



**HAL**  
open science

# Propriétés mécaniques et rhéologiques des mousses de polymères réticulés

Mickaël Deverge

► **To cite this version:**

Mickaël Deverge. Propriétés mécaniques et rhéologiques des mousses de polymères réticulés. Acoustique [physics.class-ph]. Université du Maine, 2006. Français. NNT : . tel-00133963

**HAL Id: tel-00133963**

**<https://theses.hal.science/tel-00133963>**

Submitted on 28 Feb 2007

**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.

*Académie de Nantes*

**Ecole Doctorale de l'Université du Maine**

LE MANS, FRANCE

**Thèse de Doctorat**

*Spécialité : ACOUSTIQUE*

présentée par

**Mickaël Deverge**

pour obtenir le titre de Docteur d'Université

---

**Propriétés mécaniques et rhéologiques  
des mousses de polymères réticulés.**

---

Soutenue le 01 décembre 2006

devant le jury composé de :

<b>C. Bacon</b>	Professeur, LMP, Université Bordeaux 1	rapporteur
<b>L. Benyahia</b>	Maître de conférences HDR, LPCI, Université du Maine	co-directeur de thèse
<b>Y. Chevalier</b>	Professeur, LISMMA, ISMP, St Ouen	rapporteur, président
<b>M. Dorget</b>	Docteur, CTM, Le Mans	examineur
<b>V. Gusev</b>	Professeur, LPEC, Université du Maine	examineur
<b>S. Sahraoui</b>	Professeur, LAUM, Université du Maine	co-directeur de thèse



# Remerciements

Il n'est guère aisé de penser à remercier tout ceux qui ont fait que vous en êtes là et il est encore plus difficile de trouver les bons mots pour remercier chacun autant qu'il le mériterait. Je vous remercie donc par avance pour votre indulgence !

Je remercie mes directeurs de thèse Lazahr Benyahia et Sohbi Sahraoui, pour leur patience et encouragements. Leurs contributions intellectuelles dans cette thèse ont été un facteur prépondérant de sa réussite. Je salue également leur dévouement exemplaire à la science.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Christophe Bacon et Yvon Chevalier, pour les corrections et remarques apportées à ce manuscrit. Tout comme je remercie, Michel Dorget et Vitaly Gusev, d'avoir accepté d'être membres du jury. J'ai apprécié leur intérêt pour mes travaux.

La société Tramico dont la visite de son centre de Brionne et le dialogue avec ses chercheurs, ont été très instructifs.

Le Centre de Transfert de Technologies du Mans et tout particulièrement Franck Paris, pour l'accès et l'utilisation de leur matériel expérimental.

Les expériences présentées n'auraient pas toujours été possibles sans la collaboration des techniciens et ingénieurs de recherche tant au LAUM qu'au LPCI en particulier Stéphane Vielpeau, Stéphane Lebon, Patrick Colas, Eric Egon et Jean-Luc Moneger. Leur aide précieuse a permis de résoudre bien des problèmes techniques.

Mes camarades dits d'infortune sans qui rien n'aurait été possible : mon prédécesseur Manuel, Simon, Philippe, Laurent, Luc, Gaëlle, Vincent et tant d'autres... Ils ont par leurs conseils et collaborations mis un peu d'eux-mêmes dans ce travail.

L'ensemble des permanents et non permanents du laboratoire et d'autres services universitaires, en particulier Virginie à la bibliothèque, et nos chères secrétaires Anne-Marie, Claudine et France.

Les services des sports et de la culture, en particulier Gilles Gagé et Danielle Leveau, qui démontrent chaque jour qu'un individu ne se résume pas à une tête.

Des amis parfois lointains mais finalement bien présents pour surmonter les nombreux doutes et autres rebondissements de la vie d'un thésard, en particulier Nathalie et François, Christelle et Michael, Sophie et Axcel, Céline et Cédric, Christelle et Stéphane, Florence et Rachid, Aurélia, Mjam... A ce sujet, merci au CERN pour "l'invention du web" qui efface si facilement les kilomètres.

La Croix-Rouge Française et sa sympathique équipe mancelle de secouristes qui vous apprennent à relativiser les petits soucis, ainsi que les quelques "patients" qui ont survécu à nos soins me donnant ainsi l'impression fugitive d'être utile.

Je leur dédie à tous ces quelques pages, ainsi qu'à ma famille (mention spéciale à mes petits relecteurs Yohan et Célia, 10 et 13 ans), pour leur soutien de tout les instants tout au long de ces années.

A tous et ceux que j'ai oublié de nommer tant c'était évident : un grand MERCI.

Remerciements et gratitude également à :

Kraftwerk pour "Trans-Europe express", David Bowie en particulier pour "Diamond dogs", U2 pour "Sunday bloody sunday", Debussy pour la *Cathédrale engloutie* et son "Clair de lune", Pergolèse pour son "Stabat Mater", Gustav Mahler et sa 5ème Symphonie, LvBeethoven pour les 5è et 9è Symphonies ainsi que ses trio pour piano, violon et violoncelle, Père Ubu pour "The final solution", The Doors pour "The end", John Lennon pour "Imagine", Neil Young pour "Harvest", Astor Piazzolla pour "Libertango", Antonio Carlos Jobim pour "Felicidade" et "Brazil" avec A.Barosso, Dvorak pour la *Symphonie du nouveau monde*, Mylène Farmer, Tricky, Hooverphonic, Massive Attack, Anne Ducros, Patricia Barber, Abbey Lincoln, Pink Martini, Gotan Project... et tout ces artistes, célèbres ou anonymes, qui ont charmés mes oreilles.

Elias Levi pour le *Livre des splendeurs*, le *Zohar*, le *Bardo Thödol* tibétain, Patrick Süskind pour *Le parfum*, Villiers de L'Isle-Adam pour *L'Eve Future*, Novallis pour les "Hymnes de la Nuit", Georges Orwell pour *1984*, Ray Bradbury pour *Fahrenheit 451*, Aldous Huxley pour *Le meilleur des mondes*, Gabriel Garcia Marquez pour *Cent ans de solitude*, Sun Tzu pour *L'Art de la guerre*, Paolo Coelho, Bernard Werber, Maurice Georges Dantec, Gershom Scholem, Michel Malherbe, Michel Houellebecq, Raymond Abellio, Machiavel, Lao Tse... et tant d'autres qui ont tentés de nourrir mon esprit.





# Table des matières

Table des figures	xi
Table des tableaux	xiv
Nomenclature	xvii
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
0.1 Contexte . . . . .	1
0.2 Etat de l'art . . . . .	2
0.2.1 Structure moléculaire . . . . .	2
0.2.2 Formation des mousses . . . . .	3
0.2.3 Mécanique des matériaux visco-élastiques . . . . .	5
Comportement en hystérésis . . . . .	7
0.2.4 Modèles de comportement . . . . .	8
0.2.4.1 Modèles de fluide équivalent . . . . .	8
0.2.4.2 Modèles de Biot généralisé . . . . .	9
0.2.4.3 Corrections visqueuses et thermiques de Johnson et Allard	10
0.2.5 Modèles structuraux . . . . .	10
0.3 Objectifs et organisation du document . . . . .	13
Bibliographie . . . . .	15
<b>1 Caractérisation sur une large plage fréquentielle</b>	<b>19</b>
1.1 Introduction . . . . .	21
1.2 Experimental . . . . .	21
1.2.1 Foam samples . . . . .	21
1.2.2 Experimental protocol . . . . .	22
1.3 Time-Temperature equivalence . . . . .	26
Master curve building . . . . .	26
1.4 Bulpren S family results . . . . .	27
1.5 Interpretation . . . . .	31
1.5.1 High frequencies . . . . .	31



1.5.2	Low frequencies . . . . .	32
1.6	Conclusion . . . . .	33
	Bibliographie . . . . .	35
1.7	Synthèse des résultats . . . . .	37
<b>2</b>	<b>Application du modèle PKM</b>	<b>39</b>
2.1	Introduction . . . . .	40
2.2	Contexte théorique . . . . .	42
2.2.1	Hypothèses de la théorie PKM . . . . .	42
2.2.2	Idée maîtresse . . . . .	42
2.2.2.1	L’hysteron . . . . .	42
2.2.2.2	De l’hysteron à l’espace PM . . . . .	43
2.2.2.3	Description expérimentale de l’espace PM . . . . .	44
2.3	Dispositif expérimental . . . . .	45
2.4	Application de la théorie PKM . . . . .	47
2.4.1	Importance de l’hystérésis et choix des paramètres de compression . . . . .	47
2.4.2	Vérification des hypothèses de la théorie PKM pour les mousses . . . . .	48
2.4.2.1	Invariabilité du point final . . . . .	48
2.4.2.2	Congruence géométrique . . . . .	49
2.4.3	Mesures expérimentales . . . . .	50
2.4.4	Détermination expérimentale de la densité des hystérons contenus dans l’espace PM . . . . .	51
2.4.5	Résultat de la modélisation de l’hystérésis principale . . . . .	53
2.4.6	Modélisation d’hystérésis intermédiaires . . . . .	54
2.5	Espaces PM et modélisation d’hystérésis pour différentes mousses . . . . .	56
2.5.1	Bulpren S20 . . . . .	56
2.5.2	Bulpren S30 . . . . .	56
2.5.3	Bulpren S60 . . . . .	58
2.5.4	Fireflex T31 . . . . .	59
2.5.5	Synthèse des résultats des différentes mousses . . . . .	60
2.6	Conclusion . . . . .	61
	Bibliographie . . . . .	63
<b>3</b>	<b>Relaxation de mousse</b>	<b>65</b>
3.1	Introduction . . . . .	65
3.2	2 types de relaxation de compression . . . . .	66
3.2.1	Protocole expérimental . . . . .	66
3.2.2	Zone de relaxation linéaire et non linéaire . . . . .	66
3.3	Relaxation hiérarchique en zone de flambement . . . . .	69
3.3.1	Protocole expérimental . . . . .	70

---

3.3.2 Résultats-Discussion . . . . .	71
3.4 Conclusion . . . . .	80
Bibliographie . . . . .	81
<b>Conclusion générale</b>	<b>83</b>
<b>Résumé</b>	<b>85</b>



# Table des figures

1	Photo d'un morceau de pain entouré de deux échantillons cubiques de mousses de polymères réticulés. Les diamètres des pores de chaque matériaux varient. La grande majorité des pores est interconnectée. . . . .	2
2	Photographie au microscope à balayage électronique de la structure microscopique d'une mousse de polyurethane, à pores ouverts, possédant une masse volumique de $30 \text{ kg.m}^{-3}$ . Le squelette solide apparaît en blanc. <i>Photo réalisée au Centre de Transferts de Technologies du Mans avec la collaboration de Franck Paris.</i> . . . . .	3
3	Formules chimiques de quelques polymères : a) polyéthylène et b) polyurethane. n est le nombre de monomères, ou motifs élémentaires. . . . .	4
4	Représentation schématique des étapes du moussage d'après [Hil94]. a) génération de bulles b) expansion des bulles c) connexion entre bulles. . . . .	4
5	Représentation schématique de l'étape d'expansion lors de la formation d'une mousse. La direction privilégiée d'expansion peut-être responsable d'une anisotropie du matériau poreux final. . . . .	5
6	Contrainte en fonction de la déformation, au cours d'un cycle de chargement (courbe du haut) puis déchargement (courbe du bas), à la vitesse de $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ et à la température de $24^\circ\text{C}$ pour une mousse de polyurethane réticulé. . . . .	7
7	Construction d'un modèle de comportement poro-visco-élastique biphasique à partir de modèles mécanique et acoustique. . . . .	8
1.1	Diagram of shear measurement device on the RDA2 rheometer. 1 : Engine in rotation, 2 : Sample (in a thermally controlled tank), 3 : Angular position and velocity sensors, 4 : Torque sensor. . . . .	23
1.2	Strain sweeping at $100 \text{ rad.s}^{-1}$ and $+20^\circ\text{C}$ on Bulpren S20 foam to determine linear zone of torque sensor. . . . .	24
1.3	Real part $G'$ of shear modulus of Bulpren S20 foam, subjected to a strain of 0.05 %, at various temperatures. . . . .	25
1.4	Imaginary part $G''$ of shear modulus of Bulpren S20 foam, subjected to a strain of 0.05 %, at various temperatures. . . . .	25

1.5	Loss modulus $\tan(\delta)$ of Bulpren S20 foam, subjected to a strain of 0.05 %, at various temperatures. . . . .	26
1.6	$G'$ and $G''$ by Time-Temperature Superposition for Bulpren S20 foam at reference temperature $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . . . . .	28
1.7	$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$ by Time-Temperature Superposition for Bulpren S20 foam at reference temperature $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . . . . .	28
1.8	Coefficients of Time-Temperature Superposition : $a_T$ , with WLF modeling, and $b_T$ for Bulpren S20 foam. . . . .	29
1.9	Master curves for whole Bulpren S foams : Real $G'$ and imaginairy $G''$ parts of shear moduli, at reference temperature $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . . . . .	30
1.10	Master curves for whole Bulpren S foams : Loss moduli $\tan(\delta)$ , at reference temperature $T_0 = 20^\circ\text{C}$ . . . . .	30
1.11	Coefficients of Time-Temperature Superposition for whole of Bulpren S foams. . . . .	31
1.12	Elastic shear moduli , at frequency $10^{-1} \text{ rad.s}^{-1}$ , according to pore extreme diameters of various Bulpren S family foams. In top, linear representation with Subhash model. In bottom, loglog representation with 3 models. . . . .	33
2.1	Hysteron microscopique. L'hysteron est caractérisé par une contrainte en hystérésis entre 2 états d'équilibre en fonction de la longueur. . . . .	43
2.2	Détermination des paramètres $\alpha$ et $\beta$ sur la courbe contrainte $\bar{\sigma}$ -déformation $\bar{\epsilon}$ en hystérésis du matériau. . . . .	43
2.3	Protocole de test sur le déplacement et espace de PREISACH-MAYERGOYZ (PM). En haut, le protocole de test du déplacement $l$ suivi en fonction du temps. En bas, les hystérons qui sont dans leur configuration fermée peuvent être repérés dans l'espace PM. Pendant que ce protocole en déplacement est suivi, le secteur de l'espace de PM dans lequel les hystérons sont dans leur configuration fermée, est indiqué dans le tableau 2.1. . . . .	45
2.4	Exemple de l'effet de différentes vitesses de compression sur la contrainte d'un échantillon de mousse Bulpren S20. . . . .	48
2.5	Stabilité des quatre cycles de chargement-déchargement pour l'échantillon, avec invariabilité du point final. Ces quatre cycles sont identiques entre-eux mais différents du premier cycle de l'expérience (o). . . . .	49
2.6	Congruence géométrique expérimentale. Nous vérifions sur les deux agrandissements, la congruence géométrique des boucles d'hystérésis internes, de 0,22 à 0,4 de déformation vraie en valeur absolue en haut à gauche, et de 0,76 à 1,09 de déformation vraie en valeur absolue en haut à droite, entre le chargement (o) et le déchargement translatée verticalement (+). . . . .	50

2.7	Protocole expérimental de test en déplacement imposé $D(t)$ se composant d'une succession d'hystérésis d'amplitude croissante de 1 mm à 11 millimètres de compression par étape de 0,5 mm, à la vitesse de 0,1 mm.s <sup>-1</sup> .	51
2.8	Mesure de chargement-déchargement en fonction de la déformation pour la mousse Bulpren S90 en suivant le protocole expérimental de test à déplacement imposé $D(t)$ ( <i>cf. fig 2.7</i> ).	52
2.9	Densité des hystérons $\mu(\alpha, \beta)$ contenus dans l'espace PM pour la mousse Bulpren S90.	53
2.10	Modélisation du comportement de la mousse Bulpren S90 à partir de la densité des hystérons $\mu(\alpha, \beta)$ calculé.	54
2.11	Modélisation d'hystérésis intermédiaires pour la mousse Bulpren S90.	55
2.12	Espace PM et hystérésis modélisées pour la mousse Bulpren S20.	57
2.13	Espace PM et hystérésis modélisées pour la mousse Bulpren S30.	58
2.14	Espace PM et hystérésis modélisées pour la mousse Bulpren S60.	59
2.15	Espace PM et hystérésis modélisées pour la mousse Fireflex T31.	60
3.1	Représentation du déplacement imposé au cours du protocole de test en compression, suivi ou non d'une traction, et se terminant par une relaxation dans l'une des trois zones de comportement.	67
3.2	1er processus de relaxation : Zone linéaire de début de chargement, contraintes normalisées pour les 5 échantillons de différentes mousses.	68
3.3	2nd processus de relaxation : Zone linéaire de déchargement retour, contraintes normalisées par la valeur du premier point expérimental, pour les 5 échantillons de différentes mousses.	69
3.4	2nd mécanisme de relaxation pour 5 zones de comportement : exemple de la mousse Bulpren S20 avec contraintes normalisées par la valeur du premier point expérimental des 5 zones.	70
3.5	2 mécanismes différents de relaxation : exemple de la zone linéaire, chargement aller et déchargement retour (translatée verticalement), dans le cas de la mousse Bulpren S20.	71
3.6	Relaxation en zone de flambement, avec un pallier d'attente de durée variable $t_w$ .	72
3.7	Bulpren S20 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente $t_w$ .	73
3.8	Bulpren S30 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente $t_w$ .	74
3.9	Bulpren S60 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente $t_w$ .	74
3.10	Bulpren S75 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente $t_w$ .	75

3.11	Bulpren S90 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente $t_w$ .	75
3.12	Fireflex T31 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente $t_w$ .	76
3.13	Evolution des contraintes tracées en fonction de $\frac{t - t_w}{t_w}$ pour les différentes mousses. De gauche à droite, et de haut en bas : Bulpren S20, Bulpren S30, Bulpren S60, Bulpren S75, Bulpren S90 et Fireflex T31.	77
3.14	Evolution des contraintes tracées en fonction de $\frac{t - t_w}{t_w^\mu}$ ( $\mu = 0,18$ à $0,28$ ) pour les différentes mousses. De gauche à droite et de haut en bas : Bulpren S20, Bulpren S30, Bulpren S60, Bulpren S75, Bulpren S90 et Fireflex T31.	78

# Liste des tableaux

1.1	Mechanical characterisation of cross-linked polyurethane foams : density $\rho$ , porosity $\phi = \frac{V_f}{V_t}$ where $V_f$ s air volume and $V_t$ total volume, resistivity to air crossing $\sigma_a$ , tortuosity $\alpha_\infty$ , loss ratio $\eta = \frac{E''}{E'}$ where $E'$ and $E''$ are real and imaginary parts of complex Young Modulus $E^* = E' + jE''$ , and pore diameter. . . . .	22
1.2	Values of shear moduli $G'$ at low frequency ( $10^{-1}$ rad.s $^{-1}$ ) according to pore dimensions of various cross-linked polyurethane Bulpren S foams. . . . .	32
2.1	Configuration de l'espace PM en fonction du protocole de test en déplacement. Les points de déplacement de la fig.2.3a sont énumérés dans la colonne de gauche. Dans la colonne de droite est indiquée la partie de l'espace PM fig. 2.3b dont les hystérons sont fermés. . . . .	46
3.1	Valeurs du réarrangement topologique sous contrainte $\mu$ pour chaque mousse.	76





# Nomenclature

\* indique une grandeur complexe.

$\alpha_\infty$  tortuosité

$\alpha$  longueur d'ouverture de l'hysteron microscopique, déplacement maximal des boucles d'hystérésis expérimentales.

$\beta$  longueur de fermeture de l'hysteron microscopique, déplacement intermédiaire sur chaque branche décroissante limite des boucles d'hystérésis.

$\delta$  terme de phase d'un angle

$\epsilon$  déformation

$\bar{\epsilon}$  déformation macroscopique vraie (modèle PKM)

$\eta = \frac{E''}{E'}$  coefficient d'amortissement structural

$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$  angle d'atténuation (terme de perte)

$\gamma$  Amplitude de déformation

$\Lambda$  longueur caractéristique visqueuse

$\Lambda'$  longueur caractéristique thermique

$\mu$  viscosité newtonienne d'un fluide (introduction).

exposant, entre 0 et 1, pour les temps de relaxation (chapitre 3).

$\nu$  coefficient de Poisson

$\phi = \frac{V_f}{V_t}$  porosité

$\rho$  masse volumique

$\sigma_a$  résistivité au passage de l'air

$\sigma$  contrainte mécanique

$\sigma_0$  niveau de contrainte au début de la relaxation de compression à 5 mm de déplacement imposé pour un échantillon de 15 mm.

$\sigma_c$  contrainte de l'hysteron microscopique en position fermée

$\sigma_o$  contrainte de l'hysteron microscopique en position ouverte

$\bar{\sigma}$  contrainte macroscopique (modèle PKM)

$\omega$  fréquence angulaire, pulsation

$a_T$  paramètre de translation horizontale dans l'équivalence temps-température

$b_T$  paramètre de translation verticale dans l'équivalence temps-température

$C_1^0, C_2^0$  coefficients visco-élastiques du matériau à la température de référence  $T_0$ .

$D(t)$  déplacement imposé au cours du temps.

$E = E'$  module d'Young courant, partie réelle du module d'Young complexe

$E', E''$  parties réelle (terme d'élasticité) et imaginaire (terme de perte) du module d'Young complexe  $E^*$ .

$E^* = E' + jE''$  module d'Young complexe

$E_s$  module d'Young du matériau constituant le squelette solide.

$f$  fréquence

$F$  force

$f_\alpha$  charge correspondante au déplacement maximal  $\alpha$ .

$f_\beta$  charge correspondante au déplacement intermédiaire  $\beta$ .

$G$  module de cisaillement  $G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$

$G^*$  module de cisaillement complexe

$G', G''$  parties réelle (module d'élasticité) et imaginaire (module de perte) du module de cisaillement complexe  $G^*$

$H_o$  Hauteur initiale de l'échantillon.

$j$  nombre imaginaire pur, unité

$J$  compliance (inverse du module d'élasticité)

$K_e$  module d'incompressibilité du fluide équivalent

$K_e^*$  module d'incompressibilité du fluide équivalent tenant compte de la dissipation due aux échanges thermiques entre les deux phases

$N$  nombre d'hystérons microscopiques.

$p$  surpression de l'onde acoustique.

$s$  fraction de mousse participant à la transmission du cisaillement.

$t$  temps écoulé

$t_w$  temps d'attente intermédiaire ("waiting time") après une compression initiale à 4 mm

de déplacement et avant la compression finale de 4 à 5 mm de déplacement.

$T$  température

$T_0$  température de référence (ici  $+20^\circ\text{C}$ )

$T_g$  température de transition vitreuse

$u$  déplacement dans la phase solide

$U$  déplacement dans la phase fluide

$V_f$  volume fluide

$V_t$  volume total



# Introduction générale

## 0.1 Contexte

Le confort acoustique est une exigence forte de la société et fait l'objet de l'établissement de normes réglementaires de plus en plus strictes. Face à ces exigences, les industriels, en particulier dans les secteurs du transport et du bâtiment mais aussi dans une moindre mesure de l'électroménager, tentent de développer des solutions pour la réduction des nuisances sonores. Ces solutions peuvent intervenir à deux niveaux :

- En amont, avant que le son ne se propage, via une étude approfondie des sources de bruit lors de la conception du produit, principalement l'aérodynamique et les vibrations de structure.
- En aval, en tentant d'annuler la propagation du son.
  - Dans le cas des méthodes actives, une source extérieure génère des ondes atténuant le champ acoustique et/ou vibratoire via un contrôle précis des ondes se propageant dans la structure, en particulier au niveau de leurs phases. Ces techniques actives sont particulièrement efficaces en basses fréquences mais se heurtent à des problèmes de mise au point et de maintenance délicates et coûteuses.
  - Les méthodes passives sont généralement privilégiées pour leur facilité d'emploi et leur coût réduit. Elles consistent à l'ajout de matériaux absorbants afin de réduire le champ sonore. Particulièrement adaptées aux domaines des hautes fréquences audibles, elles sont cependant inefficaces en basses fréquences. Ces matériaux absorbants font l'objet de recherches importantes, en particulier afin de comprendre plus finement leur comportement et d'en améliorer les performances.

En vibro-acoustique, les matériaux absorbants se trouvent ainsi très répandus dans des applications industrielles, en particulier les transports ou le bâtiment, sous la forme de mousses ou fibreux, avec pour objectif l'isolation phonique ou l'atténuation des vibrations de structures.

Parmi la diversité de ces matériaux absorbants, nous pouvons distinguer :

- les matériaux fibreux (tissus, laines minérales...),
- les mousses de polymères réticulés (à porosité ouverte ou semi-ouverte),

- les agglomérats granulaires (sable, revêtement routier, recyclages de chutes de fibreux et/ou de mousses...),
- les végétaux (paille, gazon...).

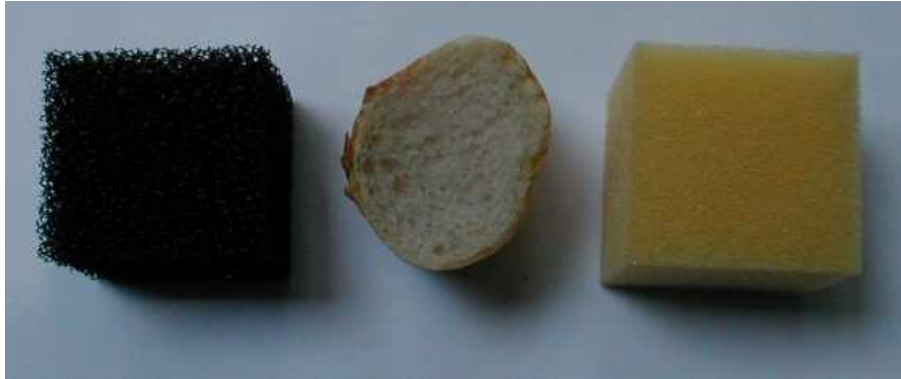


FIG. 1 – Photo d'un morceau de pain entouré de deux échantillons cubiques de mousses de polymères réticulés. Les diamètres des pores de chaque matériaux varient. La grande majorité des pores est interconnectée.

Les qualités d'absorption acoustique de ces matériaux résident dans leur nature poreuse. En effet, un matériau poreux est un milieu diphasique constitué d'une structure saturée d'un fluide (l'air dans le cas de l'acoustique) remplissant totalement les espaces vides laissés par le squelette solide du matériau. L'image au Microscope Electronique à Balayage (*cf. fig. 2*) montre la structure interne d'une mousse de polyurethane à cellule ouverte, la Bulpren S75 : le squelette, phase solide, apparaît en blanc, par opposition à l'air ambiant, phase fluide. Lors de la propagation acoustique dans ce matériau poreux, de nombreuses interactions vont être mises en jeu entre ce fluide saturant et cette structure solide. Ces matériaux sont le siège d'interactions fortes entre leurs constituants conduisant à des phénomènes d'atténuation ou d'absorption importants. La dissipation acoustique provient alors de pertes par effets visqueux, thermiques et inertiels.

## 0.2 Etat de l'art

Ce document se concentre sur les matériaux absorbants de type mousse de polymères réticulés à cellules ouvertes ou semi-ouvertes.

### 0.2.1 Structure moléculaire

Les matériaux polymères (ou plastiques) sont des enchaînements macro-moléculaires organiques de motifs simples appelés monomères. La nature chimique des monomères

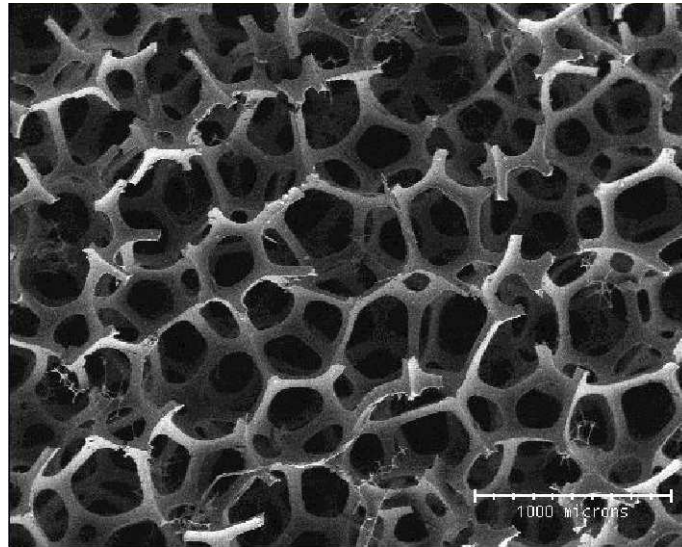


FIG. 2 – Photographie au microscope à balayage électronique de la structure microscopique d'une mousse de polyurethane, à pores ouverts, possédant une masse volumique de  $30 \text{ kg.m}^{-3}$ . Le squelette solide apparaît en blanc. *Photo réalisée au Centre de Transferts de Technologies du Mans avec la collaboration de Franck Paris.*

constituants les macromolécules, leur nombre et leur arrangement procurent aux polymères des propriétés élastiques ou visco-élastiques particulières. L'étude du comportement mécanique et visco-élastique de ces matériaux a donné lieu à de nombreux ouvrages tels que ceux de J. D. FERRY [Fer61] et R. D. CORSARO *et al.* [Cor90]. Les mousses utilisées en acoustique possèdent un squelette d'origine polymère. Les méthodes de caractérisation élastique de ces matériaux acoustiques découlent donc naturellement des travaux sur les polymères.

La figure 3 présente les formules chimiques de quelques polymères rencontrés dans les mousses synthétiques : polyéthylène, polyurethane. Des résines comme la mélamine peuvent également être utilisées. Le comportement mécanique des polymères est influencé par la nature des groupes chimiques mis en jeu mais également par leurs caractéristiques physiques telles que la masse volumique et la géométrie spatiale par exemple [Ehr00, Sta99].

## 0.2.2 Formation des mousses

La formation des mousses est généralement un processus physico-chimique complexe dans lequel de nombreuses variables permettent de contrôler le produit final. Seuls quelques aspects du moussage sont présentés ici, de plus amples informations détaillant



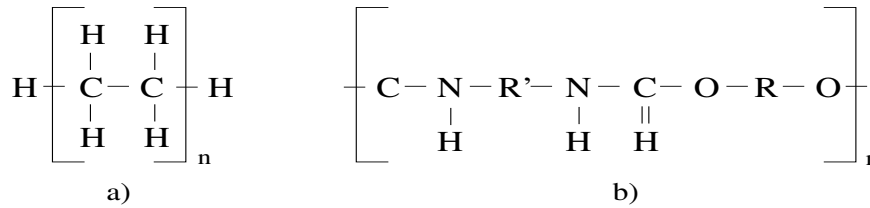


FIG. 3 – Formules chimiques de quelques polymères : a) polyéthylène et b) polyurethane.  $n$  est le nombre de monomères, ou motifs élémentaires.

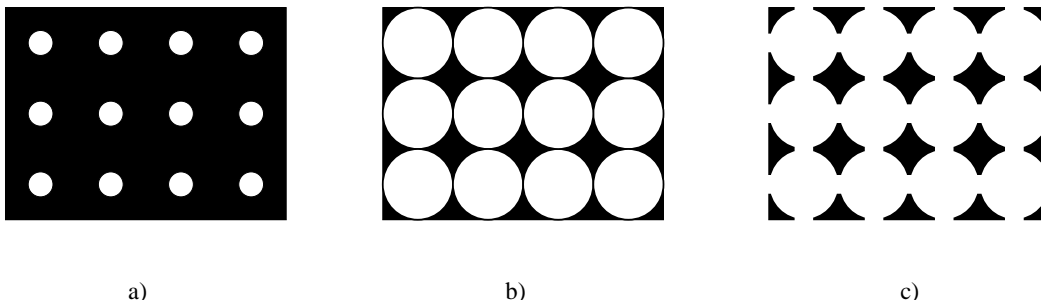


FIG. 4 – Représentation schématique des étapes du moussage d’après [Hil94]. a) génération de bulles b) expansion des bulles c) connexion entre bulles.

cette opération pour différents types de matériaux (mousses polymères, mousses métalliques) se trouvant aisément dans la littérature [Ash02, Gau02, Hil94, Sun02, Weg01].

La plupart des mousses polymères sont le résultat d’une génération puis d’une expansion de bulles dans un polymère sous forme liquide. Lors d’une première étape, les bulles sont dispersées dans le liquide (*cf. fig. 4a*). Dans une deuxième étape, le processus d’expansion rejette le liquide dans des confinements faisant généralement apparaître une structure polygonale (*cf. fig. 4b*). A ce stade, la mousse possède une faible masse volumique, elle est à cellules, ou pores, fermées. Finalement, les membranes entre les cellules peuvent être perforées par le dégagement de dioxyde de carbone lors du moussage ou par un traitement chimique ou mécanique supplémentaire (*cf. fig. 4c*). La taille, la distribution et l’ouverture des pores sont des paramètres issus du moussage qui influencent autant les propriétés mécaniques qu’acoustiques de la mousse [Sug97].

Une anisotropie des mousses est souvent mise en évidence expérimentalement. Le processus de moussage en est une des causes : la direction de croissance de la mousse dans le creuset doit à priori être considérée comme une direction particulière du matériau final (*cf. fig. 5*). De plus, la concentration plus élevée de polymère liquide dans le fond du creuset au début du moussage peut également provoquer une hétérogénéité de la mousse. MELON *et al.* [Mel98] discutent de ces phénomènes en étudiant les propriétés mécaniques

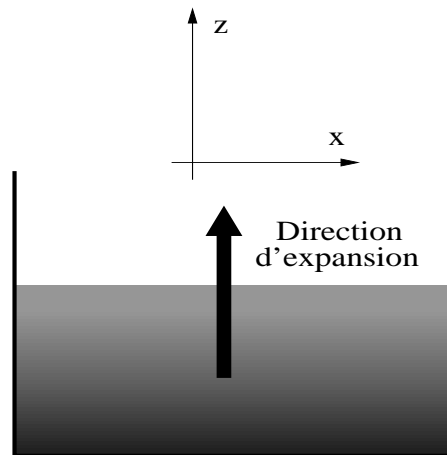


FIG. 5 – Représentation schématique de l'étape d'expansion lors de la formation d'une mousse. La direction privilégiée d'expansion peut-être responsable d'une anisotropie du matériau poreux final.

et acoustiques dans le cas d'une mousse de polyurethane orthotropique, proche de l'isotropie transverse.

La découpe des mousses en vue de leur utilisation provoque également des inhomogénéités de surface. De petites poutres du squelette non reliées entre elles apparaissent effectivement à la surface. Ces poutres sont parfois appelées les "cheveux" de la mousse [Pri90].

### 0.2.3 Mécanique des matériaux visco-élastiques

Le comportement d'un matériau est déterminé en fonction de sa réponse à une sollicitation mécanique. Deux cas extrêmes sont distingués :

- le solide parfait (corps élastique pur), pour lequel la contrainte  $\sigma$  est proportionnelle à la déformation  $\epsilon$  imposée (loi de Hooke) :

$$\sigma = E\epsilon \quad (1)$$

où  $E$  désigne le module d'Young,

- et le liquide visqueux idéal, pour lequel la contrainte  $\sigma$  est proportionnelle à la vitesse de déformation (loi de Newton) :

$$\sigma = \mu \frac{d\epsilon(t)}{dt} \quad (2)$$

où  $\mu$  représente la viscosité newtonienne du fluide.

Les matériaux poreux étudiés présentent un comportement visco-élastique intermédiaire entre ces deux états. Il se traduit donc par une réponse dépendante du temps. Le cadre habituel des études du comportement de tels matériaux est souvent limité au domaine de la viscoélasticité linéaire. En pratique cette limite est satisfaite dans le cas de faibles déformations.

Dans le domaine linéaire, la réponse d'un matériau visco-élastique à une sollicitation mécanique peut être décomposée suivant deux composantes : la première, en phase, traduisant la propriété d'élasticité, et la seconde, en quadrature de phase, traduisant la réponse du fluide visqueux. Le comportement visco-élastique peut s'écrire sous la forme complexe et dépendant de la pulsation  $\omega$  :

$$\sigma^*(\omega) = E^*(\omega)\epsilon^*(\omega) \quad (3)$$

où  $E^*$  est le module d'Young complexe<sup>1</sup> issu de la transformée de Fourier de la fonction de relaxation. La partie réelle de ce module représente la partie élastique tandis que la partie imaginaire représente la partie visqueuse. Il est ainsi souvent noté :

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + jE''(\omega) = E'(1 + j\eta(\omega)) \text{ avec } \eta(\omega) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (4)$$

où  $E'(\omega)$  est le module d'Young courant et  $\eta(\omega)$  le coefficient d'amortissement structural, avec  $\omega$  la pulsation.

La relation (3) évoque la loi de Hooke relative à un solide élastique (1). Cette similitude, généralement dénommée principe de correspondance dans la littérature [Bio55], est utilisée pour écrire les lois de comportement d'un solide visco-élastique : les relations sont les mêmes que celles rencontrées en élasticité mais les variables contrainte et déformation sont complexes et dépendent de la fréquence. Cette analogie est très utilisée en acoustique et en vibration où les réponses en fréquence sont le plus souvent étudiées.

Les polymères constituant les mousses étudiées sont des matériaux présentant un comportement visco-élastique à la température ambiante sur la gamme de fréquence audible 20Hz-20kHz. Pour les polymères, les lois de comportement ne dépendent pas seulement de la fréquence mais aussi de la température, les deux variables étant intimement liées : un polymère présente généralement une rigidité d'autant plus élevée que la température est basse et que la fréquence est élevée. Dans les domaines de l'acoustique et des vibrations, pour une bonne lisibilité, les propriétés mécaniques des matériaux visco-élastiques sont souvent présentées à une température donnée sur une plage de fréquences.

---

<sup>1</sup>l'exposant \* désigne toujours une quantité complexe dans ce manuscrit

## Hystérésis du comportement mécanique

Si les mousses de polymère sont souvent utilisées dans leur domaine linéaire, où leurs paramètres acoustiques ont été particulièrement étudiées [Etc02, Jao03], leur comportement mécanique diffère à de plus forts niveaux de déformation (*cf.* § 2.1). Les courbes contrainte  $\sigma$ -déformation  $\epsilon$  sont classiquement utilisées pour étudier le comportement mécanique des matériaux. Ainsi la figure 6 présente cette courbe<sup>2</sup> pour un échantillon cylindrique de mousse de polymère réticulé après un cycle de chargement-déchargement à la vitesse de  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ . Une hystérésis se distingue clairement, avec trois zones de comportement : linéaire, flambement, densification [Gib88].

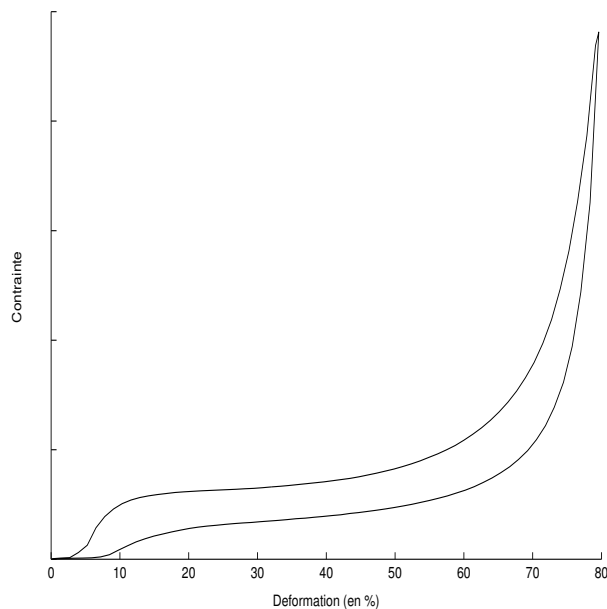


FIG. 6 – Contrainte en fonction de la déformation, au cours d'un cycle de chargement (courbe du haut) puis déchargement (courbe du bas), à la vitesse de  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$  et à la température de  $24^\circ\text{C}$  pour une mousse de polyurethane réticulé.

Des études ont été faites sur l'influence de la température et de l'humidité, la concentration de certains composés chimiques (isocyanates, eau) sur l'importance de cette hystérésis entre chargement et déchargement des courbes contrainte-déformation [Dou97], ainsi

<sup>2</sup>La définition de la déformation  $\epsilon = \frac{\text{Variation de longueur}}{\text{Longueur initiale}}$  représentée ci-dessus n'est qu'un développement limité au premier ordre valable pour de petites déformations. Par la suite, nous introduirons la déformation vraie, définie comme rapport logarithmique de la variation de longueur en fonction de la longueur initiale (*cf.* § 2.3).

qu'une comparaison entre mousses aux cellules plus ou moins ouvertes [Ram01]. Des expériences rhéologiques montrent également que plus la compression est rapide, plus cette hystérésis est importante [Dav99].

## 0.2.4 Modèles de comportement

La caractérisation des matériaux poro-visco-élastiques, en vibro-acoustique, est habituellement séparée en deux étapes : la caractérisation des propriétés élastiques, relative à la phase solide du matériau et la caractérisation acoustique relative à la phase fluide (*cf. fig. 7*). La connaissance des propriétés élastiques (ou plus globalement mécaniques) des matériaux poreux est indispensable pour décrire et analyser les vibrations du squelette, dont l'importance est notable aux basses fréquences.

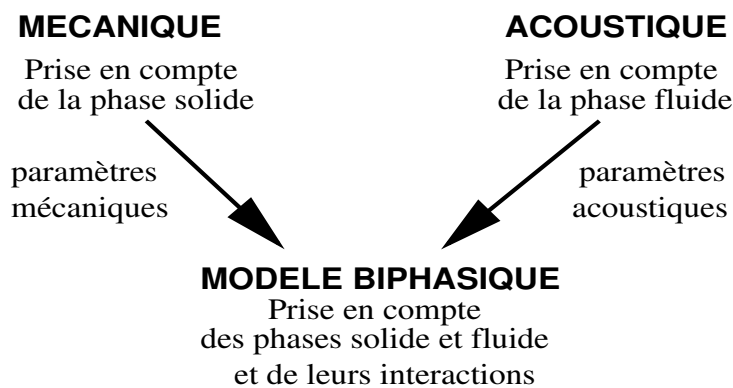


FIG. 7 – Construction d'un modèle de comportement poro-visco-élastique biphasique à partir de modèles mécanique et acoustique.

### 0.2.4.1 Modèles de fluide équivalent

La prédiction du comportement vibratoire et acoustique des milieux biphasique que sont les matériaux poreux n'est pas aisée. De nombreux modèles de comportement sont fondés sur des lois empiriques comme le modèle de DELANY et BAZLEY [Del70] utilisé pour estimer l'impédance de surface d'une laine de verre, ou sont restreints à des matériaux poreux dont le squelette est indéformable. Ces modèles sont insuffisants dans le cas de matériaux où le squelette est mis en mouvement.

Les méthodes de caractérisation des modules d'Young et de cisaillement, coefficients de Poisson et d'amortissement des matériaux poreux, sont essentiellement issues des travaux de caractérisation élastique des métaux [Ash02]. Leur application aux cas des polymères et de leurs mousses apparaît dans les années 1960 avec l'utilisation de ces plastiques

comme emballages. Ces méthodes de caractérisation, souvent quasi-statiques, qui ont pu évoluer au fil des années, souffrent néanmoins d'approximations pas toujours vérifiées en ce qui concernent les matériaux poro-visco-élastiques, en particulier en négligeant la visco-élasticité, et/ou le fluide et ses couplages, dimension finie des échantillons... Les configurations d'utilisations et d'applications de matériaux poreux devenant plus particulières et spécifiques dans l'industrie, une caractérisation plus fine se rapprochant des conditions d'emploi est souvent privilégiée [Kan97, Jao03].

Au Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Maine, les recherches se sont concentrées sur la caractérisation directe des matériaux, avec la mise au point du rigidimètre par MARRIEZ [Mar96] puis ETCHESAHAR [Etc02]. Les limites des différentes méthodes de caractérisation ont incitées à effectuer des études de caractérisation dans des configurations plus proches de leur utilisation industrielle sous forme de plaque, d'abord plaque seule [Etc02] puis accolée à des plaques rigides [Dau99, Gar03, Jao03]. La configuration plaque+poreux<sup>3</sup> fait intervenir la difficulté supplémentaire de la réalisation du collage entre les deux. Des développements récents [Dou05], tentent maintenant de prendre en compte le rayonnement. La principale difficulté des méthodes sur plaques, tout comme dans d'autres méthodes expérimentales, réside dans la prise en compte du fluide et de ses interactions.

#### 0.2.4.2 Modèles de Biot généralisé

Lorsque les couplages fluide-structure sont importants comme en hautes fréquences, ou lorsque le squelette est soumis à des excitations mécaniques extérieures, les mouvements du squelette solide ne peuvent alors être négligés. Pour ce type de matériaux poro-visco-élastiques, des modèles théoriques plus complets, prenant en compte le mouvement des deux phases en faisant intervenir des paramètres caractéristiques du squelette et du fluide, sont nécessaires. Parmi ces modèles, une attention particulière doit être portée sur les travaux initiés par Maurice Anthony BIOT [Bio56b, Bio56c], puis leurs développements et adaptation à des domaines tels que l'acoustique, le médical ou encore la géologie [Cou91].

Pendant longtemps, le modèle de comportement de Biot-Johnson-Champoux-Allard a été décrit en utilisant les déplacements des phases solides  $\{u\}$  et fluide  $\{U\}$ . Cette formulation déplacement-déplacement  $\{u,U\}$  fait donc intervenir 6 variables de déplacements pour un espace à 3 dimensions : 3 pour le déplacement de la phase solide et 3 pour le déplacement de la phase fluide. Plus récemment une formulation mixte ne faisant intervenir que 4 variables a été développée par ATTALA *et al.* [Ata98]. Cette formulation utilise pour la description de la phase fluide, la suppression acoustique  $p$  dans les pores ; les déplacements de la phase solide restant décrits par 3 variables d'espace. Cette formulation est nommée formulation déplacement-pression  $\{u,p\}$ .

<sup>3</sup>matériaux poreux découpé sous forme de plaque et accolé à une plaque servant de support rigide

### 0.2.4.3 Corrections visqueuses et thermiques de Johnson et Allard

Les modèles de type fluide équivalent (squelette solide immobile) ou dérivés du modèle de Biot (squelette solide en mouvement) négligent initialement certains phénomènes, d'où les améliorations proposées, en particulier des corrections visqueuses et thermiques dans le cadre de l'acoustique.

En 1987, JOHNSON et coll. [Joh87] caractérisent les phénomènes visqueux en introduisant la longueur caractéristique visqueuse  $\Lambda$  accessible expérimentalement et une fonction d'interpolation reliant les effets visqueux hautes fréquences aux effets visqueux basses fréquences.

Par analogie avec cette correction visqueuse, CHAMPOUX ET ALLARD [Cha91] introduisent en 1991 une longueur caractéristique thermique  $\Lambda'$  ainsi qu'une fonction d'interpolation reliant les effets thermiques hautes fréquences aux effets thermiques basses fréquences. Les mécanismes de dissipation thermique sont considérés indépendants des effets visqueux et pris en compte par le module de compression dynamique complexe  $K_e^*$ . Cette dissipation thermique est le résultat des échanges thermiques entre l'onde acoustique se propageant dans la phase fluide et la matrice solide du matériaux poreux.

Jusqu'à présent, les études acoustiques mettant en jeu les matériaux poreux ont été réalisées majoritairement sous l'hypothèse de fluide équivalent. Par conséquent, les nombreux travaux expérimentaux sur la caractérisation des matériaux acoustiques ont principalement porté sur les paramètres de couplage : porosité  $\phi$ , résistivité au passage de l'air  $\sigma_a$ , tortuosité  $\alpha_\infty$  et longueurs caractéristiques visqueuse  $\Lambda$  et thermique  $\Lambda'$ , et peu sur les constantes élastiques. La littérature est riche sur la description du comportement statique des mousses polymères avec des modèles structuraux de comportement à partir de faibles déformations [Gib88, Hil94], jusqu'aux fortes déformations [Mil99a, Mil00], motivés par des applications d'emballage et de mobilier mais seules quelques références existent sur la caractérisation dynamique des propriétés mécaniques des matériaux acoustiques.

## 0.2.5 Modèles structuraux

Les modèles structuraux établissent une correspondance entre la loi de comportement mécanique du squelette (échelle macroscopique) et la loi de comportement du matériau constituant le squelette (échelle microscopique). Le fluide saturant et les différents couplages fluide-structure ne sont pas pris en compte. Cette section est une brève synthèse bibliographique portant sur les travaux réalisées concernant les modèles structuraux des matériaux cellulaires de faible densité ; elle n'est pas exhaustive et se concentre sur les travaux les plus marquants.

Historiquement, les premiers modèles sont apparus dans les années 1960 par les travaux de GENT ET THOMAS [Gen59, Gen63] et de KO [Ko65] suite au développement important de l'utilisation de nouveaux matériaux comme les mousses plastiques. Ces premiers modèles décrivent le comportement statique des mousses isotropes et ont entraînés de nombreuses recherches sur les matériaux isotropes [Chr86, Gib82, Men75, War88] ou isotropes-transverses [Chr86, Hub88, Sah01]. La monographie de GIBSON ET ASHBY [Gib88] constitue une synthèse de référence. Tous ces travaux représentent les mousses comme un réseau de cellules élémentaires, dont le constituant est supposé élastique, l'étude du comportement mécanique de l'ensemble découlant du comportement mécanique d'une cellule. Les modèles diffèrent dans le choix de la géométrie des cellules élémentaires et dans le choix des mécanismes de déformations privilégiés de cette cellule. Malgré tout, ils essaient généralement de satisfaire les critères suivants :

1. la cellule élémentaire doit paver l'espace tridimensionnel,
2. la cellule doit être représentative de la micro-géométrie du squelette,
3. la cellule doit permettre les calculs les plus simples possibles,
4. pour un solide macroscopiquement isotrope, la cellule doit être la plus régulière possible.

Le premier modèle structural proposé fut celui de GENT et THOMAS [Gen59, Gen63], basé sur une cellule élémentaire cubique constitué de fines poutres rectangulaires. Simple, il répond parfaitement aux hypothèses 1, 3 et 4 mais pas à l'hypothèse 2. Parmi les nombreux travaux qui ont suivi, le modèle de GIBSON et ASHBY [Gib88] diffère de celui de GENT et THOMAS en mettant en évidence que le principal mécanisme de déformation micro-mécanique des cellules élémentaires d'une structure à deux dimensions en nid d'abeille est la flexion. GIBSON et ASHBY décrivent les tenseurs d'élasticité d'une mousse isotrope et définissent le coefficient de Poisson  $\nu$  comme une nouvelle constante, mais leur cellule élémentaire ne respecte que peu l'hypothèse 2 de ressemblance : elle se présente comme un cube constitué de 12 poutres rectangulaires, les jonctions entre cellules étant situées sur chaque face au centre de 2 poutres. Parmi les principaux modèles recensés dans la littérature, le modèle tridimensionnel de WARREN et KRAYNIK [War88] ne porte plus sur une cellule élémentaire mais sur la jonction commune à ces cellules. Une conclusion du travail de WARREN et KRAYNIK est que le coefficient de Poisson  $\nu$  dépend uniquement de la géométrie de la mousse, indépendamment du matériau constituant le squelette solide. SAHRAOUI *et al.* [Sah01] proposent une extension de ce dernier modèle au cas isotrope-transverse. Les modèles structuraux les plus avancés prennent maintenant en compte l'orthotropie des mousses [Mil00].

Les modèles structuraux développés dans la littérature s'attachent à développer des cellules élémentaires proches de la réalité et tentent d'établir une relation simple entre le



module d'Young macroscopique  $E$  et le module d'Young du matériau constituant le squelette  $E_s$ . Les modules d'Young complexes présentent généralement une dépendance en fréquence marquée dans les conditions normales de température et de pression. Bien que développées pour des matériaux élastiques, les expressions obtenues ainsi ont été généralisées aux matériaux visco-élastiques. Ceci implique que le module d'Young d'une mousse de polymère suivra la même dépendance en fréquence et en température que le polymère constituant son squelette et que le coefficient de Poisson serait réel et indépendant de la fréquence.

L'avantage de tels modèles est leur simplicité d'emploi, cependant ils n'ont pas encore pu être complètement validés expérimentalement. Le principal obstacle à cette validation, outre la difficulté des mesures mécaniques, réside dans l'évaluation des constantes élastiques du squelette solide. Ces modèles fonctionnent assez bien pour les mousses métalliques, mais moins bien pour les mousses de polymères, en particulier si elles sont à cellules ouvertes. Ainsi le comportement en hystérésis des courbes de contraintes-déformations (*cf.* § 2.1) est souvent bien prévu qualitativement, en distinguant les 3 zones de comportement, mais des écarts quantitatifs subsistent avec les mesures expérimentales : écarts faibles pour la zone linéaire (permettant une bonne estimation du module d'Young courant  $E'$ ), écarts plus importants dans la zone de flambement avec une contrainte de plateau souvent minorée, mais écarts nettement plus importants en ce qui concerne la zone de densification. Par ailleurs, une distinction entre le chargement et le déchargement n'est pas toujours établie, faisant disparaître la notion d'hystérésis. De plus, le coefficient de Poisson  $\nu$  ne peut être considéré comme réel et indépendant qu'en première approximation, valable pour des mesures en quasi-statique sur une gamme de fréquences très peu étendue comme le fait remarquer T.PRITZ [Pri00]. Par ailleurs les propriétés du polymère utilisé pour fabriquer ces matériaux sont modifiées lors du moussage : il réticule sous l'action de catalyseurs, le dégagement gazeux (gaz carbonique) produit des molécules d'eau s'insérant dans les chaînes polymériques, présence de résidus de réactions chimiques... ainsi les propriétés du polymère originel peuvent être éloignés de celle du polymère constituant effectivement le squelette du poreux. Les modèles structuraux aboutissent à des conclusions sur le comportement des mousses qui sont à prendre avec réserve, voire qui sont en contradiction avec certains résultats expérimentaux pour des mousses de polymère. Ces modèles structuraux ne peuvent donc être utilisés qu'en complément de caractérisations expérimentales.

Dans le cas des mousses de polymères, l'avenir des modèles structuraux pourraient se trouver dans la reconstruction numérique [Adl90, Per04], nouvelle approche microstructurale récente en plein essor mais nécessitant des moyens techniques et informatiques importants voire dissuasifs.

## 0.3 Objectifs et organisation du document

Au cours de ce rapide panorama des différents types de modèles existants pour les mousses de polymères réticulés, nous avons listé un certain nombre de limites aux méthodes actuelles de caractérisations de ces matériaux diphasiques utilisées pour l'absorption du son. Nous avons vu l'importance de la zone de comportement linéaire, en particulier pour la mesure des paramètres mécaniques courants et pour son utilisation dans le cadre de l'absorption acoustique ; nous proposerons donc d'étudier cette zone de comportement sur une large plage fréquentielle. Les mousses de polymères réticulés pouvant être utilisés dans les autres zones de comportement, nous modéliserons les relations de contrainte-déformation jusqu'aux grandes déformations, situations rencontrées avec des matériaux pré-contraints, avec les sièges ou encore lors des chocs par exemples. Les propriétés mécaniques des mousses de polymère réticulé pouvant évoluer au cours du temps, en particulier avec la répétition des cycles de compression-traction, nous étudierons les mécanismes de relaxation survenant après compression et traction. L'objectif de ce document va donc être de présenter de nouvelles approches pour l'ensemble de la caractérisation de ces matériaux. Ces nouvelles approches sont pour la plupart importées de la rhéologie mais aussi d'autres domaines de la physique tel que le magnétisme.

Ce document s'articulera en trois parties.

Dans un premier chapitre, nous nous concentrerons sur l'étude du domaine de déformation linéaire de ces matériaux, domaine d'emploi privilégié pour l'absorption acoustique et la caractérisation des paramètres mécaniques courants. Nous y étudierons en détail les propriétés mécaniques sur une large plage fréquentielle en utilisant l'équivalence des dépendances en fréquence et en température de ces propriétés mécaniques pour les polymères. Le principe de Superposition Temps-Température, largement validé pour les polymères fondus, a été partiellement validée par SFAOUI [Sfa95], puis ETCHESSAHAR [Etc05] pour une mousse de polyurethane réticulé sur une faible plage de températures et de fréquences. Nous commencerons par présenter cette méthode d'équivalence en vérifiant qu'elle est applicable à une mousse commerciale de polymère réticulé à pores ouverts sur une échelle de fréquence très étendue (plus de 10 décades). Puis nous l'appliquerons à différentes mousses de polymères réticulés à pores ouverts de la même famille, afin d'étudier les variations mécaniques en fonction de la géométrie des mousses. Cette étude permettra d'observer deux faits notables.

Si les mousses de polymères sont souvent utilisées dans leur domaine linéaire, leur comportement mécanique diffère à de plus forts niveaux de déformation, comme c'est le cas avec les sièges ou lors de l'absorption de chocs. Dans un second temps, nous considérons l'ensemble de la courbe en hystérésis contrainte  $\sigma$ -déformation  $\epsilon$  de ces matériaux (*cf. fig. 6*). Ce comportement en hystérésis reste difficile à expliquer avec les modèles existants, en particulier les modèles micro-structuraux. Cependant il existe d'autres phénomènes

présentant une hystérésis qui ont été plus simplement expliqués, tel que le magnétisme avec la théorie de PREISACH. Un second chapitre de ce travail présentera ici une nouvelle extension de la théorie PREISACH-KRASNOSELSKII-MAYERGOYZ (PKM) aux mousses de polymères réticulés à cellules ouvertes, soumises à de grandes déformations : nous pourrons ainsi prédire l'hystérésis observée expérimentalement, à partir d'une distribution d'hystérons microscopiques contenus dans un espace de PREISACH-MAYERGOYZ (PM).

Dans une dernière partie, nous étudierons l'influence de l'histoire passée en déformation d'une mousse de polymère réticulé à travers les phénomènes de relaxation après compression. Cette étude se composera de deux sous-parties. Tout d'abord une observation de la relaxation simple selon le niveau de déformation imposée. Ensuite, nous examinerons plus en détail l'influence de l'histoire passée lors de compressions dans la zone de flambement. Nous aborderons ceci par analogie avec les notions de vieillissement, utilisées pour décrire la rhéologie des verres ou des pâtes colloïdales. Nous définirons alors le réarrangement topologique sous contrainte, avec sa variable de graduation  $\mu$  associée.

# Bibliographie

- [Adl90] ADLER P.M., JACQUIN C.G., QUIBLIER J.A., Flow in simulated porous media, *Int. J. of Multiphase Flow*, **vol 16, issue 4**, p. 691-712, 1990.
- [Ash02] ASHBY M. F., EVANS A., FLECK N. A., GIBSON L.J., HUTCHINSON J. W., WADLEY H. N. G., *Metal Foams : a design guide*, ed. Butterworth Heinemann, 2002.
- [Ata98] ATALLA N., PANNETON R., DEBERGUE P., A mixed displacement-pressure formulation for poroelastic materials, *J. Acoust. Soc. Am.*, **vol 104, issue 3**, p. 1444-1452, 1998.
- [Bio55] BIOT M.A., Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid., *J. Appl. Physics*, **vol 26, issue 2**, p. 182-185, 1955.
- [Bio56a] BIOT M.A., Theory of deformation of a porous viscoelastic anisotropic solid., *J. Appl. Physics*, **vol 27**, p. 459-467, 1956.
- [Bio56b] BIOT M.A., The theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid. I. Low-Frequency Range, *J. Acoust. Soc. Am.*, **vol 28, issue 2**, p. 168-178, 1956.
- [Bio56c] BIOT M.A., The theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid. II. Higher frequency range, *J. Acoust. Soc. Am.*, **vol 28, issue 2**, p. 178-191, 1956.
- [Cha91] CHAMPOUX Y., ALLARD J.-F., Dynamic tortuosity and bulk modulus in air-saturated porous media., *J. Appl. Phys.*, **vol 70**, p. 910-916, 1991.
- [Chr86] CHRISTENSEN R. M., Mechanics of low density materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **vol 34, issue 6**, p. 563-578, 1986.
- [Cor90] CORSARO R.D., SPERLING L.H., *Sound and vibration damping with polymers*, American Chemical Society, 1990.
- [Cou91] COUSSY, O., *Mécanique des milieux poreux*, ed. Technip, 1991.
- [Dau99] DAUCHEZ N., *Etude vibroacoustique des matériaux poreux par éléments finis*, PhD Thesis de l'Université du Maine, direction S.Sahraoui et N.Atalla, Le Mans, France, 1999.

- [Dav99] DAVIES O.L., MILLS N.J., The rate dependence of confor polyurethane foams, *Cellular polymers*, **vol. 18, no 2**, p. 117-136, 1999.
- [Del70] DELANY M.E., BAZLEY E.N., Acoustical properties of fibrous absorbent materials, *Appl. Acoust.*, **vol 3, issue 2**, p. 105-116, 1970.
- [Dou97] DOUNIS D.V. AND WILKES G.L., Structure-property relationships of flexible polyurethane foams, *Polymer*, **vol 38, issue 11**, p. 2819-2828, May 1997.
- [Dou05] DOUTRES O. AND DAUCHEZ N., Characterisation of porous materials viscoelastic properties involving the vibroacoustical behaviour of coated panels, *proceedings of the International Symposium on the Acoustics of Poro-Elastic Materials (SAPEM)*, Lyon, 2005.
- [Ehr00] EHRENSTEIN, G. W. AND MONTAGNE, F., *Matériaux polymères : structure, propriétés et applications*, ed. Hermes, 2000.
- [Etc02] ETCHESAHAR M., *Caractérisation mécanique en basses fréquences des matériaux acoustiques*, PhD Thesis de l'Université du Maine, direction S.Sahraoui, Le Mans, 2002.
- [Fer61] FERRY J.D., *Viscoelastic properties of polymers*, John Willey, N.Y, 1961.
- [Gar03] GARETON V., *Caractérisation acoustique des matériaux poreux*, PhD Thesis de l'Université du Maine, direction D.Lafarge, Le Mans, France, Novembre 2003.
- [Gau02] GAUGLITZ P.A., FRIEDMANN F., KAM S.I., AND ROSSEN W.R., Foam generation in homogeneous porous media, *Chemical Engineering Science*, **vol 57, issue 19**, p. 4037-4052, October 2002.
- [Gen59] GENT A.N., THOMAS A.G., The deformation of foamed elastic materials, *Journal of Applied Polymer Science*, **vol 1, issue 1**, p. 107-113, 1959.
- [Gen63] GENT A.N., THOMAS A.G., Mechanics of foamed elastic materials, *Rubber Chem. Tech.*, **vol 36**, p. 597-610, 1963.
- [Gib82] GIBSON L.J., ASHBY M.F., The Mechanics of three-dimensional cellular materials, In *Proceedings Royal Society of London*, **A 382**, p. 43-59, 1982.
- [Gib88] GIBSON L.J., ASHBY M.F., *Cellular solids : structure and properties.*, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [Hil94] HILYARD N.C., AND CUNNINGHAM A., *Low density cellular plastics, physical basis of behaviour*, ed. Chapman and Hall, 1994.
- [Hub88] HUBER A.T., GIBSON L.J., Anisotropy of foams, *J. of Materials Science*, **vol 23**, p. 3031-3040, 1988.
- [Jao03] JAOUEN L., *Contribution à la caractérisation mécanique des matériaux poro-visco-élastiques en vibro-acoustique*, PhD Thesis de l'Université du Maine, direction B.Brouard, S.Sahraoui et N.Atalla, Le Mans, Décembre 2003.

- [Joh87] JOHNSON D.L., KOPLIK J., DASHEN R., Theory of dynamic permeability and tortuosity in fluid-saturated porous media, *Journal Fluid Mechanics*, **vol 176**, p. 379-402, 1987.
- [Kan97] KANG, Y. J. and BOLTON, J.S., Sound transmission through elastic porous wedges and foam layers having spatially graded properties, *J. Acoust. Soc. Am.*, **vol 102, issue 6**, p. 3319-3332, 1997.
- [Ko65] KO W.L., Deformations of foamed elastomers, *Journal of cellular plastics*, **vol 1**, p. 45-50, 1965.
- [Mar96] MARIEZ M., SAHRAOUI S., ALLARD J.F., Elastic constants of polyurethane foam's skeleton for Biot model., *Internoise 96*, p. 454-458, 1996.
- [Mel98] MELON M., MARIEZ E., AYRAULT C., SAHRAOUI S., Acoustical and mechanical characterization of anisotropic open-cell foams, *J. Acoust. Soc. Am.*, **vol 104, issue 5**, p. 2622-2627, november 1998.
- [Men75] MENGES G., KNIPSCHILD F., Estimation of mechanical properties for rigid polyurethane foams, *Polymer engineering and science*, **vol 15, issue 8**, p. 623-627, 1975.
- [Mil99a] MILLS N.J., ZHU H.X., The high strain compression of closed-cell polymer foams, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **vol 47, issue 3**, p. 669-695, March 1999.
- [Mil00] MILLS N.J. AND GILCHRIST A., High Strain Extension of Open-Cell Foams, *Journal of engineering materials and technology*, **vol 122, issue 1**, p. 67-73, 2000.
- [Per04] PERROT C., PANNETON R. & OLYN X. From Microstructure to Acoustic Behaviour of Porous Materials. *Journal of the Canadian Acoustical Association*. **vol 32, no 3**, p. 18-19 (2004).
- [Pri90] PRITZ T., Non-linearity of frame dynamic characteristics of mineral and glass wool materials, *Journal of Sound and Vibration*, **vol 136, issue 2**, p 263-274, 1990.
- [Ram01] RAMSTEINER F., FELL N., FORSTER S., Testing the deformation behaviour of polymer foams, *Polymer Testing*, **vol 20, issue 6**, p. 661-670, 2001.
- [Sah01] SAHRAOUI, S., MARIEZ, E., ETCHESAHAR, M. Linear elastic properties of anisotropic open-cell foams., *J. Acoust. Soc. Am.*, **vol 110, issue 1**, p. 635-637, 2001.
- [Sta99] STANCIU A., BULACOVSCIB V., CONDRATOVC V., FADEIA C., STOLERIUA A. AND BALINT S., Thermal stability and the tensile properties of some segmented poly(ester-siloxane)urethanes, *Polymer Degradation and Stability*, **vol 64, issue2**, p. 259-265, May 1999.
- [Sug97] SUGIMURA Y., MEYER J., HE M.Y., BART-SMITHA H., GRENSTEDTA J. AND EVANS A.G., On the mechanical performance of closed cell Al alloy foams, *Acta Materialia*, **vol 45, issue 12**, p. 5245-5259, December 1997.

- [Sun02] SUN H., SUR G.S., MARK J.E., Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone Preparation and mechanical properties, *European Polymer Journal*, **vol 38**, **issue 12**, p. 2373-2381, December 2002.
- [War88] WARREN W.E. AND KRAYNIK A.M., The linear elastic properties of open-cell foams, *Journal of Applied Mechanics*, **vol 55**, p. 341-346, June 1988.
- [Weg01] WEGENER G., BRANDT M., DUDA L., HOFMANN J., KLESCZEWSKI B., KOCH D., KUMPF R.-J., ORZESEK H., PIRKL H.-G., SIX C., STEINLEIN C. AND WEISBECK M., Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry, *Applied Catalysis A : General*, **vol 221**, **issues 1-2**, p. 303-335, November 2001.

# Chapitre 1

## Caractérisation sur une large plage fréquentielle

L'utilisation des matériaux cellulaires à base de polymères (mousse) gagne de plus en plus de terrain, notamment pour l'absorption acoustique [Den03]. De nombreuses méthodes de caractérisation mécanique du domaine linéaire ont donc été développées. Deux familles principales de techniques de mesure peuvent actuellement être distinguées [Oya85, Pri94] :

- les méthodes quasi-statiques, limitées aux basses fréquences,
- les méthodes dynamiques, basées sur les résonances de l'échantillon.

Une alternative est l'application du principe de Superposition Temps-Température (TTS) largement validé sur les polymères en fondu. Ce principe est basé sur l'équivalence des variations de certaines variables physiques, telle que le module de cisaillement, avec la température et avec la fréquence. Nous pouvons ainsi effectuer une caractérisation sur une large gamme fréquentielle par des mesures à différentes températures. Cette méthode est partiellement validée par SFAOUI [Sfa95], puis ETCHESAHAR [Etc05] sur une mousse de polymère. La possibilité de construire des courbes maîtresses est la traduction graphique de la méthode des variables réduites, dont une formulation analytique est donnée par des équations du type [Fer61] :

$$G'(f, T_0) = b_T G'(a_T f, T_i) \quad (1.1)$$

$$G''(f, T_0) = b_T G''(a_T f, T_i) \quad (1.2)$$

où  $G'$  et  $G''$ , les parties réelle et imaginaire du module de cisaillement complexe  $G^*$ , représentent respectivement un module d'élasticité et un module de perte correspondant,  $f$  désigne la fréquence,  $T_0$  et  $T_i$  sont deux températures, et  $b_T$  et  $a_T$  sont les deux coefficients de translation, verticale et horizontale, dépendant de la température.

Dans une première partie, nous présentons cette méthode d'équivalence en vérifiant son applicabilité sur une mousse commerciale de polymère réticulé à pores ouverts sur



un intervalle de fréquence très étendu. Pour cela, le module de cisaillement complexe est mesuré avec un viscoélasticimètre commercial. Les mesures sont réalisées selon un procédé quasi statique, entre 0,1 et 100 rad.s<sup>-1</sup> pour des températures diminuant de +20° C jusqu'à environ -50°C. Les paramètres de translation  $a_T$  et  $b_T$  sont déterminés expérimentalement. Les mesures étant effectuées en basses fréquences, les effets des couplages fluide-structure sont négligeables.

Dans une seconde partie, cette méthode est généralisée à différentes mousses de polymères réticulées à pores ouverts, réalisés à partir d'une même composition chimique, mais avec des tailles des pores différentes, afin d'étudier les variations mécaniques en fonction de ce paramètre de structure des mousses.

La comparaison des résultats obtenus entre ces différentes mousses nous permet de mettre en évidence deux aspects importants.

*Ce premier chapitre rédigé en anglais est la copie d'un article soumis.*

# Large frequency range characterisation of cross-linked polymer foams

Deverge Mickaël<sup>1</sup>, Benyahia Lazhar<sup>2</sup>, Sahraoui Sohbi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Maine, UMR 6613

<sup>2</sup> Laboratoire Polymères Colloïdes Interfaces, UMR 6120

Avenue Olivier Messiaen, 72 085 Le Mans cedex, France

## Abstract

This study presents linear viscoelastic behaviour on a large frequency range (more than 10 decade) of a cross-linked polymer foams. This extensive measurement range is obtained by the validation of Time-Temperature Superposition (TTS) principle, largely used with polymers.

This characterisation technique is then applied on various open-cell foams, obtained with the same polymer of same density but of different geometry (pore size). This study shows two important aspects : at high frequencies, only 3% of skeleton takes part in shear stress transmission, and at zero shear frequency, elastic modulus decrease with pore size.

**Keywords** : Time-Temperature equivalence, Cross-linked polymer foams, Dynamic shear modulus, Pore size.

## 1.1 Introduction

The use of cellular materials based on polymers (foam) shows an increase interest this last decades, particularly in automotive industry for acoustic absorption [Den03]. Many methods of mechanical characterisation in linear field were developed. Two principal measurement techniques can be currently distinguished [Oya85, Pri94] :

- Quasi-static methods, limited to low frequencies ; they offer an excellent frequential resolution and make it possible to neglect fluid-structure coupling effects.
- Dynamic methods, based on sample resonance ; they make it possible to cover an important frequential range but with a poor frequential resolution, moreover fluid-structure coupling effects cannot be neglected when measurements are not carried out in vacuum [Pri86].

An alternative to extend a frequency range with an enhanced resolution is the use of Time-temperature Superposition (TTS) principle, largely validated on polymers [Fer61]. This principle is based on the equivalence of temperature and frequency variations of some physical variables, such as shear modulus or viscosity. This method is partially validated on a frequency reduced range by Sfaoui [Sfa95], then Etchessahar [Etc05] on polymer foam.

In this article, we check the application of this method to open-cells commercial foam based on cross-linked polymer, on a very wide frequency scale (more than 10 decads). Actually, we analyse the effect of pore size on the linear viscoelastic properties of the same polymer foam family.

## 1.2 Experimental

### 1.2.1 Foam samples

The foams used are provided by Recticel company. We choose a range of Bulpren<sup>©</sup> S family. These various foams, all used as heat and acoustic insulator, were characterised mechanically and acoustically according to usual methods [All93]. Mechanical parameters, Young modulus  $E'$  and loss ratio  $\eta$ , were measured by a quasi-static device (the rigidimeter) between 5 and 100 Hz on a cubic sample of 4 cm side. Values indicated are an average on the frequential range, between the 3 faces of the sample, and correlated with a dynamic

measurement. Acoustic parameters, porosity and resistivity, were measured using a Kunt tube. Table (1.2.1) synthesises the obtained results.

Foam	$\rho$ (in kg.m <sup>-3</sup> )	$\phi$	$\sigma_a$ (in kN.m <sup>-4</sup> s)	$\alpha_\infty$	$E'$ (in kPa)	$\eta$	Pore diameters (in mm)
Bulpren S20	29	0.983	0.22	1.017	90	0.13	1.01-1.69
Bulpren S30	30	0.976	0.42	1.05	90	0.13	0.72-1.01
Bulpren S60	30	0.976	3.6	1.023	90	0.14	0.39-0.5
Bulpren S90	31	0.974	3.7 à 6.1	1.027	100	0.15	0.27-0.32

TAB. 1.1 – Mechanical characterisation of cross-linked polyurethane foams : density  $\rho$ , porosity  $\phi = \frac{V_f}{V_t}$  where  $V_f$  is air volume and  $V_t$  total volume, resistivity to air crossing  $\sigma_a$ , tortuosity  $\alpha_\infty$ , loss ratio  $\eta = \frac{E''}{E'}$  where  $E'$  and  $E''$  are real and imaginary parts of complex Young Modulus  $E^* = E' + jE''$ , and pore diameter.

Whole of Bulpren S family presents very close mechanical coefficients (Young modulus, loss ratio...), in spite of increase in pore size.

Samples are appeared as a cylinder of 45 mm in diameter, and 10 mm height at ambient temperature for rheological measurements.

## 1.2.2 Experimental protocol

Experimental process is based on dynamic measurement of complex shear modulus  $G^*$  (*cf. diagram 1.1*). Choice of a non-resonant experimental technique of measurement ensures an excellent frequential resolution and allows simplifying assumptions : absence of coupling fluid-structure effects, approximate Poisson's ratio  $\nu$  real and independent of frequency [Pri00]. We repeat the measure at various temperatures and combined results by using time-temperature equivalence principle.

Experimental measurements are carried out with a commercial apparatus from Rheometrics Scientific, the RDA2. In order to avoid any slip phenomenon, polyurethane foam sample is stuck by a two-sided adhesive tape between the two parallel aluminium plates. Sample higher face remains fixed and is connected to a torque sensor, while lower face is harmonically excited in rotation with a constant and controlled angular frequency. Stress  $\sigma_0$  and shear strain  $\gamma_0$  are used in equations (1.7) and (1.8) to determine complex shear modulus  $G^*$ . Every measurement (i) is taken between 0.1 and 10 rad.s<sup>-1</sup> in temperature controlled environment. Temperatures vary from +20°C, temperature of reference  $T_0$ , to about -50°C. A 10 minutes latency is necessary before each temperature measurement  $T_i$  in order to guarantee temperature homogeneity in sample.

Dilation of measurement geometry (aluminium support and plates) is taken into account. Samples will contract during cooling. A control system is present on rheometer and used to preserve a null normal force during experiments at various temperatures. Measured shear values take account of sample volume evolution.

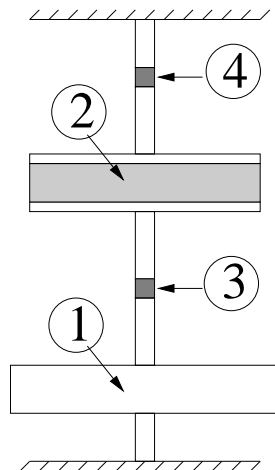


FIG. 1.1 – Diagram of shear measurement device on the RDA2 rheometer. 1 : Engine in rotation, 2 : Sample (in a thermally controlled tank), 3 : Angular position and velocity sensors, 4 : Torque sensor.

In mode of forced oscillations, if a material undergoes shear strain of a sinusoidal type and amplitude  $\gamma_0$  at angular frequency  $\omega$  :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.3)$$

its response, in term of stress, is also sinusoidal, at the same frequency but shifted of a phase  $\delta$  :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.4)$$

where  $\sigma_0$  is the stress amplitude. Limiting values  $\delta = 0$  and  $\delta = \pi/2$  correspond respectively to an elastic solid and a Newtonian fluid. For  $\delta$  intermediate values like here, material is known as viscoelastic. By using complex notation, relations between stress and strain are given by complex modulus and depend on frequency  $G^*(\omega)$  :

$$\sigma^*(\omega) = G^*(\omega) \gamma^*(\omega) \quad (1.5)$$

with

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (1.6)$$

where  $G'$  and  $G''$ , real and imaginary parts of the complex shear modulus  $G^*$  represent respectively the elastic modulus and the loss modulus. At given temperature, these

modulus depend only on frequency and are directly connected to the amplitude  $\sigma_0$  and phase  $\delta$  by the following equations :

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (1.7)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (1.8)$$

Attenuation factor or loss angle can be calculated like :

$$\tan(\delta) = \eta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (1.9)$$

Measurements must be carried out in viscoelastic linear field (*cf. fig. 1.2*). In this case, material response remains independent of shear strain  $\gamma_0$  [Fer61]. The noise at small shear is due to the limit of the sensitivity of the torque sensor.

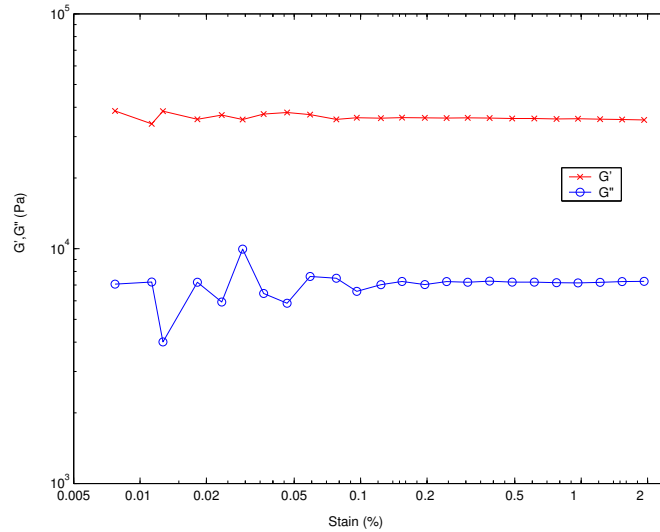


FIG. 1.2 – Strain sweeping at  $100 \text{ rad.s}^{-1}$  and  $+20^\circ\text{C}$  on Bulpren S20 foam to determine linear zone of torque sensor.

Figures 1.3 to 1.5 show, for open-cells cross-linked polymer foam Bulpren S20, real part  $G'$  and imaginary part  $G''$ , with corresponding loss modulus  $\tan(\delta)$ , measured between 0.1 et  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ , at various temperatures  $T_i$ . At very low temperatures, the shear complex modulus  $G^*$  is higher, the torque sensor undergoes more important stress. Moreover, more than one decade of difference between real  $G'$  and imaginary  $G''$  parts,  $\tan(\delta)$  is of  $10^{-1}$ , loss angle is very small. These sensitivity limits cause undulations observed on  $G''$  at the lowest temperature of  $-36^\circ\text{C}$ .

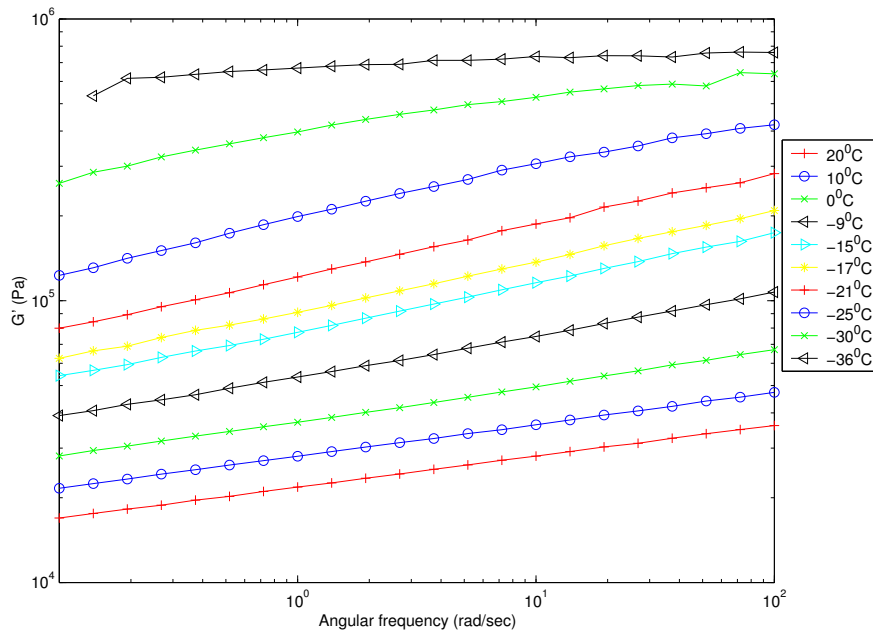


FIG. 1.3 – Real part  $G'$  of shear modulus of Bulpren S20 foam, subjected to a strain of 0.05 %, at various temperatures.

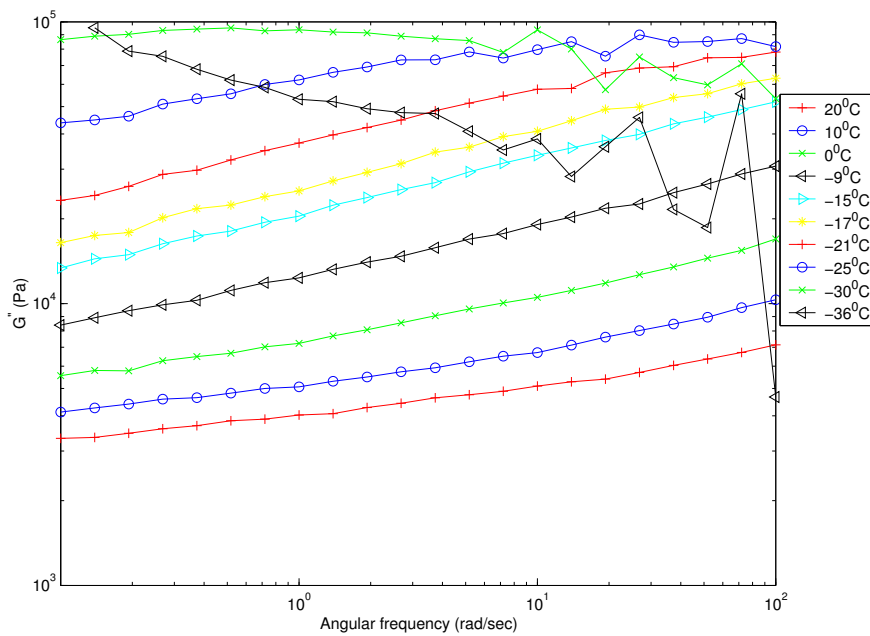


FIG. 1.4 – Imaginary part  $G''$  of shear modulus of Bulpren S20 foam, subjected to a strain of 0.05 %, at various temperatures.

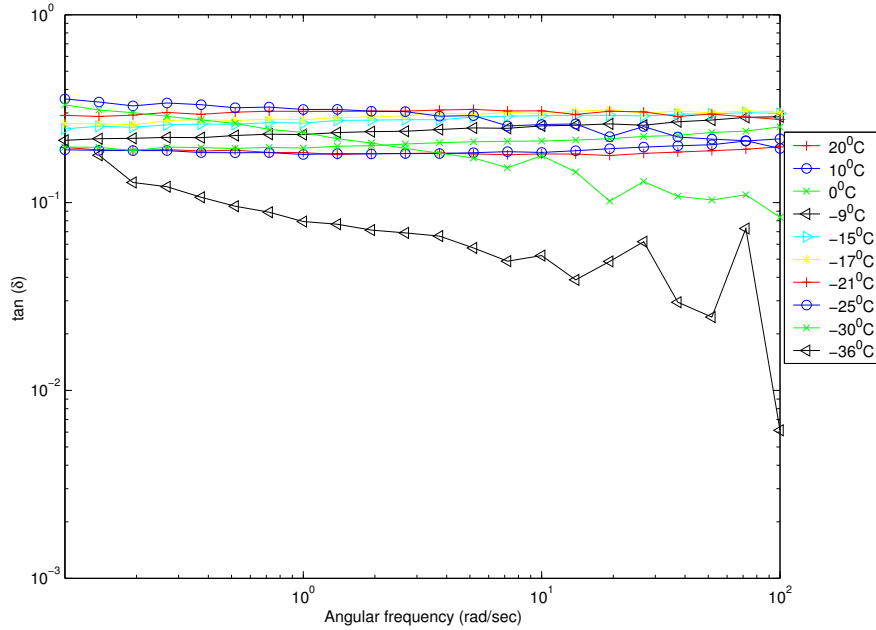


FIG. 1.5 – Loss modulus  $\tan(\delta)$  of Bulpren S20 foam, subjected to a strain of 0.05 %, at various temperatures.

### 1.3 Time-Temperature equivalence

In 1941, H. LEADERMAN [Lea41] notes that the behavior of a viscoelastic material at high temperature for long times of stress is equivalent to that of same material at lower temperature and for shorter times. To increase (or reduce) temperature and to reduce (or increase) frequency is a similar operation for these materials. Usually employed for polymer characterisation, this principle was validate for the first time with polyurethane foam frame characterisation by SFAOUI [Sfa95], then ETCHESAHAR [Etc05] on a reduced frequency range.

However the TTS principle of frequency-temperature equivalence, or time-temperature, cannot be applied to all materials. It is not possible to determine *a priori* if a material satisfy this principle before carrying out the test. Usually, TTS principle is not satisfied when two relaxation of different nature occur on the studied frequency range [Fer61].

#### Master curve building

Mechanical magnitudes depend on two distinct parameters, time (or frequency) and temperature. Data analysis will be simplified, without information loss, in form of curves according to time (or frequency) at only one temperature  $T_0$ , arbitrarily selected like reference. These curves are commonly called master curves. Master curve building possibility

is a graphic representation of reduced variables method. An analytical formulation of reduced variables method is given by equations [Fer61] :

$$G'(f, T_0) = b_T G'(a_T f, T_i) \quad (1.10)$$

$$G''(f, T_0) = b_T G''(a_T f, T_i) \quad (1.11)$$

where  $f$  indicates frequency,  $T_0$  and  $T_i$  are two temperatures, and  $b_T$  and  $a_T$  are two shift coefficients, respectively vertical and horizontal, depending on temperature.

Vertical shift  $b_T$  parameters are generally expressed according to densities at temperatures  $T_0$  and  $T_i$  :

$$b_T = \frac{\rho_i T_i}{\rho_0 T_0} \quad (1.12)$$

$b_T$  is near to unit when covered temperature range is weak, indeed variation of density is then negligible.

Horizontal shift  $a_T$  parameter can be determined by empirical Williams-Landel-Ferry (WLF) [WLF] for a temperature range  $T_g < T_0 < T_g + 100$  where  $T_g$  is the temperature of glass transition :

$$\log a_T = -\frac{C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad (1.13)$$

where  $C_1^0$  and  $C_2^0$  are viscoelastic coefficients of material at reference temperature  $T_0$ .  $a_T$  depend of the material and the temperature but not of the sample geometry.

If these values are unknown, then parameters  $a_T$  and  $b_T$  are experimentally given by superposition of curves with partial covering. In this case, it is enough to shift horizontally  $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$  of one temperature to the following one, then to shift vertically  $G'$  and  $G''$ .

We check the relevance of this last technique on Bulpren S20 open-cells cross-linked polymer foam (*cf. fig. 1.7*). TTS method is thus applicable to a cross-linked polymer foam. From  $a_T$  shift coefficients, it is then possible to determine viscoelastic coefficients  $C_1^0$  and  $C_2^0$  of WLF modeling. We find here  $C_1^0 = 9.27$  and  $C_2^0 = 106.3^\circ\text{C}$ ; variation with values  $\log(a_T)$  graphically obtained is weak, as we can visualize it on figure 1.8. Viscoelastic coefficients obtained here are same order as those raised by SFAOUI [Sfa95] ( $C_1^0 = 8.86$  and  $C_2^0 = 101.6^\circ\text{C}$ ) and ETCHESAHAR [Etc05] ( $C_1^0 = 11.557$  and  $C_2^0 = 111.4^\circ\text{C}$ ).

## 1.4 Bulpren S family results

We now examine the behavior of cross-linked foams Bulpren S family, with same methodology. These various foams have the same chemical composition, based on cross-linked



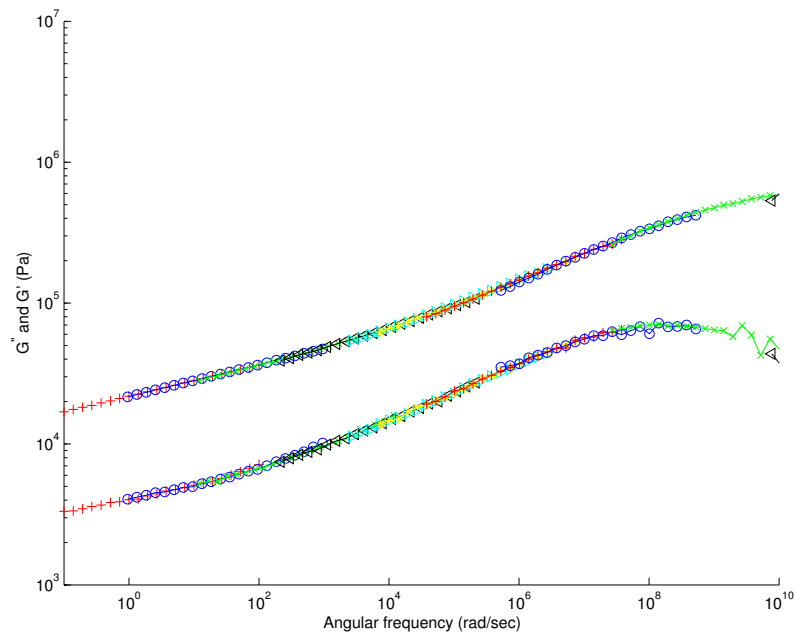


FIG. 1.6 –  $G'$  and  $G''$  by Time-Temperature Superposition for Bulpren S20 foam at reference temperature  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ .

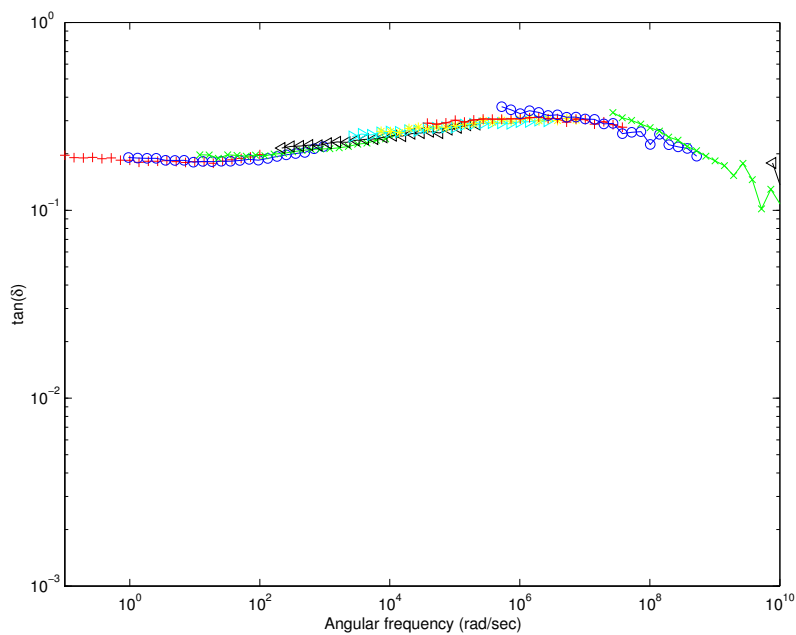


FIG. 1.7 –  $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$  by Time-Temperature Superposition for Bulpren S20 foam at reference temperature  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ .

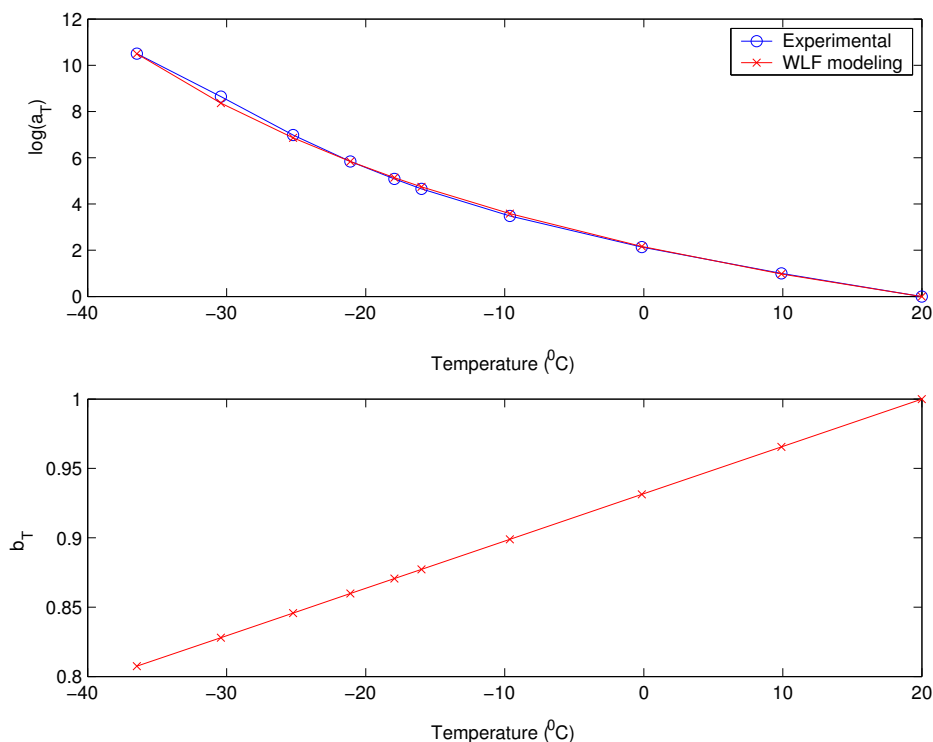


FIG. 1.8 – Coefficients of Time-Temperature Superposition :  $a_T$ , with WLF modeling, and  $b_T$  for Bulpren S20 foam.

polyurethane. They present a glass transition at the same temperature : for experimental measurement temperature  $T_g = -25^{\circ}\text{C}$ , corresponding at frequency  $10^8 \text{ rad.s}^{-1}$  after the variable reduction. All samples exhibits nearly identical loss modulus  $G''$  (*cf. fig. 1.9*). The real parts  $G'$  are also very near : same profile, same final value at high frequencies, however small differences can be noted with initial value at low frequencies. At high frequencies, the shear modulus  $G'$  is about  $10^6 \text{ Pa}$  for all the samples. At low frequencies,  $G'$  varies with pore diameter : lower is pore diameter, larger is shear modulus  $G'$ .

Behavior similarity of complex shear moduli for whole of Bulpren S family foams, are found in horizontal  $a_T$  and vertical  $b_T$  shift coefficients (*cf. fig. 1.11*). We can distinguish two states on curve  $a_T$ . While descending starting from ambient temperature  $+20^{\circ}\text{C}$ , coefficients  $a_T$  increase, then this progression slows down and seems to be stabilized starting from  $-36^{\circ}\text{C}$ . Coefficients  $b_T$  are very close for various foams and linearly decrease with an identical slope  $3.4 \cdot 10^{-3}$  for all samples. The shift coefficients  $a_T$  and  $b_T$  are thus independent of the pore size, although  $b_T$  is defined according to the variation of density with the temperature.

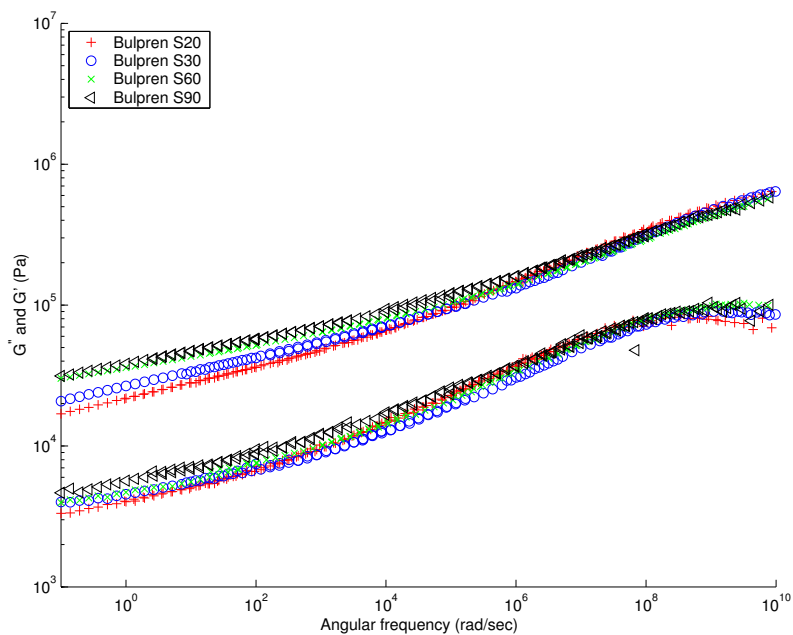


FIG. 1.9 – Master curves for whole Bulpren S foams : Real  $G'$  and imaginary  $G''$  parts of shear moduli, at reference temperature  $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$ .

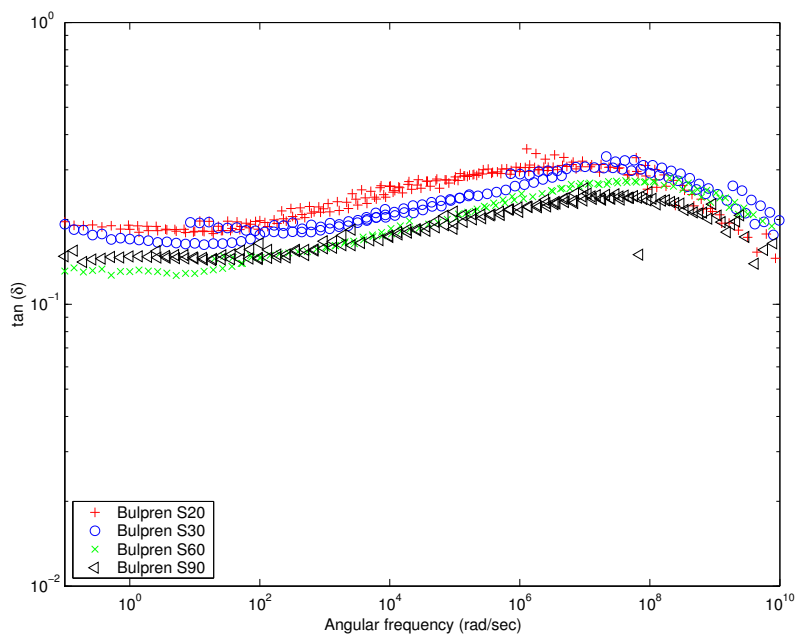


FIG. 1.10 – Master curves for whole Bulpren S foams : Loss moduli  $\tan(\delta)$ , at reference temperature  $T_0 = 20^{\circ}\text{C}$ .

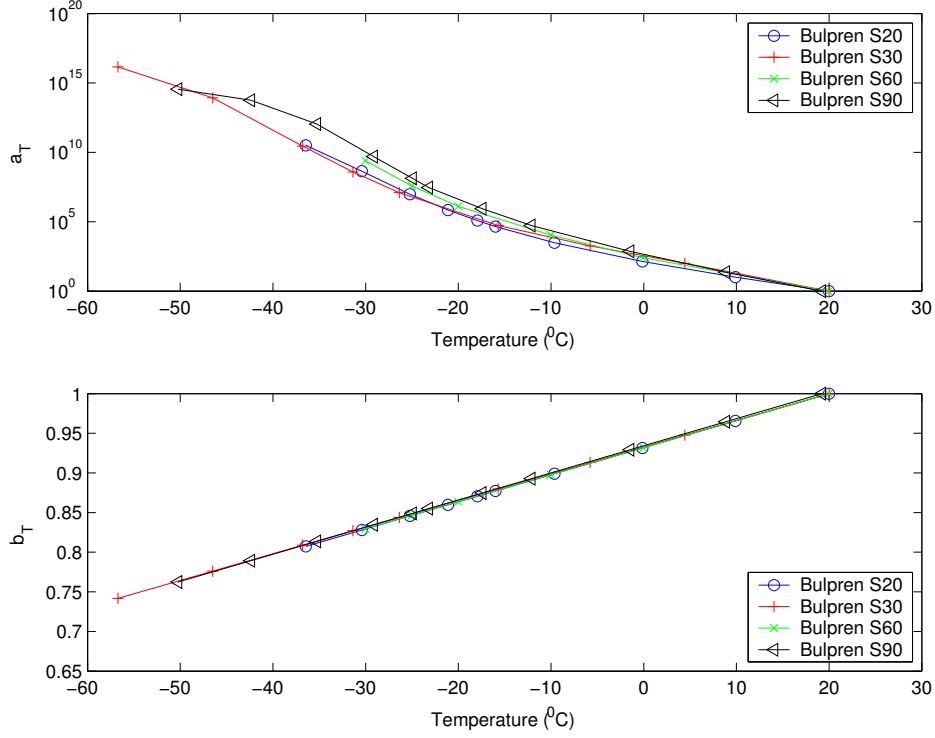


FIG. 1.11 – Coefficients of Time-Temperature Superposition for whole of Bulpren S foams.

## 1.5 Interpretation

### 1.5.1 High frequencies

At high frequencies, we do not distinguish effect from macroscopic structure (various pore sizes for various foams) but only response of polymer which composes skeleton and is identical for the foams. In addition [Lag86], it is known that modulus  $G'$  is about  $10^9$  Pa for polymers in a glassy state. In our case, moduli observed are  $10^6$  Pa.

We normalise obtained results by density : about  $30 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  for studied foam at ambient temperature, against approximately  $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  for pure polymer [Cap83]. The rigidity loss is not only due of mass effect. Then we determine foam fraction  $s$  which takes part in shear stress transmission.

$$s \frac{10^6}{30.5} = \frac{10^9}{1000} = 10^6$$

$$s = \frac{1}{30.5} = 3.3\% \quad (1.14)$$

There are thus only 3.3 % of foam which takes part in stress transmission.

We can suppose that shear stress transmission is distributed rather throughout sample,

in a more or less regular way. Indeed a beam turning on itself will not inevitably take part in shear stress transmission. This transmission thus takes place through the foam skeleton privileged directions, similar with force chains in granular materials [Hid02].

### 1.5.2 Low frequencies

At low frequencies, we distinguish thin differences in elasticity moduli  $G'$  values, related to macroscopic structure of Bulpren S family samples. Pore diameter is weaker, shear modulus  $G'$  is higher (*cf. tab. 1.2*).

Foam	Pore minimum diameter (in mm)	Pore maximum diameter (in mm)	$G'$ (in Pa) at $10^{-1}$ rad.s $^{-1}$
Bulpren S20	1.01	1.69	16934.9
Bulpren S30	0.72	1.01	20810.4
Bulpren S60	0.39	0.5	30233.3
Bulpren S90	0.268	0.32	31441.7

TAB. 1.2 – Values of shear moduli  $G'$  at low frequency ( $10^{-1}$  rad.s $^{-1}$ ) according to pore dimensions of various cross-linked polyurethane Bulpren S foams.

On figure 1.12, we visualize dependence of this elastic shear moduli  $G'$ , at frequency  $10^{-1}$  rad.s $^{-1}$ , according to pore diameter of various Bulpren S family foams. We observe a clear decrease of  $G'$  with pore size. The similar observations were reported by different authors. Some of these (G. Subhash and all. [Sub04, Sub06]) support a linear regression (Young modulus with a slope  $-2.7 \cdot 10^3$  during pore size, or relative density, increase) and many others propose a power law variations with pore size (Li and all [Li03, Li06] by micro-structural considerations, or Cocks [Coc94], Castaneda-Duva-Crow [Duv92, PC91], McMeeking-Sofronis, Skorohod, Olevsky and Molinari [Ole06]).

We can represent shear moduli  $G'$  dependence according to pore size in linear form (*cf. fig. 1.12* in top) with an evaluated slope  $-1.89 \cdot 10^4$  if we consider a minimum of pore diameter and a slope  $-1.08 \cdot 10^4$  if we consider a maximum of pore diameter. On other hand, this dependence can be represented on logarithmic scale (*cf. fig. 1.12* in bottom) : the two parameters  $G'$  and pore size can thus be connected by a simple empirical power law.

Unfortunately, the weak observation range (4 points for diameters between 0.3 and 1.7 mm) does not enable us to conclude clearly on the more relevant model. We proposed then a simple empirical power law variations :

$$G' \propto \frac{1}{\sqrt{\text{pore diameter}}} \quad (1.15)$$

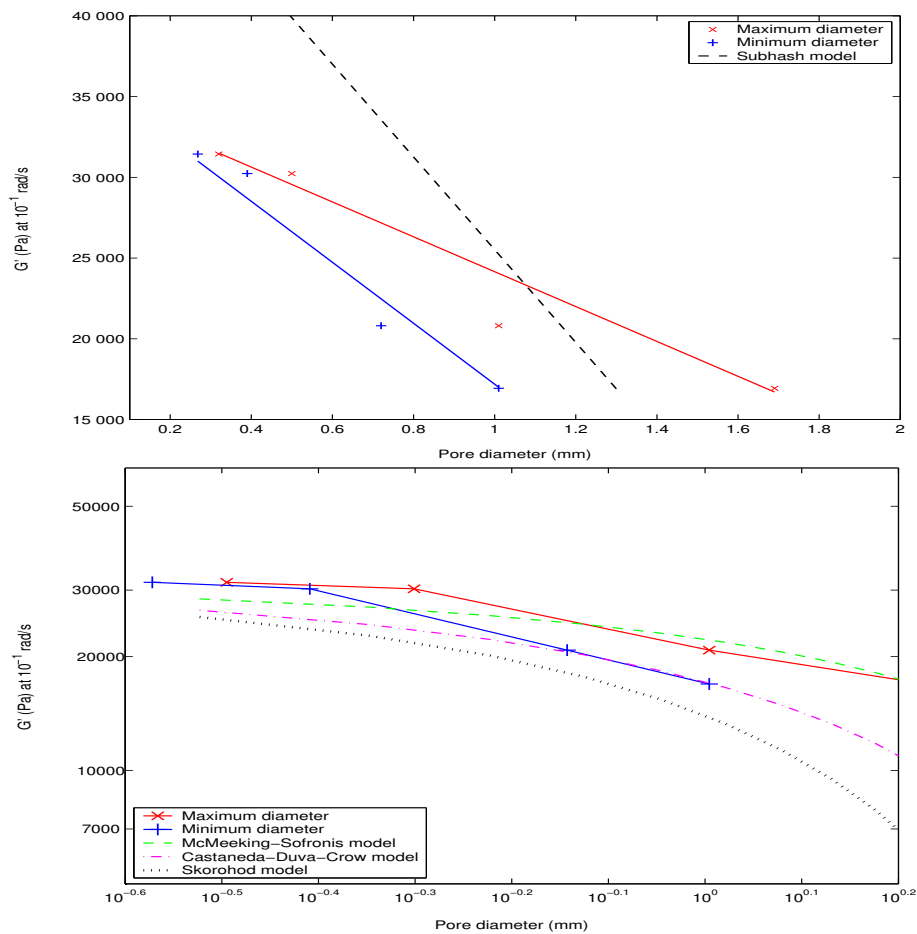


FIG. 1.12 – Elastic shear moduli  $G'$ , at frequency  $10^{-1}$  rad.s $^{-1}$ , according to pore extreme diameters of various Bulpren S family foams. In top, linear representation with Subhash model. In bottom, loglog representation with 3 models.

## 1.6 Conclusion

In this article, complex shear modulus  $G^*$  was determined on a large frequency range (more than 10 decade) by using a quasi-static method coupled with principle of time-temperature equivalence. Knowledge of frequency response of shear modulus is enough to describe frequency response of other elastic moduli of foams. This principle of time-temperature equivalence was generalized here with whole of current cross-linked polymer foams.

Advantages of this technique lie in its precision on a very large frequency range and simplicity of its implementation : curves at various temperatures can be manually shifted, shear characterisation at low frequency makes it possible to neglect saturating air effects, and Poisson's ratio can be estimated real and independent on frequency.

This experimental method allowed to show two notable phenomena :

a) only a weak fraction (less than 4%) of foam skeleton takes part in shear stress transmission,

and b) shear modulus real part  $G'$  at zero frequency decreases with pore diameter, even if low number of experimental points does not make it possible to determine precisely the law governing this dependence.

# Bibliographie

- [All93] ALLARD J.-F., *Propagation of sound in porous media : modeling sound absorbing materials*, ed. Chapman & Hall, London, 1993.
- [Cap83] CAPPS R.N., Dynamic Young's moduli of some commercially available polyurethanes, *J. Acoust. Soc. Am.*, **vol 73**, **issue 6**, June 1983.
- [Coc94] COCKS A.C.F., The structure of constitutive laws for the sintering of fine grained materials, *Acta Metall. mater.*, **vol 42**, **issue 7**, p. 2191-2210, 1994.
- [Den03] DENG R., DAVIES P., BAJAJ A.K., Flexible polyurethane foam modelling and identification of viscoelastic parameters for automotive seating applications, *Journal of Sound and Vibration* **vol 262**, **issue 3**, p. 391-417, 1 May 2003.
- [Duv92] DUVA J.M. AND CROW P.D., The densification of powders by power-law creep during hot isostatic pressing, *Acta Metall. mater.*, **vol 40**, **issue 1**, p. 31-35, 1992.
- [Etc05] ETCHESAHAR M., BENYAHIA L., SAHRAOUI S., TASSIN J.-F., Frequency dependence of mechanical properties of acoustic foams, *J. Acoust. Soc. Am.* **vol 117**, **issue 3**, p. 1114-1121, 2005.
- [Fer61] FERRY J.D., *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley, New-York, 1961.
- [Hid02] HIDALGO R.C., GROSSE C.U., KUN F., REINHARDT H.W., AND HERRMANN H.J., Evolution of Percolating Force Chains in Compressed Granular Media, *Physical Review Letters*, **vol 89**, **issue 20**, 205501 (4 pages), 11 November 2002.
- [Lag86] LAGAKOS N., Frequency and temperature dependance of elastic moduli of polymers, *J. Appl. Phys.*, **vol 59**, **issue 12**, p. 4017-4031, June 1986.
- [Lea41] LEADERMAN H., Textile materials and the time factor, *Textile Research J.*, **vol 11**, p. 171, 1941.
- [Li03] LI K., GAO X.-L. AND ROY A.K., Micromechanics model for three-dimensional open-cell foams using a tetrakaidecahedral unit cell and Castigliano's second theorem, *Compos. Sci. Tech.*, **vol 63**, p. 1769-1781, 2003.
- [Li06] LI K. , GAO X.-L. AND SUBHASH G., Effects of cell shape and strut cross-sectional area variations on the elastic properties of three-dimensional open-cell foams, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **vol 54**, **issue 4**, p. 783-806, April 2006.



- [Ole06] OLEVSKY E., MOLINARI A., Kinetics and stability in compressive and tensile loading of porous bodies, *Mechanics of Materials*, **vol 38**, **issue 4**, April 2006.
- [Oya85] OYADIJI S.O., TOMLINSON G.R., Determination of the complex moduli of viscoelastic structural elements by resonance and non-resonance techniques, *Journal of Sound and Vibration* **vol 101**, **issue 3**, p. 277-298, 1985.
- [PC91] PONTE CASTANEDA, P., The effective mechanical properties of nonlinear isotropic composites, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **vol 39**, **issue 1**, p. 45-71, 1991.
- [Pri86] PRITZ T., Frequency dependence of frame dynamic characteristics of mineral and glass wool materials, *Journal of Sound and Vibration* **vol 106**, **issue 1**, p. 161-169, 1986.
- [Pri94] PRITZ T., Dynamic Young's Modulus and Loss Factor of Plastic Foams for Impact Sound Isolation, *Journal of Sound and Vibration*, **vol 178**, **issue 3**, p. 315-322, 1 December 1994.
- [Pri00] PRITZ T., Measurement methods of complex Poisson's ratio of viscoelastic materials, *Applied Acoustics*, **vol 60**, **issue 3**, p. 279-292, July 2000.
- [Sfa95] SFAOUI, A., On the viscoelasticity of the polyurethane foam, *J. Acoust. Soc. of Am.*, **vol 97**, **issue 2**, p. 1046-1052, [Erratum vol 98 (1), p. 665], 1995.
- [Sub04] G. SUBHASH, Q. LIU, Crushability Maps for Structural Polymeric Foams in Uniaxial Loading under Rigid Confinement, *Experimental Mechanics*, **vol 44**, **n 3**, p. 289-294, 2004.
- [Sub06] GHATU SUBHASH, QUNLI LIU, XIN-LIN GAO, Quasistatic and high strain rate uniaxial compressive response of polymeric structural foams, *International journal of Impact Engineering* **vol 32**, p. 1113-1126, 2006.
- [WLF] WILLIAMS M.L., LANDEL R.F., FERRY J.D., The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids., *Journal of the American Chemical Society*, **vol 77**, p. 3707-3710, 1955.

## 1.7 Synthèse des résultats

Dans ce chapitre, le module complexe de cisaillement  $G^*$  a été mesuré sur une large plage fréquentielle (plus de 10 décades) en utilisant une méthode quasi-statique couplée au principe d'équivalence temps-température. Ce principe d'équivalence temps-température a été ici généralisée à l'ensemble des mousses de polymères réticulées courantes.

Les avantages de cette technique résident dans sa précision sur une très large plage fréquentielle et la simplicité de sa mise en oeuvre : les courbes aux différentes températures peuvent être facilement décalées, la caractérisation basse fréquence en cisaillement permet de négliger les effets de l'air saturant et d'estimer le coefficient de Poisson comme réel et indépendant de la fréquence.

Cette méthode expérimentale nous a ainsi permis de mettre en évidence deux phénomènes notables :

- seulement une faible fraction de l'échantillon participe à la transmission de la contrainte en cisaillement,
- et que la partie réelle du module de cisaillement  $G'$  à basses fréquences varie inversement au diamètre des pores des mousses étudiées, même si le faible nombre de points expérimentaux ne permet pas ni de déterminer précisément la loi régissant cette dépendance, ni de trancher entre différents modèles proposés par la littérature.



## Chapitre 2

# Grandes déformations : Application du modèle de Preisach-Krasnoselskii-Mayergoyz

### Résumé

Les expériences de traction-compression sur une mousse de polyuréthane réticulé à cellules ouvertes présente une hystérésis dans sa loi de comportement en contrainte-déformation. Ce comportement n'est pas actuellement complètement expliqué et les modèles existants ne décrivent pas suffisamment ce phénomène d'hystérésis. Par exemple, les modèles micro-structuraux distinguent trois zones (linéaire, flambement et densification) dans la réponse mais ont des difficultés à expliquer la différence entre le chargement et le déchargement.

Il existe d'autres phénomènes d'hystérésis qui ont été plus simplement expliqués. La théorie de Preisach-Krasnoselskii-Mayergoyz (PKM) a été développée dans un premier temps pour le magnétisme, puis elle a été étendue à d'autres matériaux comme les roches et les matériaux micro-inhomogènes. Nous présentons ici une application de cette théorie PKM aux mousses de polymères réticulés à cellules ouvertes lors de test en compression-traction. Les résultats du modèle PKM sont particulièrement intéressants pour représenter le comportement en hystérésis d'une mousse de polyurethane soumise à de grandes déformations : nous pouvons ainsi modéliser l'hystérésis observée expérimentalement, à partir d'une distribution d'hystérons microscopiques contenus dans un espace de Preisach-Mayergoyz.

## 2.1 Introduction

Les mousses de polymères sont largement répandues dans de nombreux domaines de l'industrie mais leur comportement mécanique reste difficile à expliquer. Ces mousses sont souvent étudiées dans leur domaine linéaire où l'absorption acoustique est la plus efficace [Etc02]. Cependant les industriels du bâtiment et des transports doivent pré-contraindre les mousses lors de leur utilisation, souvent contre une plaque ou en sandwich entre des plaques. Cette précontrainte peut conduire à une déformation en-dehors de la zone de comportement linéaire de ses mousses. Le comportement mécanique et acoustique diffère alors, comme c'est le cas avec les matériaux fortement pré-contraints, les sièges ou de manière générale lors de l'absorption de chocs. Les courbes contrainte  $\sigma$ -déformation  $\epsilon$  sont classiquement utilisées pour étudier le comportement mécanique des matériaux. Sur la figure 6, nous observons cette courbe pour un échantillon de mousse de polyurethane réticulé, au cours d'un cycle de charge puis décharge.

Le comportement du matériau présente clairement une courbe en hystérésis. Quelques considérations sur la micro-structure [Gib88] de ces matériaux permettent de distinguer la présence de 3 zones de comportement dans la réponse :

- La *zone linéaire* d'élasticité, pour de faibles déformations. Elle est caractérisée par la flexion des poutres constitutives du squelette du matériau. Cette zone débute par l'écrasement des "cheveux" (poutres en bordure des cellules découpées) de la mousse [Pri90]. Les mesures des paramètres mécaniques et acoustiques courants sont réalisées dans cette zone de comportement suivant la loi de Hooke.
- La *zone de flambement* des poutres du squelette, où la déformation varie fortement avec de faibles évolutions de la contrainte. Elle se présente sous la forme d'un plateau horizontal pour une déformation entre 10 et 60%. Ce plateau est provoqué par le flambement successif des différentes poutres des cellules du squelette solide.
- La *zone de densification* pour une déformation supérieure à 60%, où les poutres du squelette, préalablement flambées, sont en contact. Un accroissement important de la contrainte sera nécessaire pour accroître encore faiblement la déformation.

Les aires sous les courbes de chargement et de déchargement ont été employées pour déterminer l'énergie du chargement et du déchargement, dont la différence est utilisée pour mesurer la quantité d'hystérésis [Dou97].

Les modèles structuraux expliquent qualitativement la réponse non-linéaire mais ne font pas vraiment la différence entre le chargement et le déchargement, et par conséquent ne simulent pas le phénomène d'hystérésis.

Cependant le comportement non linéaire en hystérésis peut également être rencontré avec un matériau mono-phasique et a ainsi déjà été expliqué dans divers domaines de la science. Pendant les années 1930, PREISACH [Pre35] proposa avec succès un modèle

d'hystérésis magnétique, basé sur des hypothèses concernant les mécanismes physiques du magnétisme. Ce modèle a été employé avec succès par des physiciens et des ingénieurs travaillant sur le magnétisme (WOODWARD [Woo60] et DELLA TORRE [Del98]...). Au cours des années 1970, le mathématicien KRASNOSELSKII [Kra83] a séparé le modèle de PREISACH de son contexte physique pour le représenter dans un modèle mathématique général, qui peut décrire des hystérésis de diverses natures physiques. L'approche de KRASNOSELSKII a ainsi indiqué la nature phénoménologique du modèle de PREISACH. Cette nature phénoménologique a conduit au problème de la détermination des conditions pour lesquelles ce modèle peut modéliser ou non les non-linéarités en hystérésis. L'idée principale de ce modèle est de décomposer l'hystérésis physique macroscopique comme une somme d'hystérons microscopiques. Cette approche mathématique sera adoptée et développée par MAYERGOYZ [May86] dans les années 1980. Il détermine alors les conditions nécessaires et suffisantes pour lesquelles l'application du modèle de PREISACH-KRASNOSELSKII peut représenter les non-linéarités d'hystérésis.

Pendant les années 1990, l'applicabilité du modèle de PREISACH-KRASNOSELSKII-MAYERGOYZ (PKM) aux phénomènes d'hystérésis fut étendue à des matériaux poreux de type roche par K.R.McCALL et R.A.GUYER ou les matériaux micro-inhomogènes par GUSEV [Gus02]. GUYER et McCALL [Guy97, Mca96] ont défini un espace PREISACH-MAYERGOYZ (PM) arbitraire, contenant  $N$  hystérons microscopiques, et le décrivent suivant un protocole de test précis en déformation. D'un point de vue mathématique, il s'agit alors de résoudre un problème d'inversion mal défini avec plus de facteurs inconnus que d'équations.

Il s'agit dans ce travail de présenter une nouvelle application du modèle PKM aux cas des relations de contrainte-déformation des mousses de polymère réticulé à cellules ouvertes, utilisées pour la réduction du bruit ou l'absorption de chocs. Ce chapitre débute par un rapide rappel de l'environnement théorique de ce modèle ainsi que les premiers résultats obtenus sur une mousse de polyurethane réticulé, la Bulpren<sup>©</sup> S90 produite par la société Recticel. A partir des mesures expérimentales d'hystérésis, nous utiliserons la méthodologie de MAYERGOYZ [May86] pour déterminer un espace PM, contenant les hystérons microscopiques. Nous vérifions sa validité par la reconstruction d'hystérésis à partir de cet espace PM et comparons les résultats aux mesures d'hystérésis initiales. Dans une seconde partie, nous présenterons les résultats obtenus, par la même méthodologie, pour quatre autres mousses commerciales de la société Recticel : trois autres mousses de la même famille Bulpren S, et une mousse aux propriétés également anti-feu, la Fireflex<sup>©</sup> T31 à cellules semi-ouvertes (*cf. tab. 1.2.1*).

## 2.2 Contexte théorique

### 2.2.1 Hypothèses de la théorie PKM

La théorie PKM présente deux hypothèses qui peuvent être examinées expérimentalement [May86] : stabilité du point final des cycles de chargement et de déchargement, et la congruence géométrique.

Le premier test consiste à contrôler si le point final du chargement demeure identique pour différents protocoles de chargements. Nous comparons le niveau de compression après une répétition des cycles de chargement-déchargement, dans les conditions semblables ou différentes.

Pour la seconde hypothèse, il s'agit de vérifier la congruence géométrique pour des boucles d'hystérésis internes. Dans la pratique, ce test consiste à décrire expérimentalement deux boucles internes, choisies au même niveau de déformation, mais la première boucle d'hystérésis interne est décrite pendant le chargement et la seconde lors du déchargement. Malgré une histoire différente, l'aire géométrique contenue dans les deux boucles internes doit être la même.

### 2.2.2 Idée maîtresse

Il est couramment admis que la relation non-linéaire en hystérésis observée dans certains champs de la physique peut être modélisée par un ensemble d'éléments mécaniques microscopiques appelés hysterons.

#### 2.2.2.1 L'hysteron

Chaque hysteron microscopique est caractérisé par deux dimensions physiques, généralement les mêmes que celles de l'hystérésis macroscopique étudiée, mais pas obligatoirement : par exemple la longueur  $l$  et la contrainte  $\sigma$  dans le cas de notre problème pour une mousse de polymère réticulé. Selon le schéma (2.1), l'hysteron possède deux états d'équilibre possibles sur une première variable, les contraintes  $\sigma_c$  et  $\sigma_o$ , en fonction de la deuxième variable, la longueur  $l$ . Cet élément mécanique simple est donc décrit par deux paires de valeurs : longueur ( $\alpha, \beta$ ) et contrainte microscopique ( $\sigma_o, \sigma_c$ ) ici.  $\alpha$  ( $\beta$ ) est la longueur à laquelle l'hysteron se ferme (s'ouvre) d'une contrainte faible  $\sigma_o$  (élevée  $\sigma_c$ ) à une contrainte élevée  $\sigma_c$  (faible  $\sigma_o$ ) si la longueur diminue (augmente). Le choix du comportement mécanique de l'hysteron est suggéré par les relations entre la contrainte macroscopique  $\bar{\sigma}$  et la déformation macroscopique  $\bar{\epsilon}$  (y compris à grande déformation) du matériau poreux.

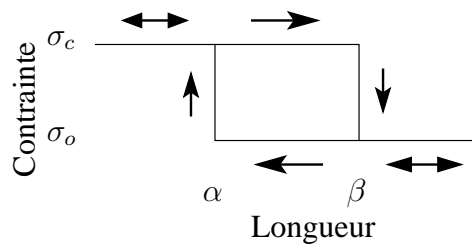


FIG. 2.1 – Hysteron microscopique. L’hysteron est caractérisé par une contrainte en hystérésis entre 2 états d’équilibre en fonction de la longueur.

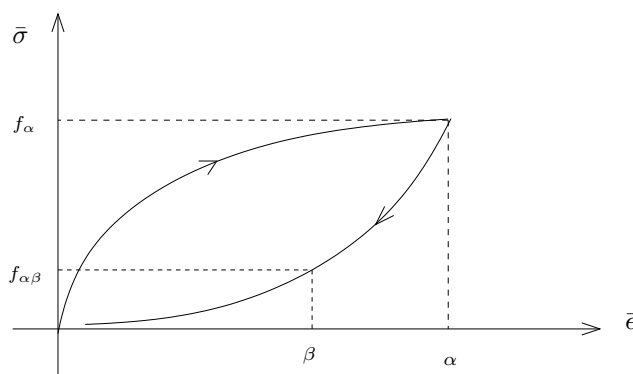


FIG. 2.2 – Détermination des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  sur la courbe contrainte  $\bar{\sigma}$ -déformation  $\bar{\epsilon}$  en hystérésis du matériau.

### 2.2.2.2 De l’hysteron à l’espace PM

L’ensemble des hystérons est contenu dans un plan de coordonnées selon une variable de l’hysteron microscopique, par exemple la longueur  $l$  et ses valeurs seuils  $(\alpha, \beta)$ . Ce plan de coordonnées  $(\alpha, \beta)$  est nommé espace PM. La distribution des hystérons microscopiques contenue dans cet espace PM est décrite par une fonction de densité  $\mu$ . Mayergoyz [May86] propose de déterminer cette fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  des hystérons microscopiques à partir des courbes expérimentales de contrainte-déformation du matériau (cf. fig. 2.2). Il prélève sur les mesures expérimentales d’hystérésis la branche décroissante limite (c.-à-d. décharge de l’hystérésis) :  $\alpha$  est la déformation maximale de chaque hystérésis intermédiaire, avec  $f_\alpha$  la charge correspondante, et les valeurs  $\beta$  indiquent les déformations intermédiaires sur chaque branche décroissante limite, avec  $f_{\alpha\beta}$  les charges correspondantes. A partir des coordonnées  $f_\alpha$  et  $f_{\alpha\beta}$  une fonction intermédiaire  $F(\alpha, \beta)$  est calculée sur chaque branche décroissante limite :

$$F(\alpha, \beta) = \frac{1}{2}(f_\alpha - f_{\alpha\beta}) \quad (2.1)$$



Dans le plan de coordonnées de déformation  $(\alpha, \beta)$ , la fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  décrivant l'espace PM est alors déterminée :

$$\mu(\alpha, \beta) = -\frac{\partial^2 F(\alpha, \beta)}{\partial \beta \partial \alpha}. \quad (2.2)$$

Le paramètre de déformation macroscopique  $\bar{\sigma}$  du matériau hystérétique est défini comme une superposition linéaire des paramètres microscopiques correspondants  $\sigma(t, \alpha, \beta)$  de différents hystérons microscopiques non spécifiés contenus dans la fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  :

$$\bar{\sigma}(t) = \int \int_{\alpha \geq \beta} \sigma(t, \alpha, \beta) \mu(\alpha, \beta) d\alpha d\beta. \quad (2.3)$$

Dans l'intégration de l'équation (2.3), il est assumé que la dépendance du paramètre  $\sigma(t, \alpha, \beta)$  d'un hysteron individuel en fonction de la longueur  $l(t)$  contient l'hystérésis : quand  $\beta < l < \alpha$  l'état de l'hysteron (il s'est ouvert ou s'est fermé) dépend si la longueur diminue ou augmente. La contrainte macroscopique instantanée  $\bar{\sigma}$  dépend de la valeur extrême des déplacements aux instants précédents [May86].

Même si l'équation (2.3) peut être utilisée dans le contexte du formalisme mathématique de PREISACH-KRASNOSELSKII [Kra83], il peut aussi lui être attribué le sens physique de la somme des forces. Dans ce cas, la fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  prend aussi en compte comme ici la statistique des surfaces (incluant leurs aires et leurs orientations) où sont appliquées les contraintes  $\sigma$  des hystérons individuels.

Le modèle PKM est une description mathématique exacte avec une solution unique au problème. Cependant son inversion est un problème mathématique mal défini, nécessitant des hypothèses supplémentaires. GUYER et MCCALL fixent arbitrairement les valeurs  $\sigma_c$  et  $\sigma_o$  de l'hysteron afin de résoudre ce problème inverse.

### 2.2.2.3 Description expérimentale de l'espace PM

Les différents hystérons microscopiques contenus dans l'espace PM, seront ouverts, ou fermés au cours du protocole expérimental suivant le déplacement appliqué. Dans l'espace PM, les différents hystérons sont indépendants. Chacun voit le déplacement externe et répond à celui-ci. Avec un protocole tel que celui décrit en fig. 2.3a, le tableau 2.1 énumère plusieurs points sur le protocole de déplacement et indique la zone correspondante de l'espace PM dans laquelle les hystérons sont fermés (la contrainte  $\sigma_c$  est imposée). Par exemple, au point A, les hystérons dans la triangle OAH de la fig. 2.3b sont fermés (longueur  $l$  excède  $\beta$  pour ces éléments). Un accroissement ultérieur du déplacement à B ferme les hystérons dans HABG. L'inversion du sens de déplacement, de B à A', dans fig. 2.3a, rouvre les hystérons dans la triangle ABZ, où Z est le point d'intersection de AE et de BG (la contrainte  $\sigma_o$  est imposée). A mesure que le déplacement augmente de

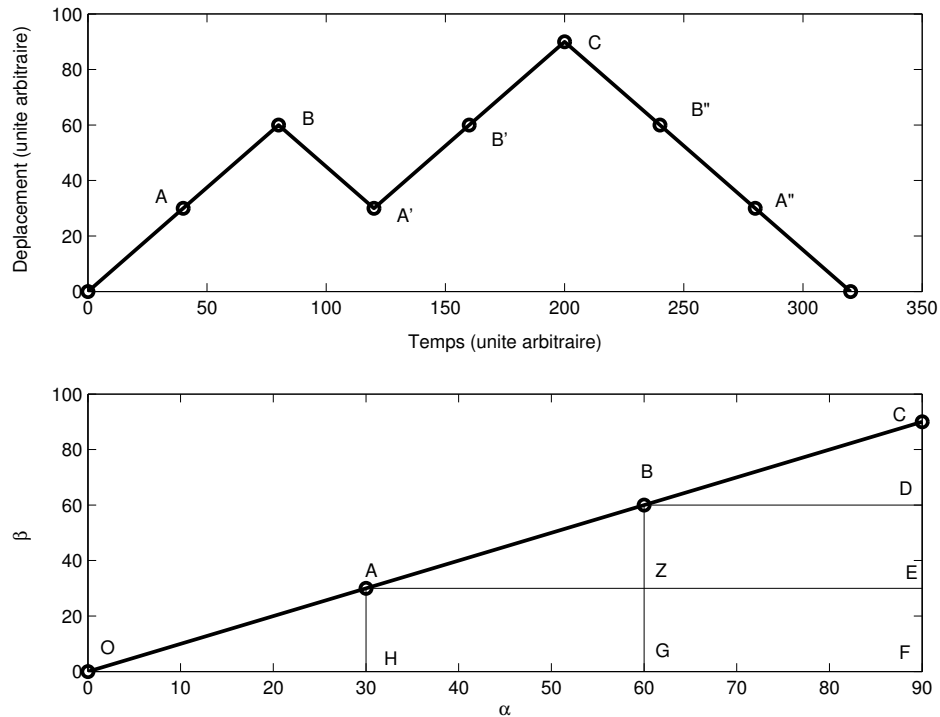


FIG. 2.3 – Protocole de test sur le déplacement et espace de PREISACH-MAYERGOYZ (PM). En haut, le protocole de test du déplacement  $l$  suivi en fonction du temps. En bas, les hystérons qui sont dans leur configuration fermée peuvent être repérés dans l'espace PM. Pendant que ce protocole en déplacement est suivi, le secteur de l'espace de PM dans lequel les hystérons sont dans leur configuration fermée, est indiqué dans le tableau 2.1.

A' à B' les hystérons dans ABGH changent d'état. Sur l'inversion du déplacement, de B à A', seulement les hystérons dans ABZ reviennent à leur état originel. Ainsi il y a une hystérésis dans le nombre d'hystérons ouverts et fermés. Cette hystérésis est la source de l'hystérésis macroscopique de l'échantillon.

## 2.3 Dispositif expérimental

Les expériences utilisent l'appareil de compression-traction *n112* de la société Test GmbH, avec un capteur de 100N. Cet appareil impose le déplacement tandis que la charge exercée est mesurée au cours du temps. La vitesse de chargement et de déchargement est fixée à  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$  (cf. § 2.4.1). Les expériences se déroulent à la température ambiante : aucune variation significative de température n'intervient pendant le déroulement de chaque expérience.

Points de Déplacement	Surface fermées
A	OAHO
B	OBGO
A'	OAZGO
B'	OBGO
C	OCF
B''	OBDFO
A''	OABPO

TAB. 2.1 – Configuration de l'espace PM en fonction du protocole de test en déplacement. Les points de déplacement de la fig. 2.3a sont énumérés dans la colonne de gauche. Dans la colonne de droite est indiquée la partie de l'espace PM fig. 2.3b dont les hystérons sont fermés.

Les expériences sont appliquées à des échantillons d'une mousses de polyurethane réticulé à cellules ouvertes, la Bulpren S90 (densité = 29 kg.m<sup>-3</sup>, porosité = 0,98, diamètre des pores = 0,268 – 0,320 mm, tortuosité  $\alpha_\infty = 1,027$ , module d'Young  $E' = 100$  kPa), commercialisée par la société Recticel.

Les échantillons de mousses étudiés ont été découpés sous la forme d'un cylindre de 45 mm de diamètre et de 15 mm de hauteur.

L'échantillon de mousse est fixé par un scotch double face sur ses faces circulaires inférieure et supérieure. Le déplacement  $D(t)$  de l'échantillon est imposé à sa surface supérieure par un plateau métallique. Le mouvement vertical (vers le bas pendant le chargement ou vers le haut pendant le déchargement) de ce plateau supérieur est directement commandé par l'appareil d'essai en traction.

L'étude est réalisée à partir de la mesure des déplacements  $D(t)$ , imposés au cours du temps, par rapport à la hauteur  $H_o$  initiale de l'échantillon au repos. La variation de longueur de l'échantillon vaut donc  $H_o - D(t)$ . L'échantillon subissant de grandes déformations, la déformation macroscopique vraie s'exprime sous la forme :

$$\bar{\epsilon} = \ln\left(\frac{H_o - D(t)}{H_o}\right) \quad (2.4)$$

Il est donc très facile de passer mathématiquement de la variable de déplacement à la variable de déformation. Les calculs suivants ont ainsi été réalisées avec la variable de déplacement, puis les résultats sont ici présentées avec la valeur absolue de la déformation vraie.

## 2.4 Application de la théorie PKM

### 2.4.1 Importance de l'hystérésis et choix des paramètres de compression

Les courbes contrainte-déformation présentent dans le cas des mousses de polymère réticulé, 3 zones de comportement distinctes [Gib88] avec une hystérésis entre le chargement et le déchargement (*cf. fig. 6*). L'importance de cette hystérésis entre chargement et déchargement peut être lié à différents facteurs.

Certains paramètres sont liés aux conditions de fabrication de ces mousses et ne nous sont pas accessibles ici. Des études ont ainsi été faites sur l'importance de certains composés chimiques (en particulier isocyanates, polymère choisi, eau...), les conditions de température et d'hydrométrie [Dou97]. De même des différences apparaissent entre mousses aux pores plus ou moins ouverts [Ram01].

D'autres paramètres directement liés au protocole expérimental influencent également l'hystérésis.

Des expériences de compression-traction à différentes vitesses montrent que plus la compression est rapide, plus l'hystérésis entre chargement et déchargement est importante, le plateau de la zone de flambement étant plus élevé [Dav99, Ian01]. Nous avons précisé ce processus au cours de nos différentes mesures en laboratoires. Nous avons ainsi déterminé un seuil de vitesse en dessous duquel diminuer la vitesse de chargement ne change rien à l'hystérésis, grâce à une hauteur du plateau de flambement qui ne diminue plus avec la vitesse (*cf. fig. 2.4*). Pour nos différents échantillons de mousse de polymère réticulé, cette vitesse maximale est de  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ . Par contre le déchargement observé est toujours identique quelque soit la vitesse de compression-traction. Nos différentes expériences en compression-traction seront donc toujours réalisées à la vitesse de  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ , seuil où nous ne constatons plus de variation dans le phénomène d'hystérésis.

De même, l'histoire des derniers cycles de compressions-traction influence l'hystérésis du cycle en cours. En effet un phénomène de tassement apparaît lors de la répétition des cycles de chargement-déchargement [Dav99, She01]. Ce tassement est particulièrement important entre les premiers cycles (*cf. différences entre les cycles 1 et 7 sur la figure 2.5*), mais reste présent dans les cycles suivants. Cependant, dans le cas de nos mousses de polymère réticulé, nous avons observé une parfaite superposition des courbes de contrainte-déformation au bout de quelques dizaines de cycles de chargement-déchargement (*cf. parfaite superposition des cycles 7 à 10 sur la figure 2.5 (avec 50 cycles préliminaires)*). Afin de nous affranchir du problème de tassement, la mesure proprement dite pour l'application du modèle PKM est donc précédée de 50 cycles complets de compression-traction à 12 mm de déplacement, soit en valeur absolue une déformation vraie de 1,6.

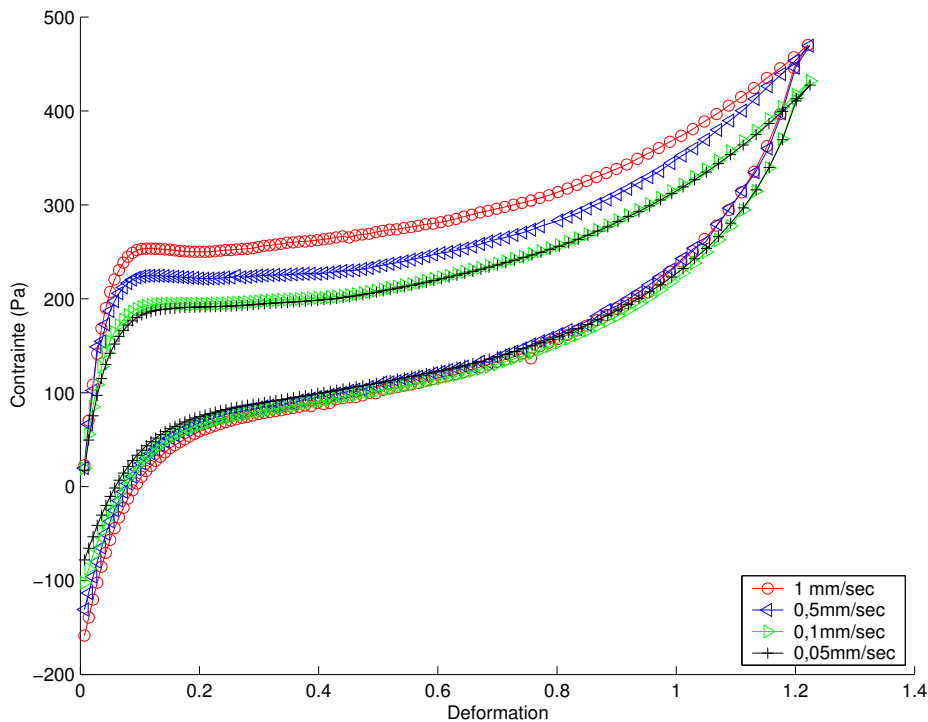


FIG. 2.4 – Exemple de l'effet de différentes vitesses de compression sur la contrainte d'un échantillon de mousse Bulpren S20.

## 2.4.2 Vérification des hypothèses de la théorie PKM pour les mousses

La théorie de PKM présente deux hypothèses vérifiables par des expériences afin de déterminer si la théorie PKM est applicable au matériau testé [May86] : invariabilité du point final de chargement à chaque cycle et la congruence géométrique.

### 2.4.2.1 Invariabilité du point final

Le premier essai consiste à vérifier l'invariabilité du point final de chargement maximum malgré divers cycles de chargement-déchargement. Nous comparons le niveau de la compression après une répétition des cycles, dans les conditions semblables ou différentes. L'hypothèse d'un point final inchangé pour la théorie de PKM est vérifiée (*cf. fig. 2.5*).

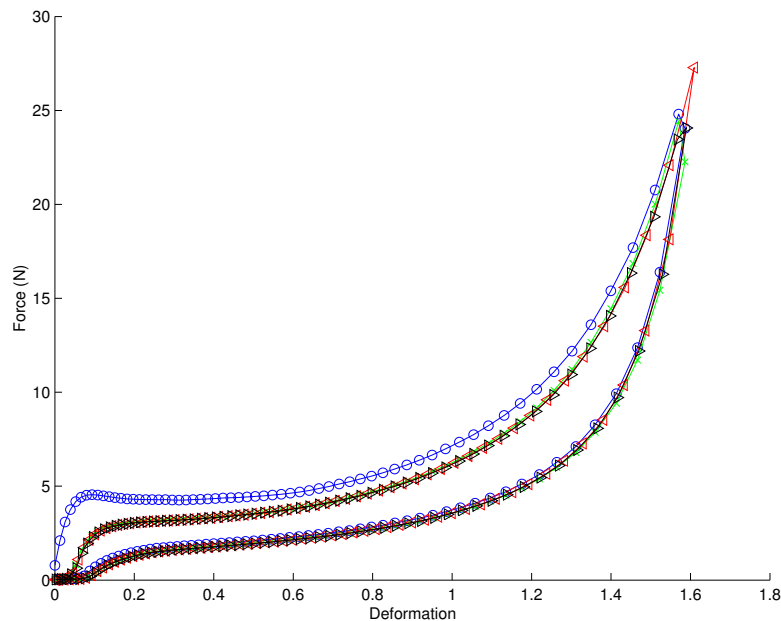


FIG. 2.5 – Stabilité des quatre cycles de chargement-déchargement pour l'échantillon, avec invariabilité du point final. Ces quatre cycles sont identiques entre-eux mais différents du premier cycle de l'expérience (○).

### 2.4.2.2 Congruence géométrique

Dans le second test, il s'agit de vérifier la congruence géométrique pour des boucles d'hystérésis internes. Malgré une histoire différente, l'aire décrite par les deux boucles internes doit être la même.

Sur la fig. 2.6, nous décrivons 4 boucles internes à l'intérieur d'une grande boucle d'hystérésis. Cette boucle d'hystérésis principale est réalisée pour un déplacement appliqué entre 0 à 12 millimètres sur un échantillon de 15 millimètres de hauteur, soit une déformation vraie entre 0 et 1,6 en valeur absolue. Deux boucles internes sont décrites entre 3 et 5 millimètres de déplacement (soit une déformation vraie en valeur absolue entre 0,22 et 0,4), au chargement et au déchargement. La différence entre l'aire de la boucles de chargement et l'aire de la boucle de déchargement est inférieure aux incertitudes de mesure. Nous avons la même compatibilité d'aire avec les deux autres boucles internes entre 8 et 10 millimètres de déplacement (soit une déformation vraie en valeur absolue comprise entre 0,76 et 1,09). La propriété de congruence géométrique est raisonnablement vérifiée.

Ces deux hypothèses étant vérifiées, nous espérons que la théorie PKM est donc appli-

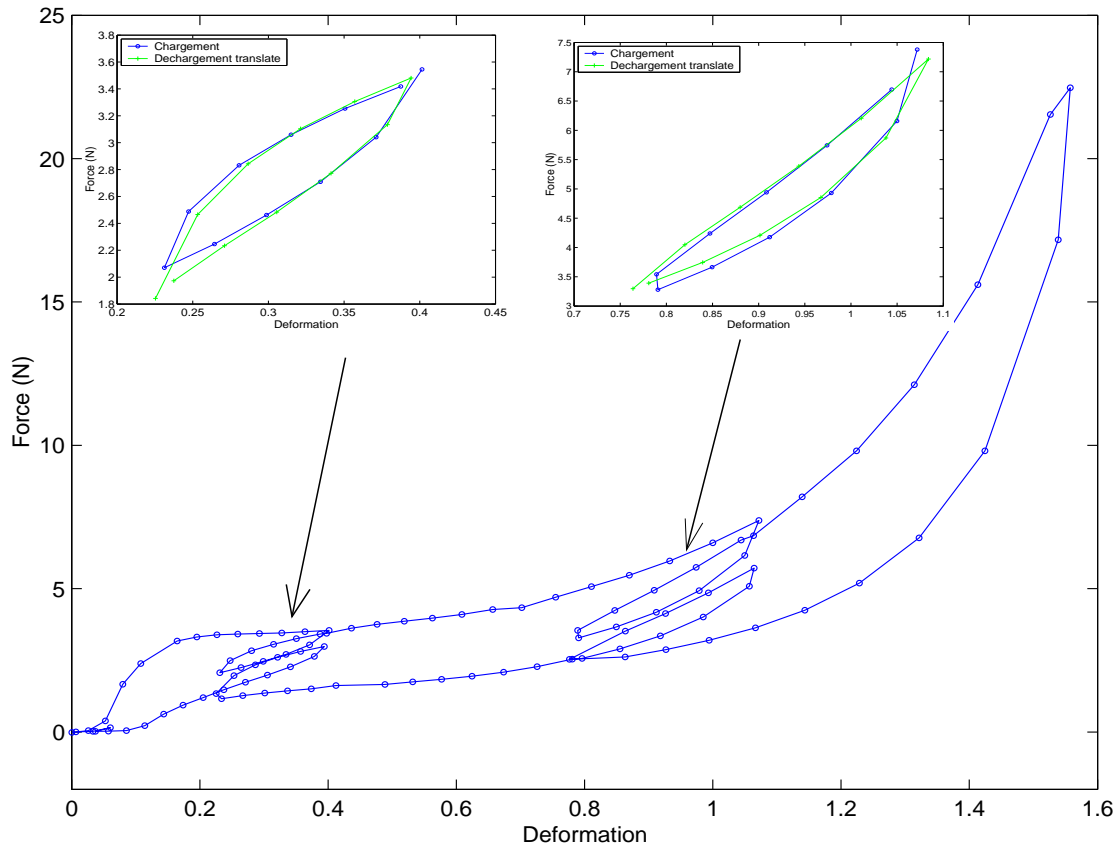


FIG. 2.6 – Congruence géométrique expérimentale. Nous vérifions sur les deux agrandissements, la congruence géométrique des boucles d’hystérésis internes, de 0,22 à 0,4 de déformation vraie en valeur absolue en haut à gauche, et de 0,76 à 1,09 de déformation vraie en valeur absolue en haut à droite, entre le chargement ( $\circ$ ) et le déchargement translaté verticalement ( $+$ ).

cable à nos échantillons de mousse de polymère réticulé.

### 2.4.3 Mesures expérimentales

Le protocole expérimental se compose d’une succession de cycles à déplacement imposé de plus en plus grand : de 1 mm à 11 millimètres de déplacement par étape de 0,5 millimètres, déformation vraie en valeur absolue entre 0,069 et 1,32 par pas de 0,034 (*cf. fig. 2.7*). Les différentes compression-traction sont enchaînées sans temps de repos. Nous observons alors un comportement macroscopique avec 21 hystérésis présentant 21 branches décroissantes limites de décharge (*cf. fig. 2.8*).

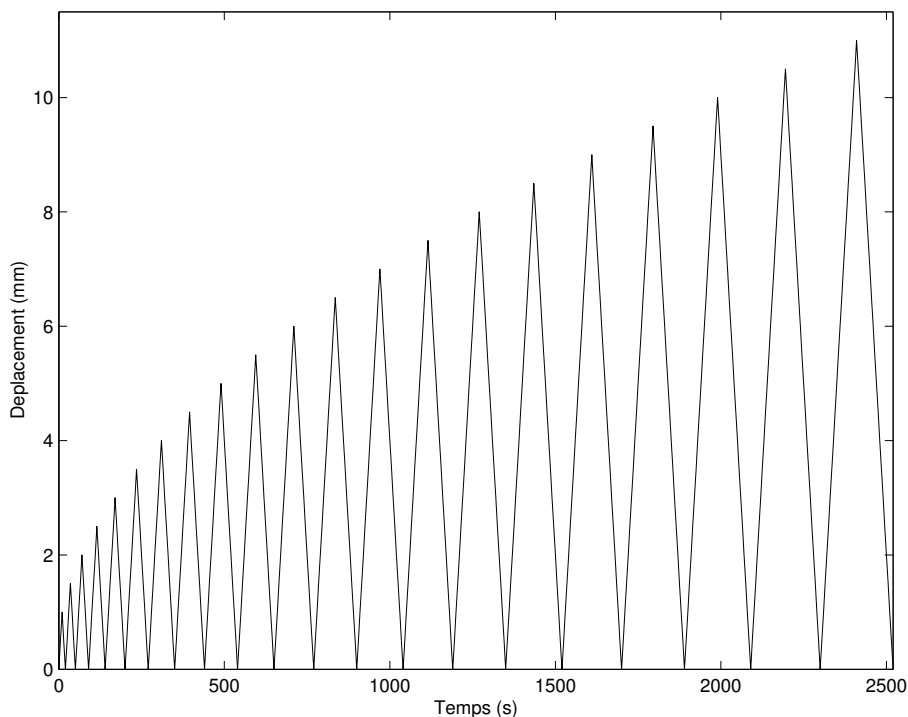


FIG. 2.7 – Protocole expérimental de test en déplacement imposé  $D(t)$  se composant d’une succession d’hystérésis d’amplitude croissante de 1 mm à 11 millimètres de compression par étape de 0,5 mm, à la vitesse de  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ .

#### 2.4.4 Détermination expérimentale de la densité des hystérons contenus dans l’espace PM

Le calcul de la fonction intermédiaire  $F(\alpha, \beta)$  est une simple différence (eq. 2.1) ne posant aucun problème numérique. Par contre, la dérivation (eq. 2.2) est un problème numérique très sensible. La différence finie est la méthode la plus habituellement utilisée pour des problèmes de dérivation numérique, toutefois sa précision reste limitée au pas de différenciation. Nous présentons ici la densité des hystérons  $\mu(\alpha, \beta)$  (cf. fig. 2.9) obtenu par la méthode de différence finie sur les points  $\beta$ .

L’expérience, présentée fig. 2.8, contient 21 valeurs de déplacements maximaux  $\alpha$ , entre 1 et 11 mm par pas de 0,5 mm (soit une déformation vraie, en valeur absolue, entre 0,069 et 1,32 par pas de 0,034). Sur chaque branche de déchargement, les déplacements  $\beta$  décroissent de  $\alpha$  à 0. Les valeurs  $f_{\alpha\beta}$  sont les valeurs de charges correspondantes à chaque déplacement  $\beta$ . Nous calculons la fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  à partir des équations (2.1), puis (2.2) par une différence finie numérique (cf. fig. 2.9). La fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  prend ici le sens de sommation physique avec des valeurs positives et négatives.



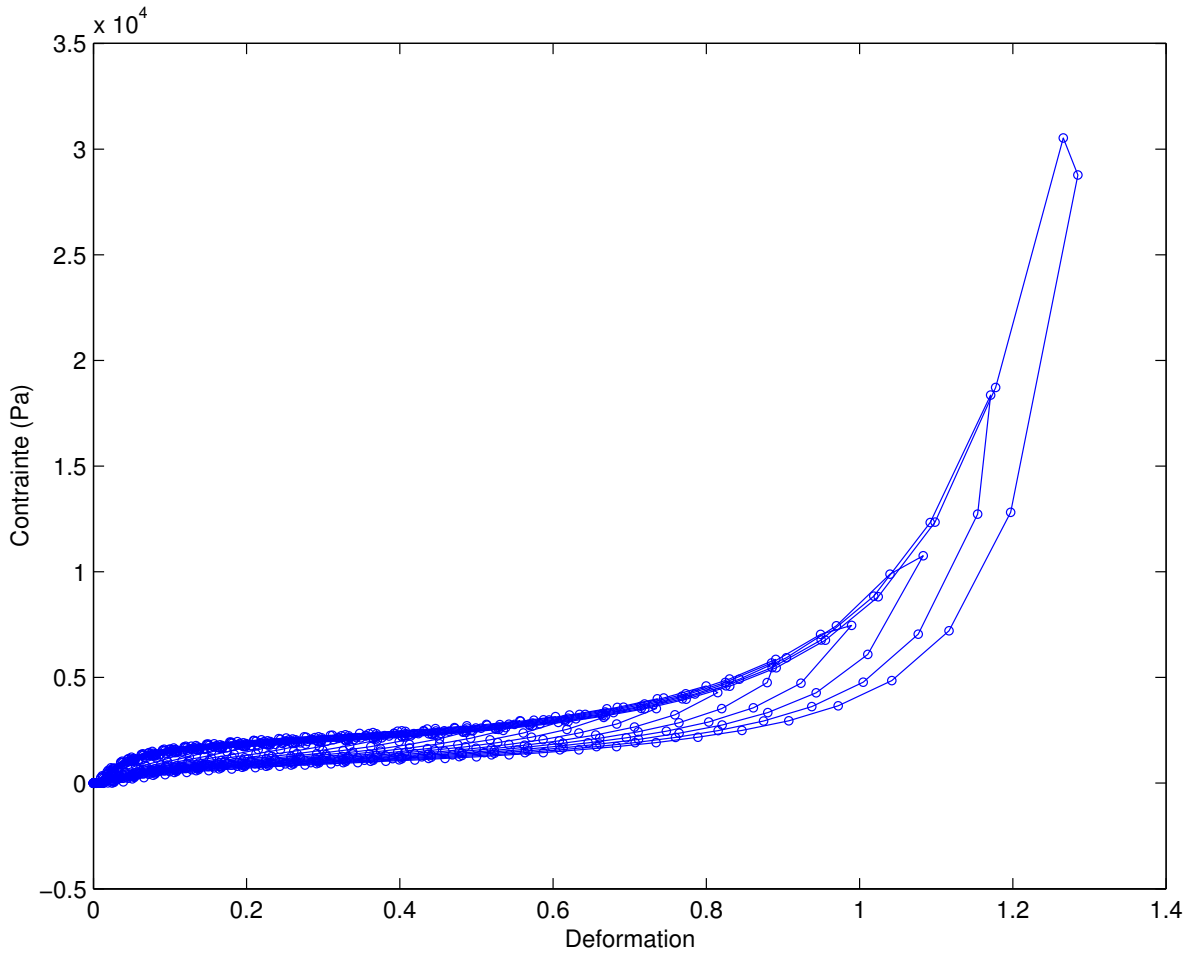


FIG. 2.8 – Mesure de chargement-déchargement en fonction de la déformation pour la mousse Bulpren S90 en suivant le protocole expérimental de test à déplacement imposé  $D(t)$  (*cf. fig 2.7*).

Le fait le plus remarquable est le niveau plus élevé de la fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  calculée pour un niveau plus élevé du déplacement  $\alpha$ . Ce secteur correspond à des cycles de déplacement plus élevés pour la mousse (zone de densification) : pour une petite variation du déplacement, nous observons expérimentalement une grande variation de la charge, ainsi nous avons besoin de plus d'hystérons microscopiques dans ce secteur pour décrire cette variation plus élevée de l'effort macroscopique  $\bar{\sigma}$ . Nous notons que la fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  calculée, semble présenter davantage de variations pour les valeurs minimales du déplacement  $\beta = 0$  (c.-à-d. en fin du déchargement).

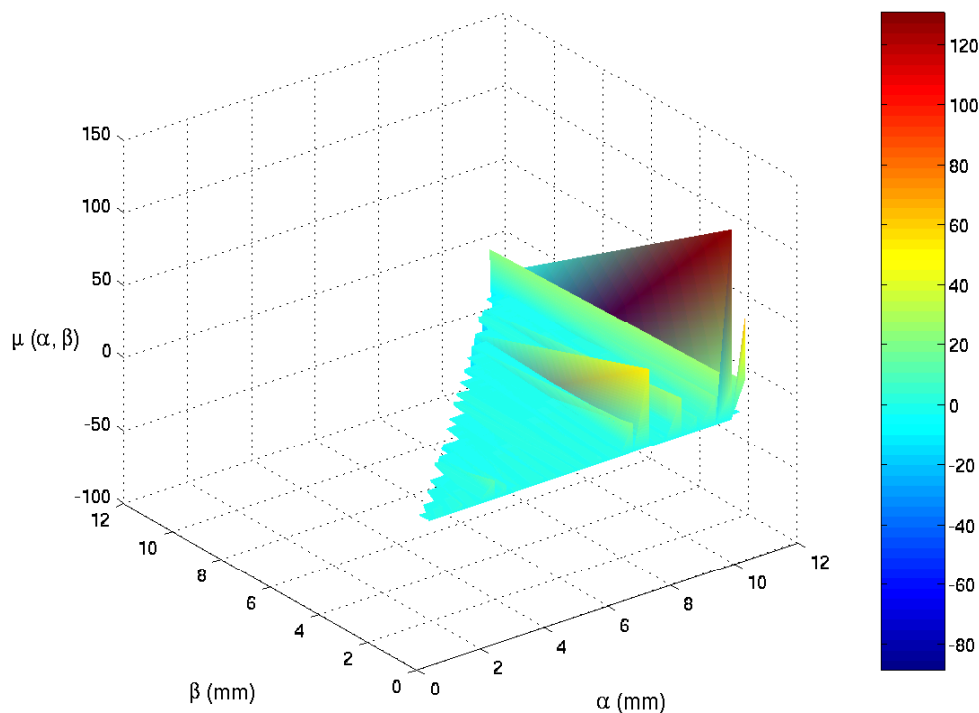


FIG. 2.9 – Densité des hysterons  $\mu(\alpha, \beta)$  contenus dans l'espace PM pour la mousse Bulpren S90.

### 2.4.5 Résultat de la modélisation de l'hystérésis principale

Nous décrivons ici numériquement seulement une grande hystérésis de chargement et déchargement à une déformation vraie en valeur absolue à 1,32 (11 millimètres de déplacement) afin de modéliser la courbe expérimentalement observée pour la plus grande hystérésis.

Lors de la modélisation du comportement macroscopique, il suffit de décrire la fonction de densité  $\mu(\alpha, \beta)$  selon la direction  $\alpha$  pour le chargement et selon la direction  $\beta$  pour le déchargement. Nous modélisons un comportement en hystérésis de la mousse de polymère réticulé très proche de l'expérience initiale (*cf. fig. 2.10*).

Nous observons plus d'ondulations dans le déchargement modélisé que dans l'expérience ou dans le chargement modélisé. L'espace PM calculé possède plus de points dans cette direction, parce que nous avons plus de points expérimentaux  $\beta$  sur chaque branche décroissante limite, que le nombre  $\alpha$  de branches décroissantes limites. Par conséquent, nous sommes plus sensibles au manque de précision dans la discrétisation de la mesure pour le déchargement. De plus cette imprécision est accentuée par les artefacts du calcul numérique, en particulier sur les bords de l'espace PM  $\mu(\alpha, \beta)$ .

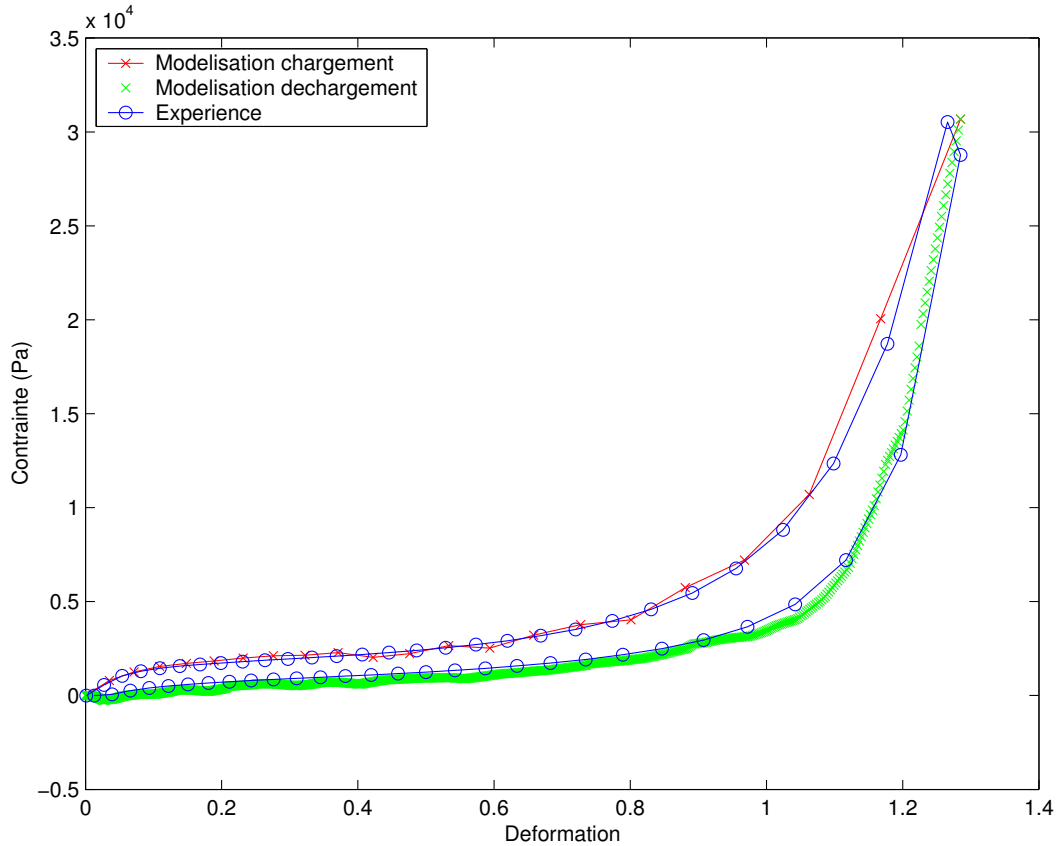


FIG. 2.10 – Modélisation du comportement de la mousse Bulpren S90 à partir de la densité des hystérons  $\mu(\alpha, \beta)$  calculé.

### 2.4.6 Modélisation d’hystérésis intermédiaires

Nous étudions maintenant le cas d’hystérésis intermédiaires pour certaines valeurs expérimentales intermédiaires  $\alpha$  de déplacement maximal. Nous comparons ici l’hystérésis expérimentale intermédiaire, qui a contenu la branche descendante limite  $f_{\alpha\beta}$  utilisée dans la détermination de l’espace PM, avec l’hystérésis intermédiaire de modélisation (*cf. fig. 2.11*). Nous avons présenté ici le résultat pour la même mousse polymère réticulé, Bulpren S90, avec le même espace PM (*cf. fig. 2.9*) même s’il n’est plus décrit entièrement par le protocole de test numérique dont la déformation n’atteint pas les plus grandes valeurs expérimentales mesurées.

Ces résultats pour des hystérésis intermédiaires confirment les résultats obtenus avec la plus grande hystérésis à une déformation vraie de 1,32 en valeur absolue (11 millimètres de déplacement en compression). Le problème d’ondulations en fin de décharge de l’hystérésis (i.e. déplacement  $\beta$  tend vers zéro) est plus évident avec le cycle de plus faible déformation (déplacement à 5 mm de compression). Cependant le comportement

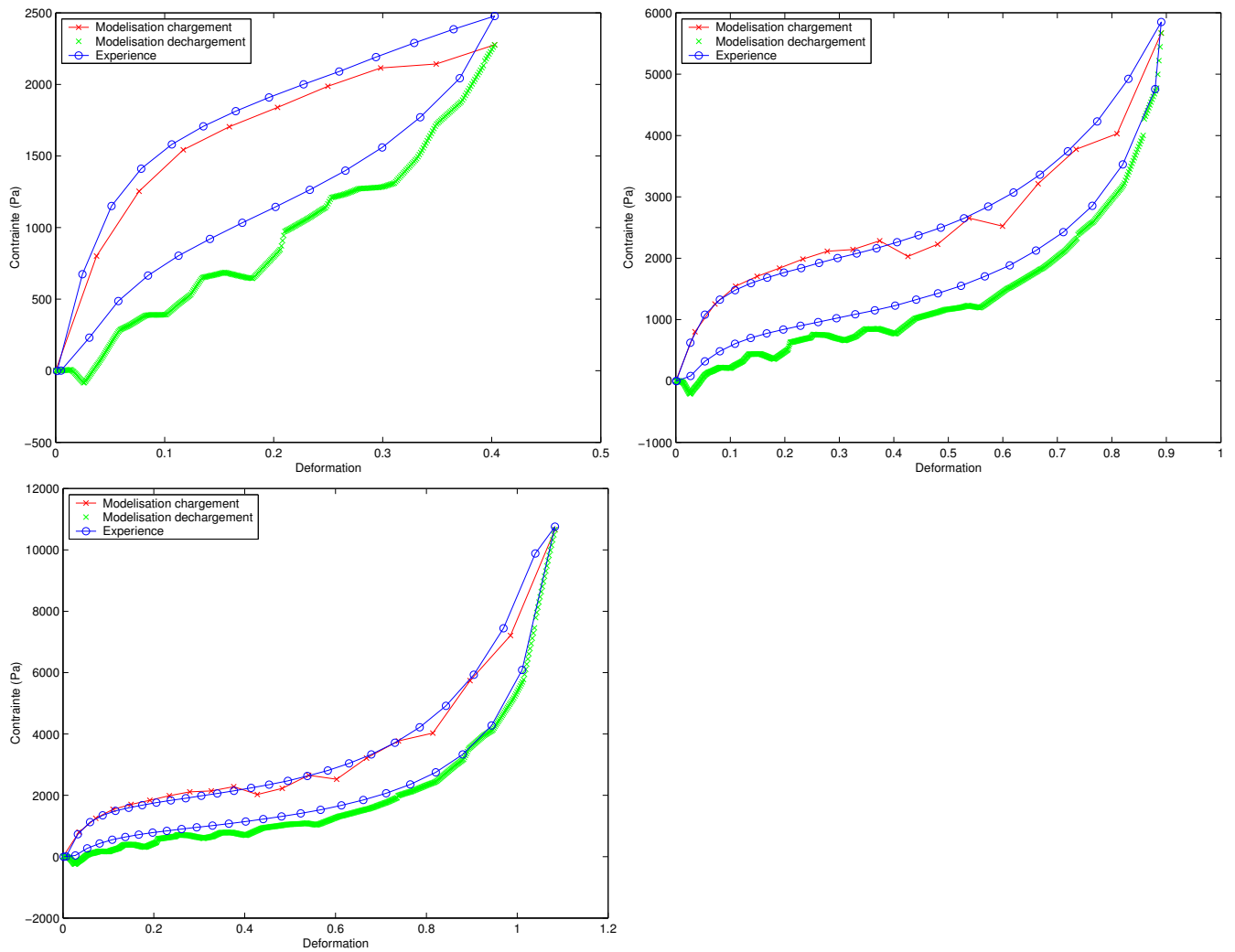


FIG. 2.11 – Modélisation d’hystérésis intermédiaires pour la mousse Bulpren S90.

en hystérésis observé expérimentalement est globalement bien modélisé, en particulier pour de grandes déformations.

Nous allons maintenant élargir l’application de la théorie PKM à d’autres mousses de polymère réticulé, afin de nous assurer de sa validité pour l’ensemble des matériaux de ce type.

## 2.5 Espaces PM et modélisation d'hystérésis pour différentes mousses

Les expériences suivantes s'appliquent à quatre nouveaux échantillons de mousses de polyuréthane réticulé avec les cellules ouvertes ou semi-ouverte, fournis par la compagnie de Recticel (*cf.* § 1.2.1). Il s'agit de la Fireflex T31 à cellules semi-ouvertes (*cf.* *fig.* 2.15) (densité =  $30 \text{ kg.m}^{-3}$ , porosité = 0,98, diamètre des pores = 0,39 – 0,5 mm, comme la Bulpren S60, module d'Young  $E' = 100 \text{ kPa}$ ) et trois mousses à cellules ouvertes de la même famille Bulpren S. Ces trois dernières possèdent donc la même composition chimique mais des temps de moussage différents d'où des densités ( $29 \text{ kg.m}^{-3}$ ), porosités (mesurées entre 0,97 et 0,98 à 3%), et modules d'Young  $E'$  (de 90 à 100 kPa) proches mais des tailles de pores différentes : Bulpren S20 (diamètre des pores entre 1.01 et 1.69 mm) (*cf.* *fig.* 2.12), Bulpren S30 (diamètre des pores entre 0.57 et 1.01 mm) (*cf.* *fig.* 2.13) et Bulpren S60 (diamètre des pores entre 0.39 et 0.5 mm) (*cf.* *fig.* 2.14); la Bulpren S90 (diamètre des pores entre 0.268 et 0.32 mm) ayant été présentée ci-dessus (*cf.* *fig.* 2.9 à 2.11).

Nous utilisons ici pour la détermination des différents espaces PM à partir des branches expérimentales de déchargement  $f_{\alpha\beta}$ .

### 2.5.1 Bulpren S20

La mousse de polyurethane réticulé Bulpren S20 présente la plus grande taille de pores (diamètre des pores entre 1,01 et 1,69 mm) de la famille Bulpren S. La fonction de densité  $\mu$  obtenue (*cf.* *fig.* 2.12) varie fortement pour les plus grandes valeurs  $\alpha$  (i.e. cycles à grandes déformations). Si l'allure générale est très proche de celle déjà obtenue avec la mousse Bulpren S90, les valeurs des pics amplitudes  $\mu(\alpha, \beta)$  sont nettement plus faibles.

Les courbes modélisées numériquement à partir de l'espace PM suivent globalement les courbes en hystérésis expérimentales, mais des difficultés apparaissent avec les faibles déformations  $\beta$  de la mousse (zone de comportement linéaire du déchargement) : la modélisation est alors plus écartée de l'expérience, et présente même une inversion du signe de la contrainte.

### 2.5.2 Bulpren S30

La mousse de polyurethane réticulé Bulpren S30 présente la même composition chimique que les autres Bulpren S, mais possède des pores de dimensions un peu moins importante

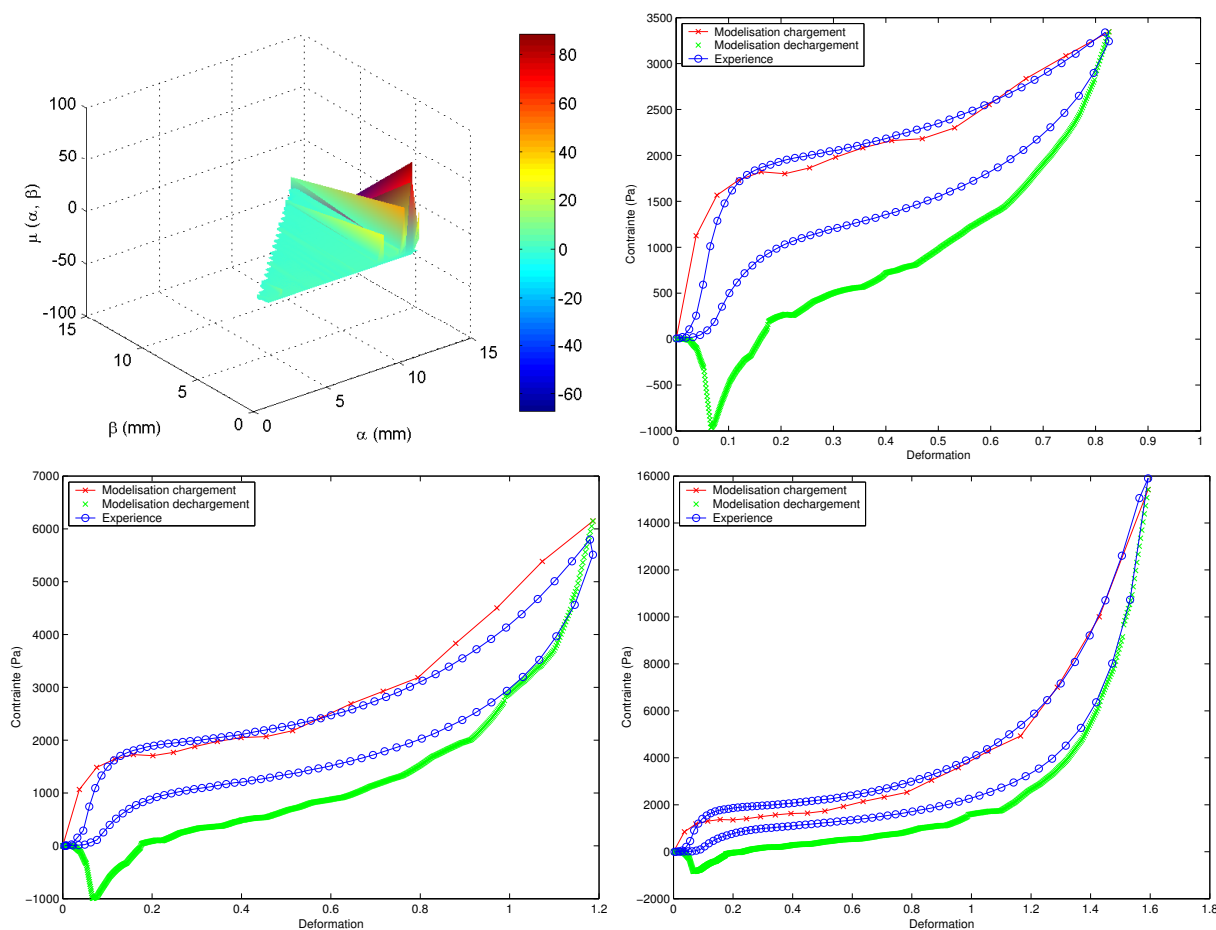


FIG. 2.12 – Espace PM et hystérésis modélisées pour la mousse Bulpren S20.

que la mousse Bulpren S20 (diamètre des pores entre 0,57 et 1,01 mm). La fonction de densité  $\mu$  obtenue (*cf. fig. 2.13*) présente également une plus grande variabilité pour les grandes valeurs de  $\alpha$  (i.e cycles à grandes déformations) mais aussi pour des valeurs de  $\beta$  faibles (i.e fin des branches de déchargement, petites déformations de la mousse). Cependant, par rapport à la mousse Bulpren S20, les variations apparaissent dès les petites valeurs  $\alpha$ . De plus, un pic est présent dans le coin inférieur droit ( $\alpha$  maximal,  $\beta$  minimal) du triangle de l'espace PM : celui-ci pourrait être aussi esquissé avec les mousses Bulpren S20 et S90 mais il est ici particulièrement important. Il est noté que nous sommes ici aux bords de l'espace PM où les artefacts de calcul numérique sont maximaux. Ce pic n'est pris en compte que dans le calcul de la plus grande hystérésis (déplacement  $\alpha$  maximum).

Malgré ces différences d'espace PM avec la mousse Bulpren S20, nous observons le même type de modélisation : globalement bonne sauf pour la fin du déchargement (i.e faibles valeurs du déplacement  $\beta$  et de la déformation) de la mousse.

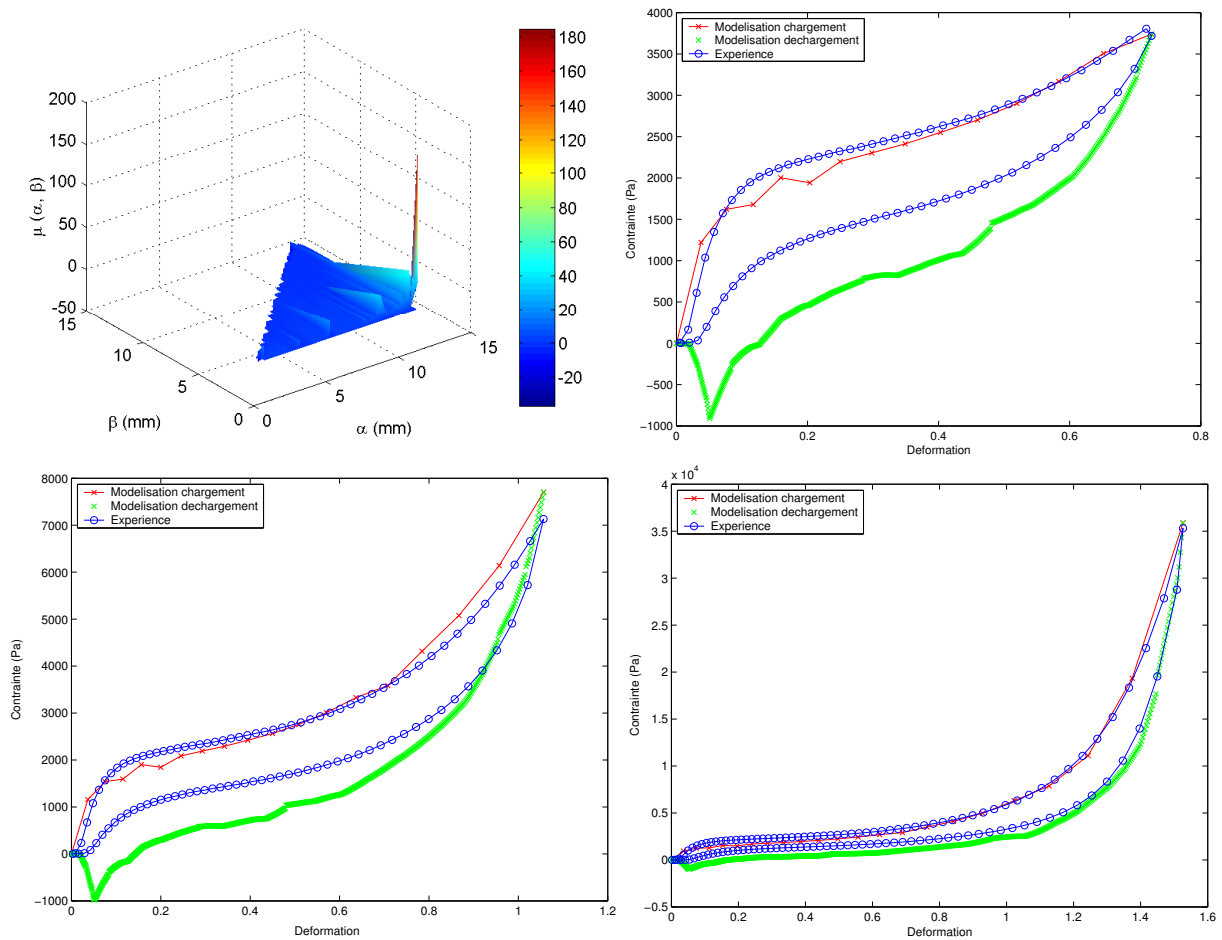


FIG. 2.13 – Espace PM et hystérésis modélisées pour la mousse Bulpren S30.

### 2.5.3 Bulpren S60

Toujours dans la famille des Bulpren S, la mousse de polyurethane réticulé Bulpren S60 présente une taille de pores intermédiaires (diamètre des pores entre 0,39 et 0,5 mm). La fonction de densité  $\mu$  obtenue (*cf. fig. 2.14*) présente à nouveau des variations importantes pour les grandes valeurs de  $\alpha$  (i.e. cycle grandes déplacements), mais aussi pour les valeurs faibles de  $\alpha$  (i.e. cycles de faibles déplacements); ces résultats sont accentués pour de faibles valeurs de  $\beta$  (i.e. fin de cycle, où le déplacement est faible). L'allure de l'espace PM se rapproche donc des précédents, en particulier de celui obtenu pour la mousse Bulpren S30 avec des variations même pour les petites valeurs de  $\alpha$  et un pic important dans le coin inférieur droit ( $\alpha$  maximal,  $\beta$  minimum) du triangle formant l'espace PM. Cependant les amplitudes  $\mu(\alpha, \beta)$  sont ici plus faibles, se rapprochant des valeurs obtenues avec la mousse Bulpren S90 tout en restant au-dessus. A partir de cet espace PM, nous obtenons une modélisation meilleure que celles obtenues avec des pores de tailles plus importantes (Bulpren S20 et S30).

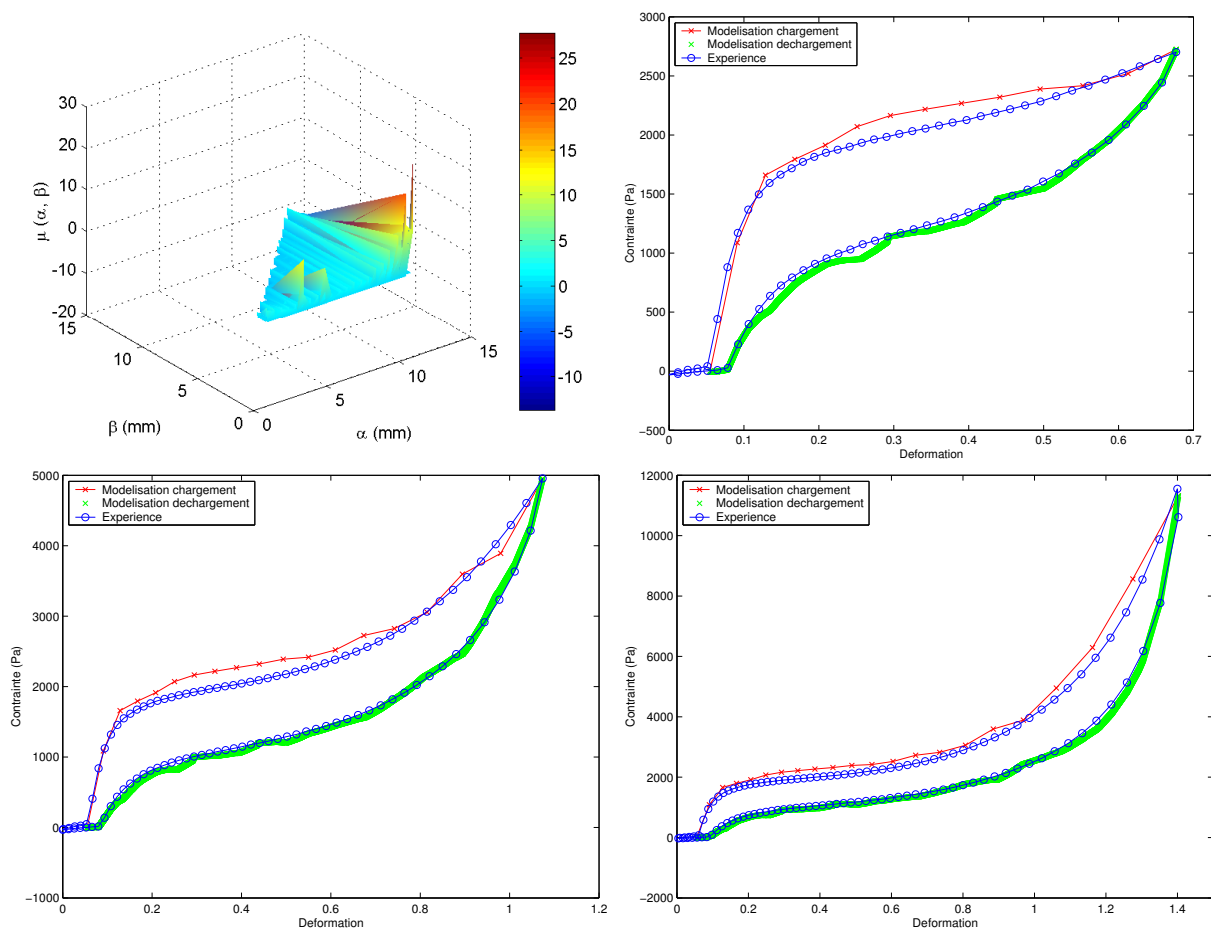


FIG. 2.14 – Espace PM et hystérésis modélisées pour la mousse Bulpren S60.

Les résultats pour la mousse Bulpren S90, ayant les pores les plus fins, ont été présentés précédemment, lors de la première application de la théorie PKM à une mousse de polymère réticulé (cf. fig. 2.9 à 2.11).

### 2.5.4 Fireflex T31

La mousse de polyurethane réticulé Fireflex T31 est une mousse à cellules semi-ouvertes. Elle appartient à une autre famille de mousse polyurethane (composition chimique différente), cependant la densité est proche des mousses de la famille Bulpren S et la dimension des pores similaires à la Bulpren S60 (diamètre des pores entre 0,39 et 0,5 mm). La fonction de densité  $\mu$  obtenue (cf. fig. 2.15) présente des variations importantes dans la moitié supérieure des valeurs de  $\alpha$  (i.e. cycles à grands déplacements), comme c'était le cas avec les mousses Bulpren S20 et S90 ; cependant l'augmentation des amplitudes  $\mu$  suivant le



déplacement  $\alpha$  étaient alors plus progressives. De même, les variations de  $\mu(\alpha, \beta)$  sont accentuées pour de faibles valeurs de  $\beta$  (i.e. fin de cycle, où la déformation est faible : zone de comportement linéaire). Globalement les amplitudes  $\mu(\alpha, \beta)$  sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec la mousse Bulpren S60.

Les résultats de la modélisation sont globalement fidèles aux mesures d'hystérésis expérimentales. Nous observons à nouveau des ondulations dans le déchargement, en particulier sur la fin en raison de la plus grande variabilité de  $\mu$  pour les faibles valeurs de  $\beta$ .

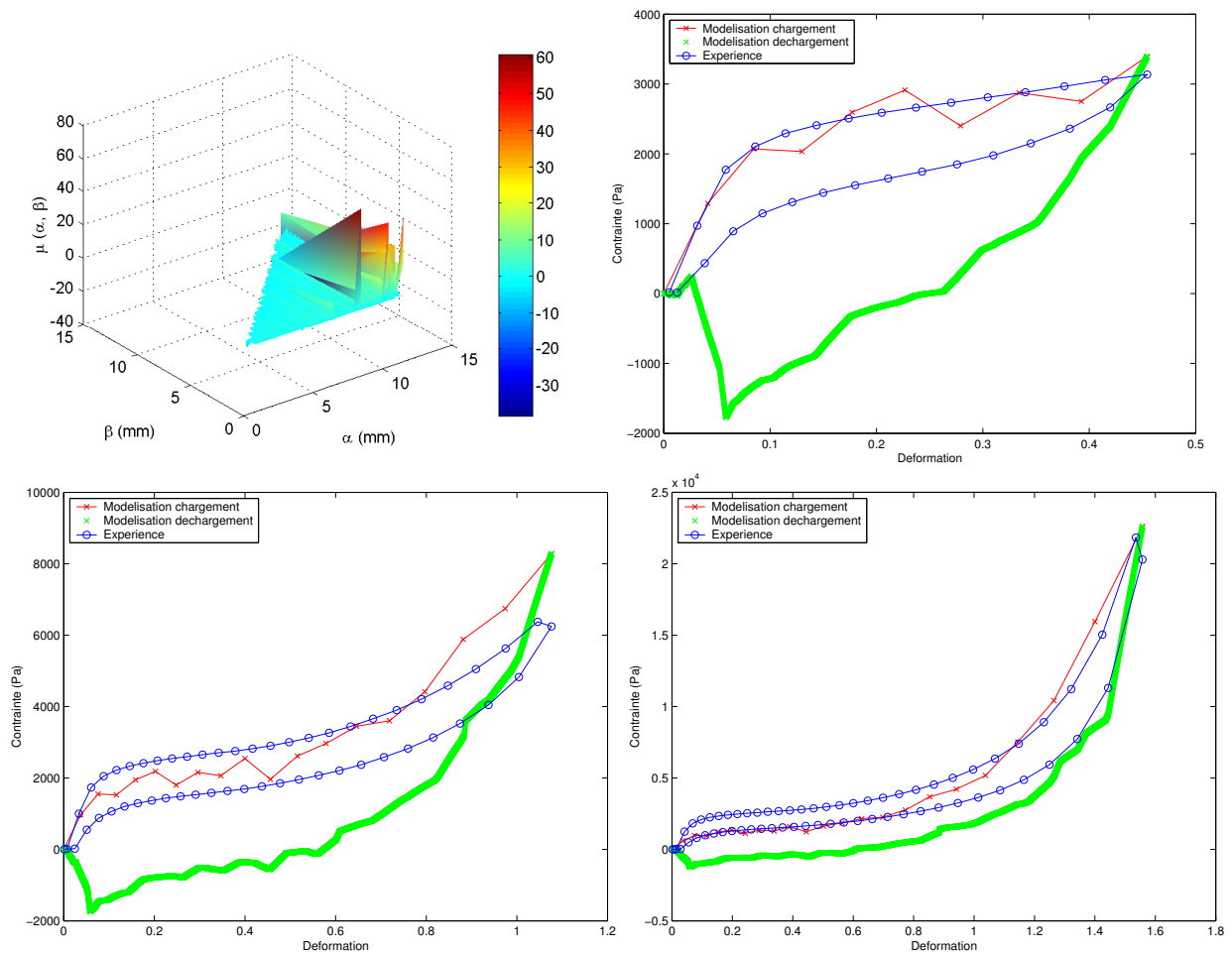


FIG. 2.15 – Espace PM et hystérésis modélisées pour la mousse Fireflex T31.

### 2.5.5 Synthèse des résultats des différentes mousses

Pour la famille Bulpren S à pores ouvertes, la modélisation semble meilleure avec les mousses à petite taille de pores : mauvaise modélisation pour la zone linéaire avec les

mousses Bulpren S20 (*cf. fig. 2.12*) et S30 (*cf. fig. 2.13*), meilleure avec la mousse Bulpren S60 (*cf. fig. 2.14*), et bonne avec la mousse Bulpren S90. Les résultats pour la mousse à pores semi-ouverts Fireflex T31 (*cf. fig. 2.15*) sont proches des résultats de la mousse Bulpren S60 (même taille de pores).

Les espaces PM présentent certaines ressemblances, en particulier ils sont tous riches d'éléments pour les grandes valeurs de  $\alpha$  (i.e cycles de grande déplacement). En effet cela correspond expérimentalement à l'apparition de la zone de densification dans les courbes contrainte  $\bar{\sigma}$ -déformation  $\bar{\epsilon}$ , il faut donc une variation des hystérons plus importantes pour de faibles variations de déplacement. De même, l'espace PM semble présenter également de plus grandes variations pour de faibles valeurs de  $\beta$ , ce qui correspond à la fin de cycles lorsque le déplacement devient faible (zone linéaire). Cette importante variabilité sur les petites valeurs de  $\beta$  sont reprises en fin de modélisation de la décharge d'où les ondulations observées sur les hystérésis ainsi modélisées. Il est à noter que nous sommes ici aux bords de l'espace PM où les calculs numériques sont plus délicats. Cette dernière tendance reste à confirmer, la modélisation étant plus délicate dans la zone linéaire des mousses, avec en particulier des inversions de signe de la charge pour les Bulpren S20 et S30 (diamètre important des pores).

Nous n'avons malheureusement pas pu mettre en évidence les différences des propriétés mécaniques des mousses à partir de leurs espaces PM calculés. Nous connaissons l'allure générale des densités d'hystérons pour les mousses de polymère réticulés, en particulier une concentration en hystérons plus importante pour les plus grandes valeurs de  $\alpha$  correspondant à la zone de densification où nous observons une plus grande variation de contrainte pour une faible évolution de la déformation. Cependant nous ne pouvons pas déterminer directement précisément la densité des hystérons correspondant à chacune des mousses.

## 2.6 Conclusion

Une nouvelle extension de la théorie de PKM a été ici établie, en utilisant les courbes décroissantes de déchargement. Ce modèle est particulièrement prometteur pour modéliser le comportement en hystérésis pour une mousse de polymère réticulé soumise à de grandes déformations. À partir des mesures expérimentales de compression-traction, il est possible de déterminer un espace PM. À partir d'un espace PM connu, il est possible de prédire le comportement mécanique en hystérésis d'une mousse de polymère réticulé. Cependant l'étude reste incomplète à ce jour, en particulier pour les plus faibles déformations des mousses étudiées.

Aucune distinction entre les différentes mousses n'est actuellement clairement établie à

partir des espaces PM obtenus. Une des perspectives les plus intéressantes seraient pourtant de relier les paramètres du modèle PKM aux propriétés physiques ou structurelles de chaque mousse. Ceci permettrait alors de déterminer directement l'espace PM et à partir de celui-ci de prédire de nouveaux comportements d'hystérésis en contrainte-déformation.

# Bibliographie

- [Ber98] BERTOTTI G., *Hysteresis in magnetism*, ed. Academic, Boston, 1998.
- [Dav99] DAVIES O.L., MILLS N.J., The rate dependence of confor polyurethane foams, *Cellular polymers*, **vol. 18, no 2**, p. 117 - 136, 1999.
- [Del98] DELLATORRE E., *Magnetic Hysteresis*, ed. *IEEE Press*, New-York, 1999.
- [Dou97] DOUNIS D.V. AND WILKES G.L., Structure-property relationships of flexible polyurethane foams, *Polymer*, **vol 38, issue 11**, p. 2819-2828, May 1997.
- [Etc02] ETCHESAHAR M., *Caractérisation mécanique en basses fréquences des matériaux acoustiques*, PhD Thesis de l'Université du Maine, direction S.Sahraoui, Le Mans, 2002.
- [Gib88] GIBSON L.J., ASHBY M.F., *Cellular solids : structure and properties*, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- [Gus02] GUSEV V., and ALESHIN V., Strain wave evolution equaton for nonlinear propagation in materials with mesoscopic mechanical elements, *J. Acoust. Soc. Am.*, **vol 112, issue 6**, p. 2666-2679, December 2002.
- [Guy97] GUYER R.A., MCCALL K.R., BOITNOTT G.N., HILBERT L.B., PLONA T.J., Quantitative implementation of Preisach-Mayergoyz space to find static and dynamic elasti moduli in rock, *Journal of Geophysical research*, **vol 102, no B3**, p. 5281-5293, 1997.
- [Ian01] IANNACE F., IANNACE S., CAPRINO G., NICOLAIS L., Prediction of impact properties of polyolefin foams, *Polymer testing*, **vol 20, issue 6**, p. 643-647, June 2001.
- [Kra83] KRASNOSELSKII M. and POKROVSKII A., *System with hysteresis*, ed. Nauka/Springer-Verlag, Moscow/New-York, 1983.
- [May86] MAYERGOYZ I.D., Mathematical models of hysteresis, *Physical Review Letters*, **vol 56, issue 15**, p. 1518-1521, 1986.
- [MCa96] MCCALL K.R., GUYER R.A., A new theoritical paradigm to describe hysteresis, discrete memory and nonlinear elastic wave propagation in rock, *NonLinear Processes in Geophysics*, **vol 3**, p. 89-101, 1996.
- [Pre35] PREISACH F., Über die magnetische Nachwirkung, *Z. Phys.*, **vol 94**, p. 277, 1935.

- [Pri90] PRITZ T., Non-linearity of frame dynamic characteristics of mineral and glass wool materials, *Journal of Sound and Vibration*, **vol 136, issue 2**, p. 263-274, 1990.
- [Ram01] RAMSTEINER F., FELL N., FORSTER S., Testing the deformation behaviour of polymer foams, *Polymer Testing*, **vol 20, issue 6**, p. 661-670, 2001.
- [She01] SHEN Y., GOLNARAGHI F., PLUMTREE A., Modelling compressive cyclic stress-strain behaviour of structural foam, *International Journal of fatigue*, **vol 23**, p.491-497, 2001.
- [Woo60] WOODWARD J.G., DELLA TORRE E., Particle interaction in magnetic recording tapes, *J. Applied Physics*, **vol 31, issue 1**, p. 56-62, 1960.

# Chapitre 3

## Relaxation de mousse

### Résumé

Le comportement des mousses de polymère est souvent étudié en utilisant la courbe en contrainte-déformation. Cependant cette courbe peut évoluer au cours du temps, par exemple avec la répétition de cycles de traction-compression. En étudiant la relaxation des contraintes selon les différentes zones de comportement (linéaire, flambement et densification), lors du chargement et du déchargement, deux mécanismes se distinguent, selon que les poutres constituant le squelette ont préalablement flambées ou non.

Liée à l'histoire des contraintes passées, ce second mécanisme de relaxation, situé en dehors de la zone linéaire de chargement initial, permet la réduction des contraintes par réarrangement topologique des poutres de la mousse. Les différentes courbes de relaxation, de type logarithmiques, peuvent être superposées à l'aide d'une variable de graduation  $\mu$ .

### 3.1 Introduction

Nous avons brièvement mentionné les problèmes de tassement mis en évidence lors de la répétition des cycles de compression (*cf.* § 2.4.1). En fait l'influence de l'histoire passée de la mousse est plus importante et dépasse largement le cadre mentionné au chapitre précédent. Nous allons maintenant étudier plus en détail la rhéologie des mousses de polymère réticulé dans le cadre d'expériences en compression, suivi ou non d'une traction, et se terminant par une relaxation. Les valeurs des contraintes étant ainsi modifiées au cours du temps, les propriétés mécaniques et acoustiques des mousses sont donc modifiées.

Dans une première partie, nous essaierons de distinguer les mécanismes de relaxation en fonction des différentes zones de comportement des courbes contrainte-déformation. Dans une seconde partie, nous nous concentrerons sur la relaxation en compression dans la zone de flambement, avec la prise en compte de l'histoire de chargement.

## 3.2 2 types de relaxation de compression

### 3.2.1 Protocole expérimental

Les mesures portent sur cinq mousses de polyurethane réticulé : quatre mousses acoustiques à cellules ouvertes Bulpren S20, S30, S60, et S90 (même nature chimique à base de polyurethane, même densité, mais taille des pores croissante : *cf. tab. 1.2.1*) et une mousse à cellules semi-ouvertes, la Fireflex T31 (également à base de polyurethane, même densité que la famille Bulpren S, et même taille de pores que la Bulpren S60).

Chaque échantillon se présente sous la forme d'un cylindre de 45 mm de diamètre et de 15 mm de hauteur. Il est fixé à ses surfaces inférieure et supérieure par du scotch double face aux plateaux d'aluminium de l'appareil de mesure.

L'appareil de mesure est le rhéomètre RDA II de la société Rhéométrics Scientific. Il est ici utilisé dans une configuration traction-compression. Une déformation est imposée en entrée, la contrainte normale exercée au cours du temps est relevée en sortie. Les mesures sont réalisées à température ambiante (entre 20<sup>0</sup> et 23<sup>0</sup>C). La vitesse expérimentale de compression-traction est fixée à 0,1 mm.s<sup>-1</sup>, vitesse maximale où nous ne constatons plus de variation de la boucle de l'hystérésis lorsque nous diminuons la vitesse (*cf. § 2.4.1*). Afin de nous affranchir du phénomène de tassement rencontré lors de la répétition des premiers cycles, la mesure proprement dite est précédée de 50 cycles complets de chargement-déchargement à 12 mm de déplacement imposé.

Dans cette première partie, nous allons procéder à un cycle partiel de compression-traction sur l'échantillon, en nous arrêtant dans l'une des trois zones de comportement caractéristiques (*cf. § 2.1*), puis observer la relaxation de la mousse pendant un délai de 300 secondes (*cf. fig. 3.1*) :

- soit la compression est stoppée lors du chargement à 1 mm de déplacement (zone linéaire), 5 mm de déplacement (zone de flambement) ou 9 mm de déplacement (zone de densification),
- soit le cycle est stoppé pendant le déchargement retour, après une compression complète à 12 mm de déplacement, suivi d'un déchargement jusqu'à 9 mm de déplacement (zone de densification), 5 mm de déplacement (zone de flambement) ou 1 mm de déplacement (zone linéaire).

### 3.2.2 Zone de relaxation linéaire et non linéaire

La comparaison des différentes courbes de relaxation obtenues expérimentalement permet de distinguer deux types de relaxation.

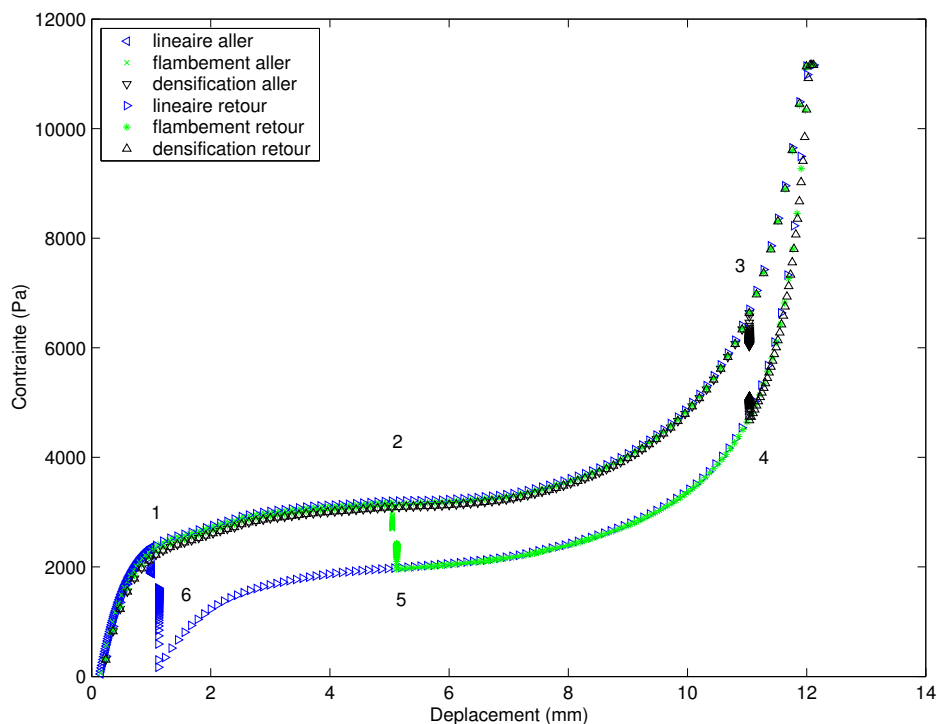


FIG. 3.1 – Représentation du déplacement imposé au cours du protocole de test en compression, suivi ou non d'une traction, et se terminant par une relaxation dans l'une des trois zones de comportement.

Pour une même mousse, lors de la compression initiale, la zone linéaire présente une relaxation différente des autres zones de comportement. La relaxation de cette zone initiale est par ailleurs similaire entre les différentes mousses de polyuréthane réticulé (*cf. fig. 3.2*). Nous ne sommes ici qu'au début de la compression, il n'y a pas encore de réorganisation géométrique de la structure, il ne se produit que de simples rotations de certaines poutres du squelette solide, aucune poutre n'est flambée. Ce phénomène de relaxation est donc lié à la zone linéaire du comportement de l'échantillon.

Une fois la compression initiale passée, le réseau structural de la mousse s'est mis en forme et le mécanisme de relaxation ne devrait plus être le même que celui rencontré dans la zone de relaxation linéaire. Cependant, nous remarquons que la fonction de relaxation reste identique sur le reste de la courbe en hystérésis : du chargement (compression puis relaxation) pour la zone du plateau de flambement, et la zone finale de densification ainsi que lors du déchargement (compression, traction puis relaxation) pour les 3 zones (densification, flambement et linéaire). Cette relaxation se déroule donc dans toute la zone



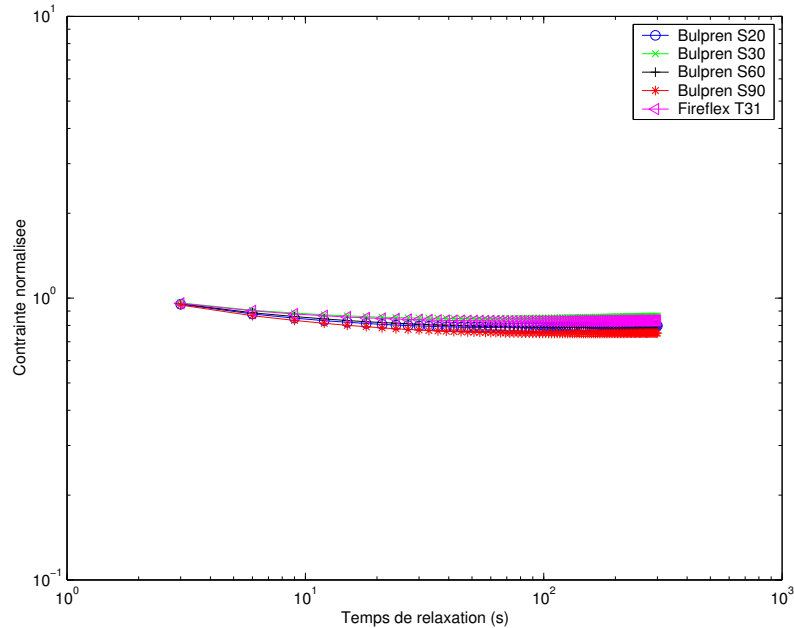


FIG. 3.2 – 1er processus de relaxation : Zone linéaire de début de chargement, contraintes normalisées pour les 5 échantillons de différentes mousses.

non linéaire, avec des poutres du squelette préalablement flambées. Elle est valable à un facteur près pour une même mousse (*cf. exemple de la mousse Bulpren S20 sur la figure 3.4*), mais également d'une mousse de polyurethane réticulé à l'autre (*cf. exemple de la zone linéaire de déchargement, des 5 mousses testées, sur la figure 3.3*). La fonction de relaxation est donc identique. Cette relaxation s'effectue sur des temps longs. Elle met en jeu des mouvements collectifs des poutres du squelette. En première approximation ce temps peut être vu comme le temps caractéristique qu'une poutre met pour relacher, sortir de la "cage" des contraintes formée par les poutres voisines. Ces processus sont hors-équilibre et se ralentissent avec le temps, traduisant une réorganisation du matériau vers des arrangements topologiques de plus en plus stables.

Cependant un certain facteur est nécessaire pour superposer les différentes courbes de relaxation. En effet si le mécanisme est identique, l'état initial de la mousse, en particulier son histoire et son niveau de compression, n'est pas le même, donc son état final sera différent. Il sera même possible de déterminer cet état final post-relaxation si nous connaissons l'état initial de la mousse, et la fonction de relaxation en cours. Ceci s'apparente au vieillissement rhéologique et sera étudié plus en détail dans la partie suivante.

Ces deux mécanismes de relaxation, lié à la zone linéaire initiale ou aux zones non linéaires du matériau, sont sensiblement distincts. Pour une même mousse de polymère réticulé, les courbes de relaxation de la contrainte ne peuvent être ainsi superposées,

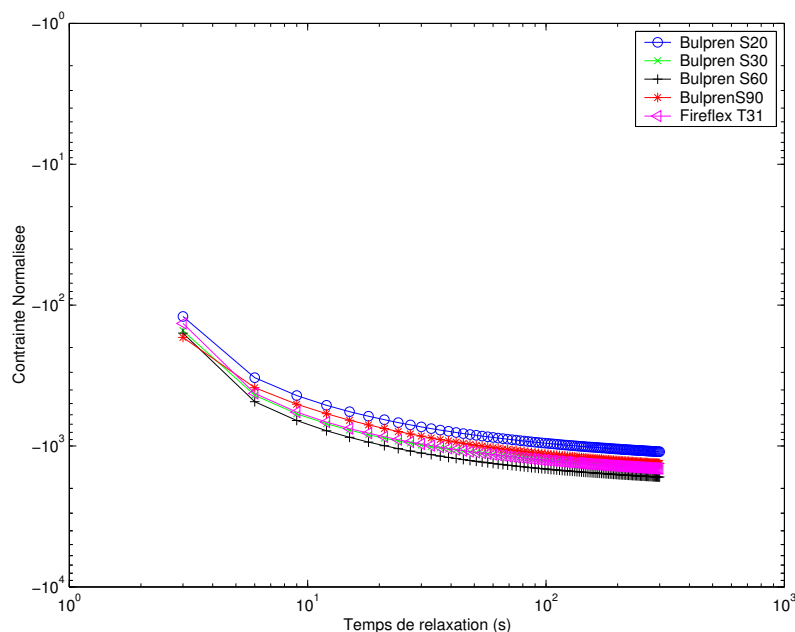


FIG. 3.3 – 2nd processus de relaxation : Zone linéaire de déchargement retour, contraintes normalisées par la valeur du premier point expérimental, pour les 5 échantillons de différentes mousses.

comme le montre par exemple la figure 3.5 pour la zone de comportement linéaire, au cours du chargement aller et du déchargement retour dans le cas de la mousse Bulpren S20.

### 3.3 Relaxation hiérarchique en zone de flambement

Nous nous concentrons maintenant sur le second mécanisme de relaxation lié au réarrangement topologique du matériau. Nous étudions la relaxation activée dans la zone de flambement, après la zone linéaire. Nous étudierons l'influence de différentes histoires préalables, via un pallier plus ou moins long d'attente intermédiaire au cours de la compression. En effet les propriétés mécaniques des mousses de polymère réticulé semblent dépendre fortement de l'histoire de la pré-contrainte.

Une analogie a été développée entre la rhéologie des systèmes colloïdaux et la dynamique des verres, en particulier par P.SOLLICH [Sol98]. Cette analogie peut constituer une approche intéressante pour l'étude de la rhéologie des mousses de polymère réticulé. P.SOLLICH note que le désordre structural dans les dispersions concentrées crée des barrières d'énergie qui ne peuvent pas être surmontées par le seul mouvement thermique. Quand un effort est appliqué, le paysage d'énergie est alors modifié et un état métastable

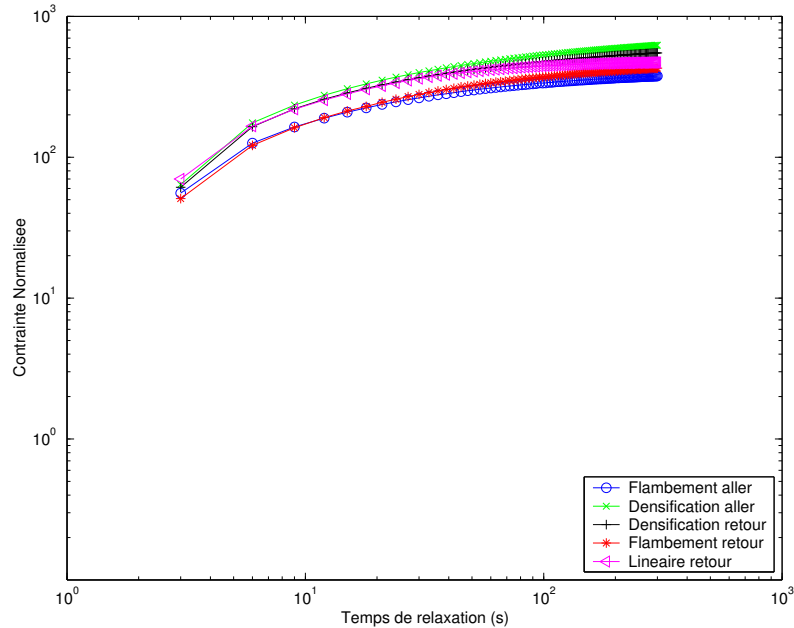


FIG. 3.4 – 2nd mécanisme de relaxation pour 5 zones de omportement : exemple de la mousse Bulpren S20 avec contraintes normalisées par la valeur du premier point expérimental des 5 zones.

différent peut être atteint. La réponse à une perturbation mécanique dépend ainsi du temps qui s’est écoulée depuis la pré-contrainte du matériau [Fie00].

### 3.3.1 Protocole expérimental

Nous utilisons la même configuration expérimentale que précédemment. La vitesse de compression demeure à  $0,1 \text{ mm.s}^{-1}$ . Les échantillons étudiés restent issus des mêmes mousses de polyurethane réticulé que précédemment. Les expériences se déroulent toujours à température ambiante, en imposant le déplacement et en mesurant l’évolution de la contrainte au cours du temps.

Cette fois-ci nous allons analyser les mécanismes de relaxation dans la zone de flambement. Nous allons suivre un protocole en plusieurs étapes afin d’étudier l’effet de l’histoire (*cf. fig. 3.6*) :

- (i) Dans un premier temps, l’échantillon est comprimé à un niveau de 4 mm de déplacement.
- (ii) La durée d’attente à ce pallier sera variable : 0 sec (pas de pallier), 60 sec, 120 sec, 300 sec, et 600 secondes. Cet intervalle de temps d’attente dans la préparation de l’échantillon sera noté  $t_w$  (“waiting time”). Une première étape de relaxation des

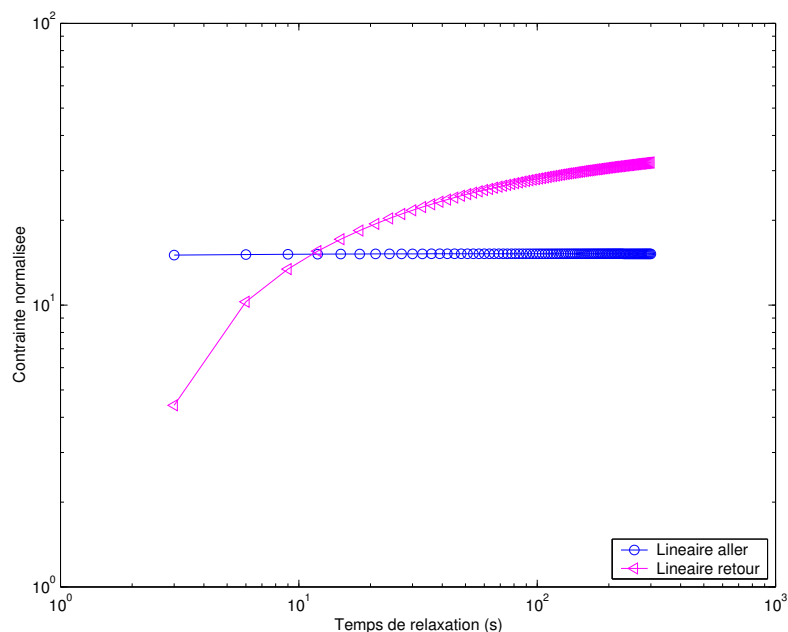


FIG. 3.5 – 2 mécanismes différents de relaxation : exemple de la zone linéaire, chargement aller et déchargement retour (translatée verticalement), dans le cas de la mousse Bulpren S20.

contraintes exercées dans l'échantillon de mousse se déroulera donc pendant cette durée  $t_w$ .

- (iii) L'échantillon est ensuite soumis à une nouvelle contrainte mécanique, passant d'un déplacement intermédiaire de 4 mm à un déplacement final de 5 mm de compression.
- (iv) Nous étudierons alors l'évolution de la force exercée sur l'échantillon en fonction du temps avec une comparaison selon les différents temps d'attente  $t_w$ .

La vitesse et les niveaux de compression étant identiques, ainsi que la durée d'observation de la relaxation finale, seule la durée  $t_w$  diffère.

### 3.3.2 Résultats-Discussion

Quand la déformation imposée est arrêtée, la réponse présente un rétablissement lent (de type logarithmique) de la contrainte. Des relaxations de type logarithmique ont déjà été observées pour des systèmes aussi différents que des verres de spin, matériaux granulaires [Ten00], et élastomères nématiques [Cla98].

Pendant la phase d'attente (ii), les mécanismes de relaxation se déroulent et une série de premiers réarrangements topologiques sous contrainte a lieu. Lorsque la durée  $t_w$

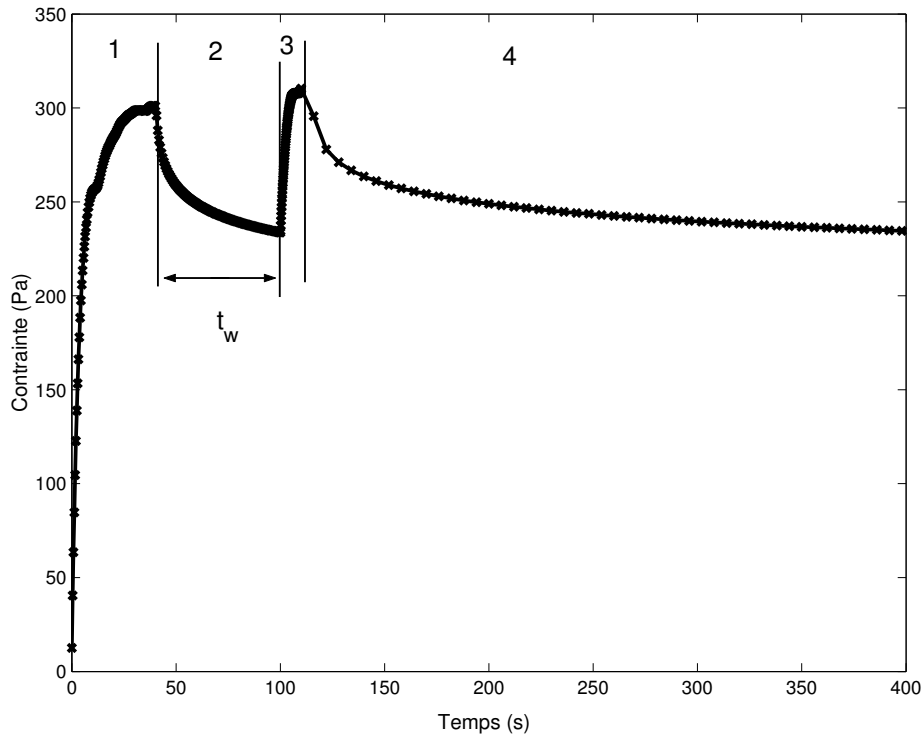


FIG. 3.6 – Relaxation en zone de flambement, avec un pallier d’attente de durée variable  $t_w$ .

augmente, le système a plus de temps pour évoluer vers une position d’équilibre et donc réduire son niveau de contrainte. La contrainte exercée sur l’échantillon avant la compression finale (iii) de 4 à 5 mm de déplacement est donc plus faible et le niveau  $\sigma_o$  de contrainte exercée sur l’échantillon à la fin de cette dernière compression-début de la relaxation étudiée est également plus faible. Dans nos expériences, le fait que le rétablissement de contrainte persiste jusqu’à de longs temps expérimentaux indique que l’équilibre mécanique n’est pas atteint pendant la durée  $t_w$  d’attente (ii) et que, pendant l’étape (iv) de relaxation finale, nous observons donc un matériau initialement en dehors de l’équilibre. Néanmoins, en étudiant la réponse en contrainte  $\sigma$  de l’échantillon à la déformation imposée, lorsque l’amplitude de déformation et le temps d’attente sont changés, nous pouvons obtenir des informations valables sur les propriétés mécaniques et leur évolution au cours du temps. Aux temps longs, la mousse réduit ses contraintes internes, la variation du temps de relaxation étant décrite par une variation de type logarithmique. Le rétablissement des contraintes internes est plus lent quand le temps d’attente intermédiaire  $t_w$  est plus petit.

Les fig. 3.7 à 3.12 présentent pour chacune des mousses les réponses typiques mesurées à différentes valeurs du temps d’attente  $t_w$ . Au cours de l’étape (iv) de relaxation finale, la contrainte diminue d’une valeur qui s’avère proportionnelle à la durée  $t_w$  de l’étape (ii).

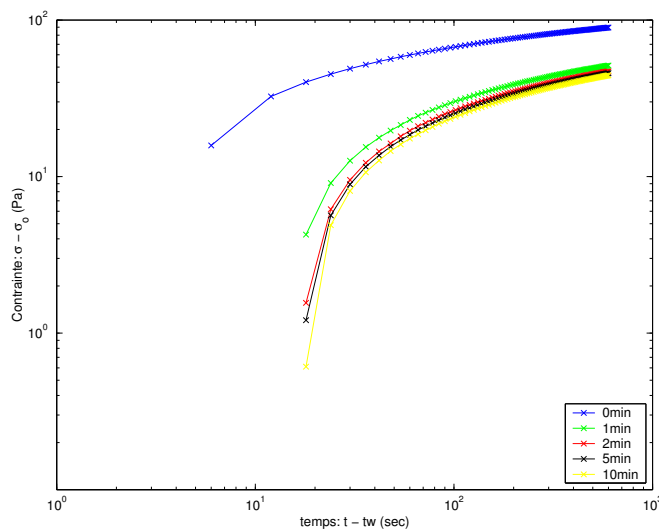


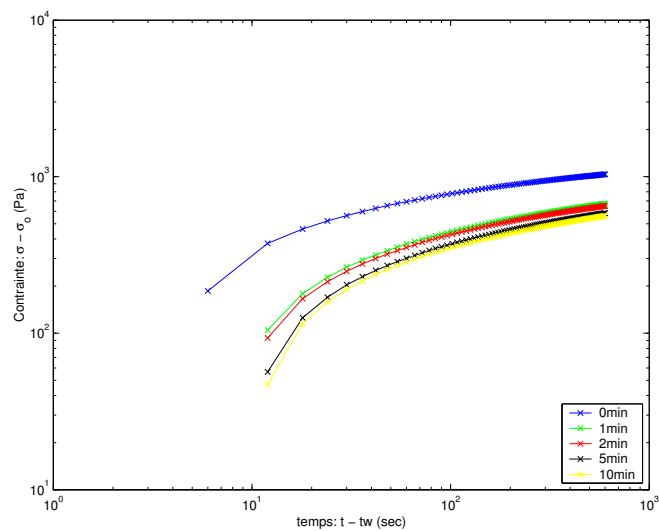
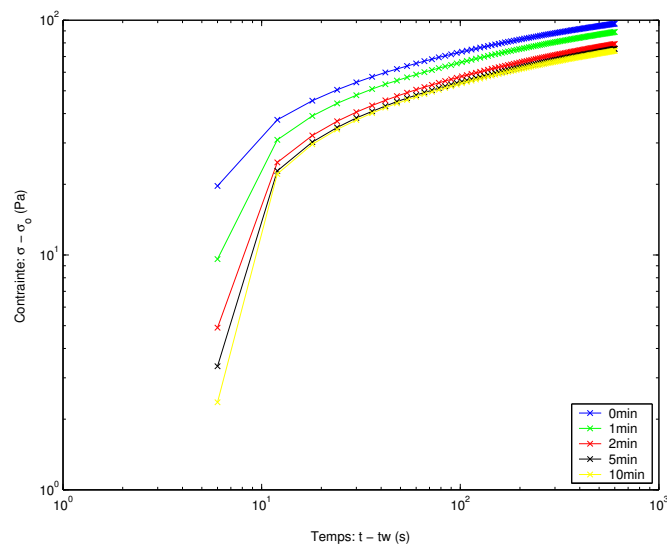
FIG. 3.7 – Bulpren S20 : évolution de la contrainte selon les différents temps d’attente  $t_w$ .

Deux observations importantes rendent la réponse de contrainte différente de celle d’un solide élastique simple. D’abord, nous observons que la contrainte initiale  $\sigma_0$  dépend du temps d’attente  $t_w$  : elle est la plus grande pendant le plus petit temps d’attente. Ceci confirme que la structure des mousses évolue pendant le temps d’attente  $t_w$ . En second lieu, bien que le déplacement reste constant, la contrainte diminue alors que la mousse de polymère est toujours soumise à une charge. Elle reflète le rétablissement long après l’étape de préparation (ii) et d’excitation mécanique (iii).

La figure 3.13 montre le ralentissement de la relaxation avec le réarrangement topologique sous contrainte du système. En effet toutes les courbes sont remises à la même échelle en les traçant simplement en fonction de  $\frac{t - t_w}{t_w}$ <sup>1</sup>. Cette relaxation rhéologique des mousses de polymère réticulé est similaires aux observations de Cloitre et *all* [Clo00, Clo03b] et Derec et *all* [Der00, Der03] pour le vieillissement des matériaux mous. Ceci suggère que le rétablissement de la contrainte est responsable des grandes remises en ordre internes.

Afin d’expliquer la dépendance particulière du comportement mécanique en fonction du temps d’attente  $t_w$ , nous traçons sur la figure 3.14, les variations des réponses en contrainte mesurées en fonction de  $\frac{t - t_w}{t_w^\mu}$ ,  $\mu$  étant un exposant positif plus petit que 1. Les courbes de tassement mesurées à différentes étapes du réarrangement topologique sous contrainte se superposent parfaitement sur une courbe principale simple, sauf pour  $t_w = 0$  (absence de pallier intermédiaire). Il y a une légère dépendance pendant des temps d’attente  $t_w$

<sup>1</sup>Pour des raisons mathématiques ( $t_w = 0$ ), le temps  $t - t_w$  n’est pas directement divisé par seulement  $t_w$  mais par tout le temps de compression (étapes 1 à 3), c’est à dire  $t_w + 50$  secondes.

FIG. 3.8 – Bulpren S30 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente  $t_w$ .FIG. 3.9 – Bulpren S60 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente  $t_w$ .

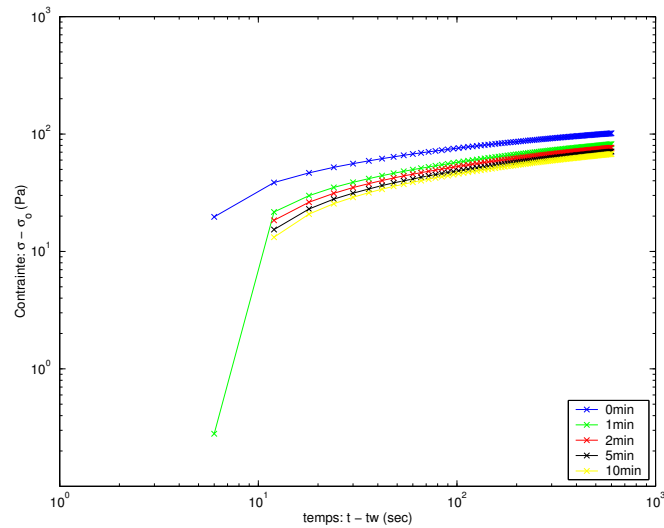


FIG. 3.10 – Bulpren S75 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente  $t_w$ .

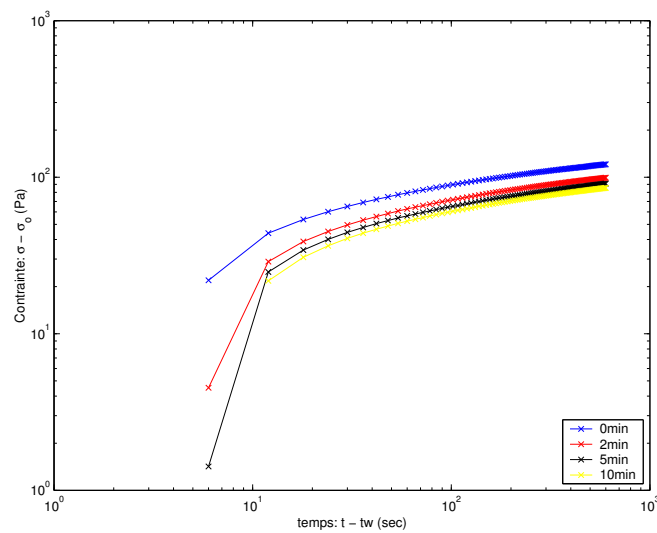


FIG. 3.11 – Bulpren S90 : évolution de la contrainte selon les différents temps d'attente  $t_w$ .



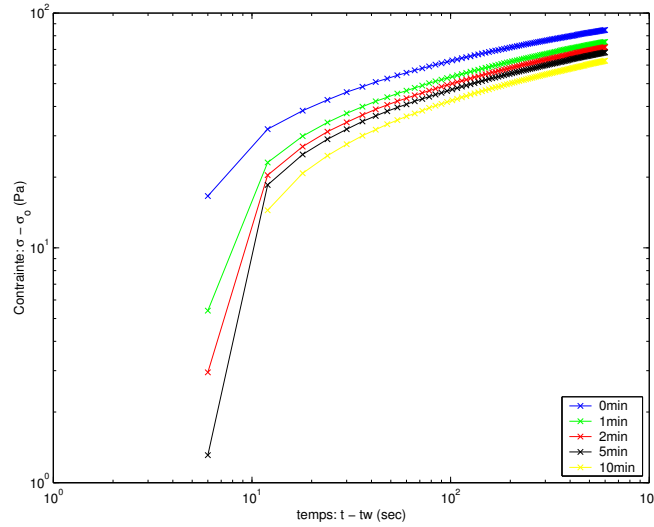


FIG. 3.12 – Fireflex T31 : évolution de la contrainte selon les différents temps d’attente  $t_w$ .

Mousse	Valeur de $\mu$
Bulpren S20	0,2
Bulpren S30	0,28
Bulpren S60	0,28
Bulpren S75	0,29
Bulpren S90	0,28
Fireflex T31	0,19

TAB. 3.1 – Valeurs du réarrangement topologique sous contrainte  $\mu$  pour chaque mousse.

court mais surtout les courbes deviennent à peine distinguables dans la limite de grands temps d’attente. L’exposant  $\mu$  peut donc être ici employé pour mesurer l’évolution du réarrangement topologique sous contrainte dû à une déformation finie imposée, de manière analogue au rajeunissement partiel et à la déviation du plein vieillissement des systèmes colloïdaux ou verres polymères [Clo00, Str97], où  $\mu$  vaut alors 1 pour un vieillissement complet. Ce comportement est caractéristique des phénomènes de vieillissement rhéologique [Alb87, Cug94, Kob97].

Ces résultats suggèrent une image microscopique de la dynamique des mousses, similaires aux pâtes colloïdales molles et aux verres : une fois soumises aux contraintes excédant la contrainte d’étirage, les pâtes colloïdales sont ”fluidisées” à l’intérieur ; les films minces de l’eau y lubrifient les contacts entre les microgels qui se déplacent et changent

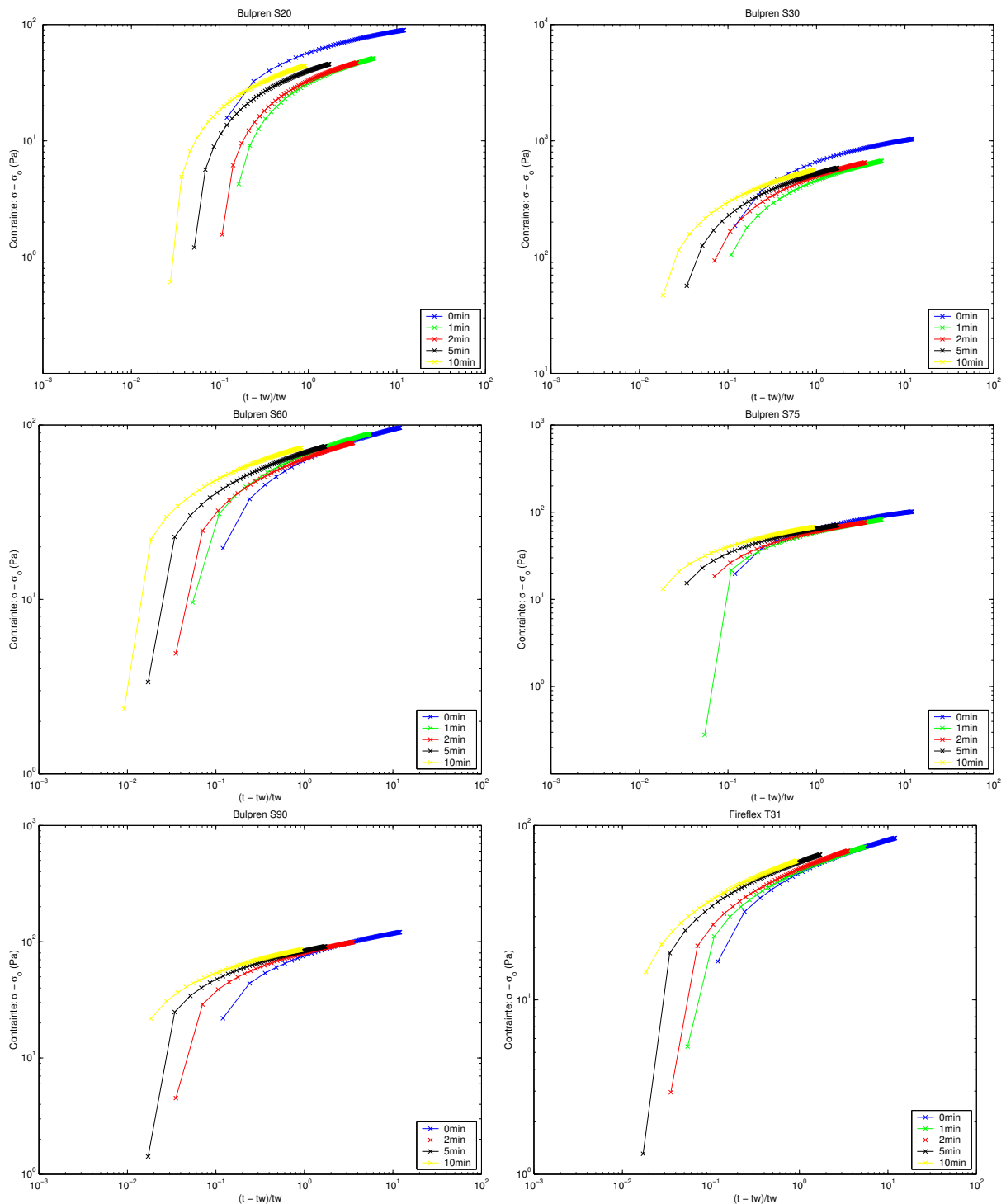


FIG. 3.13 – Evolution des contraintes tracées en fonction de  $\frac{t - t_w}{t_w}$  pour les différentes mousses. De gauche à droite, et de haut en bas : Bulpren S20, Bulpren S30, Bulpren S60, Bulpren S75, Bulpren S90 et Fireflex T31.

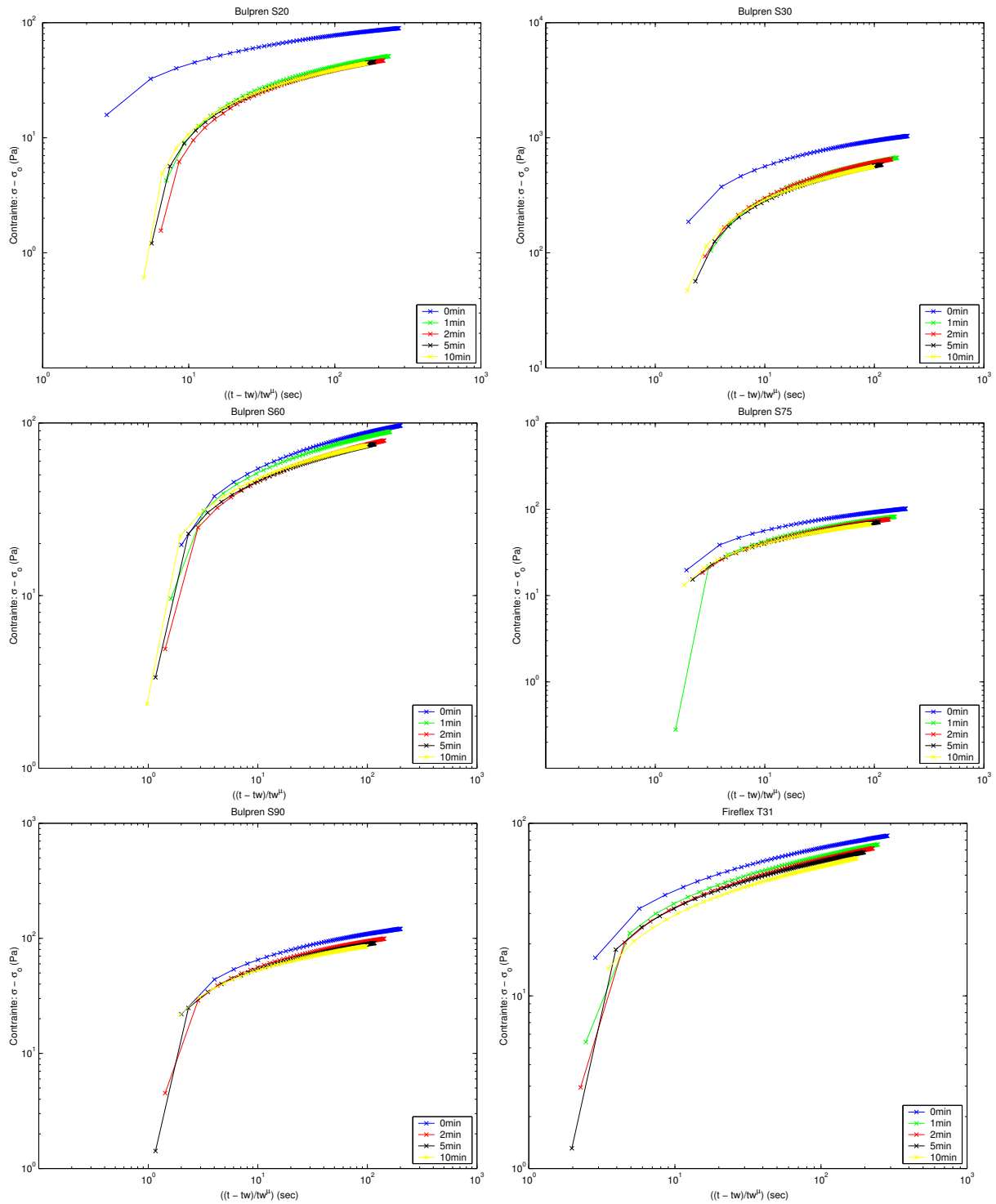


FIG. 3.14 – Evolution des contraintes tracées en fonction de  $\frac{t - t_w}{t_w^\mu}$  ( $\mu = 0,18$  à  $0,28$ ) pour les différentes mousses. De gauche à droite et de haut en bas : Bulpren S20, Bulpren S30, Bulpren S60, Bulpren S75, Bulpren S90 et Fireflex T31.

des positions très rapidement [Clo00]. Ce mécanisme est mis en évidence par des études détaillées où les paramètres microscopiques comme la concentration en polymère, densité de réticulation, et la concentration ionique ont été changées [Clo03a]. Cependant, il y a une différence importante entre le vieillissement dans les systèmes vitreux classiques et dans les mousses. Dans les verres, un état métastable est atteint quand le système est porté au-dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$ , et le rajeunissement se produit quand la température est augmentée. Dans les mousses, le réarrangement topologique sous contrainte est réalisé en appliquant un effort mécanique et la métastabilité apparaît après son interruption. La préparation et les mesures sont réalisées mécaniquement ; le paramètre de température reste ici constant et supérieur à la température de transition vitreuse  $T_g$ . En conséquence, la réponse en contrainte des mousses dépend de l'amplitude et de la durée du déplacement appliqué.

Quand la déformation mécanique imposée est stabilisée, le flambement macroscopique s'arrête et les cellules du squelette solide des mousses de polymère réticulé s'organisent dans un arrangement spatial métastable. L'évolution de la mousse implique la réorientation, la contraction, la rotation ou l'expansion des cellules formant le squelette de la mousse. Un changement de la topologie locale entre deux cellules en contact induit de larges perturbations entre la deuxième, le troisième, et encore les voisins suivants. Par conséquent, la relaxation de déformation est étroitement associée aux réarrangements collectifs. Ces propriétés génériques peuvent être responsables du rétablissement de type logarithmique de la contrainte qui est observé après stabilisation de la déformation imposée.

Pendant la relaxation, les différentes configurations spatiales des cellules coexistent dans le squelette. Au temps  $t_w$ , seules les configurations avec un temps de relaxation inférieur à  $t_w$  ont pu relaxer, les autres n'ont pas encore relaxé mais relaxeront par la suite. Quand un effort  $\sigma$  très petit est appliqué à l'instant  $t_w$  sur le système via une augmentation de la déformation imposée, il ne crée pas de grands réarrangements topologiques mais il induit des petites contraintes qui s'ajoutent aux contraintes qui n'ont pas eu le temps de relaxer auparavant, pendant  $t_w$ . La réponse à court terme est proche de celle d'un solide viscoélastique, mais avec des temps de relaxation long. Le squelette de la mousse de polymère réticulé continue à évoluer et, à des temps comparables à  $t_w$ , la réponse devient dominée par la relaxation des contraintes qui n'ont pas relaxées pendant le premier réarrangement topologique sous contrainte.

### 3.4 Conclusion

L'étude de la relaxation des mousses de polymère réticulé après différents niveaux de compression met en évidence deux types de relaxation :

- Une relaxation de zone linéaire lors de la compression initiale, alors que l'échantillon est dépourvu de toutes contraintes,
- Une relaxation de zone non linéaire, lié au réarrangement topologique sous contrainte. Les différentes courbes de contrainte-déformation peuvent être alors simplement superposées à un facteur près, lié à l'histoire passée.

La rhéologie des mousses de polymère réticulé montre des caractéristiques analogues au vieillissement rencontré dans la matière molle, type verres ou pâtes colloïdes. L'analogie avec la matière molle nous a ici permis d'aborder certains phénomènes intéressants de la relaxation des mousses de polymères réticulés. Cependant ces mousses sont étudiés à température ambiante, au-dessus de la transition vitreuse. Le système ne peut donc être vitreux. L'effet de la variable de compression mécanique est ici analogue à celle de la température dans les systèmes vitreux.

Une variable  $\mu$  de graduation du réarrangement topologique sous contrainte a été introduite, analogue au vieillissement des systèmes mous. La rhéologie des mousses de polymère réticulé est étroitement associée à la réorganisation topologique, relaxation coopérative des contraintes enclenchées entre les cellules voisines.

# Bibliographie

- [Alb87] ALBA M., VINCENT E., HAMMANN J., and OCIO M., Field effect on aging and relaxation of the thermoremanent magnetization in spin glasses (low-field regime), *Journal of Applied Physics*, **vol 61**, **issue 8**, p. 4092-4094, 1987.
- [Cla98] CLARKE S.M., TERENTJEV E.M., Slow stress relaxation in randomly disordered nematic elastomers and gels, *Physical Review Letters*, **vol 81**, **issue 20**, p. 4436-4439, 16 november 1998.
- [Clo00] CLOITRE M.,BORREGA R., LEIBLER L., Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes, *Physical Review Letters*, **vol 85**, **issue 2**, p. 4819-4822, 27 november 2000.
- [Clo03a] CLOITRE M.,BORREGA R., MONTI F., LEIBLER L., Structure and flow of polyelectrolyte microgels : from suspensions to glasses, *C. R. Phys*, **t. 4**, p. 221-230, 2003.
- [Clo03b] CLOITRE M.,BORREGA R., MONTI F., LEIBLER L., Glassy dynamics and flow properties of soft colloidal pastes, *Physical Review Letters*, **vol 90**, **issue 6**, 068303, 4 pages, 14 february 2003.
- [Cug94] CUGLIANDOLO L.F., KURCHAN J., RITORT F., Evidence of aging in spin-glass mean-field models, *Physical Review B*, **vol 49**, **issue 9**, p. 6331-6334, 1 march 1994.
- [Der00] DEREK C., AJDARI A., DUCOURET G, LEQUEUX F., Rheological characterization of aging in a concentrated colloidal suspension, *C. R. Acad. Sci.*, **t.1**, **série 4**, p. 1115-1119, 2000.
- [Der03] DEREK C., DUCOURET G., AJDARI A., LEQUEUX F., Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles *Physical review E*, **vol 67** : 061403, 9 pages, 2003.
- [Fie00] FIELDING S., SOLLICH P., AND CATES M.E., Aging and rheology in soft materials, *J. Rheol.*, **vol 44**, **issue 2**, p. 323-369, 2000.
- [Kob97] KOB W., BARRAT J.-L., Aging effects in a Lennard-Jones Glass, *Physical Review Letters*, **vol 78**, **issue 24**, p. 4581-4584, 16 june 1997.
- [Sol98] SOLLICH P., Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials, *Physical review E*, **vol 58**, **issue 1**, p. 738-759, july 1998.

- [Str97] STRUIK L.C.E., On the rejuvenation of physically aged polymers by mechanical deformation, *Polymer*, **vol 38, issue 16**, p. 4053-4057, 1997.
- [Ten00] TENCATE J.A., SMITH E., & GUYER R.A., Universal slow dynamics in granular solids, *Physical Review Letters*, **vol 85, issue 5**, p. 1020-1023, 31 july 2000.

# Conclusion générale

Les matériaux poro-visco-élastiques sont omniprésents, et font l'objet de plus en plus d'applications industrielles. De nombreuses études ont été menées sur les mousses, mais certaines limites subsistent pour leur caractérisation. Ce document de thèse apporte une contribution en dépassant certaines de ces limites, via l'introduction de nouvelles approches expérimentales issues d'autres domaines scientifiques.

La caractérisation du domaine linéaire est particulièrement importante pour les applications d'isolation phonique. Dans le premier chapitre, le module de cisaillement complexe  $G^*$  a été mesuré sur une large plage fréquentielle en utilisant une méthode quasi-statique couplée au principe d'équivalence temps-température. La connaissance de la dépendance en fréquence du module de cisaillement suffit à décrire la dépendance en fréquence des autres modules d'élasticité des mousses. Le principe d'équivalence temps-température a été ici généralisé à l'ensemble des mousses courantes de polymères réticulés. Les avantages de cette technique résident dans la simplicité de sa mise en oeuvre : les courbes aux différentes températures peuvent être superposées facilement. De plus, pour une température donnée, la caractérisation basse fréquence permet de négliger les effets de l'air saturant et d'estimer ainsi le coefficient de Poisson comme réel et indépendant de la fréquence.

Cette méthode expérimentale nous a ainsi permis de mettre en évidence deux phénomènes notables :

1. seulement une faible fraction (moins de 4%) de l'échantillon participe à la transmission de la contrainte en cisaillement dans le domaine linéaire,
2. et la partie réelle du module de cisaillement  $G'$  à fréquence nulle est inversement proportionnelle au diamètre des pores des mousses étudiées, même si la faible plage expérimentale des dimensions de pores ne permet pas de déterminer actuellement précisément la loi régissant cette dépendance.

Le modèle PKM semble particulièrement prometteur pour expliquer le comportement en hystérésis à grandes déformations des mousses de polymère réticulé. A partir des mesures expérimentales, il est possible de déterminer un espace PM. A partir d'un espace



PM, il est possible de modéliser l'hystérésis observée expérimentalement entre le chargement et le déchargement. Cependant l'étude reste à affiner, en particulier dans la zone linéaire des mousses étudiées.

Aucune distinction entre les différentes mousses n'est clairement établie à partir des espaces PM obtenus. Une des perspectives les plus intéressantes seraient pourtant de relier directement les paramètres du modèle (hysteron, espace PM) aux propriétés physiques ou structurelles de chaque mousse.

Les propriétés observées sur les mousses de polymère réticulé évoluent avec l'histoire de pré-contrainte. L'étude de la relaxation des mousses de polymère réticulé après différents niveaux de compression met en évidence deux types de relaxation :

- Une relaxation de zone linéaire lors de la compression initiale, alors que l'échantillon est dépourvu de toutes contraintes,
- Une relaxation de zone non linéaire, lié au réarrangement topologique sous contrainte. Les différentes courbes de contrainte-déformation peuvent être alors simplement superposées à un facteur près, lié à l'histoire passée.

La rhéologie des mousses de polymère réticulé montre les caractéristiques principales du vieillissement rencontrées dans les systèmes vitreux. Elle est ici étroitement associée à la relaxation coopérative des contraintes enclenchées par réarrangement topologique entre cellules voisines. Une variable  $\mu$  de graduation de ce réarrangement sous contrainte a ainsi pu être définie.

## Résumé

L'utilisation des matériaux cellulaires à base de polymères type mousse gagne de plus en plus de terrain, notamment pour l'absorption acoustique. L'objectif de ce travail est de présenter de nouvelles approches pour la caractérisation de ces matériaux.

Diverses méthodes ont été développées afin de caractériser ces matériaux dans leur domaine linéaire, zone privilégiée pour l'absorption acoustique et la détermination des paramètres mécaniques. Cependant ces caractérisations restent souvent limitées à une faible plage fréquentielle. Le comportement linéaire est ici présenté sur une large gamme de fréquences grâce à l'application du principe de Superposition Temps-Température (TTS). L'utilisation du TTS sur une famille de mousses obtenues avec le même polymère, de même densité, mais dont la taille des pores est différente, met en évidence deux aspects importants : une faible portion du squelette solide participe à la transmission de la contrainte, et le module élastique à fréquence nulle décroît avec la taille des pores.

Les mousses de polymères sont certes souvent utilisées dans leur domaine linéaire, mais leur comportement mécanique diffère à de plus forts niveaux de déformation. Les courbes en contrainte-déformation présentent un comportement en hystérésis, avec trois zones distinctes (linéaire, flambement, et densification). Il existe d'autres phénomènes en hystérésis qui ont été plus simplement modélisés, par exemple à l'aide de la théorie de Preisach-Krasnoselskii-Mayergoyz (PKM) issue du magnétisme. Une seconde partie de ce travail présente une nouvelle extension de cette théorie PKM aux mousses de polymères réticulés à cellules ouvertes, soumises à de grandes déformations : nous pouvons ainsi modéliser l'hystérésis observée expérimentalement, à partir d'une distribution d'hystérons microscopiques contenus dans un espace de Preisach-Mayergoyz.

Dans une troisième partie, l'influence de l'histoire passée des contraintes sur la mesure des paramètres mécaniques d'une mousse est étudiée, et plus particulièrement la rhéologie de ces mousses dans le cadre de la relaxation de compression, en distinguant deux mécanismes, l'un en zone linéaire de chargement et l'autre en dehors. Liée à l'histoire des contraintes passées, ce second mécanisme de relaxation permet la réduction des contraintes par réarrangement topologique des poutres de la mousse.

**Mots-clefs : Mousses de polymères réticulés, Loi de comportement, Superposition Temps-Température, Modèle de Preisach-Krasnoselskii-Mayergoyz, Réarrangement topologique sous contrainte.**

## Abstract

The use of cellular materials based on polymers like foam shows an increase interest, particularly for acoustic absorption. The objective of this work is to present new approaches for the characterization of these materials.

Many methods were developed in order to characterize these materials in their linear field, privileged area for acoustic absorption and determination of the current mechanical parameters. A first study presents the linear behavior on a very wide frequency scale by the application of Time-temperature Superposition (TTS) principle. The use of the TTS on a family of foams, obtained with same polymer, at same density, but with different pore size, shows two important aspects : a weak fraction of the solid skeleton takes part in shear stress transmission, and elastic modulus at zero shear frequency decreases with pore size.

Polymer foams are often used in their linear field, but their mechanical behavior differs on higher strain level. Their stress-strain curves present an hysteretic behavior, with three different zones (linear, buckling, and densification). There are other hysteretic phenomena which were more simply modelled, such as the theory of Preisach-Krasnoselskii-Mayergoyz (PKM) resulting from magnetism. One second part of this work presents a new extension of this PKM theory to open cells cross-linked polymer foams, subjected over great deformations : we can model hysteretic behavior observed in experiments, starting from microscopic hysterons distribution contains in a Preisach-Mayergoyz space.

In a third part, we studied the influence of stress past history on mechanical parameters measurements of cross-linked polymer foams. We concentrated particularly on the rheology of these foams within the framework of compression relaxation, by distinguishing two mechanisms, one in linear zone of loading and the other outwards. Dependent on the past history of stressing, this second mechanism of relaxation allows the stress reduction by topological rearrangement of the foam beams.

**Keywords :** Cross-linked polymers foams, Behavior law, Time-Temperature Superposition, Preisach-Krasnoselskii-Mayergoyz model, topological rearrangement under stress.