}}^{sph} := \frac{1}{3} tr[\underline{\underline{\sigma}}] \underline{\underline{\delta}}$)
$\underline{\underline{\epsilon}}^{dev}$	Partie déviatorique du tenseur du second ordre $\underline{\underline{\epsilon}}$ ($\underline{\underline{\epsilon}}^{dev} := \underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{\sigma}}^{sph}$)
$grad$	Opérateur gradient d'une fonction scalaire
$grad_{\sim}$	Opérateur gradient d'un vecteur
div	Opérateur divergence d'un tenseur du second ordre
$[]$	Argument d'une fonction ou d'un opérateur
\cdot	Produit contracté de deux tenseurs
$:$	Produit doublement contracté de deux tenseurs
\otimes	Produit tensoriel
$\langle \cdot \rangle_{\Omega}$	Moyenne spatiale sur le domaine de volume Ω

• Cinématique et sthénique

On considère un solide occupant un domaine Ω de frontière $\delta\Omega$. On suppose que ce solide est, à tout instant, soumis à des forces de volume \mathbf{f} , à des forces de surface sur une

partie de $\delta\Omega$ notée $\delta\Omega_f$, et à des déplacements sur la partie complémentaire notée $\delta\Omega_u$. On se place dans l'hypothèse des petites perturbations (HPP) - i.e. petits déplacements et petites déformations. Si \mathbf{u} désigne le déplacement d'une particule, alors on rappelle que le tenseur des déformations est défini par

$$\underline{\underline{\epsilon}}[\mathbf{x}, t] := \mathbf{grad}_{\sim} \mathbf{u}[\mathbf{x}, t] := \frac{1}{2} (\mathbf{grad}_{\sim} \mathbf{u}[\mathbf{x}, t] + {}^t \mathbf{grad}_{\sim} \mathbf{u}[\mathbf{x}, t]).$$

Les contraintes considérées sont décrites par le tenseur des contraintes de Cauchy ; il caractérise, dans la configuration actuelle, les efforts intérieurs de cohésion exercés sur une partie du solide à travers un élément de surface.

Un champ de déplacement \mathbf{u} est dit cinématiquement admissible s'il est continu dans Ω et continûment différentiable par morceaux dans Ω et s'il satisfait aux conditions aux limites en déplacement $\mathbf{u} = \mathbf{u}^d$ sur $\delta\Omega_u$. On dit qu'un champ de déformation $\underline{\underline{\epsilon}}$ est compatible avec un champ de déplacement \mathbf{u} si $\underline{\underline{\epsilon}} = \mathbf{grad}_{\sim} \mathbf{u}$, ce que l'on notera par $\underline{\underline{\epsilon}}[\mathbf{u}]$.

Un champ de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}$ est statiquement admissible s'il est continu et continûment différentiable par morceaux dans Ω et s'il vérifie les conditions suivantes

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{div} [\underline{\underline{\sigma}}] + \mathbf{f} = \mathbf{0} \text{ dans } \Omega \quad (\text{équilibre}) \\ \llbracket \underline{\underline{\sigma}}[\mathbf{x}] \rrbracket \cdot \mathbf{n}_s[\mathbf{x}] = \mathbf{0} \quad \text{au franchissement de toute surface de discontinuité de } \underline{\underline{\sigma}} \\ \underline{\underline{\sigma}}[\mathbf{x}] \cdot \mathbf{n}[\mathbf{x}] = \mathbf{T}^d \text{ sur } \delta\Omega_f \end{array} \right.$$

où $\mathbf{n}_s[\mathbf{x}]$ est la normale à la surface de discontinuité du champ de contrainte en un point \mathbf{x} de celle-ci, $\llbracket \underline{\underline{\sigma}}[\mathbf{x}] \rrbracket$ la discontinuité de ce champ lorsqu'on franchit cette surface en \mathbf{x} dans le sens de \mathbf{n}_s ; et $\mathbf{n}[\mathbf{x}]$ est la normale extérieure à $\delta\Omega_f$ au point \mathbf{x} .

On dit qu'un champ de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}$ est associé à un champ de déformation $\underline{\underline{\epsilon}}$, et vice-versa, s'ils sont liés par une loi de comportement. Par exemple, en élasticité linéaire

$$\underline{\underline{\sigma}}[\mathbf{x}] = \mathbb{C}[\mathbf{x}] : \underline{\underline{\epsilon}}[\mathbf{x}] \Leftrightarrow \underline{\underline{\epsilon}}[\mathbf{x}] = \mathbb{S}[\mathbf{x}] : \underline{\underline{\sigma}}[\mathbf{x}]$$

où $\mathbb{C}[\mathbf{x}]$ et $\mathbb{S}[\mathbf{x}]$, inverses l'un de l'autre pour le produit doublement contracté, sont respectivement les tenseurs d'ordre 4 des modules et des complaisances élastiques. Si $\underline{\underline{\sigma}}$ et $\underline{\underline{\epsilon}}$ sont les champs de contrainte et de déformation régnant dans un solide, ils sont forcément admissibles avec les conditions aux limites de ce solide et sont associés.

A.1.2 Tenseurs isotropes

Dans le cas de l'isotropie, la manipulation algébrique des tenseurs du quatrième ordre peut être allégé à l'aide des tenseurs du quatrième ordre suivants

$$J_{ijkl} := \frac{1}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{3} (\delta_{ij} + \delta_{kl})), \quad K_{ijkl} := \frac{1}{3} \delta_{ij} + \delta_{kl}.$$

Les tenseurs \mathbb{J} et \mathbb{K} engendrent l'espace vectoriel de dimension 2 des tenseurs isotropes du quatrième ordre (puisque un matériau élastique isotrope possède 2 constantes matérielles indépendantes) et sont des projecteurs orthogonaux au sens suivant

$$\mathbb{J} : \mathbb{J} = \mathbb{J}, \quad \mathbb{K} : \mathbb{K} = \mathbb{K}, \quad \mathbb{J} : \mathbb{K} = \mathbb{K} : \mathbb{J} = \mathbb{O}.$$

La décomposition des tenseurs isotropes des modules et des complaisances élastiques sous les formes suivantes

$$(A.1) \quad \mathbb{C} := 2\mu \mathbb{J} + 3k \mathbb{K} \quad \mathbb{S} := \frac{1}{2\mu} \mathbb{J} + \frac{1}{3k} \mathbb{K}$$

où μ et k sont respectivement les modules de cisaillement et de compressibilité (on rappelle que ces coefficients sont liés au module de Young E et au coefficient de Poisson ν par les relations $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$ et $k = \frac{E}{3(1-2\nu)}$), entraîne alors celle des tenseurs des contraintes et des déformations en partie déviatorique et sphérique puisque par exemple $\underline{\underline{\sigma}} = \mathbb{C} : \underline{\underline{\epsilon}} = 2\mu \mathbb{J} : \underline{\underline{\epsilon}} + 3k \mathbb{K} : \underline{\underline{\epsilon}} = 2\mu \underline{\underline{\epsilon}}^{dev} + 3k \underline{\underline{\epsilon}}^{sph} = \underline{\underline{\sigma}}^{dev} + \underline{\underline{\sigma}}^{sph}$. Enfin, le tenseur identité du quatrième ordre \mathbb{I} , de composantes $\frac{1}{2}(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$, est la somme de \mathbb{J} et de \mathbb{K} , et son produit doublement contracté avec un tenseur du second ordre symétrique est égal à ce dernier.

A.1.3 Lemme de Hashin

Énoncé

On considère un solide hétérogène élastique occupant un domaine Ω de frontière $\delta\Omega$ et de volume $\|\Omega\|$. On néglige les forces de volume ($\mathbf{f} = \mathbf{0}$).

- Si $\underline{\underline{\sigma}}$ est un champ de contrainte statiquement admissible avec des conditions en contrainte homogène $\underline{\underline{\Sigma}}$ au contour $\delta\Omega$, alors la moyenne spatiale de $\underline{\underline{\sigma}}$ sur Ω est égale au champ de contrainte $\underline{\underline{\Sigma}}$ imposé, soit $\langle \underline{\underline{\sigma}}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} := \int_{\Omega} \underline{\underline{\sigma}}[\mathbf{x}] d\Omega = \underline{\underline{\Sigma}}$.
- Si \mathbf{u} est un champ de déplacement cinématiquement admissible avec des conditions en déformation homogène $\underline{\underline{E}}$ au contour $\delta\Omega$, alors la moyenne spatiale sur Ω du champ de déformation $\underline{\underline{\epsilon}}$ compatible avec \mathbf{u} est égale au champ de déformation $\underline{\underline{E}}$ imposé, soit $\langle \underline{\underline{\epsilon}}[\mathbf{u}[\mathbf{x}]] \rangle_{\Omega} := \int_{\Omega} \underline{\underline{\epsilon}}[\mathbf{x}] d\Omega = \underline{\underline{E}}$.

Preuve

- Introduisons le champ de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}^* := \underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{\Sigma}}$. Définissant le champ de déplacement \mathbf{u}^{ij} par $u_k^{ij} := x_i \delta_{kj}$, on vérifie que les composantes du champ de déformation $\underline{\underline{\epsilon}}^{ij}$ compatible avec \mathbf{u}^{ij} sont égales à celles de \mathbb{I} . Par suite, $\langle \underline{\underline{\sigma}}^*[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \langle \underline{\underline{\sigma}}^*[\mathbf{x}] : \underline{\underline{\epsilon}}^{ij}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$. Par compatibilité de $\underline{\underline{\epsilon}}^{ij}$ avec \mathbf{u}^{ij} et par symétrie du tenseur des contraintes, on a $\underline{\underline{\sigma}}^* : \underline{\underline{\epsilon}}^{ij}[\mathbf{u}^{ij}] = \underline{\underline{\sigma}}^* : \underline{\underline{grad}}[\mathbf{u}^{ij}]$. Or $\underline{\underline{div}}[\underline{\underline{\sigma}}^* \cdot \mathbf{u}^{ij}] = \underline{\underline{div}}[{}^t \underline{\underline{\sigma}}^*] \cdot \mathbf{u}^{ij} + \underline{\underline{\sigma}}^* : \underline{\underline{grad}}[\mathbf{u}^{ij}]$ avec $\underline{\underline{div}}[\underline{\underline{\sigma}}^*] = \mathbf{0}$,

d'où $\langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^*[\mathbf{x}] \rangle_\Omega = \frac{1}{\|\Omega\|} \int_\Omega \mathbf{div} [\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^* \cdot \mathbf{u}^{ij}] d\Omega$. Cette dernière intégrale est égale à (formule de Gauss) $\frac{1}{\|\Omega\|} \int_{\delta\Omega} \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^* \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}^{ij} dS = 0$ car $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^*$ satisfait, par construction, aux conditions en forces nulles sur $\delta\Omega$, ce qui donne $\langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{x}] \rangle_\Omega - \tilde{\boldsymbol{\Sigma}} = \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^*[\mathbf{x}] \rangle_\Omega = 0$.

• Introduisons le champ de déplacement $\mathbf{u}^*[\mathbf{x}] := \mathbf{u}[\mathbf{x}] - \underline{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{x}$. La moyenne spatiale sur Ω du gradient symétrique de \mathbf{u}^* devient, par utilisation de la formule de Green, $\frac{1}{\|\Omega\|} \int_{\delta\Omega} \frac{1}{2} (\mathbf{u}^* \otimes \mathbf{n} + \mathbf{n} \otimes \mathbf{u}^*) dS = \mathbf{0}$ car \mathbf{u}^* est nul sur $\delta\Omega$ par construction. On a donc $\langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}[\mathbf{u}[\mathbf{x}]] \rangle_\Omega - \langle \mathbf{grad}_s [\underline{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{x}] \rangle_\Omega = \mathbf{0}$. Or $\mathbf{grad}_s [\underline{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{x}]$ n'est autre que le champ de déformation $\underline{\mathbf{E}}$ qui serait uniforme dans tout Ω . Sa moyenne sur Ω est donc égale à $\underline{\mathbf{E}}$, ce qui donne $\langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}[\mathbf{u}[\mathbf{x}]] \rangle_\Omega = \underline{\mathbf{E}}$.

Remarque

Si Ω contient des *trous*, il suffit de prolonger tout champ de déplacement \mathbf{u}^* de manière arbitraire - $\langle \mathbf{grad} [\mathbf{u}^*[\mathbf{x}]] \rangle_\Omega$ ne dépendant pas de ce prolongement - et tout champ de contrainte par un champ nul dans l'espace occupé par ces *trous*. Ceci reste valable pour le lemme de Hill qui suit.

A.1.4 Lemme de Hill

Enoncé [8]

On considère un solide hétérogène occupant un domaine Ω de frontière $\delta\Omega$. Soient $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#$ un champ de contrainte statiquement équilibré dans Ω et $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b$ un champ de déformation compatible avec un champ de déplacement cinématiquement admissible \mathbf{u}^b . Les champs $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#$ et $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b$ ne sont pas nécessairement associés. Si $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#$ vérifie des conditions de contrainte homogène au contour $\delta\Omega$ ou si $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b$ vérifie des conditions de déformation homogène sur $\delta\Omega$, la moyenne du produit doublement contracté de $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#$ avec $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b$ est égale au produit doublement contracté de la moyenne de $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#$ avec celle de $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b$:

$$(A.2) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega = \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#[\mathbf{x}] \rangle_\Omega : \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega .$$

Preuve

En utilisant les mêmes arguments que ceux du lemme de Hashin en contraintes homogènes au contour, on montre que

$$(A.3) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega = \frac{1}{\|\Omega\|} \int_{\delta\Omega} \mathbf{n} \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\# \cdot \mathbf{u}^b dS$$

• En contraintes homogènes $\tilde{\boldsymbol{\Sigma}}$ au contour, $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\# \cdot \mathbf{n} = \tilde{\boldsymbol{\Sigma}} \cdot \mathbf{n}$ sur $\delta\Omega$, si bien que

$$\int_{\delta\Omega} \mathbf{n} \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\# \cdot \mathbf{u}^b dS = \tilde{\boldsymbol{\Sigma}} : \int_{\delta\Omega} \mathbf{n} \otimes \mathbf{u}^b dS = \tilde{\boldsymbol{\Sigma}} : \int_\Omega \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{u}^b] d\Omega$$

soit avec (A.3) :

$$(A.4) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega = \tilde{\boldsymbol{\Sigma}} : \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega .$$

Comme $\tilde{\boldsymbol{\Sigma}} = \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#[\mathbf{x}] \rangle_\Omega$ (lemme de Hashin), on obtient bien (A.2).

- En déformations homogènes $\tilde{\mathbf{E}}$ au contour, $\mathbf{u}^b[\mathbf{x}] = \tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{x}$ sur $\delta\Omega$, si bien que

$$\int_{\delta\Omega} \mathbf{n} \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\# \cdot \mathbf{u}^b dS = \int_{\delta\Omega} \mathbf{n} \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\# \cdot \tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{x} dS = \left\{ \int_{\delta\Omega} (\mathbf{n} \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#) \otimes \mathbf{x} dS \right\} : \tilde{\mathbf{E}} = \left\{ \int_{\Omega} \mathbf{div}_g [\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\# \otimes \mathbf{x}] d\Omega \right\} : \tilde{\mathbf{E}}$$

soit avec (A.3)

$$(A.5) \quad \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega = \langle \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^\#[\mathbf{x}] \rangle_\Omega : \tilde{\mathbf{E}} .$$

Comme $\tilde{\mathbf{E}} = \langle \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega$ (lemme de Hashin), on retrouve bien (A.2).

A.1.5 Tenseurs de localisation et lemme de Hill

On considère un matériau hétérogène élastique linéaire occupant un domaine Ω soumis à des conditions homogènes sur son contour $\delta\Omega$ et dont l'état initial est naturel. En l'absence de forces de volume, le problème de localisation (identique aux problèmes (P') et (Q')) consiste à déterminer le champ de contrainte (avec $\tilde{\boldsymbol{\Sigma}}$ imposé sur $\delta\Omega$) ou de déformation (avec $\tilde{\mathbf{E}}$ imposé sur $\delta\Omega$) satisfaisant au système d'équations suivant

$$(A.6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{x} \in \Omega \left\{ \begin{array}{l} \tilde{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{x}] = \mathbb{C}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}[\mathbf{u}[\mathbf{x}]] \\ \mathbf{div} [\tilde{\boldsymbol{\sigma}}] = \mathbf{0} \end{array} \right. \\ \mathbf{x} \in \delta\Omega \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{u}[\mathbf{x}] = \tilde{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{x} \\ \text{ou} \\ \tilde{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{x}] \cdot \mathbf{n}[\mathbf{x}] = \tilde{\boldsymbol{\Sigma}} \cdot \mathbf{n}[\mathbf{x}] \end{array} \right. \end{array} \right.$$

La linéarité du comportement permet alors, au nom du principe de superposition, d'exprimer le champ solution de manière linéaire en fonction des données macroscopiques au moyen des tenseurs de localisation $\mathbb{A}[\mathbf{x}]$ et $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$

$$\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}[\mathbf{x}] = \mathbb{A}[\mathbf{x}] : \tilde{\mathbf{E}} \quad \text{ou} \quad \tilde{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{x}] = \mathbb{B}[\mathbf{x}] : \tilde{\boldsymbol{\Sigma}}$$

où le tenseur de localisation des déformations $\mathbb{A}[\mathbf{x}]$ et le tenseur de localisation des contraintes $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$ jouissent des propriétés de symétrie $A_{ijkl} = A_{jikl} = A_{ijlk}$, $B_{ijkl} = B_{jikl} = B_{ijlk}$, découlant de celles des tenseurs des contraintes et des déformations.

Il est possible de donner une interprétation mécanique de ces tenseurs de localisation. Introduisons les tenseurs du second ordre $\tilde{\mathbf{I}}^{lp}$ et $\tilde{\mathbf{B}}^{lp}[\mathbf{x}]$ de composantes respectivement identiques à celles du tenseur identité du quatrième ordre \mathbb{I} et à celles de $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$. On a alors $\tilde{\boldsymbol{\Sigma}} = \Sigma_{lp} \tilde{\mathbf{I}}^{lp}$, d'où par superposition

$$\tilde{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{x}] = \Sigma_{lp} \tilde{\mathbf{B}}^{lp}[\mathbf{x}]$$

où $\tilde{\mathbf{B}}^{lp}[\mathbf{x}]$ est solution de (A.6) lorsque les données en contraintes homogènes sont $\tilde{\Sigma} = \tilde{\mathbf{I}}^{lp}$. Ainsi $B_{ijlp}[\mathbf{x}]$ est la composante (i, j) du tenseur des contraintes microscopiques $\tilde{\sigma}[\mathbf{x}]$ induit au point \mathbf{x} par une contrainte macroscopique élémentaire $\tilde{\mathbf{I}}^{lp}$: le tenseur $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$ peut être déterminé en calculant les 6 états de contraintes microscopiques associés aux 6 états de contraintes macroscopiques élémentaires. De plus, le champ $\mathbb{S}[\mathbf{x}] : \mathbb{B}[\mathbf{x}]$ peut être considéré comme le champ de déformation associé au champ de contrainte $\tilde{\mathbf{B}}^{lp}[\mathbf{x}]$ avec l et p fixés, qui s'établit en réponse à un tenseur des contraintes macroscopiques $\tilde{\Sigma}$ particulier ayant toutes ses composantes nulles sauf $\Sigma_{lp} = \Sigma_{pl}$, prises égales à 1 si $l = p$ et $\frac{1}{2}$ si $l \neq p$. De même, en déformations homogènes au contour, $A_{ijlp}[\mathbf{x}]$ est la composante (i, j) du tenseur des déformations microscopiques $\tilde{\epsilon}[\mathbf{x}]$ induit au point \mathbf{x} par une déformation macroscopique élémentaire $\tilde{\mathbf{I}}^{lp}$: le tenseur $\mathbb{A}[\mathbf{x}]$ peut être déterminé en calculant les 6 états de déformations microscopiques associés aux 6 états de déformations macroscopiques élémentaires. Le champ $\mathbb{C}[\mathbf{x}] : \mathbb{A}[\mathbf{x}]$ peut être considéré comme le champ de contrainte associé au champ de déformation $\tilde{\mathbf{A}}^{lp}[\mathbf{x}]$ avec l et p fixés, qui s'établit en réponse à un tenseur des déformations macroscopiques $\tilde{\mathbf{E}}$ particulier ayant toutes ses composantes nulles sauf $E_{lp} = E_{pl}$, prises égales à 1 si $l = p$ et $\frac{1}{2}$ si $l \neq p$.

Il en découle que $\mathbb{A}[\mathbf{x}]$, $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$, $\mathbb{S}[\mathbf{x}] : \mathbb{B}[\mathbf{x}]$, $\mathbb{C}[\mathbf{x}] : \mathbb{A}[\mathbf{x}]$, ainsi que leurs transposés, sont admissibles au sens nécessité par l'utilisation du lemme de Hill.

A.2 Compléments : conditions aux limites en déformation

On considère (figure A.1) le problème dual (Q) du problème (P) . Le solide élastique

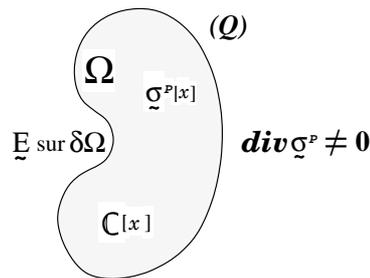


FIG. A.1 – Matériau hétérogène précontraint. Les conditions aux limites sont homogènes.

hétérogène occupe un domaine Ω infiniment grand par rapport aux hétérogénéités et est soumis à un champ de contrainte locale non-équilibrée et à des conditions aux limites homogènes en déformation $\tilde{\mathbf{E}}$ sur sa frontière. Ce champ de précontrainte est supposé être

indépendant du chargement extérieur et de la réponse mécanique du solide. On conserve les mêmes notations que celles du chapitre 2. Ce problème dual consiste à déterminer la contrainte macroscopique $\underline{\Sigma}$ régnant dans ce solide. Dans la suite, nous abordons directement ce calcul par homogénéisation puis nous retrouverons le même résultat en s'inspirant de l'approche de Hashin [6]. Cette dernière présente l'avantage de fournir une estimation des champs de contrainte et de déformation locales.

A.2.1 Homogénéisation

La technique utilisée est identique à celle présentée dans la section 2.2, mais avec cette fois-ci $\underline{\tilde{E}}$ comme donnée et $\underline{\tilde{\Sigma}}$ comme inconnue à calculer. Si \mathbf{u} est le champ de déplacement solution du problème (Q) (à un mouvement rigidifiant près), alors (Annexe A.1.3) la moyenne spatiale du champ de déformation locale $\underline{\tilde{\epsilon}}$ compatible avec \mathbf{u} est égale à la déformation $\underline{\tilde{E}}$ imposée

$$(A.7) \quad \underline{\tilde{E}} = \langle \underline{\tilde{\epsilon}}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$$

et la même relation demeure pour les contraintes

$$(A.8) \quad \underline{\tilde{\Sigma}} := \langle \underline{\tilde{\sigma}}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$$

où $\underline{\tilde{\sigma}}$ est associé à $\underline{\tilde{\epsilon}}$ par la loi de comportement locale $\underline{\tilde{\sigma}}[\mathbf{x}] := \mathbb{C}[\mathbf{x}] : \underline{\tilde{\epsilon}}[\mathbf{x}] + \underline{\tilde{\sigma}}^p[\mathbf{x}]$.

Le problème (Q) est assimilé à la superposition de deux problèmes élémentaires (Q') et (Q^r) (figure A.2) grâce à la linéarité (hypothèse HPP, lois de comportement linéaires, indépendance de $\underline{\tilde{\sigma}}^p$ par rapport aux variables mécaniques). On a, avec des notations

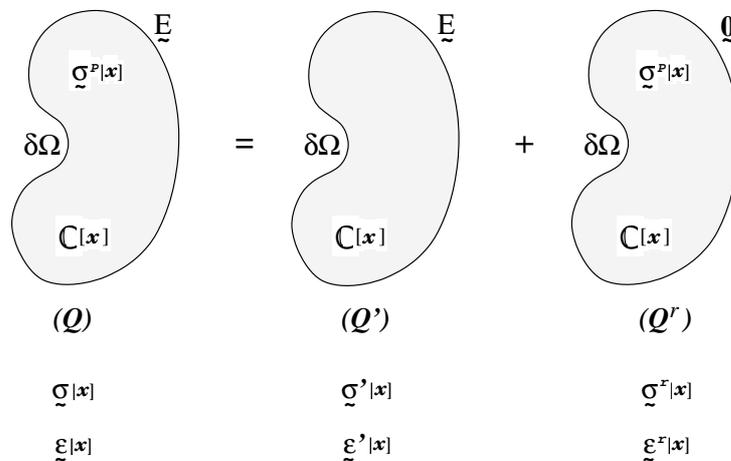


FIG. A.2 – Décomposition du problème (Q) en deux problèmes élémentaires (Q') et (Q^r) .

évidentes

$$(A.9) \quad \underline{\underline{\sigma}}[\mathbf{x}] = \underline{\underline{\sigma}}'[\mathbf{x}] + \underline{\underline{\sigma}}^r[\mathbf{x}],$$

$$(A.10) \quad \underline{\underline{\Sigma}} = \begin{cases} \langle \underline{\underline{\sigma}}'[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} + \langle \underline{\underline{\sigma}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} \\ \underline{\underline{\Sigma}}^{el} + \underline{\underline{\Sigma}}^r \end{cases} .$$

Le second terme du membre de droite de (A.10) est la contrainte macroscopique $\underline{\underline{\Sigma}}^r$ du solide précontraint après *décharge* ($\underline{\underline{E}} = \underline{\underline{0}}$) ou encore la contrainte macroscopique résiduelle du problème (Q), tandis que le premier terme est la contrainte macroscopique élastique $\underline{\underline{\Sigma}}^{el}$ régnant dans le solide du problème (Q') (ou (Q)) et est donnée par

$$(A.11) \quad \underline{\underline{\Sigma}}^{el} := \langle \underline{\underline{\sigma}}'[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} := \mathbb{C}^{hom} : \underline{\underline{E}}$$

où \mathbb{C}^{hom} est le tenseur des modules élastiques homogénéisés tandis que

$$(A.12) \quad \underline{\underline{E}} = \langle \underline{\underline{\epsilon}}[\mathbf{u}'[\mathbf{x}]] \rangle_{\Omega}$$

puisque $\underline{\underline{\epsilon}}'$ est compatible avec le champ de déplacement \mathbf{u}' cinématiquement admissible avec $\underline{\underline{E}}$ (lemme de Hashin). Par linéarité, on écrit que le champ de déformation locale du problème (Q') dépend linéairement de la déformation imposée $\underline{\underline{E}}$ par le tenseur de localisation des déformations $\mathbb{A}[\mathbf{x}]$ possédant les mêmes propriétés (2.13) que le tenseur $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$

$$(A.13) \quad \underline{\underline{\epsilon}}'[\mathbf{x}] = \mathbb{A}[\mathbf{x}] : \underline{\underline{E}}.$$

Le tenseur des modules élastiques homogénéisés \mathbb{C}^{hom} est donné par

$$(A.14) \quad \mathbb{C}^{hom} = \langle \mathbb{C}[\mathbf{x}] : \mathbb{A}[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$$

et les champs de contrainte $\underline{\underline{\sigma}}^r$ et de déformation $\underline{\underline{\epsilon}}^r$ locales du problème (Q^r) sont reliés par

$$(A.15) \quad \underline{\underline{\sigma}}^r[\mathbf{x}] = \mathbb{C}[\mathbf{x}] : \underline{\underline{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] + \underline{\underline{\sigma}}^p[\mathbf{x}]$$

avec (mêmes arguments que pour $\langle \underline{\underline{\epsilon}}'[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega}$, cf. (A.12))

$$(A.16) \quad \langle \underline{\underline{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} = \underline{\underline{0}}.$$

La contrainte macroscopique $\underline{\underline{\Sigma}}^r$, moyenne spatiale de $\underline{\underline{\sigma}}^r[\mathbf{x}]$ sur Ω , peut être calculée comme la déformation $\underline{\underline{E}}^r$ du problème (P^r) avec $\mathbb{A}[\mathbf{x}]$ à la place de $\mathbb{B}[\mathbf{x}]$ dans (2.16) et (2.17). On trouve alors que

$$(A.17) \quad \underline{\underline{\Sigma}}^r = \langle {}^t\mathbb{A}[\mathbf{x}] : \underline{\underline{\sigma}}^p[\mathbf{x}] \rangle_{\Omega} .$$

C'est la contrainte macroscopique résiduelle de Ω (i.e. après décharge macroscopique). Pour un matériau biphasé précontraint uniformément dans une seule phase, en adoptant les mêmes hypothèses et notations que celles de la section 2.3, (A.17) devient

$$(A.18) \quad \underline{\underline{\Sigma}}^r = -P^{int} \underline{\underline{\delta}} : (\mathbb{C}_2 - \mathbb{C}_1)^{-1} : (\mathbb{C}^{hom} - \mathbb{C}_1),$$

soit, en supposant isotropie locale et globale (cf. Annexe A.1.2)

$$(A.19) \quad \underline{\underline{\Sigma}}^r = -\frac{k^{hom} - k_1}{k_2 - k_1} P^{int} \underline{\underline{\delta}}.$$

Enfin, dans le cas d'un matériau alvéolaire dont les modules de compressibilité et de cisaillement homogénéisés sont donnés respectivement par les expressions (2.30) et (2.31) du modèle des trois phases poreux (section 2.4), on trouve que

$$(A.20) \quad \underline{\underline{\Sigma}}^r = -\frac{3k_1 + 4\mu_1}{3k_1c + 4\mu_1} c P^{int} \underline{\underline{\delta}}$$

et donc que la contrainte macroscopique du problème (Q) , donnée par (A.10) et (A.11), est égale à

$$(A.21) \quad \underline{\underline{\Sigma}} = \{3k^{hom} \underline{\underline{E}}^{sph} + 2\mu^{hom} \underline{\underline{E}}^{dev}\} - \frac{3k_1 + 4\mu_1}{3k_1c + 4\mu_1} c P^{int} \underline{\underline{\delta}},$$

expression qui est l'inverse de (2.29) (en tenant compte de (2.30)) ou de (2.35) (avec $\underline{\underline{\Sigma}} = \mathbf{0}$).

A.2.2 Champs de contrainte et de déformation locales

A.2.2.1 Position du problème

On considère un assemblage de sphères composites poreuses analogue à celui imaginé par Hashin en 1962 [6] (cf. aussi section 2.4). La figure (A.3) représente une sphère composite poreuse S_j : elle se compose d'une sphère de rayon a_j entourée d'une coquille sphérique concentrique de rayon b_j . Le matériau constitutif de cette dernière est la matrice (phase (1)) élastique linéaire, homogène et isotrope (de module de cisaillement μ_1 et de compressibilité k_1) tandis que la sphère intérieure est le pore (phase (2)). On désigne dans toute la suite par δS_j^{ext} et δS_j^{int} respectivement les contours extérieur et intérieur de la sphère composite S_j centrée en O_j et on se place en coordonnées sphériques de repère orthonormé $(O_j, \mathbf{e}_r^j, \mathbf{e}_\theta^j, \mathbf{e}_\phi^j)$. La concentration en inclusion, égale au rapport $(a_j/b_j)^3$, est supposée être constante dans tout l'assemblage et définit la porosité c .

On suppose qu'il existe à l'intérieur des pores une pression hydrostatique (le fluide intra-alvéolaire est supposé être au repos dans chaque alvéole) P^{int} uniforme dans tout l'assemblage. On se propose de calculer les contraintes et déformations tant locales que macroscopiques pour des conditions aux limites en déformation homogène $\underline{\underline{E}}$ au contour de l'assemblage.

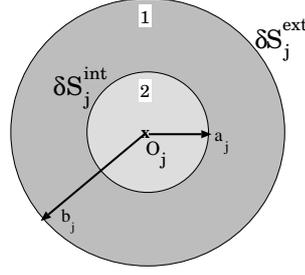


FIG. A.3 – Une sphère composite poreuse. De telles sphères, de tailles variables mais de concentration en inclusion constante, remplissent tout l'espace géométrique du VER d'un matériau alvéolaire formant ainsi un assemblage analogue à celui de Hashin [6].

Pour cela, on s'intéresse dans un premier temps au cas $\underline{\tilde{E}} = \underline{\tilde{0}}$, le cas général se traitant par superposition comme dans la section précédente. On utilise la procédure de Hashin [6] par le transfert des conditions aux limites de l'assemblage à chaque sphère composite poreuse. Dans notre cas, il s'avère que les champs de contrainte et de déformation solutions du problème pour une sphère composite donnent directement leurs homologues pour l'assemblage sans avoir recours à une approche variationnelle.

A.2.2.2 Problème d'une sphère composite poreuse

On considère une sphère composite poreuse S_j (figure (A.4)) soumise à des déformations $\underline{\tilde{E}} = \underline{\tilde{0}}$ sur son bord extérieur δS_j^{ext} et à une pression P^{int} dans le pore

$$\begin{cases} \mathbf{u} = \mathbf{0} & , \mathbf{x} \in \delta S_j^{ext} \\ -\underline{\tilde{\sigma}} \cdot \mathbf{e}_r = P^{int} \mathbf{e}_r & , \mathbf{x} \in \delta S_j^{int} \end{cases} .$$

Les champs de contrainte $\underline{\tilde{\sigma}}^j$ et de déplacement \mathbf{u}^j admissibles à l'intérieur de la coquille se calculent aisément par la *méthode des déplacements* et leurs seules composantes non nulles dans le repère sphérique $(O_j, \mathbf{e}_r^j, \mathbf{e}_\theta^j, \mathbf{e}_\phi^j)$ ne dépendent que de la composante radiale

$$(A.22) \quad \begin{cases} \sigma_{rr}^j[r] = -\frac{P^{int}}{3k_1 c + 4\mu_1} (3k_1 c + 4\mu_1 \left(\frac{a_j}{r}\right)^3) \\ \sigma_{\theta\theta}^j[r] = \frac{P^{int}}{3k_1 c + 4\mu_1} (-3k_1 c + 2\mu_1 \left(\frac{a_j}{r}\right)^3) = \sigma_{\phi\phi}^j[r] \end{cases}$$

$$(A.23) \quad u_r^j[r] = a_j \frac{c P^{int}}{3k_1 c + 4\mu_1} \left(-\frac{r}{a_j} + \frac{1}{a_j} \frac{b_j^3}{r^2}\right).$$

Ces composantes sont indépendantes des caractéristiques géométriques de la sphère composite sur son bord extérieur

$$(A.24) \quad \sigma_{rr}^j[b_j] = -\frac{3k_1 + 4\mu_1}{3k_1 c + 4\mu_1} c P^{int} \quad \sigma_{\theta\theta}^j[b_j] = -\frac{3k_1 - 2\mu_1}{3k_1 c + 4\mu_1} c P^{int}$$

$$(A.25) \quad u_r^j[b_j] = 0$$

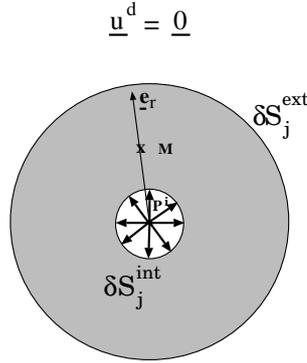


FIG. A.4 – Transfert des conditions aux limites de l’assemblage à une sphère composite. La sphère intérieure est soumise à une pression intra-alvéolaire.

si bien qu’au point d’intersection M de deux sphères composites S_i et S_j contigües, $\underline{\boldsymbol{\sigma}}^i$ et $\underline{\boldsymbol{\sigma}}^j$, \mathbf{u}^i et \mathbf{u}^j , sont deux-à-deux égaux.

A.2.2.3 Contraintes et déformations locales dans l’assemblage

Soit le champ de déplacement \mathbf{u}^b défini en tout point \mathbf{x} de l’assemblage (voir aussi figure (A.5)) par

$$(A.26) \quad \forall \mathbf{x} \in (\text{assemblage}), \exists S_j / \mathbf{u}^b[\mathbf{x}] := \psi[r \mathbf{e}_r^j] \mathbf{u}^j[r \mathbf{e}_r^j] + \vartheta[r \mathbf{e}_r^j] \frac{\mathbf{u}^j[a_j]}{a_j} r$$

où $\vartheta[\mathbf{x}]$ est la fonction indicatrice du pore et $\psi[\mathbf{x}]$ celle de la coquille sphérique¹⁶. Ce champ est continu dans Ω , continûment différentiable par morceaux dans Ω et s’annule sur la frontière extérieure $\delta\Omega_u$ de l’assemblage. Il est donc cinématiquement admissible. Le champ de contrainte élastique $\underline{\boldsymbol{\sigma}}^*$ associé au champ de déformation $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^b$ compatible avec \mathbf{u}^b par la loi élastique

$$(A.27) \quad \underline{\boldsymbol{\sigma}}^*[\mathbf{x}] := \mathbb{C}[\mathbf{x}] : \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] = \mathbb{C}[\mathbf{x}] : \mathbf{grad}[\mathbf{u}^b[\mathbf{x}]]$$

et égal à $\underline{\boldsymbol{\sigma}}^*[\mathbf{x}] = \underline{\boldsymbol{\sigma}}^j[\mathbf{x}] \psi[\mathbf{x}] + \frac{3k_1(1-c)P^{int}}{3k_1c+4\mu_1} \varphi[\mathbf{x}] \underline{\boldsymbol{\delta}}$, n’est pas statiquement équilibré. Introduisons alors le champ de contrainte non-équilibré

$$(A.28) \quad \underline{\boldsymbol{\sigma}}^\sharp[\mathbf{x}] := -\frac{3k_1+4\mu_1}{3k_1c+4\mu_1} \vartheta[\mathbf{x}] P^{int} \underline{\boldsymbol{\delta}}$$

¹⁶ puisque tout point de l’assemblage appartient à une sphère composite S_j , on peut écrire que $\mathbf{x} = \mathbf{O}\mathbf{O}_j + \mathbf{O}_j\mathbf{M} = \mathbf{O}\mathbf{O}_j + r \mathbf{e}_r^j$, et identifier par exemple $\vartheta[\mathbf{x}]$ avec $\vartheta[r \mathbf{e}_r^j] = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 \leq r \leq a_j \\ 0 & \text{si } a_j \leq r \leq b_j \end{cases}$.

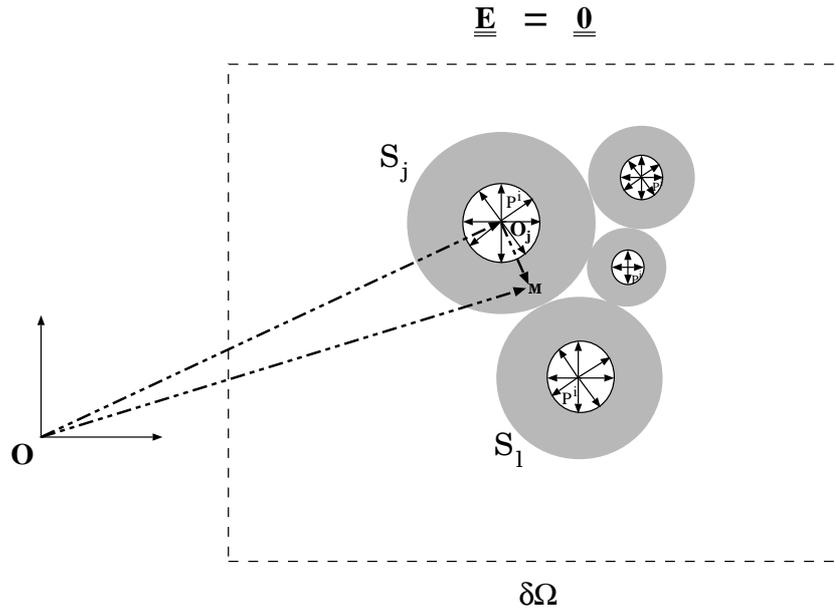


FIG. A.5 – Construction d'un champ de déplacement cinématiquement admissible avec des déformations nulles imposées au contour de l'assemblage.

et le champ de contrainte $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^b$ somme de $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^h$ avec $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^*$. On vérifie aisément que $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^b$ est équilibré

$$(A.29) \quad \begin{cases} \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^b := \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^* + \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^h \\ \text{div} [\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^b] = \mathbf{0} \end{cases} .$$

Ce champ est continu et continûment différentiable par morceaux dans l'assemblage, est à divergence nulle, satisfait à la condition au contour intérieur δS_j^{int} pour tout j , et respecte la condition de continuité du vecteur-contrainte (à la frontière de toute sphère composite $[[\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^b]] \cdot \mathbf{e}_r = \mathbf{0}$) au passage de la surface de discontinuité entre deux sphères composites contiguës. Le champ de contrainte $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^b$ associé au champ de déplacement \mathbf{u}^b cinématiquement admissible avec les conditions aux limites de l'assemblage est donc statiquement admissible ; ces deux champs sont nécessairement les champs solutions $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r$ et \mathbf{u}^r pour l'assemblage. On peut expliciter les expressions de $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}^b$ et du champ de déformation $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b$ qui lui est associé

$$(A.30) \quad \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^r[\mathbf{x}] = \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^b[\mathbf{x}] = \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^j[\mathbf{x}] \psi[\mathbf{x}] - P^{int} \vartheta[\mathbf{x}] \boldsymbol{\delta},$$

$$(A.31) \quad \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^r[\mathbf{x}] = \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^b[\mathbf{x}] = \mathbb{C}_1 : \tilde{\boldsymbol{\sigma}}^j[\mathbf{x}] \psi[\mathbf{x}] + \frac{\mathbf{u}^j[a_j]}{a_j} \vartheta[\mathbf{x}] \boldsymbol{\delta}.$$

A.2.2.4 Contrainte macroscopique

On rappelle que la porosité étant supposée uniforme dans tout l'assemblage, la moyenne spatiale dans Ω est identique à celle effectuée sur une sphère composite. Par exemple, $\langle \vartheta(\mathbf{x}) \rangle_\Omega = \langle \vartheta(r) \rangle_{s_j} = c = 1 - \langle \psi(\mathbf{x}) \rangle_\Omega$, si bien que la contrainte résiduelle macroscopique après décharge du problème (Q) (ou (Q^r)), définie dans (A.10), se calcule par

$$\tilde{\Sigma}^r = \langle \tilde{\sigma}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega = \langle \tilde{\sigma}^b[r, \theta, \phi] \rangle_{s_j} = \frac{1}{\|V_{s_j}\|} \int_{r=0}^{b_j} \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\phi=0}^{\pi} \tilde{\sigma}^b[r, \theta, \phi] r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

et est égale à

$$(A.32) \quad \tilde{\Sigma}^r = -\frac{3k_1 + 4\mu_1}{3k_1c + 4\mu_1} c P^{int} \tilde{\delta}.$$

On retrouve ainsi l'expression (A.21) calculée précédemment. De plus $\tilde{\Sigma}^r = \langle \tilde{\sigma}^b[\mathbf{x}] \rangle_\Omega$; le champ de contrainte élastique $\tilde{\sigma}^*$ disparaît à l'échelle de l'assemblage ($\langle \tilde{\sigma}^*[\mathbf{x}] \rangle_\Omega = \mathbf{0}$), ce qui correspond bien à un matériau à l'état naturel ($\tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{0} \Leftrightarrow \tilde{\Sigma}^{el} = \mathbf{0}$) tout en étant précontraint.

Bibliographie

- [1] MANDEL J. Sur les corps viscoélastiques à comportement linéaire. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **241**, 1910–1912 (1955).
- [2] KERNER E.H. The elastic and thermo-elastic properties of composite media. *Proceedings of the Physical Society*, **69B**, 808–813 (1956).
- [3] MORLAND L.W., LEE E.H. Stress analysis for linear viscoelastic materials with temperature variation. *Transactions of the Society of Rheology*, **IV**, 233–263 (1960).
- [4] TOBOLSKY A.V. *Properties and structure of polymers*. John Wiley & Sons (1960).
- [5] MUKI R., STERNBERG E. On transient thermal stresses in viscoelastic materials with temperature dependent properties. *Journal of Applied Mechanics*, **28**, 193–207 (1961).
- [6] HASHIN Z. The elastic moduli of heterogeneous materials. *Journal of Applied Mechanics*, **29**, 143–150 (1962).
- [7] HASHIN Z., SHTRIKMAN S. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **11**, 127–140 (1963).
- [8] HILL R. Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **11**, 357–372 (1963).
- [9] SCHWARZ L. *Théorie des distributions*. Hermann (1966).
- [10] LEVIN V.M. Thermal expansion coefficients of heterogeneous materials. *Mekhanika Tverdogo Tela*, **2**, 88–94 (1967). English Translation, *Mechanics of Solids*, **11**, 58–61.
- [11] CHRISTENSEN R.M. *Theory of viscoelasticity*. Academic Press (1971).
- [12] BAXTER S., JONES T.T. The physical properties of foamed plastics and their dependence on structure. *Plastics and Polymers*, **40**, 69–76 (1972).
- [13] GERMAIN P. *Cours de Mécanique des Milieux Continus*. Masson (1973).
- [14] CHRISTENSEN R.M. *Mechanics of composite materials*. Wiley Interscience (1979).
- [15] CHRISTENSEN R.M., LO K.H. Solutions for effective shear properties in three-phase sphere and cylinder models. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **27**, 315–330 (1979).

-
- [16] KOELLER R.C. Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity. *Journal of Applied Mechanics*, **51**, 299–307 (1984).
- [17] CRUM N.G., BUCKLEY C.P., BUCKNALL C.B. *Principles of polymer engineering*. Oxford University Press (1988).
- [18] GIBSON L.J., ASHBY M.F. *Cellular Solids*. Pergamon Press (1988).
- [19] HERVÉ É., ZAOUÏ A. Modelling the effective behaviour of non-linear matrix/inclusion composites. *European Journal of Mechanics. A/Solids*, **9**, 505–515 (1990).
- [20] HERVÉ É., STOLZ C., ZAOUÏ A. À propos de l'assemblage des sphères composites de Hashin. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **313**, 857–862 (1991).
- [21] PÉREZ J. *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Tech & Doc - Lavoisier (1992).
- [22] SPERLING L.H. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons (1992).
- [23] HERVÉ É., ZAOUÏ A. n -layered inclusion-based micromechanical modelling. *International Journal of Engineering Science*, **31**(1), 1–10 (1993).
- [24] SALENÇON J. *Mécanique des milieux continus*. Presses de l'École Polytechnique (1994). Cours de l'École Polytechnique.
- [25] HALARY J.L. Traitement pratique des résultats des essais de viscoélasticité. In G'sell C., Haudin J.M., coordinateurs, *Introduction à la mécanique des polymères*, (pp. 169–189). Institut National Polytechnique de Lorraine (1995).
- [26] HERVÉ É., PELLÉGRINI O. The elastic constants of a material containing spherical coated holes. *Archives of Mechanics*, **47**(2), 223–246 (1995).
- [27] SALENÇON J. *Viscoélasticité linéaire appliquée au calcul des structures*. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées (1996). Cours de l'École Nationale des Ponts et Chaussées.
- [28] ZAOUÏ A. *Matériaux hétérogènes et composites*. Presses de l'École Polytechnique (1996). Cours de l'École Polytechnique.

Chapitre 3

Enquête sur les mécanismes microscopiques du post-retrait

*“... Les médecins ne devraient jamais dire : j’ai guéri cet homme,
mais bien : il n’est pas mort entre mes mains.
De même, on pourrait dire en physique :
j’ai donné des raisons dont on ne peut en fin de compte démontrer l’absurdité,
au lieu de dire : j’ai expliqué.”*

Georg Christoph Lichtenberg

Le chapitre précédent était consacré à la mise en place d’outils permettant de prendre en compte un paramètre d’élaboration, la pression intra-alvéolaire, dans la déformation d’une bille expansée isolée. Il lui accordait ainsi un rôle majeur vis-à-vis des variations dimensionnelles du PSE après démoulage en les reliant (cf. section 2.8) soit nécessairement à une diminution simultanée de la pression si le polystyrène des parois des alvéoles est élastique, soit à toute l’histoire de la pression si ce matériau est viscoélastique.

On considère maintenant que le post-retrait commence au moment où la température ambiante de stockage est atteinte en tout point d’un bloc de PSE. Dans ce cas, la pression intra-alvéolaire ne peut plus diminuer (cf. sous-section 1.4.2.3). Elle ne peut plus agir instantanément sur la déformation du PSE et, de plus, la viscoélasticité du polystyrène des parois des alvéoles est fortement atténuée (tableau 1.2), voire *disparaît* ; il devient alors légitime de se demander si la pression intra-alvéolaire est le facteur prédominant du post-retrait. Cette question est importante puisque la pression intra-alvéolaire est un paramètre d’élaboration sur lequel les industriels peuvent agir directement. C’est l’objet de ce chapitre qui se propose d’explorer et de hiérarchiser différents mécanismes microscopiques susceptibles d’intervenir dans le post-retrait que l’on a recensés dans la section 1.3 et la sous-section 1.4.2.

Cette enquête comprend deux parties. Dans la première, constituée des sections 3.1 à 3.3, on ne tient pas compte de la présence de pentane résiduel [24], [29], [32] dans les blocs de PSE après démoulage. C'est pourquoi on a mené des investigations sur les propriétés physiques et mécaniques du polystyrène pur. La deuxième partie, allant des sections 3.4 à 3.6, essaie de quantifier la modification apportée par le pentane sur la mobilité moléculaire des chaînes et sur le volume spécifique (inverse de la masse volumique) du polystyrène. Le premier aspect est directement lié au comportement thermomécanique du polystyrène pur, tandis que le second concerne l'influence de la désorption du pentane sur le post-retrait. Enfin, on rappelle (sous-section 1.4.3) que l'éventualité d'une destruction de la microstructure alvéolaire dans le bloc de PSE est laissée de côté.

Pour évaluer l'importance relative de tous ces mécanismes, on fixe la température ambiante de stockage à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et on prend comme ordre de grandeur de la déformation atteinte lors du post-retrait, un intervalle compris entre 0,3 % et 1 %, conformément aux données de la sous-section 1.2.4.

3.1 Relaxation de volume

3.1.1 Observations expérimentales

En 1946, Spencer et Boyer [1] ont étudié la variation isotherme du volume spécifique de pastilles en polystyrène, de masse molaire d'environ $300\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, suite à une élévation de température. Les mesures ont été effectuées en plongeant les échantillons, maintenus auparavant à $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant deux ans pour atteindre l'équilibre thermodynamique, dans un dilatomètre à mercure. La figure 3.1 montre l'évolution du volume spécifique de ce polymère à une température constante de $58,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ obtenue en plaçant le dilatomètre dans un bain de glycol. Pour ce domaine de température, contrairement à ce qui se passe pour d'autres matériaux comme les métaux ou les céramiques, on constate que l'expansion thermique du volume de ce polystyrène n'est pas instantanée mais différée dans le temps ; dans l'exemple donné, il faut un peu moins de 30 heures aux pastilles pour atteindre leur nouveau volume spécifique d'équilibre. Ce régime transitoire est également observé pour une trempe, comme indiqué sur la figure 3.2. Celle-ci révèle de plus une cinétique d'approche asymétrique de l'état d'équilibre entre l'expansion et la contraction volumiques qui s'observe aussi sur d'autres matériaux amorphes tels que les verres.

La *relaxation de volume*, terme employé en physico-chimie des polymères, désigne cette stabilisation différée et isotherme du volume d'un matériau amorphe à la suite d'un changement de température et est étroitement liée [7], [21], [30], [33], [39] à l'état thermodynamique de la phase vitreuse (Annexe B.1.1). On propose dans un premier temps une étude bibliographique synthétique de ce phénomène dans le but de définir certains termes utiles dans la suite de cette enquête, avant de mener une évaluation quantitative de son impact sur le post-retrait.

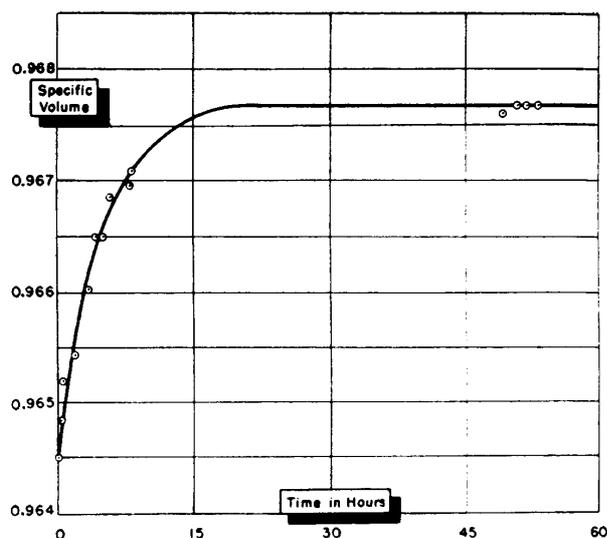


FIG. 3.1 – Expansion isotherme retardée d'une pastille de polystyrène de masse molaire moyenne en poids d'environ $300\,000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $58,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'après [1]. Le matériau a été stocké à $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour stabilisation durant les deux années qui précèdent l'instant initial ($t = 0$). Le volume spécifique est l'inverse de la masse volumique.

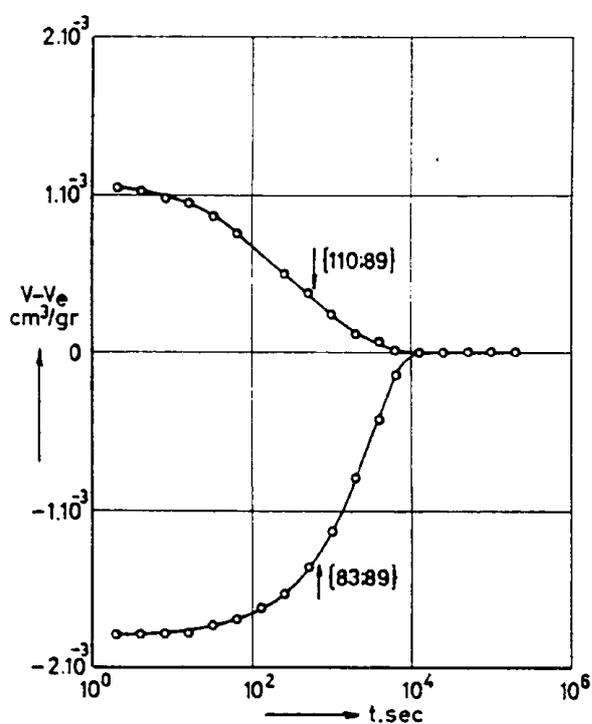


FIG. 3.2 – Relaxation de volume d'un polystyrène à la température constante de $89\text{ }^{\circ}\text{C}$, après une trempe de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou après une élévation soudaine de température à partir de $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'après [11]. V_e désigne le volume spécifique atteint à l'équilibre.

3.1.2 La relaxation de volume, un comportement particulier de l'état vitreux

On considère un polymère amorphe, tel que le polystyrène, à la température la plus haute qu'il puisse supporter sans se dégrader chimiquement (typiquement entre 200 °C et 240 °C). Le milieu est alors liquide et formé de chaînes très enchevêtrées, qui du fait de l'agitation thermique, sont animées de mouvements de translation, de rotation et de vibration. Ces chaînes peuvent ainsi diffuser les unes par rapport aux autres ou changer de conformation¹ locale (à l'échelle de quelques unités) à haute fréquence ($\simeq 10^{10} Hz$).

Lorsque ce polymère est refroidi, la baisse de l'agitation thermique des molécules et la gêne occasionnée par l'encombrement stérique (par exemple, les groupes phényle du polystyrène, cf. figure 1.3) le font d'abord passer à l'état caoutchoutique - c'est la surfusion (Annexe B.1.1) - avant que la vitrification ne se produise à la température de transition vitreuse T_g , lorsque les changements conformationnels imposés par la variation de T deviennent trop lents pour pouvoir s'accomplir dans l'échelle de temps fixée par la vitesse de refroidissement (figure 3.3). Contrairement à la cristallisation (traits longs interrompus), on n'observe pas de discontinuité du volume spécifique au moment de la vitrification². Du point de vue microscopique, les conformations des chaînes ne sont pas modifiées par rapport à celles existant au moment de la vitrification, mais la dynamique des mouvements locaux est considérablement ralentie. La conformation d'ensemble d'une chaîne est *gelée* : seuls des mouvements d'oscillation autour des positions moyennes des groupements atomiques subsistent.

À température (et pression) constante (voir la courbe isotherme de la figure 3.3), la phase vitreuse est hors de l'équilibre thermodynamique et continue à évoluer vers son nouvel état d'équilibre métastable du liquide surfondu dont elle provient ; c'est le *vieillissement physique*. Celui-ci se caractérise par une diminution du volume spécifique, de l'enthalpie spécifique et de l'entropie spécifique au cours du temps vers leurs nouvelles valeurs d'équilibre métastable. La première, la *relaxation de volume*, rend plus compact l'arrangement de la matière (ce qui est en fait une recouvrance de volume dans le langage mécanicien) et se traduit macroscopiquement par une diminution du volume spécifique vers la valeur d'équilibre $V_{eq}[T]$ extrapolée linéairement de la courbe de volume du liquide surfondu (figure 3.3) ; la seconde provoque une reconstitution et un renforcement des liaisons entre unités structurales, ce qui restreint la mobilité moléculaire, donc augmente les temps de *relaxation moléculaire*, et durcit le polymère avec temps ; la dernière correspond à une diminution du désordre. On peut noter que le durcissement isotherme du polymère amorphe au cours du vieillissement physique se reformule facilement dans un cadre mécanique. Il

¹la conformation concerne l'arrangement des monomères dans la macromolécule. Cette succession peut être modifiée de façon réversible par rotation autour des liaisons covalentes simples entre atomes principaux de la chaîne.

²c'est également le cas de l'enthalpie spécifique. Par contre leurs dérivées premières, respectivement le coefficient de dilatation et la chaleur spécifique à pression constante, sont discontinues, ce qui confère à la transition vitreuse un statut apparent de transition thermodynamique du second ordre au sens d'Ehrenfest [2], [6], [10].

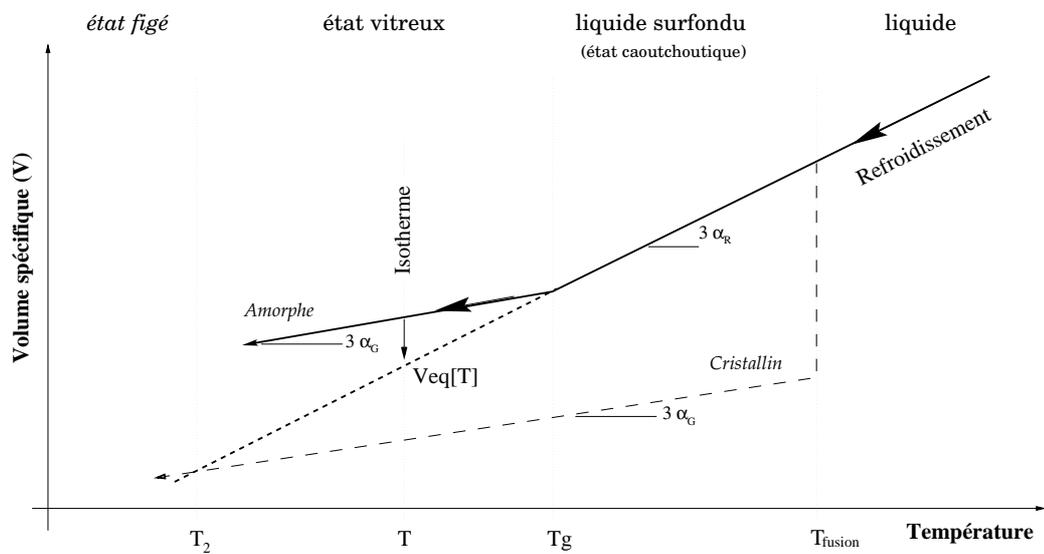


FIG. 3.3 – Évolution schématisique du volume spécifique d'un polymère amorphe au cours d'un refroidissement, suivi d'une isotherme au-dessous de la T_g ; le volume spécifique tend alors à atteindre sa valeur d'équilibre $V_{eq}[T]$ métastable qui est définie par prolongement linéaire de la courbe de volume du polymère caoutchoutique. Si le polymère cristallisait, V subirait une discontinuité au point de fusion T_{fusion} et rejoindrait l'extrapolation linéaire du volume spécifique du liquide à la température théorique T_2 , plus petite valeur possible pour la transition vitreuse.

suffit pour cela de faire varier tous les temps de retard du comportement du polystyrène des parois des alvéoles dans le même sens que le temps écoulé. Quelques expressions de ces temps de retard, s'inspirant du principe de l'équivalence temps-température, ont d'ailleurs été proposées dans [12], [18], et [27].

La température de transition vitreuse T_g n'est pas une véritable température de transition de phase du second ordre (cf. note 2) puisque l'apparente stabilité de la phase vitreuse n'est pas due à un minimum de l'enthalpie libre par rapport à d'autres états, mais au fait que ceux-ci ne peuvent être atteints pour des raisons de cinétique, ce qui est mis en évidence dans la figure 3.4. Celle-ci, en effet, montre que la température,

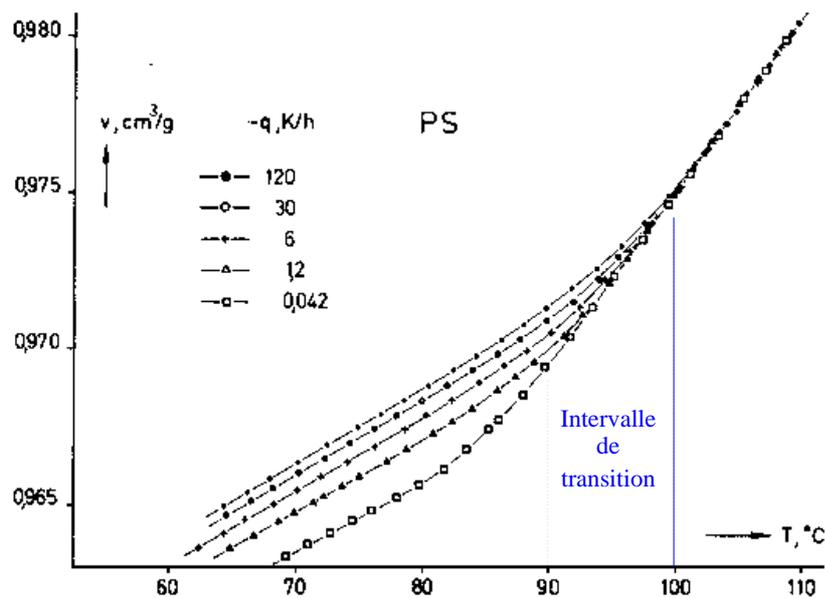


FIG. 3.4 – Contraction volumique en fonction du temps dans la région vitreuse d'un polystyrène de masse molaire moyenne en poids d'environ $417\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour différentes vitesses de refroidissement q d'après [22]. À chacune de ces vitesses, est associée une température de transition vitreuse, ce qui permet de définir un intervalle de transition.

T_g , à laquelle s'effectue le changement de pente de la courbe de contraction volumique, varie avec la vitesse de refroidissement q ; la température de transition vitreuse dépend donc de q . Ainsi T_g est une température critique de cinétique de mobilité moléculaire que Tamman [7] a le premier définie comme étant la température à laquelle la viscosité du matériau est égale à 10^{13} Poise , cette valeur étant justement celle retenue dans les

simulations du chapitre 2 (sous-section 2.7.2). En fait, la détermination expérimentale de T_g est purement conventionnelle; elle dépend non seulement de l'échelle de temps d'observation mais aussi de la méthode de détermination utilisée [21], [33] (dilatométrie, calorimétrie, mesures en dynamique..., et cf. section 3.4).

Comme T_g est une fonction de la vitesse de refroidissement, on peut alors définir un intervalle de transition, ensemble des valeurs possibles de T_g . Cet intervalle possède un minimum T_2 : la figure 3.3 montre que l'extrapolation du volume d'équilibre du liquide surfondu au-dessous de T_g conduit à l'existence d'une température T_2 pour laquelle le volume du liquide deviendrait inférieur à celui du solide cristallin correspondant, ce qui ne pourrait être physiquement acceptable que pour des situations très particulières où le réseau cristallin serait très lâche (par exemple, l'eau). Cependant, une extrapolation similaire³ de l'entropie à une vitesse de refroidissement infiniment lente conduirait à un résultat analogue [21], [30] à savoir que l'entropie du liquide deviendrait inférieure à celle du cristal à T_2 , ce qui est en contradiction avec la notion même d'entropie (un réseau cristallin est plus ordonné que la phase liquide correspondante).

Au-dessous de T_2 , le liquide ne pourrait plus exister et serait obligé de cristalliser instantanément; T_2 apparaît ainsi comme une limite thermique théorique inférieure pour la température de transition vitreuse⁴ i.e. $T_2 = \lim_{q \rightarrow 0} T_g[q]$. Cette situation est connue sous le nom de paradoxe de Kauzmann qui tient au fait qu'à une température très basse comme T_2 , les phénomènes de diffusion d'atomes ou de molécules dans le liquide surfondu sont extrêmement lents et la cristallisation devrait donc être impossible. Dans la pratique, ce paradoxe est évité puisque, au cours d'un refroidissement à vitesse non nulle, le liquide surfondu passe justement à l'état vitreux à une température T_g supérieure à T_2 .

Enfin, on peut noter que T_2 est parfois assimilé à la température de transition secondaire T_β du polymère amorphe [39]. Entre T_β et T_g , celui-ci serait *évolutif* mais ne pourrait atteindre l'équilibre, même dans un temps géologique ou historique, tandis qu'à des températures inférieures à T_β , il serait *figé* c'est-à-dire n'évoluerait plus du tout⁵ (figure 3.3). Or, la température de transition secondaire du polystyrène est généralement aux alentours de 50 °C, ce qui signifierait que la *relaxation de volume* devrait avoir une contribution négligeable au post-retrait.

3.1.3 Importance de la relaxation de volume vis-à-vis du post-retrait

Afin de s'assurer du caractère négligeable de la contribution de la *relaxation de volume* vis-à-vis du post-retrait, on a essayé d'évaluer, en ordre de grandeur, la déformation engendrée par ce processus.

³voir cependant la critique de Pérez [33].

⁴on verra à la section 3.3, une méthode de détermination de T_2 dans le cadre de la théorie du volume libre.

⁵ce qui ne veut pas dire que le matériau ne se déforme pas sous l'action d'une contrainte.

• **Traitement mécanique adopté**

Comme indiqué dans la sous-section 1.4.1, le terme de *relaxation de volume* est ambigu car la relaxation se réfère à la réponse en contrainte d'un solide soumis à une déformation constante tandis que la réponse en déformation d'un solide soumis à une contrainte constante correspond à une expérience de retard (ou de fluage); le cas particulier d'une décharge en contrainte étant désigné sous le vocable de recouvrance de déformation (ou de volume).

C'est sous cet angle que Kovacs [9] a, le premier, proposé un modèle qui reproduise l'asymétrie mise en évidence sur la figure 3.2. Pour cela, il a résolu un problème de recouvrance de volume d'un élément de matière représenté par le modèle rhéologique de Zener (assemblage en série d'un ressort avec un modèle de Kelvin-Voigt, cf. section 1.4.1), l'asymétrie étant obtenue en rendant le temps de retard dépendant du volume actuel⁶. Cette idée a été reprise et reformulée ultérieurement selon le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles (puisque l'état vitreux est un état hors-équilibre d'un point de vue thermodynamique, cf. sous-section 3.1.2 et Annexe B.1.1) et par l'introduction d'une distribution de temps de retard dépendant d'un certain nombre de variables thermodynamiques instantanées [15]. C'est aussi de cette façon que, dans [19] et [36], apparaît plus clairement le traitement de la *relaxation de volume* comme une recouvrance de volume libre de contrainte, analogue à la notion de déformation thermique libre de contrainte.

Notre évaluation d'un ordre de grandeur de la *relaxation de volume* reprend cette idée. On considère un élément de matière isotrope des parois des alvéoles soumis à une trempe de $T_i \geq T_g$ à $T_f < T_g$; en réalité, comme indiqué sur la figure 3.5, le volume spécifique suit le trajet $A \rightarrow B \rightarrow C$ en un temps fini : l'amplitude de la variation totale du volume spécifique est ΔV_1 à la température constante T_f . Comme on ne connaît pas cette valeur, on la surestime (pour des raisons qui apparaîtront plus tard) en assimilant la *relaxation de volume* à la déformation thermique, causée par la différence de température $T_i - T_f$, non instantanée (i.e. différée dans le temps). On suppose que la variation de volume spécifique associée à cette trempe et différée dans le temps, est petite. Celle-ci est alors égale à la trace du tenseur isotrope des déformations thermiques $\underline{\underline{\Upsilon}}$ que l'on écrit sous la forme $\underline{\underline{\Upsilon}}[t] := \Upsilon[t] \underline{\underline{\delta}}$. La fonction scalaire $\Upsilon[t]$ est proportionnelle à la déformation thermique instantanée du polystyrène $\alpha_1 (T_i - T_f)$ d'une certaine fonction du temps \mathfrak{F} analogue à une fonction de retard, soit

$$(3.1) \quad \underline{\underline{\Upsilon}}[t] := \alpha_1 (T_i - T_f) \mathfrak{F}[t] \underline{\underline{\delta}}$$

où α_1 est le coefficient de dilatation thermique linéaire du polystyrène des parois des alvéoles. En invoquant alors les mêmes arguments que ceux de la sous-section 2.7.1 conduisant à l'équation (2.49) et à l'identité entre le coefficient de dilatation effectif d'un matériau alvéolaire et celui de la matrice, la *relaxation de volume* du PSE se réduit à celle du

⁶par le biais de la théorie du volume libre, voir sous-section 3.5.3.

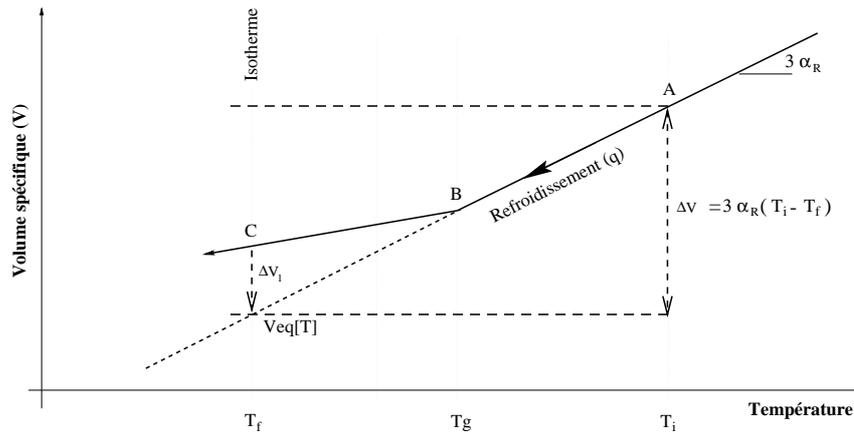


FIG. 3.5 – Traitement de la relaxation de volume. La variation de volume spécifique à la température constante T_f est ΔV_1 . On surestime l'amplitude de cette variation de volume en la fixant égale à la variation de volume spécifique thermique.

polystyrène des parois des alvéoles, c'est-à-dire

$$(3.2) \quad \Upsilon^{hom}[t] := \alpha_1 (T_i - T_f) \mathfrak{F}[t] \delta.$$

Ceci revient à dire que la déformation thermique potentielle est $\alpha_1 (T_i - T_f)$, mais que pour des raisons de cinétique, cette déformation ne peut être atteinte qu'au bout d'un temps donné par la fonction \mathfrak{F} . On se propose maintenant de fournir une estimation de l'amplitude maximale que peut atteindre cette déformation thermique non instantanée en 6 semaines à $20^\circ C$ dans un PSE initialement à $100^\circ C$.

• Évaluation numérique à partir de la littérature

On considère momentanément que le polystyrène des parois des alvéoles est identique à un polystyrène *standard* pur (n'ayant subi aucune forte sollicitation).

On choisit le plus grand coefficient de dilatation thermique possédé par le polystyrène, i.e. à l'état caoutchoutique (cf. figure 3.3), soit $\alpha_R \simeq 2 \times 10^{-4} K^{-1}$ [7], [22], [34]. Il reste ensuite à caractériser la fonction \mathfrak{F} . Pour cela, on préfère revenir à quelques résultats expérimentaux issus de la littérature au lieu de prendre les fonctions calculées par des considérations thermodynamiques dans [15], [19], [36].

La figure 3.6 montre la variation du volume spécifique d'un polystyrène après une trempe de température initiale de $105^\circ C$. On constate que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente drastiquement d'environ 3 heures à $95^\circ C$ à 3 mois à $84^\circ C$. De façon générale, cette variation retardée du volume se décompose en trois régions. Au début de la recouvrance correspond un plateau initial durant lequel le volume ne change

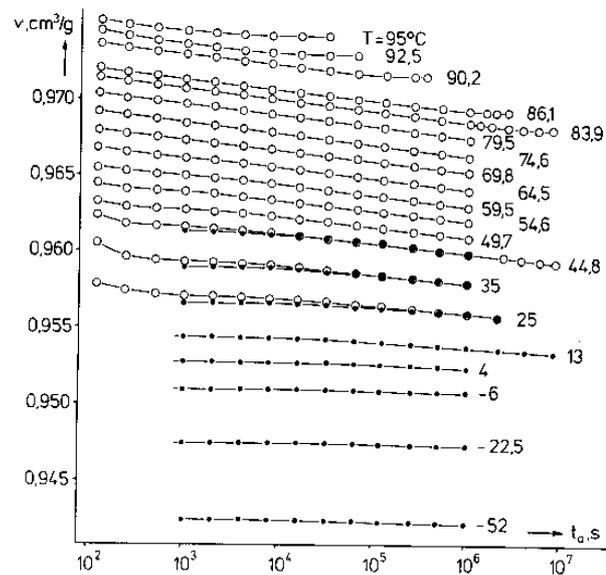


FIG. 3.6 – Evolution isotherme du volume spécifique d'un polystyrène avec le temps de vieillissement t_a , après une trempe de 105°C [22]. Les mesures de volume et de dimensions au dilatomètre sont respectivement représentées par les cercles et les points.

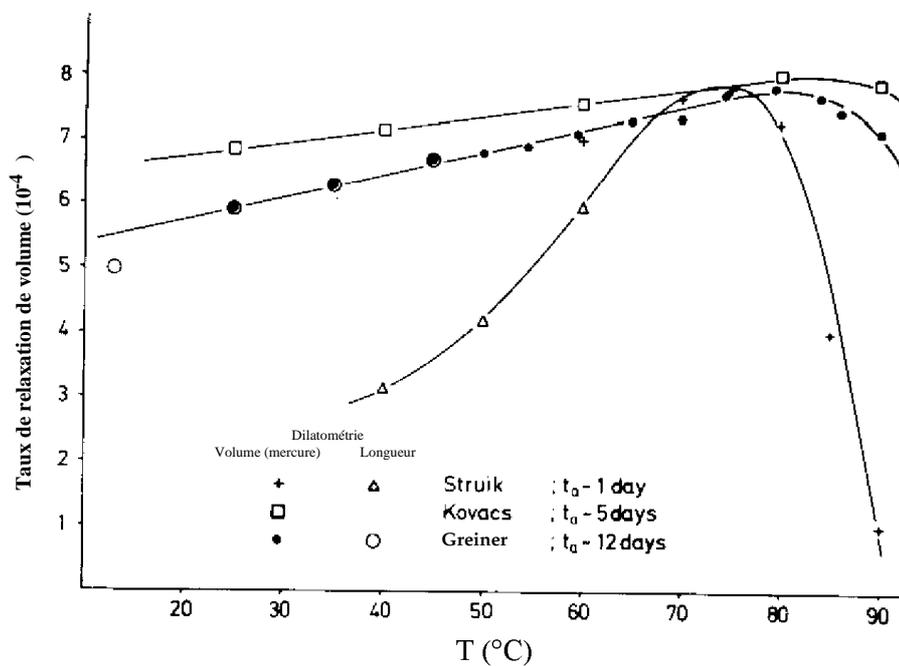


FIG. 3.7 – Taux de relaxation de volume du polystyrène en fonction de la température d'après différents auteurs : Kovacs [3], Struik [18], Greiner et Schwarzl [22]. Le temps d'observation expérimental est indiqué par t_a .

guère avec le temps de vieillissement, ce plateau étant plus long lorsque la température décroît. Il lui succède une région où le volume diminue linéairement avec le logarithme du temps écoulé qui, finalement, laisse place à une diminution ralentie jusqu'à équilibre. On caractérise alors la durée de vie de la *relaxation de volume* par la pente de la courbe de volume dans sa région linéaire (en coordonnées semi-logarithmiques) appelée *taux de relaxation de volume*

$$(3.3) \quad \varrho := -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \log[t_a]}$$

où t_a est la fenêtre expérimentale d'observation de la *relaxation de volume* et \log est le logarithme décimal. La figure 3.7 en montre quelques déterminations expérimentales. La différence observée entre les trois mesures provient essentiellement de la durée d'observation des expériences. On se place dans le cas où ce *taux de relaxation de volume* est le plus grand (i.e. la cinétique est la plus rapide) en choisissant $\varrho \simeq 8 \times 10^{-4}$.

On obtient alors une approximation linéaire de \mathfrak{F} sous la forme

$$(3.4) \quad \mathfrak{F}[t] = \left(\frac{t}{t_0}\right)^{\frac{\varrho}{\ln[10]}} - 1$$

où t_0 est le temps d'uniformisation de la température finale au sein des échantillons ; ce résultat se déduit de (3.3) en écrivant que $\frac{\partial V}{V} = 3 \frac{\partial \Upsilon}{\Upsilon} = 3 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\mathfrak{F}}$, ce qui donne $\frac{\varrho}{\ln[10]} \partial \ln[t] = -3 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\mathfrak{F}}$, d'où (3.4) par intégration. On obtient ainsi une estimation de la déformation thermique retardée du PSE sous la forme suivante

$$(3.5) \quad \begin{cases} \tilde{\Upsilon}^{hom}[t] = \alpha_R \{T_i - T_f\} \left\{ \left(\frac{t}{t_0}\right)^{\frac{\varrho}{\ln[10]}} - 1 \right\} \tilde{\delta} = \Upsilon^{hom}[t] \tilde{\delta} \\ \alpha_R \simeq 2 \times 10^{-4} K^{-1} \\ \varrho \simeq 8 \times 10^{-4} \\ t_0 \simeq 1000 s \quad \text{pour } T_f \simeq 20 \text{ } ^\circ C \text{ à partir de } T_i \simeq 100 \text{ } ^\circ C \end{cases} .$$

On peut noter qu'avec ces données, la déformation $\Upsilon^{hom}[t_f]$ (de l'ordre de $\alpha_1 (T_i - T_f) = 1,6\%$) et sa vitesse sont surestimées. On trouve ainsi que la plus grande déformation thermique atteinte au bout de 24 heures est d'environ 0,002 % tandis qu'elle est d'environ 0,004 % au bout de 6 semaines à une température constante de 20 °C. Ces valeurs sont bien négligeables par rapport à l'ordre de grandeur du post-retrait estimé entre 0,3 % et 1 % (cf. sous-section 1.2.4).

Des informations obtenues de la littérature, il semble donc que le processus de *relaxation de volume* ne soit pas un mécanisme important du post-retrait pour un temps de vieillissement de 6 semaines à partir d'un état complètement refroidi à 20 °C.

3.2 Influence de la phase de pré-expansion

Dans l'estimation précédente, le coefficient de dilatation linéaire et le *taux de relaxation de volume* du polystyrène constitutif des parois des alvéoles ont été assimilés à

ceux d'un polystyrène *standard* pur. Il s'agit d'une hypothèse simplificatrice puisque ces deux matériaux ne sont pas *a priori* identiques ; le polystyrène du PSE, en effet, subit lors de la phase de pré-expansion de grandes déformations, le volume des billes pouvant être multiplié jusqu'à 60 fois sa valeur initiale (cf. sous-section 1.2.2.2). C'est pourquoi on cherche maintenant à savoir si cette étape n'amplifierait pas la cinétique et l'amplitude totale de la *relaxation de volume* du polystyrène de sorte qu'elle rendrait la *relaxation de volume* du polystyrène expansé significative vis-à-vis du post-retrait.

Pour les raisons exposées dans la sous-section 3.2.2.4, on n'a pas pu réaliser une étude complète de cette question. On se contente donc, ci-dessous, d'un schéma prospectif des mouvements macromoléculaires entrant en jeu durant la pré-expansion. Les conclusions que l'on en tire, étayées par une indication bibliographique, ne sont que qualitatives. En revanche, l'ébauche de l'étude expérimentale de la désorientation des chaînes de polystyrène menée dans la sous-section 3.2.2 a permis de déterminer un certain nombre de caractéristiques physico-chimiques du matériau constitutif des parois des alvéoles utiles pour les investigations à venir.

3.2.1 Mécanismes macromoléculaires

On considère un élément de volume du polystyrène d'une bille expansible. On se propose d'examiner la nature des déformations qui s'y développent au cours de la pré-expansion et qui s'y trouvent présentes au moment du démoulage, ce qui fournira une vision qualitative de l'influence de la pré-expansion sur la *relaxation de volume* du polystyrène.

Au-dessus de T_g , le polystyrène pur est un réseau temporaire d'enchevêtrements inter- et intra-chaînes, chacune d'entre elles étant en forme de pelote statistique [35]. Dans ce domaine de température, sous l'effet de la forte agitation thermique, chaque macromolécule est animée de mouvements moléculaires incessants rendus possibles par la présence de *trous* ou *volume libre* entre les chaînes et dans lesquels diffusent les segments de chaîne. Cette mobilité modifie localement la forme de la chaîne et déplace son centre de gravité, ces mouvements étant amplifiés lorsqu'un grand nombre de segments d'une chaîne diffusent. Au cours de la pré-expansion, les composantes orthoradiales du champ de contrainte induit par le pentane gazeux dans la paroi de chaque alvéole sont non nulles, ce qui contribue localement à orienter et à étirer les segments et groupes phényle de chaînes dans le plan perpendiculaire au rayon de l'alvéole. Ceci a pour conséquence d'amplifier la déformation du réseau d'enchevêtrements (élasticité entropique totalement recouvrable) ainsi que le déplacement du centre de gravité des chaînes dans des directions privilégiées de façon irréversible (engendrant donc des déformations permanentes). De plus, en raison des grandes déformations atteintes lors de cette étape de fabrication, de multiples désenchevêtrements inter- et intra-chaînes doivent aussi se produire. Les désenchevêtrements inter-chaînes, *détachant* les chaînes les unes par rapport aux autres,

ne sont pas recouvrables, tandis que les désenchevêtrements intra-chaînes, ne concernant qu'une chaîne isolée à la fois, le sont.

Cette classification, semblable à celle séparant l'élasticité de la plasticité, doit être nuancée si l'on tient compte de la température. Ce que l'on vient de décrire est vraisemblablement valable à des températures très supérieures à T_g . Dans le cas contraire, on doit introduire de la viscosité pour simuler les effets différés dans le temps et on doit envisager, après démoulage, un changement de statut des déformations développées au cours de la pré-expansion. C'est ainsi qu'une déformation qui est viscoélastique jusqu'au démoulage peut, par une baisse subite de la température, apparaître comme permanente sur un intervalle de 6 semaines (voir notion de rémanence dans la sous-section 1.4.1).

L'orientation et l'expansion des chaînes est une conséquence immédiate du champ de contrainte créé par le pentane gazeux. Considérons alors un élément de volume de paroi alvéolaire au moment du démoulage. Cet élément est soumis à la déformation associée à cette contrainte. Elle se décompose en une composante viscoélastique (entièrement recouvrable si la température est au-moins dans l'intervalle de transition vitreuse) et viscoplastique (non-recouvrable).

Après le démoulage, la variation de la déformation d'un élément de volume de membrane alvéolaire correspond donc à l'évolution de cette composante viscoélastique et à la déformation thermique non-associée différée dans le temps (*relaxation de volume*) correspondant à celui d'un polystyrène *standard* et négligeable vis-à-vis du post-retrait. Autrement dit, l'étirage et l'orientation des chaînes induits par la phase de pré-expansion ne créent pas de déformation libre de contrainte supplémentaire. Cette décomposition semble donc en accord avec l'affirmation [17] selon laquelle la mobilité moléculaire d'un polymère à l'état vitreux n'est pas suffisante pour provoquer, à elle seule, une désorientation des chaînes en un laps de temps de 6 semaines, en dépit de la tendance naturelle de ces dernières à revenir à une distribution spatiale non-orientée. Vu sous un angle purement thermodynamique, la désorientation des chaînes ne serait donc pas un mécanisme important du post-retrait.

On constate donc que seule la recouvrance de la part viscoélastique de la déformation, qui s'est développée au cours de la pré-expansion, peut être responsable du retrait et du post-retrait. Une telle situation ne peut se traiter complètement qu'en tenant compte de l'évolution des contraintes et déformations depuis le début de la phase de pré-expansion, ce que l'on est incapable de faire actuellement puisqu'il faut alors étendre le modèle micro-mécanique au cas des grandes déformations et probablement dans un cadre non-linéaire. Une première approximation consiste alors à *oublier* la pré-expansion en raison de la phase de maturation de 24 heures à 20 °C, suffisante, peut-être, pour *effacer la mémoire mécanique du polystyrène des parois des alvéoles*. Il ne reste plus alors qu'à modéliser l'évolution thermomécanique d'une bille pré-expansée, supposée être à l'état naturel, de-

puis la phase de moulage. Ceci a été entrevu à la section 2.9 dans l'hypothèse des petites déformations.

3.2.2 Problème posé par l'étude expérimentale d'un matériau modèle

Afin de valider les conclusions précédentes, on a imaginé de réaliser des essais de recouvrance sur des échantillons qui soient comparables à un élément de volume du polystyrène des parois des alvéoles. Pour cela, les critères d'équivalence suivants ont été définis :

- même composition chimique ;
- structure macromoléculaire semblable ;
- température de transition vitreuse identique dans les mêmes conditions de mesure ;
- taux d'étirage des chaînes comparable.

Une façon simple d'aborder ce problème consiste à réutiliser du polystyrène extrait de billes expansibles : il s'agit de trouver une procédure expérimentale d'obtention de ce polystyrène, puis d'en déterminer les caractéristiques physico-chimiques avant d'envisager la fabrication d'un matériau modèle aux mêmes propriétés.

3.2.2.1 Extraction et caractérisation du polystyrène des billes expansibles

Des billes expansibles, issues d'un lot de grade R443B et fournies par le SRTCL (*Shell Research and Technology Center*, Louvain-la-Neuve, Belgique), ont été dissoutes dans du tétrahydrofurane (THF), solvant à la fois du pentane et des chaînes de polystyrène, à un taux massique de 5 % pendant 24 heures sous agitation magnétique. La solution obtenue a ensuite été soumise à évaporation et séchage sous dessiccateur sous vide à 100 °C pendant 72 heures afin d'évacuer complètement les substances volatiles que sont le THF et le pentane. On désigne par PSa le produit final ainsi obtenu.

La température de transition vitreuse de ce polystyrène, déterminée par analyse calorimétrique différentielle (ACD, cf. Annexe B.1.2) à une vitesse de chauffage de 10 °C par minute et prise conventionnellement à l'intersection de la ligne de base avant transition avec la tangente au point d'inflexion est approximativement $T_{g_0} = 99 \pm 1$ °C (figure 3.8).

La distribution des masses molaires de ce polystyrène a été analysée par chromatographie d'exclusion stérique (ou GPC, cf. Annexe B.1.3) en dissolvant à nouveau le résidu sec PSa obtenu précédemment dans du THF à 0,1 % en masse sous agitation magnétique pendant 24 heures. Ce procédé (figure 3.9 - courbe A) révèle la présence de chaînes de polystyrène, de masse molaire moyenne en poids et en nombre respectivement d'environ 185 000 $g \cdot mol^{-1}$ et 90 000 $g \cdot mol^{-1}$ (soit une polymolécularité autour de 2, i.e. une forte

hétérogénéité des masses molaires, ce qui est normal pour un polymère industriel), et d'une petite quantité ($\simeq 1\%$) de composés inconnus de faible poids moléculaire (entre 400 et $500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

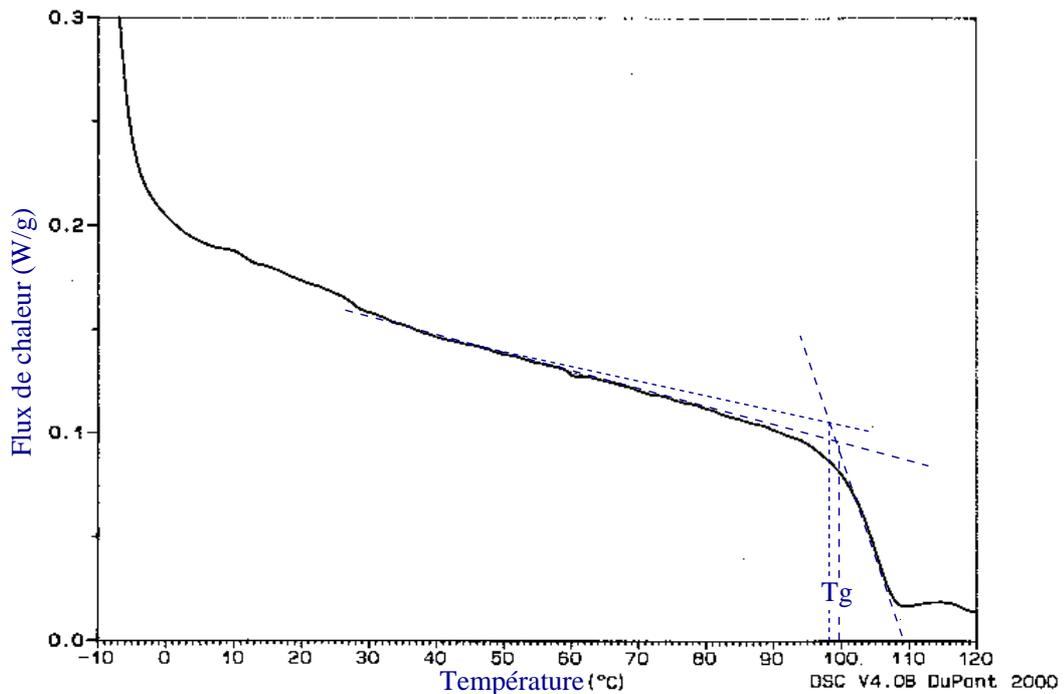


FIG. 3.8 – Détermination de la température de transition vitreuse de 13 mg de polystyrène, extrait de billes expansibles selon le procédé P_{Sa}, par analyse calorimétrique différentielle. Le programme de température, effectué en deux fois, démarre à -10°C , impose une vitesse de chauffage constante de 10°C par minute et s'arrête à 130°C .

Afin d'identifier ces derniers, on a effectué les mêmes analyses sur du polystyrène extrait de billes expansibles d'une manière différente : on a d'abord dissous les billes dans du toluène à 0,01 % en masse durant 12 heures puis précipité la solution obtenue avec du méthanol ; au cours de ces étapes, le pentane, soluble dans le toluène et en toute proportion dans le méthanol [16], est séparé des chaînes de polystyrène et définitivement évacué par filtration du précipité. Celui-ci est ensuite séché sous dessiccateur sous vide à 70°C pendant 24 heures puis à 100°C pendant 72 heures ; le produit ainsi obtenu est appelé P_{Sb}. On peut noter que des chaînes de polystyrène très courtes sont susceptibles de rester dissoutes dans le méthanol au cours de la précipitation ; dans ce cas, elles sont également éliminées du précipité lors de la filtration. Après une nouvelle dissolution du

précipité séché dans du THF selon le procédé appliqué à PSa, on effectue une GPC sur PSb qui confirme à nouveau (figure 3.9 - courbe B) la présence des composés de faible poids moléculaire tandis que la masse molaire moyenne en nombre, $\simeq 80\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, est identique, aux incertitudes expérimentales près, à celle obtenue pour l'échantillon PSa. Il est donc hautement probable que ces composés de $400\text{ à }500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont constitués des additifs de fabrication. Le matériau PSa est donc semblable à celui du polystyrène des parois des alvéoles au niveau de la formulation chimique.

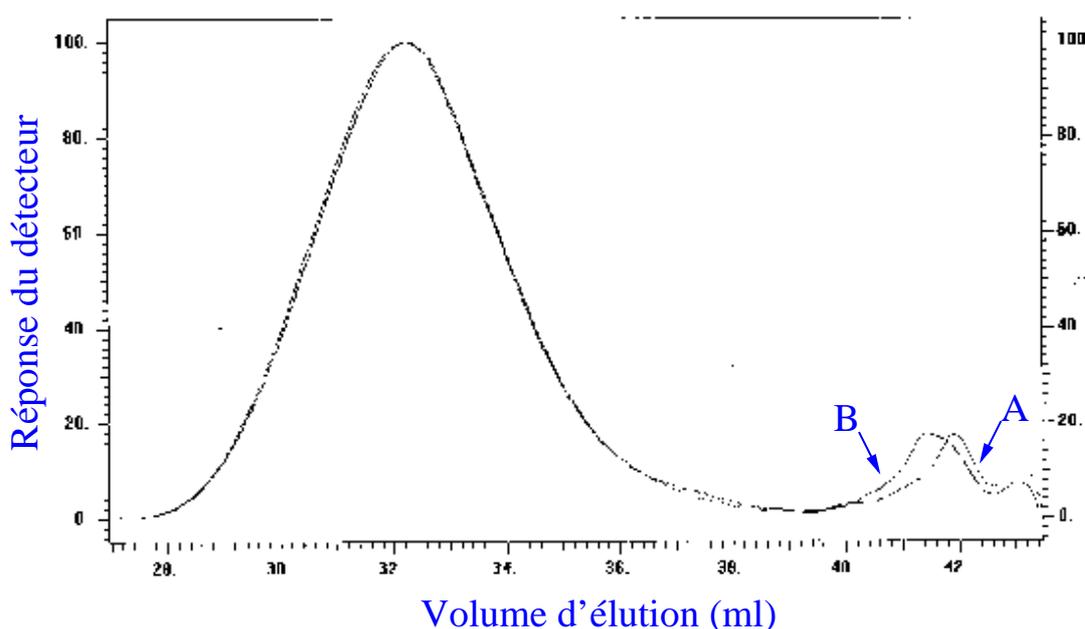


FIG. 3.9 – Chromatogramme d'exclusion stérique de la distribution des masses molaires présentes dans du polystyrène extrait de billes expansibles. On obtient quasiment la même répartition, que le polystyrène soit obtenu par dissolution dans du THF et évaporation (PSa, courbe A), ou par dissolution dans du toluène suivie d'une filtration et précipitation dans du méthanol (PSb, courbe B). L'analyse des données révèle une légère différence pour la masse molaire moyenne en nombre de $\simeq 90\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour A et de $\simeq 80\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour B.

3.2.2.2 Identité de la distribution des masses molaires

Au cours de la phase de pré-expansion et de moulage, la température ($115\text{ }^{\circ}\text{C}$ au maximum) n'est pas assez haute pour dégrader chimiquement le polystyrène; il n'y a

aucun risque de cassure ou de coalescence de chaînes entre billes contiguës, mais plutôt du *tricotage* de macromolécules. Par ailleurs, le polystyrène, polymère linéaire, le reste au cours de cette étape. La distribution des masses molaires déterminées précédemment sur du polystyrène extrait de billes expansibles est donc quasiment identique à celle du polystyrène des parois des alvéoles, ce qui vérifie un des critères d'équivalence de matériau modèle.

3.2.2.3 Identité de la température de transition vitreuse

On a déterminé la température de transition vitreuse de billes de PSE en fonction du degré d'expansion et du temps de vieillissement après expansion.

Une centaine de billes expansibles de 1 *mm* de diamètre ont été sélectionnées par tamisage. Elles ont ensuite été expansées à l'eau bouillante, une moitié pendant 1 *min*, l'autre moitié pendant 2 *min*, ce qui donne deux lots de billes expansées de diamètre moyen final différent. Après tamisage, le premier lot contient en majorité des billes de 1,7 *mm* de diamètre, soit une expansion de 170 %; le second lot des billes de 3 *mm* de diamètre, soit une expansion de 300 %. Il a fallu ensuite aplatir ces billes expansées à l'aide d'une presse à 50 °C (afin d'évacuer le pentane) pour pouvoir en mettre une dizaine dans une capsule de 5 mm de diamètre environ, ce qui fut loin d'être trivial en raison de leur tendance à se comporter comme des ressorts au moindre contact! Dans tous les cas, le programme de température de l'ACD est identique à celui du polystyrène extrait des billes.

Les figures 3.10 et 3.11 montrent, aux imprécisions expérimentales près, que le degré d'expansion des billes (du moins jusqu'à 300 %), et donc *a priori* le taux d'étirage des chaînes de polystyrène du PSE, n'a aucune influence sur la température de transition vitreuse que l'on fixe désormais à $T_{g_0} = 99 \pm 1$ °C. La même conclusion s'impose pour le temps de vieillissement jusqu'à 26 jours.

3.2.2.4 Étirage des chaînes

L'équivalence entre le taux d'étirage des chaînes du matériau modèle et du polystyrène des parois des alvéoles est un problème délicat pour les deux raisons suivantes. D'une part, il semble difficile d'accéder à cette information localement dans un élément de volume d'une paroi d'alvéole d'une bille, et d'autre part, il faut concevoir un dispositif expérimental qui puisse, par exemple, étirer un film de polymère sur lequel il soit possible ensuite de réaliser des essais thermomécaniques.

Une première estimation permet toutefois de connaître le taux d'étirage des chaînes dans les parois des alvéoles. Pour cela, on résout le problème classique d'une sphère creuse élastique sous pression interne (l'intensité de cette dernière est fixée à 1,2 *MPa*, ce qui correspond aux données du tableau 2.1). Les constantes élastiques ($E = 2$ *MPa*, $\nu =$

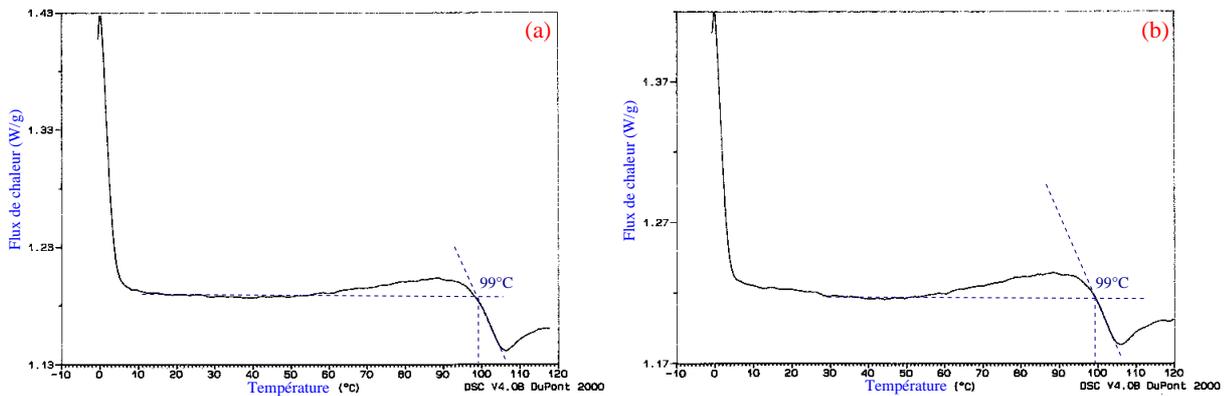


FIG. 3.10 – Température de transition vitreuse de billes expansées à 170 % (a) et à 300 % (b). L'ACD a été réalisée 6 jours après expansion. La légère remontée exothermique est attribuée à des résidus inconnus dans la cellule de l'appareil puisqu'on a retrouvé la même tendance en effectuant un test avec deux capsules vides.

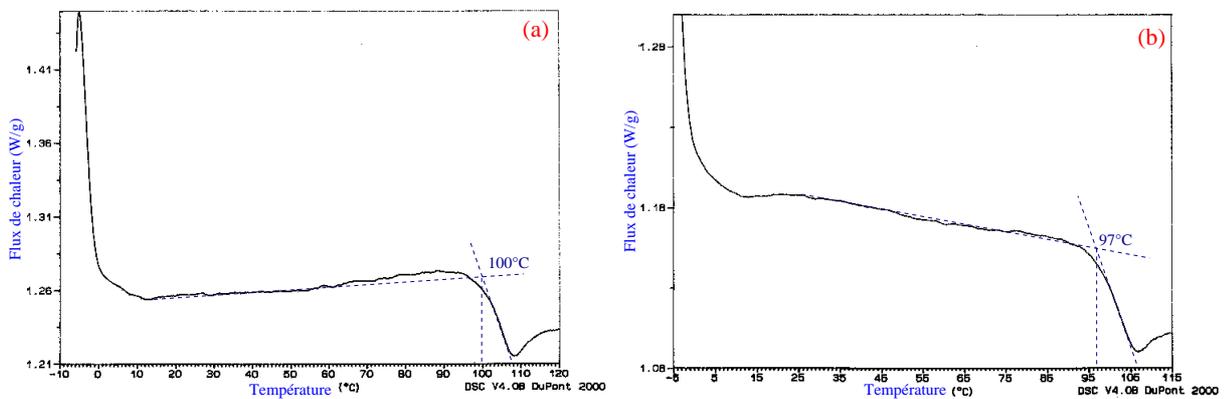


FIG. 3.11 – Température de transition vitreuse de billes expansées à 170 % (a) et à 300 % (b). L'ACD a été réalisée 26 jours après expansion. La remontée exothermique a été supprimée dans (b) après plusieurs nettoyages de la cellule de l'appareil, la dernière ayant duré 12 heures.

0, 3) [34] du polystyrène sont prises à la température de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. En adoptant alors comme diamètre initial d'une bille expansible la valeur de 1 mm et $c = 0,98$ comme porosité de la bille expansée, on trouve que les composantes orthoradiales de la déformation sont de l'ordre de 4000% .

Pour répondre à la seconde, on a envisagé de s'inspirer des travaux de De Vries et Bonnebat en 1976 [14], [17] au cours desquels un ballon en polymère était fabriqué par soufflage. Malheureusement, ce dispositif expérimental n'a pu être reproduit par manque de temps. Mais il s'agit vraisemblablement d'une voie raisonnable d'étude thermomécanique d'un matériau représentatif d'un élément de volume du polystyrène des parois des alvéoles dans les billes de PSE.

3.3 Viscoélasticité du polystyrène pur

3.3.1 Motivation

On trouve dans la littérature l'expression *état figé* (cf. figure 3.3) pour un matériau vitreux au-dessous d'une certaine température laquelle coïnciderait avec la température T_{β} pour le polystyrène amorphe. On a vu que ceci veut, avant tout, dire que les effets du *vieillessement physique* ne sont pas significatifs à *l'échelle de temps humaine*, ce que l'on vient de confirmer pour la *relaxation de volume*, et non pas que le matériau soit indéformable (cf. note 5). Cependant, le *vieillessement physique* ayant un rapport étroit avec la mobilité moléculaire, on peut se demander si de la viscosité (ou plus généralement viscoélasticité) existe au-dessous de la température de transition secondaire⁷, i.e. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$: si ce n'était pas le cas, la pression intra-alvéolaire n'aurait aucune influence sur le post-retrait. Il était donc important d'essayer de répondre à cette question en vue d'une compréhension plus claire des mécanismes en jeu dans le post-retrait. Dans ce but, on a choisi d'étudier, à une température proche de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, la réponse au cours du temps d'une éprouvette en flexion plane sur deux appuis simples ; comme l'indique la figure 3.12, un tel essai, en effet, est relativement facile à mettre en œuvre car il ne nécessite aucun équipement perfectionné ou onéreux et, surtout, évite d'immobiliser une machine d'essai pendant une longue période (de l'ordre de 6 semaines).

3.3.2 Principe d'exploitation de l'essai

Avec un dispositif expérimental aussi simple, la seule quantité que l'on a réellement mesurée au cours du temps, est le déplacement vertical de la section chargée (en $x = \frac{L}{2}$ et $y = 0$) que l'on appelle aussi la flèche $F[t]$. Si le comportement de l'échantillon est viscoélastique linéaire, isotrope, non-vieillissant, et est décrit en traction par la fonction de retard $\mathcal{S}[t]$, la flèche est alors donnée par l'expression classique issue de la Résistance

⁷interrogation renforcée par les doutes exprimées, au cours d'une réunion de travail, par des polyméristes sur cette éventualité.

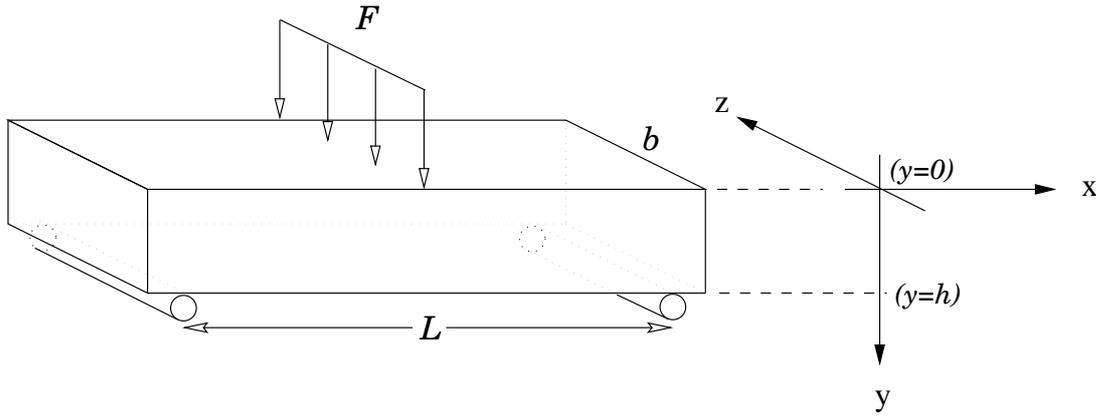


FIG. 3.12 – Représentation schématique d'une éprouvette en flexion plane sur deux appuis simples. Le poids total appliqué à la section centrale de l'éprouvette est F . On a vérifié au préalable qu'il était possible de fabriquer des éprouvettes avec les moyens dont on disposait i.e. une presse munie de plaques chauffantes et avec laquelle on pouvait aussi opérer sous vide.

des Matériaux (avec les notations et conventions de signe de la figure 3.12)

$$(3.6) \quad F[t] = \frac{F}{4b} \left(\frac{L}{h}\right)^3 \mathcal{S}[t].$$

Le taux de variation de la flèche à l'instant t défini par

$$(3.7) \quad \Theta_F[t] := \frac{F[t] - F[0^+]}{F[0^+]} \geq 0$$

permet alors de s'affranchir des paramètres de l'essai en flexion plane par substitution de (3.6) dans (3.7), soit

$$(3.8) \quad \Theta_F[t] = \frac{\mathcal{S}[t] - \mathcal{S}[0^+]}{\mathcal{S}[0^+]}$$

où $\frac{1}{\mathcal{S}[0^+]}$ est le module de Young du polystyrène constitutif de l'échantillon. C'est cette dernière relation qui montre le lien entre la réponse d'un échantillon de polystyrène en flexion plane sur deux appuis simples avec un post-retrait du PSE qui serait engendré principalement par une histoire de pression intra-alvéolaire au travers de la viscoélasticité des parois des alvéoles, ce que l'on établit explicitement ci-dessous.

On fait à nouveau l'hypothèse que toute déformation subie par un bloc de PSE est identique à celle subie par une bille du bloc. En élasticité linéaire isotrope, la déformation d'une bille isolée de PSE, causée par la pression intra-alvéolaire, est donnée par (2.36) laquelle s'écrit aussi

$$(3.9) \quad \tilde{\mathbf{E}} = \frac{3}{2} \frac{c}{1-c} \frac{1-\nu_1}{E_1} P^{int} \tilde{\boldsymbol{\delta}}$$

où E_1 et ν_1 sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson du polystyrène des parois des alvéoles. On suppose maintenant que le post-retrait viscoélastique est dû à un saut de pression intra-alvéolaire d'amplitude P_0 , i.e. $P^{int}[t] := -P_0 \mathcal{H}[t]$ (où \mathcal{H} est la fonction de Heaviside). En se plaçant toujours dans un cadre viscoélastique, linéaire, isotrope et non-vieillissant, la déformation du rayon d'une bille de PSE définie par $\frac{r[t]-r[0]}{r[0]}$, où $r[t]$ est le rayon de la bille considérée à l'instant t , et égale à l'unique composante non-nulle du tenseur isotrope des déformations d'une bille isolée ($\tilde{\mathbf{E}}[t] := \frac{r[t]-r[0]}{r[0]} \boldsymbol{\delta}$), se déduit de (3.9) en procédant de la même façon que dans la section 2.5, ce qui donne

$$(3.10) \quad \frac{r[t] - r[0]}{r[0]} = -\frac{3}{2} \frac{c}{1-c} P_0 (1 - \nu_1) \mathcal{S}[t].$$

Afin de se conformer à la définition du taux de variation de la flèche, relation (3.7), le post-retrait, noté $\Theta_r[t]$, est cette fois-ci défini à partir de l'instant de référence 0^+ correspondant au saut de pression intra-alvéolaire, c'est-à-dire

$$(3.11) \quad \Theta_r[t] := -\left(\frac{r[t] - r[0^+]}{r[0^+]}\right) \geq 0,$$

ce qui permet alors de le relier avec le comportement élastique (instantané) et viscoélastique (retardé) du polystyrène en tenant compte de (3.10)

$$(3.12) \quad \Theta_r[t] := \frac{\frac{3}{2} P_0 \frac{c}{1-c} (1 - \nu_1) \{\mathcal{S}[t] - \mathcal{S}[0^+]\}}{1 - \frac{3}{2} P_0 \frac{c}{1-c} (1 - \nu_1) \mathcal{S}[0^+]}$$

En inversant cette relation, on a alors, en vertu de (3.8)

$$(3.13) \quad \Theta_F[t] = \frac{1 - \wp \mathcal{S}[0^+]}{\wp \mathcal{S}[0^+]} \Theta_r[t].$$

avec $\wp := \frac{3}{2} P_0 \frac{c}{1-c} (1 - \nu_1)$.

Cette dernière relation permet alors d'établir une *équivalence* entre le post-retrait viscoélastique du PSE sur 6 semaines et le taux de variation de la flèche d'une éprouvette viscoélastique en polystyrène pur en flexion plane sur deux appuis simples à 20 °C. Par exemple, si l'on prend $c := 0,98$, $P_0 := 1,2 \text{ MPa}$ (donnée du SRTCL, voir tableau 2.1), $\nu_1 := 0,3$ et $E_1 = 3\,000 \text{ MPa}$, alors, sur une durée d'observation de $t_f := 6$ semaines, on a l'équivalence suivante

$$(3.14) \quad 0,003 \leq \Theta_r[t_f] \leq 0,01 \Leftrightarrow 0,14 \leq \Theta_F[t_f] \leq 0,48.$$

3.3.3 Étude de faisabilité

Un certain nombre de précautions ont été prises afin que le matériau ne soit pas sollicité dans le domaine (visco)plastique et qu'une variation de la flèche de l'éprouvette soit *facilement* détectable.

On considère que le seuil de plasticité d'un polystyrène standard à $20^\circ C$, correspondant à l'apparition de craquelures (déformations plastiques localisées) en traction pure, est $\varepsilon_y \simeq 5 \times 10^{-3}$ [25]. En prenant un coefficient de sécurité de 20 %, on adopte désormais comme valeur limite de la déformation au cours de l'essai $\varepsilon_p := 4 \times 10^{-3}$. À un instant t , la plus grande composante $\varepsilon_{max}[t]$ du tenseur des déformations au sein de l'éprouvette est la déformation positive dans la fibre inférieure de la section chargée de l'éprouvette suivant l'axe \mathbf{e}_x et vaut

$$(3.15) \quad \varepsilon_{max}[t] = \frac{3}{2} \frac{F L}{b h^2} \mathcal{S}[t].$$

Comme la fonction de retard $t \rightarrow \mathcal{S}[t]$ est une fonction croissante du temps, la plus grande déformation positive subie par l'éprouvette est celle atteinte à l'instant final $t_f := 6$ semaines, on doit donc avoir

$$(3.16) \quad \underset{t \in [0; t_f]}{Max} \{ \varepsilon_{max}[t] \} = \varepsilon_{max}[t_f] = \frac{3}{2} \frac{F L}{b h^2} \mathcal{S}[t_f] \leq \varepsilon_p := 0,004.$$

On stipule également que la valeur absolue de la différence entre la flèche à l'instant t_f et la flèche élastique (à $t = 0^+$) doit être au-moins égale à une longueur $\ell > 0$ plus grande que la résolution de l'instrument de mesure adopté, soit, avec les conventions de signe de la figure 3.12

$$(3.17) \quad F[t_f] - F[0^+] \geq \ell$$

Ces deux critères servent à calculer la longueur minimale de l'éprouvette et la charge maximale à appliquer. Pour cela, on élimine $F[t]$ entre (3.7) et (3.13) et on écrit l'égalité ainsi obtenue à l'instant t_f

$$(3.18) \quad F[t_f] - F[0^+] = F[0^+] \frac{1 - \wp \mathcal{S}[0^+]}{\wp \mathcal{S}[0^+]} \Theta_r[t_f].$$

Par substitution de (3.17) dans le membre de gauche de (3.18), on a

$$(3.19) \quad F[0^+] \frac{1 - \wp \mathcal{S}[0^+]}{\wp \mathcal{S}[0^+]} \Theta_r[t_f] \geq \ell,$$

soit en remplaçant $F[0^+]$ par (3.6)

$$(3.20) \quad \frac{F}{4b} \left(\frac{L}{h} \right)^3 \frac{1 - \wp \mathcal{S}[0^+]}{\wp} \Theta_r[t_f] \geq \ell$$

d'où, par multiplication de cette dernière relation avec $\varepsilon_{max}[t]$ et en tenant compte de (3.15)

$$(3.21) \quad L^2 \geq \mathcal{S}[t] \frac{\wp}{1 - \wp \mathcal{S}[0^+]} \frac{6 \ell h}{\Theta_r[t] \varepsilon_{max}[t]}.$$

De (3.16) et de la croissance de $\mathcal{S}[t]$ avec le temps, on trouve que la plus petite longueur nécessaire de l'éprouvette vaut

$$(3.22) \quad L_{min} = \sqrt{\frac{\wp \mathcal{S}[0^+]}{1 - \wp \mathcal{S}[0^+]} \frac{6 \ell h}{\Theta_r[t_f] \varepsilon_p}}.$$

De (3.16), (3.22), et de la croissance de $\mathcal{S}[t]$ avec le temps, on obtient également la charge F_{max} maximale admissible, c'est-à-dire

$$(3.23) \quad F_{max} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_p}{\mathcal{S}[0^+]} \frac{b h^2}{L_{min}}.$$

Le tableau 3.1 indique les valeurs de L_{min} et F_{max} que l'on trouve pour deux valeurs d'amplitude de post-retrait $\Theta_r[t_f]$ et de longueur de résolution ℓ en supposant que $c := 0,98$, $P_0 := 1,2 \text{ MPa}$, $\nu_1 := 0,3$, $E_1 = 3000 \text{ MPa}$, $t_f := 6$ semaines, et que l'éprouvette ait une hauteur $h = 2 \text{ mm}$ et une largeur $b = 1 \text{ cm}$. En raison des moyens limités dont on disposait pour mettre en forme les éprouvettes (voir section suivante), on était limité à une longueur maximale d'environ 10 cm . On constate donc, d'après le tableau 3.1, qu'il est nécessaire d'avoir un instrument de mesure du déplacement de la flèche possédant une résolution inférieure à 1 mm afin qu'un taux de variation de flèche, $\Theta_F[t_f]$ compris entre 14% et 48% soit équivalent à une amplitude de post-retrait entre $0,3 \%$ et 1% .

$\Theta_r[t_f]=0,003$	$\ell = 1 \text{ mm}$	$\ell = 0,1 \text{ mm}$	$\Theta_r[t_f]=0,01$	$\ell = 1 \text{ mm}$	$\ell = 0,1 \text{ mm}$
$L_{min} \text{ (cm)}$	15	5	$L_{min} \text{ (cm)}$	8	3
$F_{max} \text{ (kg)}$	0,5	1,5	$F_{max} \text{ (kg)}$	0,9	2,9

TAB. 3.1 – Longueur minimale d'une éprouvette, de hauteur 2 mm et de largeur 1 cm , et force maximale admissible en flexion plane sur deux appuis simples. Ces paramètres sont calculés afin que l'échantillon reste dans le domaine viscoélastique linéaire, que la variation de sa flèche soit mesurable (ℓ étant le pouvoir de résolution), et qu'un taux de variation de la flèche au bout de $t_f := 6$ semaines, $\Theta_F[t_f]$, compris entre 14% et 48% soit équivalent à une amplitude de post-retrait, $\Theta_r[t_f]$, comprise entre $0,3 \%$ et 1% .

3.3.4 Mise en forme du polystyrène pur

On a fabriqué dans un premier temps un moule en aluminium dont les dimensions sont données sur la figure 3.13. Ce moule a ensuite été posé à plat sur une plaque en matériau et de dimensions identiques. La mise en forme a consisté à mettre du polystyrène en surplus dans l'entaille du moule, puis à le recouvrir d'une seconde plaque et à mettre le tout sous presse et à une température supérieure à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Une fois le polymère fondu, on retire alors le moule de la presse, on le laisse se refroidir puis on extrait le polystyrène moulé de l'entaille en essayant de ne pas l'endommager. On met ensuite les échantillons dans un four aux alentours de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pour supprimer les contraintes résiduelles créées durant la mise en forme (étape de recuit). Enfin, on polit les surfaces de chaque échantillon afin d'en faire une éprouvette de dimensions $0,1 \times 0,002 \times 0,01 \text{ m}^3$.

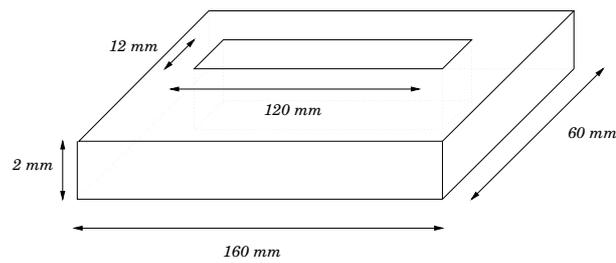


FIG. 3.13 – Schéma du moule utilisé pour la mise en forme sous presse d'éprouvettes en polystyrène. Il est complété de deux plaques rectangulaires de mêmes longueur et largeur. L'entaille contenant le polystyrène est de dimensions légèrement plus grandes que celles requises afin de pouvoir rectifier ultérieurement les surfaces de l'éprouvette.

On a essayé dans un premier temps de réaliser ces éprouvettes avec du polystyrène extrait de billes expansibles selon les procédés PSa ou PSb (cf. sous-section 3.2.2.1) afin d'utiliser le même matériau des parois des alvéoles du PSE. Divers programmes de température et de pression ont été appliqués à pression atmosphérique ou sous vide secondaire ; toutes ces tentatives se sont révélées vaines : on obtenait des échantillons contenant des bulles et/ou se déformant à nouveau lors de l'opération de recuit (figure 3.14). Le premier résultat s'explique sans doute par le fait que le matériau PSa est sous forme de plaques gauches tandis que PSb est sous forme fibreuse et poudreuse ; dans le cas d'une mise en forme à la pression atmosphérique, de l'air s'immisce facilement dans les échantillons. Les bulles disparaissent quasiment (mais pas totalement) dans le cas d'une mise en forme sous vide. Le deuxième résultat est probablement dû aux fortes pressions (jusqu'à 25 MPa) qui doivent être appliquées lors de la mise sous presse. Il n'a donc pas été possible de fabriquer des éprouvettes avec le polystyrène d'origine des billes expansibles.

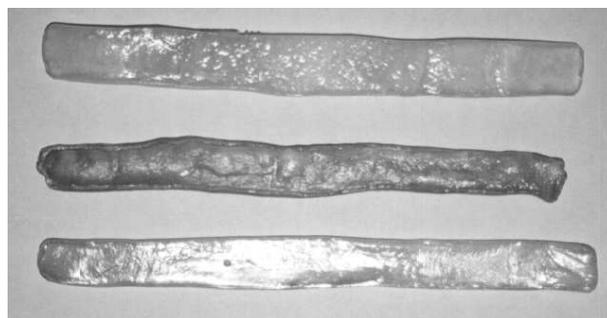


FIG. 3.14 – Tentative de mise en forme d'éprouvettes de dimensions $0,1 \times 0,002 \times 0,01 \text{ m}^3$ à partir du polystyrène extrait de billes expansibles par les procédés PSa ou PSb.

On a finalement dû recourir à un autre polystyrène disponible sous forme de granules de quelques mm^3 et se prêtant facilement à la mise en forme pratiquée. Ce polymère a une masse molaire moyenne en poids d'environ $170\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (donnée du fabricant) et sa température de transition vitreuse, à une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C}$ par minute, est $\simeq 99\text{ }^\circ\text{C}$ (figure 3.15). Ces caractéristiques sont très proches de celles du polystyrène du PSE de SHELL (cf section 3.2.2.1); on peut donc considérer, excepté pour la présence des additifs d'élaboration du PSE, que ces deux matériaux sont quasi-identiques.

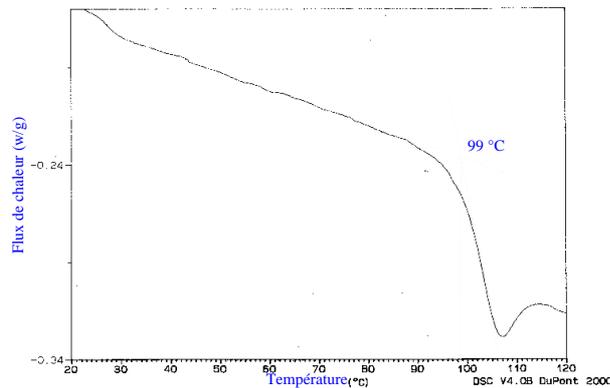


FIG. 3.15 – Détermination de la température de transition vitreuse par ACD d'un polystyrène standard constitutif des éprouvettes. Le programme de température est identique à celui défini pour les matériaux PSa et PSb (cf. figure 3.8).

3.3.5 Dispositif expérimental

En raison de la condition $\ell < 1\text{ mm}$ (tableau 3.1) sur la plus petite longueur de détection du déplacement final de la flèche, on a choisi d'utiliser un comparateur au centième, i.e. de résolution $\pm 0,01\text{ mm}$, à cette fin. Deux essais ont eu lieu, chacun pendant au-moins 6 semaines à $18\text{ }^\circ\text{C}$ en moyenne dans une cave, mais utilisant de façon légèrement différente le comparateur.

Le premier n'est pas exploitable directement car la charge s'est révélée être en fait répartie sur une portion de la largeur de l'éprouvette, entraînant de ce fait une concentration locale des contraintes aboutissant à l'apparition de craquelures visibles à l'œil nu. L'essai suivant s'est déroulé sans problème et la figure 3.16 en montre le dispositif expérimental mis en œuvre. Les dimensions de l'éprouvette sont

$$L = 100,3 \pm 0,01\text{ mm} \quad b = 10 \pm 0,02\text{ mm} \quad h = 1,98 \pm 0,03\text{ mm},$$

et la charge appliquée est

$$F = 228,65 \pm 0,01 \text{ g.}$$

De ces données, on calcule que la contrainte en traction maximale dans l'éprouvette vaut approximativement $\sigma_{max} \simeq \frac{3FL}{2bh^2} = 8,6 \pm 0,32 \text{ MPa}$.

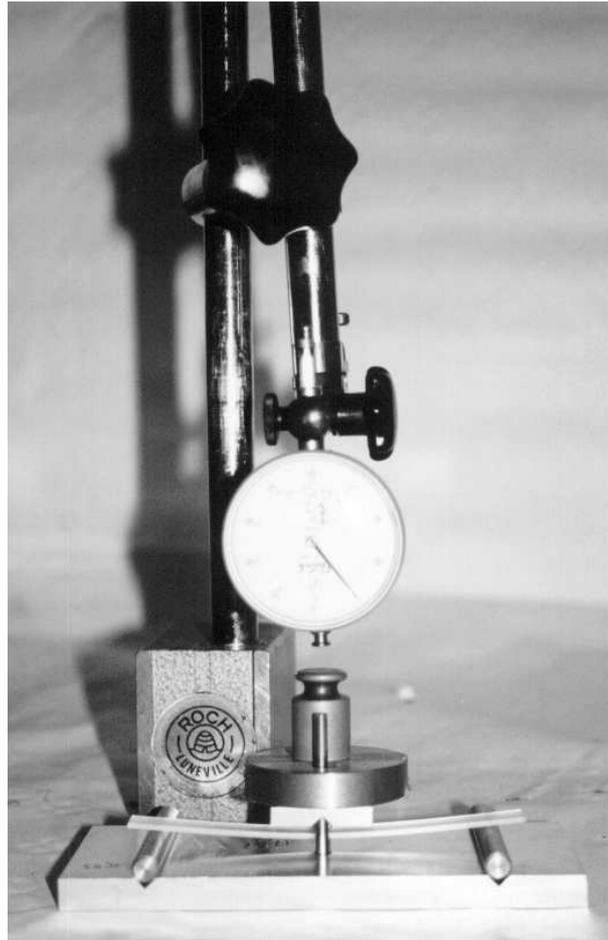


FIG. 3.16 – Dispositif expérimental d'une éprouvette en flexion plane sur deux appuis simples. Le comparateur est à une distance fixe des appuis et la mesure du déplacement de la flèche est effectuée en amenant la tige du comparateur sur la charge laquelle est à distance fixe de la face supérieure de l'éprouvette.

3.3.6 Résultats expérimentaux et interprétation

En mesurant la flèche élastique de l'éprouvette dans la minute suivant la mise en charge, on trouve que le module de Young de ce polystyrène est $E_1 = 2519 \pm 166 \text{ MPa}$

en appliquant la relation (3.6) à $t = 0^+$; cette valeur est proche de celle mesurée par Tobolsky en 1960 i.e. $2,2 \text{ GPa}$, 10 secondes après le début de l'essai [4]. On en déduit alors que la contrainte de seuil plastique, $\sigma_y = E_1 \varepsilon_y$, vaut environ $12,61 \pm 0,78 \text{ MPa}$, ce qui est supérieur à la contrainte maximale σ_{max} régnant dans l'échantillon ; celui-ci est donc resté dans le domaine viscoélastique linéaire.

On constate aussi (figure 3.17) que la flèche évolue ensuite au cours du temps, ce qui prouve que le polystyrène testé est viscoélastique à $18 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme suggéré dans la sous-section 3.3.2, la relation (3.13) établit un *critère d'équivalence* entre le post-retrait $\Theta_r[t_f]$, relation (3.11), d'une bille isolée de PSE et la variation relative $\Theta_F[t_f]$, relation (3.7), de la flèche viscoélastique de l'éprouvette en flexion plane sur deux appuis simples. Avec le module de Young $E_1 = 2519 \pm 166 \text{ MPa}$ déterminé expérimentalement, ce critère devient (en conservant la même valeur de φ utilisée pour obtenir (3.14))

$$(3.24) \quad 0,003 \leq \Theta_r[t_f] \leq 0,01 \Leftrightarrow 0,12 \leq \Theta_F[t_f] \leq 0,39.$$

Or 6 semaines après la mise en charge, le taux de variation de la flèche se trouve être égal à $0,16 \pm 0,02$ c'est-à-dire qu'il est *équivalent* à un post-retrait du PSE légèrement supérieur à 0,3 % et donc dans la gamme des intensités mesurées pour le post-retrait. On en déduit donc que la viscoélasticité du polystyrène à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ doit être un des mécanismes physico-chimiques microscopiques importants vis-à-vis du post-retrait.

3.4 Mouvements moléculaires actifs lors du post-retrait

3.4.1 But de l'étude

On vient de montrer que, d'une part, le comportement du polystyrène pur vers $20 \text{ }^\circ\text{C}$ est viscoélastique, et que, d'autre part, ceci joue un rôle important vis-à-vis du post-retrait du PSE. D'après le tableau 1.2, la température de transition secondaire T_β du polystyrène pur est supérieure à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui semble indiquer que les mouvements macromoléculaires susceptibles d'être actifs à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ relèvent de la *relaxation secondaire* β .

Cependant, la présence de pentane résiduel à l'intérieur de blocs de PSE à hauteur de 2 % à 3 % après démoulage a été rapportée dans [24], [29], [32]. Or, le pentane est connu pour être un agent plastifiant du polystyrène [23], [42] abaissant la température de transition vitreuse du polymère. Le problème que l'on se pose désormais est de savoir si la modification de la mobilité macromoléculaire du polystyrène des parois des alvéoles par le pentane résiduel peut entraîner une diminution de la température de transition secondaire T_β , de sorte que les mouvements moléculaires de type transition vitreuse puissent se manifester lors du post-retrait.

Idéalement, l'étude de cette question aurait dû se faire sur une portion de film de polystyrène à différents teneurs en pentane, élaborée à partir d'un dispositif expérimental similaire à celui utilisé dans [14], par exemple. Toutefois, comme indiqué brièvement dans

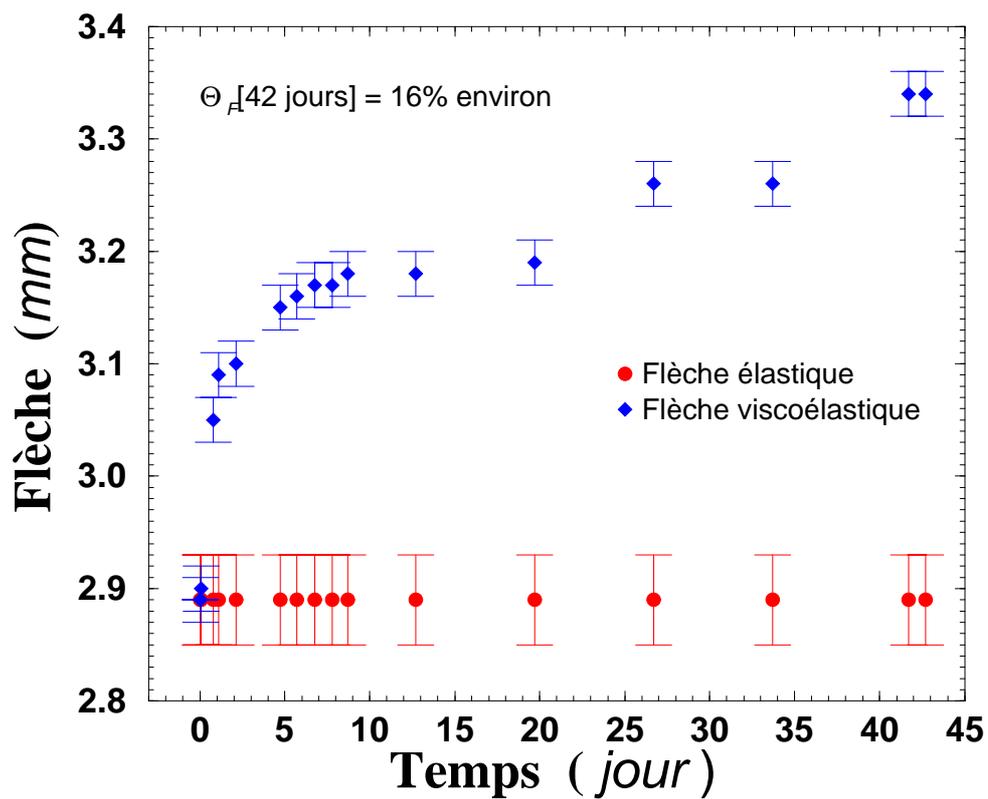


FIG. 3.17 – Évolution au cours du temps de la flèche de l'éprouvette en flexion plane sur deux appuis simples. On obtient un taux de variation de flèche de l'ordre de $\Theta_F[6 \text{ semaines}] = 0,16 \pm 0,02$, ce qui indique que le polystyrène pur est suffisamment viscoélastique à 18°C environ pour avoir une influence non-négligeable sur le post-retrait.

la sous-section 3.2.2.4, le manque de temps et de moyens nous a conduits à imaginer un autre type d'essais, à savoir l'observation par des moyens optiques de l'expansion de billes individuelles imprégnées de pentane à partir de leur température de transition vitreuse. Le lien entre ces essais et la nature des mouvements moléculaires prédominants à 20 °C au sein du polystyrène plastifié par du pentane, sous réserve d'en déterminer la teneur, est établi en combinant l'approche classique dite WLF (*Williams-Landel-Ferry*) [20] avec une application particulière du modèle micromécanique du chapitre 2 à l'instant initial de l'expansion d'une bille isolée.

3.4.2 Caractérisations des billes expansibles

Dans ces expériences, on a utilisé des billes expansibles imprégnées de pentane et commercialisées sous le grade R443B par le SRTCL. Le diamètre de ces billes varie entre 0,9 mm et 1,3 mm et la masse moyenne d'une bille est d'environ 1 mg. La dispersion des tailles des billes a été réduite par inspection de chacune d'elles à l'aide d'une binoculaire munie d'un réticule micrométrique ; cette procédure fastidieuse a permis également d'éliminer d'éventuelles billes abîmées.

3.4.2.1 Teneur en pentane des billes expansibles d'origine

En préliminaire, on rappelle que l'agent porogène des billes, qu'on appelle communément le pentane, n'est pas du *n*-pentane mais, en fait, un mélange de *n*-/*iso*-pentane (voir définitions dans la sous-section 1.2.1) dans un rapport initial de 4 pour 1. Dans toute la suite, on ne tient pas compte de cette particularité et on assimile le pentane à du *n*-pentane uniquement que l'on note C_5 . On désignera aussi par ζ la fraction massique de pentane présent dans une bille, i.e. $\zeta := \frac{m_{C_5}}{m_{bille}}$ et son *unité* par le symbole *wt%*.

• Technique de mesure

On a essayé de déterminer expérimentalement la teneur en pentane d'un certain nombre de billes expansibles d'origine par spectrométrie infrarouge⁸. Cette technique ayant échoué, on a eu alors, à nouveau, recours à la chromatographie d'exclusion stérique (ou GPC, cf. Annexe B.1.3).

Dans un premier temps, on a préparé un échantillon de billes expansibles R443B en en dissolvant directement une quinzaine dans du THF à hauteur de 5 wt% en masse avec agitateur magnétique pendant 24 heures. On obtient alors un chromatogramme possédant deux pics distincts associés aux chaînes de polystyrène et aux molécules de pentane. En raison d'une trop grande différence entre la surface des pics de pentane et de polystyrène, l'évaluation directe de la teneur en masse de pentane par le rapport des surfaces correspondantes conduirait à des mesures trop imprécises.

⁸méthode d'identification et de dosages non-destructifs basé sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1000 μm .

Cette difficulté a été surmontée en analysant non plus une solution de billes expansibles dissoutes dans du THF mais plutôt un système ternaire billes/THF/PMMA⁹ dans lequel une masse connue du composé de référence, un PMMA de masse molaire 1830 g.mol^{-1} , a été ajoutée à l'échantillon précédent, afin d'obtenir des surfaces de pics comparables pour le pentane et le PMMA. La masse de pentane de cet échantillon de billes est ensuite déduite grâce à une courbe d'étalonnage reliant le rapport des masses de pentane et de PMMA ($\frac{m_2}{m_{PMMA}}$) à celui des surfaces correspondantes ($\frac{S_{C_5}}{S_{PMMA}}$) et établie à partir de mesures de GPC sur des solutions *n*-pentane/PMMA/THF de compositions connues. La figure 3.18 montre la courbe de calibration pentane/PMMA obtenue qui donne une relation linéaire entre les ratios de masses et de surfaces des pics, i.e. $\frac{m_2}{m_{PMMA}} \simeq \varpi \frac{S_{C_5}}{S_{PMMA}}$ avec $\varpi = 0,98$.

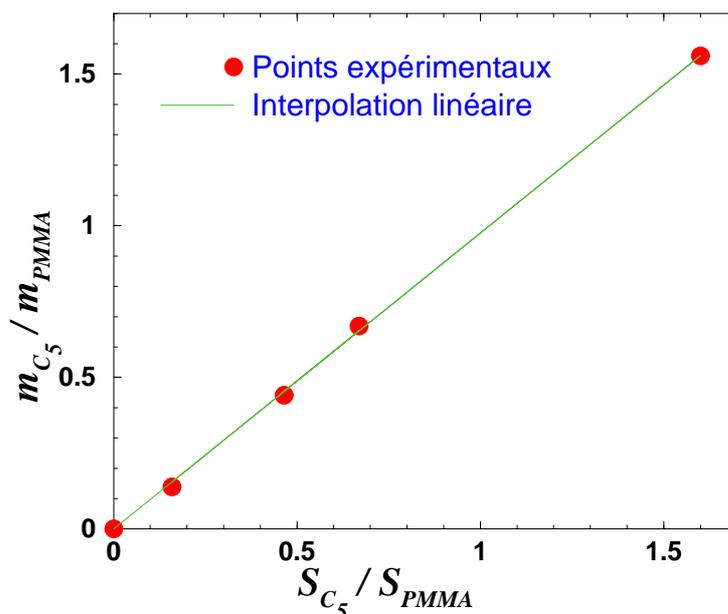


FIG. 3.18 – Étalonnage du pentane par du PMMA. En ordonnée est reporté le rapport des masses connues de pentane et de PMMA ($\frac{m_2}{m_{PMMA}}$) dissous dans 4 solutions de THF, et en abscisse le rapport des surfaces des pics correspondants ($\frac{S_{C_5}}{S_{PMMA}}$) déterminées par GPC. On obtient alors une droite dont la pente ϖ vaut environ 0,98.

⁹poly(méthyl-métacrylate).

• Résultats

La figure 3.19 montre le chromatogramme obtenu avec une solution contenant du PMMA et des billes expansibles R443B d'origine dissoutes dans du THF. Des analyses de surface effectuées, on obtient un ratio $\frac{S_{C_5}}{S_{PMMA}} \simeq 0,842$, soit une masse de pentane $m_2 = \varpi \frac{S_{C_5}}{S_{PMMA}} m_{PMMA} \simeq 3,9 \text{ mg}$. Conformément à la procédure de calculs indiquée ci-dessus, on trouve donc que la fraction massique de pentane de ces billes d'origine $\zeta := \frac{m_2}{m_{billes}}$ est égale à $8 \pm 0,5 \text{ wt}\%$; l'incertitude de $0,5 \text{ wt}\%$ étant une valeur communément admise pour ce type de détermination. On désignera désormais par B1 ces billes.

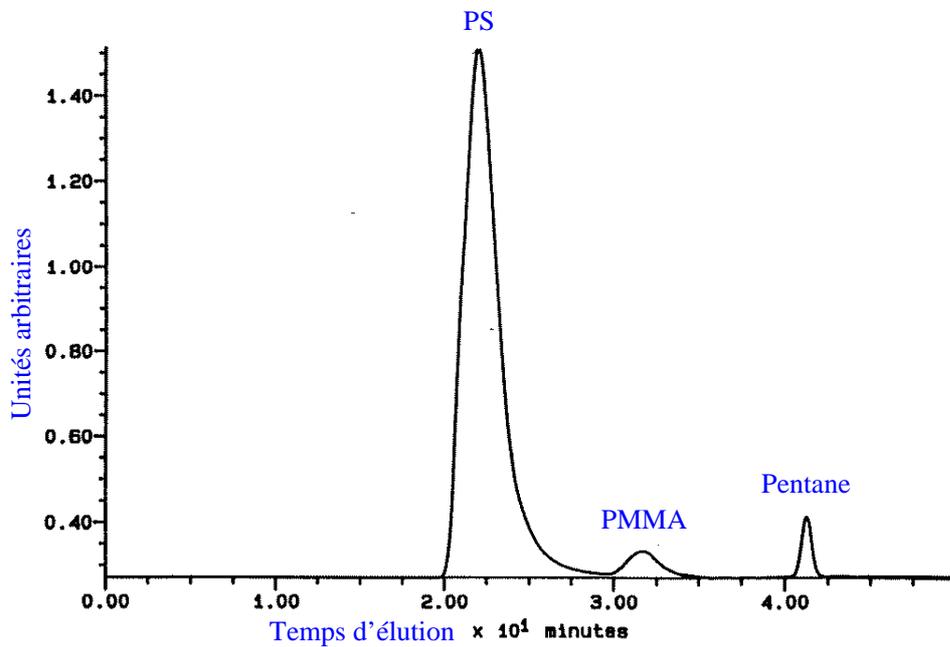


FIG. 3.19 – Chromatogramme par GPC de 49,4 mg de billes expansibles R443B d'origine dissoutes dans du THF avec 4,7 mg de PMMA comme composé de référence. Les aires des pics de pentane et de PMMA sont respectivement 6 749 578 et 8 018 209, ce qui donne une teneur en pentane $\zeta = 8 \pm 0,5 \text{ wt}\%$.

3.4.3 Dispositif expérimental d'observation de l'expansion d'une bille

La figure 3.20 montre de façon schématique le dispositif expérimental que l'on a mis au point. Il se compose d'un servo-régulateur de température de type Mettler FP80 imposant sa température de consigne à un porte-objet. Ce dernier est constitué de deux platines chauffantes usinées de façon à pouvoir accueillir un échantillon de petite taille.

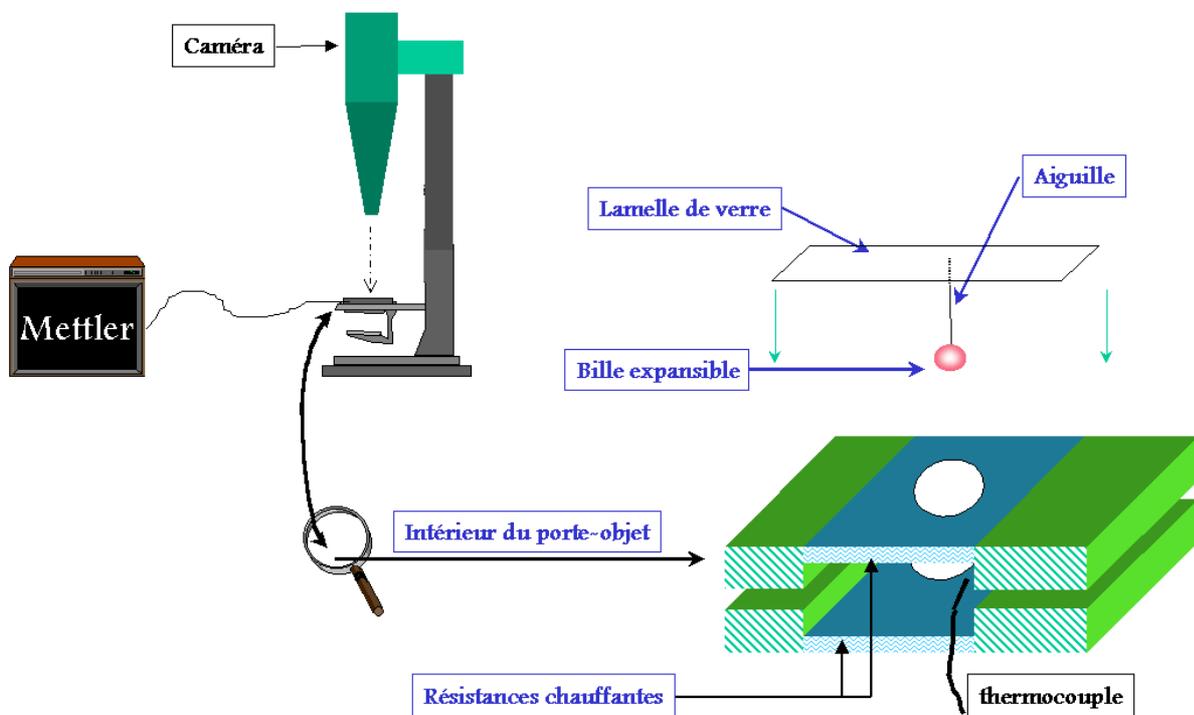


FIG. 3.20 – Dispositif expérimental d'expansion de billes dans l'air.

Chaque platine est percée transversalement par un trou circulaire qu'il a fallu agrandir pour pouvoir visualiser l'expansion totale d'une bille. Enfin, on a logé un thermocouple Cuivre/Constantan dans l'enceinte afin de s'assurer que la température désirée était bien celle régnant dans le porte-objet. L'expérience consiste à fixer une bille à une épingle (de couture !) laquelle est elle-même attachée à une lamelle de verre transparent. Le collage de ces trois éléments s'est à chaque fois fait avec de la loctite. On plonge alors une seule bille à la fois dans le porte-objet au travers du trou de la platine supérieure en y déposant la lamelle de verre. Au-dessus de celle-ci, se trouve une caméra enregistrant l'expansion de la bille.

La figure 3.21 montre l'expansion d'une bille de type B1 laquelle reste continuellement sphérique, ce qui indique que l'expansion est isotrope. Les séquences de la figure 3.21

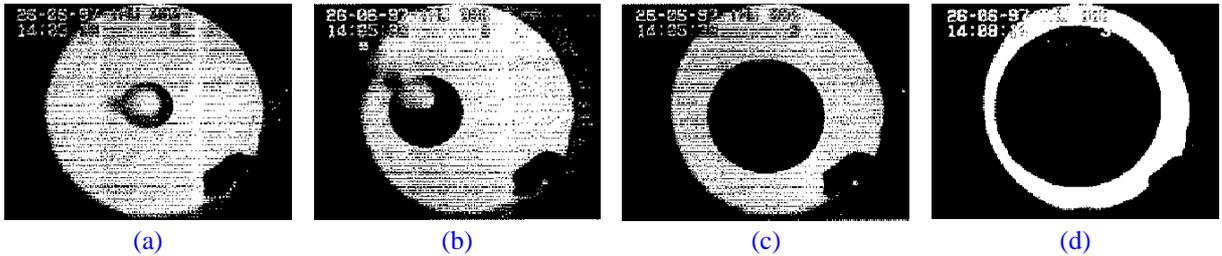


FIG. 3.21 – Observation de l'expansion d'une bille isolée à l'aide d'une caméra vidéo ; (a) : bille expansible initiale, (b) : expansion à 16 s, (c) : 22 s, (d) : 2 min 58 s. On distingue dans le coin droit du porte-objet l'extrémité du thermocouple.

ont en fait été numérisées à partir du film vidéo enregistré par la caméra, au moyen du logiciel ScionPlus. En outre, ce dernier permet à tout instant de calculer la surface correspondante de l'ombre de la bille en y superposant un cercle, cette dernière manipulation amplifiant légèrement les erreurs expérimentales sans que l'on puisse vraiment l'évaluer. Un simple calcul arithmétique permet alors de se ramener au diamètre Φ puis au taux d'expansion défini par $\frac{\Phi[t]-\Phi_0}{\Phi_0}$. La figure 3.22 montre l'évolution de cette quantité avec le temps au cours de différentes expansions à température constante ; on a reporté en Annexe B.2.1 la courbe d'évolution obtenue séparément pour chaque température.

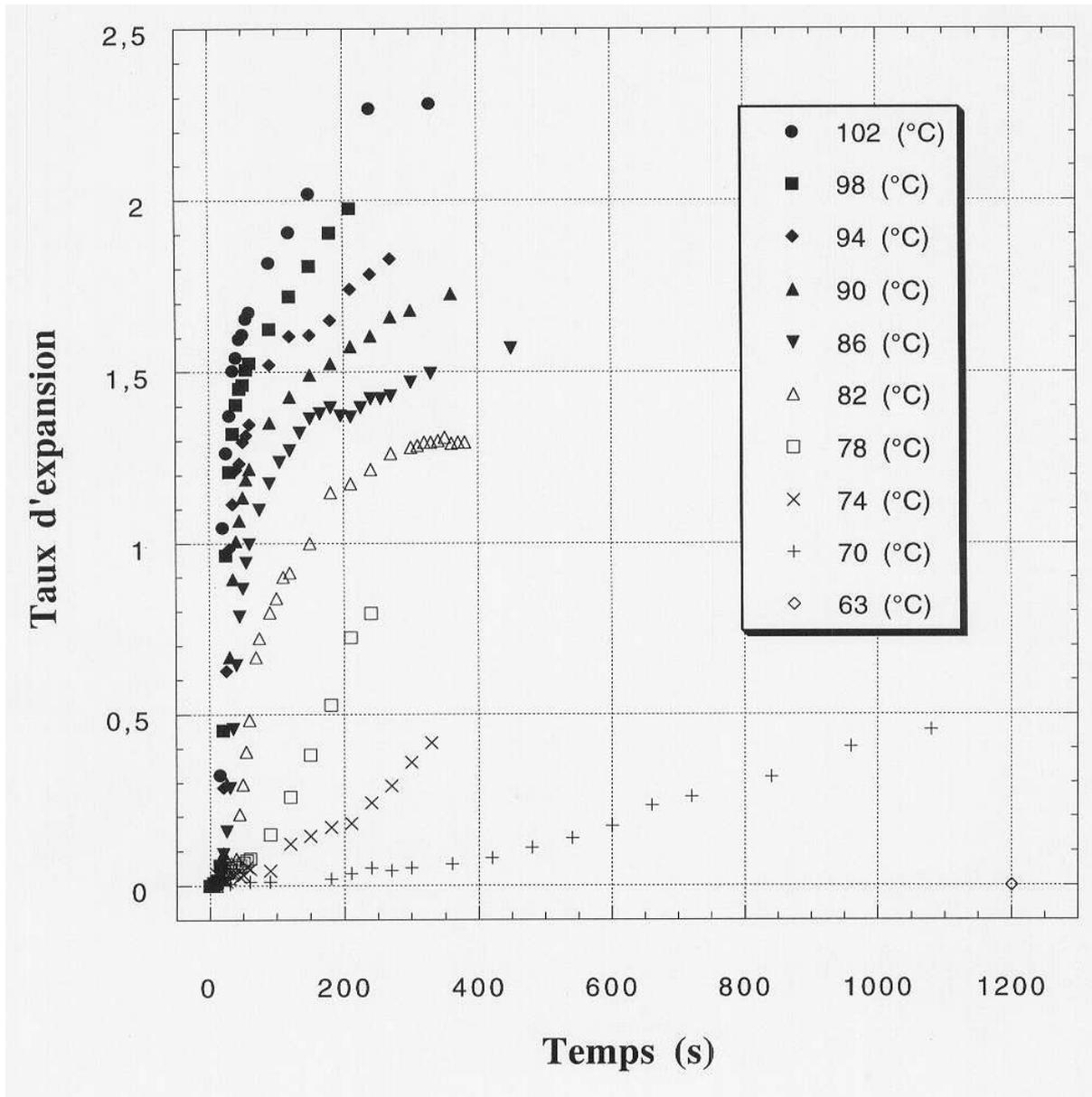


FIG. 3.22 – Allure générale de l'évolution du taux d'expansion des billes de type B1 en cours d'expansion isotherme dans l'air. Au-dessous de 63 °C aucune expansion n'est observée sur 20 min.

3.4.4 Analyse des résultats expérimentaux

3.4.4.1 Température de transition vitreuse des billes expansibles

De façon purement conventionnelle, on a défini la température de transition vitreuse du polystyrène des billes B1 comme étant la plus haute température pour laquelle aucune expansion n'est observée sur une fenêtre de temps de 20 *min*. Selon cette approche, on constate, d'après la figure 3.22, que la température de transition vitreuse du polystyrène plastifié par 8 *wt%* en masse de pentane est $T_g[8 \text{ wt}\%] = 63 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette valeur, confirmée à deux reprises¹⁰, est nettement plus faible que la température de transition vitreuse du polystyrène constitutif des billes (c'est-à-dire sans le pentane, mais avec les additifs), $T_{g_0} = 99 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure 3.8), ce qui était prévisible en raison de l'effet plastifiant du pentane. Il faut remarquer que la définition de T_g par la méthode des expansions ne donne aucune indication sur la vitesse de refroidissement qui lui serait associée en ACD (ni même sur la fréquence correspondante en AMD - cf. Annexe B.1.2), ce qui rend délicate la comparaison directe entre T_{g_0} et $T_g[8 \text{ wt}\%]$.

Afin de lever cette indétermination, on a essayé de mesurer la température de transition vitreuse de ce polystyrène plastifié en mettant directement une dizaine de billes B1 dans la cellule de l'ACD et en chauffant à une vitesse identique à celle utilisée pour le polystyrène extrait des billes PSa ou PSb (cf. sous-section 3.2.2.1), à savoir 10 $^\circ\text{C}$ par minute. L'idée consiste alors à comparer la T_g ainsi obtenue avec la valeur de 63 $^\circ\text{C}$ pour en déduire une *règle de conversion* entre ces deux types de mesure. Cependant, comme l'indique la figure 3.23, les mesures sont difficilement interprétables en terme de T_g . On observe, en effet, une remontée exothermique de la ligne de base à partir de 30 $^\circ\text{C}$ avant de faire place à une diminution endothermique vers 50 $^\circ\text{C}$. La partie exothermique est due vraisemblablement à la vaporisation du pentane liquide aux alentours de sa température d'ébullition (30-35 $^\circ\text{C}$). Cette transformation, en effet, nécessite un apport d'énergie proportionnel à la chaleur latente de vaporisation du pentane : l'ACD doit fournir une plus grande quantité de chaleur à la capsule contenant les billes pour maintenir la température de cette dernière égale à celle de la capsule vide de référence. On voit donc que le système est perturbé par ce phénomène ; à ceci, s'ajoute le changement des surfaces de contact entre les billes et la capsule qui sont d'ailleurs très mauvaises tant que les billes n'occupent pas tout le volume de la capsule. De plus, la température augmentant de 1 $^\circ\text{C}$ toutes les 6 secondes, une partie du pentane a le temps de se volatiliser entre l'instant où la capsule est à 30 $^\circ\text{C}$ et le moment où elle est proche de 50 $^\circ\text{C}$, ce qui rend inaccessible la connaissance de la teneur réelle en pentane des billes au moment où une température de transition vitreuse semble se manifester.

¹⁰on a aussi vérifié qu'il n'y a pas d'expansion à 61 $^\circ\text{C}$.

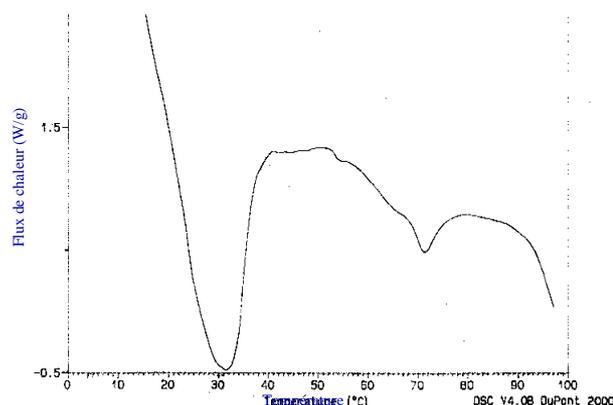


FIG. 3.23 – Tentative de détermination de la température de transition vitreuse par ACD de 9 *mg* de billes expansibles B1. Le programme de température est identique à celui défini pour les matériaux PSa et PSb (cf. figure 3.8), excepté qu'il n'a été exécuté qu'une seule fois.

3.4.4.2 Caractéristiques viscoélastiques du polystyrène des billes B1

• Principe de la détermination et hypothèses

L'analyse de l'expansion complète d'une bille durant toute la durée d'observation se révèle à l'heure actuelle impossible ; on voit aisément qu'il faudrait pour cela disposer d'un modèle valable en grandes déformations, ce qui n'est pas le cas. C'est pourquoi, on a dû se ramener à l'instant initial de chaque expansion, là où chaque bille commence seulement à se déformer. Pour des raisons qui apparaîtront dans la suite (traitement WLF [20]), une variable utile dans l'analyse que l'on va mener est la vitesse initiale d'expansion de la bille à une température constante. L'autre intérêt de cette variable réside dans le fait qu'elle est *a priori* définie pour un taux de pentane connu, i.e. la teneur initiale dans les billes déterminée par GPC.

Dans un premier temps, les données expérimentales regroupées dans la figure 3.22 ont été reprises séparément dans les figures B.5 - B.22 de l'Annexe B.2.1 pour déterminer la vitesse initiale d'expansion $v_{0,T}$ en fonction de la température. Dans le cas des billes B1 expansées dans l'air, on a défini cette vitesse comme étant la pente de la région linéaire dans les premiers instants de l'expansion ; cette zone ne commence pas forcément à $t = 0$ en raison du temps mis par la température pour atteindre la valeur désirée.

L'analyse théorique de la dépendance en température de $v_{0,T}$, dans le but de tenir compte du comportement de la bille au début de l'expansion, a été menée sous les 4 fortes hypothèses suivantes :

- l'équilibre thermique de la bille est atteint au moment où démarre l'expansion et l'histoire de la température est un échelon ;
 - la déformation thermique retardée (*relaxation de volume*, cf. section 3.1) est négligeable en raison, d'une part, de sa trop lente cinétique (3 heures pour atteindre le volume d'équilibre lors d'un saut de température de 105 °C à 95 °C et plus pour une température finale plus basse) vis-à-vis de l'échelle de temps prise en compte dans le calcul des vitesses d'expansion, et d'autre part de sa faible amplitude potentielle (1,8 %) par rapport aux taux d'expansions atteints ;
 - le pentane agit aussi bien comme plastifiant que comme générateur de pression intra-alvéolaire de sorte que la pression intra-alvéolaire de pentane gazeux et le comportement du polystyrène plastifié dépendent tous deux de la teneur en masse de pentane ζ ;
 - la distribution spatiale des molécules de pentane coïncide avec les pores créés juste au moment de l'expansion initiale.
- **Traitement micromécanique**

On considère maintenant un matériau alvéolaire à porosité fermée semblable à une bille expansée. Dans le cas de l'expansion dans l'air, ce corps est libre de se déplacer à sa surface. On suppose que la bille est à une température uniforme T , qu'elle contient ζ wt% de pentane, que la porosité c_ζ y est uniforme et que les parois de ses alvéoles (la matrice) sont élastiques, linéaires et isotropes. Dans ce cas, la déformation isotrope de cette bille, $\varepsilon_{\zeta,T}$, associée à une pression intra-alvéolaire $P_{\zeta,T}$ causée par la fraction massique ζ de pentane, se déduit de (2.36)

$$(3.25) \quad \varepsilon_{\zeta,T} = \frac{c_\zeta}{1 - c_\zeta} \frac{1 - \nu_1^{\zeta,T}}{2(1 - 2\nu_1^{\zeta,T})} \frac{1}{k_1^{\zeta,T}} P_{\zeta,T},$$

où $k_1^{\zeta,T}$ et $\nu_1^{\zeta,T}$ sont respectivement le module de compressibilité et le coefficient de Poisson du polystyrène plastifié des parois des alvéoles à la température T . Si maintenant le comportement de ce dernier est viscoélastique linéaire, isotrope et non-vieillissant, si le coefficient de Poisson, le taux de pentane et la porosité sont supposés constants, alors, en suivant la même méthode que celle indiquée à la section 2.5, la relation (3.25) devient pour une histoire quelconque de pression intra-alvéolaire $P_{\zeta,T}[t]$

$$(3.26) \quad \varepsilon_{\zeta,T}[t] = \frac{c_\zeta}{1 - c_\zeta} \frac{1 - \nu_1}{2(1 - 2\nu_1)} \mathcal{J}_{\zeta,T}[t] \star P_{\zeta,T}[t],$$

où ν_1 est le coefficient de Poisson de la matrice supposé constant, \star est le produit de convolution de Riemann et $\mathcal{J}_{\zeta,T}$ la fonction de retard en compression hydrostatique de la matrice (inverse au sens des convolutions de la fonction de relaxation en compression hydrostatique du polystyrène plastifié, $k_1^{\zeta,T}[t]$).

Les relations (2.36), (3.25), et (3.26) ont été établies pour calculer, entre deux configurations très proches, la déformation d'une bille antérieurement expansée. Ces relations restent applicables pour un état initial correspondant au début de l'expansion. De cette façon, ζ est identique à la teneur initiale en masse de pentane dans une bille et la pression intra-alvéolaire $P_{\zeta,T}$ est assimilée à la pression relative de vapeur saturante du pentane $P_{vs}[T]$. Celle-ci est donnée dans la littérature par la loi phénoménologique de Dupré [28]. On en déduit alors la dépendance en température de la pression intra-alvéolaire de pentane par soustraction de la pression atmosphérique (environ 0,1 MPa), soit

$$(3.27) \quad \log[P_{vs}[T]] \simeq -6,5 + \frac{30}{T} + 3 \log[T],$$

où la température T est en degré Celsius et \log le logarithme décimal. On suppose de plus que la température de chaque bille expansible atteint instantanément la température à l'intérieur du porte-objet, si bien que la pression intra-alvéolaire est proportionnelle à la fonction de Heaviside \mathcal{H}

$$(3.28) \quad P_{\zeta,T}[t] := P_{vs}[T] \mathcal{H}[t]$$

Par dérivation de (3.26) par rapport au temps, puis par substitution de (3.28) pour $P_{\zeta,T}$, et en fixant $t = 0$, on obtient l'expression de la vitesse initiale d'expansion d'une bille $v_{0,T}$

$$(3.29) \quad v_{0,T} := \frac{d\varepsilon_{\zeta,T}}{dt}[0] = \frac{c_\zeta}{1 - c_\zeta} \frac{1 - \nu_1}{2(1 - 2\nu_1)} \frac{d\mathcal{J}_{\zeta,T}}{dt}[0] P_{vs}[T].$$

Conformément aux hypothèses introduites, (3.29) n'est pas valable pour de grands temps d'expansion car dans ce cas, la pression intra-alvéolaire n'est plus constante et la matrice devient élastoviscoplastique.

Comme le montre (3.29), le rapport des vitesses initiales d'expansion à différentes températures de billes contenant la même teneur de pentane ζ fournit une méthode de détermination du type de comportement thermomécanique des parois des alvéoles en fonction du taux initial de pentane. Par exemple, si le principe de l'équivalence temps-température (cf. section 2.6) s'applique au-dessus de la température de transition vitreuse du polystyrène plastifié par le pentane, alors le facteur de translation $a_{T_g[\zeta]} [T]$ peut être facilement identifié

$$(3.30) \quad \frac{v_{0,T}}{P_{vs}[T]} = \frac{\frac{d\mathcal{J}_{\zeta,T}}{dt}[0]}{\frac{d\mathcal{J}_{\zeta,T_g[\zeta]}}{dt}[0]} \frac{v_{0,T_g[\zeta]}}{P_{vs}[T_g[\zeta]]} = a_{T_g[\zeta]}[T] \frac{v_{0,T_g[\zeta]}}{P_{vs}[T_g[\zeta]]}.$$

Si la capacité d'une bille à s'expanser est supposée être limitée, dans les premiers instants, à l'aptitude des chaînes du polystyrène à développer des mouvements de type transition vitreuse, alors la dépendance en température de la vitesse initiale, ou plus précisément de la quantité $\log[a_{T_g}[T]]$ peut être analysée en faisant appel à l'équation classique de WLF [20]

$$(3.31) \quad \log[a_{T_g}[T]] = \log\left[\frac{v_{0,T}}{P_{vs}[T]}\right] - \log\left[\frac{v_{0,T_g}}{P_{vs}[T_g]}\right] = C_1^g \frac{T - T_g}{C_2^g + (T - T_g)}.$$

Les paramètres C_1^g et C_2^g peuvent s'interpréter au travers de la théorie du volume libre (cf. sous-section 3.5.3) et sont en général définis respectivement à 0,2 et 2 °C près, tandis que la température T_∞ définie par

$$(3.32) \quad T_\infty := T_g - C_2^g$$

est la température critique faisant tendre le facteur de translation vers la valeur nulle. D'après la relation (2.42), ceci veut dire qu'à T_∞ , la variation de la fonction de retard en compression hydrostatique durant un intervalle de temps est égale à celle qui aurait lieu à T_g durant le même intervalle de temps multiplié par le facteur de translation $a_{T_g}[T_\infty]$, i.e. un intervalle de temps nul. Autrement dit, aucune variation de $\mathcal{J}_{\zeta, T_\infty}$ ne peut être observée pour n'importe quel intervalle de temps ; ceci rejoint la définition de la température T_2 , limite thermique théorique inférieure pour la température de transition vitreuse (cf. sous-section 3.1.2 et note 4). Au-dessous de T_∞ , les mouvements macromoléculaires de type transition vitreuse ne peuvent plus être observés même si la fenêtre de temps expérimentale est infinie ; $T_\infty = \lim_{\substack{q \rightarrow 0 \\ q < 0}} T_g[q]$ et est en général définie à 5 °C près.

• Résultats

On a reporté sur la figure 3.24 la quantité $\log[\frac{v_{0,T}}{P_{vs}[T]}]$ en ordonnée et la température en abscisse. En raison de l'impossibilité de connaître la vitesse minimale détectable selon la procédure utilisée, on a dû se résoudre à ne pas faire le traitement WLF à la température de transition vitreuse de ces billes B1, i.e. 63 °C, mais plutôt à la température de référence de 70 °C ; l'essentiel étant qu'elle soit supérieure à T_g . Comme l'indique la figure 3.24, l'interpolation des résultats expérimentaux par l'équation (3.31) est satisfaisante ; les paramètres $C_1^{70^\circ C}$ et $C_2^{70^\circ C}$ valent respectivement $4,3 \pm 0,2$ et 22 ± 2 °C. Dans le cas présent, la température critique des mouvements de transition vitreuse est définie par $T_\infty = 70 - C_2^{70^\circ C}$, ce qui donne $T_\infty[\zeta = 8 \text{ wt}\%] = 48 \pm 5$ °C. Cette estimation est dans les ordres de grandeur de la température de transition secondaire β (tableau 1.2) ainsi que de la T_∞ du polystyrène pur [31]. Elle est par contre très supérieure à 20 °C tout en concernant un polystyrène détenant plus de pentane que n'en contient celui des parois des alvéoles des billes de PSE après démoulage.

Ce résultat suggère donc que la viscoélasticité du polystyrène des parois des alvéoles, établie comme étant un mécanisme important vis-à-vis du post-retrait à 20 °C, n'est pas activée par des mouvements macromoléculaires de type transition vitreuse même s'il reste du pentane résiduel après démoulage.

3.5 Plastification du polystyrène par le pentane

L'étude expérimentale précédente présente l'inconvénient d'avoir été réalisée dans l'air, ce qui n'assure pas un bon transfert thermique lorsque la bille est placée à l'intérieur du porte-objet. Afin de pallier cette difficulté, on a effectué le même type d'expansion

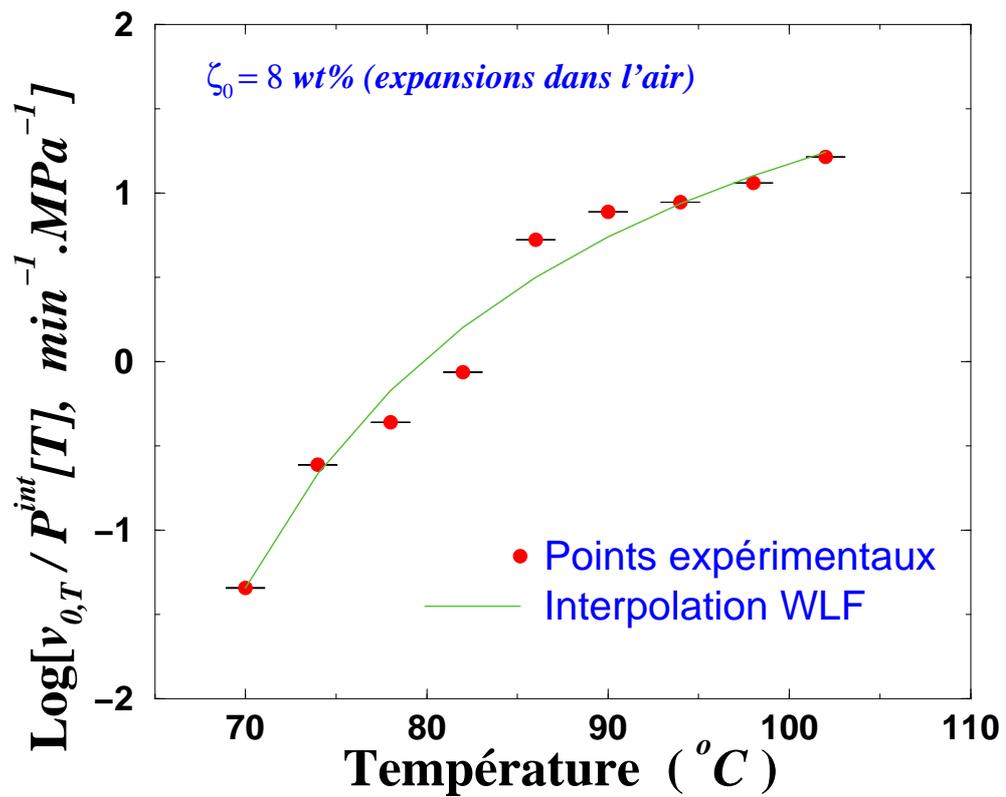


FIG. 3.24 – Traitement des données expérimentales d'expansion dans l'air de billes, à 8 % en masse initiale de pentane, par analyse de type WLF.

dans un bain d'huile thermostaté. Pour compléter l'étude de la mobilité moléculaire du polystyrène plastifié par le pentane, on a essayé d'étudier l'influence du taux de pentane sur les coefficients WLF. Ceci permet alors d'envisager une détermination du comportement de ce matériau pour toute température supérieure à $T_g[\zeta]$ et pour ζ allant jusqu'à 8 wt%.

3.5.1 Préparation de nouveaux types de billes

Deux lots supplémentaires de billes expansibles, contenant moins de pentane, ont été fabriqués à partir des billes B1 (suite à un certain nombre d'essais préparatoires). Dans le premier, des billes d'origine ont été placées dans un four à 20 °C pendant 65 heures sous vide. La teneur en pentane de ces billes, notées B2, calculée par GPC (cf. sous-section 3.4.2.1), se trouve réduite à $6 \pm 0,5$ wt%. Une évacuation plus prononcée du pentane a été effectuée en procédant de la façon suivante : des billes B1 ont été placées sous vide dans un dessiccateur à 20 °C pendant 120 heures, puis à 40 °C pendant 40 heures, et finalement ont été laissées au repos pendant 90 heures à 67 °C et à la pression atmosphérique. La teneur en pentane de ces billes, notées B2, à nouveau calculée par GPC, n'est plus désormais que de 1 wt%.

3.5.2 Dispositif expérimental

On a dû mener l'étude de la plastification du polystyrène par du pentane à différentes teneurs en substituant une simple binoculaire optique, munie d'un réticule micrométrique, à la caméra vidéo que l'on avait utilisée pour suivre l'évolution de la surface d'une bille en expansion dans l'air (cf. sous-section 3.4.3) pour des raisons de disponibilité du matériel. En revanche, chaque bille a été cette fois-ci plongée dans un bain d'huile de silicone thermostaté ; ceci présente l'avantage par rapport à l'air d'être dans des conditions d'équilibre et d'échange thermiques beaucoup plus favorables.

Un aménagement spécial de l'intérieur du porte-objet thermiquement contrôlé par le Mettler FP80 de la figure 3.20 a dû être effectué pour pouvoir contenir le bain d'huile. Dans un premier temps, il a fallu agrandir le trou de la platine chauffante supérieure permettant de voir l'intérieur du porte-objet afin de pouvoir suivre toute l'expansion. Ensuite, on a utilisé comme mini-cuve du bain une bague découpée d'un tube creux en aluminium de hauteur 10 mm, de diamètre intérieur 16 mm et extérieur 20 mm (figure 3.25). Le fond de la bague a été bouché par un bout de scotch résistant aux hautes températures (ce qui n'a pas empêché de devoir le remplacer après quelques expansions). Au travers des parois latérales, un trou débouchant a été usiné afin d'installer le bout du thermocouple (Cuivre/Constantan) de contrôle de la température. On colmate ensuite les brèches par du mastic à base de silicone. On peut noter qu'avant d'en venir à une telle installation, plusieurs tentatives et améliorations successives ont été nécessaires. Ainsi on a commencé les expansions directement dans le porte-objet en utilisant divers écrous et rondelles comme cuve d'huile. Puis il a fallu fixer la bille car elle se mettait à flotter dans

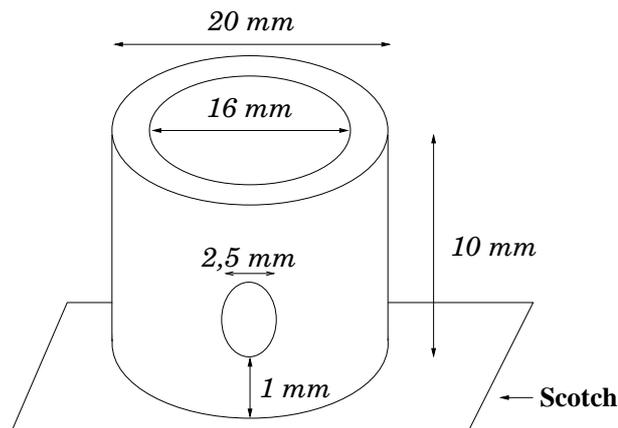


FIG. 3.25 – Réalisation de la cuve destinée à contenir le bain thermostaté d’huile (les échelles ne sont pas respectées). Cette pièce, dont le fond est bouché par du scotch, est posée sur la platine inférieure du porte-objet du Mettler. On introduit la bille par le haut.

l’huile en cours d’expansion ; on l’a d’abord fait au fond de l’écrou en la mettant entre deux bandes de scotch. Cependant, ceci ne donnait pas de bons résultats et nous a amenés à imaginer de la fixer par une épingle attachée à une lamelle de verre transparente. Il a ensuite fallu refaire d’autres bagues pour mettre le thermocouple à la bonne profondeur (il ne doit pas toucher la bille en expansion), pour bien positionner chaque bille (elle ne doit pas toucher la paroi intérieure ou le fond de la bague, ni sortir de l’huile). Enfin, la présence du bain d’huile obligeant à surélever la platine supérieure, par rapport à sa position initialement prévue par le fabricant, il a fallu mieux isoler thermiquement le porte-objet en y posant un collier en aluminium afin de réduire les pertes calorifiques.

Comme pour les expansions dans l’air, une seule bille à la fois, collée à l’extrémité d’une aiguille de couture solidaire d’une lamelle de verre transparent, est plongée dans le bain d’huile porté auparavant à une température que l’on a laissée se stabiliser. Au-dessus de la lamelle, se trouve une binoculaire optique (figure 3.26), munie dans une visée d’un réticule micrométrique de 150 graduations (une graduation = $20 \mu m$) permettant ainsi de mesurer le diamètre d’une bille en cours d’expansion. Ces mesures ont été effectuées à l’oeil nu et en temps réel ; dans ce cas, un deuxième expérimentateur, M. Thavarajah Shanmuganathan¹¹, a été nécessaire. On a relevé le diamètre toutes les 15 secondes durant la première minute de l’expansion, puis toutes les minutes dans les 9 minutes suivantes et enfin toutes les deux minutes jusqu’à atteindre un temps d’observation total de 20 min. Les figures 3.27, 3.28, et 3.29 montrent l’évolution avec le temps de la variation relative du diamètre ($\frac{\Phi[t]-\Phi_0}{\Phi_0}$) d’une bille respectivement de type B1, B2, et B3 au cours de différentes expansions isothermes. D’après la définition de T_g que l’on a adoptée dans la sous-

¹¹ alors étudiant en Licence de Physique de l’Université d’Orsay.

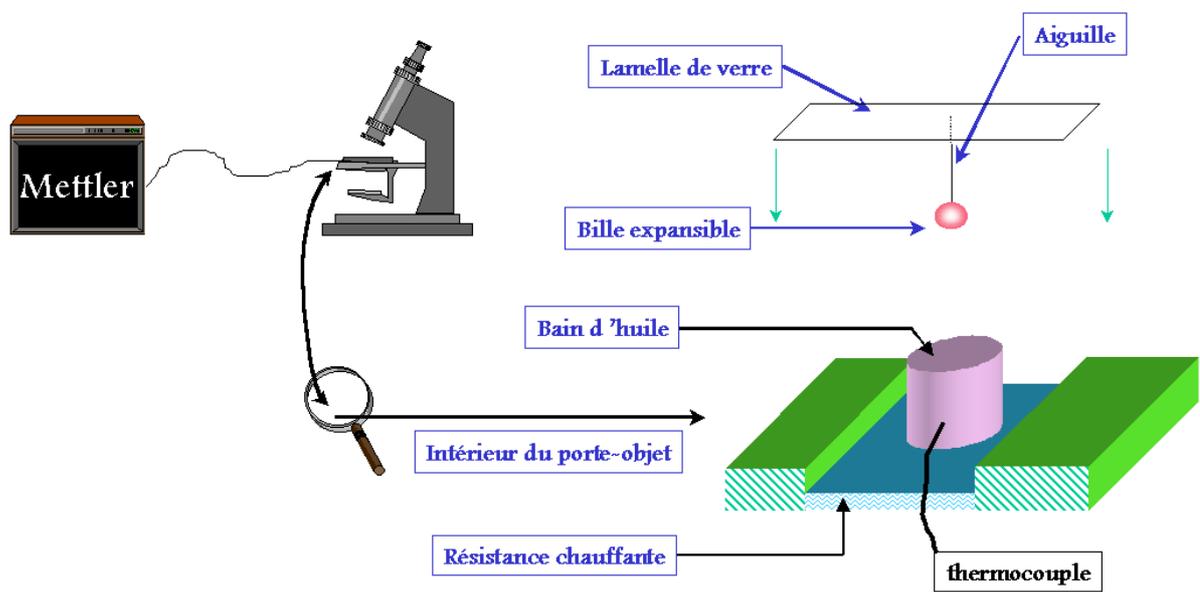


FIG. 3.26 – Schéma du dispositif expérimental d'expansion de billes dans l'huile.

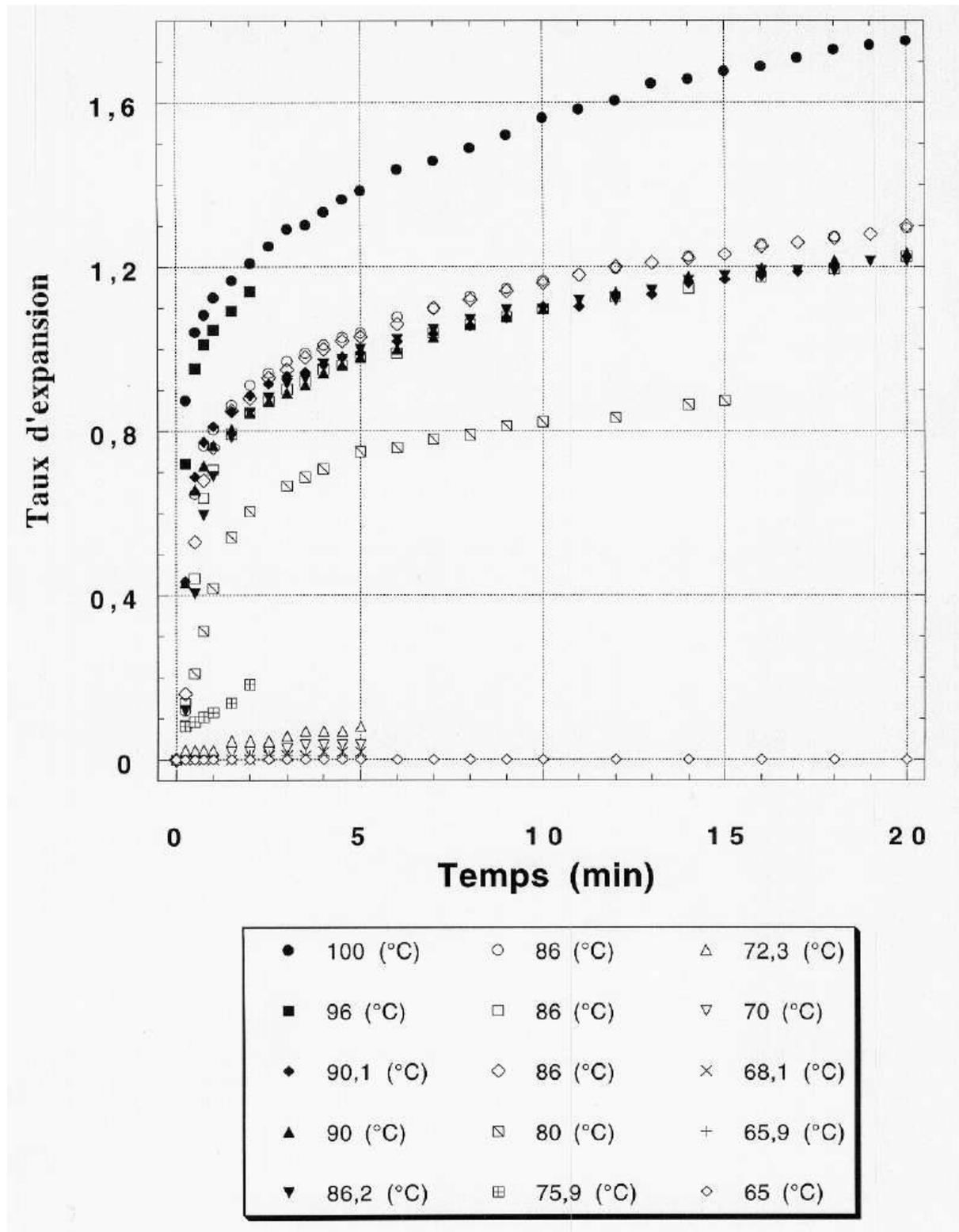


FIG. 3.27 – Allure générale de l'évolution du taux d'expansion des billes de type B1 en cours d'expansion isotherme dans l'huile. Au-dessous de 65°C aucune expansion n'est observée sur 20 min.

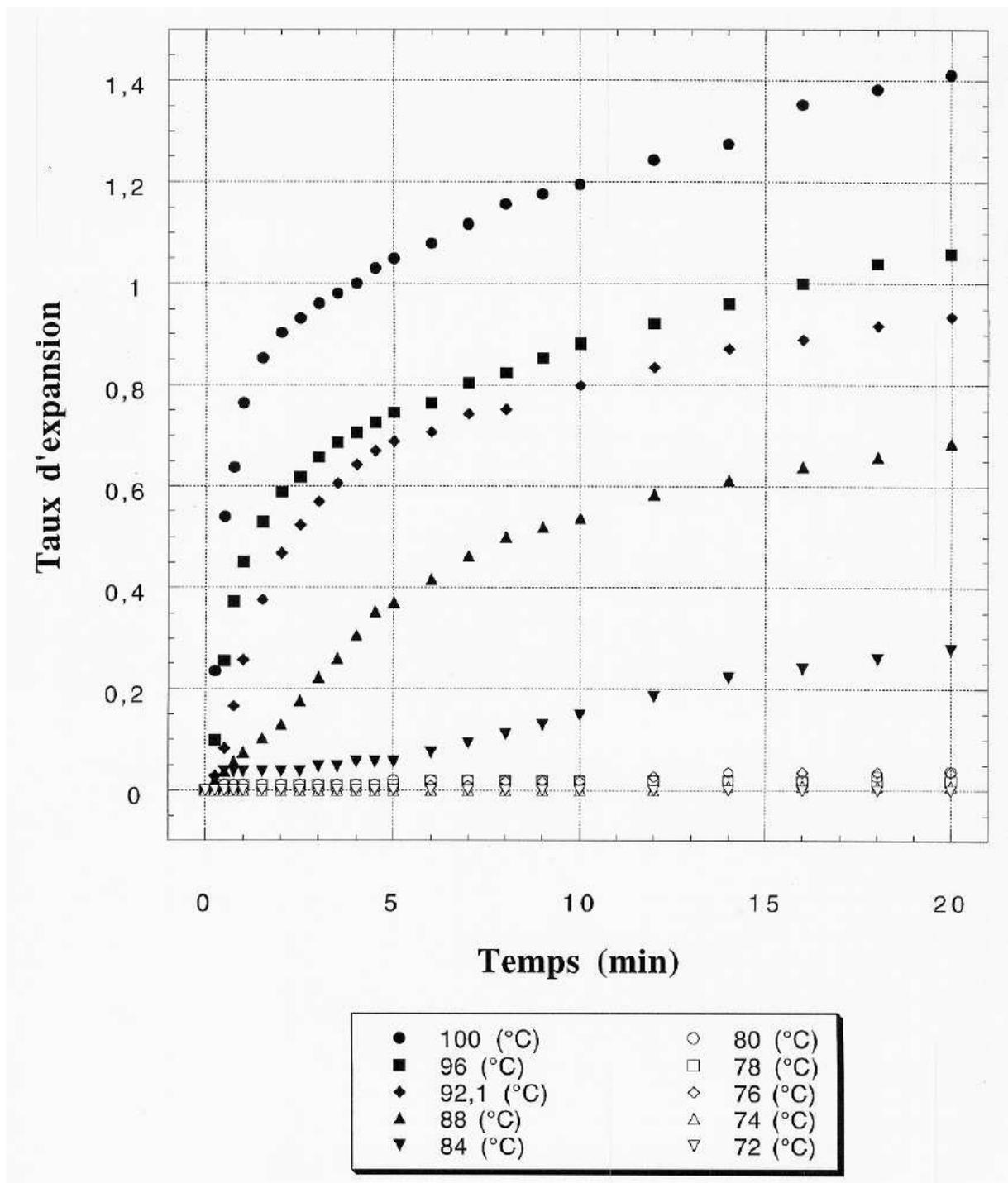


FIG. 3.28 – Allure générale de l'évolution du taux d'expansion des billes de type B2 en cours d'expansion isotherme dans l'huile. Au-dessous de 72 °C aucune expansion n'est observée sur 20 min.

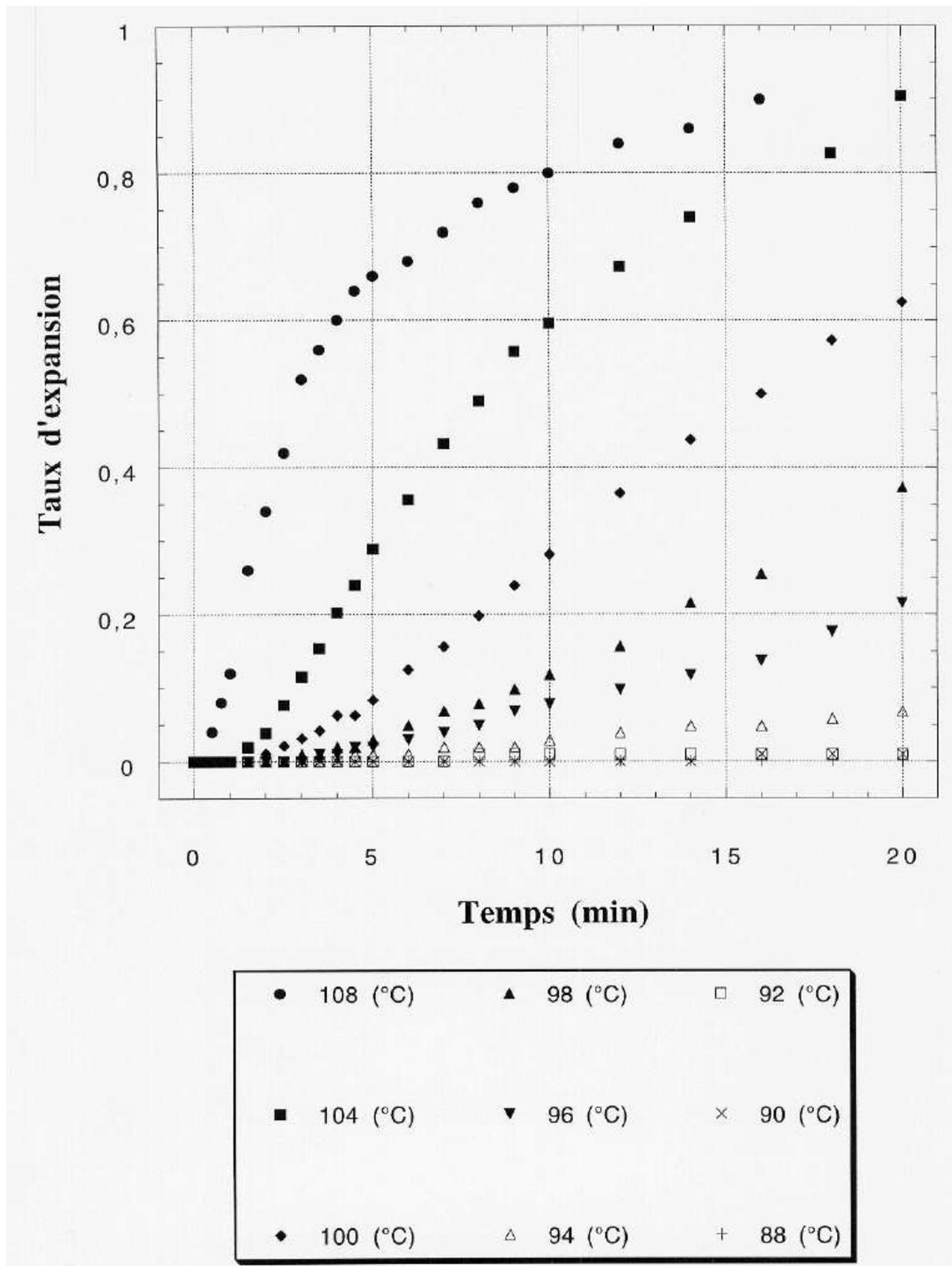


FIG. 3.29 – Allure générale de l'évolution du taux d'expansion des billes de type B3 en cours d'expansion isotherme dans l'huile. Au-dessous de $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ aucune expansion n'est observée sur 20 min .

section 3.4.4.1, on constate que pour un taux initial de pentane de 8 wt%, 6 wt%, et 1 wt%, la température de transition vitreuse augmente respectivement de 65 °C à 72 °C et à 88 °C, ce qui conforte l'idée d'une plastification du polystyrène par le pentane.

3.5.3 Analyse des résultats expérimentaux

On a procédé de la même façon que celle indiquée dans la sous-section 3.4.4.2, équations (3.25) - (3.32). En particulier, dans l'expression de la pression intra-alvéolaire, il faut également soustraire la pression hydrostatique de l'huile. Un simple calcul d'une bille plongée à une profondeur moyenne de $\simeq 0,005\text{ m}$ dans de l'huile de masse volumique $\simeq 965\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 25 °C et de coefficient de dilatation de $\simeq 9,45 \times 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 25 °C et 100 °C [26], montre que cette pression hydrostatique¹² est pratiquement indépendante de la température et très faible ($\simeq 44\text{ Pa}$) par rapport à la pression de vapeur saturante du pentane. On a donc négligé ce terme et conservé la relation (3.27).

Ensuite, à la différence des expansions dans l'air, on a effectué une estimation de la vitesse initiale d'expansion à la température de transition vitreuse de chaque série de billes. Théoriquement, cette vitesse devrait être nulle puisque l'on ne constate aucune expansion pendant les 20 min d'observation, selon la définition adoptée de T_g par expansion. On a pris le parti de définir cette vitesse comme étant le seuil inférieur de détection permis par le dispositif expérimental utilisé. Ainsi, en définissant le plus petit diamètre détectable sur 20 min égal à une demi-graduation du réticule (i.e. 20 μm) et en prenant un diamètre moyen des billes expansibles d'environ 1 mm, ce seuil vaut $v_{0,T_g} \simeq 4,8 \times 10^{-4}\text{ min}^{-1}$ quelle que soit la série, B1, B2, B3 considérée.

Comme indiqué sur les figures 3.30 à 3.32, le traitement WLF appliqué aux résultats expérimentaux se révèle dans tous les cas satisfaisants. Les valeurs des coefficients viscoélastiques C_1^g et C_2^g sont données dans le tableau 3.2, ainsi que la température critique $T_{\infty}[\zeta]$. Ces coefficients peuvent être discutés dans le cadre de la théorie du volume libre [5], [6], [37] en supposant deux concepts simples :

- à $T > T_g$, la viscosité η dépend de la fraction de volume libre $f[T]$ selon la loi de Doolittle

$$(3.33) \quad \ln[\eta[T]] = \ln A + \frac{B}{f[T]},$$

où A et B sont des constantes, B étant prise en général égale à 1 ;

- la fraction de volume disponible au-dessus de T_g augmente avec la température selon la relation

$$(3.34) \quad f[T] = f[T_g] + \alpha_f[T - T_g],$$

¹²son expression est donnée par $\rho_h g h e^{-\alpha_h(T-25)}$ où ρ_h et α_h sont respectivement la masse volumique et le coefficient de dilatation volumique de l'huile de silicone à 25 °C, h la profondeur moyenne de la bille dans l'huile, T , la température en degré Celsius, et $g \simeq 9,81\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$, l'accélération de la pesanteur.

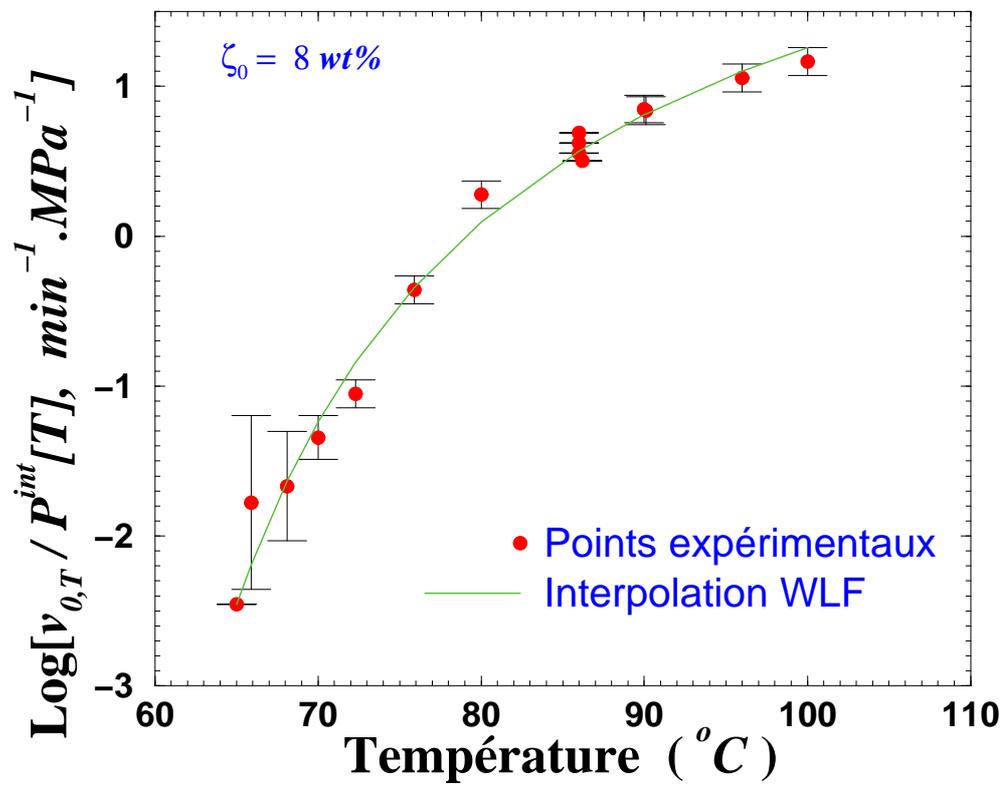


FIG. 3.30 – Traitement des données expérimentales d'expansion de billes dans l'huile à 8 % en masse initiale de pentane par une analyse de type WLF.

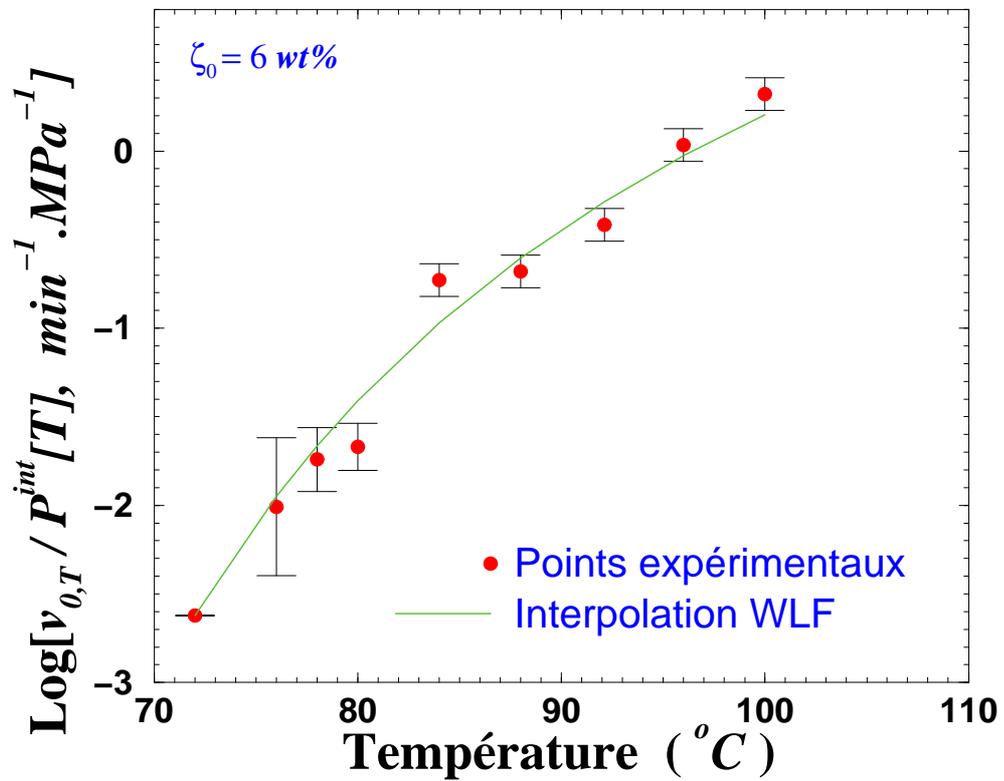


FIG. 3.31 – Traitement des données expérimentales d'expansion de billes dans l'huile à 6 % en masse initiale de pentane par une analyse de type WLF.

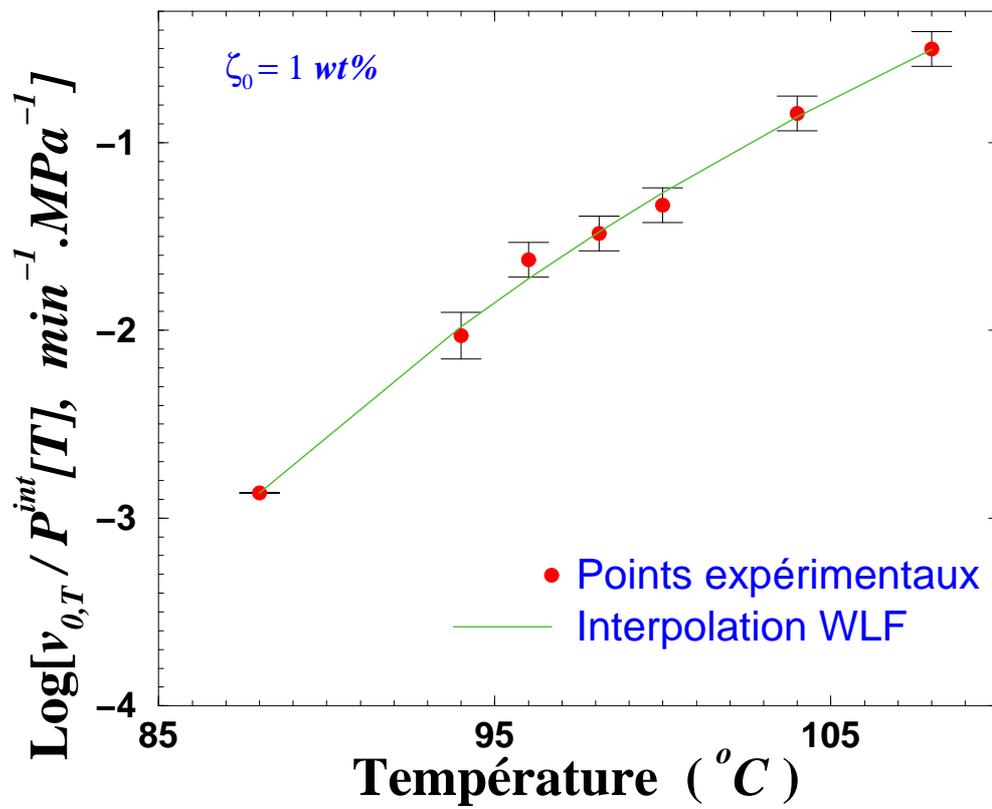


FIG. 3.32 – Traitement des données expérimentales d'expansion de billes dans l'huile à 1 % en masse initiale de pentane par une analyse de type WLF.

ζ (wt%)	T_g ($^{\circ}C$)	C_1^g	C_2^g ($^{\circ}C$)	$\frac{f[T_g]}{B}$ (%)	$\frac{\alpha_f}{B}$ ($10^{-4} \text{ }^{\circ}C^{-1}$)	T_{∞} ($^{\circ}C$)
0	99 ± 1	$13,4 \pm 0,2$	55 ± 2	$3,24 \pm 0,05$	$5,9 \pm 0,3$	44 ± 5
$1 \pm 0,5$	88 ± 1	$8,3 \pm 0,2$	50 ± 2	$5,24 \pm 0,13$	$10,5 \pm 0,7$	38 ± 5
$6 \pm 0,5$	72 ± 1	$6,1 \pm 0,2$	32 ± 2	$7,13 \pm 0,23$	$22,3 \pm 2,1$	40 ± 5
$8 \pm 0,5$	65 ± 1	$5,6 \pm 0,2$	18 ± 2	$7,76 \pm 0,28$	$43,1 \pm 6,3$	47 ± 5

TAB. 3.2 – Paramètres WLF du polystyrène plastifié par du pentane. Les coefficients WLF du polystyrène pur sont extraits de [31].

où $f[T_g]$ est la fraction de volume libre à T_g et α_f le coefficient de dilatation thermique de cette fraction au-dessus de T_g . Ces quantités sont reliées aux coefficients WLF par

$$(3.35) \quad f[T_g] = \frac{B}{2,3 C_1^g} \quad \alpha_f = \frac{f[T_g]}{C_2^g}.$$

Les valeurs de $f[T_g[\zeta]]$ et de $\alpha_f[T_g[\zeta]]$ sont également données dans le tableau 3.2. On constate que la fraction de volume libre disponible à T_g et le coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre au-dessus de T_g augmentent fortement tous les deux avec la teneur en pentane.

3.5.4 Comparaison entre les expansions dans l'air et dans l'huile de billes B1

Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des coefficients WLF de billes B1 expansées à l'air et dans de l'huile. On rappelle que dans la sous-section 3.4.4.2, on avait seulement

	T_g ($^{\circ}C$)	C_1^g	C_2^g ($^{\circ}C$)	T_{∞} ($^{\circ}C$)
Air	63 ± 1	$6,3 \pm 1,7$	15 ± 2	48 ± 5
Huile	65 ± 1	$5,6 \pm 0,2$	18 ± 2	47 ± 5

TAB. 3.3 – Paramètres WLF du polystyrène plastifié par 8 wt% de pentane calculés selon que les billes sont expansées à l'air ou dans de l'huile.

pu calculer les paramètres $C_1^{70^{\circ}C} = 4,3 \pm 0,2$ et $C_2^{70^{\circ}C} = 22 \pm 2 \text{ }^{\circ}C$ au lieu de C_1^g et C_2^g . Pour obtenir ces derniers, on utilise les relations classiques suivantes entre les coefficients WLF calculées à T_g et à une autre température de référence $T_r > T_g$ [37]

$$(3.36) \quad C_2^g = C_2^{T_r} + T_g - T_r \quad C_1^g = \frac{C_1^{T_r} C_2^{T_r}}{C_2^g}$$

On peut noter que dans le cas des billes B1, on trouve à peu près la même température critique T_∞ tandis que T_g diffère de 2 °C. Cette différence est sans doute due à l'imprécision des instruments de mesure utilisés. On peut, en effet, facilement concevoir que le traitement numérique des images issues de la caméra vidéo utilisée lors des expansions dans l'air donne une évaluation plus précise des variations de diamètres que ne le fait l'utilisateur par le biais de la binoculaire. La caméra permettant donc de détecter de plus petites variations, il en découle une température de transition vitreuse plus faible pour le même temps d'observation. Cette explication reste valable pour les différences sur les coefficients C_1^g, C_2^g et $C_1^{70^\circ C}, C_2^{70^\circ C}$, l'incertitude sur $C_1^{70^\circ C}$ devenant même non négligeable par rapport à sa valeur.

3.5.5 Discussion sur les variations des coefficients WLF avec le taux de pentane

Les résultats précédents peuvent être discutés selon deux orientations ; l'une vers le phénomène physico-chimique de plastification du polystyrène par le pentane, l'autre vers le problème du retrait et du post-retrait du PSE après démoulage.

En ce qui concerne la plastification du polystyrène des billes, la figure 3.33 montre la variation de T_g , $f[T_g]$, et α_f avec la teneur en pentane ζ . Même s'il n'existe pas de preuve que toutes les molécules de pentane sont en interaction avec des segments des chaînes de polystyrène et donc agissent comme des plastifiants, la figure 3.33 montre que le sens de variation des paramètres WLF est raisonnable, d'un point de vue qualitatif au moins. L'augmentation par un facteur de 2,4 de la fraction de volume libre à T_g lorsque T_g passe de 97 °C à 65 °C semble raisonnable et en accord avec l'ordre de grandeur de $f[T_g]$ [20]. Plus surprenante est l'augmentation énorme de α_f , même pour des taux de pentane aussi petits que 6 wt%. À notre connaissance, un tel effet n'a jamais été reporté dans la littérature. Toutefois, il faut noter que les diluants traditionnellement utilisés (comme ceux pour modifier le comportement mécanique du polychlorure de vinyle) sont des molécules ramassées et à faible pression de vapeur. On peut penser que la particularité constatée ici serait le résultat de nombreux degrés de liberté disponibles dans les molécules très flexibles de pentane sur le domaine de température concerné.

En ce qui concerne le problème des variations dimensionnelles du PSE après démoulage, deux points méritent d'être abordés. On trouve d'abord que la température critique thermique T_∞ est comprise entre 38 °C et 47 °C, pour le domaine de taux de pentane étudié, par expansion dans de l'huile, tandis qu'elle est d'environ 48 °C lorsqu'on la déduit des expériences d'expansion dans l'air. Dans tous les cas, ces résultats signifient que la *relaxation moléculaire* associée aux mouvements de type transition vitreuse des chaînes de polystyrène n'est pas susceptible d'être active au-dessous de 38 °C. Cette conclusion demeure vraie quel que soit le degré d'expansion des billes, puisque T_∞ ne dépend pas de la teneur résiduelle en pentane. D'un autre côté, ceci ne veut pas dire qu'à 20 °C tout

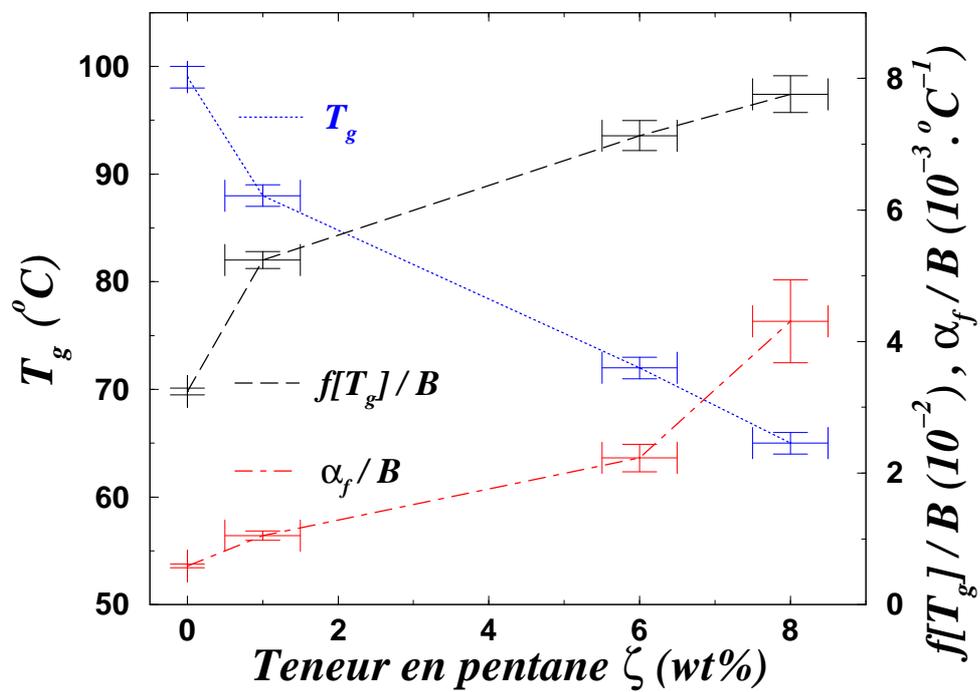


FIG. 3.33 – Température de transition vitreuse, $T_g[\zeta]$, fraction de volume libre disponible à $T_g[\zeta]$, $f[T_g[\zeta]]$, et coefficient d'expansion thermique du volume libre au-dessus de $T_g[\zeta]$, $\alpha_f[\zeta]$, du polystyrène en fonction de la teneur en masse de pentane, ζ .

mouvement moléculaire soit impossible ; ces derniers peuvent se manifester, sur des temps très longs, pourvu qu'une certaine mobilité à courte échelle spatiale, analogue à celle mise en évidence dans la flexion plane sur deux appuis simples d'un échantillon de polystyrène pur à 18 °C (section 3.3), puisse se développer. Ensuite, on perçoit qu'une telle détermination des coefficients viscoélastiques $C_g^1[\zeta]$ et $C_g^2[\zeta]$ en fonction de ζ permet de connaître le comportement du polystyrène plastifié par le pentane durant toute la phase de moulage et une partie de la phase de démoulage correspondant aux instants où la température est au-dessus de $T_g[\zeta]$. En effet, la connaissance de $C_g^1[\zeta]$ et de $C_g^2[\zeta]$ en fonction de ζ permet de découpler l'effet de la température et de ζ sur le facteur de translation par le biais de la loi WLF

$$(3.37) \quad \log[a_{T_g}[\zeta, T]] = C_g^1[\zeta] \frac{T - T_g[\zeta]}{C_g^2[\zeta] + (T - T_g[\zeta])}.$$

Pour toute température T et pour tout taux de pentane ζ wt%, la fonction de retard en compression hydrostatique est alors donnée par

$$(3.38) \quad \mathcal{J}_{\zeta, T}[t] = \mathcal{J}_{\zeta, T_g}[a_{T_g}[T] t] = \mathcal{J}_{\zeta=0, T_g}[a_{T_g}[\zeta, T] t].$$

Or, $a_{T_g}[\zeta, T]$ est donné par (3.37) et par les valeurs expérimentales de $C_g^1[\zeta]$ et $C_g^2[\zeta]$ tandis que la fonction $\mathcal{J}_{\zeta=0, T_g}$ est tout simplement la fonction de retard en compression hydrostatique du polystyrène pur, connue depuis les travaux de Plazek [8]. Dans le domaine de température compris entre $T_g[\zeta]$ et $T_{g_0} \simeq 99$ °C, le comportement viscoélastique du polystyrène plastifié par le pentane est donc connu pour toute fraction massique de pentane, comprise entre 0 wt% et 8 wt%, dans les billes au cours du temps.

3.5.6 Appendice : discussion sur la pré-expansion

On présente ici une discussion sur les schémas possibles de la pré-expansion grâce à l'étude qui vient d'être menée. Il s'agit avant tout de montrer que le polystyrène des billes expansibles est bien plastifié par le pentane et qu'il n'y a pas séparation de phases entre le pentane et les chaînes du polymère.

3.5.6.1 Scénarios possibles pour la pré-expansion

Une façon de concevoir le processus d'expansion des billes consiste à supposer que chaque bille expansible est un matériau composite constitué principalement d'une matrice en polystyrène contenant des inclusions de pentane : le polymère est alors un milieu continu dans lequel existent des *germes* (ou pics de concentration) de pentane à l'origine des futures alvéoles des billes expansées. Lorsqu'une bille expansible est soumise à une température supérieure à la température d'ébullition du pentane, i.e. aux alentours de 30 – 35 °C, ce dernier, jusque-là liquide, se transforme en gaz. Une phase gazeuse de pression égale à la pression de vapeur saturante du pentane se substitue ainsi aux *germes*. Si la température augmente de sorte que l'on s'approche de la transition vitreuse du polystyrène atactique pur, ce dernier se ramollit très vite (le module de Young d'un polystyrène

de masse molaire moyenne en nombre d'environ $217000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ chute typiquement de 3 GPa à 3 MPa au passage de la T_g [4]) permettant une croissance rapide et importante des alvéoles et aboutissant à une microstructure alvéolaire de la bille pré-expansée (figure 3.34).

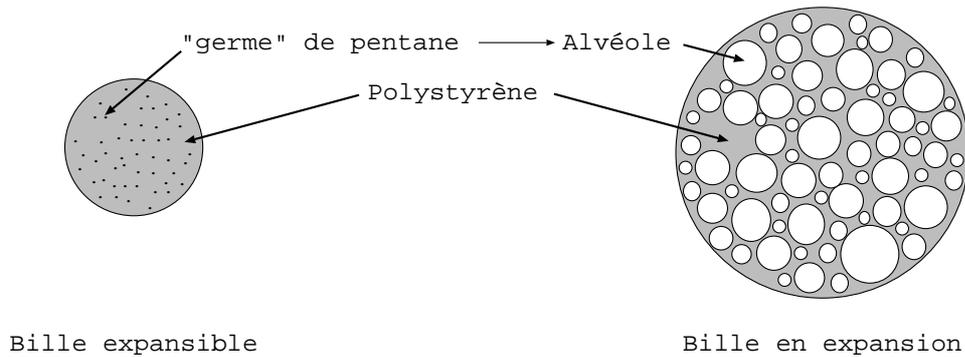


FIG. 3.34 – Proposition d'un mécanisme possible de l'expansion des billes.

Un autre mécanisme, à l'opposé du précédent, peut être envisagé. On imagine cette fois-ci que les molécules de pentane sont distribuées de façon homogène dans le polystyrène. Chaque molécule agit alors comme un plastifiant. La plastification d'un polymère par une espèce chimique plus petite (le pentane a une masse molaire de l'ordre de $72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) qui y est dissoute s'explique [34] par la séparation des chaînes créée par la co-existence en son sein de ces petites molécules. La reptation des chaînes s'en trouve plus aisée et se traduit notamment par un abaissement de la T_g du polymère. Lorsque la température devient supérieure à la température d'ébullition du pentane, ces molécules se comportent de plus comme un gaz. L'action du pentane est alors double : il crée la force d'expansion (pression intra-alvéolaire) et il facilite l'expansion puisque le polystyrène plastifié a une transition vitreuse plus basse que celle du polystyrène pur.

3.5.6.2 Choix du scénario

Le deuxième scénario présenté ci-dessus est sous-jacent aux équations (3.25) - (3.30). Selon le premier scénario, toutes les molécules de pentane sont concentrées dans les futures alvéoles, si bien que la fraction volumique de ces dernières c et la fraction massique de pentane ζ sont reliées entre-elles par la relation

$$(3.39) \quad \frac{c}{1-c} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{\zeta}{1-\zeta},$$

où $\rho_1 \simeq 1050 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ et $\rho_2 \simeq 626,2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ sont respectivement les masses volumiques du polystyrène pur et du pentane dans un domaine de température compris entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $30 \text{ }^\circ\text{C}$ [38]. Dans ces conditions, (3.29) devient

$$(3.40) \quad \frac{v_{0,T}}{P_{vs}[T]} \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{1-\zeta}{\zeta} \right) = \frac{1-\nu_1}{2(1-2\nu_1)} \frac{d\mathcal{J}_{\zeta=0,T}}{dt}[0] P_{vs}[T],$$

expression dans laquelle $\mathcal{J}_{\zeta=0,T}$ est la fonction de retard en compression hydrostatique du polystyrène pur. La figure 3.35 représente en ordonnée le logarithme décimal du membre de gauche de (3.40) en fonction de la température pour les séries de billes B1, B2, et B3. Si

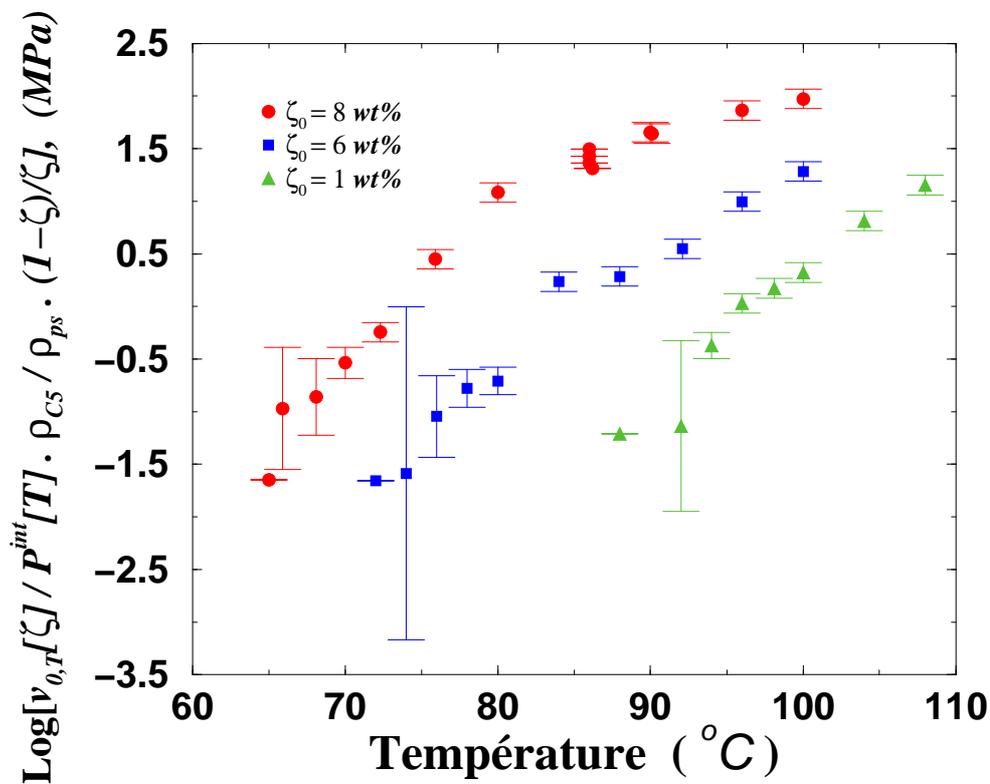


FIG. 3.35 – Indication expérimentale de la plastification du polystyrène des billes expansibles par le pentane. Si les molécules de pentane formaient une phase distincte du polystyrène, les trois courbes devraient être confondues.

l'équation (3.40) était vraie, alors les trois courbes devraient être superposées, ce qui n'est pas le cas. Ceci montre que les billes expansibles ne sont pas constituées d'une matrice continue à base de polystyrène pur, sans pentane, entourant des inclusions particulières à base de molécules de pentane uniquement. On a donc bien plastification du polystyrène des billes expansibles par le pentane, ce qui va dans le sens du traitement des essais

d'expansion effectué dans les sections 3.4 et 3.5.

3.6 Effet du pentane sur le volume

3.6.1 Idée de base

L'étude de la plastification du polystyrène par le pentane menée dans la section 3.5 considère que le pentane est disséminé totalement dans le volume libre du polystyrène pur et donc que les molécules de pentane ne créent pas de volume supplémentaire. On va maintenant tenir compte de cette hypothèse dans l'optique du problème du post-retrait.

Celle-ci repose sur le fait que la pénétration d'un solvant écarte les macromolécules et entraîne la rupture de liaisons secondaires inter-chaînes, créant ainsi un gonflement (augmentation du volume libre) et de la plastification. Parmi les solvants les plus agressifs, [42] recense les hydrocarbures dont fait partie le pentane. Partant alors du fait que la présence de pentane dissous dans le polystyrène engendre une création supplémentaire de volume libre par rapport au polystyrène pur, toute diffusion vers l'extérieur de ce pentane va entraîner une perte progressive de ce volume additionnel. Or, la figure 3.36 montre une perte de pentane résiduel d'un bloc de PSE à partir du démoulage de l'ordre de 80 % en 6 semaines. Il est donc normal de s'attendre à une diminution du volume associée à cette perte de pentane. C'est ce que l'on se propose d'évaluer dans la suite en s'appuyant sur les résultats expérimentaux de la figure 3.36.

3.6.2 Évaluation théorique de la déformation causée par la diffusion du pentane

On désigne par v , le volume total d'un élément de paroi des alvéoles constitué de polystyrène plastifié par du pentane, par m la masse totale correspondante, et par m_2 , la masse de pentane. Si on suppose l'additivité des volumes de polystyrène et de pentane, on peut alors écrire que

$$(3.41) \quad v = m \left(\frac{\zeta}{\rho_2} + \frac{1 - \zeta}{\rho_1} \right),$$

avec $\zeta := \frac{m_2}{m}$ (fraction massique de pentane dans l'élément de paroi), $\rho_1 \simeq 1050 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ et $\rho_2 \simeq 626,2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ respectivement les masses volumiques du polystyrène pur et du pentane dans un domaine de température compris entre 20°C et 30°C [38].

Au cours de la diffusion du pentane, la variation de masse totale est égale à celle du pentane, $\delta m = \delta m_2$, et si elle est très petite devant la masse totale, on peut écrire au premier ordre que $\delta \zeta \simeq \frac{\delta m_2}{m}$. Par différentiation de (3.41), on trouve alors que la variation relative de volume vaut

$$(3.42) \quad \frac{\delta v}{v} = \left(1 + \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \zeta + \rho_2 (1 - \zeta)} \right) \delta \zeta,$$

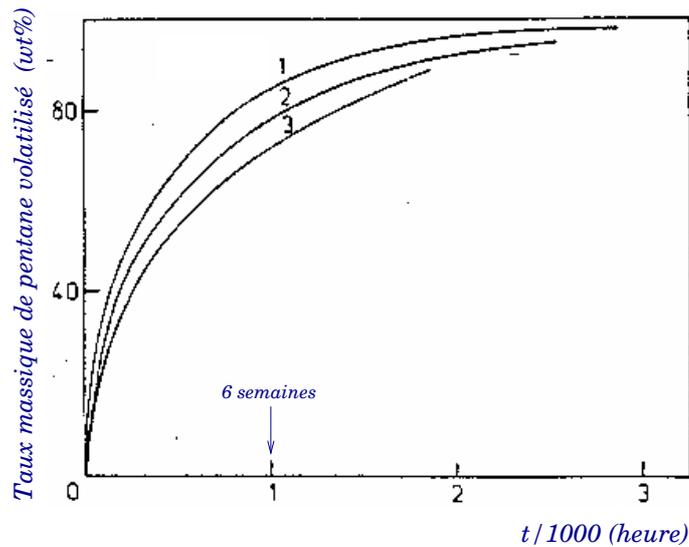


FIG. 3.36 – Perte du pentane résiduel de blocs de PSE de dimension $10 \times 10 \times 3 \text{ cm}^3$ d'après [29]. En ordonnée, se trouve la fraction massique de pentane perdue par rapport à la concentration initiale de pentane résiduel ; en abscisse, se trouve une échelle des temps normalisée par rapport à 1000 heures. Un intervalle de temps normalisé égal à 1 correspond à environ 6 semaines. Les courbes 1,2 et 3 se réfèrent à un PSE de fraction massique initiale en pentane résiduel respectivement de 1,9 %, 1,3 % et 2,4 %.

ce qui donne, dans l'hypothèse des petites déformations

$$(3.43) \quad \begin{aligned} \varepsilon_{C_5} &= \frac{1}{3} \frac{\delta v}{v_0} \\ &= \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \zeta_0 + \rho_2 (1 - \zeta_0)} \right) \delta \zeta, \end{aligned}$$

où l'indice 0 se réfère à un instant de référence.

D'après la figure 3.36, en six semaines $\delta \zeta \simeq 0,8$. Si l'on suppose que la fraction massique de pentane au début du post-retrait est de 3 %, $\zeta_0 = 0,03$, alors on trouve que $\frac{\delta v}{v_0} \simeq 0,048$, soit une déformation $\varepsilon_{C_5} \simeq 0,0166$. On rappelle que ces quantités locales sont égales à leurs homologues homogénéisées (cf. sous-section 2.7.1 et notamment l'équation (2.49)) car $\varepsilon_{C_5} \sim \delta$ est analogue à une déformation libre de contrainte telle que la déformation thermique.

Ces valeurs sont dans l'ordre de grandeur de l'amplitude de post-retrait rapporté et se réfèrent à une période de temps de 6 semaines. On voit ainsi que c'est la cinétique de la diffusion du pentane qui va gouverner sa contribution au post-retrait.

3.6.3 Validation expérimentale

On a essayé de produire un essai d'absorption puis de désorption du pentane par un film de polystyrène pur avec l'espoir de pouvoir mesurer l'évolution des dimensions du film au cours de la seconde étape. Malheureusement, cette tentative a échoué en raison de la fragilisation induite par l'atmosphère de pentane sur le film ; des fissures apparaissaient à l'oeil nu et l'échantillon finissait pas se morceler.

On a alors essayé de pratiquer cet essai sur un échantillon massif de polystyrène pur de dimensions $25 \times 25 \times 4 \text{ mm}^3$ (incertitude de 1 mm). Cependant, lors de l'absorption, il y a eu formation de cloques (figure 3.37) à la surface de l'échantillon ; ces cloques pourraient être dues à une démixtion du mélange polystyrène/pentane provenant vraisemblablement du phénomène suivant. Lors de l'absorption, le pentane modifie les propriétés du polystyrène. Cependant la réponse de ce dernier à cette perturbation n'est pas immédiate ; elle est gouvernée par la cinétique de relaxation des chaînes. Dans certaines conditions, le temps caractéristique de la diffusion du pentane est plus court que le temps de relaxation. Alors, la concentration de pentane peut dépasser l'équilibre, ce qui se traduit, à terme, par la démixtion du solvant en excès. On observe également un blanchiment de la surface



FIG. 3.37 – Formation de cloques à la surface de l'échantillon de polystyrène durant l'absorption de pentane. On peut également distinguer des déformations à la surface de l'échantillon.

de l'échantillon sans doute provoqué par le phénomène de cavitation en question. Les microcavités, qu'elles contiennent du pentane ou de l'air, ont un indice de réfraction différent du polystyrène et diffusent donc la lumière. Enfin, on constate un gonflement, visible à l'oeil nu, des bords de l'échantillon, ce qui constitue en quelque sorte la seule évidence expérimentale en notre possession d'un effet du pentane sur le volume du polystyrène.

3.7 Conclusion

Ce chapitre montre donc que deux mécanismes physico-chimiques sont susceptibles d'avoir un rôle significatif sur le post-retrait. Il s'agit de la viscoélasticité du polystyrène - impliquant des mouvements macromoléculaires de type transition secondaire - à 20 °C et de la diffusion du pentane résiduel des blocs de PSE après démoulage.

Cette conclusion appelle un commentaire vis-à-vis des résultats expérimentaux [24] rapportés dans la section 1.3. Tout d'abord il y est dit que le retrait et la vitesse de post-retrait à 60 °C augmentent avec la température de maturation des billes pré-expansées, ce qui est incompatible avec la diffusion du pentane comme mécanisme prédominant du post-retrait. En effet, dans ce cas, la diffusion étant favorisée par la température, il devrait y avoir moins de pentane dans le PSE après démoulage. Donc si la température de maturation est élevée, l'amplitude de déformation due à la diffusion du pentane devrait être moindre par la suite (la cinétique, elle, étant commandée par la température de stockage du PSE). Si ces constatations expérimentales sont vraies, alors c'est que la viscoélasticité du polystyrène est le facteur prédominant. Il y est dit aussi que le retrait et le post-retrait augmentent avec le temps de maturation. Dans ce cas, les molécules de pentane ont plus de temps pour diffuser à l'extérieur, et on aboutit alors à la même conclusion que précédemment. De ces observations expérimentales, il semble donc que la viscoélasticité du polystyrène soit le mécanisme essentiel du post-retrait. Cependant, il est à noter que celles-ci ne sont pas étayées dans l'article en question [24] et que le post-retrait a été mesuré à 60 °C et non pas à 20 °C.

Enfin, il faut noter que la transposition directe à une structure de PSE des conclusions précédentes concernant des billes, est ouverte à la critique. Il ne faut pas oublier que l'épaisseur des parois des alvéoles est beaucoup plus petite que le diamètre des billes et, en conséquence, que le comportement viscoélastique d'un élément de volume de polystyrène peut être affecté lorsque son épaisseur devient très petite devant ses autres dimensions.

Annexe B

B.1 Éléments de physico-chimie des polymères

B.1.1 Transitions de phase : quelques définitions

• Équilibre et stabilité thermodynamiques

Un système est en équilibre thermodynamique s'il est en équilibre thermique (sa température est uniforme et ne varie pas avec le temps), mécanique (il n'existe pas de force non compensée à l'intérieur du système ou entre le système et son environnement), et chimique (il n'est pas le siège de transformations moléculaires, par exemple par réactions chimiques).

Cette définition doit être complétée par la notion de stabilité. Ainsi, si l'on considère le déplacement d'une boule sur une surface géodésique (figure B.1), on constate aisément qu'elle peut se trouver dans plusieurs situations d'équilibre qui n'ont pas le même caractère :

- situation A : équilibre instable - une petite poussée sur la boule ou des oscillations par rapport à la verticale suffisent à lui faire dévaler la pente ;
- situation B : équilibre stable - lorsqu'on perturbe la boule à partir de cet état d'équilibre, celle-ci y retourne lorsque la perturbation a cessé ;
- situation C : équilibre métastable - si la perturbation appliquée est trop forte, elle quitte la position C pour basculer dans une nouvelle position d'équilibre B ou D.

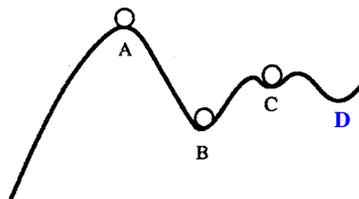


FIG. B.1 – Situation d'équilibre d'une boule sur une surface géodésique [30]. La boule est dans un état d'équilibre instable en A, stable en B, et métastable en C.

• Surfusion et état vitreux

La figure B.2 montre l'allure de la courbe de refroidissement d'un liquide (ou d'échauffement d'un solide). Le changement d'état liquide-solide, représenté par le palier de solidification AB, s'effectue à une température constante appelée le point de fusion ; c'est la température d'équilibre entre le solide et le liquide. La température ne peut quitter ce palier que si la solidification (ou la fusion pour un échauffement) est totale.

Un liquide peut cependant, sous certaines conditions, se refroidir au-dessous de son point de fusion; il est dit alors en surfusion (AA'). Cet état instable, conduit, soit à une cristallisation différée, soit à la formation d'un matériau vitreux. La surfusion d'un liquide est un exemple typique de métastabilité : le système reste à l'état liquide dans une zone de température où c'est le solide qui correspond à la phase thermodynamique stable. Le phénomène de surfusion se produit lorsque les molécules éprouvent une relative difficulté à se déplacer les unes par rapport aux autres pour adopter un arrangement ordonné. Lorsqu'un liquide a été amené en surfusion, il arrive que la température ait pu

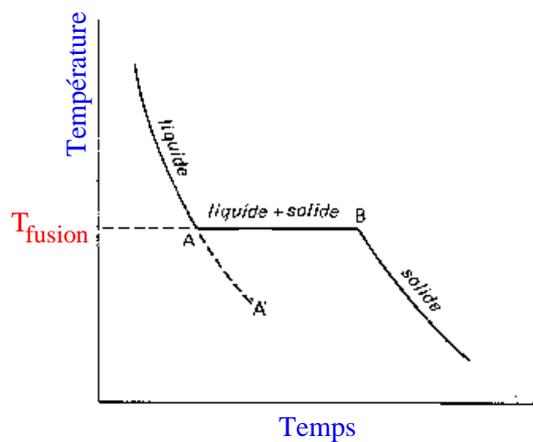


FIG. B.2 – Courbe de refroidissement et de solidification d'un liquide. Le segment AB est le palier de solidification et la branche AA' correspond au phénomène de la surfusion.

être abaissée suffisamment, et assez rapidement, pour que la cristallisation ne puisse plus se produire. Avec un abaissement progressif de la température, le liquide devient de plus en plus visqueux et finit par se transformer en un solide que l'on peut considérer comme un liquide *infinitement* visqueux; la température à laquelle la viscosité dépasse 10^{13} Poise est appelée température de transition vitreuse [7].

Un tel solide est dans l'état vitreux. Ce n'est pas un état ordonné. Du point de vue de la thermodynamique, la situation est complexe. D'une part, comme l'état vitreux a un contenu énergétique supérieur à celui de la phase cristalline correspondante, on peut dire qu'il est dans un état métastable. Il peut d'ailleurs évoluer ultérieurement, parfois très lentement, vers cet état cristallin; la durée de vie de la phase vitreuse étant très longue (supérieure à 10^{10} ans). D'autre part, les molécules qui composent un verre sont *quasi-immobilisées* dans l'état de désordre qui caractérisait le liquide dans la mesure où l'on ne peut plus obtenir de réarrangement des configurations moléculaires, contrairement aux

liquides normaux. L'état vitreux doit donc être considéré comme une phase hors-équilibre du point de vue des changements de configuration de la structure moléculaire au-dessous de la transition vitreuse.

Il faut noter que la compréhension de la transition vitreuse est loin d'être totale. Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter ce phénomène, notamment des modèles microscopiques qui supposent l'existence de volumes libres ou de trous dans le matériau.

B.1.2 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle, ACD (plus connue sous le terme de *DSC*, *differential scanning calorimetry*) est une technique simple et peu onéreuse utilisée pour obtenir la température de transition vitreuse d'un polymère. Elle repose sur l'augmentation brutale de la chaleur spécifique du matériau au passage de T_g .

On place, à distance, dans un porte-objet deux capsules métalliques ; l'une contient un échantillon du matériau à caractériser, l'autre est vide et sert de référence. Le porte-objet est équipé de sondes mesurant et contrôlant la température de chaque capsule afin que chacune suive le programme de température prédéfini par l'utilisateur. Cette température est enregistrée sur l'axe des abscisses d'un graphe cartésien à deux dimensions. Simultanément, un servo-système compare les températures des deux capsules et commande la quantité d'énergie à fournir à l'échantillon et à la référence de telle sorte que leurs températures soient constamment identiques. Cette différence de puissance calorifique est enregistrée sur l'axe des ordonnées du graphe précédent. Lorsque la température de transition vitreuse du polymère est atteinte, sa chaleur spécifique augmentant brusquement, la quantité de chaleur à fournir à l'échantillon pour maintenir sa température égale à celle de la référence diminue brusquement. Ceci apparaît alors sous la forme d'un endotherme permettant de repérer un domaine de température lié à T_g .

Dans cette technique, il existe également plusieurs conventions pour déterminer la température de transition vitreuse dans le domaine de température en question. On a adopté, par commodité (en regard des courbes obtenues), celle fixant T_g à l'intersection de la ligne de base avec la tangente au point d'inflexion. Il est à noter que cette détermination, à une vitesse de $10\text{ }^\circ\text{C}$ par minute, n'est pas équivalente à celle de T_g par analyse dynamique mécanique (ADM) à la fréquence de 1 Hz [40].

B.1.3 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie est un procédé de séparation des constituants d'un mélange reposant sur les différences d'équilibre de concentration des constituants présents, entre deux phases non miscibles dont l'une est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, mobile, se déplace au contact de la phase stationnaire. Les constituants de l'échantillon ne migrent à travers le système chromatographique que s'ils sont dans la

phase mobile ; ceux qui ont une affinité préférentielle pour la phase stationnaire migrent plus lentement que ceux distribués préférentiellement dans la phase mobile.

La chromatographie d'exclusion stérique (GPC) utilise une phase mobile organique (du tétrahydrofurane dans notre cas) et un solide poreux comme phase stationnaire. La séparation résulte de la différence de pénétration des constituants de l'échantillon dans les pores de la phase stationnaire (figure B.3). Ces pores doivent avoir un diamètre moyen du

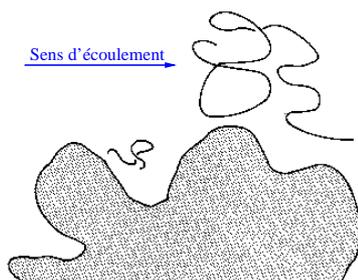


FIG. B.3 – Principe de séparation des chaînes macromoléculaires par effet d'exclusion de taille [34].

même ordre de grandeur que celui des espèces à séparer lorsque celles-ci sont en solution dans la phase mobile (on peut noter qu'une chaîne de polymère n'occupe pas le même volume suivant que celui-ci est en solution ou à l'état fondu ou vitreux, etc.).

Dans la pratique, chaque phase stationnaire est adaptée à une plage de séparation exprimée sous forme de deux masses en dehors desquelles il n'y a pas d'effet de séparation possible. Les composés dont le diamètre est plus grand que celui des plus larges pores sont exclues de la phase stationnaire, ce qui explique que cette technique est appelée chromatographie d'exclusion stérique [13], [41]. Pour augmenter cette plage de séparation (l'élution se produit nécessairement entre ces deux temps limites), il est fréquent de mettre bout à bout plusieurs colonnes de ce type.

La séparation produite par une colonne conduit à une suite de pics plus ou moins bien isolés les uns des autres, émergeant de la ligne de base qui correspond au tracé obtenu en l'absence de composé élué. Un constituant est caractérisé par son temps de rétention, temps écoulé entre l'instant d'injection et celui déterminé au maximum du pic lui correspondant sur le chromatogramme. Sur la figure B.4, le temps de rétention des grosses molécules est à la position t_M tandis que celui des plus petits composés présents est t_m . On utilise aussi le volume de rétention ou d'élution au lieu du temps de rétention ; c'est le volume de phase mobile nécessaire pour faire migrer un constituant d'une extrémité

à l'autre de la colonne. Dans le cas d'un débit stationnaire, ce volume est le produit du débit avec le temps de rétention.

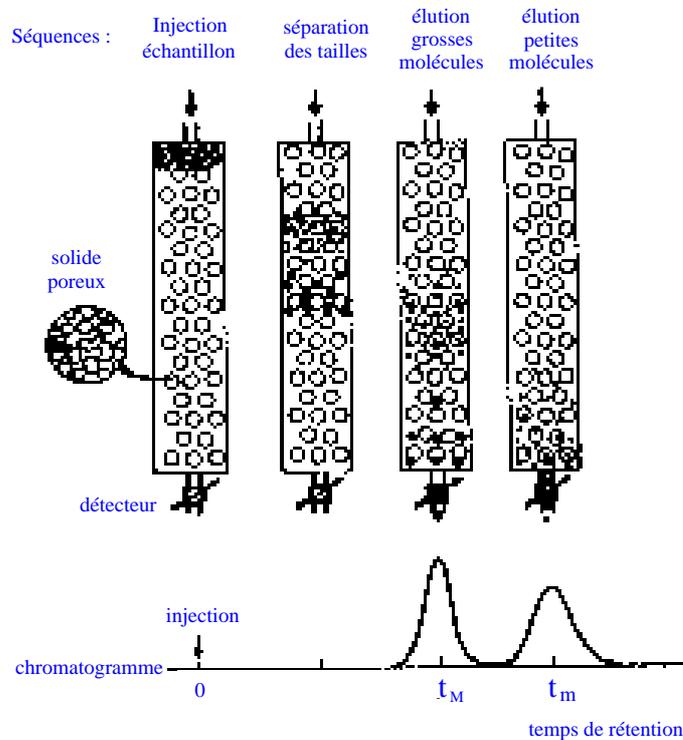


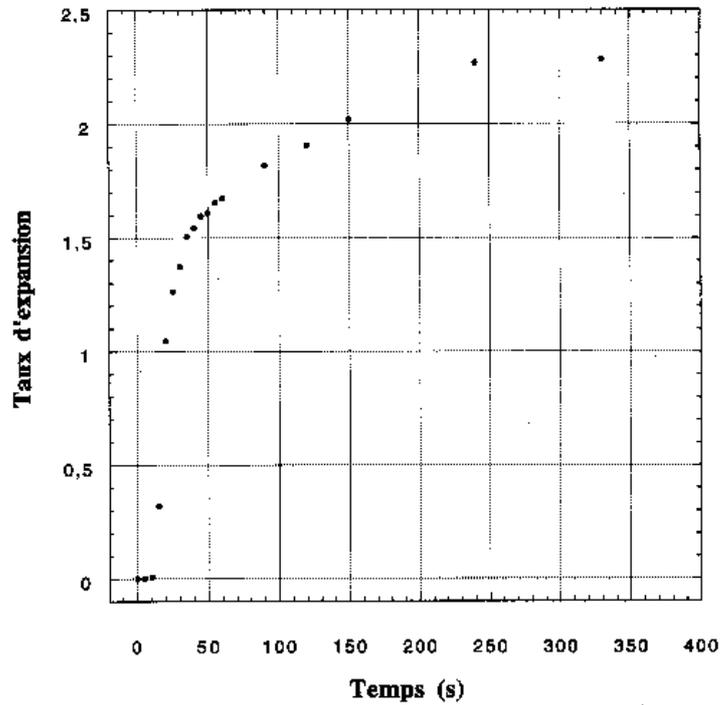
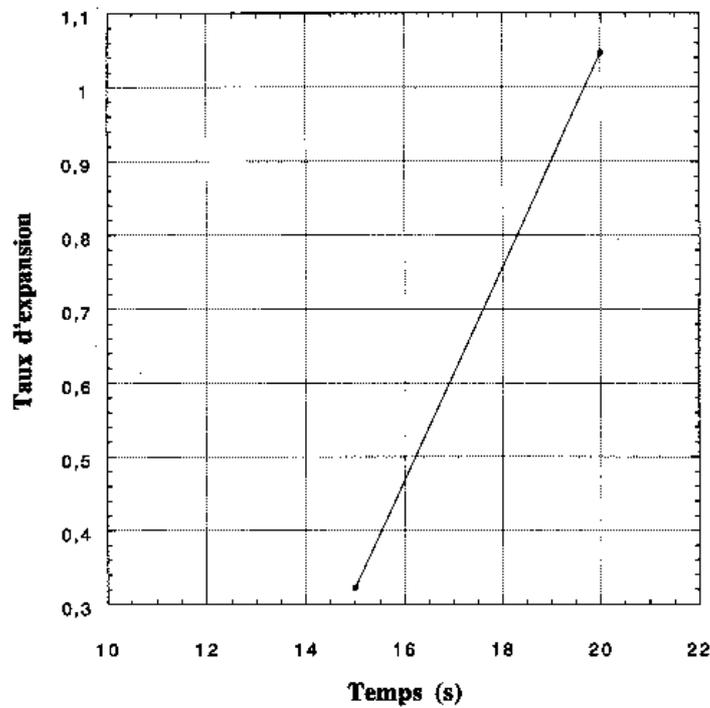
FIG. B.4 – Mise en œuvre de la chromatographie en phase liquide. L'échantillon est injecté dans le solvant lequel s'écoule à travers un réseau de matière poreuse. Les plus grosses molécules passent directement dans le détecteur, tandis que les plus petites sont retenues temporairement au niveau des pores [34].

Cette méthode est principalement utilisée pour le fractionnement des polymères afin d'en déterminer la distribution des masses macromoléculaires. Pour associer à chaque temps de rétention une masse macromoléculaire, l'utilisateur établit une courbe d'étalonnage à partir de macromolécules de masses connues (de polystyrène dans notre cas) qui donne en général une relation linéaire entre le logarithme des masses macromoléculaires et les temps de rétention correspondants.

B.2 Données brutes des expériences d'expansion

Cet annexe rassemble les mesures obtenues lors des différentes expériences d'expansion de billes expansibles de polystyrène. On rappelle que B1, B2, et B3, désignent respectivement des lots de billes contenant initialement 8 wt%, 6 wt%, et 1 wt% de pentane respectivement. Enfin, le taux d'expansion est défini par la différence relative du diamètre de la bille en expansion par rapport à son diamètre initial.

B.2.1 Expansions dans l'air de billes B1

FIG. B.5 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'une bille B1.FIG. B.6 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à $102\text{ }^{\circ}\text{C}$. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 8,7\text{ min}^{-1}$.

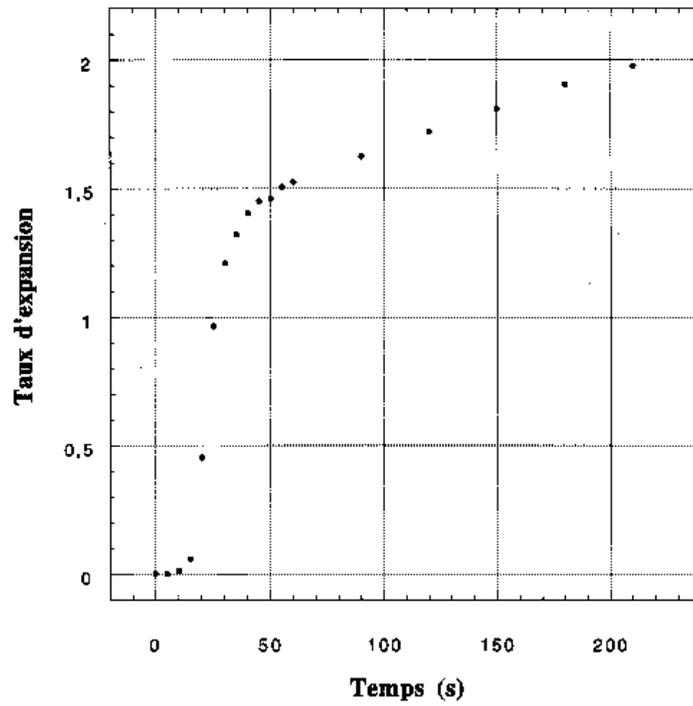
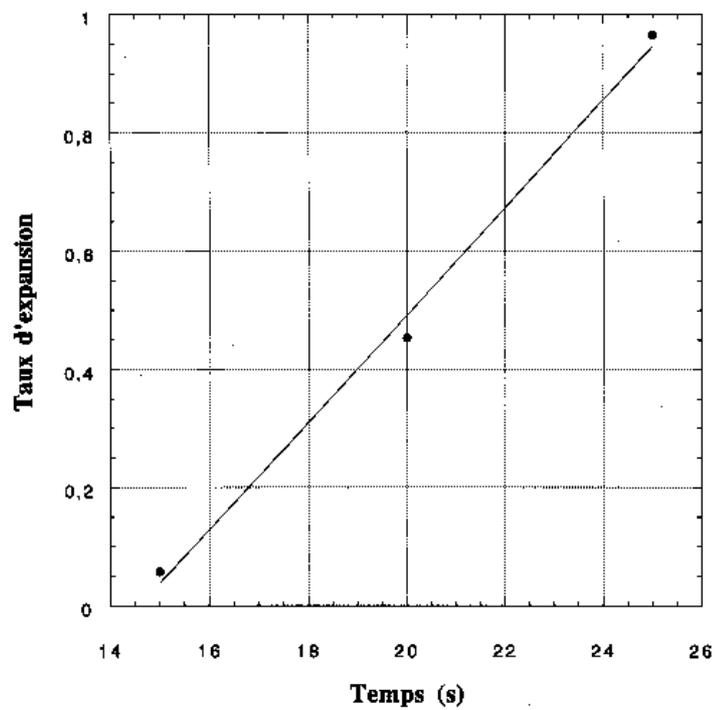


FIG. B.7 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à 98 °C d'une bille B1.

FIG. B.8 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à 98 °C d'une bille B1. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 5,4 \text{ min}^{-1}$.

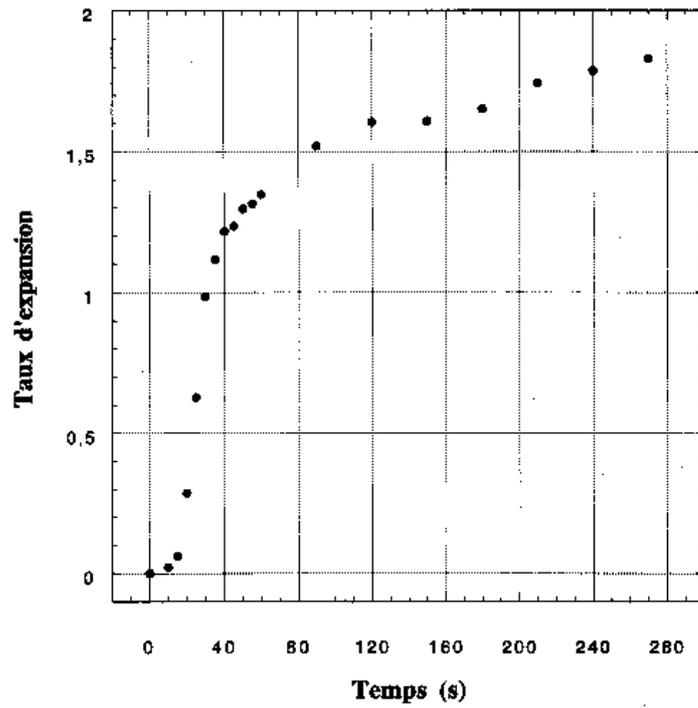
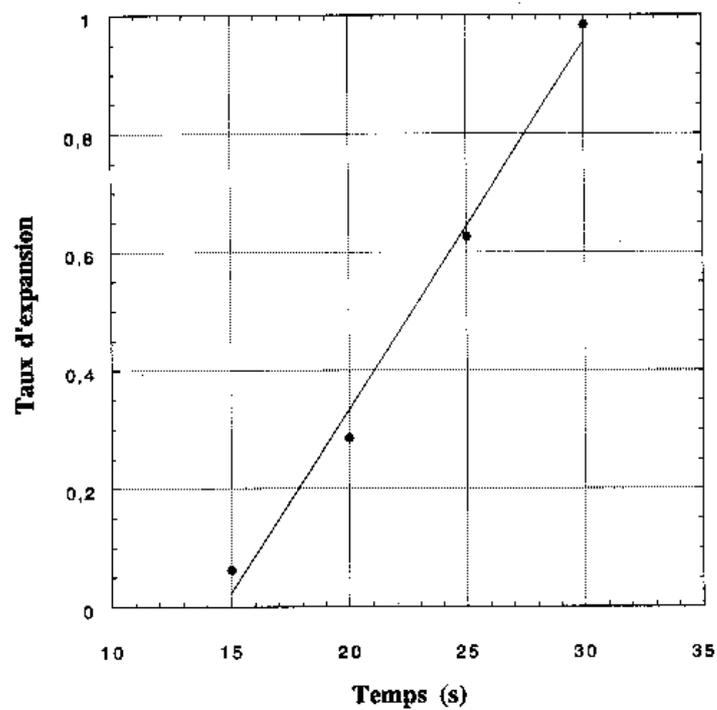


FIG. B.9 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à 94 °C d'une bille B1.

FIG. B.10 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à 94 °C d'une bille B1. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 3,7 \text{ min}^{-1}$.

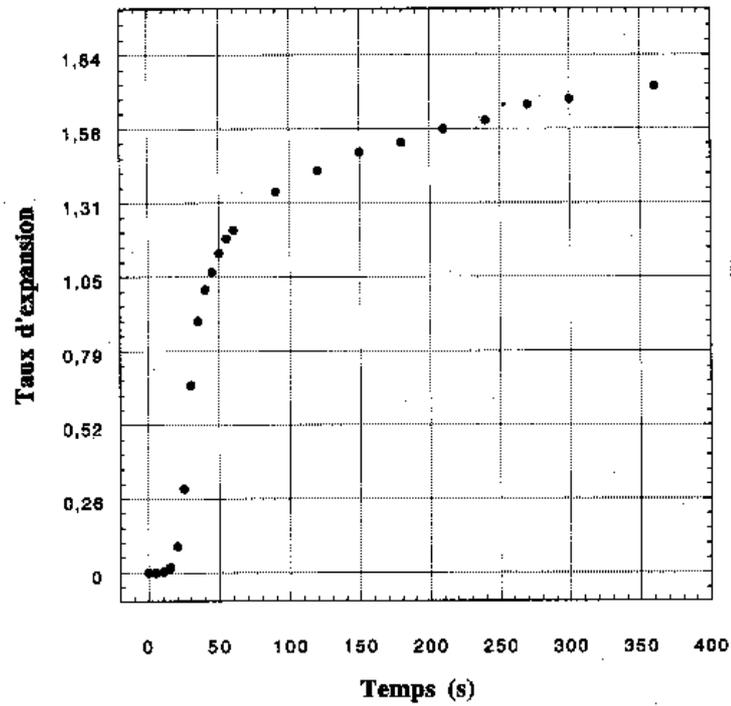
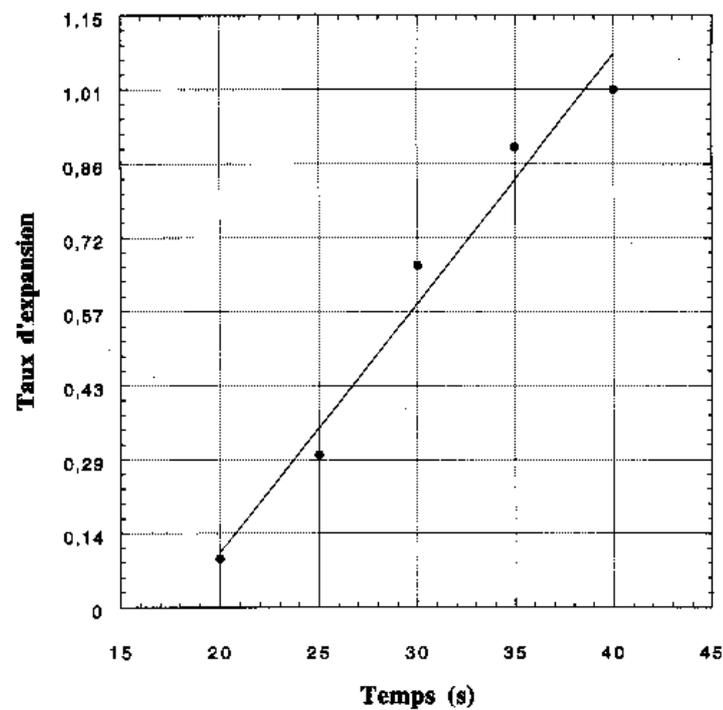
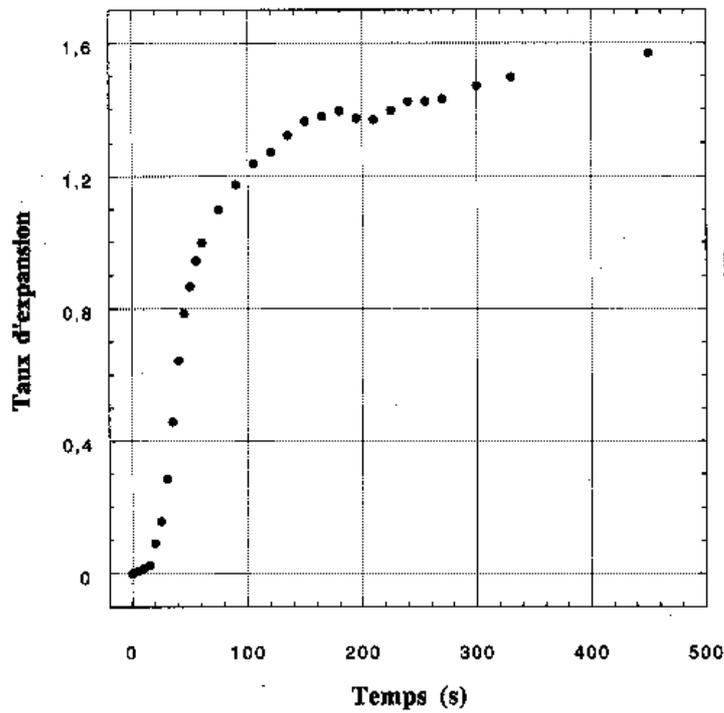
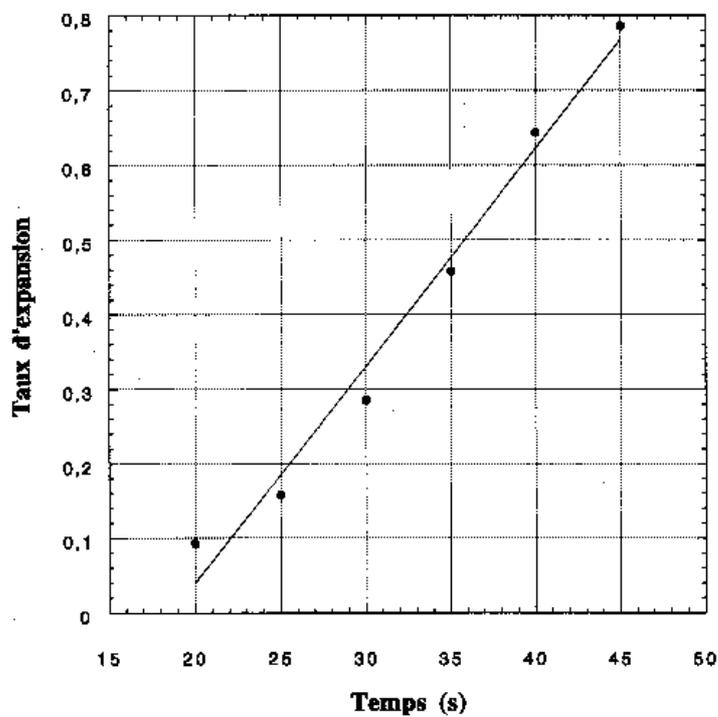
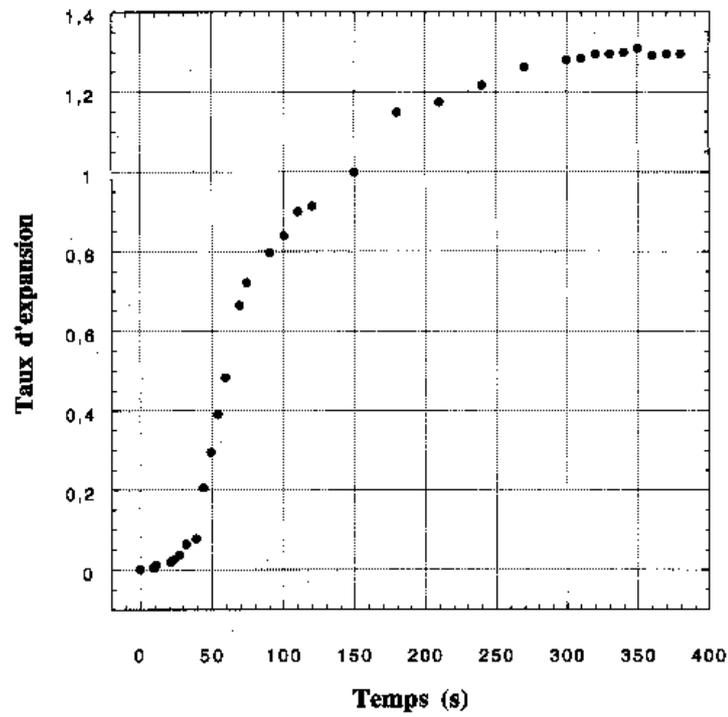
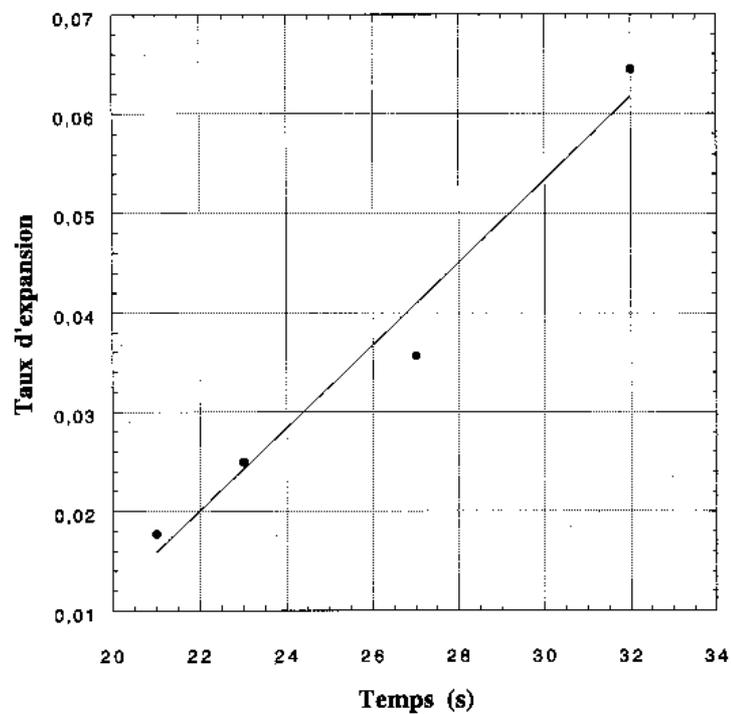


FIG. B.11 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à 90 °C d'une bille B1.

FIG. B.12 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à 90 °C d'une bille B1. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 2,1 \text{ min}^{-1}$.

FIG. B.13 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'une bille B1.FIG. B.14 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à $86\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'une bille B1. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 1,7\text{ min}^{-1}$.

FIG. B.15 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à 82°C d'une bille B1.FIG. B.16 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à 82°C d'une bille B1. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 0,25 \text{ min}^{-1}$.

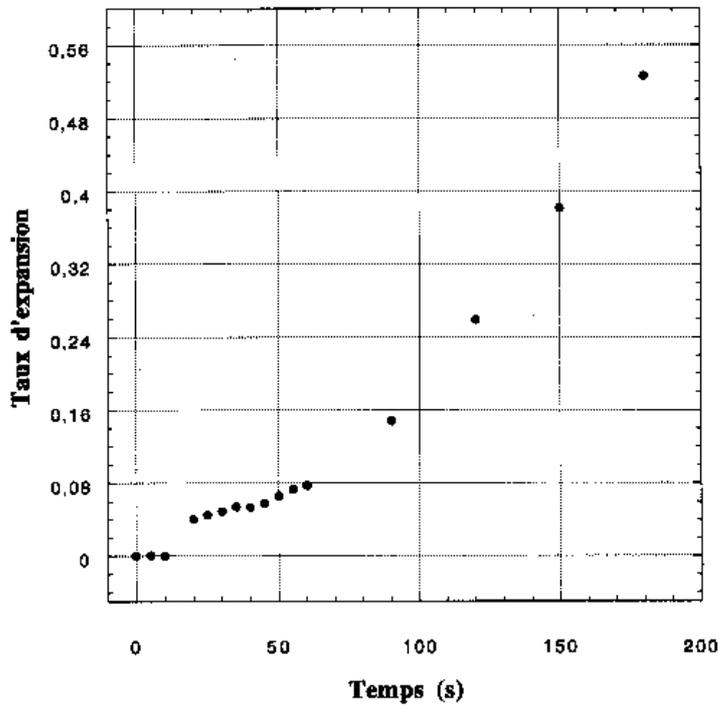
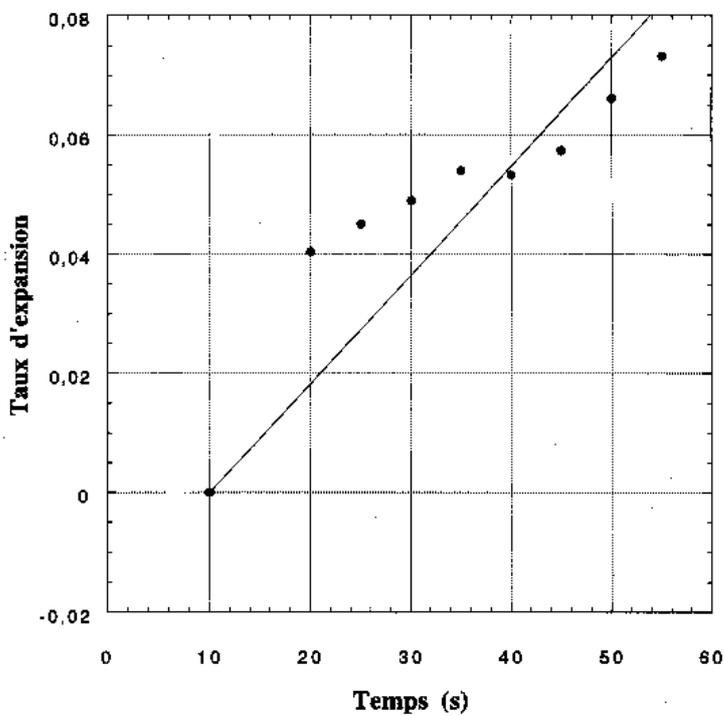
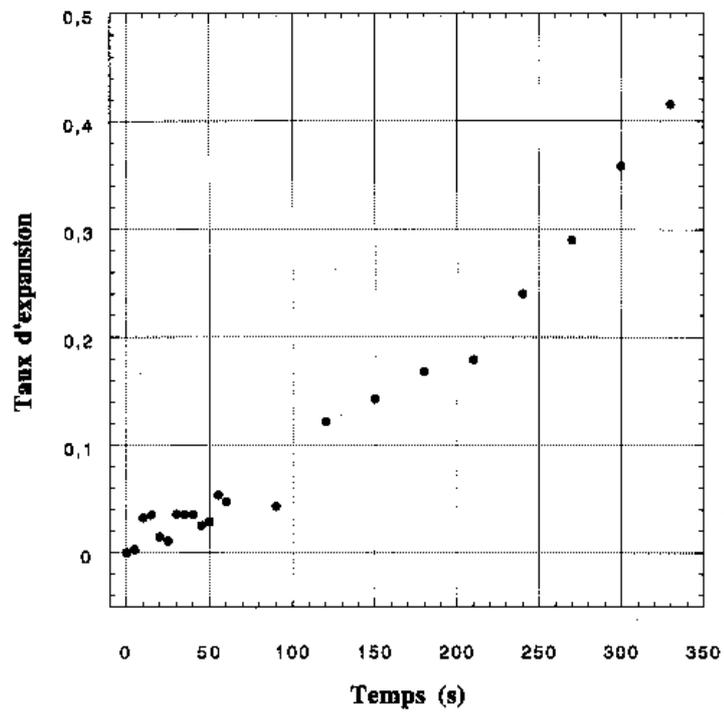
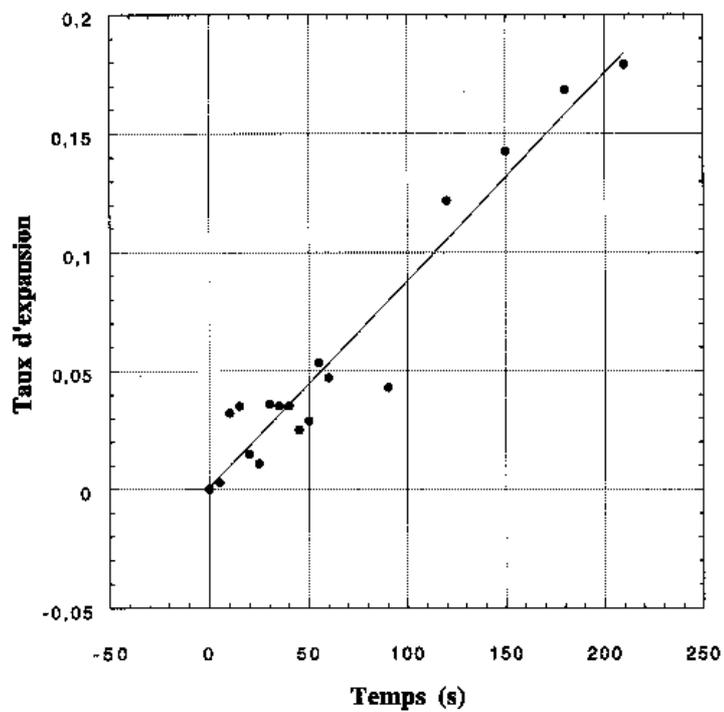


FIG. B.17 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à 78 °C d'une bille B1.

FIG. B.18 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à 78 °C d'une bille B1. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 0,11 \text{ min}^{-1}$.

FIG. B.19 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à 74°C d'une bille B1.FIG. B.20 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à 74°C d'une bille B1. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 0,052 \text{ min}^{-1}$.

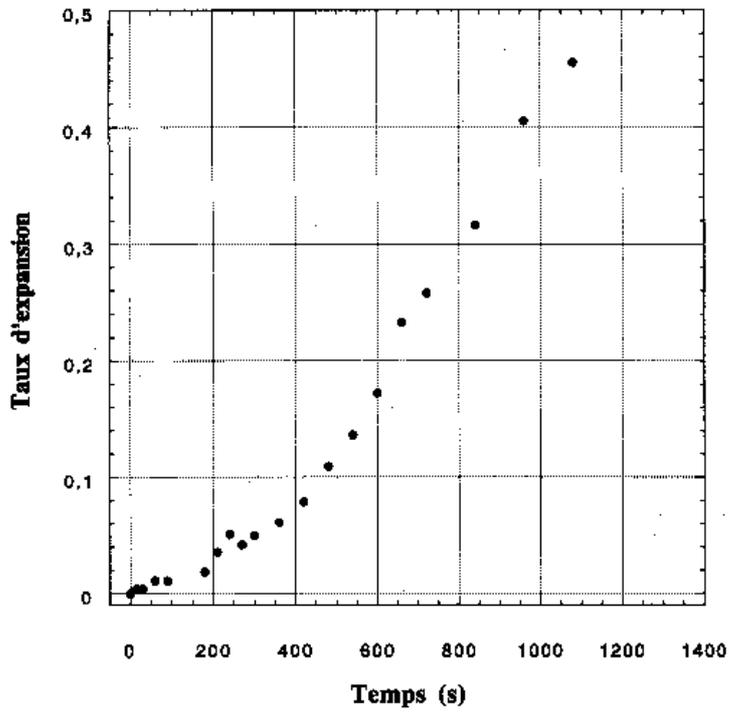
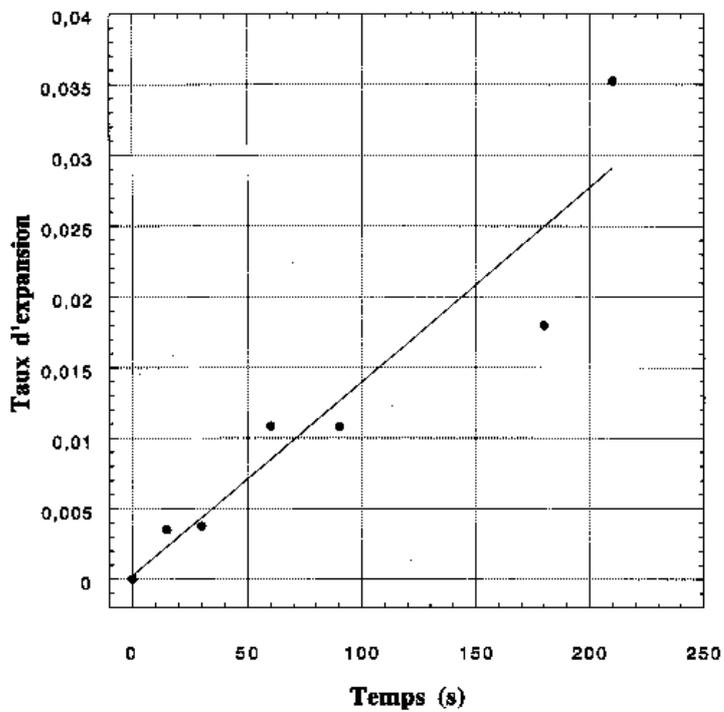


FIG. B.21 – Évolution du taux d'expansion dans l'air à 70 °C d'une bille B1.

FIG. B.22 – Détermination de la vitesse initiale d'expansion dans l'air à 70 °C d'une bille B1. La pente de l'interpolation linéaire est $\simeq 0,0082 \text{ min}^{-1}$.

B.2.2 Expansions dans l'huile de billes B1

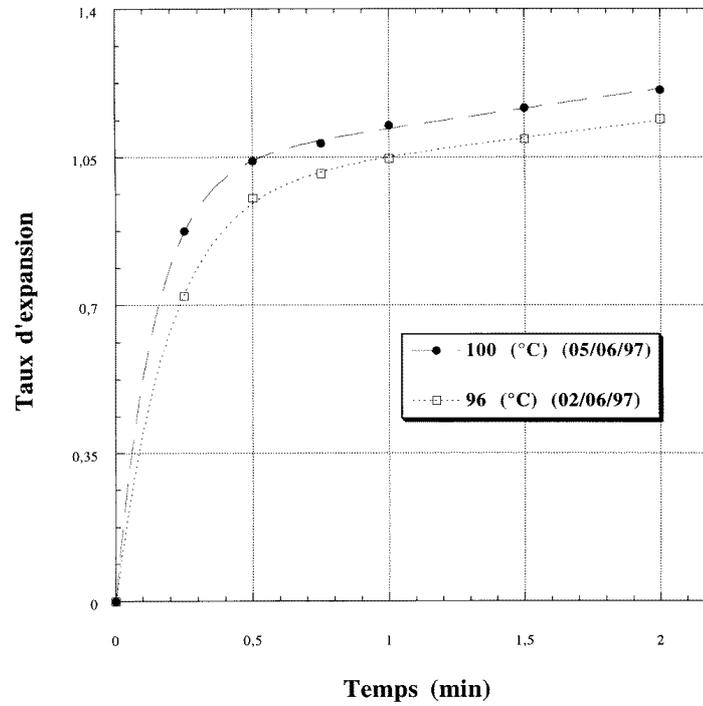


FIG. B.23 – Billes B1 : vitesse initiale d'expansion dans l'huile calculée par interpolation de type $a_1(1 - e^{-t/a_2}) + a_3 t$. On trouve une vitesse $\simeq 7,4 \text{ min}^{-1}$ et $\simeq 5,1 \text{ min}^{-1}$ à 100°C et 96°C .

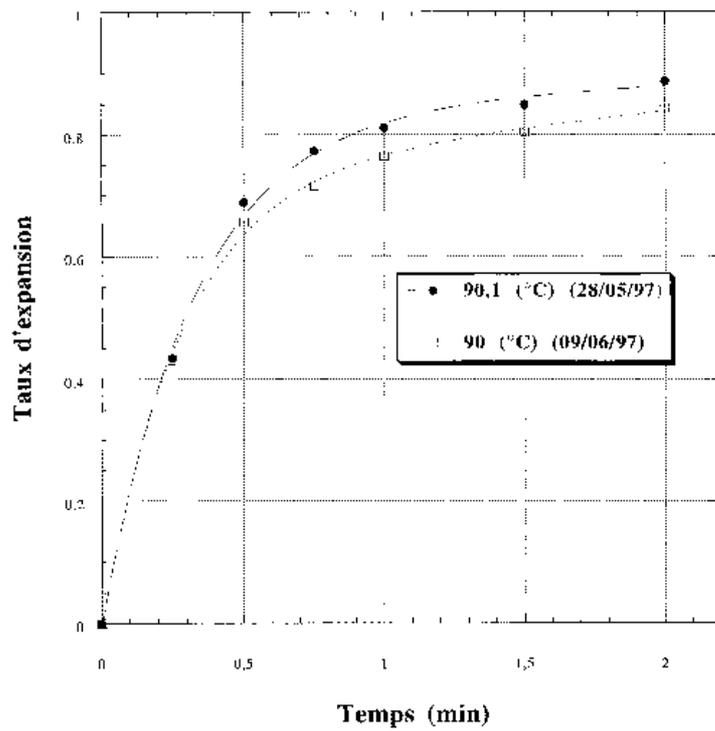


FIG. B.24 – Billes B1 : vitesse initiale d'expansion dans l'huile calculée par interpolation de type $a_1(1 - e^{-t/a_2}) + a_3 t$. On trouve une vitesse $\simeq 2,6 \text{ min}^{-1}$ à $90,1 \text{ }^\circ\text{C}$ et $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

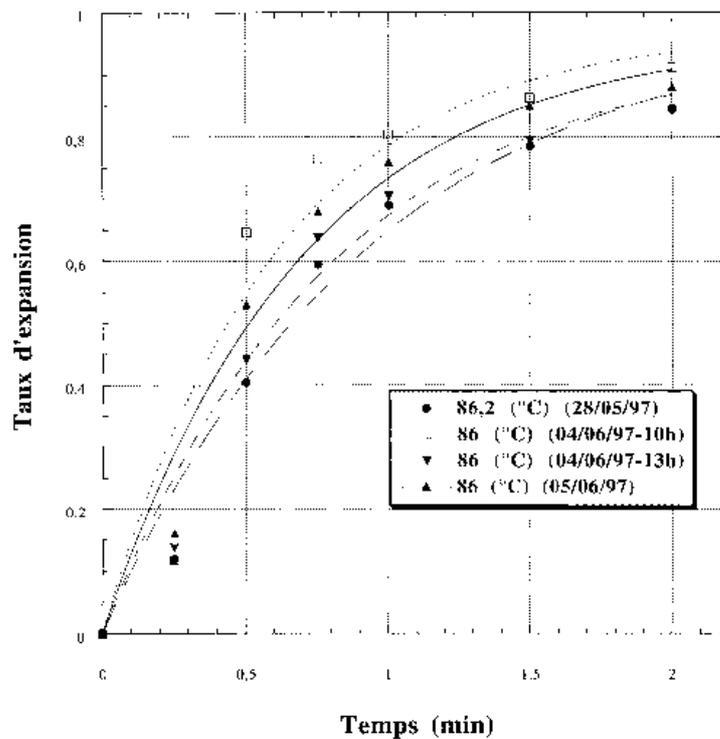


FIG. B.25 – Billes B1 : vitesse initiale d'expansion dans l'huile calculée par interpolation de type $a_1(1 - e^{-t/a_2})$. On trouve une vitesse comprise entre $\simeq 1,1 \text{ min}^{-1}$ et $\simeq 1,6 \text{ min}^{-1}$ à $86 \text{ }^\circ\text{C}$.

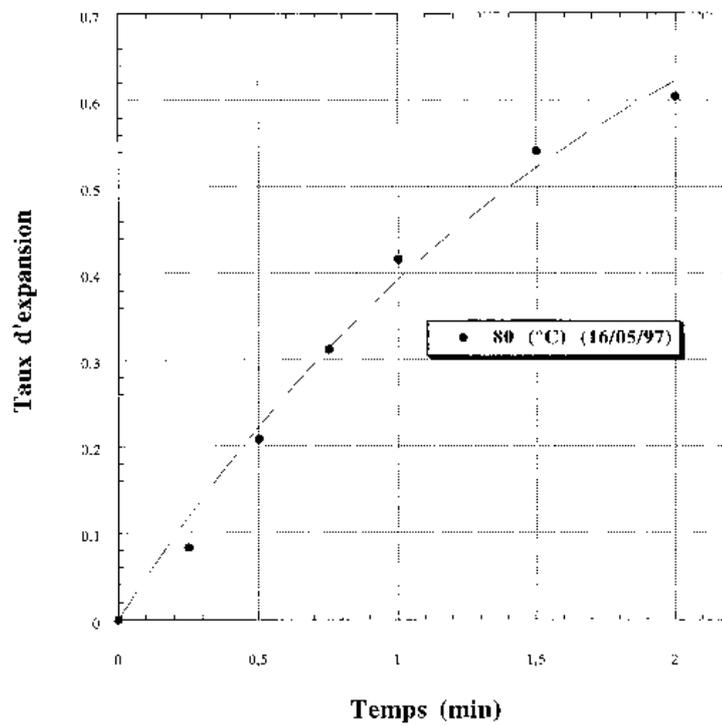


FIG. B.26 – Billes B1 : vitesse initiale d'expansion dans l'huile calculée par interpolation de type $a_1(1 - e^{-t/a_2})$. On trouve une vitesse $\simeq 0,51 \text{ min}^{-1}$ à 80°C .

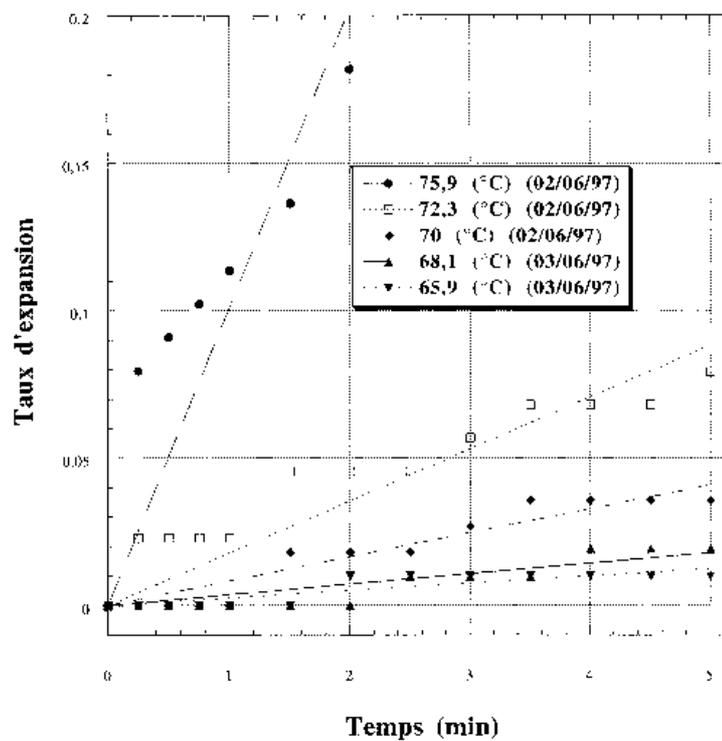


FIG. B.27 – Billes B1 : vitesse initiale d'expansion dans l'huile calculée par interpolation linéaire. On trouve une vitesse $\simeq 0,10 \text{ min}^{-1}$, $\simeq 0,018 \text{ min}^{-1}$, $\simeq 0,0082 \text{ min}^{-1}$, $\simeq 0,0036 \text{ min}^{-1}$, et $\simeq 0,0025 \text{ min}^{-1}$ à $75,9^\circ\text{C}$, $72,3^\circ\text{C}$, 70°C , $68,1^\circ\text{C}$, et $65,9^\circ\text{C}$.

B.2.3 Expansions dans l'huile de billes B2

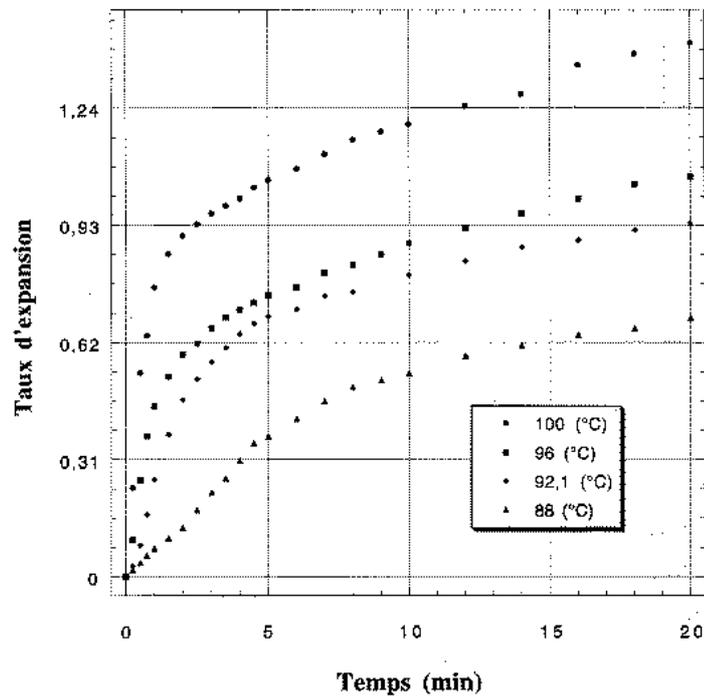


FIG. B.28 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B2 à 100 °C, 96 °C, 92,1 °C, et 88 °C.

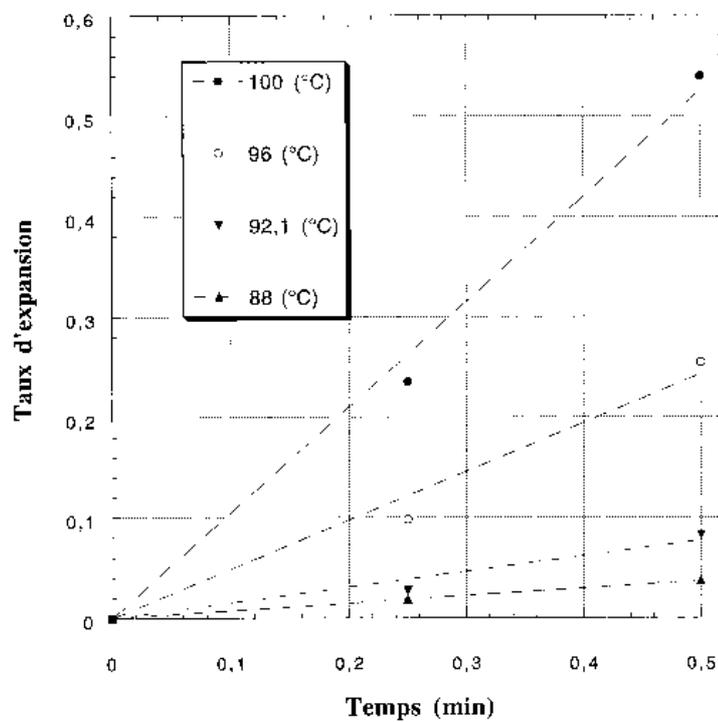


FIG. B.29 – Vitesse initiale d'expansion dans l'huile d'une bille B2 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 1,52 \text{ min}^{-1}$, $\simeq 0,49 \text{ min}^{-1}$, $\simeq 0,15 \text{ min}^{-1}$, $\simeq 0,074 \text{ min}^{-1}$ à respectivement 100 °C, 96 °C, 92,1 °C, et 88 °C.

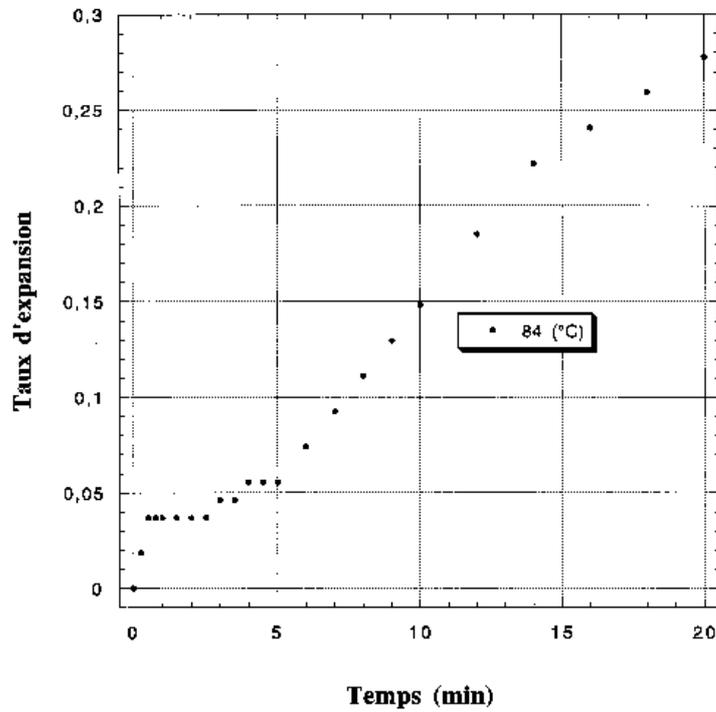
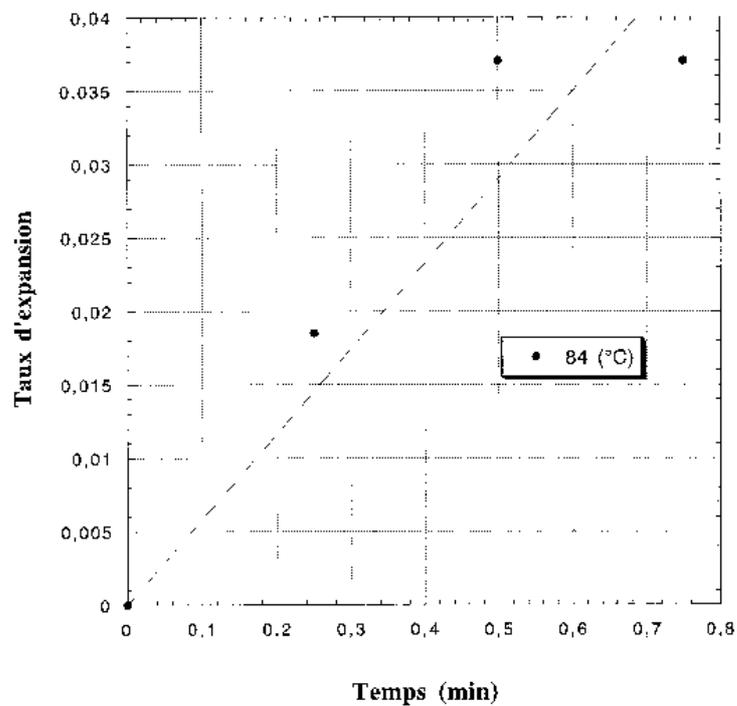


FIG. B.30 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B2 à 84 °C.

FIG. B.31 – Vitesse initiale d'expansion à 84 °C dans l'huile d'une bille B2 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,058 \text{ min}^{-1}$.

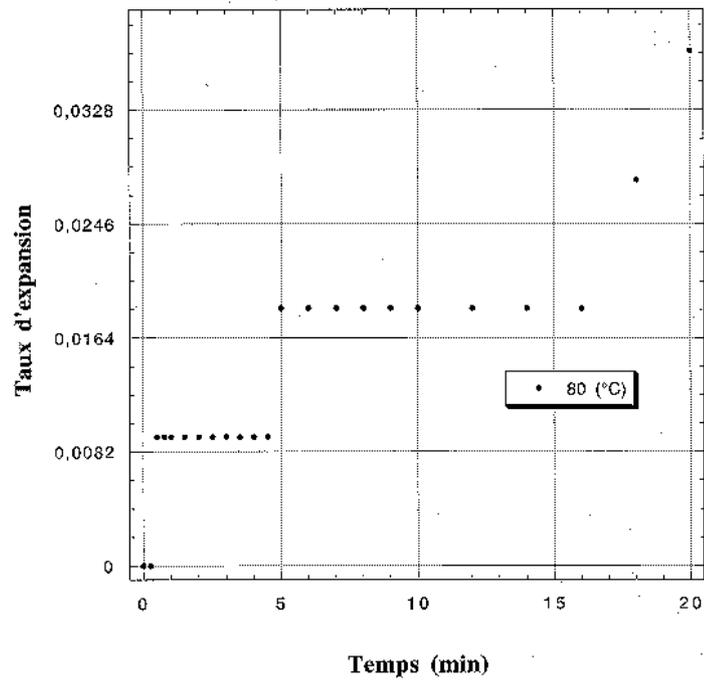
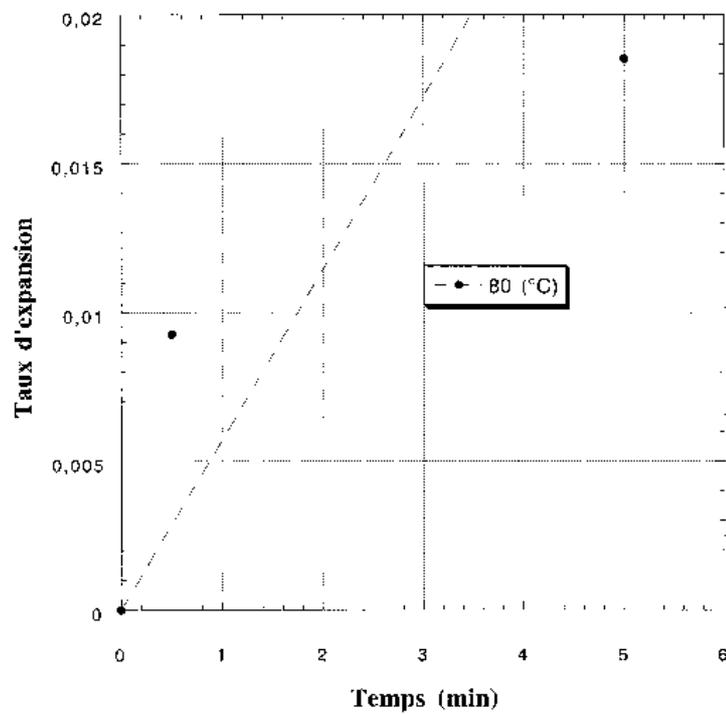


FIG. B.32 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B2 à 80 °C.

FIG. B.33 – Vitesse initiale d'expansion à 80 °C dans l'huile d'une bille B2 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,0038 \text{ min}^{-1}$.

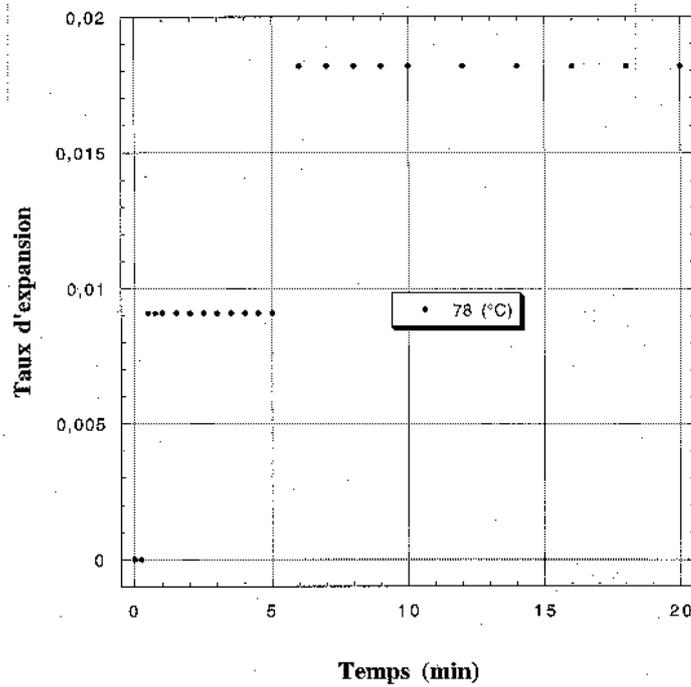
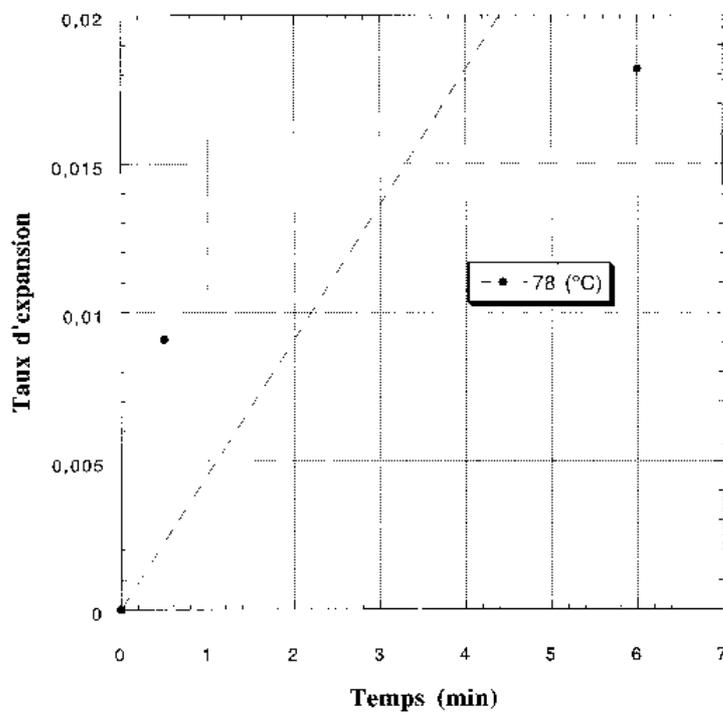


FIG. B.34 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B2 à 78 °C.

FIG. B.35 – Vitesse initiale d'expansion à 78 °C dans l'huile d'une bille B2 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,0031 \text{ min}^{-1}$.

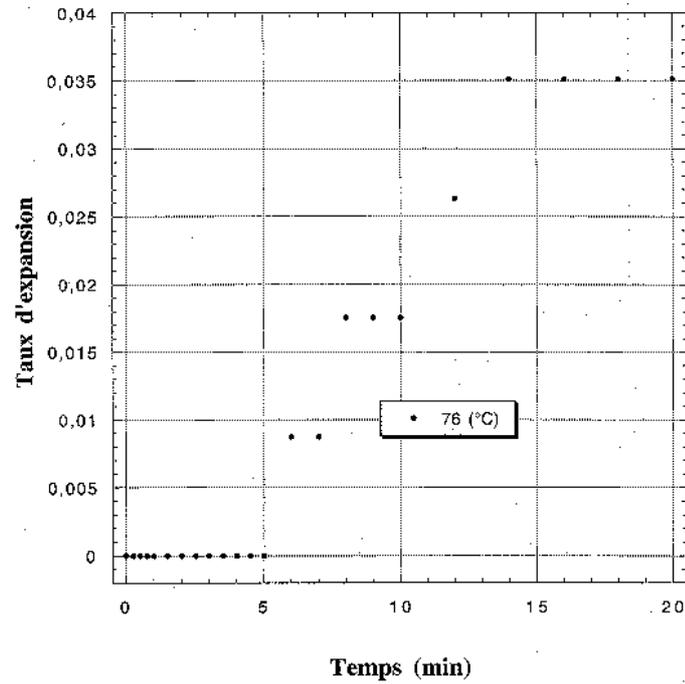


FIG. B.36 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B2 à 76 °C.

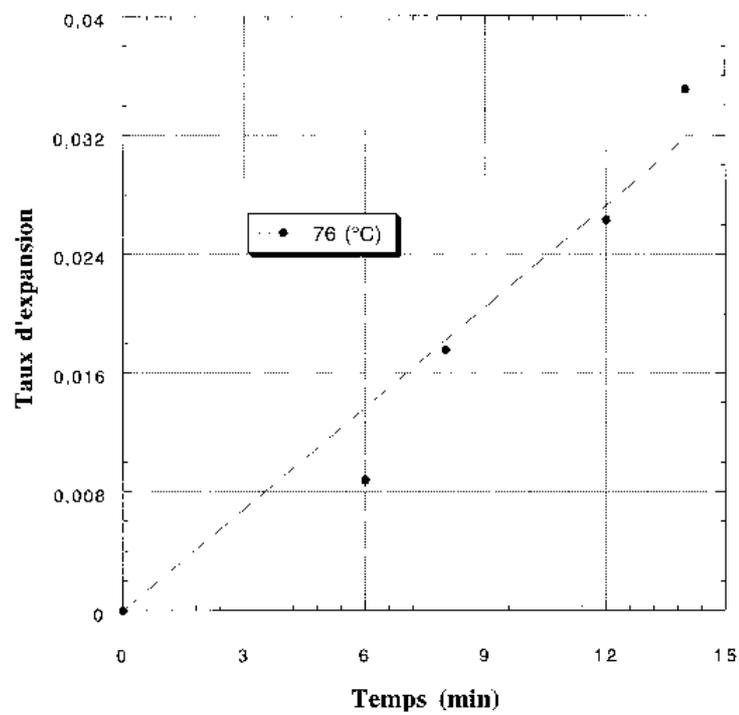


FIG. B.37 – Vitesse initiale d'expansion à 76 °C dans l'huile d'une bille B2 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,0020 \text{ min}^{-1}$.

B.2.4 Expansions dans l'huile de billes B3

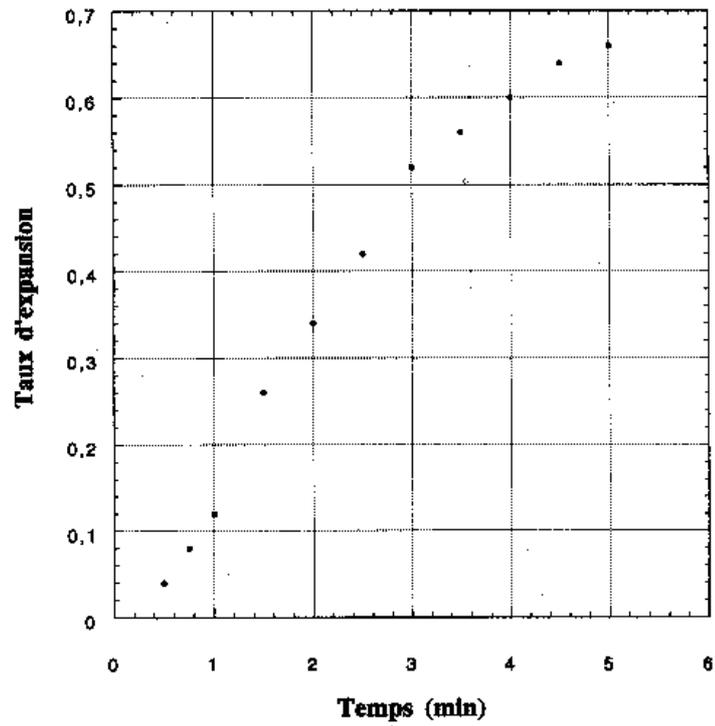
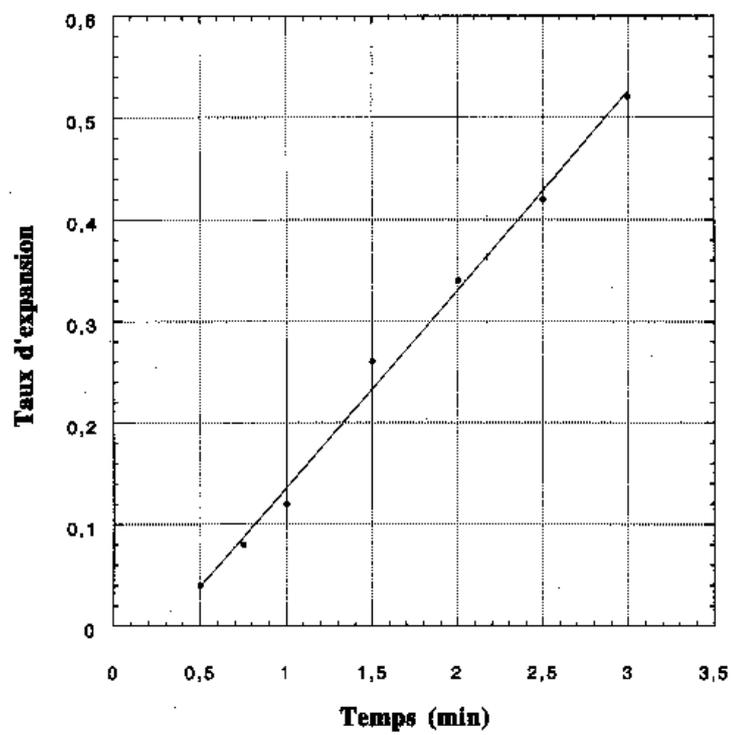


FIG. B.38 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B3 à 108 °C.

FIG. B.39 – Vitesse initiale d'expansion à 108 °C dans l'huile d'une bille B3 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,19 \text{ min}^{-1}$.

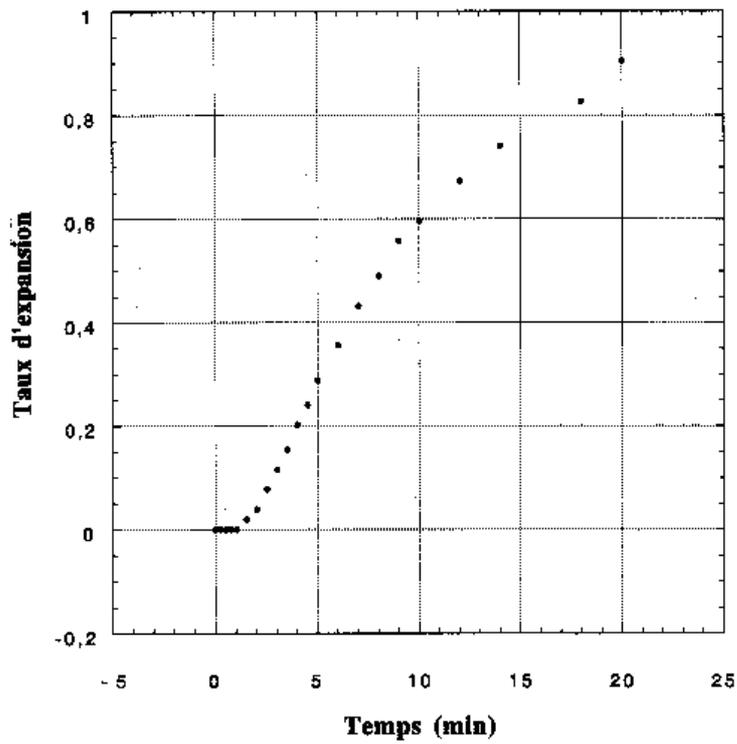


FIG. B.40 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B3 à 104 °C.

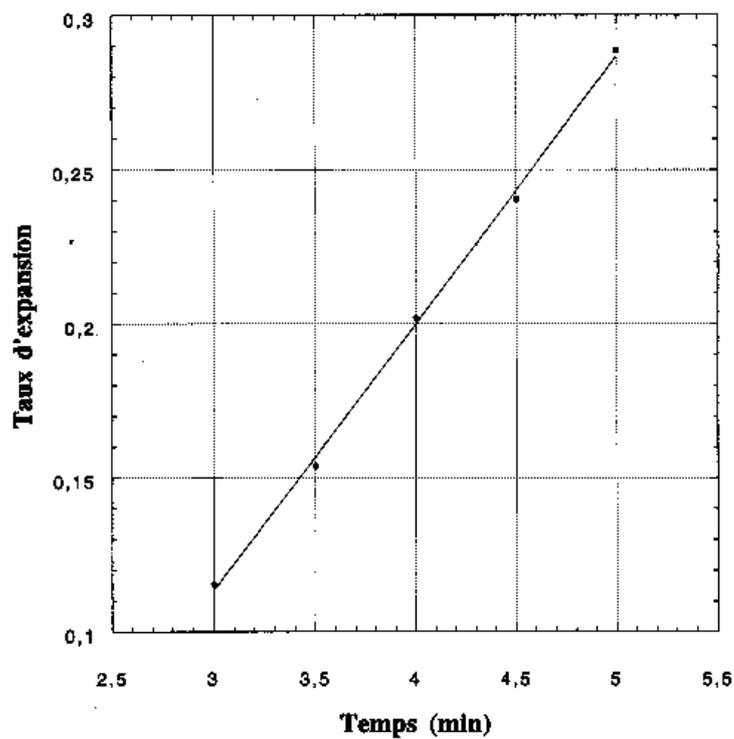


FIG. B.41 – Vitesse initiale d'expansion à 104 °C dans l'huile d'une bille B3 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,087 \text{ min}^{-1}$.

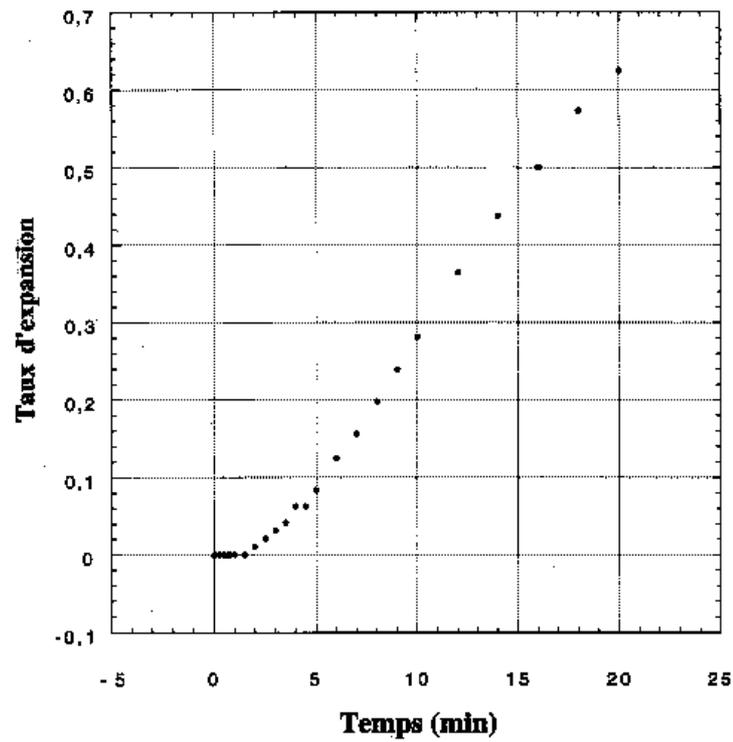
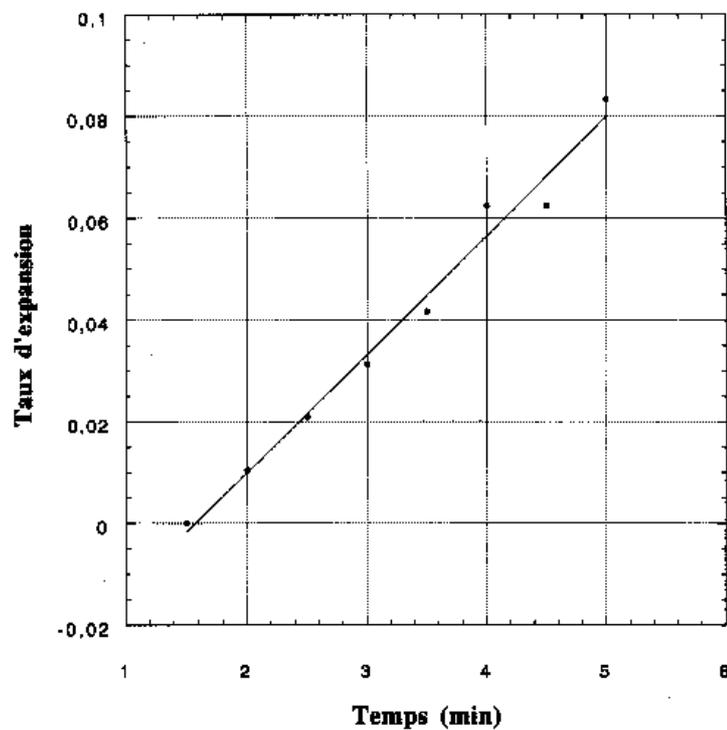


FIG. B.42 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B3 à 100 °C.

FIG. B.43 – Vitesse initiale d'expansion à 100 °C dans l'huile d'une bille B3 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,023 \text{ min}^{-1}$.

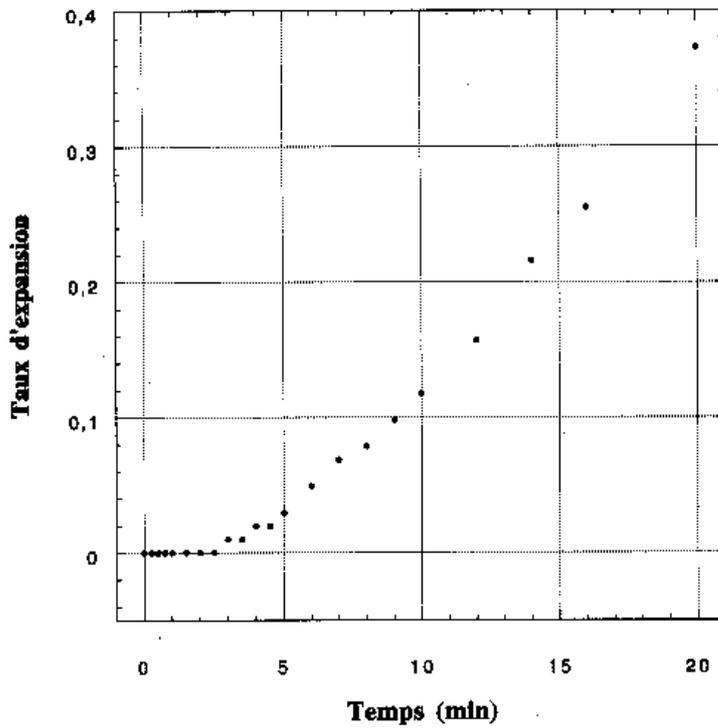


FIG. B.44 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B3 à 98 °C.

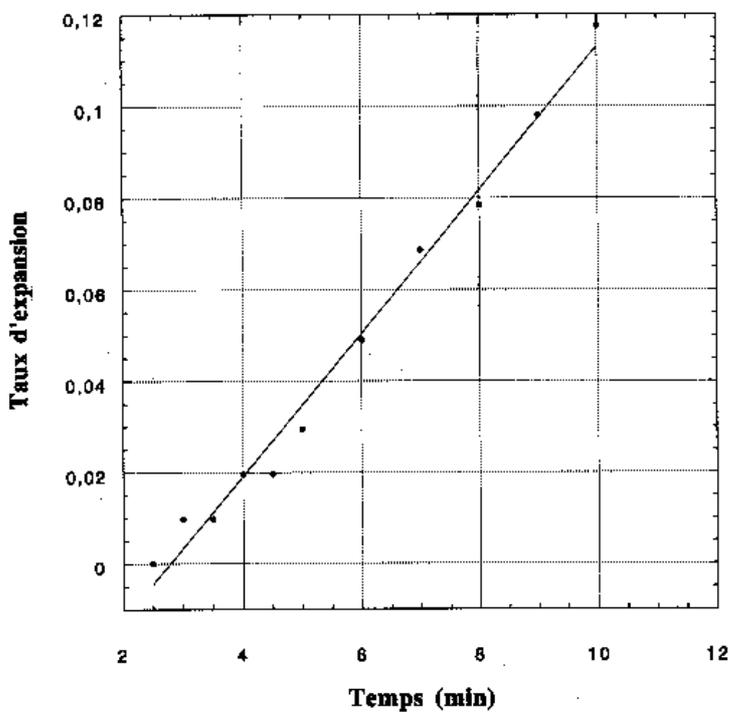


FIG. B.45 – Vitesse initiale d'expansion à 98 °C dans l'huile d'une bille B3 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,016 \text{ min}^{-1}$.

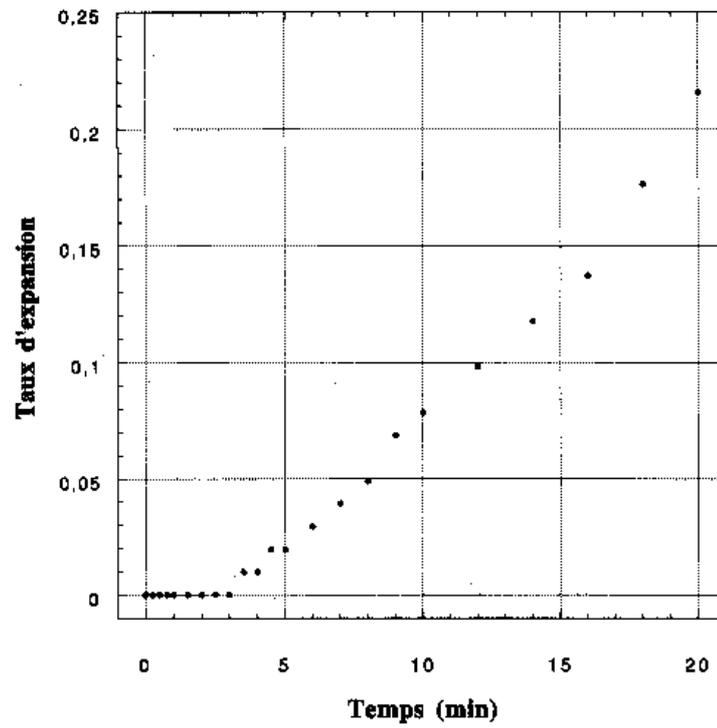
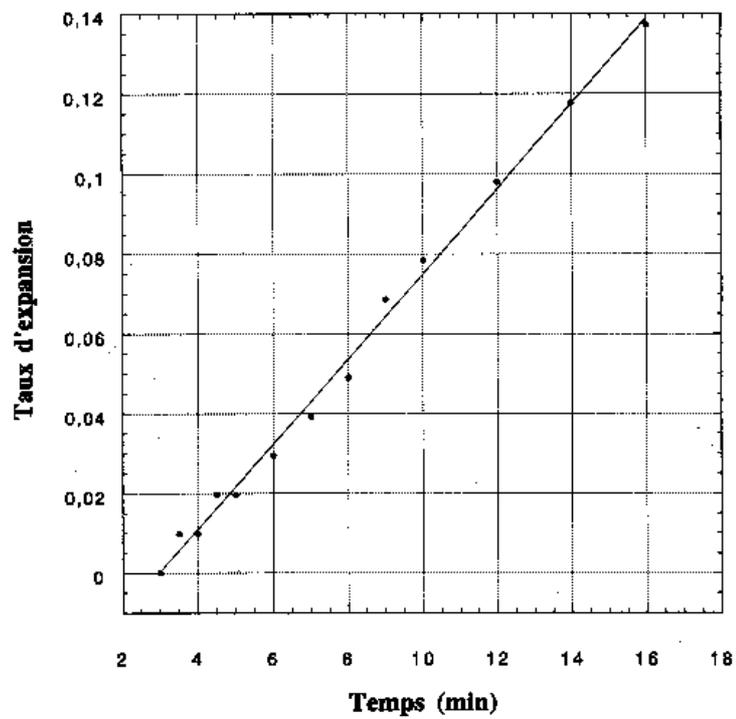


FIG. B.46 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B3 à 96 °C.

FIG. B.47 – Vitesse initiale d'expansion à 96 °C dans l'huile d'une bille B3 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,011 \text{ min}^{-1}$.

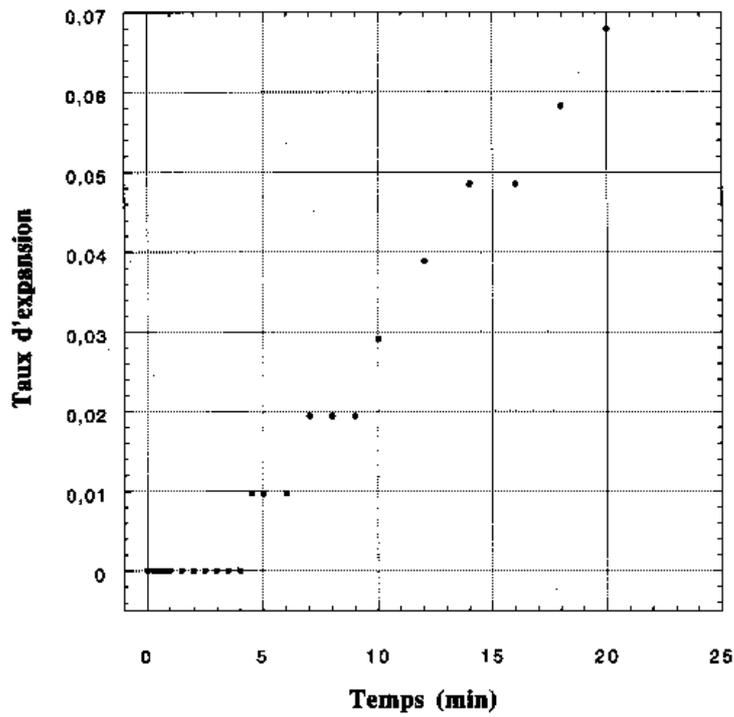
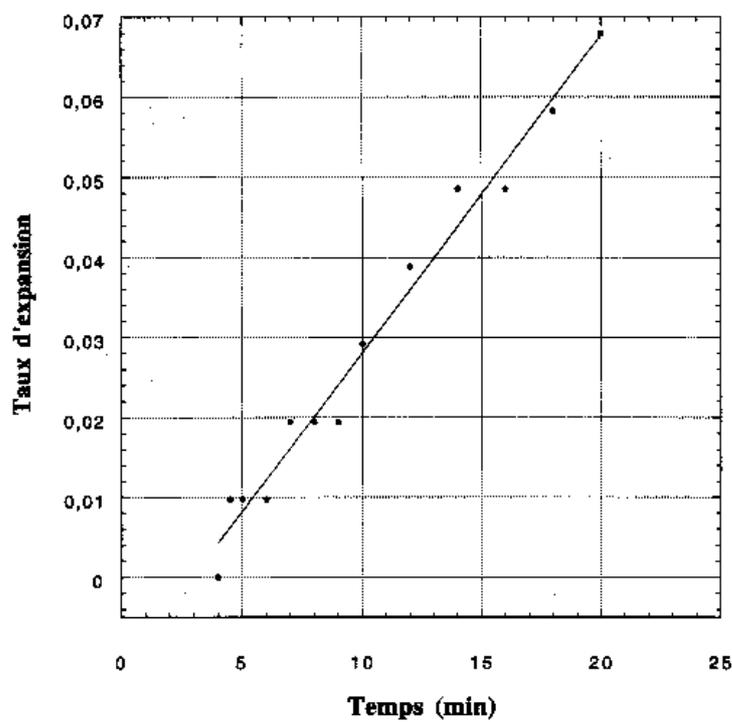


FIG. B.48 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B3 à 94 °C.

FIG. B.49 – Vitesse initiale d'expansion à 94 °C dans l'huile d'une bille B3 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,004 \text{ min}^{-1}$.

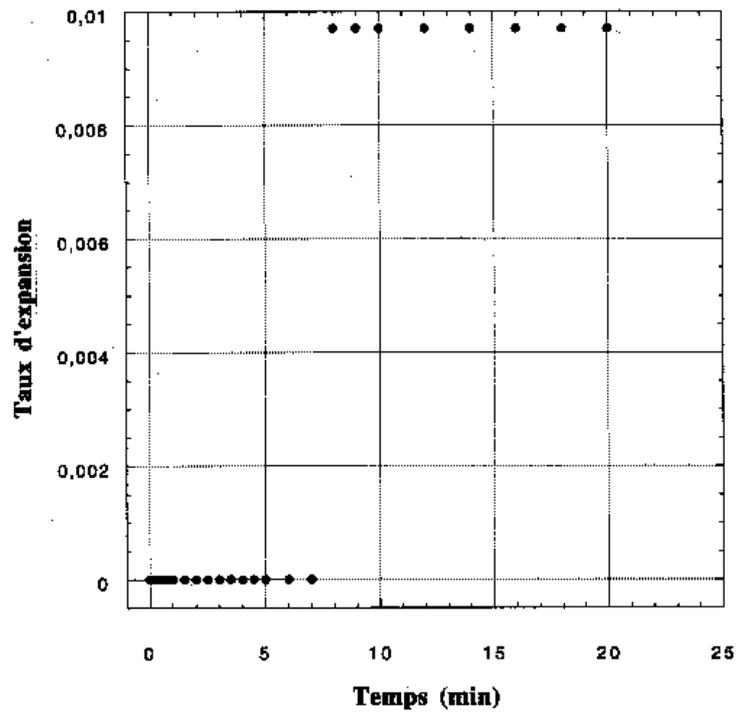
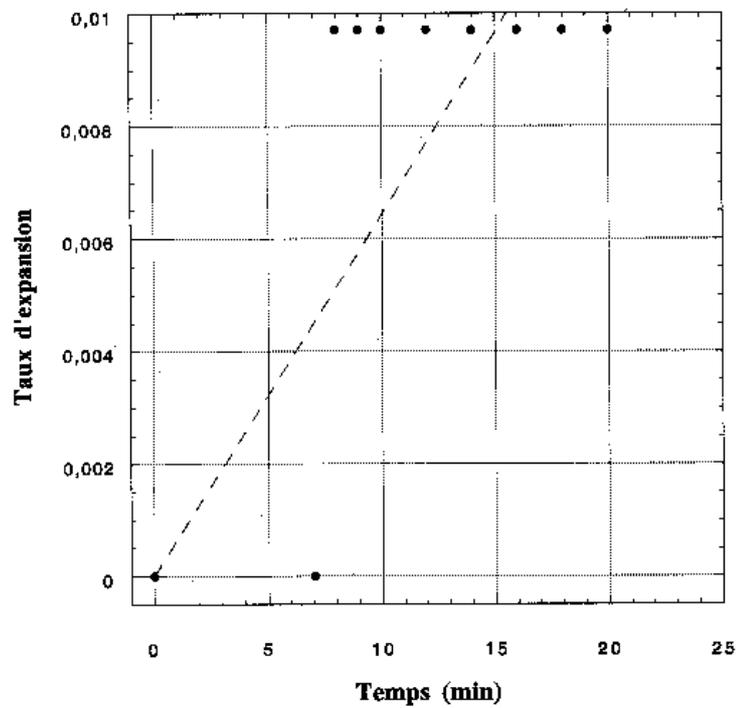


FIG. B.50 – Évolution du taux d'expansion dans l'huile d'une bille B3 à 92 °C.

FIG. B.51 – Vitesse initiale d'expansion à 92 °C dans l'huile d'une bille B3 calculée par interpolation linéaire. On trouve une pente de $\simeq 0,00064 \text{ min}^{-1}$.

Bibliographie

- [1] SPENCER R.S., BOYER R.F. Thermal expansion and second-order transition effects in high polymers - III. Time effects. *Journal of Applied Physics*, **17**, 398–404 (1946).
- [2] DAVIES R.O., JONES G.O. The irreversible approach to equilibrium in glasses. *Proceedings of the Royal Society of London*, **217A**, 26–42 (1953).
- [3] KOVACS A.J. La contraction isotherme du volume des polymères. *Journal of Polymer Science*, **30**, 131–147 (1958).
- [4] TOBOLSKY A.V. *Properties and structure of polymers*. John Wiley & Sons (1960).
- [5] TURNBULL D. Free-volume model of the amorphous phase : glass-transition. *The Journal of Chemical Physics*, **34**(1), 120–125 (1961).
- [6] GOLDSTEIN M. Some thermodynamics aspects of the glass transition : free volume, entropy, and enthalpy theories. *The Journal of Chemical Physics*, **39**(12), 3369–3374 (1963).
- [7] KOVACS A.J. Transition vitreuse dans les polymères amorphes - Étude phénoménologique. In Ferry J.D., Kern W., Natta G., Overberger C.G., Schulz G.V., Staverman A.J., Stuart A.H., coordinateurs, *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, vol. 3, (pp. 394–507). Springer-Verlag (1963).
- [8] PLAZEK J. Temperature dependence of the viscoelastic behavior of polystyrene. *The Journal of Physical Chemistry*, **69**, 3480–3487 (1965).
- [9] KOVACS A.J. Phénoménologie du fluage et de la recouvrance de volume des systèmes vitreux. *Cahiers du groupe français de rhéologie*, **3**(1), 123–130 (1966).
- [10] STAVERMAN A.J. Thermodynamics aspects of the glass-rubber transition. *Rheologica Acta*, **5**(4), 283–292 (1966).
- [11] STRUIK L.C.E. Volume relaxation in polymers. *Rheologica Acta*, **5**(4), 303–311 (1966).
- [12] RUSCH K.C. Time-temperature superposition and relaxational behavior in polymeric glasses. *Journal of Macromolecular Science - Phys.*, **B2**(2), 179–204 (1968).
- [13] BOMBAUGH K.J. Pratique de la chromatographie de perméation sur gel. In Kirkland J.J., coordinateur, *Chromatographie en phase liquide - Pratique et applications modernes*, (pp. 193–230). Gauthier-Villars (1972).

- [14] DE VRIES A.J., BONNEBAT C. Uni- and biaxial stretching of chlorinated PVC sheets - A fundamental study of thermoformability. *Polymer Engineering and Science*, **16**(2), 93–100 (1976).
- [15] MOYNIHAN C.T., MACEDO P.B., MONTROSE C.J., GUPTA P.K., DEBOLT M.A., DILL J.F., DOM B.E., DRAKE P.W., EASTEAL A.J., ELTERMAN P.B., MOELLER R.P., SASABE H., WILDER J.A. Structural relaxation in vitreous materials. *Annals of the New-York Academy of Science*, **279**, 15–35 (1976).
- [16] WINDHOLZ M., coordinateur. *Merck Index*. Merck & Co. Inc., 9th ed. (1976).
- [17] DE VRIES A.J., BONNEBAT C. Uni- and biaxial orientation of polymer films and sheets. *Journal of Polymer Science : Polymer Symposium*, **58**, 109–156 (1977).
- [18] STRUIK L.C.E. *Physical ageing in amorphous polymers and other materials*. Elsevier Scientific Publishing Company (1978).
- [19] KOVACS A.J., AKLONIS J.J., HUTCHINSON J.M., RAMOS A.R. Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses - II. A transparent multiparameter theory. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, **17**, 1097–1162 (1979).
- [20] FERRY J.D. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons (1980).
- [21] ZARZYCKI J. *Les verres et l'état vitreux*. Masson (1982).
- [22] GREINER R., SCHWARZL F.R. Thermal contraction and volume relaxation of amorphous polymers. *Rheologica Acta*, **23**, 378–395 (1984).
- [23] CIGNA G., MERLOTTI M., CASTELLANI L. Morphological and kinetic study of expandable polystyrene pre-expansion and effects on foam properties. *Cellular Polymer*, **5**, 241–268 (1986).
- [24] JÄRVELÄ P., POHJONEN T., SARLIN J., TÖRMÄLÄ P., JÄRVELÄ P. The after-shrinkage of expanded polystyrene and a method to eliminate it at the working temperature range. *Cellular Polymer*, **5**, 289–301 (1986).
- [25] CRUM N.G., BUCKLEY C.P., BUCKNALL C.B. *Principles of polymer engineering*. Oxford University Press (1988).
- [26] RHÔNE-POULENC CHIMIE. *Rhodorsil diluant pour RTV 2/030* (1988).
- [27] STRUIK L.C.E. Dependence of relaxation times of glassy polymers on their specific volume. *Polymer*, **29**, 1347–1353 (1988).
- [28] BRANDUP J., IMMERGUT E.H. *Polymer handbook*. Wiley Interscience (1989).
- [29] HORAK Z., ZACH J., SCHNEIDER P. Loss of blowing agents from expandable and expanded polystyrene. *Cellular Polymer*, **8** (1989).
- [30] PAPON P., LEBLOND J. *Thermodynamique des états de la matière*. Hermann (1990).
- [31] HALARY J.L., OULTACHE A.K., LOUYOT J.F., JASSE B., SARRAF T., MULLER R. Viscoelastic properties of styrene-co-methyl methacrylate random copolymers. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **29**, 933–943 (1991).

- [32] HORAK Z., ZACH J., SCHNEIDER P. Morphology and transport properties of polystyrene foams. *Cellular Polymer*, **21** (1991). Paper three-day conference.
- [33] PÉREZ J. *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Tech & Doc - Lavoisier (1992).
- [34] SPERLING L.H. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons (1992).
- [35] YOUNG R.J., LOVELL P.A. *Introduction to polymers*. Chapman & Hall (1992).
- [36] ESPINOZA A.M., AKLONIS J.J. Modeling viscoelastic behavior of glasses during physical aging. *Polymer Engineering and Science*, **33**(8), 486–496 (1993).
- [37] HALARY J.L. Traitement pratique des résultats des essais de viscoélasticité. In G'sell C., Haudin J.M., coordinateurs, *Introduction à la mécanique des polymères*, (pp. 169–189). Institut National Polytechnique de Lorraine (1995).
- [38] LIDE D.R., coordinateur. *Handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press (1995).
- [39] VERDU J. Structure et propriétés des polymères à l'état amorphe. In G'sell C., Haudin J.M., coordinateurs, *Introduction à la mécanique des polymères*, (pp. 77–96). Institut National Polytechnique de Lorraine (1995).
- [40] HALARY J.L. Viscoélasticité des polymères. Cours de DEA de physico-chimie et chimie des polymères.
- [41] ROUESSAC F., ROUESSAC A. *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*. Masson (1997).
- [42] TRÉMILLON J.M. Corrosion des polymères. In Lemaitre C., Pébère N., Festy D., coordinateurs, *Biodétérioration des matériaux*, (pp. 47–57). Les Éditions De Physique (1998).

Chapitre 4

Vers une modélisation par éléments finis de blocs de PSE

*“On fait de la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres ;
mais une accumulation de faits n’est pas plus une science qu’un tas de pierres n’est une maison”*

Henri Poincaré

4.1 Contexte et limites de l’étude

La simulation numérique des variations dimensionnelles de blocs de PSE constitue le troisième volet de la démarche que nous avons proposée à la fin du chapitre 1, dans la sous-section 1.4.3. La finalité de ces calculs réside dans le retour sur les paramètres de matériau de départ et d’élaboration par la confrontation des résultats qu’ils fournissent avec les données industrielles disponibles sur le retrait et le post-retrait de blocs de PSE.

Il n’était pas envisageable de parvenir à cet objectif dans l’espace d’une thèse. Nous avons tenu cependant à nous engager, fût-ce de manière très partielle, dans cette direction afin de marquer, sur le plan de la démarche, l’importance décisive de cette dernière étape. Ceci a été fait sur deux aspects particuliers concernant la désorption du pentane, le refroidissement d’un bloc de PSE et la déformation thermique associée.

On a choisi d’effectuer ces simulations par la méthode des éléments finis. Tous les calculs relatifs à un bloc de PSE ont été réalisés au moyen du code de calculs ABAQUS en raison de son utilisation répandue dans le monde industriel, notamment au SRTCL, et de son adéquation au problème posé.

Au chapitre 3, deux mécanismes physico-chimiques ont été jugés responsables du post-retrait. Il s'agit de la désorption du pentane résiduel des blocs de PSE et de la viscoélasticité du polystyrène des parois des alvéoles. Le premier mécanisme a été évalué sur du polystyrène non-expansé et le second a donné lieu au chapitre 2 à des simulations numériques des variations dimensionnelles d'une bille de PSE isolée et à bord libre pour différentes histoires de pression intra-alvéolaire. Comme le post-retrait est observé et mesuré à l'échelle des blocs de PSE, les précédents calculs doivent être étendus à cette échelle et concernent donc :

- le champ de déformation provoqué par la désorption du pentane à partir du démoulage ;
- le champ de déformation viscoélastique résultant de l'histoire de pression intra-alvéolaire depuis la phase de moulage.

Ces déformations couvrent la période de refroidissement des blocs - à laquelle est attaché le retrait - ainsi que la période suivante où l'équilibre thermique du bloc est réalisé - au cours de laquelle a lieu le post-retrait. La pression intra-alvéolaire, le comportement mécanique et les propriétés physiques du matériau constitutif des parois des alvéoles, dépendent de la température ; ceci signifie qu'il faut impérativement connaître sa valeur en tout point du bloc. Il faut donc également résoudre numériquement le problème thermique du refroidissement des blocs de PSE.

On peut déjà préciser les grandes lignes du contenu d'une telle modélisation. Tout d'abord, on assimile une ou quelques billes expansées à un point macroscopique du bloc de PSE ; on y intègre ainsi localement la pression intra-alvéolaire, le comportement thermomécanique et les propriétés physiques du matériau constitutif des parois des alvéoles. Ces grandeurs apparaîtront de façon indirecte au moyen de modèles micromécaniques adéquats. La section 2.9 a montré l'utilité de fixer l'instant initial de la simulation avant le démoulage afin de pouvoir prendre en compte l'influence de la phase de moulage, notamment l'augmentation de la pression intra-alvéolaire et les forces de réaction des parois du moule sur le bloc. L'objectif est alors de pouvoir simuler le gonflement des blocs constaté juste après leur sortie du moule. Il semble alors raisonnable de fixer cet instant initial à celui du début du moulage. Même si le bloc de PSE n'existe pas encore et qu'il faudrait plutôt parler d'un ensemble de billes pré-expansées, l'avantage réside dans le fait que, à cet instant, ces billes sont dans un état naturel et que la porosité ainsi que la température y sont uniformes, ce qui n'est plus le cas au cours du moulage (cf. sous-sections 1.4.2 et 1.4.2.2).

Le travail rapporté ci-après ne vise pas, répétons-le, à une modélisation complète de la déformation d'un bloc de PSE tenant compte de tous les aspects qui viennent d'être indiqués. Ce qui suit doit se comprendre comme un parti pris méthodologique en même

temps qu'une première appréciation des problèmes posés par la simulation de la réponse d'un bloc de PSE. Sur le plan informatique, on s'est généralement arrêté à chaque fois qu'il aurait fallu créer des procédures externes à ABAQUS.

Dans un premier temps, on a étudié le champ de déformation provoqué par la désorption isotherme du pentane le long d'une poutre de PSE. Ceci est complété par la simulation de la diffusion isotherme du pentane dans un bloc de PSE de dimensions réduites lors de la période du post-retrait. Ce problème offre l'occasion de se familiariser avec le code de calcul ABAQUS (définition d'un modèle géométrique, représentation du comportement d'un matériau, des conditions aux limites - éventuellement variables avec le temps, apprentissage d'un certain nombre de procédures prédéfinies destinées à résoudre des problèmes classiques d'élasticité linéaire, de diffusion, etc.).

Dans un deuxième temps, on a effectué un calcul du champ de température d'un bloc en refroidissement à partir du démoulage. Cette simulation permet, d'une part, de connaître la procédure utilisée par ABAQUS pour traiter la dépendance en température d'autres variables, et, d'autre part, de fournir une estimation de sa valeur en chaque point d'un bloc de PSE pour des conditions données. Une confrontation a été ensuite effectuée entre les résultats numériques obtenus et des données industrielles.

On a calculé également les champs de contrainte et de déformation engendrés par les variations précédentes de température. On a supposé pour cela qu'il y avait découplage entre ce problème mécanique et le problème thermique. Ce calcul offre l'intérêt d'être proche, dans sa conduite, de celui qu'il faudrait mener pour calculer le champ de déformation élastique, linéaire et isotrope induit par la pression intra-alvéolaire. Ces deux déformations, en effet, ont le même statut mécanique ; elles sont libres de contrainte. Il suffit alors de remplacer le coefficient d'expansion thermique par le terme $\frac{c}{1-c} \frac{1-\nu_1}{2(1-2\nu_1)} \frac{1}{k_1}$ de la relation (2.36), par exemple.

La représentation simplifiée (par rapport à ce qui a été dit dans la section 1.2) adoptée ici néglige bien sûr l'effet éventuel de l'enrobage, des billes recyclées, de la structure de peau en surface du bloc ainsi que l'hétérogénéité spatiale de la porosité au sein du bloc. Les propriétés physiques du PSE ont été prises indépendantes de la température. Elles ont également été supposées isotropes.

4.2 Désorption isotherme du pentane

On se place dans une situation isotherme à 20 °C analogue à celle du post-retrait. Il s'agit ici de comparer l'amplitude et la cinétique des déformations engendrées par la désorption du pentane avec ceux du post-retrait.

On suppose que le coefficient de diffusion D^{hom} du pentane dans le PSE est constant.

On rappelle que l'équation de la diffusion s'écrit alors

$$(4.1) \quad \frac{\partial z}{\partial t}[\mathbf{x}, t] = D^{hom} \Delta z[\mathbf{x}, t]$$

où z est la concentration de pentane (que l'on définit comme le rapport de la masse de pentane dans le volume total) et Δ est l'opérateur de Laplace. On se propose de simuler la désorption du pentane d'un bloc de PSE (de volume Ω et de surface $\delta\Omega$) soumis à des conditions initiales uniformes et à des conditions aux limites de type Dirichlet

$$(4.2) \quad \begin{cases} z[\mathbf{x}, 0] = z_0, \forall \mathbf{x} \in \Omega \\ z[\mathbf{x}, t] = 0, \mathbf{x} \in \delta\Omega, \forall t \end{cases} .$$

L'objectif consiste ensuite à déduire de la solution de (4.1) et (4.2), l'évolution de la teneur massique de pentane, puis les déformations qui en résultent d'après la section 3.6.

Une valeur du coefficient de diffusion du pentane dans le PSE a été proposée dans [7]. Cependant, on verra que celle-ci conduit à une cinétique de désorption trop lente par rapport à la durée de vie nuisible du post-retrait. On a alors exploité les mesures gravimétriques effectuées lors d'un essai d'absorption et de désorption du pentane (cf. sous-section 3.6.3) pour obtenir indirectement une autre estimation de ce coefficient qui s'avère beaucoup plus grande que celle de [7]. Enfin, on présente une première esquisse de la simulation du champ de déformation provoqué par la désorption du pentane d'un bloc de PSE.

4.2.1 Problème de la diffusion unidirectionnelle du pentane

On illustre l'effet de la désorption du pentane sur une poutre unidimensionnelle de PSE de longueur 500 cm. La diffusion n'a lieu que le long de l'axe de la poutre, la teneur initiale en pentane est uniforme et égale à $\zeta_0 := 3 \text{ wt}\%$ et on suppose que, pour tout instant strictement positif, la teneur en pentane est nulle aux extrémités de la poutre (condition aux limites de Dirichlet homogène). On rappelle que $\rho_1 \simeq 1050 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ et $\rho_2 \simeq 626 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ sont respectivement les masses volumiques du polystyrène non expansé et du n -pentane .

• Méthode de résolution

En préliminaire, remarquons que l'équation de diffusion (4.1) porte sur la masse volumique de pentane et non sur sa fraction massique. Si ρ désigne la masse volumique du matériau, alors on a les relations suivantes

$$(4.3) \quad z[\mathbf{x}, t] = \zeta[\mathbf{x}, t] \rho[t]$$

$$(4.4) \quad \frac{1}{\rho} = \frac{\zeta}{\rho_2} + \frac{1-\zeta}{\rho_1}$$

dont on déduit le lien entre la concentration et la fraction massique

$$(4.5) \quad \begin{cases} \zeta[\mathbf{x}, t] = \frac{1}{1 + \rho_1 \left(\frac{1}{z[\mathbf{x}, t]} - \frac{1}{\rho_2} \right)} \\ \zeta[\mathbf{x}, 0] = \frac{1}{\rho[t=0]} z[\mathbf{x}, 0] \end{cases} .$$

Dès lors, il suffit de résoudre l'équation de la diffusion (4.1) puis d'exprimer la teneur ζ en fonction de la solution par (4.5). Enfin, on évalue la déformation résultante ε_{C_5} à l'aide de (3.43), ce qui donne en première approximation

$$(4.6) \quad \varepsilon_{C_5}[\mathbf{x}, t] \simeq \frac{1}{3} \left(1 + \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_1 \zeta[\mathbf{x}, 0] + \rho_2 (1 - \zeta[\mathbf{x}, 0])} \right) (\zeta[\mathbf{x}, t] - \zeta[\mathbf{x}, 0]).$$

Dans le cas présent, la résolution de toutes ces étapes peut se faire de manière complètement analytique. On a cependant procédé par une méthode dite *d'approximation de solutions* dont fait partie la technique des éléments finis [5]. On rappelle que celle-ci consiste ici à résoudre l'équation de la diffusion (4.1) sous sa forme exacte en décomposant la solution en une combinaison linéaire de N fonctions de formes (ou modales ou d'interpolation) Φ_j appropriées au problème étudié, i.e.

$$(4.7) \quad z[\mathbf{x}, t] = \sum_{j=1}^N Z_j[t] \Phi_j[\mathbf{x}]$$

où Z_j sont N fonctions inconnues du temps. Ces fonctions sont déterminées en résolvant le système classique de N équations

$$(4.8) \quad \sum_{j=1}^N \int_{\Omega} \Psi_i \Phi_j \frac{dZ_j}{dt} d\Omega + D^{hom} \int_{\Omega} \mathbf{grad}[\Psi_i] \cdot \mathbf{grad}[\Phi_j] Z_j d\Omega = 0 \quad i \in [1; N]$$

obtenu par multiplication de (4.1) avec la famille de fonctions de pondération $(\Psi_i)_{i \in [1; N]}$ (vérifiant la condition aux limites) et par l'application de la formule de Green à l'intégrale de chaque produit ainsi formé sur le volume Ω du solide considéré. La suite de la résolution repose sur la méthode de Galerkin qui consiste à choisir comme fonctions de pondération les fonctions d'interpolation Φ_j . Si ces dernières vérifient par construction les conditions à la limite, on aboutit alors, pour une condition initiale quelconque, à l'équation matricielle

$$(4.9) \quad \begin{cases} \widehat{L} \cdot \frac{d\{Z\}}{dt} + D^{hom} \widehat{K} \cdot \{Z\} = 0 \\ \widehat{L} \cdot \{Z[0]\} = \int_{\Omega} z[\mathbf{x}, 0] \{\Phi[\mathbf{x}]\} d\Omega \end{cases} .$$

où $\{\bullet\}$ désigne un vecteur-colonne, \widehat{L} et \widehat{K} sont des matrices carrées d'ordre N définies par

$$(4.10) \quad L_{ij} := \int_{\Omega} \Phi_i \Phi_j d\Omega \quad K_{ij} := \int_{\Omega} \mathbf{grad}[\Phi_i] \cdot \mathbf{grad}[\Phi_j] d\Omega$$

• **Choix des fonctions d'interpolation et discrétisation**

Dans le problème qui nous concerne, on choisit comme base de fonctions d'interpolation des fonctions continues et nulles sauf sur un intervalle

$$(4.11) \quad \Phi_i[x] := 1 - \frac{x - x_i}{x_j - x_i} \quad \Phi_j[x] := \frac{x - x_i}{x_j - x_i} \quad x \in [x_i; x_j]$$

avec $x_1 = 0$ et $x_N = 500 \text{ cm}$. Pour une discrétisation de pas Δx régulier de la poutre, on montre alors que $\widehat{L} = \Delta x \widehat{M}$ et que $\widehat{K} = \frac{1}{\Delta x} \widehat{N}$, avec

$$(4.12) \quad \widehat{M} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{6} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \frac{1}{6} & \frac{2}{3} & \ddots & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \frac{2}{3} & \frac{1}{6} \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \quad \widehat{N} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -1 & 2 & \ddots & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & 2 & -1 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}.$$

Si on suppose que la concentration initiale est uniforme $z[x, 0] = z_0$, alors, en posant $\{Z_0\} := \frac{1}{\Delta x} \int_{\Omega} \{\Phi[\mathbf{x}]\} d\Omega$, on a de plus

$$(4.13) \quad \widehat{M} \cdot \{Z[0]\} = z_0 \{Z_0\} = z_0 \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \\ \frac{1}{2} \end{Bmatrix}$$

et le système d'équations différentielles (4.9) admet alors classiquement pour solution

$$(4.14) \quad \{Z[t]\} = z_0 e^{-t \frac{D^{hom}}{(\Delta x)^2} \widehat{M}^{-1} \cdot \widehat{N}} \cdot \widehat{M}^{-1} \cdot \{Z_0\}$$

Enfin, le respect de la condition de Dirichlet homogène aux extrémités de la poutre est obtenu en annulant les fonctions Z_1 et Z_N (ce qui revient aussi à supprimer les première et dernière lignes et colonnes des matrices \widehat{M} et \widehat{N}).

4.2.2 Évaluations numériques des effets de la désorption unidirectionnelle du pentane

La résolution numérique de l'équation (4.14) a été effectuée avec MATHEMATICA (version 2.2) en prenant comme inconnue la concentration normalisée par la masse volumique initiale. Deux valeurs du coefficient de diffusion du pentane dans le PSE ont été utilisées afin d'étudier les durées de vie correspondantes de la désorption.

4.2.2.1 Coefficient de diffusion issu de la littérature

La figure 3.36 montrait l'évolution de la perte de pentane d'un échantillon, de dimensions $10 \times 10 \times 3 \text{ cm}^3$, extrait d'un bloc de PSE. À partir des mesures gravimétriques correspondantes, un coefficient de diffusion du pentane dans cet échantillon a été calculé [7] par interpolation de la solution de l'équation de la diffusion dans un massif d'épaisseur finie et de surface infiniment grande. Ceci a donné comme valeur $D^* \simeq 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La figure 4.1 montre l'effet de la désorption du pentane sur la longueur entière de la poutre. On constate que sa déformation globale est bien trop lente par rapport à la

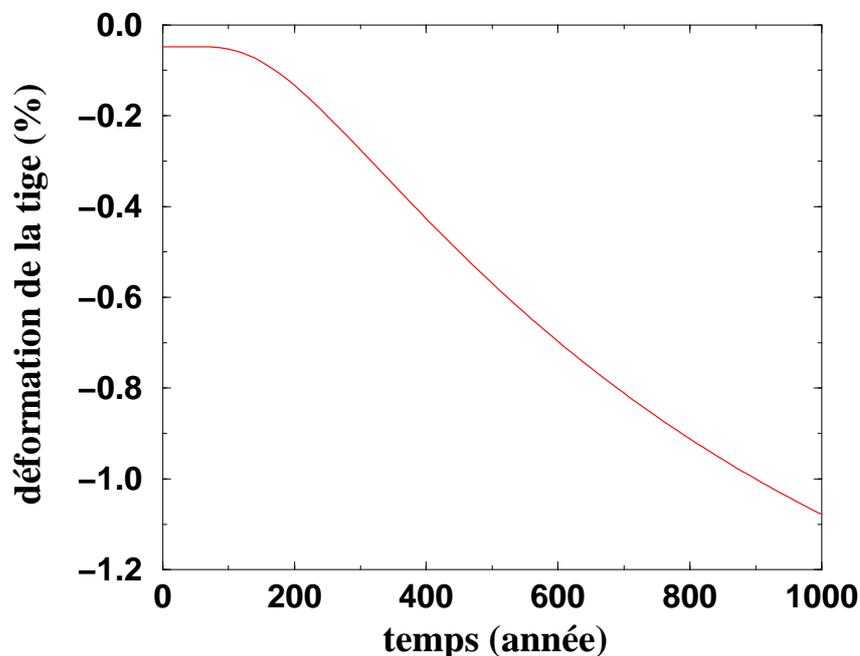


FIG. 4.1 – Simulation 1D de la déformation d'une extrémité d'une poutre de PSE engendrée par la désorption du pentane le long de la poutre. Le coefficient de diffusion de ce dernier dans le PSE, $D^* \simeq 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a été calculé dans [7].

cinétique du post-retrait. D'après cette estimation du coefficient de diffusion, il faudrait attendre un peu plus de 500 ans pour que la déformation atteigne la valeur de 0,3 %. Ceci indiquerait donc que la désorption du pentane ne peut être significative sur une période de 6 semaines par rapport au post-retrait. Afin de confirmer cette première conclusion, on a essayé de refaire le même calcul en exploitant l'essai d'absorption et de désorption présenté dans la sous-section 3.6.3.

4.2.2.2 Détermination expérimentale du coefficient de diffusion du pentane dans le PSE

• Procédure expérimentale

On a découpé d'une plaque de polystyrène standard un échantillon de dimensions $25 \times 25 \times 4 \text{ mm}^3$. Cet échantillon a ensuite été placé sous une cloche saturée en pentane à 20°C . On mesure alors l'évolution de son poids au cours du temps avec une balance à une précision théorique de $0,1 \text{ mg}$; cette opération nécessite de sortir temporairement l'échantillon de la cloche. On constate que le poids de ce dernier augmente, ce qui est dû à l'absorption par le polystyrène du pentane. Lorsque le gain en poids de l'échantillon a atteint environ 11 % du poids initial, on a retiré l'échantillon de la cloche et on l'a laissé à l'air libre pour désorption. Comme les variations de poids du pentane peuvent aller jusqu'à 1 mg , on a tenu compte de la poussée d'Archimède exercée par l'air sur l'échantillon pour calculer sa masse, le rapport des densités de l'air et du n -pentane étant d'environ 0,0019.

Un simple calcul d'hydrostatique montre que la valeur absolue de la variation de la réaction d'Archimède, $r[t]$, (due à la variation de volume du pentane dans l'échantillon) est proportionnelle à celle du poids mesuré par la balance, $p[t]$, le coefficient de proportionnalité étant le rapport des densités de l'air et du n -pentane. De plus, leurs valeurs initiales sont reliées entre elles car le volume initial est identique au volume v_{PS} occupé par le polystyrène pur. Comme $r[0] = \rho_{air} v_{PS}$ et $p[0] = \rho_1 v_{PS}$ où $\rho_{air} \simeq 1,205 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ est la masse volumique de l'air, on a

$$(4.15) \quad r[0] = \frac{\rho_{air}}{\rho_1} p[0],$$

ce qui donne finalement

$$(4.16) \quad r[t] = \frac{\rho_{air}}{\rho_2} p[t] + \left(\frac{\rho_{air}}{\rho_1} - \frac{\rho_{air}}{\rho_2} \right) p[0].$$

Le poids véritable de l'échantillon est la somme de ces deux quantités, $p[t] + r[t]$, que l'on convertit ensuite en masse $m[t]$. Enfin, on a tenu compte de l'absorption d'eau par le polystyrène; d'après [6], ce dernier peut absorber une masse d'eau maximale égale à 0,2 % de sa propre masse. On obtient alors une incertitude sur la mesure de la masse de $dm \simeq 5 \text{ mg}$ beaucoup plus grande que celle de la balance. Autrement dit, c'est l'absorption d'eau par le polystyrène et non la balance qui est susceptible de perturber la précision de la mesure de la masse. On trouve ainsi que si la balance indique une masse initiale de l'échantillon de $2,4920 \pm 0,0001 \text{ g}$, alors la masse corrigée est $m[0] = 2,495 \pm 0,005 \text{ g}$.

Le calcul de la masse tel que présenté ci-dessus ne correspond pas tout à fait à la réalité; il ne conduirait qu'à une concentration et un taux de pentane apparents. La figure 4.2, en effet, montre une localisation de la concentration de pentane à la surface de l'échantillon sur une profondeur de 1 mm . Le volume réel que l'on doit considérer en première approximation est donc constitué par la couche superficielle d'épaisseur 1 mm à

la surface extérieure de l'échantillon, soit $v_r \simeq 1440 \text{ mm}^3$. La masse initiale correspondante de polystyrène est donc $m_1 := \rho_1 v_r$, ce qui donne $m_1 \simeq 1,514 \pm 0,005 \text{ g}$ (on ne tient pas compte de l'incertitude résultant de la mesure de la profondeur de pénétration du pentane). La figure 4.3 montre l'évolution de la fraction massique $\zeta := \frac{m-m_1}{m}$ en pentane



FIG. 4.2 – Localisation de l'absorption du pentane par l'échantillon de polystyrène dans la couche superficielle brillante. Les molécules de pentane n'ont pas eu le temps de diffuser au coeur de celui-ci (en gris foncé); la profondeur de pénétration est d'environ 1 mm .

de l'échantillon lors de l'absorption et de la désorption; l'incertitude relative sur ζ est inférieure à 1 %, sauf aux points très proches d'une concentration nulle en pentane.

Environ 360 heures après le début de la désorption, la masse indiquée par la balance devient inférieure à la masse initiale de l'échantillon à 1 mg près. À partir de cet instant, on considère que le pentane a été complètement désorbé. Le fait de mesurer des masses inférieures à la masse initiale en dehors des marges d'erreur permises par la balance provient certainement de la présence d'eau dans le polystyrène en proportion inconnue au cours du temps.

• Analyse des résultats expérimentaux

Comme indiqué dans la sous-section 3.6.3, on constate au cours de l'absorption, la formation de cloques à la surface de l'échantillon, un blanchiment de celui-ci, ainsi qu'un gonflement local de ses bords. La formation de cloques a été attribuée (voir sous-section 3.6.3) à un excès de pentane conduisant à une démixtion du système constitué par le pentane et le polystyrène.

Le pentane se trouve réparti en trois endroits de l'échantillon : à la surface, dans la membrane des cloques, et à l'intérieur des cloques ; c'est un système complexe de diffusion du pentane lorsque la phase de désorption commence. Il n'est donc pas étonnant que la cinétique de désorption révèle quelques changements de régime qui ne sont toutefois guère visibles sur la figure 4.3. En revanche, la figure 4.4 met en évidence trois principales tendances à partir du début de la désorption pris comme instant initial ($t = 0$). En ordon-

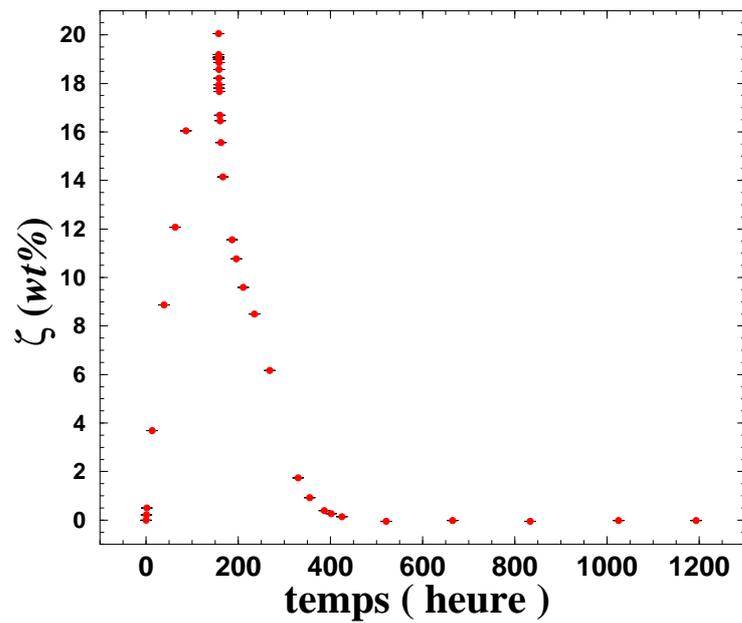


FIG. 4.3 – Taux massique de pentane lors de son absorption et désorption par le polystyrène. Le pic de concentration de pentane est atteint au bout d'environ 158 heures. Environ 521 heures après le début de l'essai, soit environ 360 heures après le début de la désorption, on constate que le taux de pentane est très proche de 0 wt%. On considère alors que tout le pentane a été désorbé car la variation de masse de l'échantillon est alors inférieure à la marge d'erreur de la balance.

née, se trouve le logarithme népérien de la concentration normalisée par la concentration maximale. Dans un premier temps, il y a une forte perte de pentane, suivie ensuite d'un ralentissement de la désorption, puis d'une nouvelle accélération du phénomène avant stabilisation à vitesse constante environ 110 heures après le début de la désorption. À partir de cet instant, la fraction massique de pentane devient inférieure à 6 wt% et, d'après la figure 4.3, s'annule 360 heures plus tard.

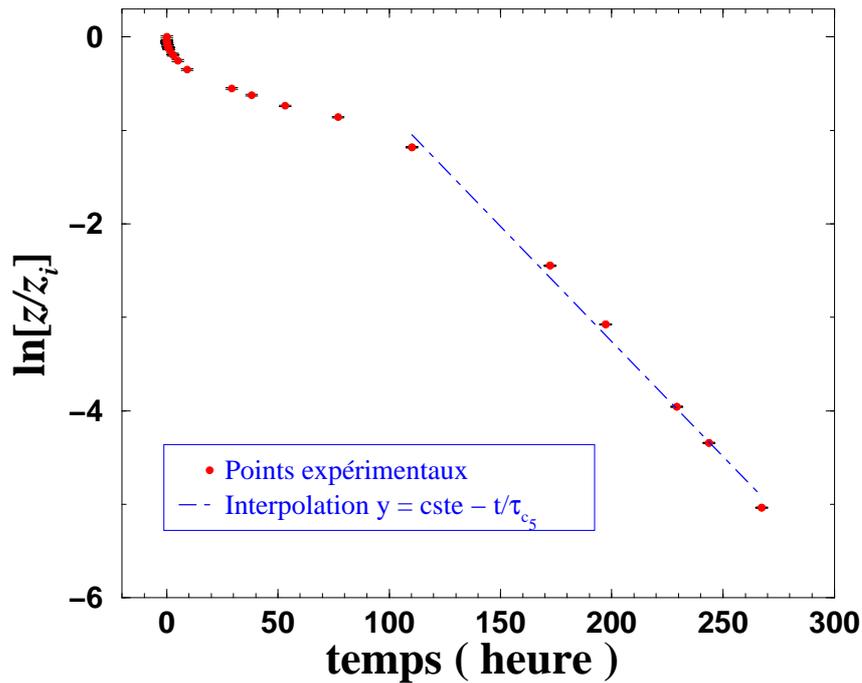


FIG. 4.4 – Logarithme népérien de la concentration z en pentane et calcul du coefficient de désorption du pentane par le polystyrène. Le pic de concentration, atteint au bout de $\simeq 158$ heures d'absorption, est désigné par z_i et le volume de l'échantillon est supposé constant. L'instant initial correspond au début de la désorption.

Comme le post-retrait, dont l'instant de référence est compris entre 24 heures après le démoulage et le début du collage, a lieu pour un taux de pentane inférieur à 3 wt%, on va donc déterminer le coefficient de diffusion en analysant la partie de la courbe de désorption correspondant à un taux de pentane inférieur à 6 wt%, ce qui coïncide avec des temps de désorption supérieurs à 100 heures (voir figure 4.4). Pour cela, on idéalise la désorption du pentane de l'échantillon ; on suppose que la désorption a lieu uniquement au travers des deux faces de dimensions $25 \times 25 \text{ mm}^2$, que la concentration y est nulle

pour $t > 0$, et que la concentration initiale est constante et uniforme. La résolution de l'équation de la diffusion puis la simplification de la solution pour des temps suffisamment grands fournit une approximation [1]

$$(4.17) \quad \ln\left[\frac{z}{z_i}\right] \simeq cste - \frac{t}{\tau_{C_5}}$$

qui fait apparaître un temps caractéristique de diffusion τ_{C_5} relié aux caractéristiques géométriques de l'échantillon et au coefficient de diffusion D_1 du pentane dans le polystyrène par

$$(4.18) \quad \tau_{C_5} = \frac{h^2}{\pi^2 D_1}$$

où $h \simeq 4 \text{ mm}$ est l'épaisseur de l'échantillon. La figure 4.4 indique que la quantité $\ln\left[\frac{z}{z_i}\right]$ varie linéairement avec le temps lorsque ce dernier est supérieur à 100 heures. On a effectué l'interpolation affine sur un intervalle de temps compris entre 100 et 270 heures ; comme indiqué sur la figure 4.3, après cet instant, tout le pentane a été désorbé car les variations de masse de celui-ci sont alors situées dans la marge d'erreur de la masse initiale de l'échantillon. Par identification, on trouve un temps caractéristique $\tau_{C_5} \simeq 40$ heures, soit un coefficient de diffusion $D_1 \simeq 1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ du pentane dans le polystyrène.

Le calcul du coefficient de diffusion du pentane D^{hom} dans le PSE peut se faire par l'utilisation d'un modèle micromécanique adéquat. Le modèle des trois-phases permet, en effet, de déterminer le coefficient de conductivité thermique d'un composite biphasé, de morphologie matrice continue/inclusion particulière, localement et globalement isotrope, en fonction de la fraction volumique inclusionnaire et des coefficients de conductivité thermique des deux phases [3]. Cette relation s'écrit

$$(4.19) \quad \mathfrak{K}^{hom} = \mathfrak{K}_1 \left(1 + \frac{c_2}{\frac{\mathfrak{K}_1}{\mathfrak{K}_2 - \mathfrak{K}_1} + \frac{1}{3}(1 - c_2)} \right)$$

où \mathfrak{K}_ζ est le coefficient de conductivité thermique de la phase ζ , \mathfrak{K}^{hom} leur homologue homogénéisé, et c_2 la fraction volumique de la phase inclusionnaire ($\zeta = 2$). Par analogie formelle entre la loi de Fick pour la diffusion et la loi de Fourier pour la conduction de la chaleur, on a transposé la relation (4.19) à la diffusion, soit

$$(4.20) \quad D^{hom} = D_1 \left(1 + \frac{c}{\frac{D_1}{D_2 - D_1} + \frac{1}{3}(1 - c)} \right)$$

où D_2 est le coefficient de diffusion du pentane dans l'air. Si on suppose que la diffusion du pentane dans les alvéoles est instantanée, alors $D_2 := +\infty$, ce qui simplifie l'équation (4.20) en

$$(4.21) \quad D^{hom} = \frac{1 + 2c}{1 - c} D_1.$$

On peut noter que, comme $0 \leq c \leq 1$, on a toujours $D^{hom} \geq D_1$. Cette propriété provient du fait que, à masse égale de polystyrène pur, les molécules de pentane doivent diffuser

au travers d'un volume plus grand de chaînes polymères dans le cas du polystyrène non-expansé que dans celui du PSE. La densité de ce dernier, en effet, est beaucoup plus faible que celui du polystyrène non-expansé et on a supposé une diffusion instantanée du pentane dans l'air pour obtenir (4.21).

Si l'on fixe $c \simeq 0,98$, alors (4.21) devient $D^{hom} \simeq 148 D_1$. Comme on a $D_1 \simeq 1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient une estimation du coefficient de diffusion du pentane dans le PSE à savoir $D^{hom} \simeq 0,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui est 10^5 fois plus grande que D^* [7]. On doit donc s'attendre à une cinétique de diffusion beaucoup plus rapide qui pourrait correspondre plus ou moins avec celle du post-retrait.

• Résultats numériques

La figure 4.5 montre l'évolution, à différents instants, de la teneur massique de pentane dans la poutre de PSE que l'on obtient du calcul de $z[x, t]$ par (4.5). On constate que la durée de vie de cette diffusion est beaucoup plus courte que celle du post-retrait puisque la teneur en pentane est pratiquement réduite à 0 wt% en moins de 14 jours. La figure 4.6 montre l'évolution de la déformation en tout point de la poutre provoquée par la désorption du pentane selon (4.6). Cette relation entre la déformation et la teneur en pentane étant linéaire, on observe donc la même allure des courbes isochrones représentées sur les figures 4.5 et 4.6. Dans la section 3.6, on a indiqué que la déformation maximale, causée par une désorption complète de 3 wt% de pentane, est d'environ 1,66 %. Cette valeur est localement atteinte en moins d'un jour aux extrémités de la poutre puis au fur et à mesure par les autres points lorsqu'on se dirige vers le centre ; la déformation devient homogène en pratiquement 14 jours.

La figure 4.7 montre l'effet de la désorption du pentane sur la longueur entière de la poutre. Celle-ci se rétracte progressivement avec le temps pour les raisons évoquées ci-dessus. Un retrait global de 1,66 % apparaît ainsi en 14 jours, soit un déplacement total d'environ 8,3 cm. De façon générale, ces résultats montrent que le coefficient de diffusion du pentane dans le polystyrène, déterminé expérimentalement dans la sous-section 4.2.2.2 est, contrairement à D^* , trop grand.

4.2.3 Impact sur le post-retrait d'un bloc : étude préliminaire

La méthode de résolution est identique à celle qui vient juste d'être exposée, excepté que la discrétisation spatiale est en trois dimensions et que l'on ne résout pas directement le système d'équations différentielles sous la forme (4.14). L'intégration de la variable temps dans l'équation de la diffusion est effectué par ABAQUS selon le schéma implicite pur de la méthode des différences finies ; il s'agit d'un algorithme stable mais qui ne devient précis à $(\Delta t)^2$ près que si la condition suivante est réalisée [2]

$$(4.22) \quad \Delta t \geq \frac{(\Delta \ell)^2}{6 D^{hom}}$$

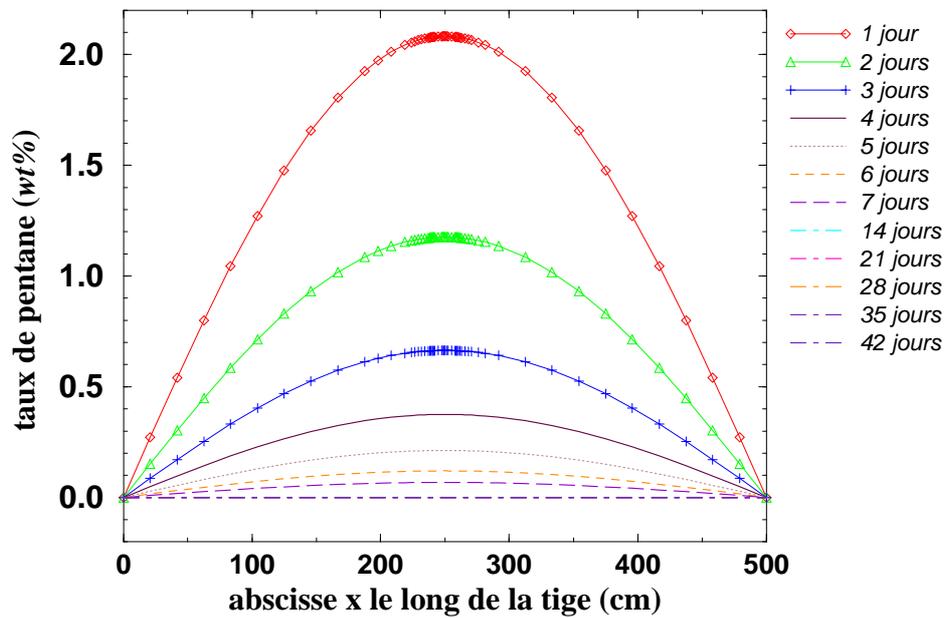


FIG. 4.5 – Simulation 1D de l'évolution de la teneur en masse de pentane le long d'une poutre de PSE. Le coefficient de diffusion du pentane dans le PSE a été pris égal à $D^{hom} \simeq 0,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

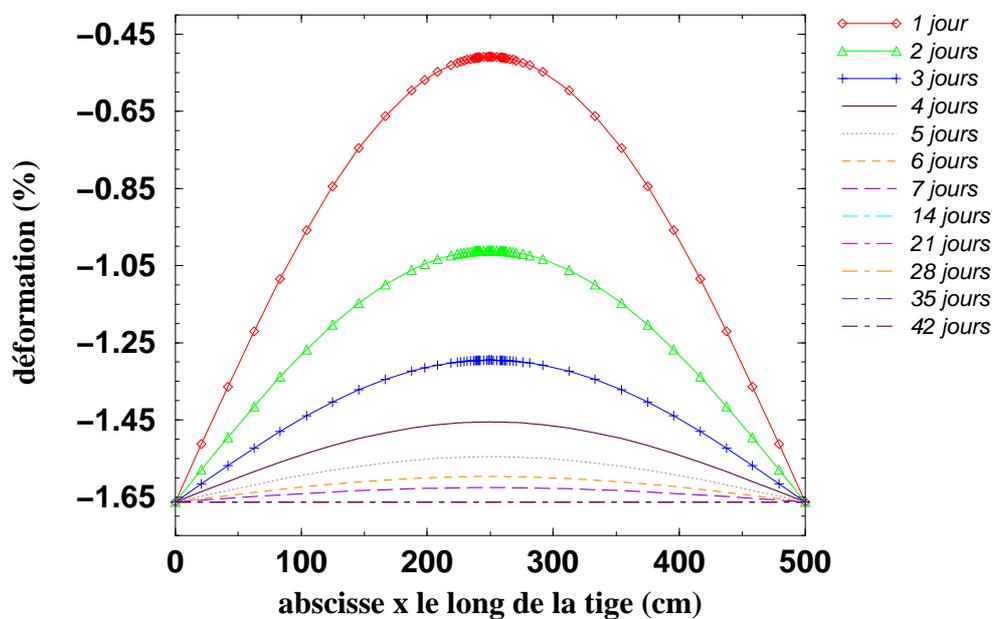


FIG. 4.6 – Simulation 1D de la déformation en tout point d'une poutre de PSE engendrée par la désorption du pentane le long de la poutre. Le coefficient de diffusion de ce dernier dans le PSE a été pris égal à $D^{hom} \simeq 0,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

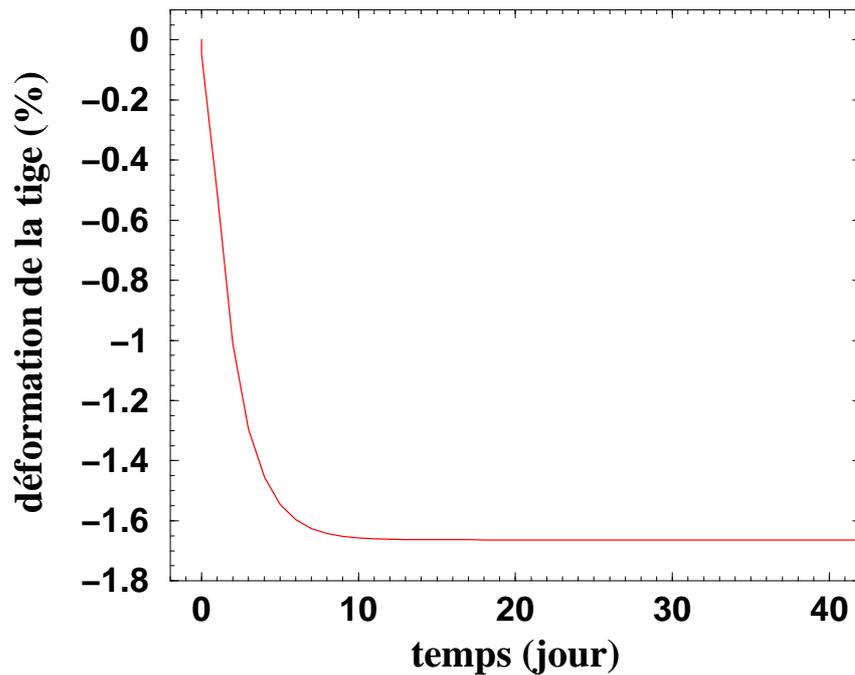


FIG. 4.7 – Simulation 1D de la déformation d'une extrémité d'une poutre de PSE engendrée par la désorption du pentane le long de la poutre. Le coefficient de diffusion de ce dernier dans le PSE a été pris égal à $D^{hom} \simeq 0,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

où $\Delta\ell$ est la plus grande distance entre deux noeuds consécutifs. Avec l'estimation $D^{hom} \simeq 0,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient un pas de temps minimal d'environ 17 heures pour $\Delta\ell = 2,5 \text{ cm}$.

À titre illustratif, on a défini un mini-bloc de dimensions $25 \times 6 \times 3 \text{ cm}^3$, soit un million de fois plus petit qu'un bloc de PSE réel. On a défini 11 noeuds dans la longueur (direction **1**), 7 noeuds dans la largeur (direction **2**) et la hauteur (direction **3**) du bloc. Le maillage a été défini à l'aide d'éléments linéaires (de forme parallélépipédique rectangulaire) constitués de 8 noeuds et dénommés *DC3D8* dans ABAQUS; ce type d'éléments permet de mener une analyse de diffusion de la masse d'une espèce chimique. Afin de simplifier le problème, on a résolu directement l'équation de la diffusion avec la teneur en masse de pentane; avec les valeurs de la masse volumique du polystyrène et du *n*-pentane, la relation (4.5) montre, en effet, que $z \simeq \rho_1 \zeta$ pour ζ inférieur à 3 wt%. Enfin, les conditions initiales ont été fixées uniformes et la condition de Dirichlet homogène a été imposée à la surface du bloc.

La figure 4.8 montre l'allure de la teneur en masse de pentane au centre du bloc modélisé. On constate qu'il faut cette fois-ci environ 20 jours pour que la désorption soit complète. Il est possible qu'une modélisation sur un bloc de dimensions réelles donne une durée de vie de désorption comparable aux 6 semaines de post-retrait. On n'a pas effectué,

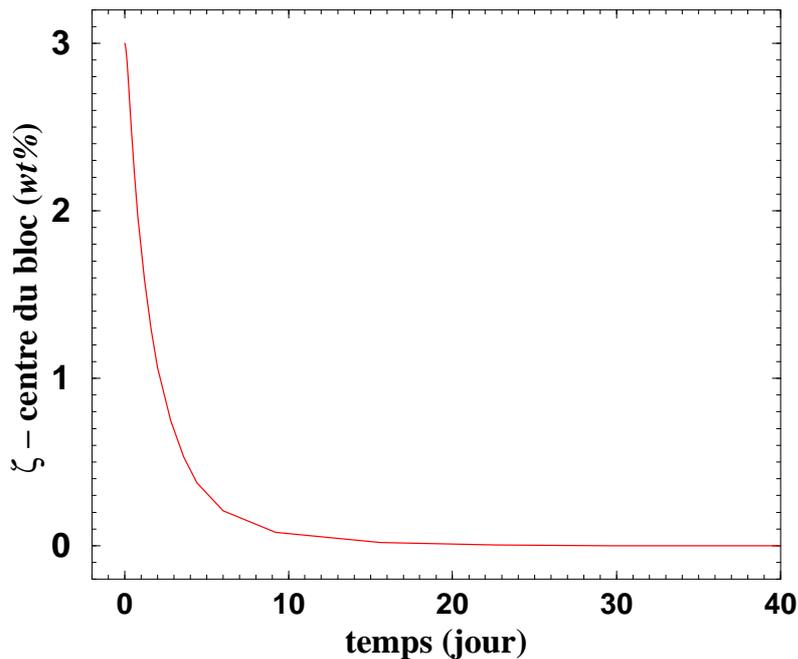


FIG. 4.8 – Évolution du taux massique de pentane au centre du bloc de dimensions $25 \times 6 \times 3 \text{ cm}^3$. Le coefficient de diffusion de ce dernier dans le PSE a été pris égal à $D^{hom} \simeq 0,17 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

faute de temps, la transformation (4.6) pour évaluer le champ de déformation provoqué par la désorption du pentane sur ce bloc.

4.3 Calculs thermiques préliminaires

On considère un bloc de PSE de dimensions $5000 \times 1200 \times 600 \text{ mm}^3$ à partir du démoulage. On cherche à calculer les champs de température et de déformation à partir du démoulage d'un bloc de PSE. On suppose que le problème thermique est découplé du problème mécanique et que tous les paramètres matériaux sont indépendants de la température et sont données à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.1 Mise en équation du problème

On suppose que la température initiale est uniforme dans tout le bloc et de valeur égale à T_0 . On admet aussi que la condition de transfert thermique entre la surface $\delta\Omega$ du bloc et l'air ambiant est de type Fourier. On calcule dans un premier temps le champ de température par la résolution de l'équation de la chaleur munie des conditions initiales et

aux limites

$$(4.23) \quad \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t}[\mathbf{x}, t] = \operatorname{div}[\mathfrak{K}^{hom} \mathbf{grad}[T]][\mathbf{x}, t]$$

$$(4.24) \quad \begin{cases} T[\mathbf{x}, 0] = T_0, \forall \mathbf{x} \\ \mathbf{grad}[T][\mathbf{x}, t] = -\frac{\mathfrak{h}}{\mathfrak{K}^{hom}} (T[\mathbf{x}, t] - T_a), \forall \mathbf{x} \in \delta\Omega, \forall t \end{cases}$$

où ρ est la masse volumique du PSE, c_p est la chaleur massique du PSE à pression constante, \mathfrak{K}^{hom} est le coefficient de conductivité thermique du PSE, T_a est la température de l'air ambiant de coefficient de convection \mathfrak{h} .

On détermine ensuite les champs de déformation et de contrainte engendrés par ces variations de température. On suppose que ce bloc est soumis à des forces nulles à sa surface. On admet aussi que le matériau constitutif du bloc de PSE est élastique linéaire et isotrope, son comportement étant déduit de celui du polystyrène par homogénéisation. Dès lors, le problème mécanique s'écrit

$$(4.25) \quad \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^{th}[\mathbf{x}, t] = \alpha^{hom} (T[\mathbf{x}, t] - T_0) \boldsymbol{\delta}$$

$$(4.26) \quad \begin{cases} \underline{\boldsymbol{\epsilon}}[\mathbf{x}, t] = \mathbb{S}^{hom} : \underline{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{x}, t] + \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^{th}[\mathbf{x}, t] \\ \operatorname{div}[\underline{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{x}, t]] = \mathbf{0} \\ \underline{\boldsymbol{\sigma}}[\mathbf{x}, t] \cdot \mathbf{n}[\mathbf{x}] = \mathbf{0}, \forall \mathbf{x} \in \delta\Omega, \forall t \end{cases}$$

où $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^{th}$ est la déformation thermique instantanée engendrée par les variations de température, α^{hom} est le coefficient de dilatation thermique du PSE, et \mathbb{S}^{hom} est le tenseur isotrope des complaisances élastiques homogénéisées.

• Données sur les conditions à la limite

On fixe la température initiale à $90^\circ C$, soit $T_0 = 363,15 K$. On suppose que la température de l'air ambiant est de $20^\circ C$, soit $T_a = 293,15 K$. On adopte pour ordre de grandeur moyen du coefficient de convection thermique, la valeur $\mathfrak{h} = 5 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ [4].

• Données matériau

La masse volumique du PSE des plaques PSE/plâtre est en général $\rho \simeq 15 kg \cdot m^{-3}$. La chaleur massique à pression constante est $c_p \simeq 1012 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ [9]. Le coefficient de dilatation thermique du PSE est identique à celui du polystyrène d'après (2.49). On a fixé sa valeur à $\alpha^{hom} = 8 \times 10^{-5} K^{-1}$ qui correspond au coefficient d'expansion thermique du polystyrène pur (cf. sous-section 3.1.2 et figure 3.3) au-dessous de sa transition vitreuse [8]. Le coefficient de conductivité thermique du PSE a été évalué à partir de ceux du polystyrène ($\mathfrak{K}_1 \simeq 0,039 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) et de l'air (en moyenne $\mathfrak{K}_2 \simeq 0,029 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ entre $20^\circ C$ et $100^\circ C$) en utilisant la relation (4.19) [3]. On trouve alors que $\mathfrak{K}^{hom} \simeq 0,032 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} < \mathfrak{K}_1$, ce qui est cohérent avec l'idée que le PSE est un meilleur isolant que le polystyrène grâce à la présence d'air.

Les coefficients élastiques du matériau constitutif de ce bloc sont introduits comme ceux du milieu homogène équivalent à un PSE de masse volumique égale à $15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, soit une porosité $c \simeq 0,986$. En adoptant pour le module de Young et le coefficient de Poisson du polystyrène les valeurs respectives de 3 GPa et $0,3$, on en déduit, d'après le modèle des trois-phases poreux (cf. section 2.4), que leurs homologues effectifs sont égaux à $\simeq 14 \text{ MPa}$ et $\simeq 0,32$.

• Modélisation géométrique

En raison de la symétrie du problème thermique par rapport aux trois plans orthogonaux de normales **1**, **2**, et **3**, on a restreint l'étude à un huitième de bloc de dimensions $2500 \times 600 \times 300 \text{ mm}^3$ (figure 4.9). La distance entre deux noeuds consécutifs est de

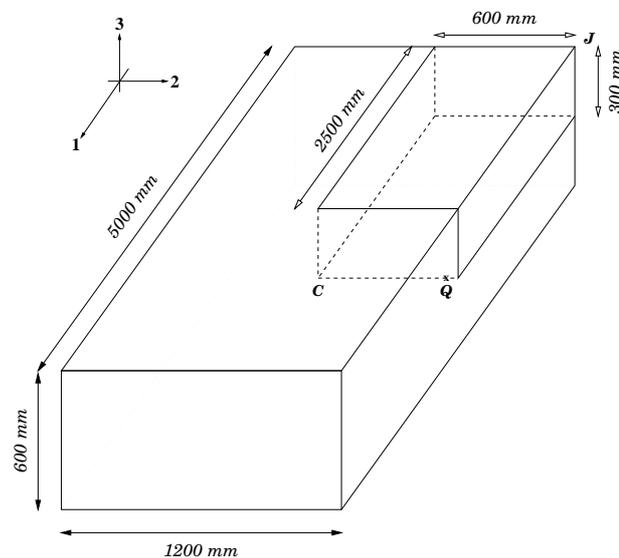


FIG. 4.9 – Modélisation géométrique d'un bloc de PSE de dimensions $5000 \times 1200 \times 600 \text{ mm}^3$. Par symétrie, les calculs thermiques peuvent être effectués uniquement sur un huitième de ce bloc, ce qui présente l'avantage de réduire considérablement le nombre de noeuds du maillage. Le noeud *C* est au centre du bloc entier, le noeud *Q* est à 100 mm du bord, et le noeud *J* à l'intersection des trois faces libres du huitième de bloc.

250 mm sur l'axe **1**, de 100 mm sur l'axe **2**, et de 50 mm sur l'axe **3**. Le huitième de bloc considéré comprend alors 539 noeuds répartis de façon régulière et le maillage utilise des éléments linéaires de 8 noeuds (dessinant des briques). Le code de calculs ABAQUS dénomme ces éléments *DC3D8* pour une analyse de transfert de la chaleur, et *C3D8* pour une analyse mécanique. Il est à noter que, pour les mêmes distances entre noeuds

consécutifs, il faudrait 3 600 000 noeuds pour mailler un bloc de PSE entier, ce qui est rhédibitoire vis-à-vis des capacités de calcul disponibles actuellement au LMS.

Comme on ne travaille plus sur le bloc entier de PSE mais sur une portion, il faut introduire des conditions aux limites supplémentaires sur les surfaces extérieures du huitième de bloc qui se trouvent, en réalité, situées dans le bloc réel; on appelle désormais ces surfaces, les faces intérieures du huitième de bloc. Ainsi, comme indiqué sur la figure 4.10, une face intérieure perpendiculaire à la direction i est bloquée suivant cette direction ($u_i = 0$); cette condition exprime la symétrie des déplacements engendrée par celle du champ de température. Les faces extérieures du huitième de bloc sont libres de se déplacer et comme elles sont en contact direct avec l'air, on y a conservé la condition de type Fourier. Enfin, les faces intérieures sont considérées être isolées thermiquement vis-à-vis de l'extérieur, c'est-à-dire $\mathit{grad}[T] = \mathbf{0}$ en tout point de ces faces.

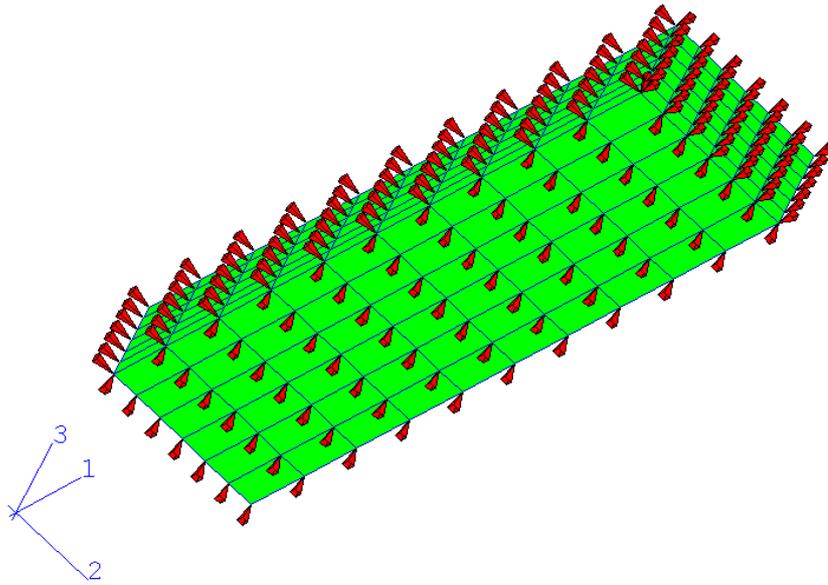


FIG. 4.10 – Conditions aux limites du huitième de bloc utilisé dans les calculs. Les faces de ce solide qui se trouvent en réalité à l'intérieur du bloc entier doivent être bloquées dans la direction qui leur est perpendiculaire, ce qui est représenté par les flèches pointées. Ces faces sont de plus isolées thermiquement par rapport à l'extérieur. Les autres faces, en contact avec l'air ambiant, sont libres de se déplacer et sont soumises à la condition de Fourier.

4.3.2 Champ de température

La méthode implicite pure étant à nouveau utilisée par ABAQUS, on a évalué l'incrément de temps minimal donnant une précision au deuxième ordre. La condition (4.22) devient, dans le cas de la conduction thermique

$$(4.27) \quad \Delta t_{min} = \frac{\rho c_p}{6 \mathfrak{K}^{hom}} (\Delta \ell)^2.$$

La plus grande distance entre deux noeuds consécutifs étant $\Delta \ell = 250 \text{ mm}$, on obtient dans le cas présent $\Delta t_{min} \simeq 23 \text{ min}$. De façon générale, la procédure de calcul utilise un pas de temps de 1 heure, sauf les deux premiers qui sont de 20 minutes.

De façon générale, sur le huitième de bloc, on observe une évolution de l'hétérogénéité spatiale de la température conforme à la solution analytique de l'équation de la chaleur appliquée au bloc entier [4]. En particulier, le bloc est complètement refroidi en 30 heures environ. Afin de vérifier que l'évaluation quantitative n'est pas irréaliste, on a recueilli les résultats numériques du noeud C coïncidant avec le centre du bloc (figure 4.9) et pour lequel on dispose de mesures expérimentales pratiquées à l'usine de LORIOLE de LAFARGE-PLÂTRE. Ces données sont rassemblées dans la figure 4.11. On s'aperçoit que cette simulation est assez proche de la réalité et qu'en particulier, le coefficient de conductivité thermique \mathfrak{K}^{hom} que l'on a déduit par homogénéisation a une valeur correcte (puisque la conduction va être le phénomène prédominant du refroidissement au centre du bloc). La même conclusion s'impose pour le noeud Q à 100 mm du bord extérieur du bloc (figure 4.12), ce qui laisse à penser que l'ordre de grandeur du coefficient de convection \mathfrak{h} est plutôt correcte. Enfin, la non-prise en compte de la porosité interbille, observable sous forme de labyrinthes comme le montrent les figures 1.7 et 1.8, semble ne pas avoir d'incidence dramatique sur la qualité des calculs thermiques effectués.

4.3.3 Champ de déformation

Les données du champ de température calculé précédemment permettent ensuite de prévoir le champ de déformation thermique instantané correspondant. On peut noter cependant, que comme $T[\mathbf{x}, t]$ n'est pas une fonction affine des coordonnées \mathbf{x} alors le champ de déformation thermique défini par (4.25) n'est pas géométriquement compatible [10]. Un champ de contrainte $\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$ (voir équation (4.26)) apparaît nécessairement pour assurer la continuité spatiale du matériau. Ce champ engendre un champ de déformation, que l'on suppose élastique, $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^{el} = \mathbb{S}^{hom} : \tilde{\boldsymbol{\sigma}}$, tel que le champ $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}} = \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^{el} + \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}^{th}$ soit compatible. C'est ce champ que calcule le code ABAQUS.

La figure 4.13 montre l'état initial (démoulage) et final (refroidissement complet) du huitième de bloc dans une vue en perspective. Les figures 4.14, 4.15, et 4.16 montrent de façon qualitative le déplacement final des faces perpendiculaires respectivement à l'axe **1**, **2**, et **3**.

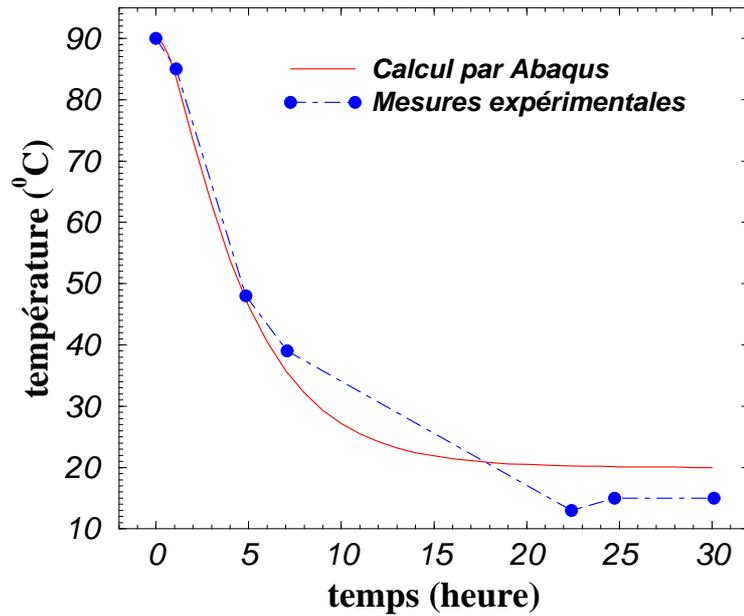


FIG. 4.11 – Évolution de la température au centre du bloc prédite par le code de calcul ABAQUS. On constate que cette simulation n'est pas éloignée des mesures expérimentales effectuées à l'usine de Loriol de LAFARGE-PLÂTRE ; en particulier la température de stockage du bloc, i.e. 15°C , était plus basse que celle introduite dans le calcul, i.e. 20°C .

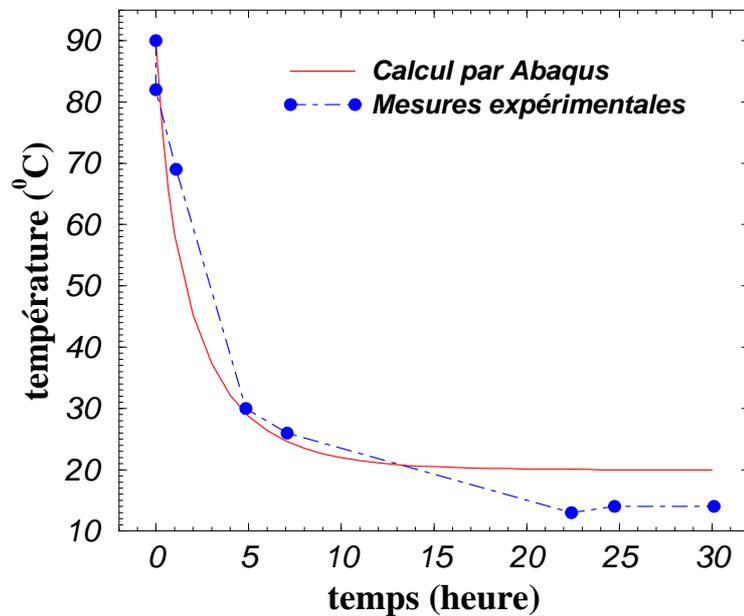


FIG. 4.12 – Évolution de la température au point Q (figure 4.9) du bloc prédite par le code de calcul ABAQUS. On constate que cette simulation n'est pas éloignée des mesures expérimentales effectuées à l'usine de Loriol de LAFARGE-PLÂTRE dans les mêmes conditions que celles de la figure 4.11.

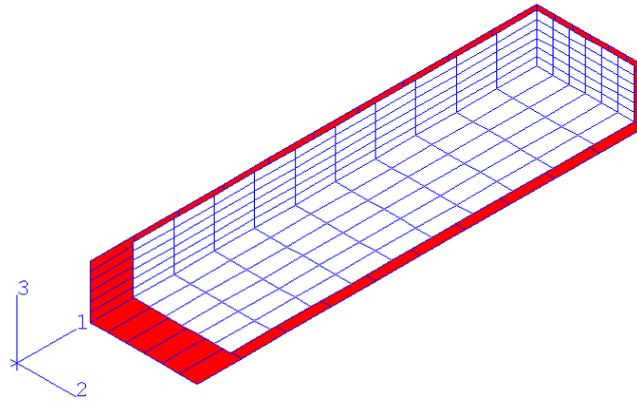


FIG. 4.13 – Déformation du bloc entre le démoulage (fond gris) et le refroidissement complet (fond blanc).

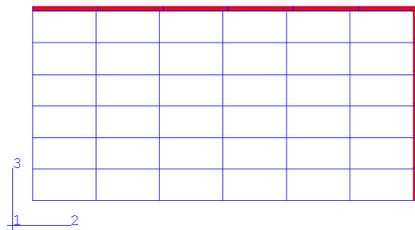


FIG. 4.14 – Déformation du bloc vu suivant l'axe 1 entre le démoulage (fond gris) et le refroidissement complet (fond blanc).

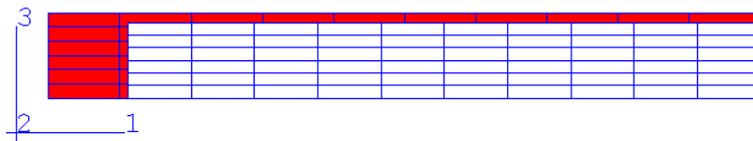


FIG. 4.15 – Déformation du bloc vu suivant l'axe 2 entre le démoulage (fond gris) et le refroidissement complet (fond blanc).

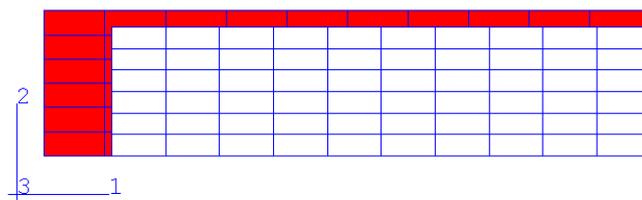


FIG. 4.16 – Déformation du bloc vu suivant l'axe 3 entre le démoulage (fond gris) et le refroidissement complet (fond blanc).

Les figures 4.17, 4.18, et 4.19 représentent l'évolution du déplacement, à partir de l'instant du démoulage, du noeud J se trouvant à l'intersection des trois faces du huitième de bloc qui sont libres de se déplacer et en contact avec l'air extérieur (figure 4.9). Chacune

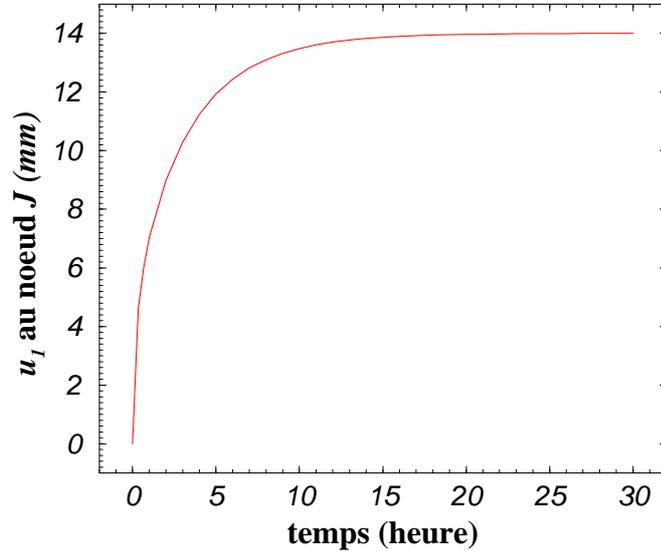


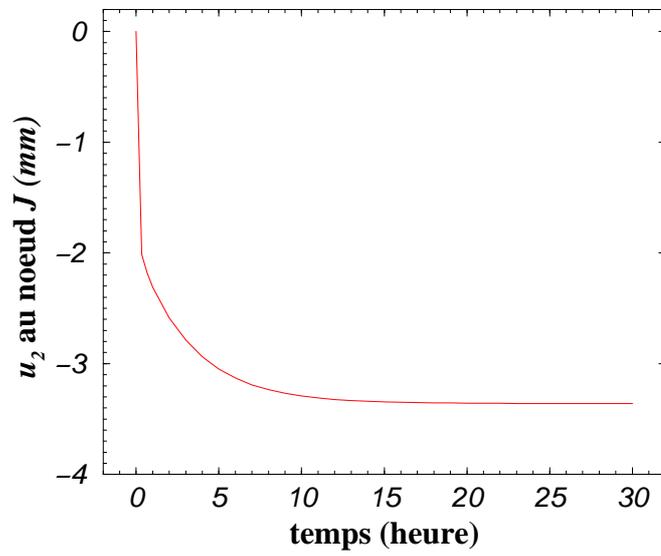
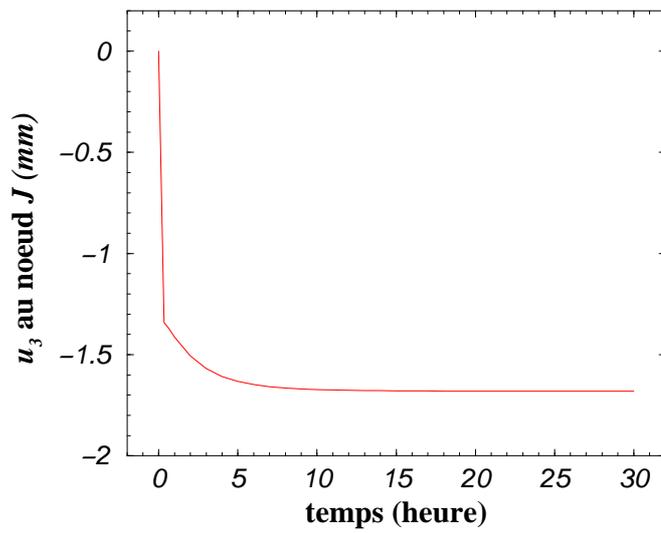
FIG. 4.17 – Déplacement u_1 du noeud J suivant l'axe **1** à partir du démoulage.

des composantes de ce déplacement est la plus grande que l'on puisse obtenir pour le solide étudié. Dans le cas présent, on trouve que le déplacement maximal, i.e. calculé entre le démoulage et l'instant où le bloc est complètement refroidi, vaut 14 mm suivant l'axe **1**, $-3,36\text{ mm}$ suivant l'axe **2**, et $-1,68\text{ mm}$ suivant l'axe **3**. Les longueurs initiales respectives étant de 2500 mm suivant l'axe **1**, 600 mm suivant l'axe **2**, et 300 mm suivant l'axe **3**, chacun de ces déplacements correspond en fait à la déformation thermique macroscopique qui vaut $0,56\%$ puisque la différence entre la température initiale et finale est de $70\text{ }^\circ\text{C}$ et que le coefficient de dilatation thermique est $\alpha^{hom} = 8 \times 10^{-5}\text{ K}^{-1}$. Par rapport à l'amplitude du retrait (supérieure à 1%), la déformation thermique est donc négligeable.

4.4 Conclusion

Les calculs effectués dans ce chapitre ne constituent qu'une étude préliminaire de la mise en place de la simulation complète du retrait anisotherme et du post-retrait isotherme de blocs de PSE.

Malgré tout, ils permettent déjà de percevoir leur utilité vis-à-vis de la question de l'importance de la désorption du pentane par rapport au post-retrait. Si, en effet,

FIG. 4.18 – Déplacement u_2 du noeud J suivant l'axe **2** à partir du démoulage.FIG. 4.19 – Déplacement u_3 du noeud J suivant l'axe **3** à partir du démoulage.

ils confirment (cf. section 3.6) que l'amplitude totale de la déformation associée à ce phénomène (1,66 %) est largement supérieure à l'ordre de grandeur du post-retrait (entre 0,3 % et 1 %), en revanche aucune conclusion définitive ne peut être formulée en ce qui concerne la cinétique et la durée de vie de cette déformation. Le calcul effectué sur une poutre de PSE permet d'affirmer que la désorption du pentane est un phénomène trop lent par rapport à la durée du post-retrait si on utilise la valeur du coefficient de diffusion du pentane dans le PSE donnée dans [7]. Mais ce même calcul permet aussi d'affirmer exactement le contraire en adoptant une valeur de ce coefficient que l'on a expérimentalement déterminée à partir d'un échantillon de polystyrène ; la figure 4.8 laisse même entrevoir un meilleur rapprochement de la durée de vie de la désorption avec celle du post-retrait, dans le cas d'un extrait de bloc de PSE. Il semble donc nécessaire d'effectuer une nouvelle détermination du coefficient de diffusion du pentane, dans le polystyrène ou dans le PSE, dans de meilleures conditions expérimentales.

Dans le calcul précédent, la désorption du pentane a lieu pendant la période du post-retrait. Une modélisation plus complète devra fixer l'instant initial au démoulage, voire même au début du moulage. Dans tous les cas, l'influence de la température sur le coefficient de diffusion du pentane devra être connue ; sa prise en compte opérationnelle dans ABAQUS peut se faire directement. Dans ces conditions, il est possible qu'un phénomène supplémentaire, l'effet de Soret [1], doive être pris en compte. Ce terme désigne la diffusion d'une espèce chimique causée par un gradient de température et est intégré par défaut dans la procédure de calcul de diffusion du code ABAQUS. Enfin, il faut noter que ce coefficient de diffusion peut également dépendre de la valeur instantanée de la concentration de pentane de façon non négligeable, ce qui requerra l'utilisation de procédures de calcul non-linéaires à définir.

On a aussi esquissé l'influence de la température sur le bloc. Le champ de température calculé apparaît réaliste, ce qui semble indiquer que l'estimation du coefficient de conductivité thermique par le modèle des trois phases poreux et que la condition initiale uniforme en température soient correctes. Le calcul du champ de déformation engendré par les variations de température conduit à une déformation thermique du bloc de l'ordre de 0,56 %, ce qui est négligeable vis-à-vis de l'amplitude du retrait. Le problème thermique suivant à considérer concerne la modélisation de la phase de moulage. Comme indiqué dans la sous-section 1.2.2.3, les billes en contact avec les parois latérales du moule (cf. figure 1.6) subissent un flux de chaleur tandis que les autres parois l'évacuent. Les conditions de transfert thermique sont donc d'un autre type que celles de ce chapitre. Le calcul de l'évolution du champ de température au cours du moulage permettra alors de calculer celle de la pression intra-alvéolaire. En se plaçant en élasticité linéaire isotrope, un calcul du champ de déformation résultant peut déterminer l'hétérogénéité spatiale de la porosité. Ceci peut être envisagé en remplaçant, dans la procédure de calcul de la déformation thermique, la variation de température par celle de la pression et le coefficient

d'expansion thermique par le terme $\frac{c}{1-c} \frac{1-\nu_1}{2(1-2\nu_1)} \frac{1}{k_1}$ de la relation (2.36).

L'étape suivante concerne la prise en compte de l'influence de la pression intra-alvéolaire, nécessairement hétérogène dans le bloc, sur les variations dimensionnelles du PSE en viscoélasticité linéaire, isotrope et non vieillissante. Pour des raisons internes à ABAQUS, on ne pourra plus utiliser la même méthode que celle précédemment indiquée car cette procédure de calcul est limitée à l'expansion thermique instantanée ; on ne peut donc espérer adapter à un traitement viscoélastique une procédure qui autoriserait alors de l'expansion différée dans le temps. Ce calcul nécessitera donc la création d'une routine propre à l'utilisateur.

Bibliographie

- [1] JOST W. *Diffusion in solids, liquids, gases*, vol. 1 de *Physical Chemistry - A series of monographs*. Academic Press (1960).
- [2] RICHTMYER R.D., MORTON K.W. *Difference methods for initial-value problems*. John Wiley & Sons - Interscience Publishers (1967).
- [3] CHRISTENSEN R.M. *Mechanics of composite materials*. Wiley Interscience (1979).
- [4] DE VRIENDT A.B. *La transmission de la chaleur*, vol. 1. Gaëtan Morin Éditeur, Canada (1982).
- [5] MARCHOUK G., AGOCHKOV V. *Introduction aux méthodes des éléments finis*. Éditions Mir - Moscou (1985). Version originale en Russe aux Éditions Mir en 1981.
- [6] VERDU J. Action de l'eau. In Chatain M., coordinateur, *Techniques de l'Ingénieur*, vol. AM1 (1985).
- [7] HORAK Z., ZACH J., SCHNEIDER P. Loss of blowing agents from expandable and expanded polystyrene. *Cellular Polymer*, **8** (1989).
- [8] SPERLING L.H. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons (1992).
- [9] BADGUERAHANIAN L. Polystyrène expansé. In Chatain M., coordinateur, *Techniques de l'Ingénieur*, vol. AM2 (1993).
- [10] SALENÇON J. *Mécanique des milieux continus*. Presses de l'École Polytechnique (1994). Cours de l'École Polytechnique.

Conclusion générale

“Il faut imaginer Sisyphe heureux”

Albert Camus

Le problème des variations dimensionnelles du polystyrène expansé a été étudié ici suivant une démarche typique de “Mécanique des Matériaux”. Ceci a consisté dans un premier temps à comprendre qualitativement le ou les origine(s) possible(s) de ce problème en tenant compte de la fabrication, des “aspects matériaux” et de la “structure PSE”, c’est l’objet du chapitre 1. Dans les chapitres 2 et 3, on a ensuite essayé de quantifier l’influence de différents facteurs qu’une analyse micromécanique, que la littérature et que des expériences rendaient possibles. Enfin, les variations dimensionnelles du PSE étant observées et mesurées au niveau d’un bloc, le transfert de toutes ces informations à cette échelle est nécessaire et envisageable avec un calcul par éléments finis introduit au chapitre 4. Les principales contributions de cette thèse peuvent être résumées ainsi.

- Mise au point d’outils d’évaluation quantitative de l’influence de la pression intra-alvéolaire sur le comportement d’un matériau alvéolaire

Ces outils, fondés sur une approche micromécanique, expriment le comportement d’un matériau alvéolaire (à *porosité fermée*) en fonction de celui du matériau constitutif des parois des alvéoles, de la pression intra-alvéolaire et de la porosité. Ceci a été établi en élasticité puis en viscoélasticité linéaire isotherme. L’extension à une situation anisotherme a été faite à l’aide du principe de l’équivalence temps-température.

Il est alors possible de calculer les variations dimensionnelles d’une bille expansée isolée et à bord libre. Diverses simulations numériques ont ainsi permis de montrer que :

- la modélisation d’un post-retrait viscoélastique passe nécessairement par celle du retrait (puisque la configuration initiale du post-retrait dépend du retrait) ;
- l’hypothèse d’un comportement viscoélastique des parois des alvéoles est nécessaire pour expliquer le post-retrait lorsque celui-ci est défini à partir de l’instant

- où la température a atteint la température ambiante de stockage ;
- la durée de vie et l'amplitude du post-retrait viscoélastique diminue si la température ambiante de stockage augmente.

- Mise à jour de mécanismes microscopiques responsables du post-retrait

La recherche des mécanismes physico-chimiques microscopiques responsables du post-retrait a permis de montrer que :

- vis-à-vis des ordres de grandeur du post-retrait, le polystyrène pur est faiblement mais suffisamment viscoélastique à 20 °C pour engendrer une déformation différée dans le temps telle que celle constatée durant le post-retrait, ce qui justifie *a posteriori* l'élaboration du modèle micromécanique du chapitre 2 ;
- même si le polystyrène contient du pentane résiduel après démoulage du PSE, la mobilité moléculaire de ses chaînes relève de la transition secondaire β durant un post-retrait à 20 °C ;
- la désorption du pentane résiduel engendre des déformations dont l'amplitude et la durée sont comparables à celles du post-retrait ;
- la *relaxation de volume*, assimilée à une déformation thermique retardée, ainsi que la désorientation des chaînes étirées durant la phase de pré-expansion, ne sont pas des phénomènes significatifs vis-à-vis du post-retrait.

- Mise en place préliminaire d'outils de simulation par éléments finis des champs de déformations de blocs de PSE

Le travail effectué ici ne constitue qu'une modélisation préliminaire du problème du retrait et du post-retrait de blocs de PSE et a concerné :

- la déformation engendrée par la désorption du pentane dans une poutre unidimensionnelle de PSE (le calcul équivalent sur un bloc nécessitant l'écriture d'une routine spéciale) ;
- la déformation thermique associée aux variations de température pendant le refroidissement d'un bloc.

Ces deux calculs, utilisant les mêmes données que celles du chapitre 3, confirment naturellement que, macroscopiquement, le pentane agit significativement sur le post-retrait tandis qu'il n'en est pas de même pour la déformation thermique.

Perspectives

Au cours de ce travail, on a donc pu déterminer un certain nombre de phénomènes mécaniques et physico-chimiques responsables des variations dimensionnelles de blocs de PSE après démoulage que l'on a regroupés dans la figure de conclusion générale à la fin de ce mémoire. Celle-ci fixe un cadre d'études ultérieures afin de parvenir à une meilleure

maîtrise du retrait et du post-retrait du PSE.

Le traitement du problème viscoélastique anisotherme fait appel au principe de l'équivalence temps-température. Cette hypothèse limite le champ d'application du modèle micromécanique car elle exclut le vieillissement du comportement des parois des alvéoles. Toutefois, on y a eu recours dans cette étude car elle apparaît comme un passage obligé vers une modélisation plus complexe (à noter que ce traitement est toujours d'actualité dans la littérature consacrée aux polymères). Afin de gagner en généralité, une suite directe au travail effectué ici pourrait débiter par une actualisation de la modélisation viscoélastique anisotherme avec vieillissement.

On peut cependant, selon nous, différer ce travail de raffinement de la modélisation micromécanique. Il nous apparaît, en effet, beaucoup plus important de confirmer les premières évidences expérimentales du travail actuel.

Tout d'abord, les conclusions relatives aux mécanismes microscopiques essentiels du post-retrait ont été établies à partir d'études expérimentales ou bibliographiques sur du polystyrène non-expansé ou sur du polystyrène de billes expansibles et non pas sur un matériau proche de celui des parois des alvéoles du PSE. Une certaine prudence s'impose donc pour ces conclusions vis-à-vis du polystyrène des parois des alvéoles du PSE. Il apparaîtrait utile de prolonger l'enquête menée dans le chapitre 3 sur un matériau qui soit plus proche du polystyrène plastifié des parois des alvéoles. La définition de ces prolongements a déjà été exposée dans la sous-section 3.2.2.

Une autre question a trait aux données relatives au pentane résiduel des blocs de PSE. On a déjà mis en évidence l'importance d'avoir une valeur réaliste du coefficient de diffusion du pentane dans le PSE. En revanche, il ne faut pas oublier que la connaissance de la teneur en pentane des parois des alvéoles à l'instant du démoulage est primordiale vis-à-vis de l'amplitude totale des déformations engendrées par la désorption du pentane. On ne doit pas oublier, en effet, que le taux de 3 *wt%* rapporté dans la littérature a été mesuré sur des blocs de PSE et non pas dans un élément de volume des parois des alvéoles. Il est donc fort possible que, initialement, la fraction massique réelle du pentane dans le polystyrène soit bien plus faible que la valeur utilisée dans le chapitre 4. Or, c'est bien la concentration de pentane dans ces parois qui a un sens vis-à-vis de l'ampleur de la diminution de volume qu'elle crée. Il semble donc crucial, par rapport au problème spécifique du post-retrait, de déterminer expérimentalement la fraction massique de pentane dans le polystyrène des parois des alvéoles au moment du démoulage. À cette valeur sera associée une amplitude maximale de ces déformations mesurées à partir du démoulage et, dans le cas où celle-ci serait négligeable par rapport au post-retrait, on pourrait alors conclure directement que la désorption du pentane n'est, en réalité, pas essentielle dans la

modélisation du post-retrait. Dans le cas contraire, il faudrait alors mener une simulation numérique de la désorption du pentane depuis le démoulage pour connaître l'évolution des déformations qu'elle engendre durant la période de post-retrait, ce qui nécessite un développement des outils de calculs par éléments finis sur des blocs de PSE.

Conformément aux conclusions relatives aux mécanismes essentiels du post-retrait formulées à l'issue de cette thèse, la modélisation ultérieure par éléments finis de blocs de PSE doit s'orienter vers :

- le calcul de la désorption du pentane et des déformations associées depuis le démoulage ;
- le calcul de la déformation viscoélastique engendrée par l'histoire de pression intra-alvéolaire depuis la phase de *choc vapeur* du moulage.

On espère alors, par confrontation de ces simulations avec les données industrielles, opérer un retour sur les paramètres de matériau de départ et d'élaboration pour une meilleure maîtrise du retrait et du post-retrait des blocs de PSE.

La simulation des déformations provoquées par la désorption du pentane devra probablement être complétée d'un calcul thermodynamique. On sait, en effet, que la température de liquéfaction du pentane se situe aux alentours de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lors du refroidissement du bloc, il y a donc formation d'une phase liquide de pentane dans les alvéoles avant que la période du post-retrait ne débute. À partir de ce moment, cette phase liquide constitue une sorte de réservoir de molécules de pentane diffusant ensuite dans les parois. Ceci peut ainsi maintenir une forte concentration de pentane dans les membranes alvéolaires tant que cette phase liquide existe, ce qui peut augmenter la déformation potentielle et intensifier la cinétique de désorption (le coefficient de diffusion augmentant avec la concentration instantanée).

Enfin, la partie délicate de la simulation de la déformation viscoélastique induite par l'histoire de pression intra-alvéolaire réside dans une représentation réaliste des conditions mécaniques et thermiques au niveau des billes en contact avec les parois du moule lors de la phase de moulage.

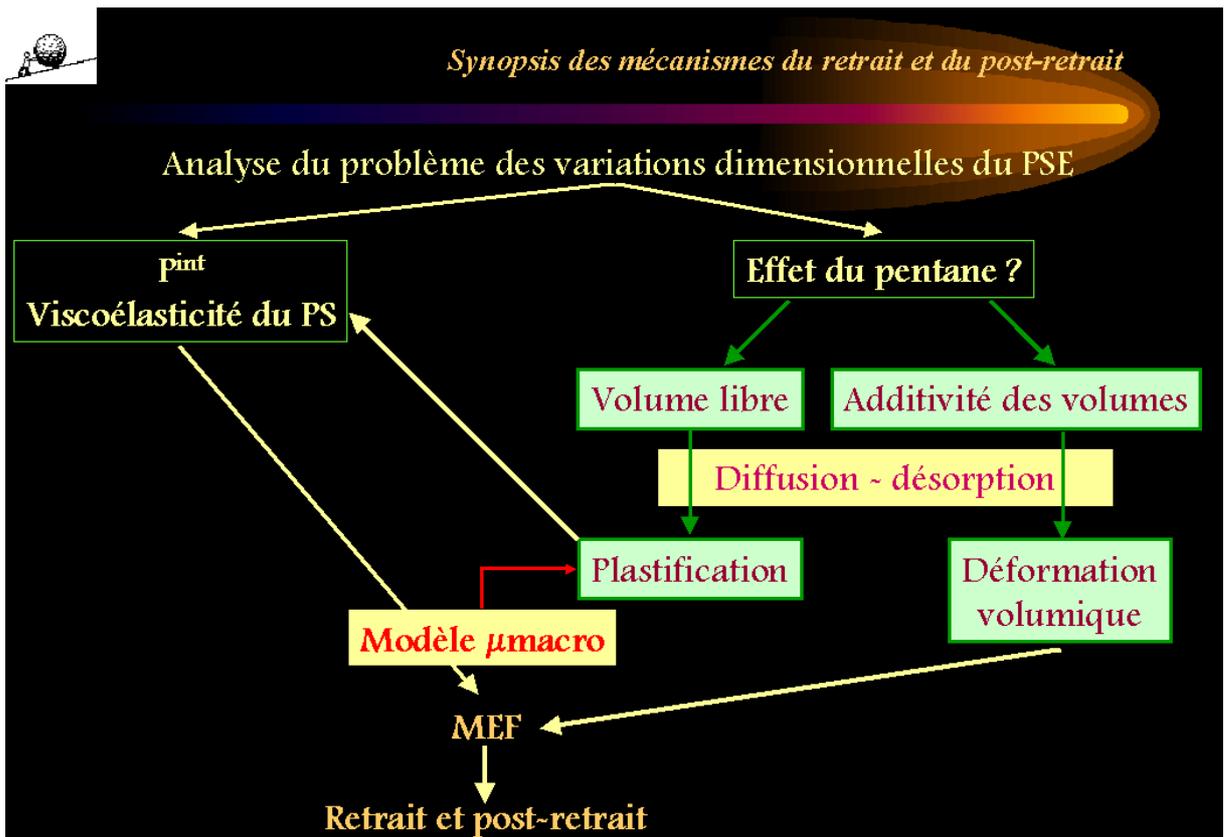


FIG. de conclusion générale – Panorama des mécanismes mécaniques et physico-chimiques responsables du retrait et du post-retrait de blocs de polystyrène expansé après démoulage. Le point délicat concerne la part relative des deux comportements possibles des molécules de pentane. Notons également que l'on pourra "quantifier" le comportement viscoélastique du polystyrène plastifié des parois des alvéoles sans le modèle micromécanique du chapitre 2 dès qu'un dispositif expérimental de fluage de films de polystyrène sera prêt.