Etude par Spectroscopie Raman et Modélisation d'une Resine Composite RTM

Laarej Merad

▶ **To cite this version:**

Laarej Merad. Etude par Spectroscopie Raman et Modélisation d'une Resine Composite RTM. Physique [physics]. Université de Metz, 2010. Français. NNT : . tel-00562474

HAL Id: tel-00562474

https://theses.hal.science/tel-00562474

Submitted on 3 Feb 2011

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.

Laboratoire
Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes
Unité de recherche commune UPV-Metz – Supélec – CNRS

UMR 7132

THESE

Etude par Spectroscopie Raman et modelisation d'une resine composite RTM

Présentée dans le cadre de l'Ecole Doctorale EMMA,
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine - Metz
Mention : Sciences des Matériaux, Physique
Et
de l'Université Abou Bekr Belkaïd - Tlemcen
Spécialité : Physique Energétique et Matériaux

Laarej MERAD

Présentée et soutenue publiquement en Janvier 2010 devant le jury :

Mme. CHAKER Abla, Professeur à l'Université de Constantine	Rapporteur
M. MIALHE Pierre, Professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia	Rapporteur
M. AILLERIE Michel, Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz	Examinateur
M. CHABANE SARI Nasr-Eddine, Professeur à l'Université de Tlemcen	Examinateur
M. CHARLES Jean Pierre, Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz	Examinateur
M. BOURSON Patrice, Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz	Directeur de Thèse
M. BENYOUCEF Boumédiène, Professeur à l'Université de Tlemcen	CoDirecteur de Thèse

Remerciements

Cette Thèse a pu être réalisée grâce au soutien financier et ce dans le cadre du Programme Boursier de formation résidentielle à l'étranger (Programme National Enseignants) du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien, en collaboration avec l'Université de Mascara, au titre de l'année universitaire 2006-2008.

Merci à mon Directeur de Thèse P. BOURSON, Professeur à l'Université de Metz et chercheur au Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes LMOPS, pour avoir dirigé ces travaux pendant mon séjour à Metz, mais également pour ces remarques pertinentes et constructives, ses conseils avisés et son soutien.

Merci à Codirecteur de Thèse B. BENYOUCEF, Professeur à l'Université de Tlemcen et chercheur à l'Unité de Recherche « *Matériaux et Energies Renouvelables* » (URMER), qui m'a fait confiance pour mener à bien ce travail. Il est clair que la bonne ambiance et l'efficacité de son équipe reposent en grande partie sur ses qualités humaines.

Merci à M. FONTANA, Professeur à l'Université de Metz, Directeur et chercheur au Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes LMOPS, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de recherche MOPS.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements au Monsieur N.E. CHABANE SARI, Professeur l'Université de Tlemcen et chercheur à l'Unité de Recherche « *Matériaux et Energies Renouvelables* » (URMER) d'avoir bien voulu présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Mme A. CHAKER et Mr. P. MIALHE, respectivement Professeur à l'Université de Constantine, chercheur au Laboratoire de Physique Energétique et Professeur à l'Université de Perpignan Via Domitia, pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette Thèse.

Tous mes remerciements vont également à Messieurs M. AILLERIE et J.P. CHARLES, Professeurs à l'Université de Metz et chercheurs au Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes LMOPS pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Au cours de ces années de recherches, nombreuses ont été les personnes qui ont contribué à ce travail et je voudrais leurs exprimer ici toute ma sympathie.

Je tiens à remercier sincèrement tous les membres du Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes (LMOPS) et l'Unité de Recherche « *Matériaux et Energies Renouvelables* » (URMER) pour leurs encouragements, sans oublier mes collègues des autres Laboratoires de recherche.
Merci à tous…
Laarej MERAD

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale.....1

CHAPITRE I : MATERIAUX COMPOSITES

I.1. Introduction.....**8**
I.2. Renfort.....**9**
I.2.1. Fibres de verre.....9
I.2.2. Fibres de bore.....10
I.2.3. Fibres de carbone.....10
I.2.4. Fibres aramide (kevlar).....11
I.2.5. Fibres de polyéthylène haute ténacité.....11
I.2.6. Fibres naturelles 11
I.3. Matrice **12**
I.3.1. Matrices organiques 13
I.3.1.1. Resines thermoplastiques.....13
I.3.1.2. Resines thermodurcissable.....13
I.3.2. Matrices métalliques.....14
I.3.3. Matrices céramiques.....15
I.4. Architecture de renforcement.....**15**
I.5. Procédé de fabrication.....**16**
I.5.1. Moulage au contact 17
I.5.2. Moulage sous vide 18
I.5.3. Moulage par injection de pré-imprégné 18
I.5.4. Moulage par pultrusion 18
I.5.5. Moulage par enroulement filamentaire (Bobinage) 18
I.5.6. Moulage par injection de mousse 19
I.5.7. Injection thermodurcissable (BMC) 19
I.5.8. Compression thermodurcissable (SMC) 19
I.5. Secteurs d'application des composites.....**19**
I.6.1. Construction aéronautique 19
I.6.1. Construction automobile 21
I.6.3. Construction du bâtiment 21
I.6.4. Loisirs et sports 22
I.6.5. D'autres domaines d'utilisation des composites 23
I.6.6. Voies d'un développement durable 24
I.6.7. L'innovation au cœur du développement 24
I.7. Conclusion **25**

CHAPITRE II : REACTIONS CHIMIQUES ET MODE OPERATOIRE

II.1. Introduction 27

II.2. Réseaux époxydes 27

II.2.1. Principaux types de résines époxydes 28

II.2.1.1. Résines époxydes novolaques 28

II.2.1.2. Résines époxydes à base d'amines aromatiques 28

II.3. Constituants des adhésifs époxydes 28

II.3.1. Agents ignifuges 30

II.3.2. Réticulation 30

II.3.3. Polyépoxydes 32

II.4. Transitions moléculaires dans les résines époxydes 34

II.4.1. Influence de la nature chimique et de la stœchiométrie des composants 34

II.4.1.1. Effets de géométrie des constituants 34

II.4.1.2. Effets des liaisons secondaires 35

II.4.1.3. Effet de la réticulation 35

II.5. Partie expérimentale 35

II.5.1. Réactifs 35

II.5.2. Composition et indications 36

II.5.2.1. Désignation du danger 36

II.5.3. Réactions 36

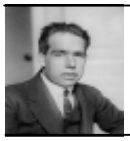
II.6. Constitution d'une résine époxy 37

II.6.1. Mécanisme réactionnel 37

II.6.2. Réaction avec le durcisseur 38

II.7. Mécanisme de polymérisation 41

II.8. Conclusion 44



CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

III.1. Introduction 46

III.2. Analyse par Differential Scanning Calorimetry (DSC) et Thermogravimétrie (TG) 47

III.3. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourrier IRTF 48

III.3.1. Application du proche infrarouge aux polymères 49

III.3.1.1. Polymérisation de résines thermoplastique 50

III.3.1.2. Polymérisation de résines thermodurcissables 50

III.4. Bref historique de la spectroscopie Raman 51

III.4.1. Mise en œuvre 52

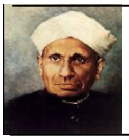
III.4.1.1. Domaines d'application, description sommaire et schéma de principe 52

III.4.1.2. Principe de la spectrométrie Raman 52

III.4.2. Structure d'un spectromètre Raman 54

III.4.3. Informations accessibles par spectrométrie Raman 54

III.4.4. Avantages de la spectroscopie Raman....54
III.5. Propriétés Mécanique 56
III.5.1. Dureté Vickers....56
III.6. Conclusion 58



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction 60
IV.2. Réactifs 60
IV.3. Méthodes thermiques 61
IV.3.1. La DSC : (Differential Scanning Calorimetry) 61
IV.3.1.1. Matériel et mode opératoire 61
IV.3.1.2. Détermination de la vitesse de chauffe optimale 61
IV.3.1.3. Mesures en DSC de la RTM6 63
IV.3.1.4. Analyse cinétique 67
IV.3.1.5. Influence des nanocharges TiO_2 sur les propriétés de la RTM6....71
IV.3.2. Analyse Thermogravimétrique et Thermogravimétrie Différentielle 76
IV.3.2.1. Etude cinétique 77
IV.3.2.2. Détermination de l'énergie d'activation 77
IV.4. Méthodes spectroscopiques 84
IV.4.1. Analyse par Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 84
IV.4.1.1. Spectre à température ambiante 85
IV.4.1.2. Spectres de la RTM6 polymérisée 87
IV.4.2. Analyse par spectroscopie Raman 94
IV.4.2.1. Matériel et mode opératoire 94
IV.4.2.2. Spectres Raman de la RTM6 95
IV.4.2.3. Protocole de détermination du calcul de la réticulation 99
IV.4.2.4. Influence du désordre structural 101
IV.5. Propriétés mécaniques 104
IV.6. Conclusion 106

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale....108

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques 111

ANNEXE A : CARACTERISTIQUES DE LA RTM6

Caractéristiques de la RTM6 116

ANNEXE B : GLOSSAIRE

Glossaire 125

ANNEXE C : PRINCIPALES BANDES EN IRTF

Principales bandes en IRTF 129

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les matériaux composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions. Dans chacun des marchés d'application (automobile, bâtiment, électricité, équipements industriels,…), ces performances remarquables sont à l'origine de solutions technologiques innovantes.

Les applications des matériaux composites dans l'industrie développés à l'origine pour accroître la performance et la fiabilité des fusées à propulsion solide, les matériaux composites thermostructuraux ont aussi trouvé des domaines d'applications dans l'industrie, dès lors que la performance technique est primordiale, mais aussi lorsque les qualités intrinsèques de ces matériaux apportent efficacité et efficience.

Pour l'industrie nucléaire des composites Carbone-Carbone spécifiques ont été développés pour résister aux conditions extrêmes de fonctionnement rencontrées dans les réacteurs expérimentaux de fusion nucléaire. Ces composites 3D possèdent des caractéristiques spécifiques dans chacune des directions de la pièce dont notamment une très forte conductivité

thermique dans une direction privilégiée et une importante résistance mécanique aux sollicitations induites par des flux thermiques cycliques de plusieurs MW.

Le développement des freins en Carbone-Carbone a été rendu possible grâce à la conception, dans le début des années 80, de nouveaux renforts indélaminables, appelés Novoltex et de procédés industriels plus économiques adaptés aux grandes séries. Les succès obtenus ont permis la généralisation de cette technologie du freinage Carbone-Carbone dans le monde.

L'objectif d'un matériau composite est de combiner deux ou plusieurs matériaux tout en créant une synergie entre ces différents matériaux afin qu'il en résulte un composite plus performant que chacune des composantes prise individuellement **[MURA 06]**. **[RATN 03]**.

Le choix du procédé de transformation est guidé à la fois par la nature du matériau (thermoplastique ou thermodurcissable), la forme de la pièce à réaliser, les performances visées, et les impératifs de production en termes de quantité et de cadence.

La réalisation de pièces en composites destinées aux marchés de grande diffusion (automobile, électricité, bâtiment) nécessite la mise en œuvre de procédés de transformation fortement automatisés, à productivité élevée.

L'utilisation de matériaux pré-imprégnés sous forme de feuilles ou de granulés permet d'obtenir des produits par compression ou injection avec des temps de cycle réduits. Le mélange des constituants élémentaires (résine, renfort, catalyseur, charges) peut être réalisé préalablement à la mise en forme définitive du produit par estampage, compression ou moulage.

Les procédés de transformation des composites à hautes performances restent encore manuels ou peu automatisés. Ils sont compatibles avec la production en petites séries de pièces à haute valeur ajoutée (aéronautique, sports et loisirs, médical).

Le moulage au contact et la projection simultanée sont, quant à eux, des procédés manuels adaptés à la production en petites séries de pièces, aussi bien en composites de grande diffusion qu'en composites à hautes performances. Il en va de même pour les procédés de fabrication, comme l'enroulement filamentaire et la centrifugation. Ces procédés permettent de réaliser des corps creux de révolution de grandes dimensions, telles les cuves destinées à l'industrie chimique ou les tuyauteries de centrales électriques.

Les produits de grande longueur (poutres, profilés et plaques) sont fabriqués par des procédés d'imprégnation en continu, la pultrusion permet de réaliser des profilés longs, principalement utilisés dans le secteur du bâtiment.

L'analyse par Differential Scanning Calorimetry (DSC), en industrie pour déterminer les caractéristiques d'une résine époxyde est devenue une méthode laborieuse et lente, par contre la

spectroscopie Raman, est une méthode d'acquisition directe des bandes et capable de contrôler ainsi que le suivi en temps réel *in-situ* des réactions de réticulations. Dans ce travail nous avons développé une méthode adéquate pour l'analyse plus fine des résines époxydes. En analysant les spectres lors de la cuisson d'une résine et en utilisant des méthodes diverses nous pouvons faire correspondre les différents types de changements des spectres avec les résultats de la DSC.

L'injection RTM (Resin Transfer Moulding) est un système de moulage à pression où la résine, mélangée au catalyseur est injectée dans un moule fermé contenant un renfort compacté ou préformé. Lorsque la résine est polymérisée, le moule peut être ouvert et le composite retiré. Ce procédé d'injection RTM (Resin Transfer Moulding) sur des renforts complexes est utilisé par des constructeurs et des fabricants de pièces ou de sous-ensembles pour réaliser des éléments composites en séries moyennes, ceci pour des coques de bateau, des parties d'avions … Il fonctionne à basse pression et requiert des investissements limités Il a une bonne productivité et émet un faible niveau de composés organiques volatils. La mise au point des outils, comme celle des procédures de fabrication, est délicate compte tenu de la complexité du procédé d'injection réactive. L'aptitude à l'imprégnation des renforts par la résine est appelée perméabilité.

Dans ce cadre les méthodes spectroscopiques offrent de nombreuses possibilités très innovantes et riches de renseignements sur ces structures composites. Elles se décomposent globalement en deux grandes catégories, la spectrométrie des rayonnements qui elle-même regroupe la spectrométrie d'absorption, la spectrométrie d'émission, la spectrométrie de diffusion Raman et la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse **[PENN 98]**, **[CHER 97]**

La spectroscopie d'absorption utilisant la loi de Beer-Lambert, indique la proportionnalité entre l'intensité lumineuse absorbée et la quantité de matière absorbante **[BARR 95]**.

En spectroscopie infrarouge (IR), l'absorption résulte des phénomènes de vibration et rotation des molécules **[KAZI 04]**. Les spectres d'absorption infrarouge permettent donc de déterminer la nature des liaisons chimiques composant une molécule en accédant à la constante de rappel [comme un ressort remonte un poids] de la liaison et donc de confirmer des hypothèses structurales.

Dans la spectroscopie d'émission, les atomes ou les molécules portés dans un état excité peuvent se désexciter en émettant un rayonnement appelé rayonnement d'émission. Lorsque l'excitation résulte de l'absorption sélective, par les atomes ou les molécules à analyser, d'un rayonnement électromagnétique, il s'agit d'émission de fluorescence [ou de phosphorescence selon l'état d'excitation électronique mis en jeu].

La spectrométrie de Résonnance Magnétique Nucléaire est basée sur le fait qu'un atome possède un moment magnétique comme une charge qui tourne et agit comme un petit aimant, gouverné par la mécanique quantique, qui s'aligne dans un champ magnétique comme une boussole dans le champ terrestre.

La spectrométrie de masse est une technique de détection et d'identification extrêmement sensible qui permet de déterminer les structures moléculaires et donc la composition de l'échantillon. Il ne s'agit pas d'une spectroscopie *stricto sensu*, car elle ne fait pas appel à des niveaux d'énergie discrets.

La spectroscopie de mobilité ionique IMS (Ion Mobility Spectrometry) est une technique d'analyse chimique en phase gazeuse qui consiste à soumettre un gaz à un champ électrique. Les molécules ionisées acquièrent une vitesse caractéristique dépendant de la masse et de la charge.

Dans la spectroscopie Raman, les interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques conduisent également à des phénomènes de diffusion pouvant être élastique ou inélastique. Ceux-ci peuvent avoir lieu sur l'interface entre deux milieux ou à la traversée d'un milieu. Ce processus est le plus souvent « élastique », c'est-à-dire qu'il a lieu sans changement de fréquence des rayonnements composant le faisceau. La diffusion élastique du rayonnement solaire par l'atmosphère est, par exemple responsable de la couleur bleue du ciel qui apparaît lorsque le regard n'est pas dirigé vers le soleil (effet Tyndall). L'intensité diffusée est, en effet, d'autant plus forte que la longueur d'onde du rayonnement est courte ce qui, dans le spectre solaire correspond au bleu.

En spectrométrie, la principale utilisation de la diffusion concerne la spectrométrie Raman. Il s'agit de la diffusion inélastique d'un rayonnement incident par les molécules qui composent l'échantillon. La spectrométrie Raman est une technique très utilisée pour l'analyse structurale en complément de la spectrométrie infrarouge et de la spectrométrie de masse.

Un certain nombre d'instruments et de capteurs (notamment de température et de pression) sont déjà intégrés aux équipements de production. Cependant, aucun d'entre eux ne permet de savoir ce qui se passe réellement dans la matière. La mesure par spectroscopie RAMAN est une technique plus adaptée pour acquérir le type de caractérisation morphologique voulue. En effet, il s'agit d'une technique directe, rapide, non destructrice permettant d'étudier, *in-situ* ou a posteriori, la morphologie, l'orientation des molécules, l'état des liaisons dans les composites et les matières plastiques en surface et en profondeur. Ceci pourra nous permettre le contrôle de la présence d'un solvant, d'une ligne de soudure, d'un défaut d'aspect, de la cristallisation du polymère, de la réticulation ou de la présence d'une contrainte par simple

paramétrage informatique. Aujourd'hui il n'existe pas d'équivalents permettant le contrôle et la caractérisation structurale des polymères.

Ce travail est fait en collaboration avec trois organismes, à savoir :

Le Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes (LMOPS) qui a développé un savoir faire dans les domaines :

- De l'analyse de matériaux par microscopie et micro spectroscopie RAMAN,
- De la conception et de la mise au point de dispositifs et systèmes appropriés de contrôles optiques de matériaux,
- La réalisation et le développement de capteurs optiques spécifiques.

Le pôle de Plasturgie de l'Est (PPE), centre international de compétences sur les fibres longues est un des leaders dans la mise en œuvre des composites en moule fermé.

- Technologie RTM (Resin Transfer Moulding).

l'Unité de Recherche « *Matériaux et Energies Renouvelables* » (URMER), qui a développé un savoir faire dans les domaines en particulier :

- L'Etude des propriétés physiques des matériaux,
- La recherche de nouveaux matériaux – Aspects fondamentaux,
- La caractérisation des matériaux,
- L'économie des coûts de réalisation et d'exploitation de matériaux et des systèmes.

Le travail présenté dans ce manuscrit consiste en une contribution à l'étude de ces structures RTM par microscopie Raman, afin de mesurer certains paramètres tels que la réticulation, l'identification de composés chimiques, les contaminations, l'homogénéité d'additifs… mais aussi sur l'utilisation de ces mesures dans le cadre d'une modélisation numérique de ces structures.

Cette Thèse de Doctorat s'inscrit dans un programme de remplacement des mesures actuelles intrusives, destructives et indirectes par une mesure *in-situ* via un capteur Raman implanté dans l'outillage et à la construction du système en milieu industriel. Dans un but d'optimisation par exemple les procédés de fabrication des pales d'éolienne et ou ponts de bateaux permettent de garantir et valider des critères de qualité des pièces techniques à forte valeur ajoutée et enfin d'optimiser les caractéristiques physico-chimiques liées à la mis en œuvre dans l'outillage.

Les résultats de ces travaux de recherche sont réunis dans cette Thèse de Doctorat qui se divise en plusieurs chapitres.

Le premier chapitre sera réservé aux généralités sur les différents types de matériaux composites, les différents types de fibres et leurs propriétés mécaniques et électriques ainsi que leur utilisation dans l'industrie, les différents types de résines thermoplastiques (TP) et thermodurcissables (TD). Le procédé de fabrication des pièces par moulage à été étudié ainsi que le champ d'application des matériaux composites (secteur aéronautique et automobile).

Le chapitre 2 est dévolu à la technologie RTM (Resin Transfer Moulding), associant le moulage ainsi que les réactions qui interagissent pendant le processus de polymérisation.

Le chapitre 3 est consacré à l'utilisation des appareils pour la caractérisation de la résine époxyde utilisant respectivement la Differential Scanning Calorimetry (DSC) et l'ATG, la spectroscopie par Infrarouge à Transformée de Fourrier et la spectroscopie Raman pour mesurer certains paramètres tels que la réticulation, la contamination, l'identification des composés chimiques.

Le quatrième chapitre regroupe les travaux réalisés dans le domaine de la caractérisation thermique et spectroscopique. Parmi les sujets traités, on retiendra principalement l'étude cinétique de la RTM6 et le contrôle in-situ par Raman au cours du procédé de réticulation.

Nous achèverons notre manuscrit par une conclusion générale sur les méthodes d'analyse thermique comme la DSC et l'ATG et spectroscopiques telles que IRTF et Raman, ainsi que sur les perspectives prometteuses d'utilisation des résines époxydes.

MATERIAUX COMPOSITES

Chapitre 1
Matériaux Composites

I.1.Introduction

Un composite est un matériau qui diffère des matériaux macroscopiquement homogènes habituels comme les métaux et les polymères. Il comprend des fibres continues ou coupées d'un matériau résistant (renfort) qui sont noyées dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible.

Il existe plusieurs types d'arrangements de fibres. Le rôle de la matrice est double :

- Elle conserve la disposition des fibres,
- Elle transmet les sollicitations auxquelles est soumise la pièce.

Un composite est très hétérogène et fortement anisotrope. Contrairement aux matières premières classiques dont on connaît à l'avance les caractéristiques mécaniques, celles des composites ne sont réellement connues qu'après fabrication, car on réalise, en même temps, le matériau et le produit. Actuellement, les composés à matrice organique représentent plus de 99% des matériaux composites ; toutefois, il existe également des composites à matrice inorganique (métallique ou céramique) dont la diffusion reste encore marginale.

Dans ce chapitre, après rappel de la définition d'un matériau composite, nous décrirons succinctement les différents types d'un matériau composite, leurs propriétés physiques et mécaniques ainsi que leur procédé de fabrication tel que le moulage. Enfin nous apporterons un aperçu sur l'application de ces matériaux dans l'industrie.

Parmi les composites, on distingue :

- **Composites de Grande Diffusion GD**

Les plus courants, proviennent essentiellement du couple fibre de verre E/polystère, ou verre E/Technopolymère, avec un taux de renforcement voisin de 30 % (en masse). Ils représentent actuellement les plus gros volumes d'emploi avec un bon compromis performance/coût voisin du coût du matériau de base.

- **Composites de Haute Performance HP**

Encore, peu développés, ils sont issus surtout des associations de fibres longues de verre R, carbone ou aramide (kevlar) avec des résines époxydes, et des taux élevés de renfort, supérieure à 50%. Leurs propriétés, en particulier la résistance mécanique est supérieure à celle des matériaux conventionnels.

Un matériau composite est alors un matériau formé de plusieurs constituants de natures différentes, généralement à deux :

. Renfort,

. Matrice.

I.2. Renfort

Le renfort, souvent sous forme de fibres, sert au transfert des charges mécaniques. Les fibres ont une forme remarquable dans la matrice qui possède des propriétés qui s'approchent de plus en plus de celles prévues par la théorie. Ces propriétés sont impressionnantes à cause de leur forme et des moyens de fabrication. La structure moléculaire d'une fibre est généralement alignée dans le sens de l'axe de fibre ce qui produit une structure forte dans cette direction. Les fibres sont donc fortes mais finies, ce qui leur confère une grande souplesse. On les commercialise essentiellement sous forme de fibres courtes (les feutres ou les mats) ou fibres longues (coupées au moment de la fabrication du matériau). Les fibres peuvent se présenter sous forme linéique, surfacique et multidirectionnelle **[STEV 04]**.

Parmi les fibres les plus utilisées dans l'industrie on a :

I.2.1. Fibres de verre

Il existe une large gamme de fibres de verre fabriquées en continu. Ces fibres sont à base de silice (SiO_2) combinée avec d'autres éléments. La plupart des composites à faible nombre de fibres de verre sont renforcés par des verres de type E développé initialement pour des applications électriques. La fibre de verre type R est également utilisée comme renfort grâce à ses propriétés mécaniques et à sa tenue à la chaleur très élevée. Les fibres de verre sont produites par l'étirage du verre fondu à travers une filière. Elles sont fabriquées avec une gamme de diamètres habituellement compris entre 5 et 25µm et une grande vitesse de l'ordre 250m/s.

Les fibres de verre sont fragiles et leur rupture brutale est sans déformation plastique. Elles souffrent également d'un module de Young faible et d'une densité plus élevée que celle d'autres fibres. En conséquence ces fibres ont été supplantées par d'autres fibres à plus haute performance pour les applications demandant un module spécifique élevé mais elles continuent à dominer de loin les composites à Grande Diffusion.

I.2.2. Fibres de bore

Elles peuvent être noyées sans difficulté dans des matrices métalliques et également organiques. Pourtant leur fabrication ne se fait pas facilement.

Le bore est dur, fragile, rigide et ne peut pas être étiré. Par conséquent la fabrication des fibres de bore se fait par dépôt en phase vapeur du bore sur un filament de tungstène. Les fibres de bore possèdent des propriétés élevées en traction mais il faut également noter leurs bonnes propriétés en compression.

I.2.3. Fibres de carbone

Le carbone est le sixième du tableau des éléments périodiques. Des fibres de carbone de très hautes performances ont été produites dans les années soixante, quelques années après la fabrication des premières fibres de bore. Les fibres de carbone ont été rapidement acceptées comme renforcement et adoptées au lieu des fibres de bore pour la plupart des applications, surtout pour les composites à matrice organique. Les fibres de carbone peuvent avoir presque les mêmes propriétés spécifiques que celles des fibres de bore, mais sont moins chères et plus fines.

La production actuelle de fibres de carbone destinées aux renforts de composites s'établit à 3.000 tonnes/an. Elles sont principalement utilisées pour les composites « *Hautes Performances* » en aéronautique, en construction industrielle et dans les sports et loisirs. La production de fibres de carbone repose sur la maîtrise de la production des fibres acryliques, précurseurs traditionnels des fibres de carbone, de formule générique.

$(CH_2\text{-}CHCN)n\text{-}(CH_2\text{-}CXY)n'$ (acrylonitrile + comonomère) par la voie classique du solvant, dite ex-Pan (Figure I.1). On opère par carbonisation de la fibre de polyacrylonitrile (PAN) sous atmosphère neutre d'azote dans des fours à pyrolyse de façon à ne conserver que la chaîne carbonée. La technologie développée par Sumitomo (Dialead), dite ex-Bray, fondée sur la distillation du pétrole, donne des fibres de qualité variable ; elle a connu un développement rapide. En dehors des secteurs de l'aéronautique, des sports et loisirs, les fibres de carbone ont largement été utilisées dans les composites « *Grande Diffusion* ».

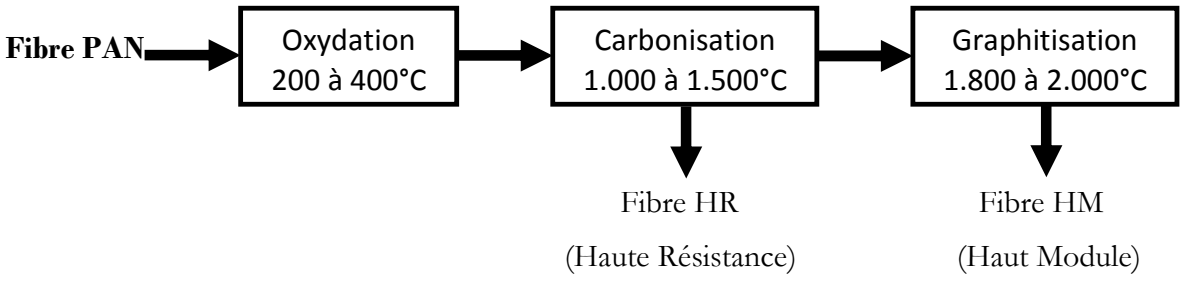


Figure I.1 : *Voie classique de la production des fibres de carbone*

I.2.4. Fibres aramide (kevlar)

La fibre aramide est obtenue a partir des polyamides aromatiques (ou polyaramide) par synthèse chimique à basse température ; ses propriétés diffèrent de celles des polyamides aliphatiques classiques (type PA 6-6, dit « *Nylon* ») ; on la nomme souvent « *Kevlar* », qui est la marque de son créateur Dupont de Nemours. Les composites renforcés de fibres d'aramide offrent une bonne stabilité en température (Jusqu'à 200°C en fonction de la matrice) mais souffrent :

- d'une adhérence moyenne entre matrice et fibres,
- d'un prix encore trop élevé : le prix de base est encore de l'ordre de 40 $/kg et de 160 $/kg pour la nouvelle fibre Zylon (PBO).

La production mondiale de fibres d'aramide atteint 40.000 tonnes/an, dont seulement 4.000 tonnes sont utilisées dans les composites.

Malgré leur résistance mécanique en traction, elles résistent mal en compression et dans le sens normal à l'axe de la fibre. De ce fait, elles sont noyées dans une matrice où sont mélangées d'autres fibres pour améliorer la tenue au choc d'une structure composite.

I.2.5. Fibres de polyéthylène haute ténacité

Présentent les avantages suivants :

. Légèreté (d = 0,95 à comparer à celle de l'aramide d = 1,44) ;

. Haute capacité de conversion de l'énergie cinétique (par exemple celle d'un projectile) en énergie thermique.

Les composites à fibres de polyéthylène restent encore marginaux, malgré leur utilisation dans le domaine de la balistique et du blindage (gilets bare-balles de Arès, plaques de blindage, casques ONU). Leur champ d'application est limité par leurs principales faiblesses :

- Mauvaise résistance à la température (fluage dès 90°C ; l'aramide ne se dégrade qu'à 400°C) ; Le fluage c'est une déformation lente du matériau quand on lui applique une charge permanente.
- Mauvaise adhérence entre les fibres et la matrice.

La production mondiale de fibres de polyéthylène haute ténacité représente 2.000 à 3.000 tonnes/an, dont moins de 200 tonnes sont utilisées dans les composites, Les principales marques sont : Dyneema de DSM (Pays Bas), Spectra aux Etats Unis.

I.2.6. Fibres naturelles

Pourront constituer une alternative intéressante aux fibres de verre en raison de leur plus grande facilité de recyclage lorsque leurs propriétés physiques seront mieux appréhendées. Les industriels (Sommer) et certains CRITT (tels Appollor) développent des composites avec des fibres naturelles (lin, chanvre, mais également sisal) qui apparaissent plus écologiques que les fibres de verre, en particulier plus facilement recyclables car elles peuvent être brûlées.

En outre :

- Leurs propriétés mécaniques pourraient atteindre celles des fibres de verre (module de Young) ;
- La fibre se travaille très facilement avec les technologies du textile (tissage).

Les fibres naturelles présentent plusieurs verrous techniques majeurs pour une utilisation massive dans les matériaux composites :

- Elles ne sont pas fabriquées par un processus industriel et la reproductibilité de leurs caractéristiques physiques ne peut donc pas être parfaitement maîtrisée,
- La quantité et la qualité dépendent de l'environnement et de l'humidité (de 8 ou 10% du taux d'humidité),
- Leurs caractéristiques mécaniques (résistance à la traction) moyennes ont engendré plusieurs échecs dans les projets d'intégration des composites à fibres naturelles dans l'automobile.

En réalité il existe une longue liste de fibres qui peuvent être utilisées comme renforcement mais les quatre premières dont nous avons parlé sont les plus importantes.

Les propriétés mécaniques des principales fibres de renfort sont résumées dans le tableau suivant 1.1 :

Type de renfort	Diamètre mono filament (µ)	Masse spécifique (kg/m^3)	Résistance		Module d'allongement	
			Traction (Gpa)	Compression (Gpa)	Elasticité (Gpa)	Rupture (%)
Verre E	10 à 20	2.6	2.5	1 à 1.2	72	4.5
Verre R		2.5	3.5		85	5.2
Carbone HR	6 à 7	1.8	3 à 4	1.1-1.8	230-250	1.3
Carbone HM		1.9	2.7		400-500	0.5
Aramide	12	1.45	2.8 à 3	0.3-0.5	120-130	2.5
Polyéthylène haut module		0.96	3		100	

Tableau I.1 : *Caractéristiques moyennes des fibres de renfort* **[ESCO 05]**

I.3. Matrice

La matrice est un liant qui maintient en place la dispersion des fibres, les protège physiquement et chimiquement et assure, en plus, la liaison mécanique entre les éléments de renfort.

Elle se présente sous plusieurs formes :

- Organique,

- Métallique,
- Minérale.

Suivant les caractéristiques de la matrice et des renforts, on distingue généralement deux grandes familles :

Les composites de grande diffusion, peu onéreux, qui occupent une large part du marché et les composites à hautes performances. Ces derniers, généralement renforcés de fibres, continues de carbone ou Diaramide, sont réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée : aéronautique, médical, sports et loisirs.

Les Polymères se divisent en deux grandes familles :

1. Les thermodurcissables, sont mis en forme par chauffage lors d'une transformation irréversible. Les principales résines thermodurcissables sont les polyesters insaturés, très largement utilisés, les résines époxydes et les résines phénoliques. Les composites à matrices thermodurcissables représentent environ 70% des composites transformés en Europe.
2. Les thermoplastiques, durcissent au cours du refroidissement. Le processus de transformation chimique lors de leur fabrication est réversible. Les principales résines thermoplastiques utilisées dans les composites sont le polypropylène, les polyamides et le polyéther-éther-cétone.

I.3.1. Matrices organiques

Les deux types de résines qui sont, actuellement, utilisées présentent des propriétés foncièrement différentes **[TRIP 07]** :

I.3.1.1. Résines thermoplastiques

L'Emploi des Polymères ThermoPlastiques (TP), renforcés avec des fibres courtes (et prochainement, avec des fibres longues) se développe fortement. Les polymères thermoplastiques ont une structure linéaire ; ils sont mis en forme par chauffage (les chaînes se plient), et durcissent au cours du refroidissement (les chaînes se bloquent). La transformation est réversible **[VIJA O5]**.

I.3.1.2. Résines thermodurcissables

Les résines ThermoDurcissables (TD) sont, en général, associées à des fibres longues. Les polymères thermodurcissables ont la forme d'un réseau tridimensionnel ; au cours de la polymérisation, ce réseau se ponte (double liaison de polymérisation) et durcit de façon définitive lors du chauffage selon la forme souhaitée. La transformation est irréversible **[PENN 98]**.

Les résines thermodurcissables principalement utilisées actuellement sont :

- **Résines polyesters**

Les polyesters insaturés sont les résines les plus utilisées dans les applications GD. Elles se présentent sous la forme d'une solution polyacide plus polyalcool qui se rigidifie sous l'action d'un catalyseur et de l'action de la chaleur. Elles présentent le grand défaut d'émettre des vapeurs de styrène au cours de la polymérisation et d'être difficiles à stocker **[NARA 99]**.

➢ **Résine époxyde**

C'est la plus utilisée dans l'aéronautique ; elle présente un bon accrochage sur les fibres et de bonnes propriétés mécaniques. Elle possède de bonnes propriétés jusqu'à une température de 170°C mais elle est plus coûteuse que la résine polyesters **[KARK 96]**.

➢ **Résine phénolique**

Les résines phénoliques sont obtenues par la polycondensation du phénol et du formol ; elles présentent une très bonne tenue au feu, sans fumée (d'où leur utilisation dans le ferroviaire). Elles sont fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à mettre en œuvre **[POTT 02]**. **[WANG 98]**

➢ **Résine thermostable**

Polymère présentant des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées appliquées de façon continue. Cette propriété est mesurée en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000 Heures sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques.

➢ **Résine vinylesters**

Les vinylesters sont des dérivés de polyesters et d'acide acrylique ; ils ont une bonne tenue à la fatigue et un bon comportement à la corrosion mais sont combustibles **[ESCO 05]**. Les propriétés mécaniques des principaux types de matrices organiques sont résumées dans le tableau suivant :

	Masse spécifique (kg/m^3)	**Module Elasticité (Gpa)**	**Résistance Traction (Mpa)**	**Module d'allongement Rupture (%)**	**Tenue à la Température en Continu (°C)**
Polyester	1.2	2.9-3.1	50-60	2-3	120
Epoxyde	**1.1-1.4**	**3**	**50-120**	**3-8**	**150-200**
Vinylester	1.1	3.4-3.5	70-85	2-5	100-140
Polyamide	1.4-1.5	4-20	30-40	<1	250-300
Phénolique	1.3	3.8-7	50	1-1.5	120-150

Tableau I.2 : *Caractéristiques moyennes des matrices thermodurcissables (TD) non renforcées*

I.3.2. Matrices métalliques

L'utilisation des matrices métalliques est encore actuellement en grande partie à un stade préindustriel. Plusieurs matériaux composites tels que ; l'Aluminium et ses alliages, Nickel, Titane, présentent une bonne conductibilité électrique et thermique, une bonne tenue à des températures élevées et de plus ils possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques transverses. Leur fabrication conduit à des coûts très élevés.

I.3.3. Matrices céramiques

Les matériaux utilisés sont les carbures de silicium et de carbone. Ils sont utilisés pour la fabrication des pièces qui subissent des contraintes d'origine thermique et leur coût est très élevé **[PROU 94]**.

I.4. Architecture de renforcement

Afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques des structures en composites, il est nécessaire de jouer sur la texture des renforts (leur architecture) pour créer une charpente résistante adaptée aux contraintes mécaniques. En fonction des propriétés recherchées, on rencontre plusieurs architectures de renforcements (Figure I.2).

- **Unidirectionnelle**

Les fibres sont orientées dans une même direction ; elles sont parallèles et peuvent se présenter sous deux formes :

- ✓ Sans liaison particulière (roving);
- ✓ Reliées par un fil (nappes).

- **Multidirectionnelle aléatoire**

Il est possible de fabriquer des composites avec des fibres disposées dans trois directions. Par construction tous les composites sont fortement anisotropes, puisque la rigidité et la résistance des fibres sont de l'ordre de 50 à 100 fois supérieures à celles des résines **[VIJA 05]**.

Elles peuvent se présenter sous les formes :

- . Fibres coupées et broyées, sans arrangement particulier,
- . Feutre de fibres agglomérées par un liant : le mat peut être à fibres courtes. (Longueur inférieure à 50 mm), sans orientation particulière ou à fibres continues.

- **Orientée**

Le tissu comporte des fils de chaîne ou de trame (fibres bidirectionnelles) ; suivant le mode de croisement de la trame et de la chaîne, le tissu sera une toile, un sergé ou un satin.

On réalise également, pour des applications particulières (aérospatiale, défense), des armatures de renforcements bi-ou tridimensionnelles. On réalise aussi des plaques ou coques dont la raideur et la résistance varient avec la direction de la sollicitation **[VIJA 05]**.

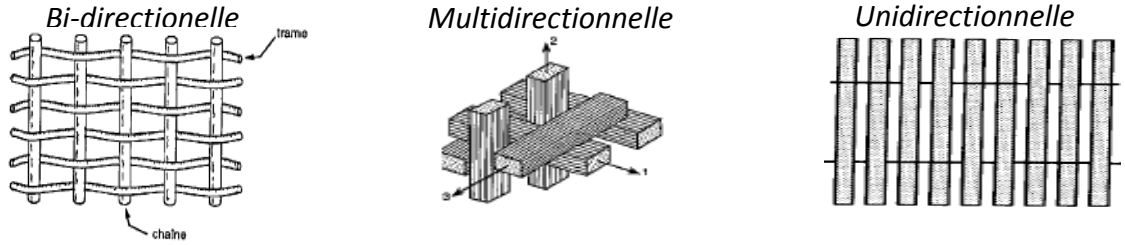


Figure I. 2 : *Principales orientations des fibres*

Certaines composites Hautes Performances (HP) utilisent des structures de fibres à orientation maîtrisée pour des performances mécaniques élevées **[MIJO 95]**.

I.5. Procédés de fabrication par moulage

A cause de leur souplesse, les fibres peuvent être rangées ou bobinées dans des directions diverses afin de mieux supporter les contraintes directionnelles que la structure subira au cours du travail. Il existe différentes techniques mais la plus utilisée est le moulage (Figure I.3).

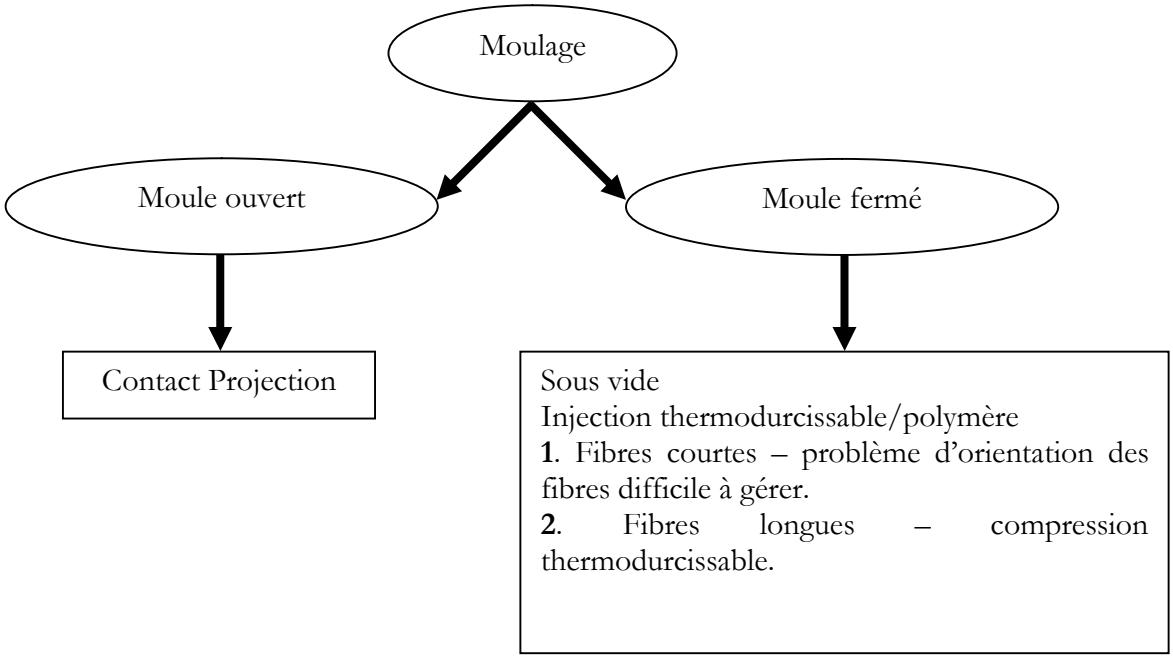


Figure I.3 : *Principaux procédés de moulage*

Nous retiendrons le formage par moulage des composites à renfort fibreux et à matrice résineuse. Les différentes étapes de fabrication sont illustrées dans la figure (I.4).

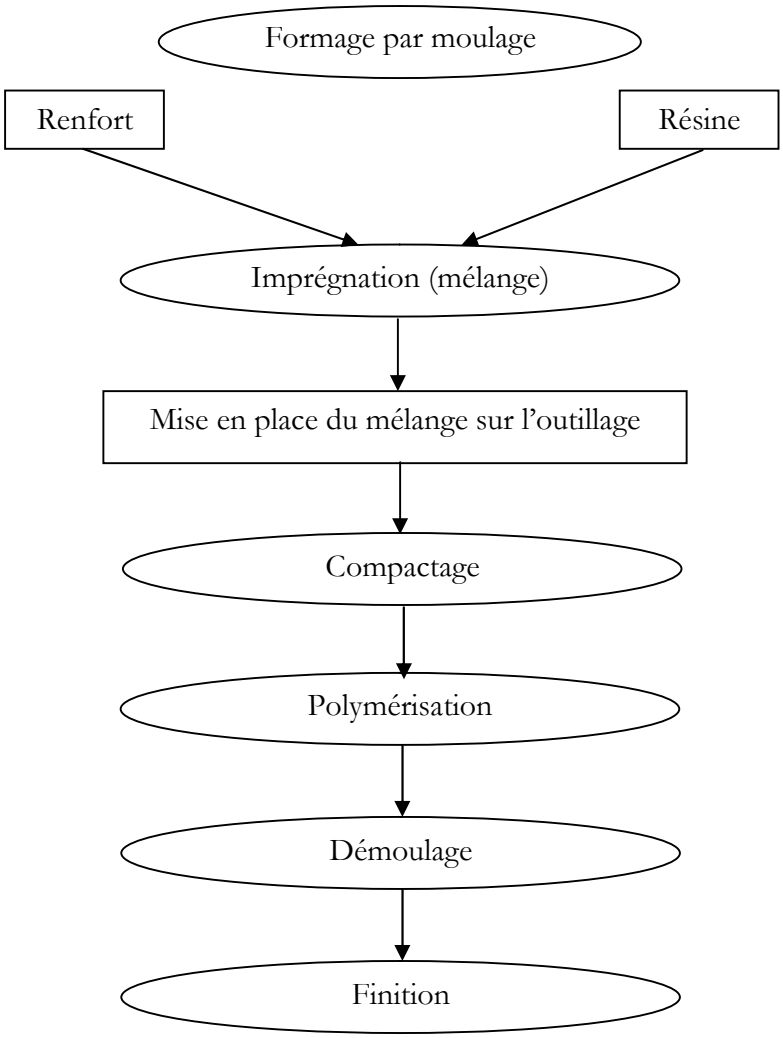


Figure I.4 : *Différentes étapes de mise en forme par moulage fermé*

On dispose le mélange renfort dans un moule après qu'il soit imprégné de résine, puis, on procède au compactage de l'ensemble pour chasser l'air restant.

Le mélange renfort résine ne devient un véritable matériau composite qu'après la phase de durcissement (réticulation) de la matrice, pendant laquelle cette dernière passe de l'état liquide à l'état solide par apport d'énergie. Le comportement thermique des thermoplastiques est comparable à celui des métaux ; par contre les thermodurcissables, à la température de leur injection dans le moule, atteignent une phase pâteuse puis subissent une transformation chimique interne irréversible qui durcit définitivement la matrice **[NARA 99]**.

Les procédés de fabrication les plus importants sont les suivants :

I.5.1. Moulage au contact

Technologie de réalisation de pièces prototypes après simulation. Le principe consiste à imprégner manuellement les renforts disposés dans un moule. C'est peu onéreux et des pièces de formes quelconques peuvent être réalisées mais à une cadence très faible. En effet, cette technique, par

suite d'une dilatation peut faire éclater la structure, d'où une altération mécanique qui entraîne souvent une dégradation chimique (humidité, agression atmosphérique) **[DEGA 06]**.

I.5.2. Moulage sous vide

Ce procédé est encore appelé moulage en dépression ou moulage au sac. Comme dans le cas du moulage au contact on utilise un moule ouvert sur le quel on dispose les couches de renfort imprégné, ainsi éventuellement que les axes de remplissage lorsqu'il s'agit de matériaux sandwichs. Le moulage sous vide consiste à utiliser simultanément le vide et la pression atmosphérique.

I.5.3. Moulage par injection de pre-impregné

Cette technique consiste à mouler des pièces à partir de résine thermodurcissable renforcée par des fibres de verre, utilisées surtout pour les pièces de carrosserie.

I.5.4. Moulage par pultrusion

Utilisation pour les composites Hautes Performances industrielles. Le principe est :

- Tirage,
- Mise en forme,
- Polymérisation de fibres continues imprégnées.

Les avantages sont :

- Production en continu,
- Possibilité de réaliser des sections très complexes,
- Taux de renfort élevé.

Les limites sont :

- Lenteur du procédé,
- Uniquement des profilés droits à section constante.

I.5.5. Moulage par enroulement filamentaire (Bobinage)

Cette technique n'est applicable qu'à la fabrication des pièces possédant un axe de symétrie et une évolution progressive des sections droites. L'application la plus répandue est la fabrication de réservoir de révolution tel que les enveloppes de propulseur et les citernes de stockage de liquide. Le principe de mise en œuvre consiste à enrouler le renfort préalablement imprégné de résine sur un mandrin ayant la forme intérieure de la pièce à fabriquer. Après bobinage, l'ensemble (mandrin et composite) est placé dans une étuve pour effectuer la réticulation de la résine. Quelle que soit la forme de la pièce, il est donc nécessaire d'éliminer le mandrin, sauf architecture particulière où celui-ci est une partie intégrante de l'objet fabriqué. Les avantages sont la disposition optimale des renforts, les très bonnes propriétés mécaniques et la possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions avec des surfaces internes lisses.

I.5.6. Moulage par injection de mousse

Cette technique permet d'obtenir des pièces de mousse de polyol renforcées par des fibres de verre, relativement de grandes dimensions, qui ont un bon état de surface et des résistances mécaniques et thermiques satisfaisantes.

I.5.7. Injection thermodurcissable (BMC)

(Bulk Molding Compound ou préimprégné en vrac). Procédé discontinu haute pression (100 bars). Alimentation et dosage du Compound, Injection-pression, maintien et réticulation, puis éjection.

Les avantages sont :

- + Réalisation de grande série,
- + Faible coût matière,
- + Peu de finition,
- + Temps de cycle.

Les limites sont :

- - Taux d'injection
- - Longueur des renforts,
- - Propriétés mécaniques du composite obtenues.

I.5.8. Compression thermodurcissable (SMC)

(Sheet Molding Compound ou préimprégnés en feuilles). Le principe consiste à déposer des feuilles de préimprégnés dans un contre moule chauffé, de comprimer le matériau avec un moule chauffé, avant réticulation puis éjection de la pièce.

Les avantages :

- Coût matière,
- Propriétés mécaniques et thermiques.

Les limites sont :

- l'aspect,
- Dimensionnement des presses et la finition.

I.6. Secteurs d'application des composites

Les composites sont largement utilisés dans l'industrie, parce qu'ils présentent de bonnes caractéristiques telles la rigidité, légèreté et résistance à des contraintes d'origine mécanique ainsi qu'à celles d'origine thermique.

I.6.1. Construction aéronautique

Le choix des matériaux, tel que l'industrie aéronautique, aérospatiale, automobile, ferroviaire, sports et loisirs, bâtiment, génie civil est toujours un problème complexe où le comportement coût/performance règne en maître.

Les composites de haute performance ont été longtemps confinés dans l'aéronautique civile à des pièces de structure secondaire (habillage intérieur, volets), plus rarement primaire et jamais à la voilure, car il se posait deux difficultés :

- Coûts élevés par rapport à l'aluminium,
- Risques de délaminage interdisant le vol sur les structures aérodynamiques chargées.

Les premières pièces composites ont été introduites sur les satellites à la fin des années 1970. Les matériaux utilisés sont essentiellement des fibres de carbone à haut module d'Young avec résine d'époxyde. Les premiers matériaux composites ont été introduits sur les missiles balistiques dans le milieu des années 1960 par l'utilisation de structures bobinées fibres de verre/résine époxyde, les structures bobinées fibres d'aramide/époxyde ayant été introduites dans la fin des années 1970. Les fibres de carbone pour la réalisation de structures bobinées ont été introduites dans le milieu des années 1970 **[ZINC 01] [NELS 98]**.

L'utilisation des matériaux composites dans les constructions aéronautiques entraîne un gain de poids substantiel. Leur emploi permet, à performances égales, des gains de masse variant de 10% à 20%. Le poids de l'avion moyen-courrier Boeing 767 a été réduit, par l'emploi des composites, de 921 kilogrammes par rapport à la solution conventionnelle. Les matériaux composites sont essentiellement utilisés pour la conception et réalisation des propulseurs à poudre des lanceurs de satellites et de leur tuyère d'éjection des gaz de propulsion, obtenue par bobinage de fibres de verre, de kevlar ou de carbone **[CHER 98]**, afin de résister à la pression interne résultant de la combustion du propergol solide et aux efforts de lancement qui, dans certain cas, se traduisent par des chocs et des vibrations.

Sur les avions commerciaux, les premiers appareils produits industriellement en grande série utilisaient essentiellement des alliages d'aluminium, de l'acier et du titane, aujourd'hui ; les avions commerciaux les plus récents utilisent en masse encore 54% d'alliage d'aluminium, mais 20% de matériaux composites ont été introduits dans la structure, 13% d'acier, 6% de titane et 7% de matériaux divers.

Certains obstacles à l'utilisation massive des composites sont progressivement levés, en particulier par des acteurs étrangers, par exemple :

- Dans le cadre du programme Advanced Composite Technology mené par la NASA et Boeing a été mis au point un nouveau procédé permettant de développer des ailes en composites 20% moins chères qu'avec des matériaux conventionnels,
- Développement de composites à mémoire de forme mené par British Aerospace et Daimler Benz,
- Décision d'Airbus d'équiper les fuselages de ses futurs A380 en technologie composite dite « *Glare* ».

I.6.2. Construction automobile

L'utilisation des composites dans le secteur automobile remonte à des origines relativement anciennes (fin des années 1980), mais ne s'est généralisé que très récemment, chez les grands constructeurs étrangers (Volvo, Mercedes) pour développer des coffres et hayons.

La société LOHEAC de transports routiers **[PUGL 03]**, a pu réduire substantiellement sa consommation de carburant grâce à l'économie du poids obtenue en remplaçant les cabines conventionnelles de ses tracteurs par de nouveaux éléments moulés en une seule pièce renforcés de fibre à haute résistance **[LIAN 05]**.

Les composites sont choisis pour la conception de ressorts à lames **[NARA 99]**. Ce sont des pièces de suspension routières très sollicitées, utilisées par les véhicules de gros tonnage et dont la lame secondaire, assurant 80% de la fonction suspension en évitant des ruptures brutales. **[LAIN 07]**.

I.6.3. Secteur du bâtiment

Horsmis le béton, les composites ont relativement peu pénétré le secteur du BTP, notamment du fait :

- d'un prix élevé comparé aux matériaux traditionnels (6 €/kg contre 3 €/kg pour l'acier et 1€/kg pour le bois),
- d'une relative méconnaissance des architectes et bureaux d'études vis-à-vis des composites,
- d'un manque d'information sur le cycle de vie (recyclabilité, durabilité).

Les qualités des composites (légèreté, résistance au feu, résistance mécanique et chimique), permettent de prévoir un développement prometteur. Les fournisseurs de solutions composites (Acome, Uniject, Gimm Menuiseries, Owens Corning, etc.) ont développé de nombreux produits présentés au salon JEC d'avril 2000 :

. Fenêtres,
. Portes,
. Substituts d'ardoise,
. Renforts de poutres, …etc.

LES PROPRIETES DES MATERIAUX COMPOSITES PAR SECTEUR									
	Aéronautique	**Automobile**	**Ferroviaire**	**Bâtiment**	**Construction industrielle**	**Industrie nautique**	**Médical**	**Electricité**	**Sports et loisirs**
Durée de vie									
Rigidité				X		X	X	X	X
Résistance mécanique				X	X	X	X		X
Tenue à la fatigue	X					X			
Résistance à la corrosion	X	X		X		X	X	X	
Etancheité				X	X				
Sécurité									
Tenue aux chocs		X				X	X		X
Tenue au feu	X		X	X	X			X	
Isolation thermique				X	X			X	
Isolation électrique								X	
Amortissement vibrations					X				X
Conception									
Intégration de fonction	X	X						X	
Formes complexes	X	X	X	X					X
Transparence ondes électromagnétiques								X	
Allégement de structures	X	X					X		X

Tableau I.3 : *Propriétés des matériaux composites par secteur*

I.6.4. Loisirs et sports

De part leur légèreté, leur bonne tenue à la fatigue statique et dynamique et leur stabilité dimensionnelle, les matériaux composites sont des matériaux idéaux pour la fabrication et la conception de très nombreux articles de sports et de loisirs tel que les raquettes de tennis, les cannes a pêche et de hockey,…….

Les constructeurs de matériels de sport et loisirs ont depuis longtemps adopté les composites, développés notamment par Shappe Technique et Ems Chimie (Suisse) ; ces nouveaux matériaux leur ont permis de faire preuve d'une grande créativité, tout en présentant des propriétés mécaniques intéressantes qui ont, dans une large mesure, été à l'origine du développement récent des sports de glisse modernes. (skis moulés et non stratifiés).

Le Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE) à Saint Avold ou du SIAAP (Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne) développe des matériaux composites pour leurs équipements de traitement des eaux.

I.6.5. Autres domaines d'utilisation des composites

Les matériels ferroviaires présentent de nombreuses possibilités d'utilisation des matériaux Composites comme le montrent la figure I.5.

- Les développements récents de l'entreprise allemande d'équipements de trains pendulaires, Comtas (Allemagne), secteur d'excellence où les acteurs européens font maintenant front commun,
- Le projet de Bombardier-ANF de réaliser des wagons en structure composite.

L'adaptation de composites, dans l'industrie maritime, permet de diminuer le poids des structures de bateaux rapides (patrouilleurs, bateaux d'intervention ou de service) tout en ayant une résistance suffisante afin d'avoir pour résultat soit une augmentation de la vitesse pour une puissance donnée, soit une meilleure rentabilité pour la même vitesse ou soit l'utilisation d'une motrice moins puissante et moins onéreuse **[HUAN 02]**.

L'équipement industriel (boîtes de stockage, isolation) et l'équipement électronique, représentent déjà 26% du marché des composites à matrice organique. Le potentiel plurifonctionnel des composites (alliant par exemple étanchéité et propriétés électriques) y est important. En électronique, les boîtiers céramiques pour microprocesseurs d'Egide, récemment introduits au Nouveau Marché, sont utilisés dans le monde entier **[WALL 06]**.

Pales d'aérogénérateurs

Aéronautique

Figure I.5 : *Domaines d'application des matériaux composites*

Les composites jouent un rôle croissant dans le secteur dentaire (implants) et biomédical (matériaux prothésiques), en dépit de fortes contraintes de biocompatibilité, ainsi que dans la réalisation d'instruments de musique (pianos, clavecins, violons et mêmes accordéons).

I.6.6. Voies d'un développement durable

Les composites devraient se développer dans les prochaines années. Cependant, pour y parvenir, l'industrie des matériaux composites devra intégrer les contraintes d'un développement durable.

Ainsi, à partir de 2004, 85 % du poids des véhicules hors d'usage devront être recyclés. Actuellement, il n'existe pas de solution technique pleinement opérationnelle et économiquement viable pour recycler les composites utilisés dans le secteur de l'automobile. Ces composites sont, pour l'essentiel, thermodurcissables **[CHEN 06]**.

Cet enjeu majeur pour la filière dépend d'une mobilisation de l'ensemble des acteurs et de leurs efforts de recherche de développement. Quelques initiatives industrielles se développent en Europe, notamment Mecelec Composites et Recyclage en France, opérateur de la seule usine de recyclage de composites, et Ercom en Allemagne.

Techniquement, la valorisation des matériaux thermodurcissables peut passer par le broyage et l'utilisation des granulats obtenus sous forme de charges à très faible valeur ajoutée pour résines, bitumes et ciments. L'incinération dans les cimenteries constitue une seconde voie possible. Mais les impératifs de recyclage devraient favoriser l'utilisation de composites thermoplastiques, que l'on peut plus facilement retraiter.

Dans l'industrie nautique, le personnel est soumis aux émanations de Composés Organiques Volatils (COV, en particulier le styrène). En Europe, les industries scandinaves et allemandes appliquent des normes plus strictes qu'en France et militent pour une harmonisation des réglementations nationales. Le renforcement des normes actuellement en vigueur en France constituerait, pour les transformateurs en moule ouvert, une contrainte supplémentaire affectant leurs coûts.

Afin que les bureaux d'études utilisent davantage les matériaux composites, il faudra dans l'avenir mieux les caractériser. Cela permettra aux concepteurs de développer une analyse fonctionnelle qui intègre tous leurs apports. En effet, ces matériaux souffrent d'un défaut de modélisation et de normalisation face à des matériaux traditionnels comme l'acier, qui font l'objet de normes nationales ou européennes. Pour caractériser efficacement ces matériaux, des logiciels de conception et de modélisation doivent faire l'objet d'un développement plus large qu'aujourd'hui.

I.6.7. L'innovation au cœur du développement

Pour les entreprises du secteur industriel, l'innovation est un moyen privilégié de répondre aux contraintes croisées de leurs fournisseurs et de leurs clients.

Certaines innovent en mettant sur le marché de nouveaux produits :

- Résines,
- Semi-produits nouveaux plus sûrs et plus rapides.

D'autres développent de nouveaux procédés en mettant au point de méthodes ou outillages plus rapides et plus performants. Les entreprises doivent enfin innover en mettant en oeuvre des outils de conception efficace.

I.7.Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet de généralités sur les matériaux composites, leurs propriétés physiques et mécaniques, le mode de fabrication des pièces en matériaux composites tel que le moulage, leur utilisation dans le secteur industriel tel que l'automobile, le sport et l'aéronautique…etc.

Par ailleurs, nous avons décrit les différents types de matériaux et résines les plus utilisées dans l'industrie.

Nous nous intéressons dans les chapitres suivants à l'analyse de la résine nommée la RTM6 par l'analyse thermique DSC (Differentiel Scanning Calorimetry) et ATG l'analyse thermogravimétrie ainsi que l'analyse spectroscopique par Infra-Rouge (IRTF) et Raman pour obtenir une signature du produit pour une analyse au vieillissement de la résine.

REACTIONS CHIMIQUES

ET MODE OPERATOIRE

Chapitre 2

Réactions chimiques et mode opératoire

II.1. Introduction

Les processus directs sont fréquemment aussi appelés processus de moulage liquide. Ils appartiennent à une catégorie de techniques de production qui diffèrent fondamentalement des technologies de fabrication basées sur prepreg ; la seule différence avec le prepreg c'est que la résine et le renfort sont combinés et traités dans la même opération de moulage. Le bâti de transfert de résine (RTM), l'infusion de film de résine (RFI) et le RTM assisté par vide (VaRTM), également appelé infusion liquide de résine (LRI), sont probablement les processus les plus significatifs à mentionner, dont beaucoup de variantes ont été développées.

Dans ce chapitre nous étudierons les principaux types de résines ainsi que leurs structures, les effets de transitions moléculaires pendant le phénomène de réticulation de la résine, la structure chimique et les formules développées des différents réactifs lors de la polymérisation ainsi que le stockage, le danger des résines et enfin le mécanisme réactionnel.

II.2. Réseaux époxydes

Les résines époxydes sont largement utilisées dans les adhésifs et les revêtements grâce à leur dureté, leur bonne adhérence et leur résistance. Elles sont remarquables pour leur haut degré de réactivité vis a vis de nombreux réactifs. Elles se combinent aux molécules à hydrolithe labile tels que les amines **[STEV 04]** et **[KARK 96]**, les anhydrides d'acide **[VIJA 05]** et **[NARA 99]** et les acides carboxyliques **[CHER 98]**. Leur réticulation en présence de durcisseurs conduit à des matériaux thermodurcissables doués de propriétés particulières élargissant leur domaine d'application **[ESCH 06]** et **[MONN 98]**.

Les propriétés physiques, mécaniques et électriques du réticulât dépendent des conditions du processus de réticulation de la résine. Par conséquent, l'étude cinétique de la réticulation est non seulement importante pour mieux comprendre la structure propre, mais elle donne aussi les éléments qui permettent d'optimiser les conditions de travail lors de la transformation.

II.2.1. Principaux types de résines époxydes

Il existe plusieurs types de résines époxydes :

II.2.1.1. Résines époxydes novolaques

Elles sont obtenues par action du formaldéhyde sur le phénol en solution acide pour obtenir les époxydes formol phénol novolaques ou (époxydes formol crésol novolaques). Ces résines ont une bonne stabilité à haute température, mais elles sont fragiles (cassable) **[ZINC 01]**.

II.1.1.2. Résines époxydes à base d'amines aromatiques

Il s'agit principalement du TGMDA (TetraGlycidylMethylDiAniline). Ces résines ont d'excellentes propriétés thermiques.

- **Résines époxydes à base de para-aminophénol**

C'est une résine trifonctionnelle appelée le TriGlycidyléther du Para-AminoPhénol (TGPAP), très utilisée pour la fabrication des pré-imprégnés et les adhésifs.

- **Résines époxydes souples**

Les résines époxydes souples sont caractérisées par un squelette ne comportant pas de noyau aromatique (ou un seul). Elles peuvent se mélanger avec d'autres résines époxy pour améliorer leur résistance au choc. Par ajout de Brome ces résines ont un meilleur comportement à la chaleur. **[DENQ 99]**.

II.3. Constituants des adhésifs époxydes

Les adhésifs époxydes sont constitués de : Un ou plusieurs pré-polymère(s) époxyde(s) : composés moléculaires caractérisés par la présence d'au moins deux groupes époxydes, ou cycles oxirannes, en bout de chaîne. Un groupe époxyde est un hétérocycle composé de deux atomes de carbone liés à un atome d'oxygène (Figure II.1).

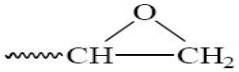


Figure II.1 : *Structure chimique du groupe époxyde*

Selon le nombre de fonctions époxydes dans le pré-polymère (2, 3 ou 4), celui-ci est bi, tri ou tétra-fonctionnel. Il existe de nombreux pré-polymères époxydes, le plus connu d'entre eux étant la Tactix 134, DGEBA ou DiGlycidylEther du Bisphénol A connu pour être radio-résistante. Dans l'industrie aéronautique, le plus couramment utilisé est la TGMDA ou 4,4' TétraGlycidylMéthyléneDiAniline (TGDDM en anglais, pour 4,4' TetraGlycidylDiaminoDiphenylMethane). C'est un pré-polymère tétra-fonctionnel de formule chimique (Figure II.2).

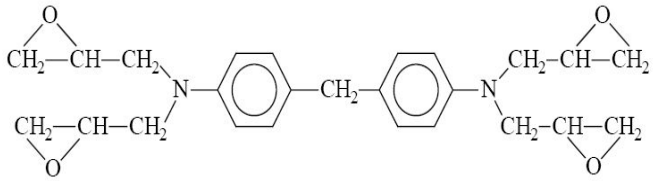
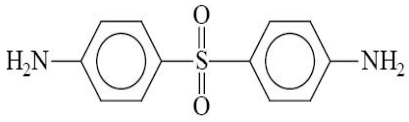
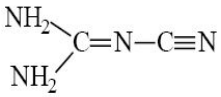


Figure II.2 : *Structure chimique de la TGMDA*

Les durcisseurs ou agents de réticulation par leur action sur les groupements époxydes, permettent la formation du réseau tridimensionnel réticulé. Ils peuvent être de nature chimique très variable (amine, anhydride…) **[MONN 99]**. Les principaux durcisseurs employés sont la DDS, ou 4,4' DiaminoDiphénylSulfone et la DDA, ou DicyanDiAmide. Les formules chimiques de ces deux composés sont représentées par la Figure II.3.



(a) *DDS*



(b) *DDA*

Figure II.3 : *Formules chimiques : (a) DDS, (b) DDA*

Le tableau suivant regroupe quelques caractéristiques de la TGMDA, de la DDS et la DDA.

	Masse molaire (g/mole)	Aspect à température ambiante	Solubilité
TGMDA	422	liquide visqueux jaune	très bonne dans CH_2Cl_2 et CH_3CN, presque insoluble dans H_2O et alcools
DDS	248	solide blanc cristallisé $T_f = 162°C$	soluble dans l'acétone, CH_2Cl_2 et les alcools, presque insoluble dans l'eau
DDA	84	solide blanc cristallisé, existe sous deux formes tautomères $T_f = 207°C$	peu soluble dans l'eau et les alcools

Tableau II.1 : *Caractéristiques de TGMDA, DDA et DDS*

Selon les propriétés physiques, chimiques et/ou mécaniques souhaitées, d'autres composants sont introduits tels que, des charges minérales, des catalyseurs, des plastifiants, des antioxydants, des agents ignifuges…

- **Charges minérales**

Elles peuvent intervenir à des taux très importants, de l'ordre de 65% de la masse de la résine. Elles permettent d'augmenter la viscosité de la résine non réticulée, et améliorer la tenue thermique et les propriétés mécaniques du réseau réticulé. Il s'agit généralement de particules de silice mais on trouve aussi des charges à base d'aluminium (Al pur, Al_2O_3, $Al(OH)_3$), de Magnésium…

- **Catalyseurs**

Ils servent à augmenter la vitesse de réticulation. Leur nature dépend des constituants de la résine. Les catalyseurs généralement utilisés avec la TGMDA sont des composés de type BF_3 quand le durcisseur est la DDS et des méthylurées (Monuron et Diuron, respectivement 4-chlorophényle-1,1-diméthylurée et 3,4-dichlorophényle-1,1-diméthyurée) quand le durcisseur est la DDA **[WRIG 89]**.

- **Plastifiants ou diluants**

Employés modérément, de l'ordre de quelques pourcent, ils permettent de réduire la viscosité sans trop diminuer les caractéristiques mécaniques (Figure II.4).

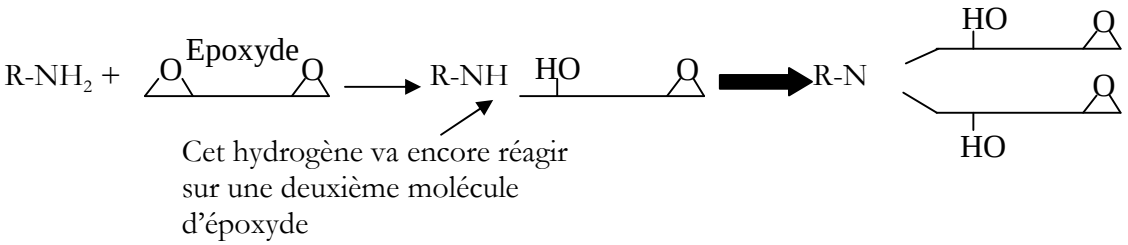


Figure II.4 : *Mécanisme réactionnel pendant le processus de polymérisation*

- **Antioxydants**

Comme leur nom l'indique, ils diminuent la vitesse de dégradation par oxydation. On distingue les stabilisants primaires, qui empêchent les scissions de chaînes par mécanismes radicalaires, les stabilisants secondaires, qui décomposent les hydropéroxydes. Citons à titre d'exemple le noir de carbone, certaines amines, des phosphites et des phénols encombrés comme le BHT.

II.3.1. Agents ignifuges

Ils ralentissent les phénomènes de combustion. Il peut s'agir de charges minérales, qui vont agir comme des puits de chaleur, ou de composés plus spécifiques comme l'alumine tri-hydratée, $Al(OH)_3$, qui permet de libérer de l'eau par une réaction fortement endothermique.

II.3.2. Réticulation

La synthèse d'un polymère époxyde est une réaction de réticulation entre le pré-polymère époxyde et le durcisseur, donnant naissance ainsi à une structure tridimensionnelle. La réticulation peut être

accélérée par ajout de catalyseurs. Gillham et al, ont largement étudié les phénomènes de réticulation et établi des diagrammes d'état Temps - Température - Transformation (TTT) **[GAN 89]** et **[PANG 90]**.

Ces diagrammes (Figure II.5) permettent de suivre l'évolution du système en fonction du temps et de la température de réticulation.

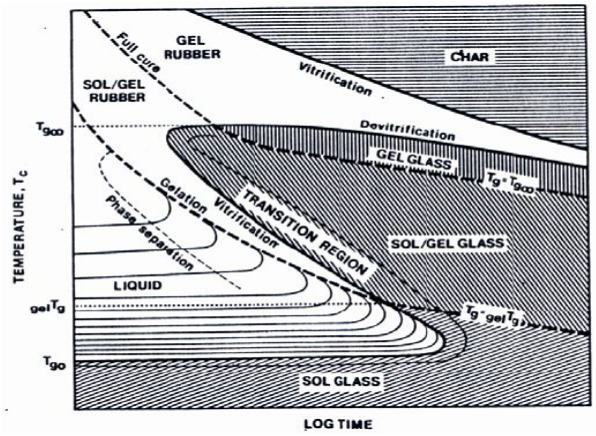


Figure II.5 : *Diagramme : Temps-Température-Transformation (TTT)*

Le durcissement se fait : soit par homopolymérisation (action d'amorceurs) ; soit par copolymérisation (avec des agents réticulants de différents types).

Réaction avec les anhydrides d'acides : Il y a trois types de réactions principales :

Réaction 1

L'anhydride attaque un des groupes OH (Hydroxyle) de la résine époxyde qui initient la réaction (Figure II.6).

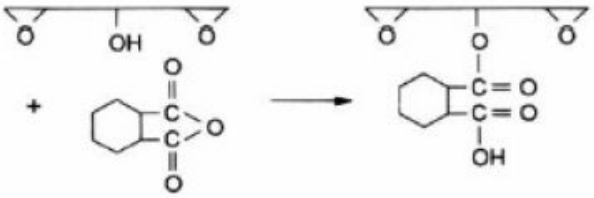


Figure II.6 : *Structure chimique de la réaction 1*

Réaction 2

Le groupe OH formé sur l'anneau phtalique va réagir avec un groupe époxydique d'une autre molécule.

Réaction 3

Le groupe époxydique d'une molécule peut attaquer le groupe OH d'une autre molécule sous l'effet catalytique du durcisseur (Figure II.7) :

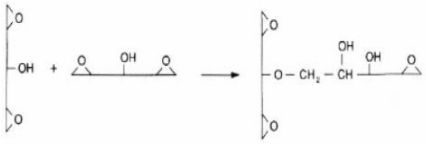


Figure II.7 : *Structure chimique de la réaction 3*

II.3.3. Polyépoxydes

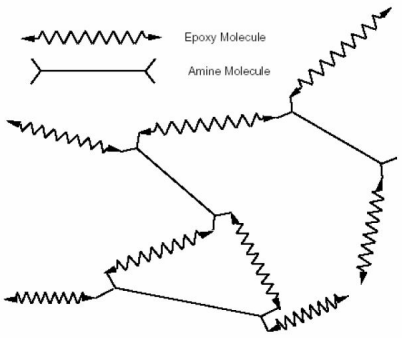


Figure II.8 : *Représentation schématique de la résine époxyde*

La cuisson des polyépoxydes passe par deux étapes importantes :

• La **gélification** correspondant à la formation d'un réseau tridimensionnel infini et par passage de l'état liquide à l'état caoutchoutique, et apparition d'une première molécule tridimensionnelle occupant tout le volume réactionnel (percolation).

• La **vitrification** qui se produit lorsque la température de transition vitreuse du système devient égale à la température de cuisson. Le système passe de l'état liquide ou caoutchoutique à l'état vitreux, ce qui s'accompagne d'une importante chute de la mobilité moléculaire et, par conséquent, d'un arrêt des réactions chimiques.

De plus, on constate que pour les températures de réticulation élevées, il y a compétition entre la polymérisation et la dégradation thermique. Les mécanismes réactionnels gouvernant le processus de réticulation sont complexes et dépendent des conditions de température, des proportions des différents intervenants chimiques et de la présence ou non d'un catalyseur.

Les différentes réactions chimiques envisageables sont :

- Attaque nucléophile de l'amine primaire (R-NH_2) sur le cycle époxyde.
- Attaque nucléophile par l'oxygène du groupement hydroxyle (-OH) sur le cycle époxyde.
- Attaque nucléophile de l'amine secondaire (RR'-NH) sur le cycle époxyde.
- Attaque nucléophile de l'oxygène d'un cycle époxyde sur un autre cycle époxyde.

Différentes études résumées par Wright concluent que la réaction principale est l'attaque nucléophile d'un groupement amine primaire sur le cycle oxiranne (époxyde) tant que la température de transition vitreuse du réseau formé reste inférieure à celle de la vitrification **[WRIG 89]**. Passé ce stade, la mobilité moléculaire est faible et la réaction hydroxyle/époxyde devient majoritaire. Les réactions époxyde/époxyde et amine secondaire/époxyde sont quasiment inexistantes. Néanmoins, la contribution de chaque type de réaction à la structure du réseau final dépend fortement des compositions relatives de chacun des constituants. Morgan et al. observent que la T_g la plus élevée d'un mélange TGMDA/DDS est obtenue pour un taux de durcisseur qui implique théoriquement la moitié des cycles oxirannes **[MORG 79]**. Ils en concluent que les réactions secondaires jouent un rôle

important lors de la réticulation ce qui permettrait d'expliquer qu'un réseau qui devrait être aussi mal réticulé possède des propriétés mécaniques remarquables. Morgan et Mones observent qu'il est impossible d'obtenir une réticulation complète d'une résine TGMDA/DDS à 180°C sans ajout d'au moins 5% de catalyseur de type BF_3 **[MORG 87]**. Enfin, selon Morgan, on obtient, après réticulation d'une résine TGMDA/DDS en présence de catalyseur de type BF_3, une structure fortement hétérogène avec des nodules. Comme le note Galy, il existe une controverse dans la littérature sur la morphologie nodulaire des résines époxydes **[GALY 85]**. Certains auteurs certifient l'existence de nodules au sein de la matrice alors que d'autre les attribuent à un artefact de la méthode d'observation optique. Pour Wright, même s'ils existaient, il n'y a néanmoins aucune preuve que ces nodules soient des régions de degré de réticulation différent de celui de la matrice **[WRIG 89]**.

Le monomère époxyde est polymérisé avec un agent de réticulation qui peut être un anhydride d'acide, un phénol, ou le plus souvent une amine. La DETA, ayant fait l'objet de nombreux travaux précédents (comme ceux de POSSART), est utilisée dans l'industrie comme durcisseur (colles Araldite). Quant à l'IPDA, elle est la seule amine jouant le rôle de catalyseur par action sur les métaux ou leurs oxydes. La DAE, choisie comme molécule sonde par François DEBONTRIDDER pour sa simplicité, est une diamine aliphatique de masse molaire faible.

Enfin les Propane Diamine, butane diamine et Penta Diamine ont été utilisées, avec la DAE (ou EthaneDiamine), pour étudier l'influence de la longueur de la chaine carbonée fixée sur les fonctions amine, et les propriétés physico-chimiques et mécaniques des interfaces formées.

Nom usuel	DiEthyléneTriAmine
Abbreviation	DETA
Nom chimique	DiEthyléneTriAmine
Formule chimique	NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2
Etat à 25°C	Liquide transparent
Masse molaire	103,17g/mol
Fonctionnalité	5
Densité	0,955g/cm^3
Température de fusion	- 35°C
Température d'évaporation	199°C à 209°C
Viscosité	0.071Pa.s à 25°C

Caractéristiques chimiques de la DETA

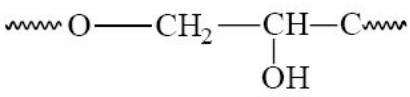
II.4. Transitions moléculaires dans les résines époxydes

Sous l'action de la température, un matériau polymère franchit un certain nombre de transitions caractéristiques qui se traduisent, quand la température croit, par une augmentation de la liberté de mouvement des chaînes macromoléculaires et une diminution de la rigidité du matériau. Ces transitions, mettant en œuvre des mouvements moléculaires spécifiques, sont, pour des résines époxydes, dans l'ordre des températures croissantes :

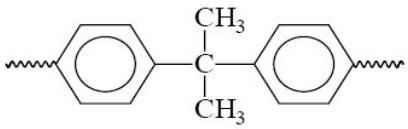
• La transition δ, à basse température (-270°C), qui est associée aux mouvements d'oscillation des unités structurales **[KAEL 73]** ;

• La transition γ, aux environs de -120°C, qui est associée à des mouvements de rotation des groupements méthylène -CH_2- **[BERS 99]** ; **[HALA 89]** ; **[URBA 91]** ;

• La transition *β* intervient pour -70°C<T<-40°C, elle est associée aux mouvements de chaînes flexibles possédant de petites ramifications comme les groupes hydroxyéther et/ou Diphénylpropane (Figure II.9) **[GERA 92]** ; **[HALA 89]** ; **[KAEL 73]** ; **[MIJO 81]**.



(*a*) : *Structure chimique du groupement hydroxyéther*



(b) : *Structure chimique du groupement DiPhénylPropane*

Figure II.9 : *Structures chimiques des groupes hydroxyéther (a) et diphénylpropane (b)*

L'influence de la nature et de la structure chimique du polymère sur la T_g a été largement étudiée, ce qui facilite le choix d'un polymère pour une application donnée.

II.4.1. Influence de la nature chimique et de la stœchiométrie des composants

La T_g d'un système époxyde/durcisseur est fortement influencée par la nature chimique des deux constituants **[HALA 89]**. De même, Morgan et al. observent que la structure et les propriétés d'une résine TGMDA/DDS dépendent fortement du taux de durcisseur utilisé **[MORG 79]** **[OCHI 88]**.

II.4.1.1. Effets de géométrie des constituants

L'introduction d'un groupement chimique flexible a pour conséquence d'augmenter la mobilité moléculaire du réseau, donc de réduire la T_g. De même, la présence de longues chaînes aliphatiques augmente cette mobilité donc réduit la T_g. Au contraire, les cycles aromatiques, relativement rigides, tendent à augmenter la T_g.

II.4.1.2. Effets des liaisons secondaires

La création au sein du réseau de liaisons secondaires (liaisons hydrogène ou de type Van Der Waals) provoquent un arrangement des chaînes dans une conformation donnée, ce qui aboutit à une baisse de la mobilité moléculaire, donc à une augmentation de la température de transition vitreuse.

II.4.1.3. Effet de la réticulation

L'augmentation du degré de réticulation provoque une augmentation de la T_g par une baisse de la mobilité moléculaire au sein du réseau **[HALA 89]** ; **[HARI 97]** ; **[WOLF 99]**.

Une T_g élevée sera obtenue dans un réseau fortement réticulé, contenant de petites chaînes rigides.

II.5. Partie expérimentale

II.5.1. Réactifs

Le Diglycidyl Ether du Bisphénol A, de nom systématique est Bis (4-(2,3 epoxypropoxy) phényl) propane), en abréviation (DGEBA) est utilisé sous sa présentation commerciale (Dow Chemical Company ; DER 332) la masse équivalente par équivalent époxy est de 174,25 g/mol. Ce prépolymère est synthétisé par réaction de polycondensation, en milieu alcalin entre l'épichlorhydrine (Chloro-époxy-2,3 propane) et le bisphénol A (Isopropylidéne 4,4' diphénol). La valeur de l'indice n est fonction du rapport Epichlorhydrine sur Bisphénol A ; n = 0,03 correspond à la polymolécularité la plus faible possible commercialement accessible ; dans ce cas, sa température de fusion est de 47°C, sa densité est de 1.17g/cm^3, sa masse molaire est de 348 g/mol et sa viscosité est de 4 à 6 Pa.s à 25°C.

La DGEBA (Figure II.10 et Tableau II.2) est parfois cristallisée lorsque n=0 ; dans ce cas elle est placée dans une étuve à 80°C jusqu'a l'obtention d'un liquide transparent, puis elle est refroidie lentement jusqu'à température ambiante.

- Si 0<n<1 ; la résine époxyde est liquide,
- Si 1<n<1,5 ; la résine époxyde est très visqueuse,
- Si n>1,5 ; la résine époxyde est solide.

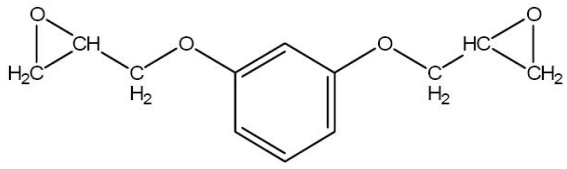


Figure II.10 : *DiGlycidyl Ether du Bisphénol A (DGEBA)*

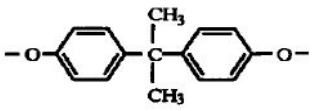
Nom	Formule chimique	M	F
Diglycidyl Ether du Bisphénol A DGEBA n=0.33	CH_2-CH-CH_2-[(BA)-CH_2-CH-CH_2]-(BA)-CH_2-CH-CH_2 (O) (O) Avec : (BA)= 	348	2

Tableau II.2 : *Composition chimique de la Diglycidyl Ether du Bisphénol A*

II.5.2. Composition et indications

Attention ce sont des composants dangereux.

. Bisphénol-A-Epichlorhydrine ; résine époxyde de poids moléculaire moyen 700.
Xi, N ; R 36/38-43-51/53, CAS 25068-38-6, NLP: 500-033-5, de teneur 50-100%.

. Bisphénol-F-Epichlorhydrine poids moléculaire moyen 700.
Xi, N ; R 36/38-43-51/53, CAS : 9003-36-5 de teneur 10-25%.

. 1,6-Hexandioldiglycidylether, CAS : 16096-31-4 de teneur 10-25%.
Xi ; R 36/38-43-52/53.

II.5.2.1. Désignation du danger

X_i : Excitant

N : Dangereux pour l'environnement Indications de danger particulières à l'homme et d'environnement.

. **R 36/38 :** Provoque les yeux et la peau.
. **R 43 :** Sensibilité possible au contact de la peau.
. **R 51/53 :** Toxiques et polluants des eaux.

En fait il s'agit de résines bicomposantes pour lesquelles la réaction de polymérisation nécessite un apport énergétique important.

- La préparation de la résine (pas de mélange donc pas de risques associés),
- Les moyens de mise en œuvre.

II.5.3. Réactions

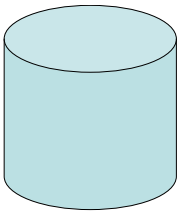
Les résines sont préparées par action de l'Epichlorhydrine avec un composé hydroxylé (bisphénol A, F ou mélange des deux), additionné d'un durcisseur. Le durcisseur est un produit capable de réagir, soit avec l'Epichlorhydrine, soit avec le Bisphénol **[LEVC 95]**.

Dans le premier cas, les durcisseurs utilisés sont des polyamines (4,4' DiaminoDiphénylMéthane), des acides (acide HexaHydroPhtalique), des anhydrides, des novolaques (résines phénoliques thermoplastiques), des polyamides ou des Polyaminoamides.

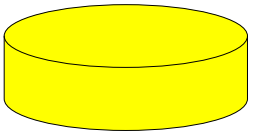
Dans le second cas, le durcisseur est soit un acide organique, soit un Polyisocyanate.

Si les réactifs existent séparément, ils seront mélangés avant emploi alors qu'ils durcissent à température ambiante. Il existe des mélanges déjà effectués avant emploi tels que les résines époxydiques associées à des résines aminées, phénoliques ou acryliques thermodurcissables qui durcissent par cuisson au four.

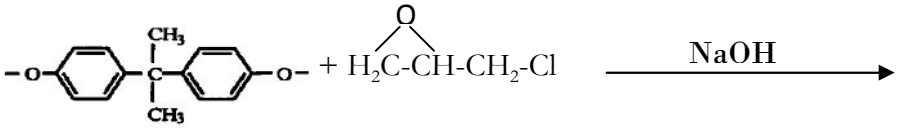
II.6. Constitution d'une résine époxy



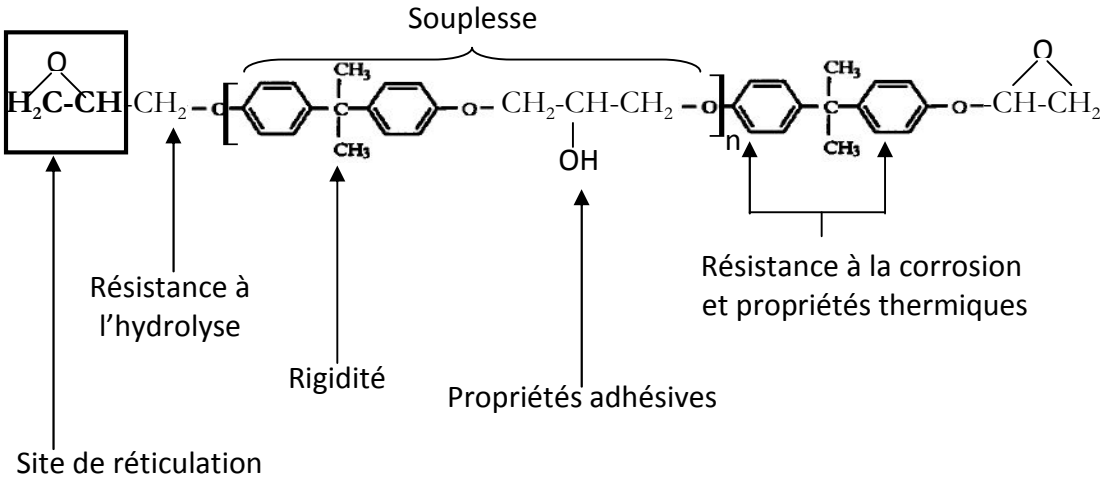
Résine 100PP (Part Pondéral)



Durcisseur 10 à 50 PP

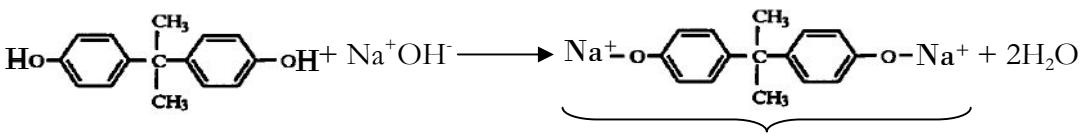


Bisphénol A l'Epichlorhydrine



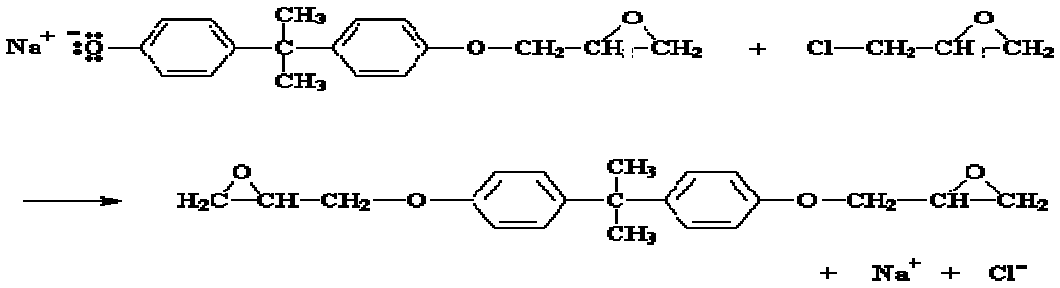
Les groupes époxydiques à chaque extrémité de la chaîne et les groupes hydroxyles OH au milieu de la molécule sont responsables de la très grande réactivité des résines époxydes avec les durcisseurs du type anhydride.

II.6.1. Mécanisme réactionnel

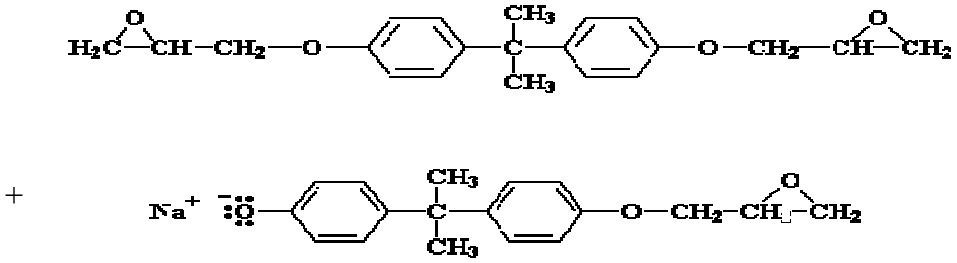


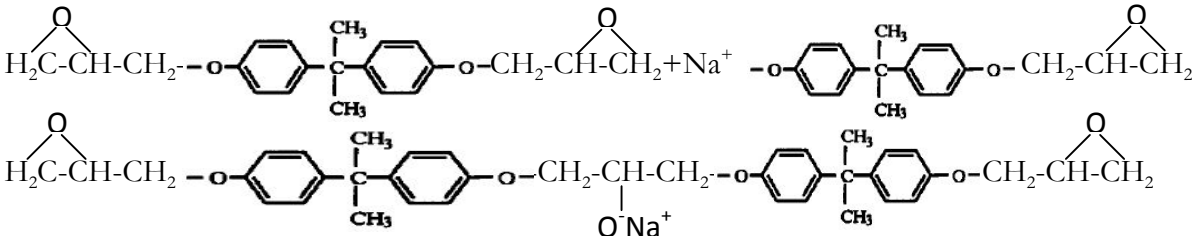
Sel de sodium de Bisphénol A Eau

Nous obtenons :



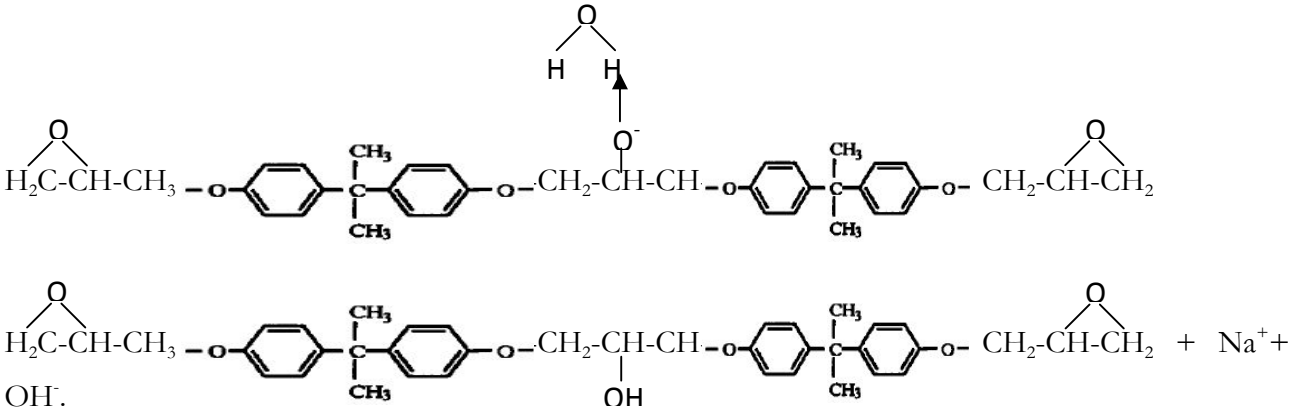
Nous obtenons :





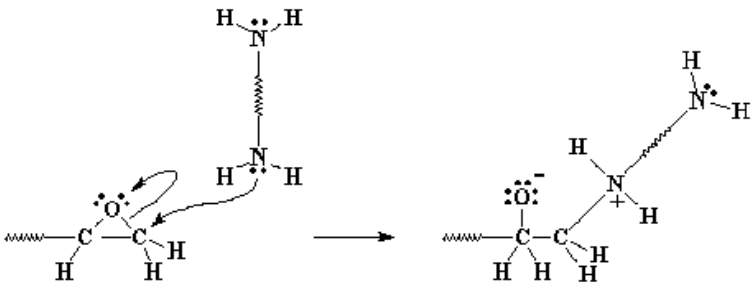
Le sel de sodium attaque l'époxyde, donnant un dimère. Ce dimère est un sel de Sodium.

Une molécule d'eau arrive et l'oxygène négatif capte un proton. Ainsi on obtient le groupement alcool, et on récupère NaOH.

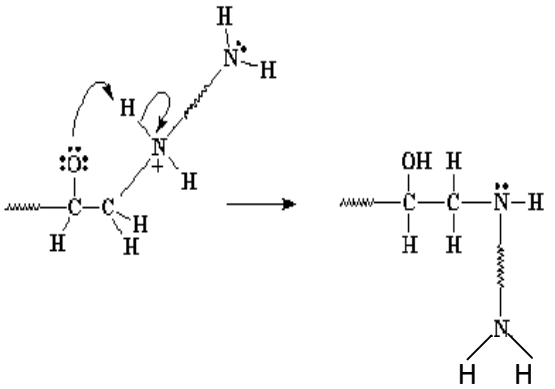


II.6.2. Réaction avec le durcisseur

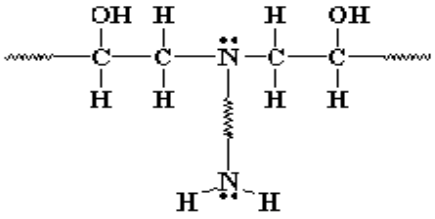
Les électrons de la diamine attaquent l'atome de Carbone le plus proche de l'Oxygène de l'époxyde, donnant une charge négative à l'Oxygène et positive à l'Azote.

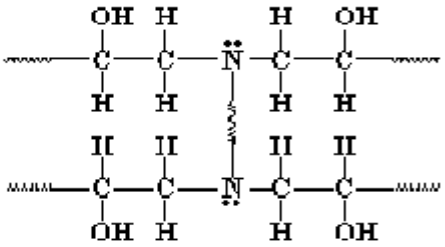


Une paire d'électrons de l'oxygène arrache un hydrogène fixé sur l'azote du groupement ammonium, et on obtient un alcool et une amine.

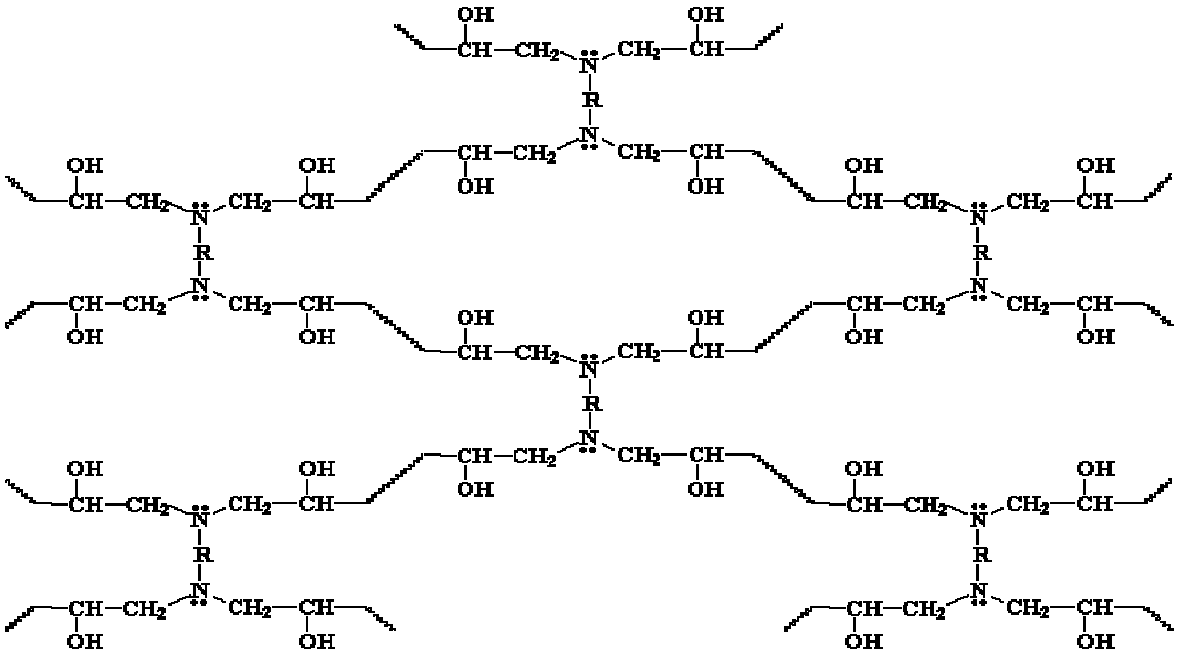


Un autre groupe terminal époxyde s'ajoute sur le même groupe amine.





Ensuite deux groupes époxydes s'ajoutent à l'amine à l'autre bout de la diamine reliant finalement tous les oligomères dièpoxy en un grand réseau moléculaire.



Les caractéristiques principales des résines époxydes sont les suivantes **[COLO 00]** :

- Une faible absorption d'eau et un faible retrait qui assurent une exceptionnelle stabilité dimensionnelle.
- Les performances mécaniques qui restent très bonnes jusqu'à 100°C.
- Des bonnes propriétés diélectriques : le facteur de perte tanδ = $2{,}5.10^{-2}$; la constante diélectrique ε'=4,2 ; la résistivité ρ=5.10^{15} Ω.cm ; la rigidité diélectrique Uc≈18-20 kV/mm.
- Une forte adhésion sur un grand nombre de matériaux (groupes hydroxyles).
- Une très bonne résistance thermique apportée par les noyaux aromatiques.
- Une résistance exceptionnelle aux divers agents chimiques dépendant de l'agent durcisseur choisi.

Ces résines époxydes sont essentiellement utilisées pour la réticulation des composites HP et présentent les avantages suivants :

- Tenue mécanique, thermique (130 à 180°C) et à la fatigue.
- Faible retrait (1%).
- Stabilité dimensionnelle.
- Autoextinguibilité.
- Bon comportement chimique.
- Excellente adhérence sur fibres et métaux.
- Mise en œuvre sans solvant.

Mais également les inconvénients :

- Prix élevé.
- Temps de polymérisation plus élevé que pour polyester.
- Sensibilité à l'humidité.
- Vieillissement sous température.
- Sensibilité au choc.

II.7. Mécanisme de polymérisation

La présentation sous forme différente (deux composants) de la résine époxy est due au fait que le mécanisme de polymérisation de ces résines est de type polyaddition.

C'est le mélange des deux composants où l'élévation de la température qui va faire démarrer la réaction de polymérisation **[RATN 03]**, **[MONT 07]**.

Dans le cas de la polyaddition le durcisseur va faire partie intégrante de la macromolécule finale. Les durcisseurs les plus courants peuvent être comme nous l'avons vu de 4 types :

- Amorceurs de l'homopolymérisation.
- Comonomères diamines.
- Comonomères diphénols.
- Comonomères anhydrides de diacides.

Les plus utilisés sont les diamines et les anhydrides de diacides. Notons que la fonctionnalité d'un prépolymère époxy dépend du type de réactions mis en jeu **[MIJO 98]**.

Le choix d'un durcisseur est un compromis entre plusieurs caractéristiques :

- Viscosité du mélange réactif.
- Durée de vie en pot du mélange.
- Réactivité du système lors de la mise en œuvre.
- Propriétés finales : T_g, module... reprise d'eau...

Les systèmes époxydes au cours de la polymérisation permettent d'obtenir un préimprégné légèrement poisseux (pégueux) et stockable et pas de produits secondaires qui pourraient engendrer la formation de vides préjudiciables à de bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques du composite final **[LACI 00]**.

Polyamines utilisées comme durcisseurs de résine époxy	
Polyamines aliphatiques	
	EthyléneDiAmines (EDA)
	MéthylèneDiAniline (MDA)
	DiEthylèneTriAmines (DETA)
	TriEthylèneTétrAmine (TETA)
	DiproPyléneTriAmine (DPTA)
	TétraEthylènePentAmine (TEPA)
	DiMéthylAminoPropylAmine (DMAPA)
	DiEthylAminoPropylAmine (DEAPA)
	2,2, 4 et 2,4, 4 TriMéthylHexaméthylène-1,6-DiAmine (TMHDA)
Polyamines cyclophatiques	IsoPhoroneDiAmine (IPDA)
	N-aminoéthylpipérazine
Amines aromatiques	Diamino-4,4'-DiphénylMéthane (DDM)
	Diamino-4,4'-DiphénylSulfone (DDS)
	4,4'-diamino-3,3'-dichlorodiphénylméthane (MBOCA)
	M-PhényléneDiAmine (MPDA)
	m-xylylénediamine
	Tris-(DiMéthylaminométhyl) Phénol (tris-DMP) (catalyseur)
Polyaminoamides	Basés sur des polyamines aliphatiques ou aromatiques

Tableau II.3 : *Polyamines utilisées comme durcisseurs de résine époxy*

Anhydride Phatalique (PA)
Anhydride MéthylTétraHydroPhtAlique (MTHPA)
Anhydride MéthylHéxaHydroPhtAlique (MHHPA)
Anhydride DoDécenylSuccinique (DDS)
Anhydride HéxaHydroPhtAlique (HHPA)
Anhydride Maléîque (MA)

Tableau II.4 : *Anhydrides d'acides*

Autres liants associables : brai de houille, résines vinyliques, résines acryliques, bitumes.

Solvants : cétones, esters, éthers de glycol, alcool butylique, toluène, hydrocarbures aromatiques.

1,6-Hexandioldiglycidylether est aussi qualifié de 1,6-Bis (2,3-epoxypropoxy). 1,6-Hexandioldiglycidylether est une substance liquide jaunâtre sans couleur avec une odeur propre. Elle est utilisée comme solvant réactif dans les époxydes pour la réduction de la viscosité. Elle peut déjà être ajoutée à la composante de résine du PE à des concentrations d'environ de 5% à 15% (sauf exception 30% à 40 %) pour augmenter le temps de gel. Son caractère réactif doit permettre de l'incorporer dans la structure du réseau sans qu'il perturbe fortement celle-ci. Cette incorporation évitera toute perte par diffusion.

Diluants réactifs : éthers glycidiques.

Etherglycidylique Aliphatiques	
	Etherglycidylique d'allyle (AGE)
	Etherglycidylique du butanediol (BDDGE)
	Etherglycidylique de butyle (BGE)
Cycloaliphatiques Aromatiques	
	Etherglycidylique de crésyle (CGE)
	Etherglycidylique de phényle (PGE)
	Etherglycidylique d'acides gras

Tableau II.5 : *Diluants réactifs*

Autres réactifs (durcisseurs) : Ethylène diamine, isophorone diamine, polyamine aromatique, aliphatique et cyclique.

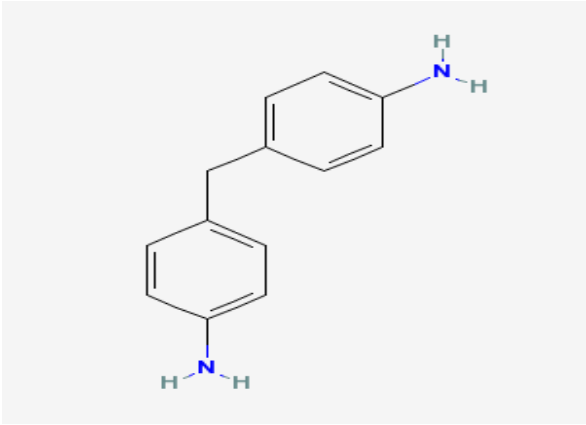


Figure II.7 : Structure développée du durcisseur Polyamine (4,4' DiaminoDiphénylMéthane) $C_{13}H_{14}N_2$

Dans le cas de la réticulation, la ductilité disparaît progressivement par diminution de l'extensibilité λ, laquelle est directement liée à la masse molaire moyenne entre nœuds M_{C15} : $\lambda \propto M_C^{1/2}$.

Le tableau 3 présente les valeurs d'aromaticité pour les résines époxy réticulées avec les différents durcisseurs amines ainsi que, à titre indicatif, celles des autres types de résines.

Unité Constitutive de Répétition	Masse molaire (g/mol)	Taux d'aromatique pour 100g	Taux d'aliphatique pour 100g	Rapport aromatique/ aliphatique
Durcisseur DDS				
DGEBA	1820	50,1	49,9	1
TGAP	1798	42,3	57,7	0,73
TGDDM	2608	46,6	53,4	0,87
Tactix 742	2530	54,1	45,9	1,18
Durcisseur ETHA				
DGEBA	1716	43,9	56,1	0,78
TGAP	1642	31,9	68,1	0,47
TGDDM	2400	37,5	62,5	0,6
Tactix 742	1374	47,6	52,4	0,91
Durcisseur DDM				
DGEBA	1756	51,3	48,7	1,05
TGAP	1702	44,6	55,4	0,81
TGDDM	2480	49	51	0,96
Tactix 742	2434	56,2	43,8	1,28
Autres résines				
Polyester Insaturé	671	45,3	54,7	0,83
Vinyl ester	1027	51,8	48,2	1,07
Phénolique	105	70,5	29,5	2,39
Polyamide	408	54,9	45,1	1,22

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en evidence les pricipaux types de résine époxydes, le mécanisme réactionnel entre la résine époxyde et le durcisseur et les changements provoqués pendant le processus de polymérisation avec présence de catalyseurs, charges minérales, le danger des résine époxyde.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre 3

Techniques expérimentales

III.1. Introduction

Les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie sont des méthodes d'essais largement utilisées dans les laboratoires d'analyse physico-chimique, ayant pour finalité le contrôle qualité. Moins connues que les techniques chromatographiques ou spectroscopiques, les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie se sont beaucoup développées durant ces vingt dernières années grâce à l'apparition d'instruments mieux adaptés aux besoins des laboratories. Elles sont plus rapides et plus faciles à utiliser du fait du développement de l'électronique et de l'informatique **[LEPA 05]**.

En permettant la caractérisation du comportement thermique des matériaux, la détermination des principaux paramètres thermodynamiques lors de la transformation ou de la réaction, ces techniques ont à présent leur place à part entière dans les laboratoires universitaires, les laboratoires publics et privés, les laboratoires industriels de recherche et de contrôle.

Les résines époxydes linéaires (liquides ou solides) sont transformées en un réticulat tridimensionnel par un processus réactionnel utilisant un agent de réticulation.

Les étapes réactionnelles de la réticulation déterminent la morphologie et les propriétés physiques, mécaniques et électriques du réticulat.

La vitesse réactionnelle et le taux de conversion dans les conditions de travail choisies sont des facteurs déterminants dans la transformation de la résine époxyde. Par conséquent la caractérisation cinétique de la résine transformée est non seulement importante pour une meilleure compréhension des relations structures-propriétés, mais elle est aussi fondamentale pour l'optimisation des conditions de travail et la qualité du produit.

L'insolubilité des résines thermodurcissables rend difficile l'étude du mécanisme réactionnel de réticulation. Toutefois des méthodes telles que la mesure de l'indice de réaction, de la résistivité électrique ou de la viscosité permettent de suivre l'avancement de la réaction de réticulation liée aux changements des propriétés physiques des systèmes étudiés.

Cependant une mesure exacte et continue de la vitesse de réticulation n'a pas pu être obtenue par ces méthodes.

Les techniques calorimétriques semblent être des méthodes plus efficaces pour l'étude qualitative et quantitative du processus de réticulation.

A cet effet la DSC est couramment utilisée pour l'étude cinétique de la réaction de réticulation. Horie et Col ; ont étudié la réaction de réticulation d'une résine polyester fumarate avec le styrène en DSC isotherme. Ils ont observé une autoaccélération élevée de la vitesse de réticulation avec un taux de conversion final dépendant fortement de la température. Kamal et Col ont étudié par DSC le mécanisme de réticulation de systèmes époxy et polyester. Ils ont décrit la cinétique de réticulation de ces systèmes thermodurcissables par un modèle empirique. Des études similaires ont également été effectuées sur la réaction de réticulation des résines époxydes.

Dans ce chapitre, nous allons mettre en exergue les différentes techniques utilisées pour caractériser la résine époxyde.

III.2. Analyse par Differential Scanning Calorimetry (DSC) et Thermogravimétrie (TG)

L'analyse thermique et la calorimétrie sont généralement classées en quatre grandes familles, à savoir :

- L'analyse thermique différentielle (ATD),
- La calorimétrie, en particulier la calorimétrie différentielle programmée (DSC),
- La thermogravimétrie (ATG),
- La dilatomètrie, en particulier l'analyse thermomécanique (TMA).

La température étant le paramètre essentiel d'étude, chacune des méthodes nous permet d'analyser le comportement du matériau au chauffage ou au refroidissement.

L'analyse thermique différentielle indique à quelle température se transforme ou réagit le matériau : température de fusion, de cristallisation, de changement de phase, de décomposition, d'oxydation, de réduction.

Elle est aujourd'hui plus particulièrement employée pour la caractérisation des matériaux à haute et très haute température jusqu'à 2400°C. Le capteur est constitué de thermocouples dont la nature varie selon la gamme de températures de l'appareil.

La calorimétrie mesure la chaleur (endothermique ou exothermique) associée à la réaction.

La calorimétrie différentielle programmée, en plus de la chaleur mesurée, détermine la température de transformation comme l'ATD.

Cette méthode est aujourd'hui la plus répandue dans le monde. Bien que limitée en gamme de températures (maximum 800°C), elle est utilisée dans l'industrie des polymères, de la chimie organique et pharmaceutique, des produits pétroliers et à présent de plus en plus dans

l'industrie alimentaire. Le capteur est constitué de thermocouples traditionnels. C'est l'outil idéal pour la mesure des paramètres thermodynamiques : enthalpie, chaleur spécifique, paramètres cinétiques **[CHER 97]**.

La thermogravimétrie mesure la variation de masse du matériau en fonction de la température. L'échantillon disposé dans un four est suspendu à une balance servante de capteur. L'analyse thermomécanique constitue une version moderne de la dilatomètrie, en soumettant le matériau à différentes contraintes (traction, pénétration, compression…) **[ZHOU 03]**.

III.3. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF

L'intervalle d'étude par Infra-rouge de (4000-400 cm^{-1}) est suggéré pour déterminer le degré de cuisson. Ces bandes apparaissent au milieu de l'Infra-Rouge et sont dues aux modes de vibrations fondamentales des différents groupes organiques. En particulier le cycle oxiranne est présent à la bande de 915 cm^{-1}, et l'intensité du pic correspondant diminue en fonction du temps de réaction de polymérisation.

La spectroscopie proche infrarouge est largement utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de composés contenant des groupements C-H, N-H, O-H, S-H, dont les vibrations sont fortement anharmoniques. Bien que les applications aient été principalement orientées vers l'agro-alimentaire, cette technique s'applique aussi avec succès pour l'analyse des polymères, biopolymères et composites. C'est l'une des rares techniques non-destructives qui est utilisée au laboratoire pour contrôler le process en ligne, même dans les lieux à risques.

Le tableau (III.1) ci-dessous comporte les longueurs d'onde, les nombres d'onde et les fréquences pour le visible et les diverses régions de l'infrarouge, les limites de ces régions pouvant légèrement fluctuer suivant les auteurs.

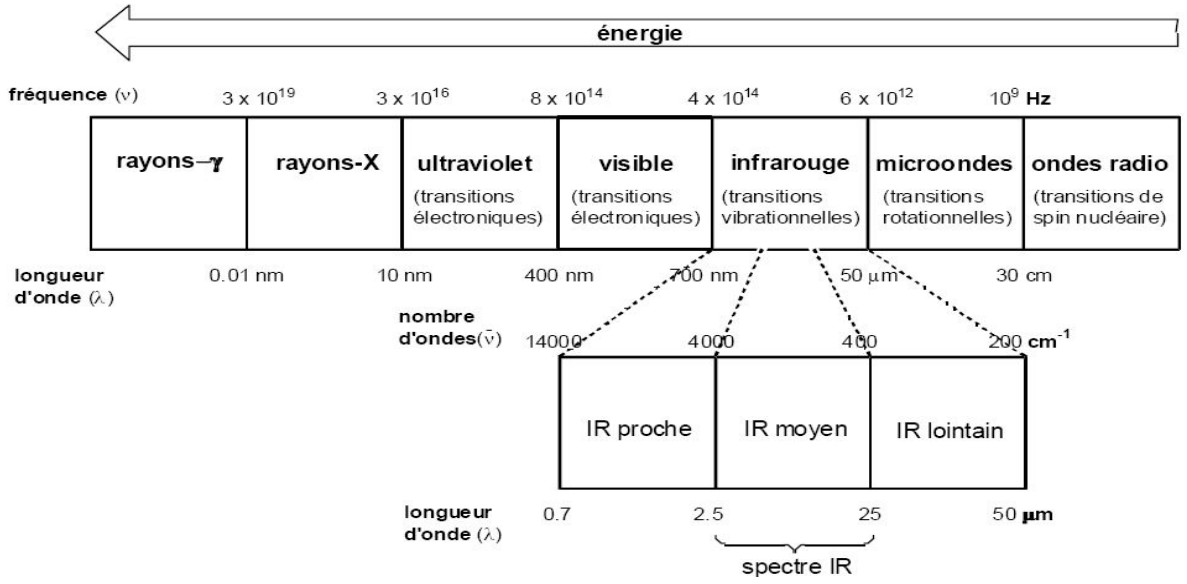


Figure III.1 : *Spectre électromagnétique*

L'absorption de radiations électromagnétiques par une molécule induit…

- Une transition d'état de spin nucléaire s'il s'agit d'une onde radio, ce qui est la base de la spectroscopie RMN.
- Une transition vibrationnelle s'il s'agit de radiation infrarouge, base de la spectroscopie infrarouge.
- Une transition électronique s'il s'agit de visible ou d'ultraviolet, base de la spectroscopie d'absorption UV-visible.

III.3.1. Application du proche infrarouge aux polymères

Les domaines d'application du PIR sont très variés, surtout en chimie macromoléculaire, pour déterminer les caractéristiques des polymères et composites, telles que :

. Composition de copolymère ou de mélange.
. Estimation du poids moléculaire.
. Conformation de chaîne ou configuration.
. Taux de cristallinité.
. Anisotropie.
. Influence de traitements thermiques ou mécaniques.
. Suivi de polymérisation.
. Nombre d'hydroxyle, masse molaire.
. Contrôle de procédés en ligne.
. Contrôle de l'épaisseur de films ou d'inductions.
. Viscosité.
. Mesure d'additif ou de charge.
. Identification d'emballages et recyclage.
. Études de fibres.
. Contrôle de routine d'ester de cellulose.
. Étude de produits en milieu aqueux ou dosage d'eau

Les diverses techniques disponibles : transmission, réflexion et transréflexion, permettent généralement de faire l'analyse des polymères, des mélanges réactionnels ou des composites avec peu ou pas de préparation. Un avantage important du PIR est la possibilité d'utiliser des fibres optiques de grande longueur et relativement bon marché. De plus des cellules ont été construites pour résister à la pression (1 000 bars) et à des températures pouvant atteindre 400°C qui sont parfois nécessaires pour la synthèse ou la mise en forme de certains plastiques.

La faible absorption des harmoniques et des bandes de combinaison permet de travailler en transmission sur des plaques de polymères de plusieurs millimètres (ou plusieurs cm en utilisant les deuxièmes ou troisièmes harmoniques) d'épaisseur.

III.3.1.1. Polymérisation de résines thermoplastiques

La polymérisation des monomères en polymères peut-être contrôlée en temps réel dans le réacteur par la PIR, même si les températures ou les pressions sont élevées en utilisant des fenêtres en Quartz ou Saphir. Par exemple la polymérisation haute pression de l'éthylène peut-être ainsi suivie. La cinétique est alors contrôlée en suivant les changements d'intensité des bandes harmoniques et de combinaisons de l'éthylène et du polypropylène à 8970, 8740 et 8260 cm^{-1}.

Le PIR avait déjà permis de mesurer les rapports CH_3/CH_2 et de détecter l'existence des groupes CH mais il est difficile de préciser leurs positions dans le squelette.

III.3.1.2. Polymérisation de résines thermodurcissables

Pendant la réticulation d'une résine thermodurcissable le mélange de petites molécules se transforme pour donner un réseau insoluble et infusible. Les propriétés optiques, électriques, viscoélastiques, etc. varient pendant la réticulation où les liaisons de Van der Walls et les faibles interactions sont remplacées par des liaisons chimiques. L'analyse viscoélastique permet de suivre les diverses étapes de la réaction même pour des mélanges de polymères complexes ; elle est nécessaire pour la mise en forme des matériaux mais elle ne fournit qu'une information globale sur le système. L'analyse diélectrique malgré les excellents travaux fondamentaux sur la diffusion des résines époxydes purifiées, ou très récemment, sur certains aspects physico-chimiques de la polymérisation, donnent essentiellement des informations phénoménologiques. Il sera possible de suivre globalement l'avancement de la réaction en temps réel par cette technique mais il sera très difficile de contrôler la réaction (process). Par contre l'analyse par spectroscopie infrarouge est l'un des rares moyens de suivre l'avancement de la réaction en suivant l'apparition ou la disparition de groupements fonctionnels et ceci en temps réel pendant toute la réaction, pendant le passage du mélange initial liquide à l'état solide final. Ceci est indispensable car les lots de résine peuvent être différents d'un fabricant à l'autre, les impuretés contenues dans chaque lot pouvant modifier la cinétique de réaction par des effets catalytiques.

La réticulation de résines époxydes avec divers durcisseurs a fait l'objet de plusieurs investigations en PIR. Si l'infrarouge moyen permet assez facilement de suivre qualitativement la disparition du cycle époxy vers 920 cm^{-1} les mesures quantitatives par contre ne donnent toujours pas des résultats fiables et il est assez difficile d'étudier les bandes OH et NH qui forment un massif complexe vers 3000 - 3500 cm^{-1}.

La PIR permet, pour un système époxyde/amine de suivre les changements de concentration en époxyde à 4530 et 6060 cm^{-1} (la bande de combinaison du CH de l'oxiranne vers 8600 cm^{-1} est souvent faible car le CH est noyé dans le massif hydroxyle) ainsi que la concentration en hydroxyle, éther et amines (primaire, secondaire et tertiaire).

Aujourd'hui, les époxydes (EP) résines sont utilisés de manière intensive dans diverses applications techniques telles que les revêtements, les composites matrices, l'empotage composés, ou adhésifs structuraux. Ainsi, la Resin Transfer Moulding (RTM) devient une des voies les plus prometteuses pour la fabrication de structures composites utilisables dans l'aéronautique et l'industrie automobile, malgré le peu d'informations disponibles sur la chimie et les caractéristiques de durcissement des résines thermodurcissables. Les conditions de polymérisation impliquent divers paramètres pouvant influencer les propriétés rhéologiques telles que la composition et la quantité de durcisseur et diluants, la température de chauffage, le temps de retenue,…En outre, l'insertion d'additifs pouvant influencer le processus de polymérisation, en choisira la spectroscopie Raman pour contrôler *in-situ* ou post-mortem localement la composition des matériaux.

Notre but est de remplacer la DSC par la spectroscopie Raman qui a l'avantage aussi d'être une méthode non destructive.

III.4. Bref historique de la spectroscopie Raman

En 1928, en Inde, Sir C.V. Raman (Figure III.2) a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse *inélastique.*

Figure III.2 : *Sir C.V Raman*

Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. (approximativement 1 photon sur 1 million (0.0001%) émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente. Le changement de fréquence est ainsi appelé effet Raman.

Après la Seconde Guerre Mondiale, la spectroscopie infrarouge est devenue la méthode la plus répandue, car plus facile à utiliser, vu le développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique.

Malgré le développement des lasers dans les années 60, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les laboratoires, le système nécessitant d'être constamment surveillé et calibré, les échelles de longueur d'onde utilisées dépendant largement des conditions ambiantes, la fiabilité des analyses exigeant des données bibliographiques peu répandues à l'époque. De plus, la spectroscopie Raman souffrait fortement du phénomène de fluorescence. La fluorescence est une

forte émission lumineuse venant de l'échantillon qui interfère avec - et souvent noie complètement - le faible effet Raman.

Cependant, le risque qu'un échantillon inconnu soit fluorescent est fortement dépendant de la longueur d'onde du laser utilisé pour l'excitation. Des publications récentes ont montré que plus de 40% des échantillons naturels souffrent de fluorescence, même avec des procédés modernes utilisant de la lumière rouge (environ 800 nm) pour l'excitation. Ce n'est qu'en rapprochant la longueur d'onde de l'infrarouge (longueurs d'onde d'environ 1 micron) pour éliminer la fluorescence.

En 1986, un interféromètre commercial Infrarouge/Transformée de Fourier et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman. Ceci présente beaucoup d'avantages.

L'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition **[SOKO 93]**.

La base de données d'interférométrie obtenues par transformée de Fourier et spectroscopie Raman est maintenant comparable à celles obtenues par infrarouge. Ceci facilite l'identification des raies **[PELL 07]**.

Ainsi, il est possible d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et d'obtenir un grand nombre de spectres avec une haute résolution et ce en une seule mesure.

III.4.1. Mise en oeuvre

III.4.1.1. Domaines d'application, description sommaire et schéma de principe

III.4.1.2. Principe de la spectrométrie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente étant diffusée élastiquement sans changement d'énergie. Le second correspond à des photons en nombre très limité pouvant interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes) (Figure III.3). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

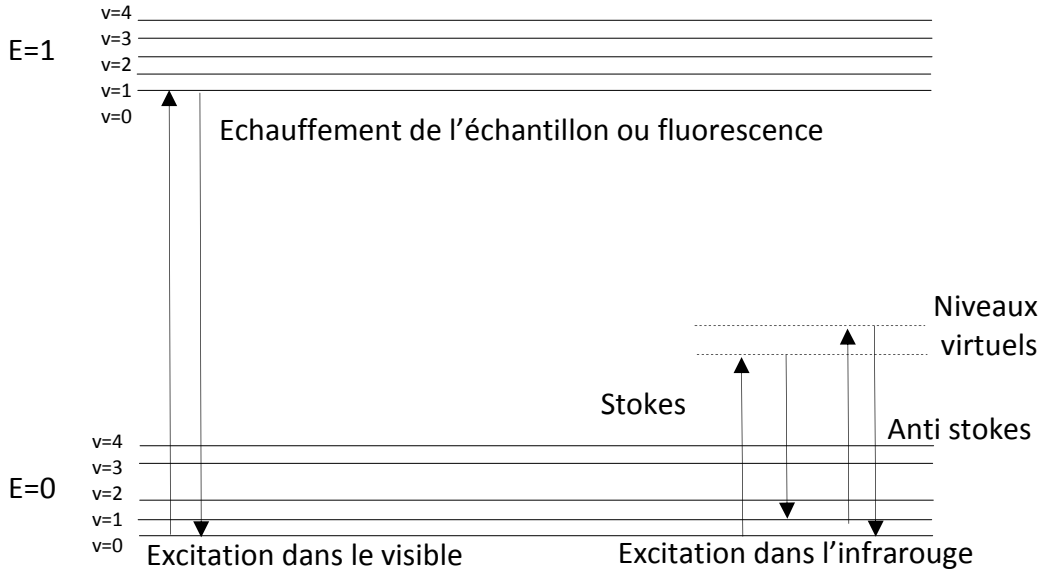


Figure III.3 : *Diagramme de Jablonski Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser*

Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, en comparaison de celles des photons incidents. Comme l'indique le schéma ci-dessus, la seconde excitation ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques d'où la nécessité de faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels.

Pourtant une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau « *permis* ». C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie.

Or, ici, on observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible.

Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude d'Heiseinberg :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2\pi \qquad \text{(III.1)}$$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\nu$-ΔE, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (de rotation ou de **vibration** translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes).

Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stockes est similaire :

Lorsqu'une molécule est dans un état excité-ce qui est très peu probable - elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu$+ΔE. Ceci se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes (par rapport à celle de Rayleigh ie la longueur d'onde incidente). Leur amplitude est toutefois faible (inférieure à

celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible.

III.4.2. Structure d'un spectromètre Raman

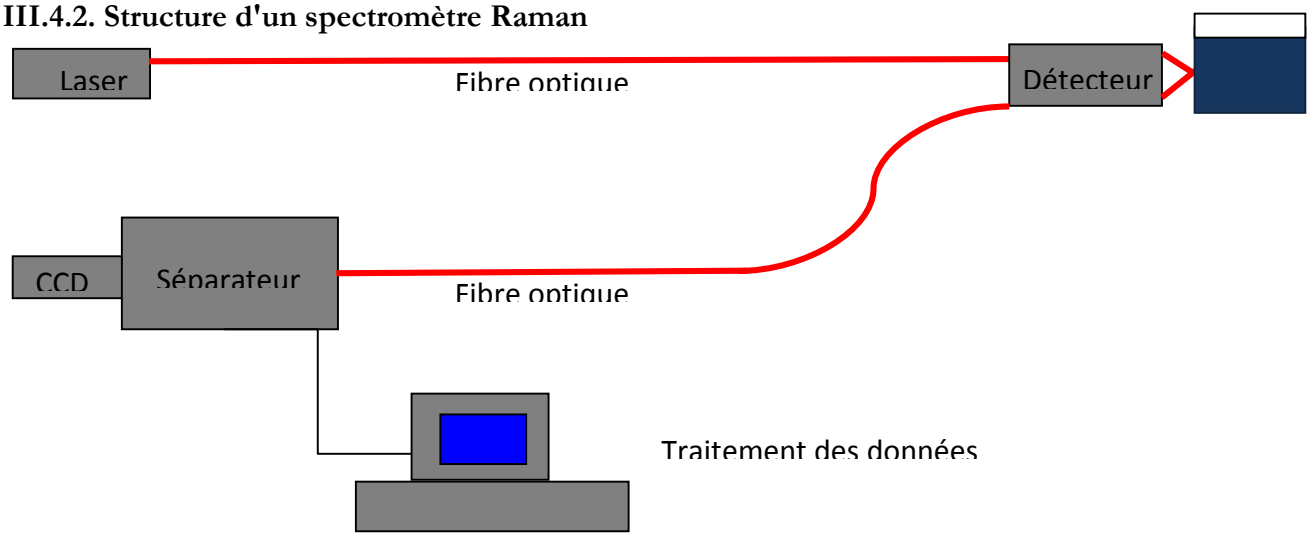


Figure III.4 : *Schéma de principe d'un spectromètre Raman*

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

III.4.3. Informations accessibles par spectrométrie Raman

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues :

- Identification de phases ou de composés chimiques.
- Caractérisation des matériaux.
- Détermination de la structure moléculaire.
- Etude des systèmes amorphes et cristallins.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre structural à courte, qu'à moyenne ou grande distance, ainsi que le type de liaison d'un composé et sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

III.4.4. Avantages de la spectroscopie Raman

- Cette méthode est non-destructive et non intrusive, l'échantillon analysé n'étant ni dégradé ni modifié.

- Elle est facile à mettre en œuvre. Le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature des échantillons solide, liquide, ou gazeux n'intervient pas. Elle ne requiert qu'une faible quantité d'échantillon (1 mg).
- Elle peut être utilisée dans un grand nombre de cas (matériaux hétérogènes, échantillons dont la structure peut être orientée ou non).
- Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures *in-situ*.
- Elle est applicable aux solides atomiques.
- Elle est utilisable sur des échantillons de très petite taille (jusqu'à 10^{-18} m^3).
- Elle permet de travailler en milieu « *hostile* », notamment à haute température, en présence de phénomènes radioactifs ou sous atmosphère contrôlée.
- Elle est sensible aux petites structures (identification des systèmes amorphes, analyses des films très fins pour lesquels les méthodes de diffraction sont parfois difficiles à réaliser).

Dans la plupart des cas, la spectroscopie Raman permet d'obtenir à peu près le même type de résultats que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. Moins utilisée en raison de son coût, elle présente toutefois un certain nombre d'avantages :

- L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (fluorescence, décomposition des substances colorées...) en choisissant une longueur d'onde adéquate.
- Aucune polarisation permanente des molécules n'est nécessaire (méthode efficace sur les molécules diatomiques mononucléaires).
- La présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant).
- L'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés et son spectre Raman est très faible.
- Les échantillons peuvent être utilisés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

Ces avantages sont toutefois contrebalancés par la gêne provoquée par quelques phénomènes tels que :

- L'émission du corps noir (par échauffement de l'échantillon).
- La fluorescence (elle est beaucoup plus intense que l'effet Raman lorsqu'elle se produit mais elle peut être évitée en changeant de longueur d'onde).
- Les réactions photochimiques (décomposition des substances colorées...).

- Les réactions multiphotoniques.
- La décomposition des échantillons par échauffement.

De plus les progrès technologiques tendent à réduire le surcoût de la spectroscopie Raman, et accroissent ses performances. Ainsi, le spectromètre Raman à Transformée de Fourier présente des avantages supplémentaires :

- Le problème de fluorescence ne se pose plus grâce à l'utilisation d'une raie excitatrice peu énergique (radiation à 1064 nm du laser Nd:YAG dans le proche infrarouge).
- Les substances colorées ne risquent pas de se décomposer pour la même raison.
- L'analyse est plus rapide car tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément.
- La sensibilité est meilleure car une plus grande quantité de photons est détectée dans le même temps.
- Les fréquences sont déterminées avec précision grâce à un laser qui positionne correctement le miroir mobile de l'interféromètre.

III.5. Propriété Mécanique

III.5.1. Dureté Vickers

Elle est caractérisée par l'empreinte faite par un identeur sous une charge donnée durant 15 secondes. L'identeur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136°. La charge appliquée est comprise entre 1 et 120 Kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0,5mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope.

La figure III.5 montre une empreinte Vickers typique. Vickers est également connu sous le nom de pyramide en diamant.

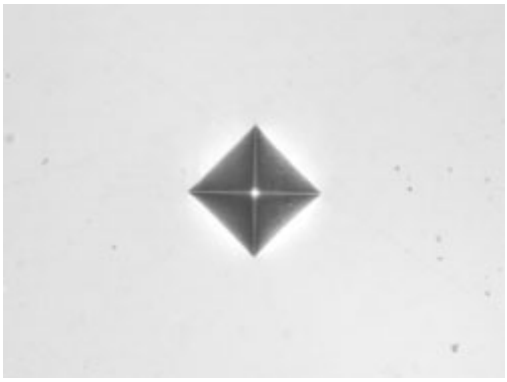


Figure III.5 : *Empreinte Vickers*

La géométrie du pénétrateur Vickers est la même pour le test Vickers conventionnel « *macro* ».

La figure III.6 montre la schématique du pénétrateur Vickers. La profondeur de pénétration est de 1/7 ème de la diagonale.

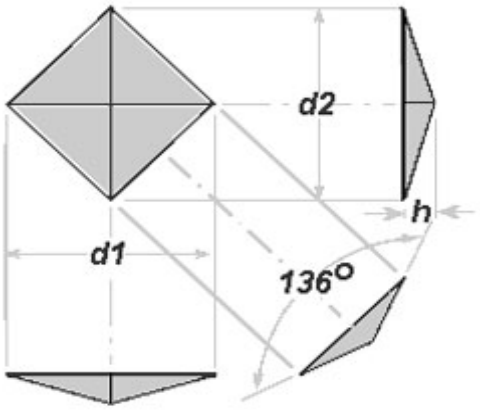


Figure III.6 : *Schématique du pénétrateur Vickers*

On sait depuis longtemps que la présence de nanocharges dans un polymère augmente les propriétés mécaniques des polymères.

La micro-dureté Vickers (HV) est l'une des caractéristiques mécaniques des matériaux durant les traitements thermomécaniques. En général la dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la déformation, sa mesure étant basée sur la détermination des dimensions d'empreintes produites dans le matériau par enfoncement d'un pénétrateur, sous l'action d'une charge. Le rapport de la force appliquée F à la surface en cours S de l'empreinte donne la dureté.

$$H = F/S$$

Nous avons utilisé un micro-duromètre de type BUEHLER MACROVICKERS 5114, équipé d'un microscope qui permet de positionner l'empreinte sur la phase désirée et par la suite mesurer le diamètre moyen des diagonales de l'empreinte D_1 et D_2 à l'aide du microscope, qui y est intégré. Un logiciel intégré aussi au micro-duromètre nous donne HV.

Les écarts de mesures avec les traitements thermiques peuvent être déterminées à l'aide de la formule suivante :

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Ou :

x_i : La valeur de la dureté de chaque essai.

x : La moyenne des essais de la dureté.

n : Le nombre d'essais.

L'indice de confiance $I_{95\%} = +- 2S$

Pour réaliser ces tests, il faut au préalable faire un polissage des échantillons pendant 15mn à température ambiante, en présence d'eau comme lubrifiant ; ensuite on les polit de nouveau pour obtenir une surface plane. Pour avoir de bonnes valeurs, les tests sont effectues 5 fois sous une force de 5KN.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux méthodes de caractérisation des résines époxydes telles que la DSC et l'ATG dont le but de les utiliser pour déterminer les propriétés thermiques des polymères.

D'autre part, nous avons décrit en détail le mode de fonctionnement des méthodes spectroscopiques telles que l'Infrarouge à Transformée de Fourier et Raman, tout en présentant leurs avantages et domaine d'utilisation.

Il est à noté que l'utilisation du Raman présente de nombreux avantages tels que la non-destruction de l'échantillon et ne nécéssite pas de préparation d'échantillon et surtout permet de faire des mesures *in-situ*.

L'utilisation des méthodes de caractérisation et spectroscopiques fera l'objet d'étude détaillée au chapitre suivant.

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre 4

Résultats et discussion

IV.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'analyse de la résine RTM6 (Annexe A) par des méthodes :

- Thermiques telles que :
  - la DSC, la résine utilisée avec et sans les nanocharges TiO_2 : pour l'étude de la variation de l'enthalpie de la réaction $\Delta(H)=f(t)$ et du ratio de conversion $\frac{d\alpha}{dt} = f(t)$.
  - la thermogravimétrie ATG, pour l'étude de la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps.
- Spectroscopiques :
  - l'Infra-Rouge : obtention des spectres permet de déduire les différentes fonctions ou groupements chimiques en fonction du nombre d'onde.
  - Raman (méthode non-destructrice et non intrusive) : pour l'étude du taux de réticulation en fonction du temps et de la température, et finalement de justifier le remplacement de la DSC par cette méthode.
- Mécaniques : à titre d'exemple, on se limitera à l'étude de la dureté.

IV.2. Réactifs

Les formulations utilisées dans cette étude comprennent :

La résine époxyde Diglycidyl Ether du Bisphénol A ((4-(2, 3 epoxypropoxy) phenyl) propane) (DGEBA), utilisée sous sa présentation commerciale (Dow Chemical Company ; DER 332). Le durcisseur est 4,4'-DiaminoDiphenylSulfone (DDS). Les structures chimiques et la réaction de réticulation de la DGEBA par la DDS est donnée par la figure suivante :

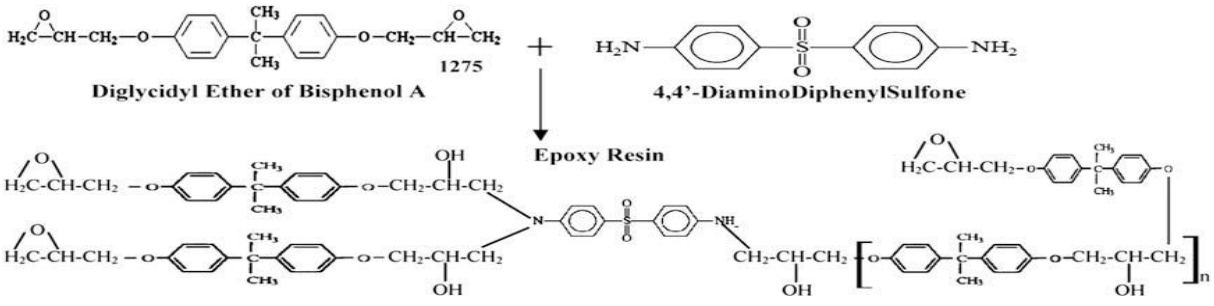


Figure IV.1 : Mécanisme réactionnel **[FARQ 04]**

Pour ce qui concerne la fabrication du matériau, la résine époxy est déjà préparée (RTM6) par Hexel Composite, la RTM6 est prémixée amine–époxy développée pour le processus Resin Transfer Moulding.

IV.3. Méthodes thermiques

IV.3.1. La DSC : (Differential Scanning Calorimetry)

IV.3.1.1. Matériel et mode opératoire

La DSC est la technique très souvent utilisée, par le Pôle de Plasturgie de l'Est PPE à Saint Avold pour la caractérisation et l'analyse cinétique pendant le chauffage de la résine époxyde RTM6, elle mesure l'enthalpie à différentes températures de chauffage. D'autre part, elle permet une étude qualitative et quantitative du processus de réticulation.

Les propriétés physiques, mécaniques et électriques du réticulat dépendent des conditions du processus de réticulation de la résine. De plus, l'étude cinétique de réticulation est non seulement importante pour mieux comprendre la relation structure-propriété, mais aussi pour mieux optimiser les conditions de travail lors de la transformation, et ce malgré l'insolubilité des résines thermodurcissables. D'autres méthodes telles que la mesure de l'indice de réfraction, de la résistivité électrique ou de la viscosité permettent de suivre l'avancement de la réaction de réticulation liée aux changements des propriétés physiques des systèmes étudiés, sans toutefois donner une mesure exacte et continue de la vitesse de réticulation.

Ces mesures calorimétriques sont réalisées à l'aide d'un appareil DSC 30 (Mettler Toledo TC11) constitué d'un ordinateur et de divers logiciels d'analyse, d'une microbalance et d'une imprimante. L'appareil est à refroidissement sous Azote.

IV.3.1.2. Détermination de la vitesse de chauffe optimale

Pour déterminer la vitesse de chauffe optimisée en mode dynamique, nous avons pris six échantillons de masse différentes allant de 5 à 10mg et on procède à un chauffage à différentes vitesses de chauffe 1°C.min^{-1}, 2°C.min^{-1}, 5°C.min^{-1}, 10°C.min^{-1}, 20°C.min^{-1} et 30°C.min^{-1}. L'enregistrement est réalisé entre 30°C et 350°C et un exemple est montré dans les (Figures IV.2 et IV.3), ceci nous permettant de pouvoir déterminer l'énergie totale de réaction et enfin la vitesse de chauffe optimale.

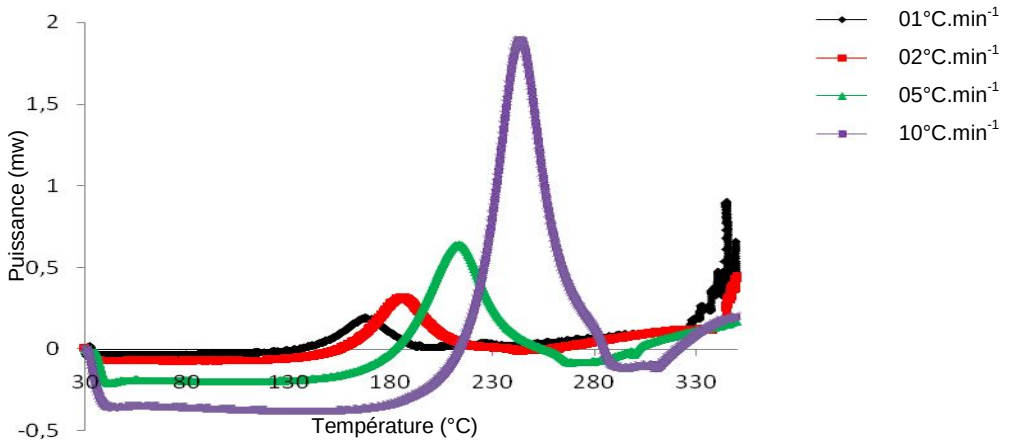


Figure IV.2 : *DSC de la RTM6 à 1°C.min^{-1}, 2°C.min^{-1}, 5°C.min^{-1}, 10°C.min^{-1}*

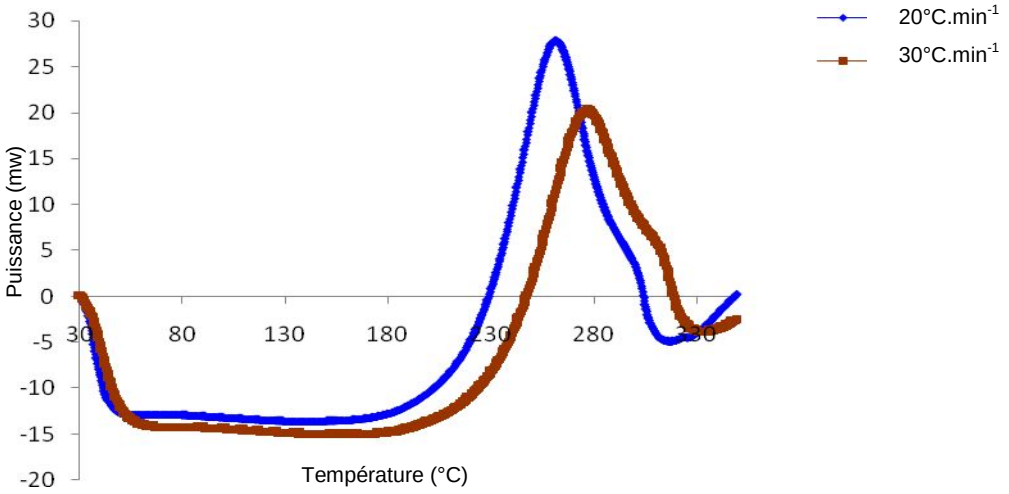


Figure IV.3 : *DSC de la RTM6 à 20°C.min^{-1} et 30°C.min^{-1}*

Vitesse de chauffage (°C.min^{-1})	Enthalpie (J.g^{-1})
1	439,29
2	435,32
5	437,00
10	439,57
20	432,89
30	434,05

Tableau IV.1 : *Enthalpie totale de la RTM6 obtenue par DSC à différentes vitesses de chauffe*

Le tableau (IV.1), représente l'enthalpie totale de réaction obtenue par DSC à différentes vitesses de chauffe. L'aire sous la courbe nous donne l'enthalpie de réaction d'où une bonne réticulation.

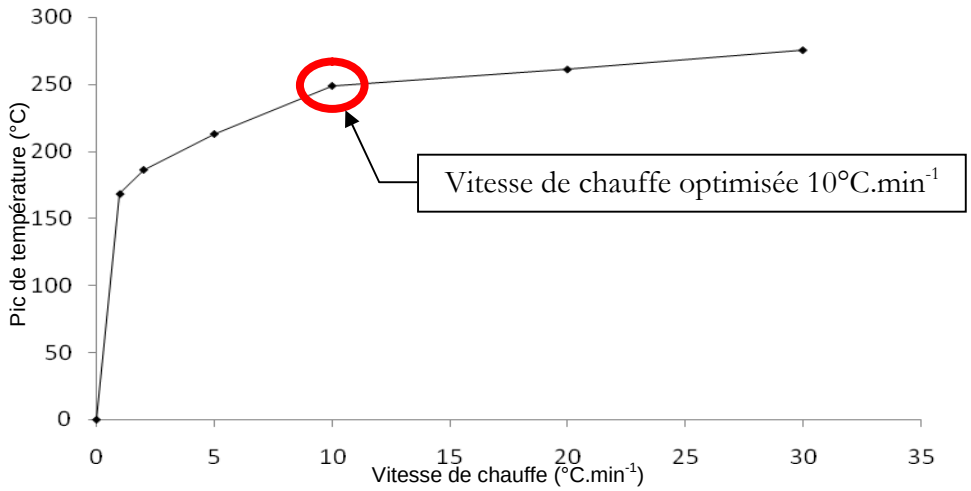


Figure IV.4 : *Variation du pic de température en fonction de la vitesse de chauffe*

On remarque d'après la figure (IV.4) que plus on augmente la vitesse de chauffe plus le pic de température maximum augmente ceci jusqu'à une stabilité, parce que l'étude cinétique de réticulation est non seulement importante pour mieux comprendre la relation structure-propriété, mais aussi elle donne les éléments qui permettent d'optimiser les conditions de travail lors de la transformation. La vitesse de chauffe optimale est de 10°C.min^{-1} ceci parce qu'elle représente le bon compromis entre les vitesses de chauffe relativement basses (1, 2, et 5°C/min) et la saturation. De plus pour des vitesses de chauffe faibles, la durée d'induction de la réaction est plus grande. Le relâchement des chaines polymères se fait dans un domaine de temps plus large permettant ainsi le rapprochement des sites réactionnels et par la même leur réactivité.

Pour des vitesses de chauffe élevées (20 et 30°C/min), l'enthalpie réactionnelle décroit très faiblement. En effet le système durcit plus rapidement laissant intacts des sites réactionnels dont l'accès est rendu difficile par la prise en masse.

IV.3.1.3. Mesures en DSC de la RTM6

Pour ces mesures, les échantillons sont introduits dans un four préchauffé à des températures différentes 100°C, 135°C et 150°C et ceci pendant des temps de chauffe variant de 1 Heure à 6 Heures.

Ils sont ensuite analysés en DSC à la vitesse de chauffe optimale défie précédement à savoir 10°C.min^{-1} et une valeur moyenne est donc obtenue pour chaque grandeur mesurée. Pour toutes les mesures effectuées, les échantillons sont scellés dans des capsules hermétiques, la référence étant une capsule vide.

a) **DSC à 100°C**

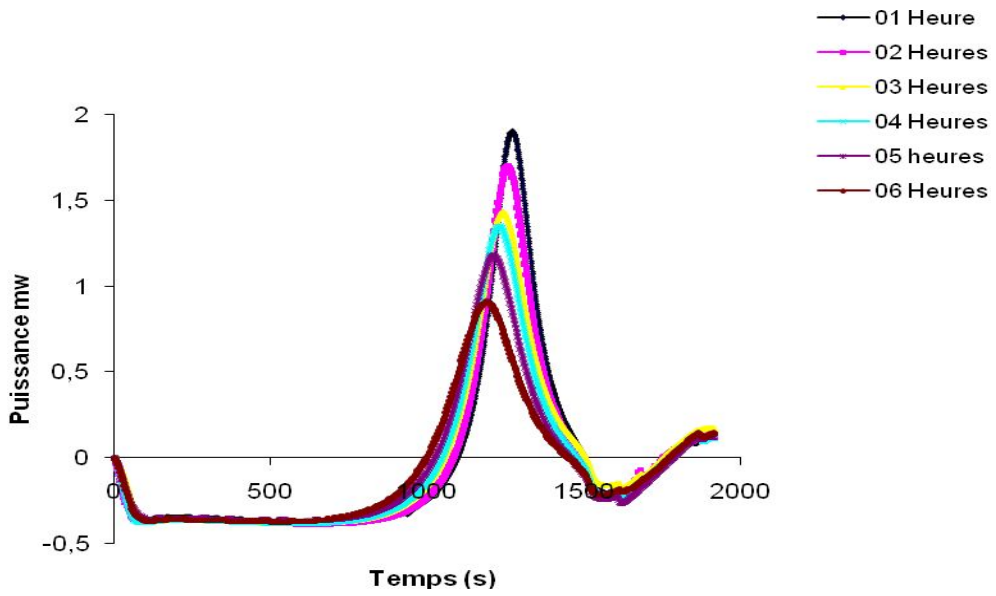


Figure IV.5 : *DSC de la RTM6 à 10°C/min pour 100°C à différents temps [01-06] heures*

Temps (H)	1	2	3	4	5	6
H_{total} ($J.g^{-1}$)	**432,07**	**427,45**	**408,48**	**396,54**	**379,65**	**349,56**

Tableau IV.2 : *L'énergie totale de réaction de la RTM6 à différents temps pour 100°C*

b) **DSC à 135°C**

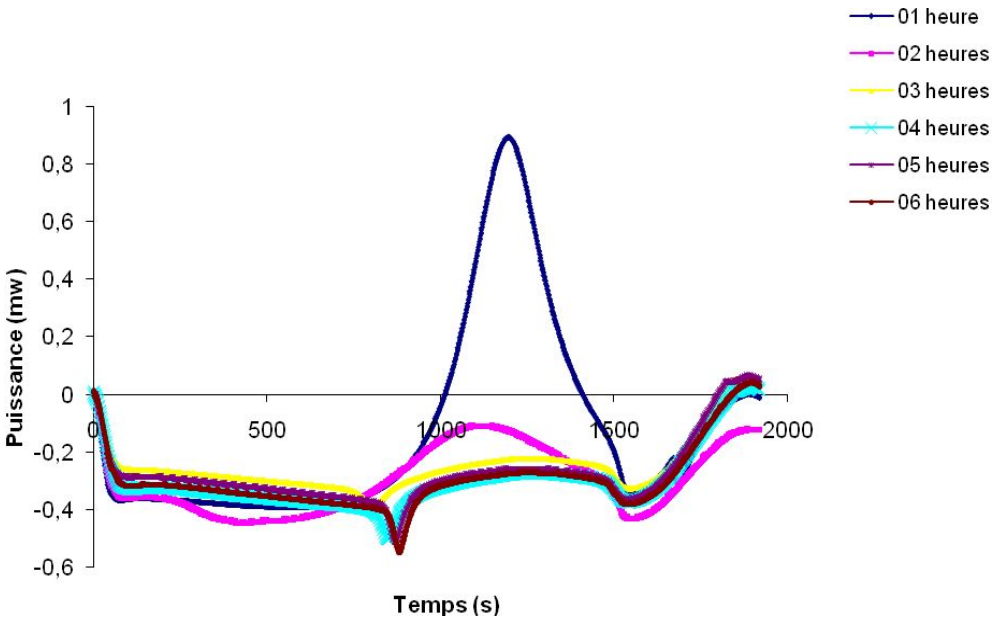


Figure IV.6 : *DSC de la RTM6 à 10°C/min pour 135°C à différents Temps [01-06] heures*

Temps (H)	1	2	3	4	5	6
H_{total} ($J.g^{-1}$)	**383,31**	**170,34**	**79,15**	**69,86**	**69,71**	**63,50**

Tableau IV.3 : *L'énergie totale de réaction de la RTM6 à différents temps pour 135°C*

c) DSC à 150°C

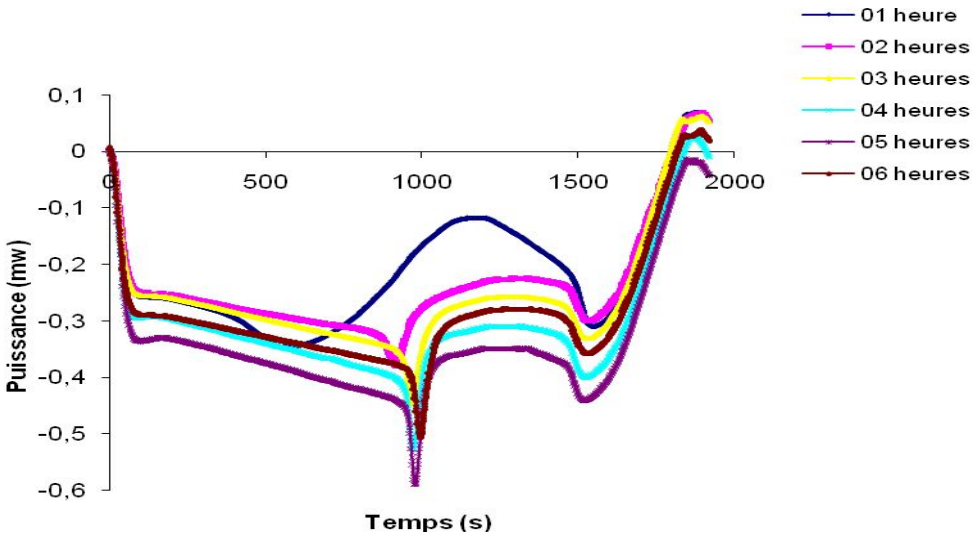


Figure IV.7 : *DSC de la RTM6 à 10°C/min pour 150°C à différents temps [01-06] heures*

Temps (H)	1	2	3	4	5	6
H_{total} ($J.g^{-1}$)	**118,58**	**54,17**	**53,91**	**41,75**	**38,14**	**37,09**

Tableau IV.4 : *L'énergie totale de réaction de la RTM6 à différents temps pour 150°C*

D'après, les figures (IV.5, IV.6 et IV.7), la chaleur de réaction déduite des courbes DSC est estimée en intégrant l'aire du pic exothermique. (premier pic) Pour ce qui concerne la chaleur de réaction qui correspond à l'enthalpie de réaction, un intervalle de temps de 1 à 2 min est nécessaire pour atteindre le régime permanent de l'appareil. Le scan est arrêté lorsque la machine DSC commence à donner un signal stable, la chaleur de réaction est alors estimée en traçant une ligne horizontale, en extrapolant la ligne de base reliant le début et la fin de la cuisson puis on intègre l'aire du pic exothermique (Figure 8).

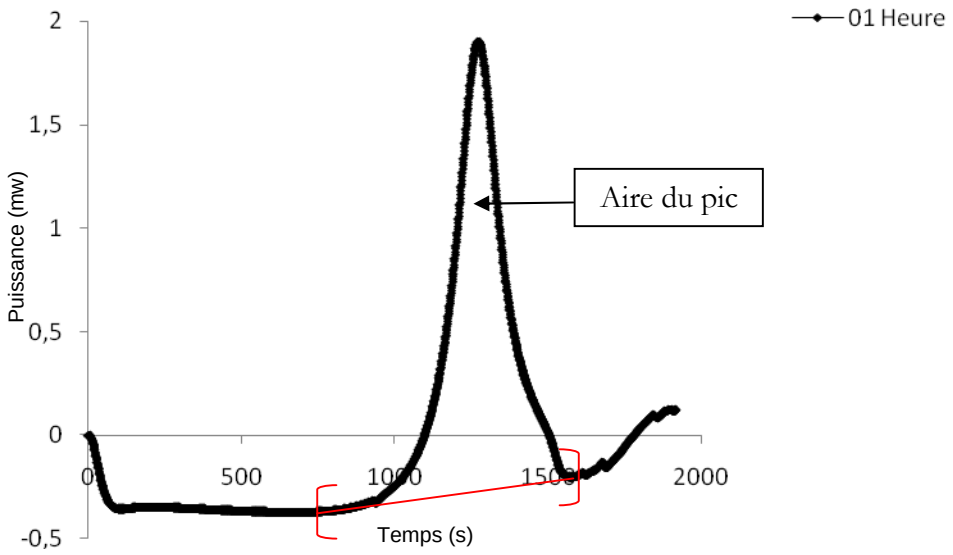


Figure IV.8 : *Méthode d'intégration*

On remarque que l'enthalpie de la réaction diminue en fonction du temps de chauffage Figure (IV.9).

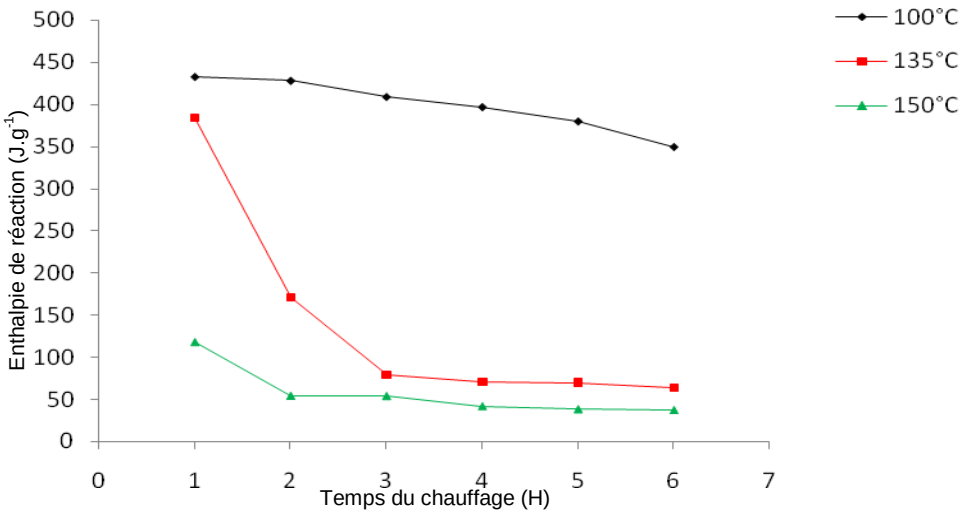


Figure IV.9 : *Variation de l'enthalpie de réaction en fonction du temps de chauffage*

Quant au second pic, il correspond à l'enthalpie résiduelle due aux groupements n'ayant pas réagi (Figure IV.10).

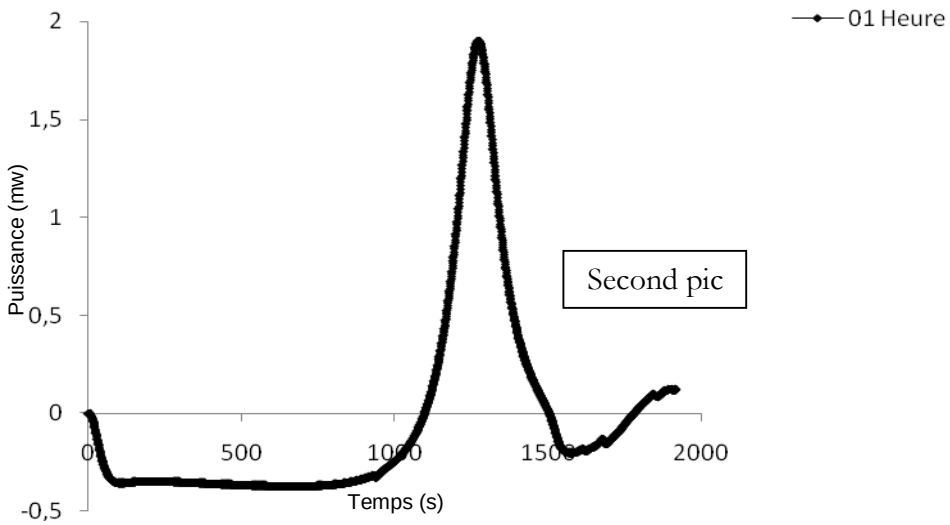


Figure IV.10 : *Second pic de réaction*

La cuisson du système époxy-amine est un mécanisme réactionnel complexe avec un phénomène auto catalytique pendant tout le processus. Les schémas de réaction du groupe amine primaire et secondaire avec le groupe époxyde sont relativement bien établis lors de la cuisson dans des conditions normales. Pour des conditions extrêmes, à de hautes températures, s'ajoute à la réaction le phénomène d'estérification. D'autre part, ces réactions sont catalysées par des impuretés présentes dans la résine ou bien par des amines tertiaires et des hydroxyles produites lors de l'autocatalyse.

Le taux de réticulation en fonction du temps est calculé de la façon suivante :

$$\%\,\text{reticulation} = 100.\frac{\Delta H_{total} - \Delta H_{residual}}{\Delta H_{total}} \quad (1)$$

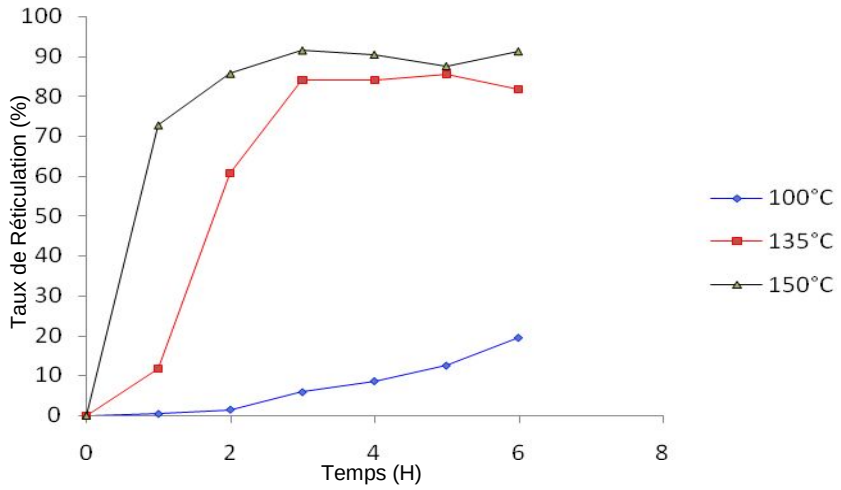


Figure IV.11 : *Variation du taux de réticulation de la RTM6 à différents temps et températures*

D'après la figure (IV. 11) on remarque que pour le même échantillon plus on augmente la température et le temps plus le taux de réticulation de la résine époxy augmente ; cela signifie que ces paramètres température et temps sont primordiaux pour le processus de réticulation de la résine époxyde. Dans notre cas, le meilleur taux de réticulation est obtenu à 150°C pour une durée de chauffage de 6 heures.

IV.3.1.4. Analyse cinétique

Plusieurs modèles sont utilisés pour la description de la cinétique de réaction du système époxy amine. La vitesse de réaction est donnée en général par les équations suivantes :

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k\, f(\alpha) = A \exp(-E/RT)\, f(\alpha) \quad (2)$$

Où r : Vitesse de réaction,

α : Taux de conversion,

t : Temps,

k : Constante d'Arrhenius $k = A \exp(-E/RT)$

A : Facteur pré-exponentiel,

E : l'Energie d'activation,

R : Constante des gaz,

T : Température absolue.

Les modèles les plus fréquemment utilisés sont les modèles cinétiques d'ordre *n* et la combinaison des modèles autocatalytique est d'ordre *n* sont décrit par les équations suivantes :

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad \text{(Modèle d'ordre } n\text{)} \tag{3}$$

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad \text{(Modèle autocatalytique)} \tag{4}$$

Où k, k_1 et k_2 sont des constantes,

m et n : Ordre de réaction.

Le taux de conversion et la vitesse de réaction sont déterminés directement à partir des thermogrammes de DSC par les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{Tot}} \tag{5}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{Tot}} \frac{d\Delta H_t}{dt} \tag{6}$$

Où ΔH_t : l'enthalpie isotherme au temps t

ΔH_{Tot} : l'enthalpie totale de réticulation obtenue par le test subséquent en dynamique.

Les figures (IV.12), (IV.13) et (IV.14) montrent la variation de la vitesse de réaction obtenues à partir des courbes DSC et des équations précédentes.

Nous remarquons pour les différentes formulations que la vitesse réactionnelle (dα/dt) augmente en général avec la température. Pour toutes les formulations étudiées, nous constatons que le temps au maximum du pic (t_p) diminue avec l'augmentation de la température, alors que la conversion augmente en fonction de la température et du temps.

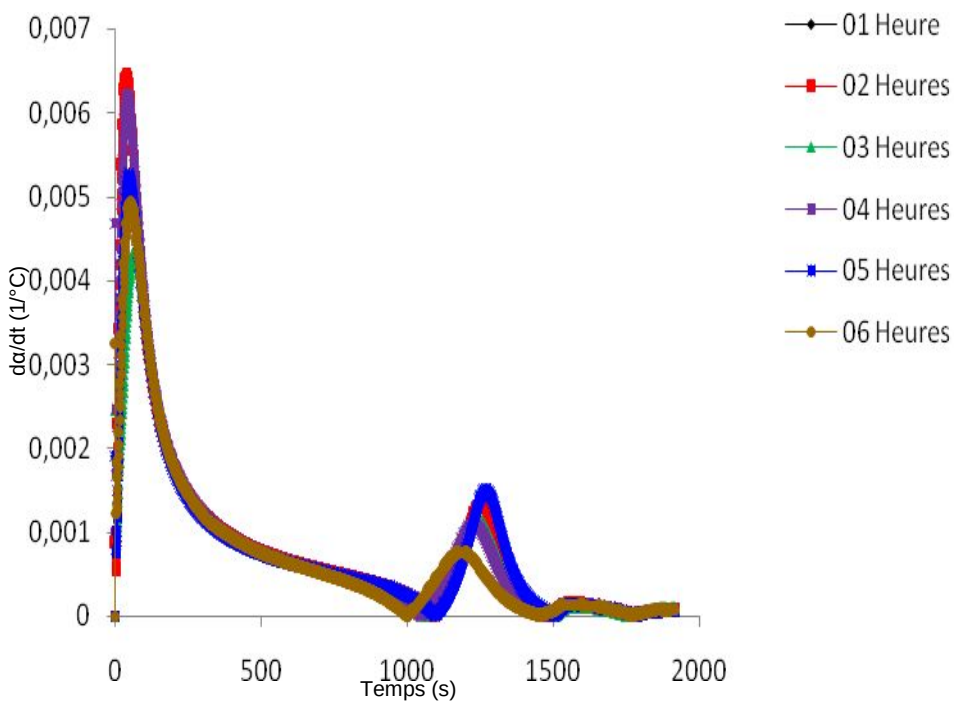


Figure IV.12 : *Vitesse de réaction en fonction du temps pour la RTM6 à 100°C*

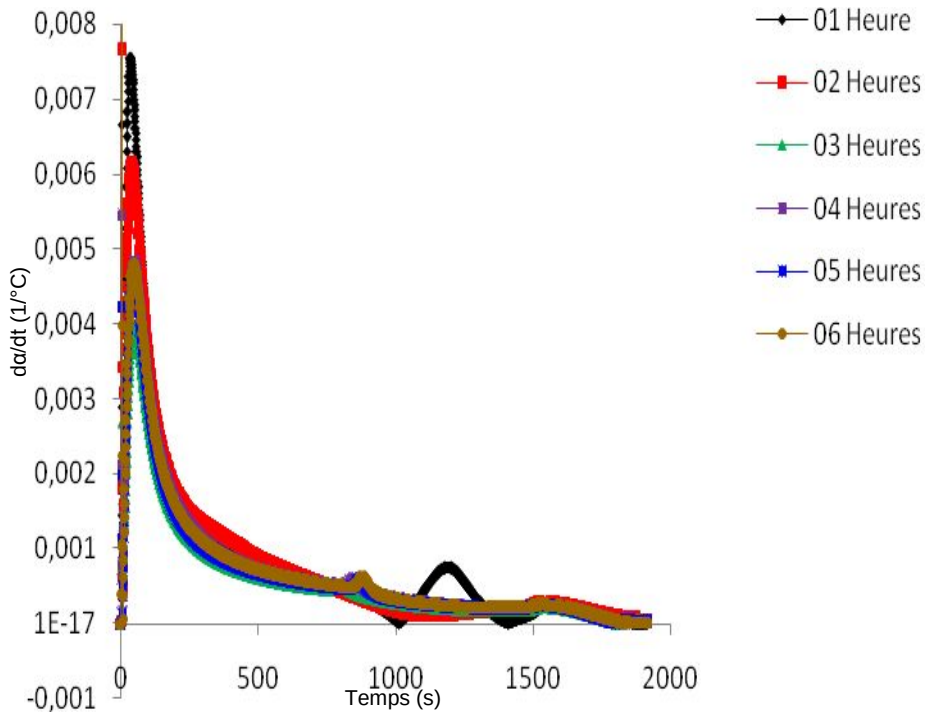


Figure IV.13 : *Vitesse de réaction en fonction du temps pour la RTM6 à 135°C*

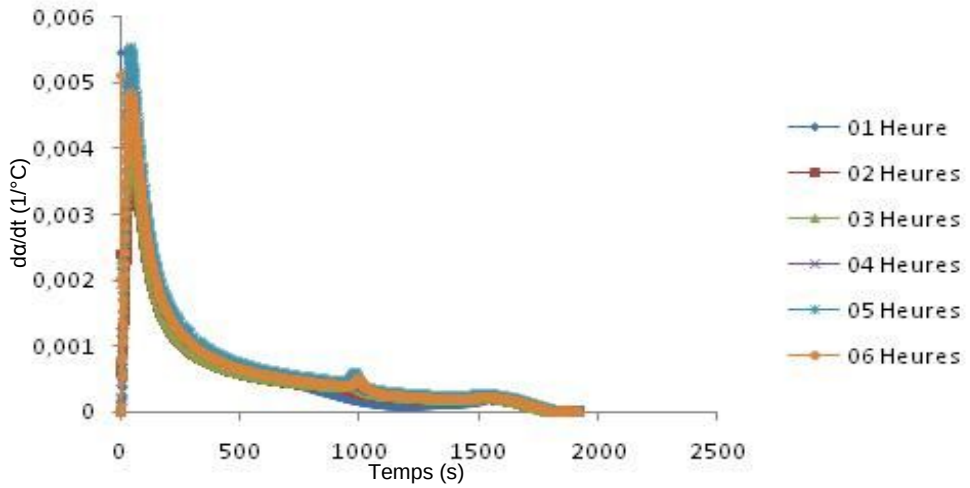


Figure IV.14 : *Vitesse de réaction en fonction du temps pour la RTM6 à 150°C*

Les courbes de la vitesse de réaction en fonction du temps sont ajustées à l'aide de l'équation cinétique (4). Cette équation est modifiée pour tenir compte de l'effet de la diffusion, qui apparaît lorsque la résine passe de l'état caoutchoutique à l'état vitreux.

Dans cette équation modifiée α_{max}, le maximum de conversion obtenue à chaque température remplace le nombre 1 dans le membre de droite de l'équation. D'autre part α_{max} est calculée à partir des enthalpies de réaction et des enthalpies résiduelles obtenues par DSC. Les variations observées en DSC sont ajustées à l'aide de l'équation de Karkanas et Partridge.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 (1-\alpha)^{n_1} + k_2 \alpha^m (1-\alpha)^{n_2} \qquad (7)$$

Le tableau (IV.5), résume les paramètres obtenues par ajustement des données expérimentales à l'aide des équations (4) et (7). Les valeurs des facteurs pré-exponentiels et l'énergie d'activation sont calculées à partir de la température de chauffage qui dépend des constantes k_1 et k_2 en utilisant l'équation d'Arrhenius.

La constante k_1, correspond aux réactions entre la fonction époxy et les groupements amines, catalysées par des impuretés. Quant à k_2, elle correspond aux réactions entre la fonction époxy et les groupements amines, catalysées par les groupements hydroxyles initialement présents et formés durant la réaction de cuisson.

Les valeurs de E_1 et E_2 pour des cuissons des échantillons conventionnellement sont obtenue par Karkanas et Partridge.

L'évaluation des paramètres cinétiques est faite par une méthode analytique de régression des moindres carrés non-linéaire.

Température de chauffage (°C)	k_1 (10^{-5} s^{-1})	k_2 (10^{-3} s^{-1})	m	n	n_1	n_2
Equation (4)	$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n$ (4)					
100°C	2,21	0,53	0,95	0,59	-	-
135°C	3,52	0,92	1,09	0,66	-	-
150°C	4,30	1,35	1,11	0,79	-	-
Equation (7)	$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha)^{n_1} + k_2\alpha^m(1-\alpha)^{n_2}$ (7)					
100°C	2,15	0,51	0,95	-	0,52	0,66
135°C	3,43	0,89	1,07	-	0,58	0,73
150°C	4,11	1,28	1,05	-	0,71	0,86

Tableau IV.5 : *Estimation des paramètres cinétiques à partir des modèles cinétiques déterminés par DSC*

Equation (4) : A_1 = 22420 s^{-1} E_1 = 71,l kJ.mol^{-1} A_2 = 10256 s^{-1} E_2 = 55,65 kJ.mol^{-1}

Equation (7) : A_1 = 25820 s^{-1} E_1 = 73,6 kJ.mol^{-1} A_2 = 25460 s^{-1} E_2 = 61,84 kJ.mol^{-1}

Dans cette partie, nous avons étudié la résine RTM6 pure par la DSC, méthode qui nous a permis de déduire le taux de réticulation de la résine pure et de procéder à l'analyse cinétique.

L'étude calorimétrique détaillée de la RTM6 à pour but d'étudier la cinétique de cuisson du système époxy-amine. Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés dont le but de décrire le processus de cuisson par DSC. Le taux de réaction des groupes époxydes avec les amines sont déterminés et fités par le modèle cinétique autocatalytique. L'amélioration de ce modèle permet et pour des limitations du phénomène de diffusion entre les valeurs expérimentales et la prédiction du taux de réaction.

En comparant entre les données expérimentaux et le modèle prédit pour le mode dynamique à différentes vitesses de chauffes allant de 1 à 30°C.min^{-1} (Figures 2 et 3) et en accord aux premiers stages de réactions mais la divergence apparaît vers la fin de la cuisson. Le modèle initial est modifié en utilisant deux ordres de réactions différents *n* pour les deux schémas de réactions précédemment mentionnés

IV.3.1.5. Influence des Nanocharges TiO_2 sur les propriétés de la RTM6

Pour améliorer les propriétés thermiques et mécaniques de la résine époxyde RTM6 pure, on a ajouté des particules de TiO_2 pour former un matériau Nanocomposite utilisé industriellement et de grande diffusion. Le choix des nanoparticules de TiO_2 parce que ce sont des particules inertes.

Caractéristiques physiques et Chimiques du TiO_2 (PC 500) Millenium Inorganic Chemicals

Indications générales	Poudre
Etat physique	Blanc
Couleur odeur	Inodore
Point de fusion	> 1800°C
Point d'ébullition	Non déterminé
Point éclair	Non applicable
Inflammabilité (Solide, gazeux)	Le produit n'est pas inflammable
Danger d'explosion	Le produit n'est pas explosif
Densité	20°C Anatase 3,9 g/cm^3 Rutile 4,2 g/cm^3
Densité en vrac à 20°C	500 - 900 Kg/m^3
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau	Insoluble
pH (100g/l) à 20°C	7
Surface spécifique	250 m^2/g
Diamètre des charges	5-10 nm

Une fois les nanocharges de TiO_2 injectées dans la résine, on fait passer le tout dans un malaxeur, les mélanges obtenus sont avec des taux de TiO_2 de l'ordre de 1%, 2%, 5% et 10% de la masse de la résine pure.

Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Dans un premier temps nous avons utilisé La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour apprécier la dispersion des Nanocharges de TiO_2 dans la résine.

On étudie la dispersion des Nanocharges de TiO_2 dans le mélange et ce aux taux cités précédemment (1%, 2%, 5% et 10%).

i. **MEB pour la résine avec 1% TiO_2**

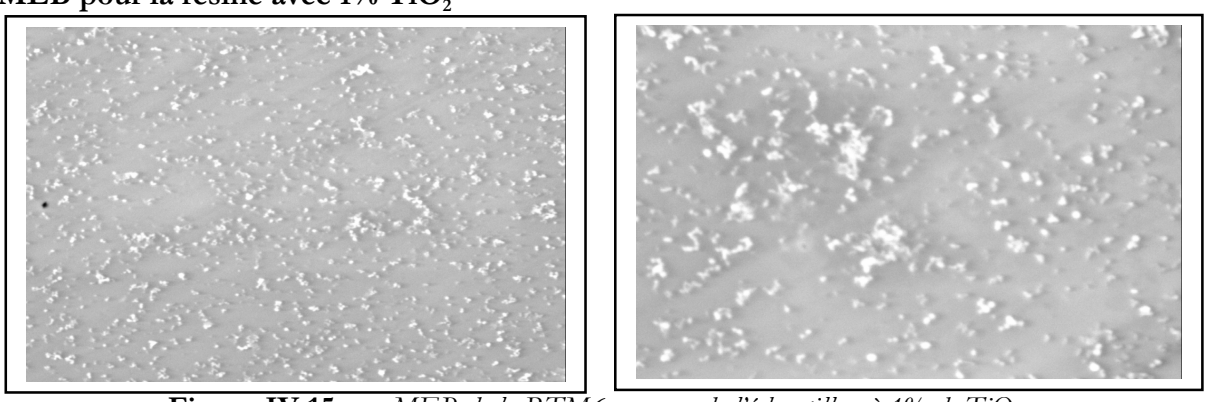


Figure IV.15 a : *MEB de la RTM6 au cœur de l'échantillon à 1% de TiO_2*

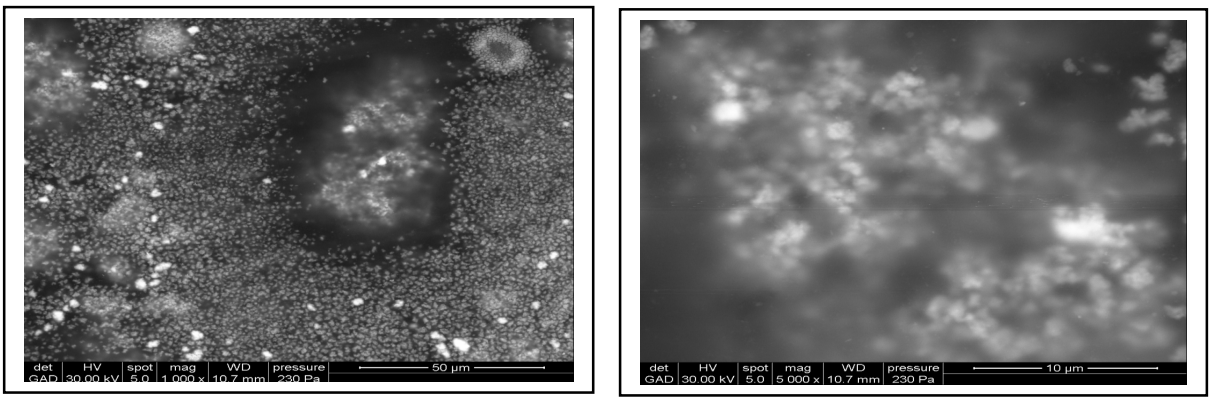


Figure IV.16 b : *MEB de l'échantillon RTM6 à la surface de l'échantillon à 1% de TiO_2*

Ces figures (Figure IV.15 a) et (Figure IV.16 b) obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) correspondent à la prise d'images en deux endroits différents, le cœur (a) et la surface (b) de l'échantillon. D'autre part, on remarque que les Nanocharges de TiO_2 rejoignent la surface de la résine (Figure IV.16), ce qui justifie leur injection pendant le processus de réticulation de la résine, et non avant, car la résine, stockée dans un congélateur à - 18°C est très dure donc difficile à manipuler ; d'où la nécessité de la laisser revenir à la température ambiante au bout de 15 min

Pour un faible taux de TiO_2, de l'ordre de 1%, les Nanocharges ajoutées se regroupent à la surface de la résine

On conclue qu'à faible taux de TiO_2 on a une bonne dispersion à la surface de l'échantillon.

ii. MEB pour la résine avec 2% TiO_2

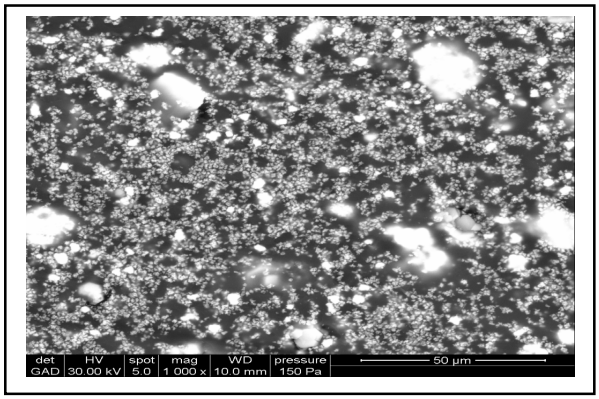


Figure IV.17 : *MEB de l'échantillon RTM6 à la surface de l'échantillon 2% de TiO_2*

iii. MEB pour la résine avec 5% et 10% de TiO_2

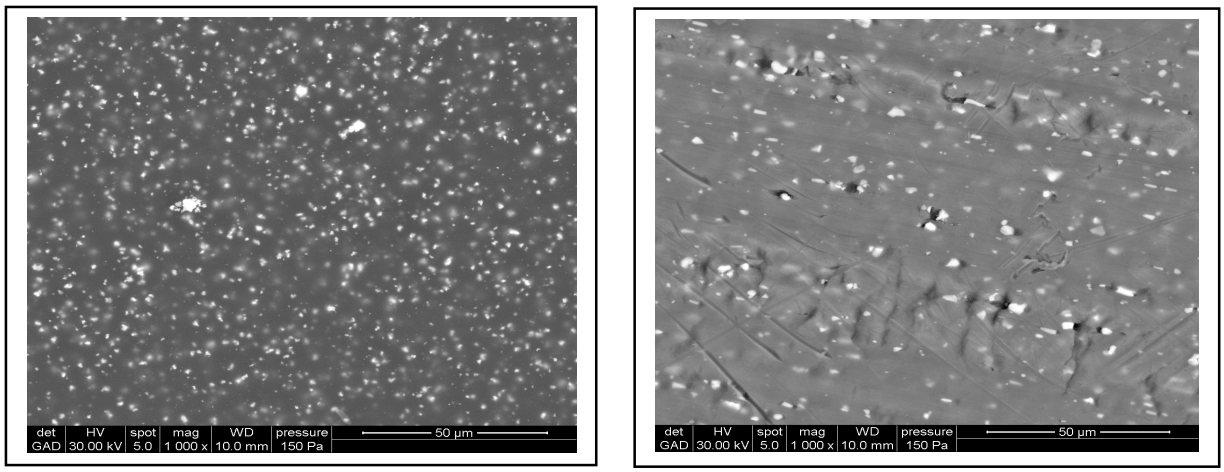


Figure IV.18 : *MEB de l'échantillon RTM6 à la surface de l'échantillon 5% et 10% de TiO_2*

Quand le taux de TiO_2 passe à 2% (Figure IV.17 a), on observe l'apparition de stries minuscules sur le substrat, provoquée par l'augmentation de ce taux qui en plus du transfert des Nanocharges de TiO_2, est du à un effet de cisaillement vraisemblablement due à une absorption plus grande d'énergie.

Plus de stries apparaissent quand ou augmente davantage le taux de TiO_2 (5% et 10%) (Figure IV.18) ; ce qui a pour conséquence d'empêcher la réticulation complète de la résine, le matériau devenant plus fragile, ceci étant dû à la formation d'agrégats très gros qui forment des sites d'amorçage à rupture, à la manière d'une bulle d'air **[COLI 02]**.

D'après le spectre MEB on trouve aussi des traces de chlore due à l'Epichlorhydrine et du Soufre due au durcisseur DDS.

a) DSC de l'échantillon RTM6 contenant des Nanocharges de TiO_2

Les échantillons à différents taux de TiO_2, chauffés à 135°C pour une durée de 6 heures et une vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1} sont analysés par DSC (Figure IV.19), l'enregistrement ayant été réalisé entre 30°C et 350°C. Les conditions d'étude sont identiques à celles de la résine pure, car elles correspondent à un taux de réticulation adéquat.

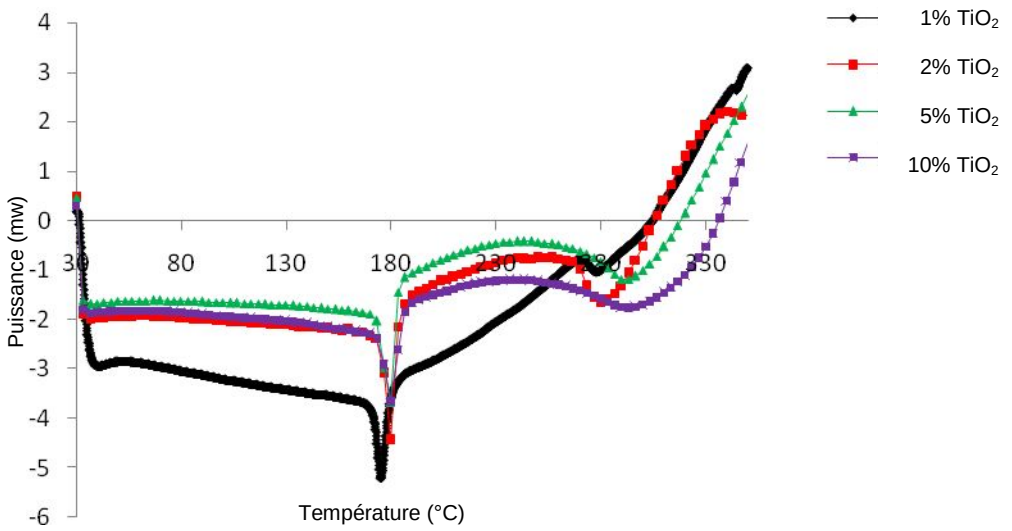


Figure IV.19 : *DSC de la RTM6 à 135°C à 10°C.min^{-1} à différents taux de TiO_2*

Taux de TiO_2 (%)	0	1	2	5	10
H_{total} (J.g^{-1})	**79,15**	**86,41**	**133,28**	**135,01**	**104,41**

Tableau IV.6 : *L'énergie totale de réaction de la RTM6 à différents taux de TiO_2*

D'après la figure (IV.19) et le tableau (IV.6) on constate qu'aux faibles taux de TiO_2 la réticulation augmente et pour des taux de TiO_2 plus important la réticulation diminue, empêchant la réticulation de la Résine et entraînant une augmentation de la dureté (et donc des propriétés mécaniques).

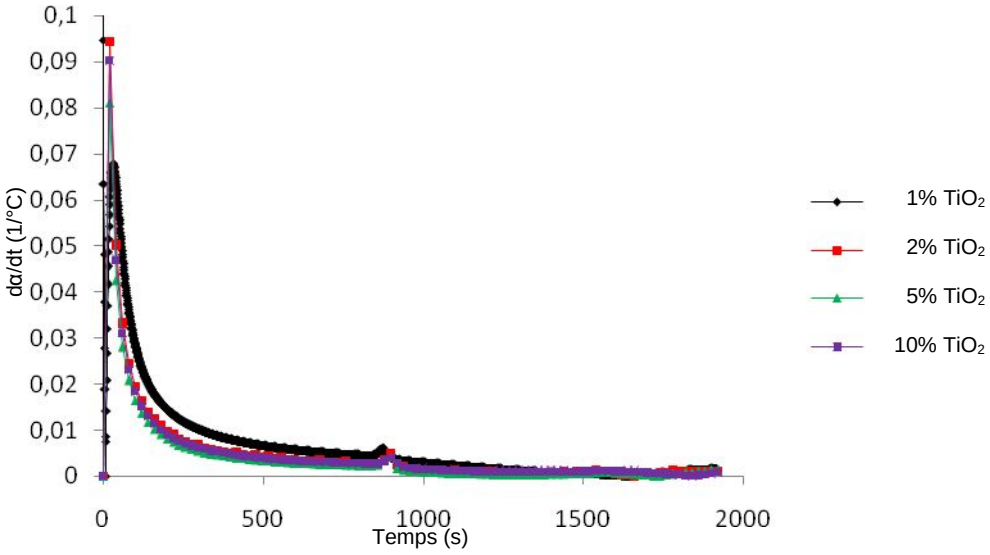


Figure IV.20 : *Vitesse de réaction de la RTM6 à différents taux de TiO_2*

Les courbes obtenues Figure (IV.20) de la vitesse de réaction de la RTM6 à différents taux de TiO_2 semblent avoir toute la même allure, le décalage observé correspondant à un ralentissement du phénomène de réticulation dû aux taux élevés de TiO_2.

IV.3.2. Analyse Thermogravimétrique et Thermogravimétrie Différentielle

Cette méthode permet d'évaluer la stabilité thermique et de déterminer les paramètres cinétiques lors de la décomposition thermique tels que l'énergie d'activation.

Les analyses de thermogravimétrie sont réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM 92-12 constitué d'un ordinateur et de divers logiciels d'analyse avec une vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1} pour une période de conversion de 14s. Les échantillons étant chauffés à 135°C durant 6 Heures.

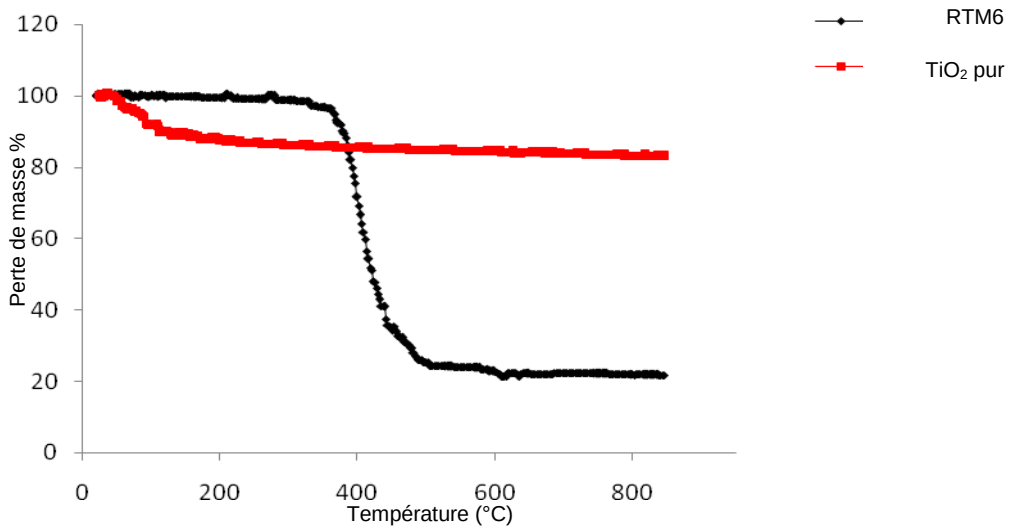


Figure IV.21 : *ATG pour RTM6 et TiO_2 pur à 10°C.min^{-1}*

Les courbes de thermogravimétrie données par la figure (IV.21) montrent l'analyse thermique de la résine époxyde et du TiO_2 pur à la vitesse constante de chauffe à 10°C.min^{-1}, ainsi que la décomposition thermique. La stabilité thermique sur les courbes de l'ATG de la résine époxyde est observée jusqu'a 300°C, le TiO_2 étant thermiquement stable car il est pur à 99,5%. La fin de la décomposition thermique avoisine les 650°C.

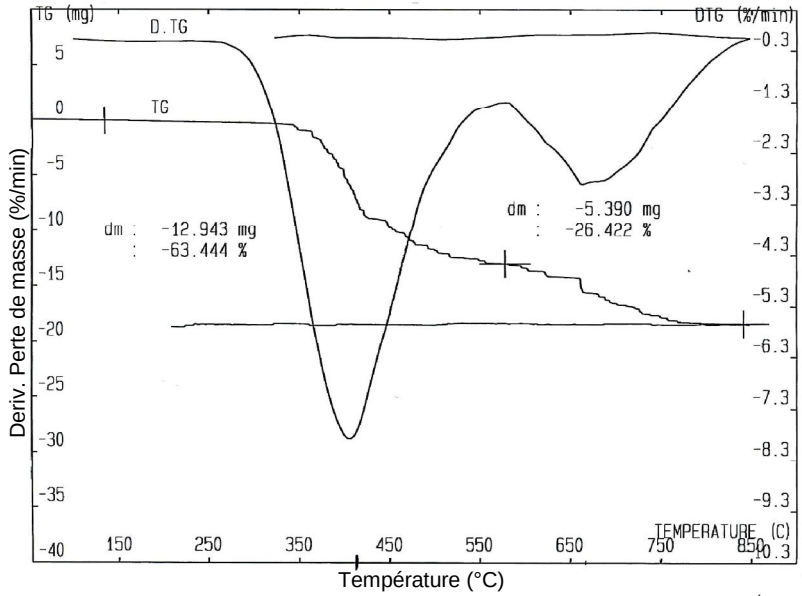


Figure IV.22 : *Courbes de DTG de l'échantillon à 10°C.min^{-1}*

La courbe de Thermogravimétrie différentielle de la résine époxyde pure donnée par la figure (IV.22) confirme que le processus de décomposition thermique s'éffectue en deux étapes, la première étape dans l'intervalle de températures [300°C-650°C] correspondant à la dégradation des groupements époxydes et la second étape correspondant aux autres groupements.

IV.3.2.1. Etude cinétique

L'étude cinétique non isothermique concerne la variation de la perte de masse au cours processus de décomposition thermique de la résine époxyde contenant 1%, 2%, 5% et 10% de TiO_2. Deux méthodes différentes basées sur la théorie de la cinétique d'Arrhenius l'une différentielle et l'autre intégrale, utilisant l'analyse cinétique des données de la TG/DTG. Ces deux méthodes sont utilisées pour estimer l'énergie d'activation E_a.

IV.3.2.2. Détermination de l'énergie d'activation

La vitesse de dégradation ou de conversion $d\alpha/dt$, (avec α taux de conversion) est une fonction linéaire de la température et dépend d'une constante k, tel que :

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{8}$$

k : Constante d'Arrhenius

$$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{9}$$

A : Facteur pré-exponentiel,

E : Energie d'activation,

R : Constante des gaz,

T : Température absolue.

La combinaison des équations (8) et (9) donnent :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\,f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{10}$$

Le taux de conversion, dépendant du temps de chauffage, est fonction de la vitesse de chauffe $\beta = dT/dt$, qui elle-même dépend de la température de l'échantillon.

L'équation (10) devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta}f(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{11}$$

L'intégrale due à l'équation (11) s'écrit :

$$g(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_0^{T}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT \qquad (12)$$

Ou g(α) est la forme intégrée dépendant de la fonction de conversion

a) Méthode différentielle

Elle est basée sur l'étude des variations des données de la thermogravimétrie en fonction de la vitesse de chauffe, β, ce qui nous permet de déterminer les paramètres cinétiques.

- **Méthode de Kissinger**

Cette méthode est basée sur la température maximale (T_{max}) qui est la dérivée première obtenue en utilisant les courbes de perte de masse à plusieurs vitesses de chauffe. D'autre part, l'Energie d'activation peut être déterminée par cette méthode en s'appuyant sur le mécanisme réactionnel et l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2_{\max}}\right)=\left\{\ln\frac{AR}{E}+\ln\left[n(1-\alpha)^{n-1}\right]\right\}-\frac{E}{RT_{\max}} \qquad (13)$$

Où T_{max} est la température correspondant au point d'inflexion des courbes de la thermo-dégradation qui correspond au maximum de la vitesse de réaction, α_{max} étant le taux de conversion à cette température et *n* l'ordre de réaction.

En tenant compte de l'approximation de Kissinger qui est de la forme :
$f'(\alpha_{\max})=n(1-\alpha_{\max})^{n-1}\cong const$ l'Energie d'activation *E* est déterminée en traçant la courbe $ln(\beta/T_{max}^2)$ en fonction de $1/T_{max}$.

b) Méthode intégrale

La méthode d'intégration nécessite une approximation dans l'équation (12).

- **Méthode Flynn-Wall-Ozawa**

L'approximation de Doyle s'écrit sous la forme suivante :

$$\log\beta=\log\left[\frac{AE}{g(\alpha)R}\right]-2{,}315-0{,}4567\,\frac{E}{RT} \qquad (14)$$

Cette équation, nous amène à la représentation linéaire de log(β) en fonction de $1/T$, ce qui nous permet de déterminer l'énergie d'activation pour chaque conversion α.

La figure (IV.21) montre les courbes de l'analyse thermogravimétrie de la résine époxyde à différents taux de TiO_2 correspondant à la vitesse de chauffe de 10°C.min^{-1}.

Plus on augmente le taux de TiO_2 pour une vitesse de chauffe constante, le taux de dégradation est meilleur pour la RTM6 pure aide à l'amélioration de la stabilité thermique du Nanocomposite. Pour le taux de 10% les particules de TiO_2 sont complètement dispersées dans la résine époxyde. Cela facilite l'attachement des Nanocharges avec la résine époxyde et le taux de réticulation augmente en augmentant le taux de TiO_2 jusqu'a une valeur limite.

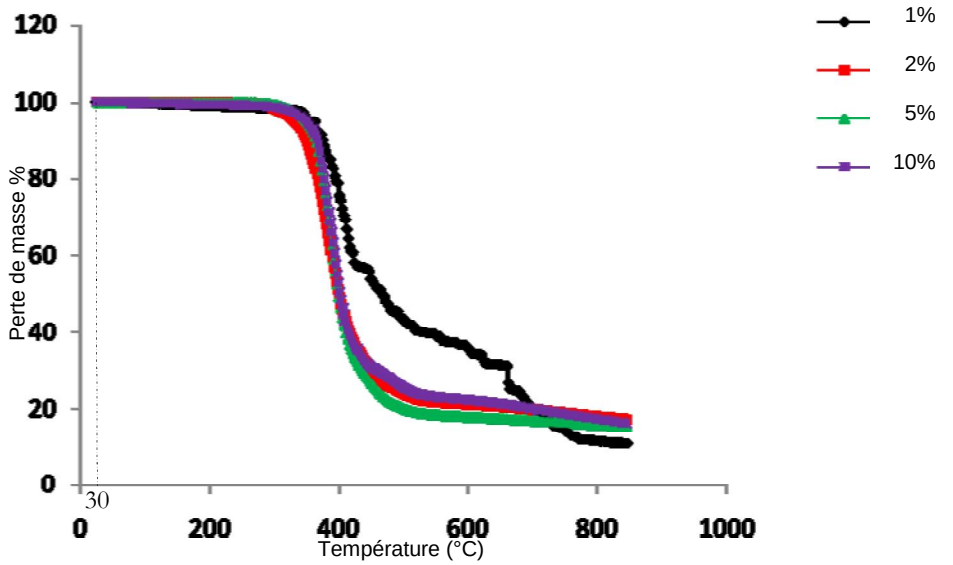


Figure IV.23 : *ATG pour la résine RTM6 à 10°C.min^{-1} à différents taux de TiO_2*

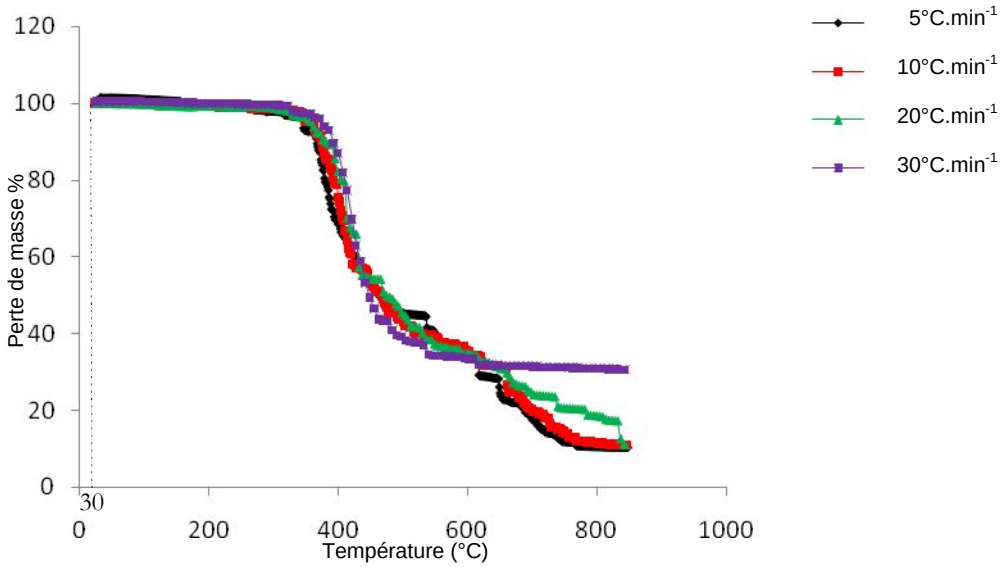


Figure IV.24 : *ATG pour la RTM6 à 1% TiO_2 à 5, 10, 20 et 30°C.min^{-1}*

La figure VI.24, correspond à l'ATG de la résine époxyde à 1% de TiO_2 à différents vitesses de chauffe 5, 10, 20 et 30°C/min ; on remarque une décomposition initiale à partir de 150°C relative à la décomposition de la matrice de la résine époxyde pure **[MONN 98]**, **[BOUK 88]**. En se basant sur le nombre de pics de la courbe DTG, la perte de masse de l'échantillon s'éffectue en deux étapes, la première étant très complexe, entre 500 et 800°C, la première perte de masse (63,44%), correspondant aux groupements époxyde, la seconde (26,422%) correspondant aux autres groupements, la perte de masse restante étant attribuée aux impuretés et à l'eau. On remarque que lorsque la vitesse de chauffe augmente une stabilité des pertes de masse. Parce que on dégrade plus vite à due de l'effet de la vitesse de chauffe.

Pour la détermination des paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation, on soumet les différents échantillons à l'analyse thermogravimétrique, et ce à plusieurs vitesses de chauffe (5, 10, 20 et 30°C.min^{-1}), à taux de TiO_2 constant, comme le montrent les figures (IV.24), (IV.25), (IV.26) et (IV.27).

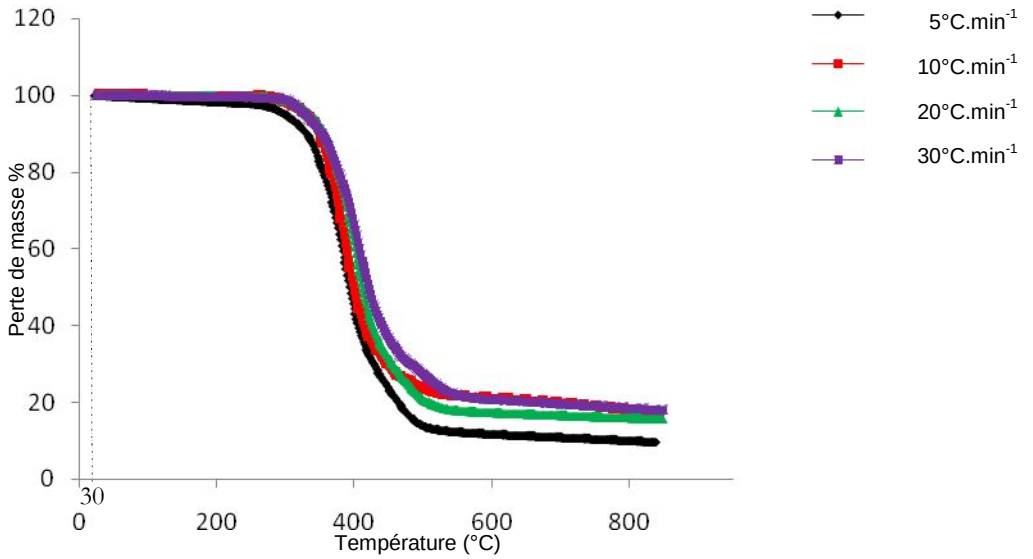


Figure IV.25 : *ATG pour la RTM6 à 2% de TiO_2 à 5, 10, 20 et 30°C.min^{-1}*

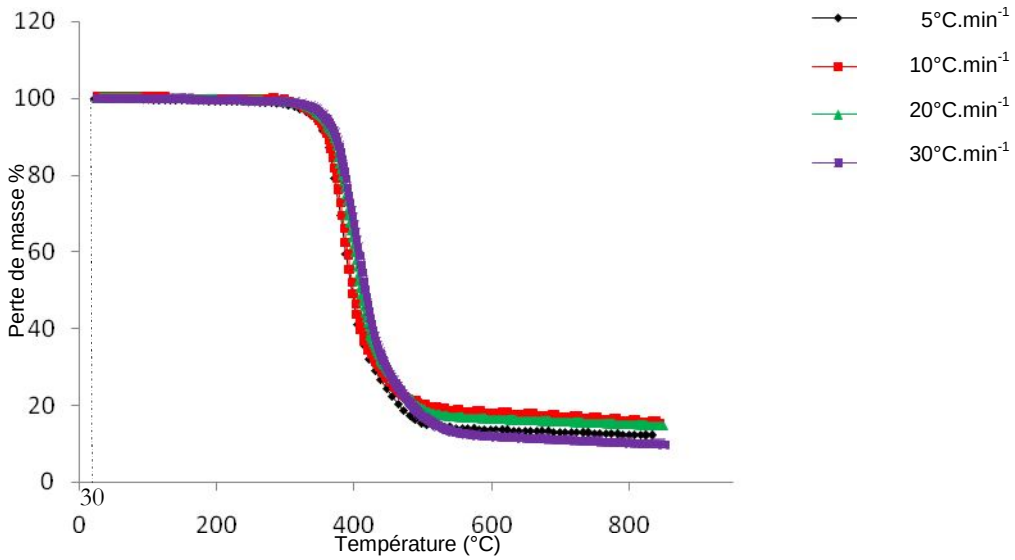


Figure IV.26 : *ATG pour la RTM6 à 5% de TiO_2 à 5, 10, 20 et 30°C.min^{-1}*

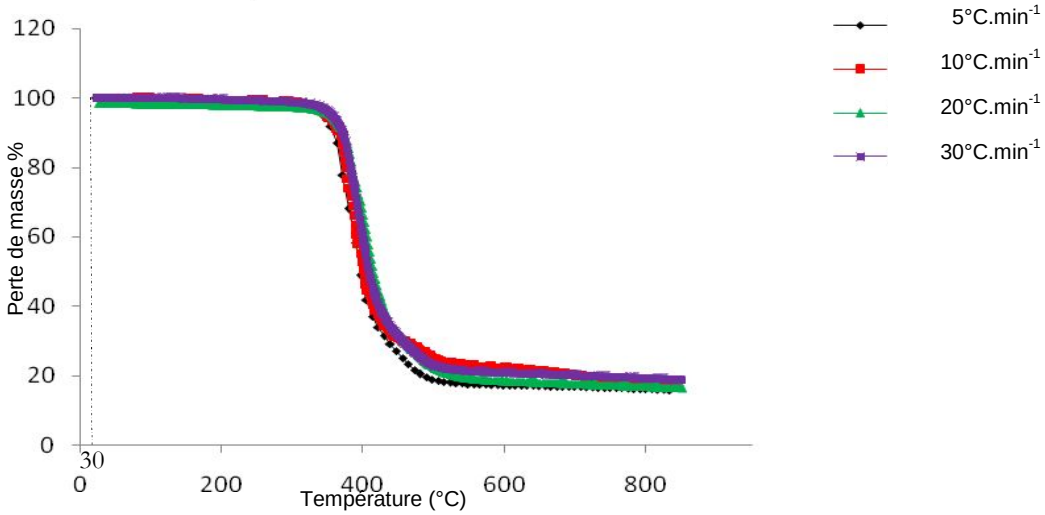


Figure IV.27 : *ATG pour la RTM6 à 10% de TiO_2 à 5, 10, 20 et 30°C.min^{-1}*

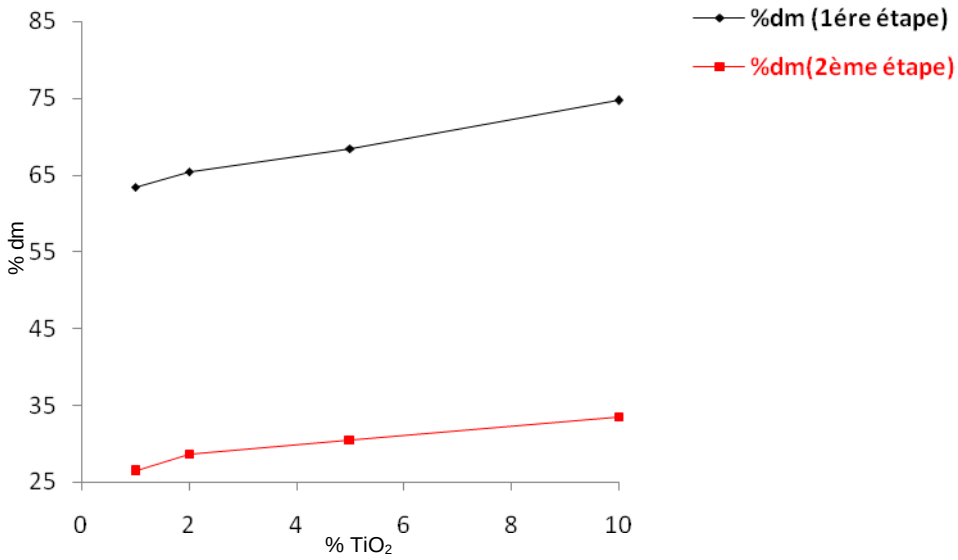


Figure IV.28 : *Variation de dm en fonction du taux de TiO_2*

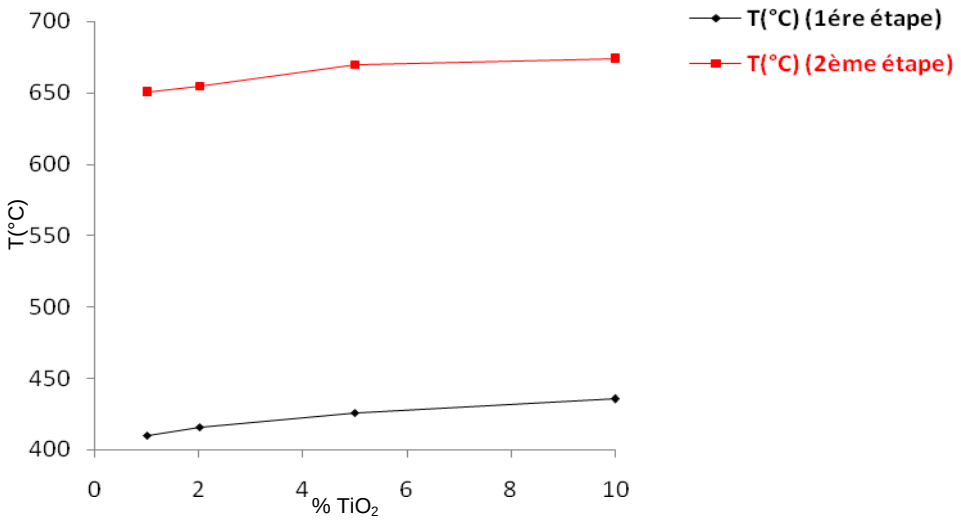


Figure IV.29 : *Variation de T en fonction du taux de TiO_2*

On remarque d'après les deux figures (IV.28 et IV.29) représentant les pertes de masses et la température en fonction du taux de TiO_2 que la dégradation des échantillons s'effectue en deux étapes. L'échantillon se dégrade en grande partie pendant la première étape et plus on augmente le taux de TiO_2 plus la perte de masse augmente sur les deux étapes. Pour ce qui concerne la première étape allant des températures de l'intervalle 280°C à 500°C et la deuxième étape de l'intervalle 500°C à 834,12°C ce qui est dû que la dégradation de groupements époxydes pour des températures relativement faibles à celle des autres groupements qu'ils leurs faut des températures plus élevées (impuretés et défauts dus au TiO_2.

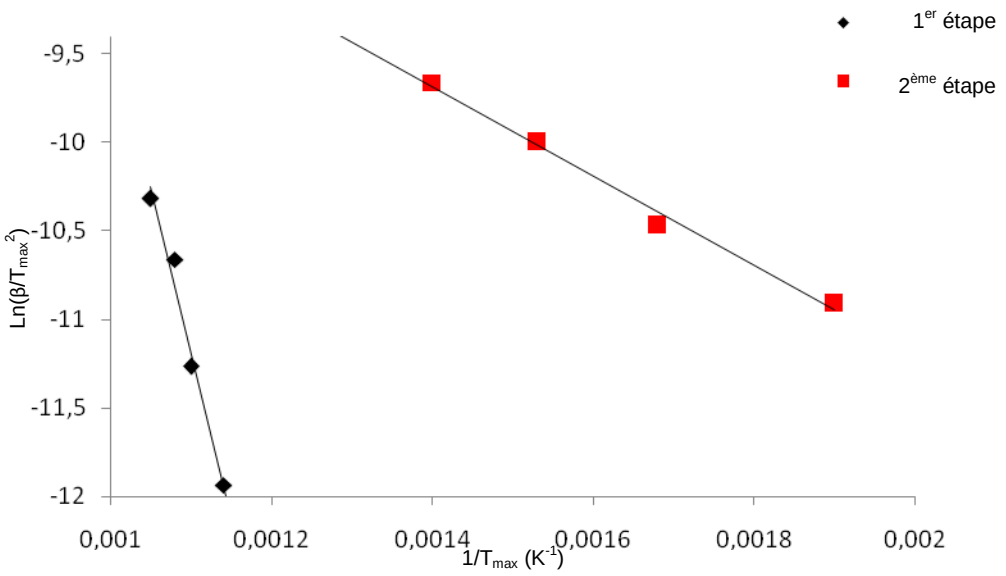


Figure IV.30 : *Variation de $ln(\beta/T_{max}^2)$ en fonction de $1/T_{max}$ de la RTM6 avec TiO_2 pour le calcul de l'énergie d'activation par la méthode de Kissinger*

Echantillons	Region	Conversion α	T_{max} (°K) (β=10°C.min^{-1})	Energie d'activation E_a(KJ.mol^{-1})	Coefficient correlation r
1% TiO_2	1ére étape 2ème étape	0,00-0,50 0,50-0,98	953 673	21 155	0,995 0,998
2% TiO_2	1ére étape 2ème étape	0,00-0,50 0,50-0,98	675,67 960,34	23 157	0,998 0,997
5% TiO_2	1ére étape 2ème étape	0,00-0,50 0,50-0,98	678,56 967,78	25 161	0,993 0,995
10% TiO_2	1ére étape 2ème étape	0,00-0,50 0,50-0,98	683,56 971,56	29 168	0,996 0,998

Tableau IV.7 : *Calcul de la décomposition de l'énergie d'activation pour différents échantillons par la méthode de Kissinger*

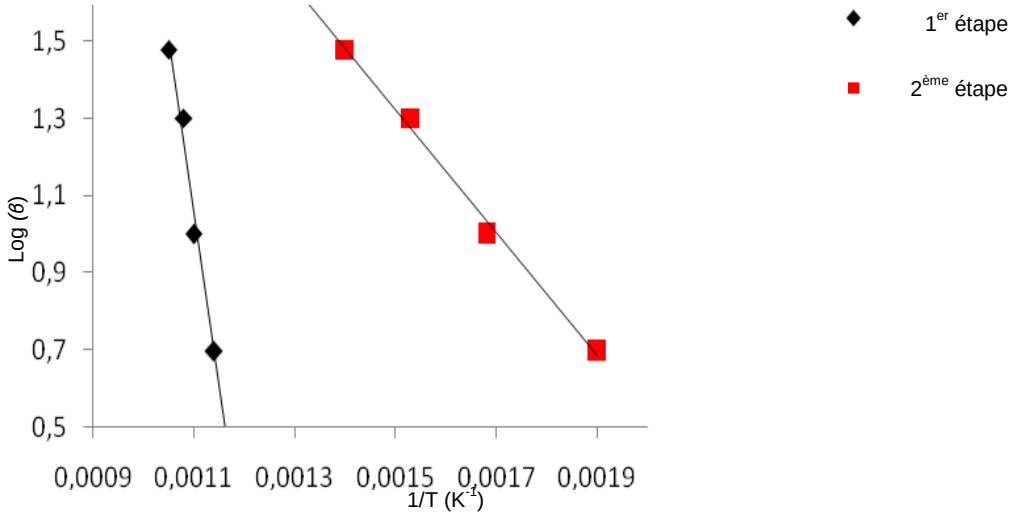


Figure IV.31 : *Variation de log β en fonction de 1/T de la RTM6 avec TiO_2 pour le calcul de l'énergie d'activation par Flynn-Wall-Ozawa*

Echantillons	Region	Conversion α	Energie d'activation E_a (KJ.mol^{-1})	Coefficient correlation r
1% TiO_2	1ére étape 2ème étape	0,00-0,50 0,50-0,98	29 146	0,988 0,996
2% TiO_2	1ére étape 2ème étape	0,00-0,50 0,50-0,98	25 153	0,997 0,994
5% TiO_2	1ére étape 2ème étape	0,00-0,50 0,50-0,98	28 159	0,995 0,992
10% TiO_2	1ére étape 2ème étape	0,00-0,50 0,50-0,98	31 170	0,996 0,993

Tableau IV.8 : *Calcul de l'énergie d'activation pour différents taux de conversion par la méthode de Flynn-Wall-Ozawa*

L'étude cinétique non-isotherme de la perte de masse pendant le processus thermique de décomposition des échantillons RTM6/TiO_2 est extrêmement complexe en raison de l'existence de deux étapes consécutives **[CERV 06]**.

Les énergies d'activation, établies pour deux valeurs de la conversion α (50% et 98%), sont déduites par le calcul à partir de la pente des droites représentées par les figures (IV.30) et (IV.31). Les tableaux (IV.7) et (IV.8) reflètent une légère diminution des énergies d'activation obtenues lors de la première étape par la méthode Kissinger par rapport à la méthode Flynn-Wall-Ozawa, est l'inverse en ce qui concerne la seconde étape.

En conclusion, nous observons une cohérence entre les deux méthodes et on constate une augmentation de l'énergie d'activation avec le taux de TiO_2.

IV.4. Méthodes spectroscopiques

Les méthodes spectroscopiques en particulier l'Infra-Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF) sont une technique éfficace pour le suivi des changements chimiques et le contrôle de la réaction au cours du processus de réticulation de la résine mais c'est une méthode destructrice de l'échantillonparce que l'échantillon est mélangé avec la poudre KBr, par contre la spectroscopie Raman est une méthode éfficace pour le contrôle *in-situ* de la réaction de réticulation ainsi notre objectif est de remplacé la DSC par le Raman.

IV.4.1. Analyse par Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infra-Rouge (4000-400 cm^{-1}) est efficace pour suivre le contrôle de la réaction de polymérisation, le degré de cuisson et les changements chimiques apparus à différents temps de chauffage.

Les bandes observées dans l'Infra-Rouge sont dues aux modes de vibrations fondamentales des différents groupes organiques, en particulier les groupes époxydes présents à 1257 cm^{-1}, leur intensité diminuant en fonction du temps de chauffage. Ce qui prouve que le phénomène de réticulation a eu lieu et que les groupements époxydes sont consommés durant le processus de chauffage.

Par contre, le chevauchement des bandes résulte de la présence d'autres groupes organiques (C-H, O-H, N-H) autres que l'époxy présents dans la résine.

Les spectres des échantillons ont été enregistrés (Figures IV.27, IV.28 et IV.29) sur un spectromètre FTS 165 BIO-RAD à l'aide d'une pastille KBr avec une accumulation de 40 enregistrements accumulés entre 4000 et 400 cm^{-1}.

IV.4.1.1. Spectre à température ambiante

a) RTM6 non polymérisée

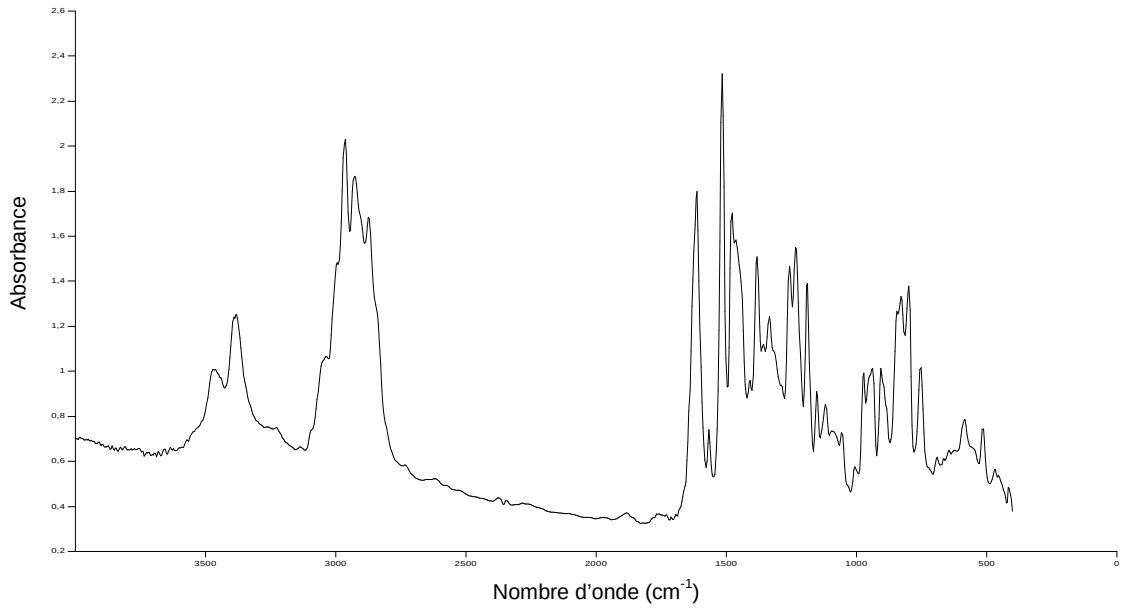


Figure IV.32 : *Spectre Infra-Rouge de la RTM6 non polymérisée à température ambiante*

D'après la figure (IV.32), on remarque que :

Pour les cycles aromatiques, les bandes entre 3100 et 3000 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des CH aromatiques, les bandes entre 1614 et 1480 cm^{-1} aux vibrations symétriques et antisymétriques des cycles et les bandes entre 3400 et 3200 cm^{-1} aux vibrations d'élongation des OH.

Pour les fonctions amines, les bandes entre 3463 et 3382 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation antisymétriques NH.

La bande à 1614 cm^{-1} déformation NH et bande à 1232 cm^{-1} vibration d'élongation CN.

Pour les fonctions époxydes, les bandes 1270-1240 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétriques C-O-C, la bande à 1131 cm^{-1} aux vibrations des CH_2 des cycles époxydes et la bande à 908 cm^{-1} aux vibrations des cycles époxydes.

b) DGEBA

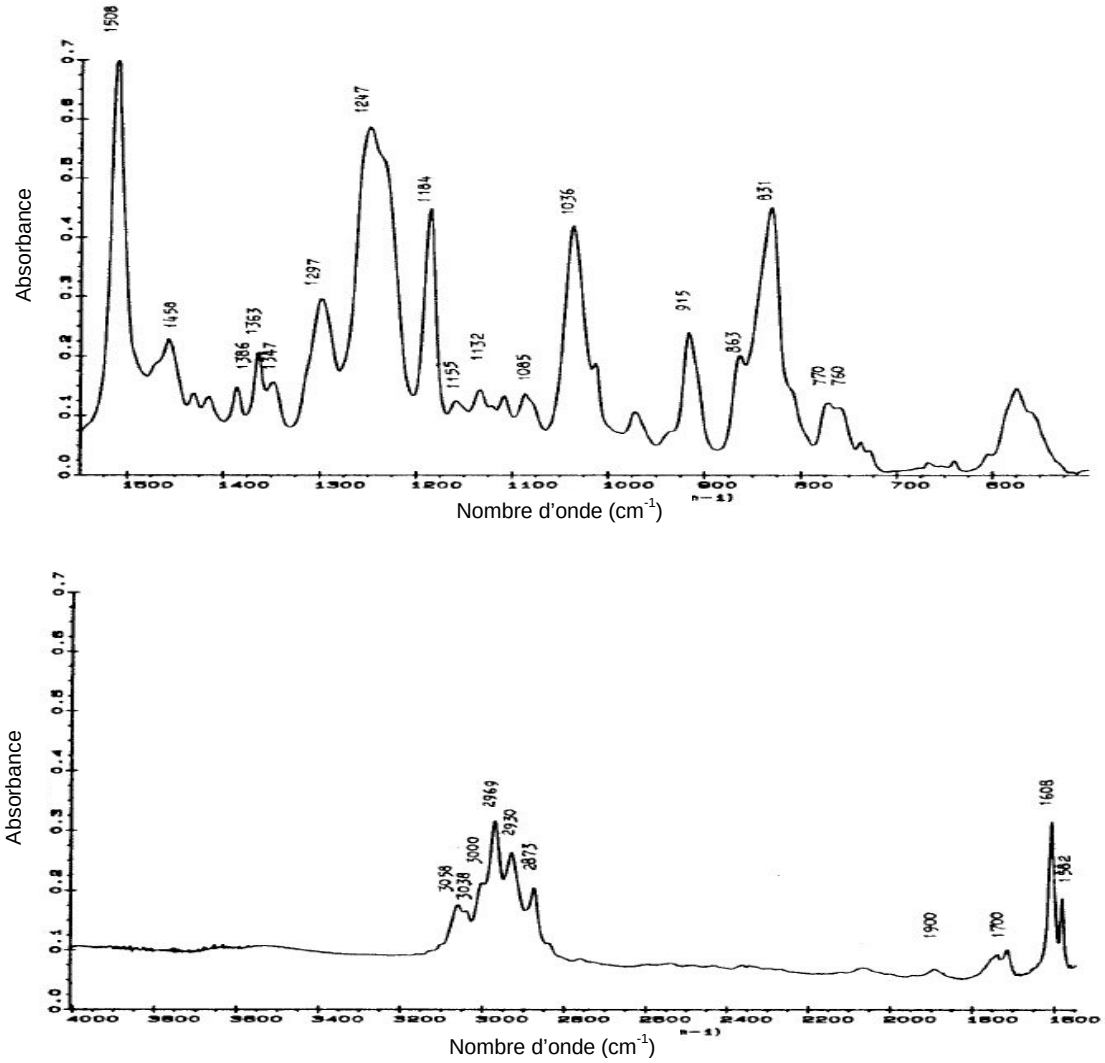
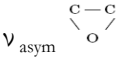


Figure IV.33 : *Spectre Infra-Rouge de la DGEBA*

Le tableau ci-dessous nous donne les principales bandes de la DGEBA attribuées au spectre de la DGEBA donné par la figure (IV.33).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
760-770	γ CH_{2r} (vibration de rotation dans le plan) + ν C-H du benzène ; 1-4 substitué benzène (quatre hydrogènes adjacents).
831	γ C-H au benzène ν CH_{2r} au groupe époxyde.
915	Vibration caractéristique de l'époxy à ν_{asym} 
1036	δ C-H de 1-4 substitué benzène + ν_{sym} C-O-C pour le cas éther aromatique.
1085	δ C-H benzénique.
1132	ν C-O au groupe époxyde.
1155 et 1184	

1247	δ C-H benzénique.
1297	ν à l'époxyde + ν_{asym} C-O-C pour le cas éther aromatique.
1347	δ CH_{2t} + CH_{2w} (torsion hors du plan et vibration du balancement hors du plan).
1363 et 1386	δ CH_{2t} (torsion hors du plan du groupe époxyde).
1458	δ_{sym} CH_3 double dans le cas du groupe gem-diméthyle.
1508, 1582, 1608	δ CH_2 (cisaillement) + $\delta_{asym}CH_3$ + ν C=C substitué 1-4 benzène.
1650-2000	ν C=C de 1-4 substitué benzène.
2873, 2930, 2969	Le trait et la combinaison des bandes. Bandes caractéristiques du modèle de substitution.
3000	ν C-H aliphatique.
3038, 3058	ν C-H du groupe époxy.
	ν C-H du groupe aromatique.

Tableau IV.9 : *Principales bandes du spectre IRTF de la DGEBA*

IV.4.1.2. Spectres de la RTM6 polymérisée

RTM6 à 100°C à différents temps de chauffage en quatre parties

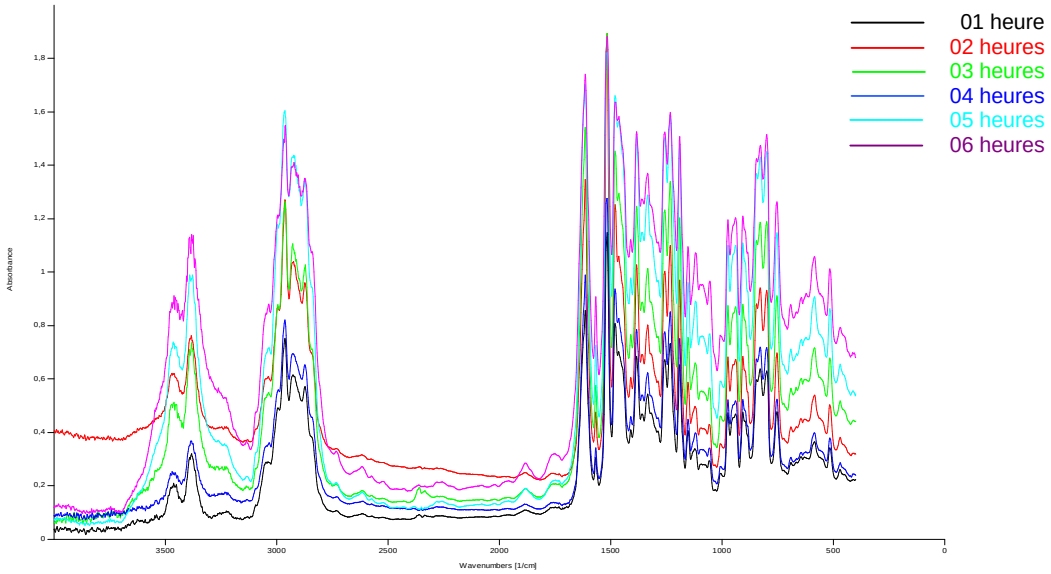
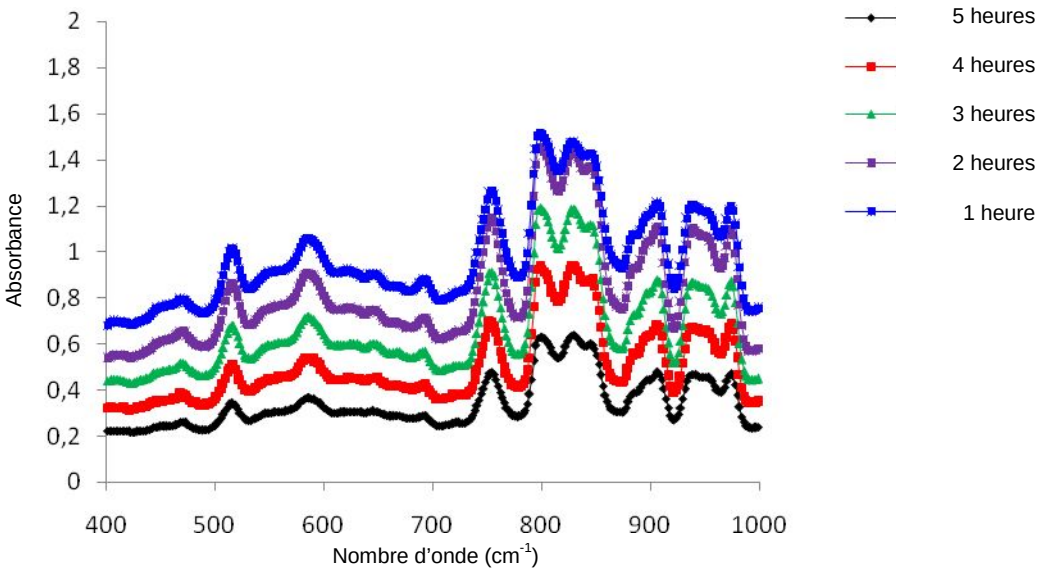
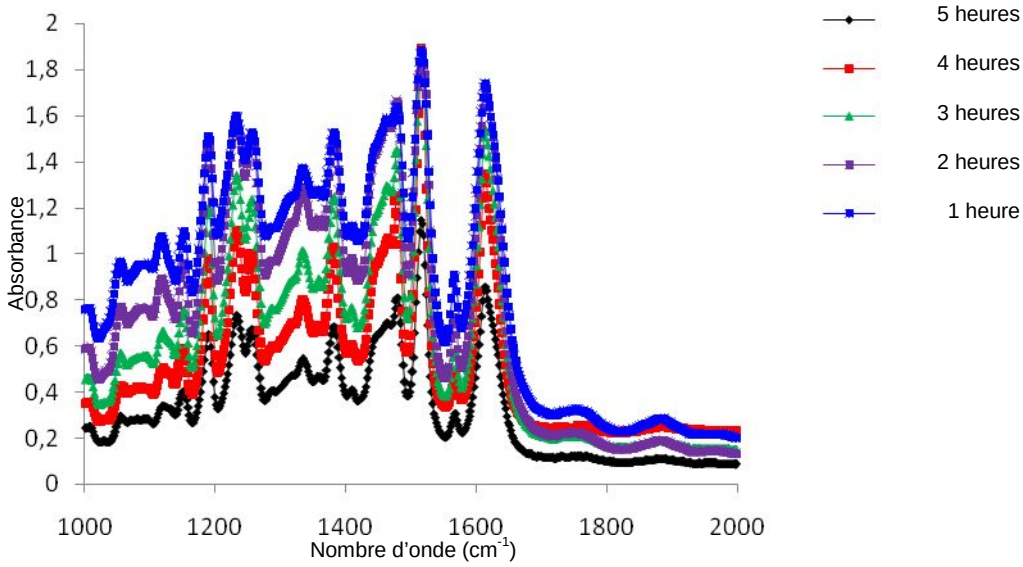


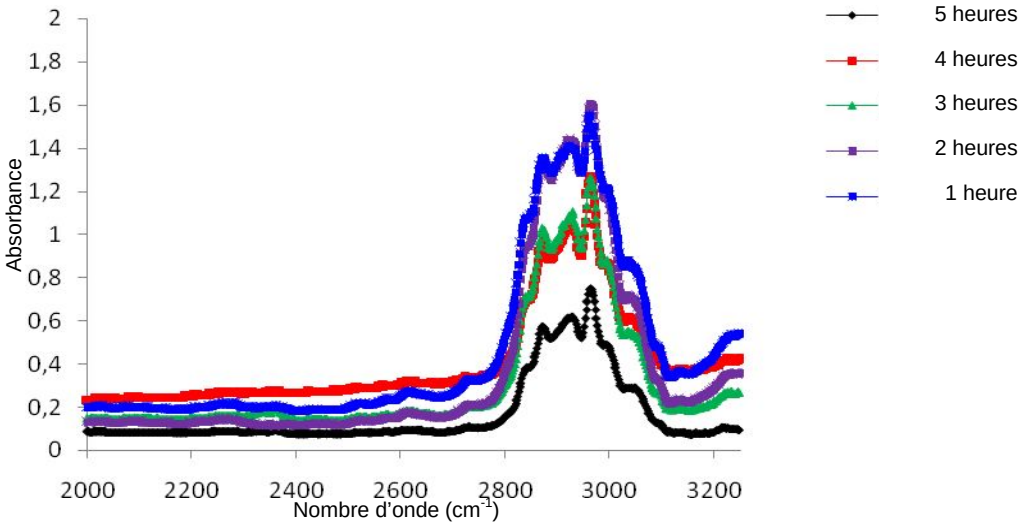
Figure IV.34 : *Spectres Infra-rouge de la RTM6 de 01 à 06 heures à 100°C*



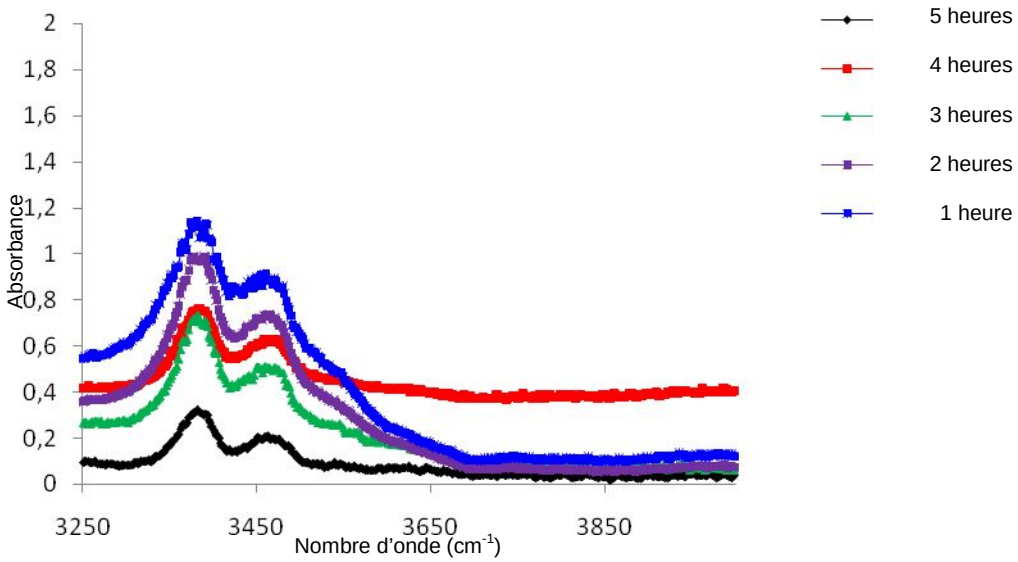
Secteur 1 (1000-400cm⁻¹) spectres Infra-rouge de la RTM6 à 100°C



Secteur 2 (2000-1000 cm⁻¹) spectres Infra-rouge de la RTM6 à 100°C



Secteur 3 (3250-2000 cm⁻¹) spectres Infra-rouge de la RTM6 à 100°C



Secteur 4 (3250-4000 cm^{-1}) spectres Infra-rouge de la RTM6 à 100°C

Figure IV.34 : *Spectres Infra-rouge de la RTM6 à 100°C*

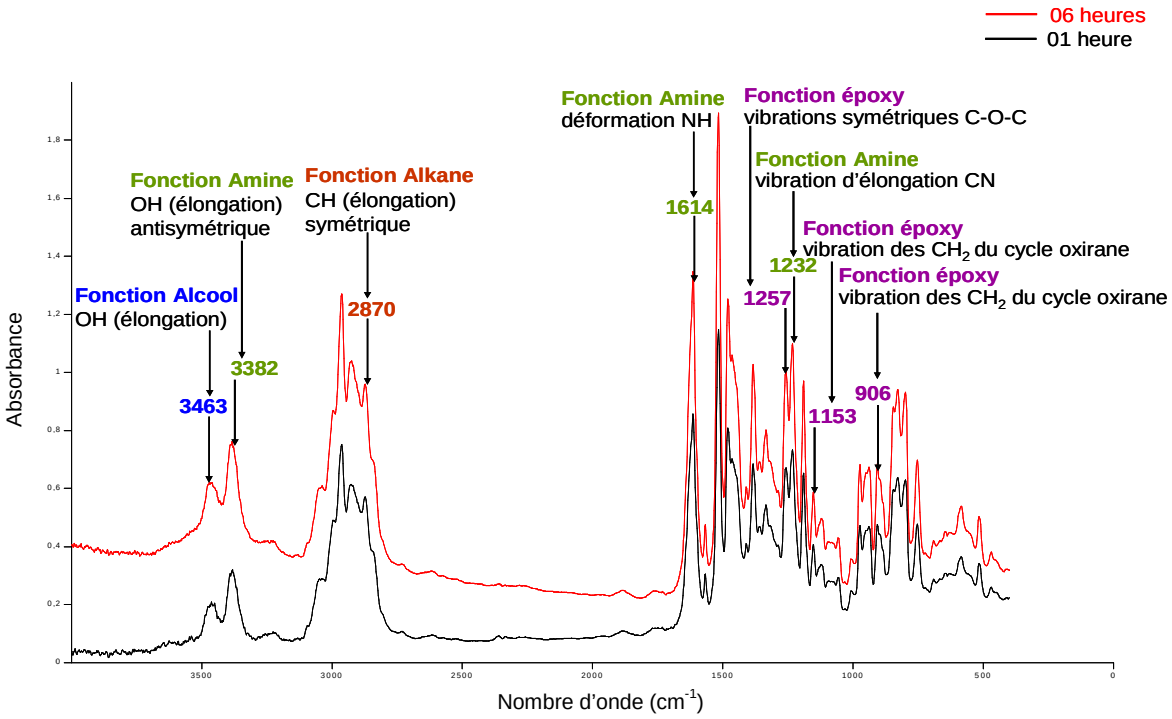


Figure IV.35 : *Spectre Infra-Rouge de la RTM6 de 01 Heure et 06 Heures à 100°C*

D'après, la figure (IV.35), plusieurs pics sont identifiés dans le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier de la résine époxyde chauffée à 100°C pendant différents temps de chauffage ; le plus important des pics correspondant au cycle époxyde à 830 cm^{-1} et la bande de 1270-1240 cm^{-1}.

Pour les fonctions époxyde, on observe une absorption intense à 1257 cm^{-1} correspondant aux vibrations symétriques C-O-C et deux autres pics à 1153 cm^{-1} et 906 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements CH_2 de l'époxyde.

Pour les amines, l'absorption à 3451 et 3382 cm^{-1} est due à la vibration des groupes amine primaire ($-NH_2$) sur la structure du durcisseur **[LAHL 05]**.

Pour les autres groupements, le pic intense de 2963 cm^{-1} est dû aux groupes CH de la fonction Alkane, avec une limite d'absorption à 1567cm^{-1}.

Les groupes éther de la DGEBA sont caractérisés par trois pics d'absorption à 1257, 1233 et 830 cm^{-1}, Le premier correspondant aux groupes C-O-C reliés aux cycles aromatiques, et le second résultant de l'étirage aliphatique du carbone-oxygène ($-O-CH_2$) **[GEOR 96]**.

Après traitement, l'intensité d'absorption du groupe époxy diminue alors que celle de l'amine primaire augmente.

L'intensité importante est attribuée aux cycles époxydes qui décroissent en fonction du temps de chauffage de la RTM6, les bandes apparentes pendant l'analyse par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourrier est due aux vibrations fondamentales des différents groupes organiques, en particulier les cycles époxydes présents dans la bande 1270-1240 cm^{-1}, l'intensité tend à diminuer en fonction du temps de chauffage due à la réticulation de la résine et la consommation des groupements époxydes.

a) RTM6 à 135°C et à 150°C, à différents temps de chauffage

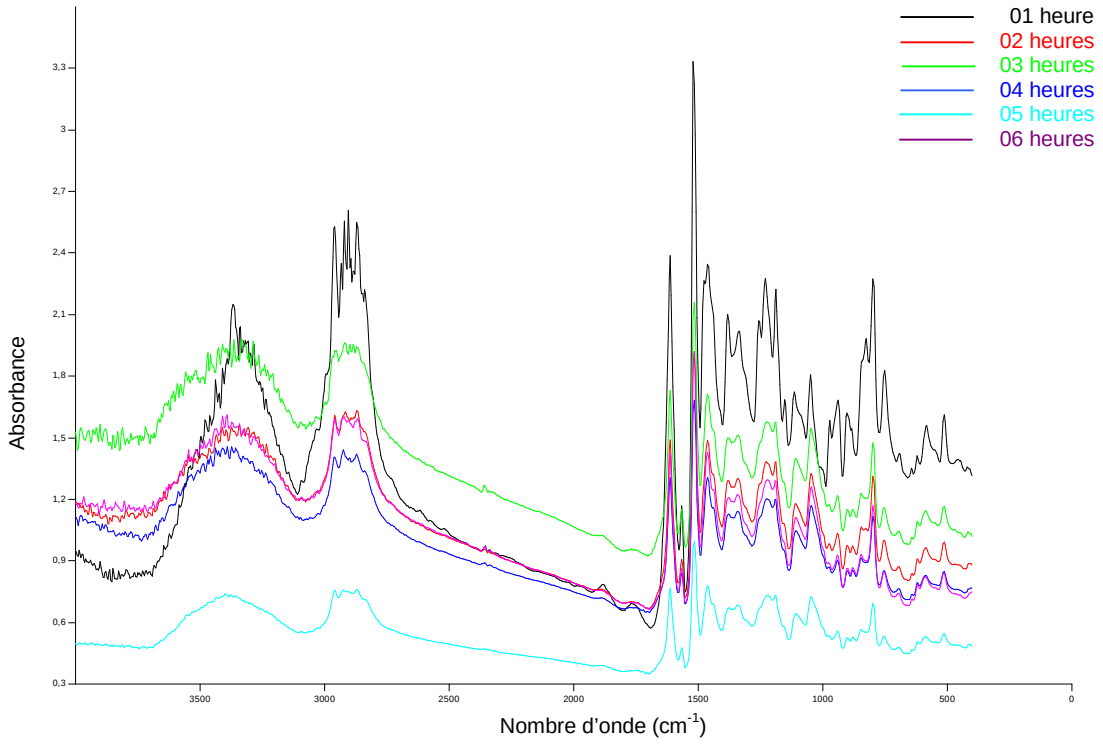


Figure IV.36 : *Spectres Infra-Rouge de la RTM6 de 01 Heure à 06 Heures à 135°C*

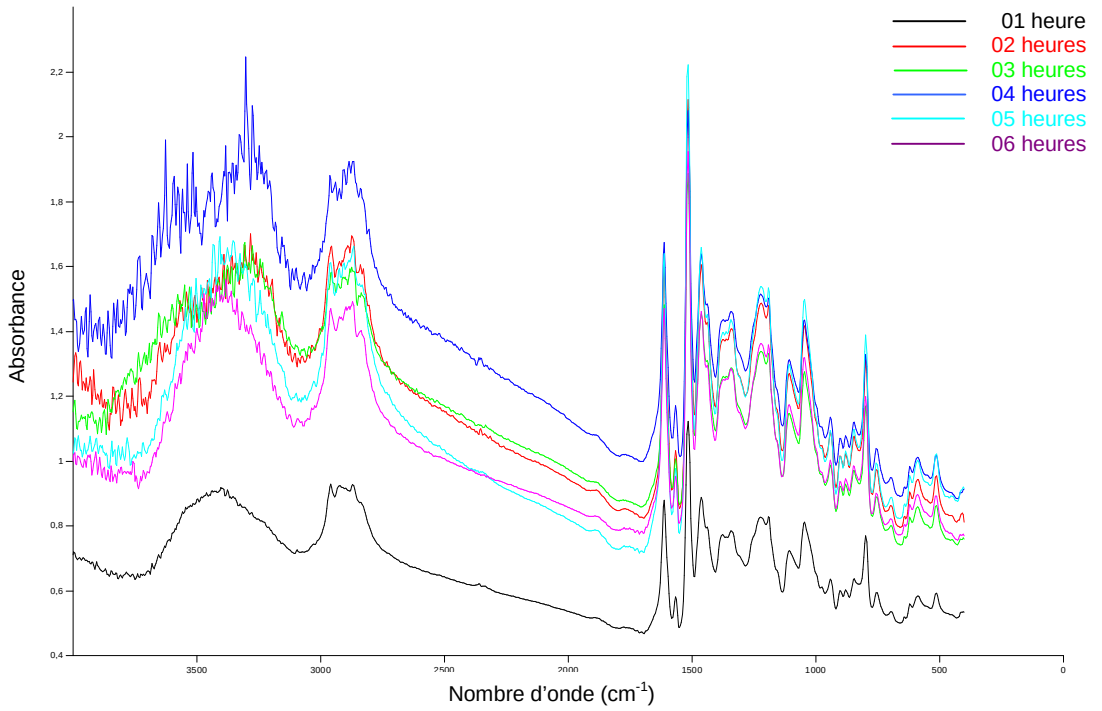


Figure IV.37 : *Spectres Infra-Rouge de la RTM6 de 01 Heure à 06 Heures à 150°C*

On remarque que les spectres infrarouge de la résine RTM6 aux températures 135°C Figure (IV.36) et 150°C Figure (IV.37), sont semblables (même allure).

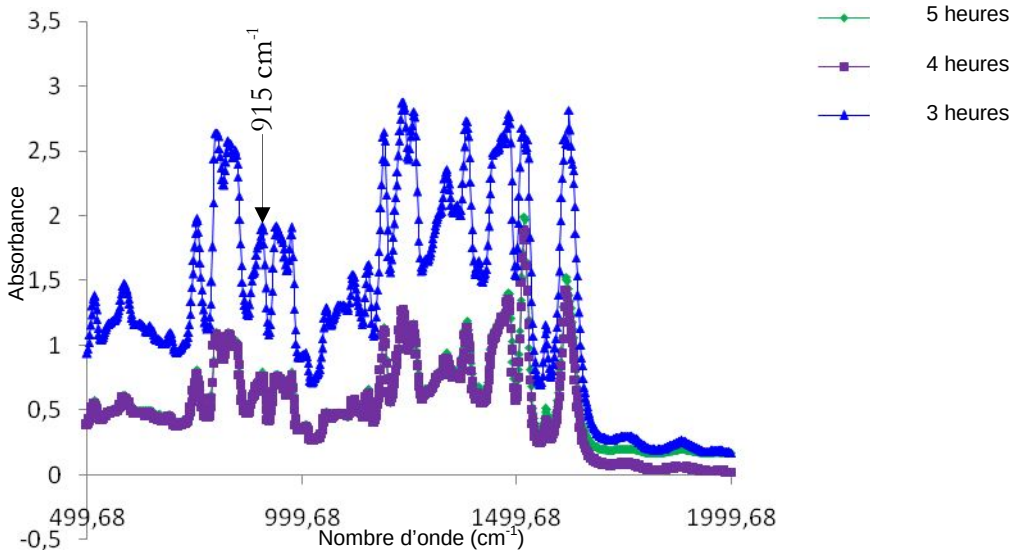


Figure IV.38 : *Spectres Infra-Rouge de la RTM6 de 01 Heure à 06 Heures à 150°C*

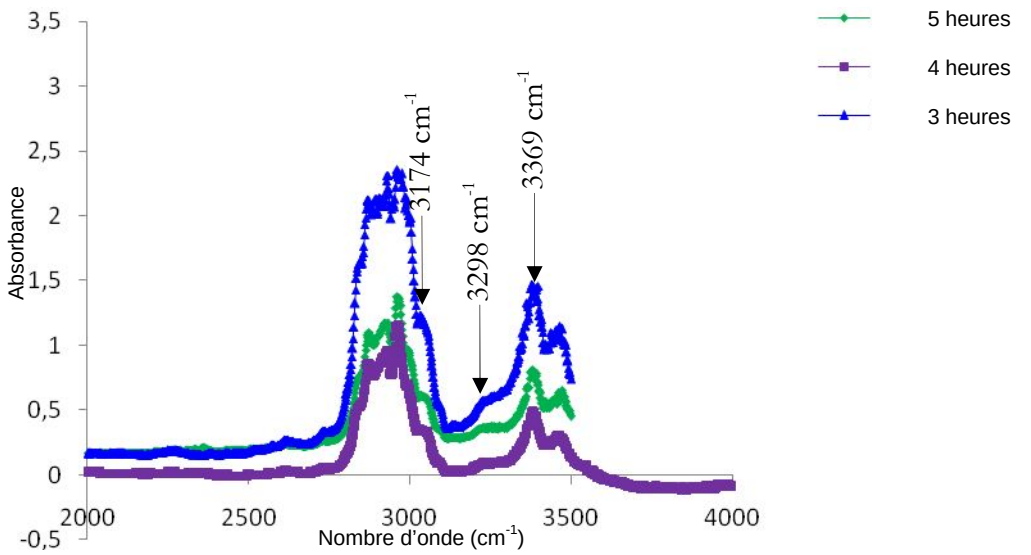


Figure IV.39 : *Spectres Infra-Rouge de la RTM6 de 01 Heure à 06 Heures à 150°C*

Plusieurs crêtes sont identifiées dans les spectres IRTF assignés à la résine époxyde ou au durcisseur, la plus importante étant celle du cycle d'époxyde à 915 cm^{-1}. Quant à l'absorption à 3369, 3298, et 3174 cm^{-1}, elle est due à un étirement du groupe amine primaire ($-NH_2$) sur la structure du durcisseur, avec une limite d'absorption à 1614 cm^{-1}.

La forte crête à 2967 cm^{-1} correspond à la vibration des groupes $-CH_2-$ de l'époxyde, les groupements éther de la molécule DGEBA étant caractérisés par trois bandes d'absorption à 1247, 1036 et 950 cm^{-1}. La bande forte 1250 cm^{-1} est due au carbone-oxygène aromatique, alors que la bande à 1036 cm^{-1} résulte de l'étirage aliphatique du carbone-oxygène ($-O-CH_2-$).

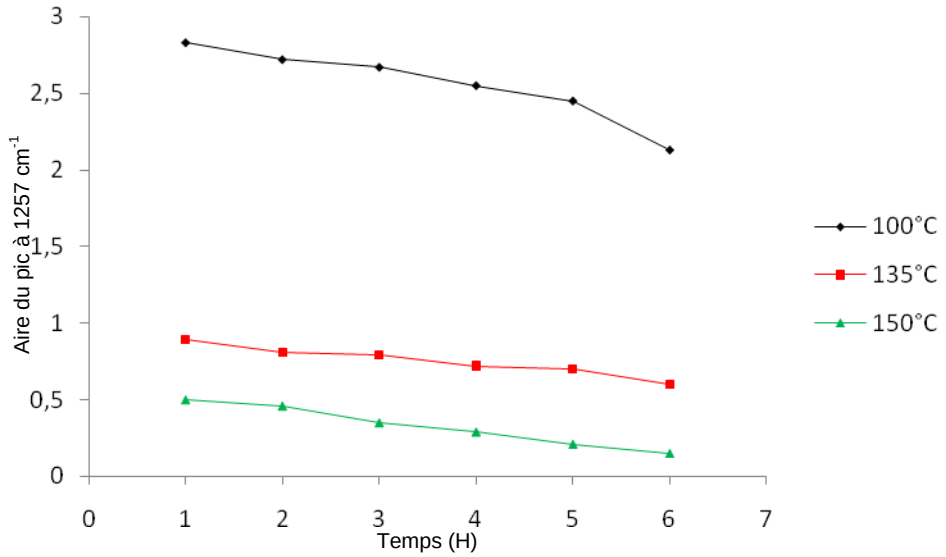


Figure IV.40 : *Variation de la quantité d'époxy en fonction du temps pour 100, 135 et 150°C*

La figure (IV.40) représente la variation de l'aire de l'époxy correspondant à la quantité d'époxy en fonction du temps, pour différentes durées de chauffage (de 01 heure à 06 heures) à des températures 100, 135 et 150°C.

On normalise les spectres en prenant comme référence le pic à 1617 cm^{-1} correspondant aux cycles aromatiques qui ne réagissent pas du tout au cours du processus de réticulation. Ensuite on mesure l'aire du pic à 1257 cm^{-1} correspondant à la quantité d'époxy, ayant réagi à différents durées de chauffage (de 01 heure à 06 heures) et des températures 100, 135 et 150°C.

On remarque que la quantité d'époxy, diminue dans le temps pour une même température, ce qui prouve que le processus de réticulation de la résine a lieu.

b) RTM6 avec Nanocharges de TiO_2

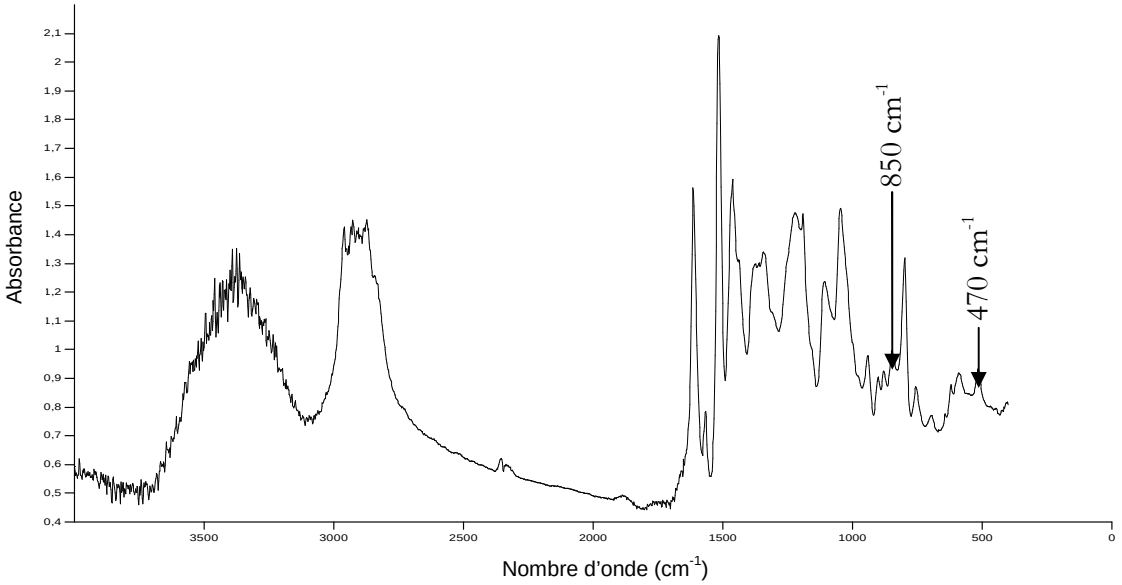


Figure IV.41 : *Spectre Infra-rouge de la RTM6 à 1% TiO_2 à 6 Heures et 135°C*

Le spectre Infra-rouge de la RTM6 avec 1% de TiO_2 a la même allure que les autres spectres de la RTM6, avec des bandes à 470 cm^{-1} et à 850 cm^{-1} caractéristiques des liaisons Ti-O.

Les pics d'absorption à 3036, 1613, 1515 et 789 cm^{-1} correspondent aux groupes phenyl et époxy de la DGEBA.

Les larges bandes d'absorption à 3200-3500 cm^{-1} correspondent aux groupements N-H, Ti-OH. Les liaisons Ti-O-Ti et Ti-O-S apparaissant à 613 cm^{-1} et 940 cm^{-1}.

L'infra-Rouge à Transformée de Fourier permet de contrôler le processus de réticulation de la RTM6, tout en suivant les changements des bandes d'absorption de la fonction époxyde à différentes durées de chauffage et à des températures données. Cette méthode met en relief aussi les différents groupements chimiques apparus au cours du processus de réticulation tels que les

amines, les groupements O-H et C-O-C ; de plus elle est destructrice ce qui nous amène à la remplacer par la spectroscopie Raman.

IV.4.2. Analyse par spectroscopie Raman

L'étude des structures RTM par microscopie Raman, permet de mesurer certains paramètres tel que la réticulation, l'identification de composés chimiques, les contaminations, l'homogénéité d'additifs. Les réactions de polymérisation sont basées sur un processus complexe d'où la difficulté d'établir des modèles mathématiques basés sur des données expérimentales. **[HONG 93]**.

La spectroscopie Raman est très sensible en particulier aux vibrations des atomes de carbones doubles liaisons qui sont consommés durant le processus de polymérisation, durant l'évolution de la réaction de polymérisation.

IV.4.2.1. Matériel et mode opératoire

a) Matériel

L'acquisition des spectres Raman, s'éffectue à l'aide d'un spectromètre de type Jobin Yvon LabRam, à dispersion variable, équipé d'un objectif de 100X. Le spot à la surface de l'échantillon est focalisé sur un diamètre environ 1 mm, ce qui améliore le pouvoir de résolution, la largeur de la fente utilisée étant de 50nm. La source laser utilisée est à 785nm.

b) Méthodes

Les spectres sont enregistrés par mesure *in-situ* toutes les 30s, en suivant le pic à1275 cm^{-1} correspondant aux vibrations des cycles époxydes qui décroit en fonction du temps de réticulation. Ensuite ils sont normalisés par rapport au pic de 1160 cm^{-1} qui correspond aux cycles phényliques qui ne participent pas au processus de réticulation.

Le taux de réticulation est calculé selon l'équation suivante :

$$\%\,réticulation = \frac{I^{0}_{1275} - I^{t}_{1275}}{I^{0}_{1275}} \cdot 100 \qquad (15)$$

Où : I^{0}_{1275} : Intensité normalisée du pic à 1275 cm^{-1} à température ambiante,

I^{t}_{1275} : Intensité normalisée à différents temps (respectivement entre 01 et 06 Heures avec un pas de 01 Heure).

IV.4.2.2. Spectres Raman de la RTM6

a) RTM6 à température ambiante

Le spectre Raman de la RTM6 à température ambiante (Figure IV.42).

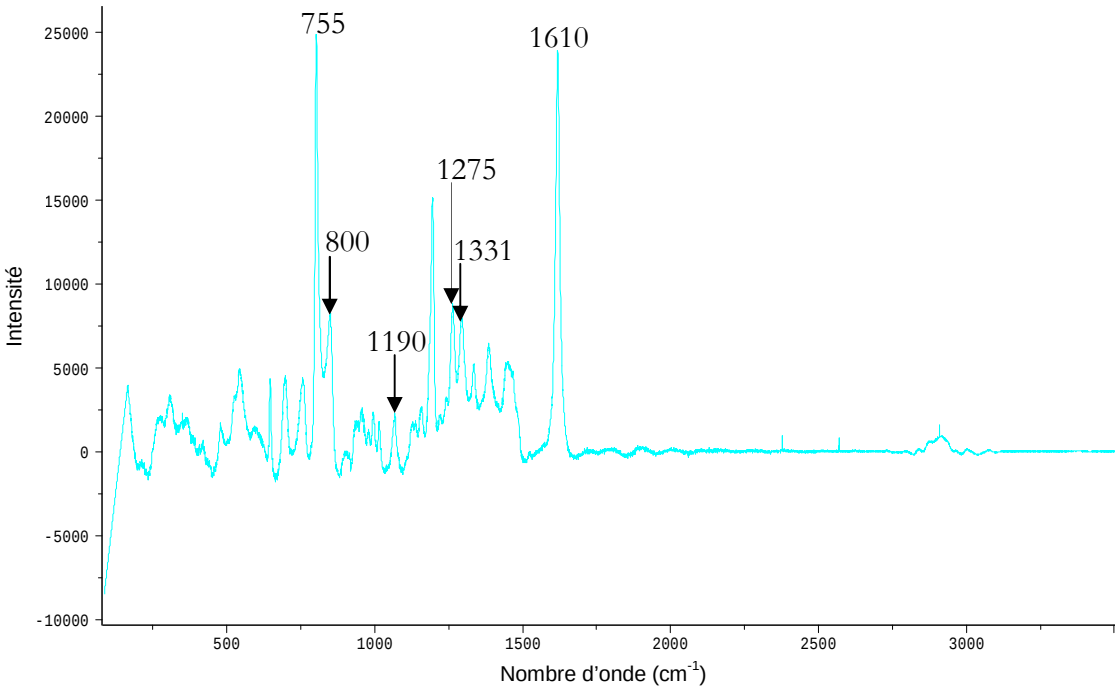


Figure IV.42 : *Spectre Raman de la RTM6 à température ambiante*

Les principales bandes du spectre Raman à température ambiante sont regroupées dans le tableau suivant :

Pics	Nature de vibration
755	CH_2 squelette (structure).
800	Mono substitués Benzène.
1190	δ vibration de cisaillement C-H aromatique dans le plan.
1275	ν élongation du groupe époxyde.
1331	δ_s Vibration de cisaillement du cycle aromatique, CH_3.
1610	ν_s élongation symétrique CH_2 pour l'éther.
2873	ν_{as} élongation antisymétrique C-H dans le CH_2 pour l'éther.
2931	ν_{as} élongation antisymétrique C-H dans le CH_2.
2971	ν_s CH_2 élongation symétrique de l'époxy.
3004	ν_s élongation symétrique C-H de l'époxy.
3069	ν_{as} élongation antisymétrique C-H de l'époxy.

Tableau IV.10 : *Principales bandes du spectre Raman de la RTM6 à température ambiante*

b) RTM6 à 100°C à différents temps de chauffage

On procède à des mesures *in-situ* à différentes température 100°C, 135°C et 150°C de la RTM6 à différents temps de chauffe de 1 heure à 6 heures avec un pas de 1 heure, tout en suivant le pic à 1275 cm^{-1} durant tous le processus de réticulation.

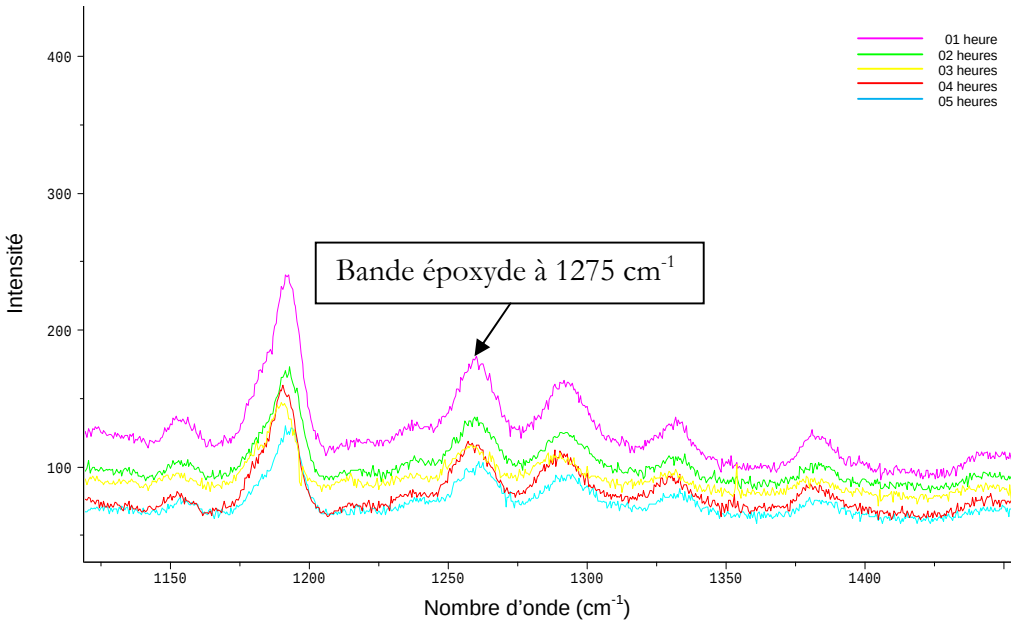


Figure IV.43 : *Spectres Raman de la RTM6 à 100°C de 01heure à 06 heures*

En calculant le taux de réticulation par Raman et en le comparant avec celui obtenu par la DSC à la même température et aux différents temps de chauffage.

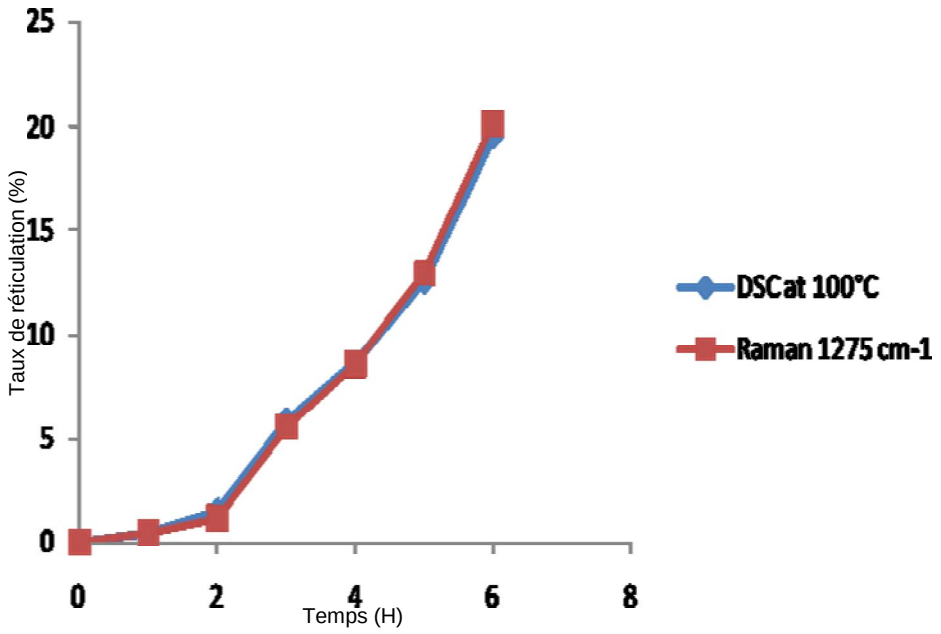


Figure IV.44 : *Taux de réticulation par la DSC et le Raman à 100°C*

c) RTM6 à 135°C à différents temps de chauffage

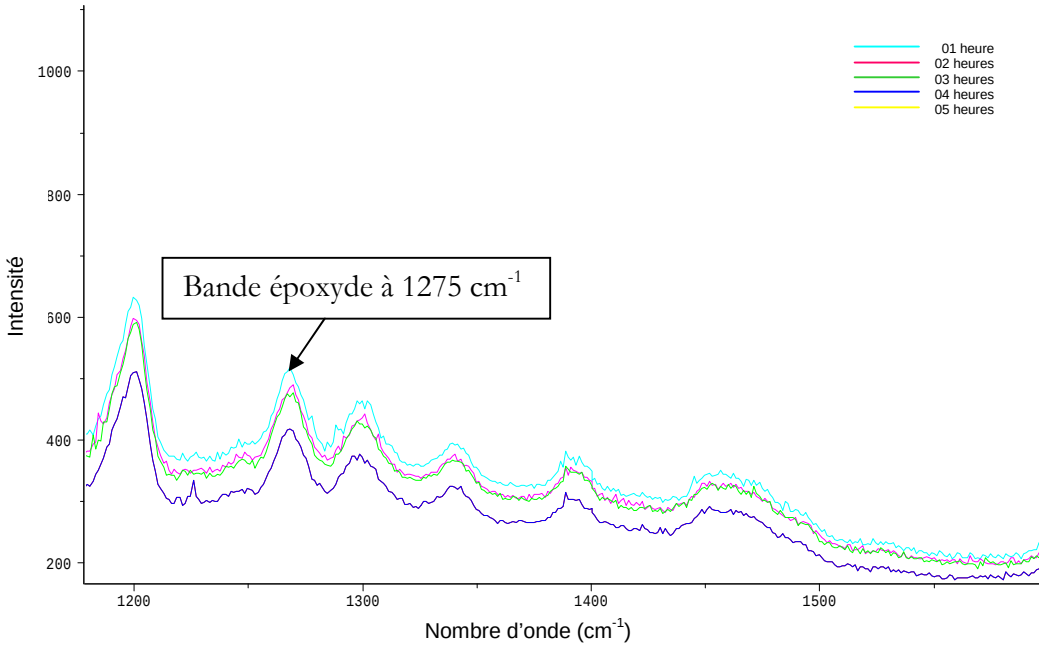


Figure IV.45 : *Spectres Raman de la RTM6 à 135°C de 01heure à 06 heures*

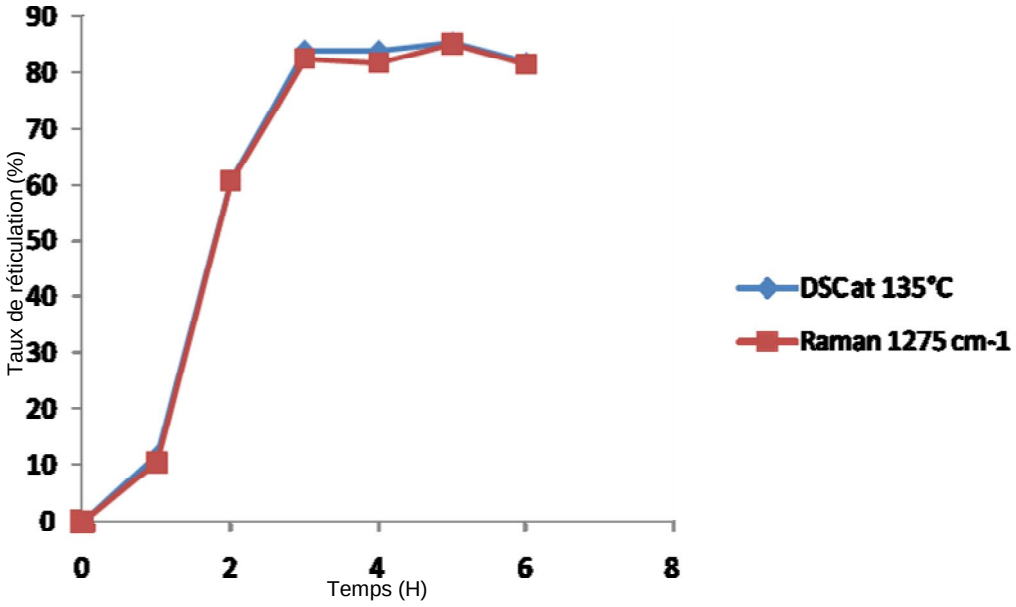


Figure IV.46 : *Taux de réticulation par la DSC et le Raman à 135°C*

d) RTM6 à 150°C à différents temps de chauffage

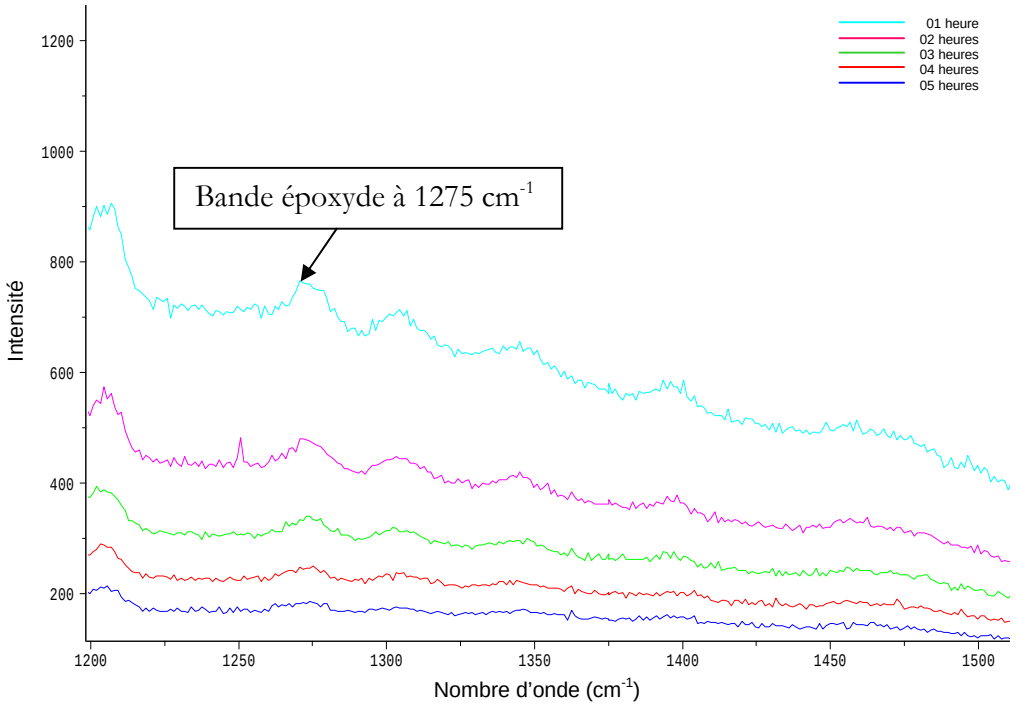


Figure IV.47 : *Spectres Raman de la RTM6 à 150°C de 01heure à 06 heures*

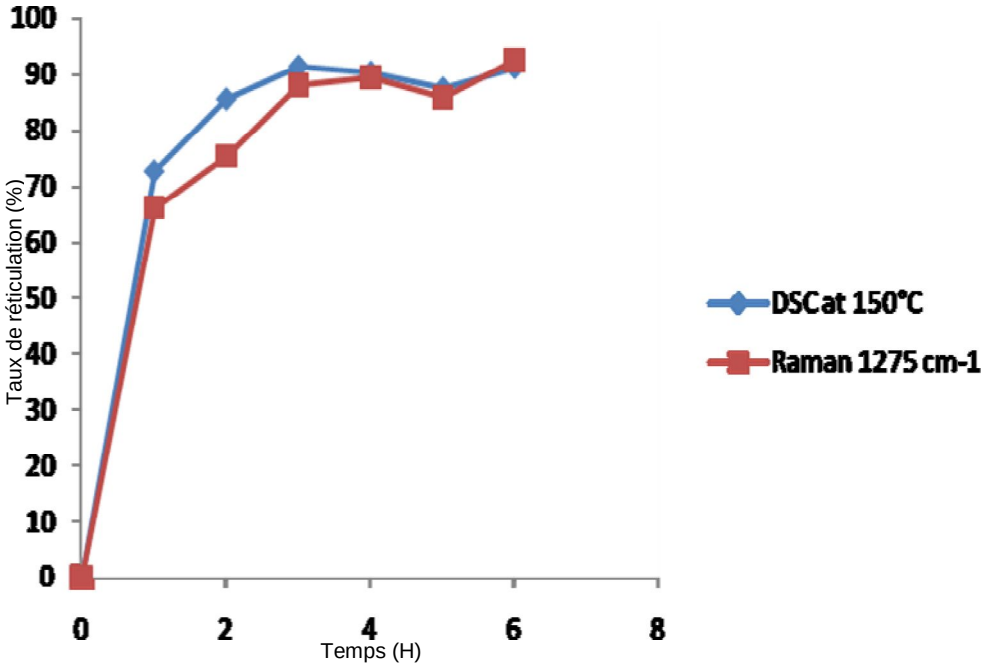


Figure IV.48 : *Taux de réticulation par la DSC et le Raman à 150°C*

Nous avons choisi ces bandes car elles sont intenses et bien définies et leur disparition est liée à la réticulation des monomères. Toutefois la détermination des caractéristiques est assez simple quand un ou deux monomères sont concernés mais cela devient plus complexe dès que les

réactifs contiennent plusieurs monomères car il est probable que les groupes essentiels des différents monomères réagissent simultanément.

Sur les figures IV.43, IV.45 et IV.47 représentant les résultats obtenus à 100°C, 135°C et 150°C, on remarque qu'il y a une diminution de l'intensité de ces pics correspondant à la consommation du groupe époxyde à 1275 cm^{-1} qui peut être observée au cours de la réaction de réticulation. A 135°C près de 70% de groupes époxydes sont convertis en des fonctions alcool, alors que lors d'un durcissement à 150°C, ce taux s'élève à 80%. Toutefois, on peut s'attendre à ce que la réaction de polyestérification se poursuive à l'état vitreux, mais avec un taux nettement plus faible **[POWE 98]** et **[PUGL 03].**

En nous appuyant sur les figures (IV.44) et (IV.46) représentant la variation du taux de réticulation dans le temps à 100°C et 135°C, nous notons que le taux de réticulation est à peu près le même. Tandis que dans la figure (IV.48), le taux de réticulation en DSC est très peu différent de celui obtenu en Raman, la différence peut être attribuée à l'influence de la faiblesse de l'épaisseur de l'échantillon quand la température est élevée.

La DSC n'est pas une méthode idéale pour l'analyse industrielle des résines polymères, car elle ne peut être efficacement incorporées dans un système de contrôle des processus commerciaux. La spectroscopie Raman, quant à elle présente l'énorme avantage de pouvoir suivre de façon *in-situ* le suivi de la réaction de réticulation, et de façon rapide en utilisant une méthodologie simple pouvant être utilisée ensuite dans un capteur. De plus, cette technique nous renseigne sur l'état *in-situ* des liaisons chimiques de façon plus complète et efficace que la DSC.

IV.4.2.3. Protocole de détermination du calcul de la réticulation

Ce protocole passe par une normalisation des pics, qui se fait en prenant comme référence le pic à 1160 cm^{-1} qui corresponde aux cycles phényliques qui n'interviennent pas pendant toute la réaction de réticulation. Pour mesure ma réticulation, nous nous intéressons aux pics 800 cm^{-1}, 1275 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} qui caractérisent respectivement les groupements CH, époxyde et CH_2.

$$ratio\ \ p = \frac{I_{1160}}{I_p} \qquad (16)$$

a) Spectres à 100°C

	Ratio à (1160/800)	Ratio à (1160/1275)	Ratio à (1160/1300)
1Heure	0,300	1,00	0,65
2Heures	0,301	1,01	0,66
3Heures	0,305	1,06	0,67
4Heures	0,307	1,08	0,69
5Heures	0,314	1,10	0,71
6Heures	0,318	1,23	0,76

Figure IV.11 : *Calcul du ratio à (1160/800), (1160/1275) et (1160/1300) à différent temps de chauffage*

b) Spectres à 135°C

	Ratio à (1160/800)	Ratio à (1160/1275)	Ratio à (1160/1300)
1Heure	0,42	2,00	0,67
2Heures	0,56	2,09	0,70
3Heures	0,66	2,18	0,73
4Heures	0,69	2,27	0,75
5Heures	0,72	2,42	0,79
6Heures	0,74	2,58	0,82

Figure IV.12 : *Calcul du ratio à (1160/800), (1160/1275) et (1160/1300) à différent temps de chauffage*

c) Spectres à 150°C

	Ratio à (1160/800)	Ratio à (1160/1275)	Ratio à (1160/1300)
1Heure	0,6	5,00	0,69
2Heures	0,69	5,41	0,74
3Heures	0,78	5,86	0,79
4Heures	0,89	6,91	0,82
5Heures	1,01	7,75	0,87
6Heures	1,10	8,31	0,91

Figure IV.13 : *Calcul du ratio à (1160/800), (1160/1275) et (1160/1300) à différent temps de chauffage*

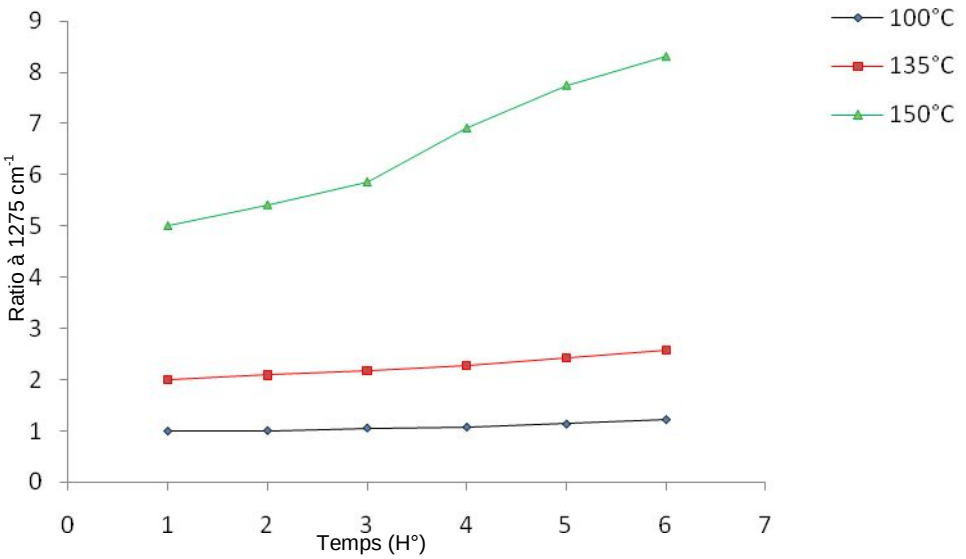


Figure IV.49 : *Variation du ratio à (1160/1275) en fonction du temps à différentes températures*

Avec le ratio du pic à 1275 cm^{-1} on remarque que l'augmentation du ratio par rapport au temps, à différentes températures est plus important que pour les autres pics et donc entraînera une meilleure précision dans la détermination de la réticulation Figure (IV.49).

De plus, ce ratio avec ce pic présente une proportionnalité entre le ratio du pic à 1275 cm^{-1} et le taux de réticulation de la résine par rapport au temps et à la température, ceci nous permet de mesurer facile et avec une grande précision (r^2 = 0,997) le taux de réticulation en fonction du temps et de la température.

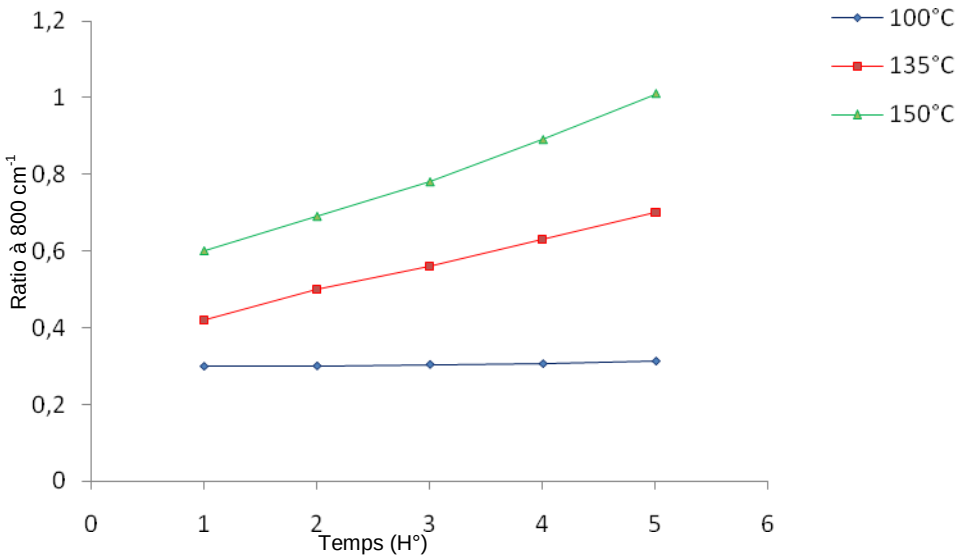


Figure IV.50 : *Variation du ratio à (1160/800) en fonction du temps à différentes températures*

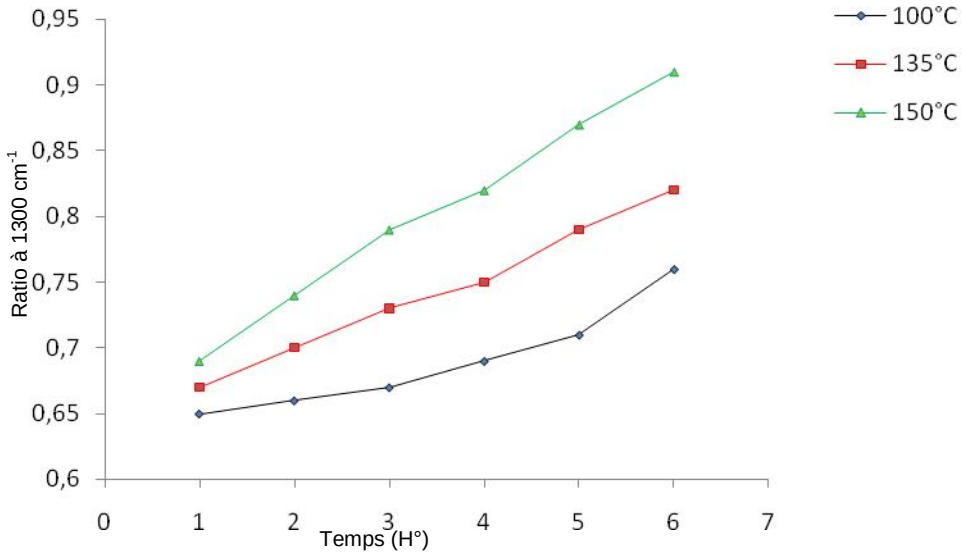


Figure IV.51 : *Variation du ratio à (1160/1300) en fonction du temps à différentes températures*

On remarque d'après les deux figures (IV.50) et (IV.51) que les ratios des pics à 800 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} augmentent avec le temps et la température, ceci est dû à la diminution des liaisons CH et CH_2 des fonctions époxydes au cours de la réaction, ce qui prouve que le passage de l'état pâteux à l'état solide a effectivement lieu.

IV.4.2.4. Influence du désordre structural

Pour analyser le désordre structural on a calculé le ratio du pic à 1275 cm^{-1}, en fonction de la référence du pic à 1160 cm^{-1}. (On a fait un rapport d'aire de raie).

En effet, le pic à 1160 cm^{-1} n'est pas influencé par la réaction de réticulation et qui correspond aux cycles phényliques, et servira donc de référence au calcul des ratios. Nous allons à

présent regarder le ratio des intensités intégrées des pics qui est pour nous la signature du désordre dans le matériau mais aussi de la variation de l'énergie d'enthalpie du système.

	100°C	135°C	150°C
1Heure	0,236	0,278	0,431
2Heures	0,331	0,437	0,675
3Heures	0,373	0,399	0,848
4Heures	0,425	0,594	1,440
5Heures	0,474	0,787	1,570
6Heures	0,844	0,926	1,700

Figure IV.14 : *Calcul du ratio à (1160/1275) et à différents temps de chauffage et températures*

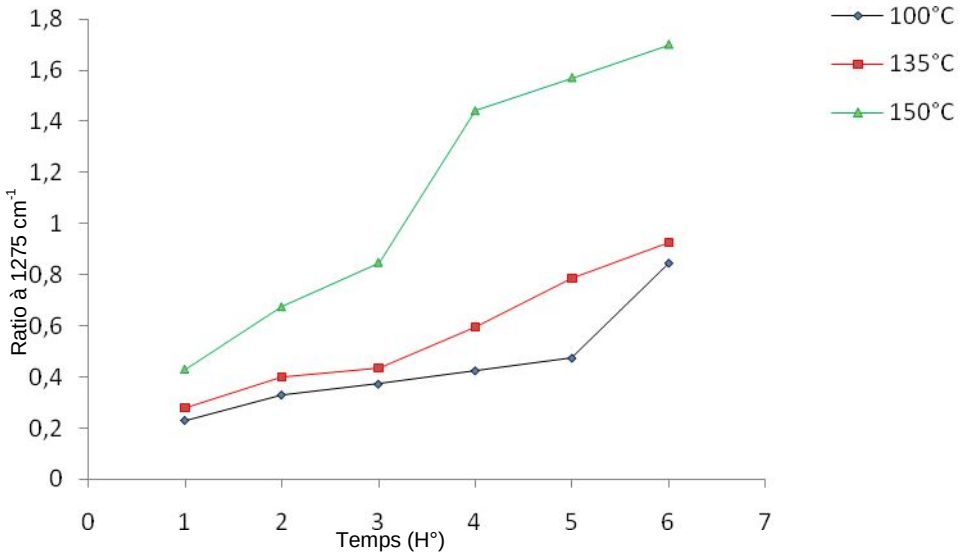


Figure IV.52 : *Variation du ratio à (1160/1275) en fonction du temps à différentes températures*

On constate donc que le désordre structural augmente en fonction du temps et de la température ; la résine se polymérisant de plus en plus vite, le ratio du pic à 1275 cm^{-1} augmente aussi d'où une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience.

La courbe (Figure IV.53), représente le ratio du pic à 1275 cm^{-1} qui est le rapport d'aire du pic à 1275 cm^{-1}sur l'aire totale du spectre.

$$ratio_{1275} = \frac{A_{1275}}{Aire\ Totale\ \ du\ spectre} \qquad (17)$$

	100°C	135°C	150°C
1Heure	0,00282	0,00176	0,0013
2Heures	0,00258	0,0012	0,001
3Heures	0,00251	0,00115	0,0009
4Heures	0,00247	0,000928	0,000825
5Heures	0,00232	0,000797	0,000720
6Heures	0,0015	0,000667	0,000570

Figure IV.15 : *Calcul du ratio à (A_{1275}/Aire totale du spectre) en fonction du temps à différentes températures*

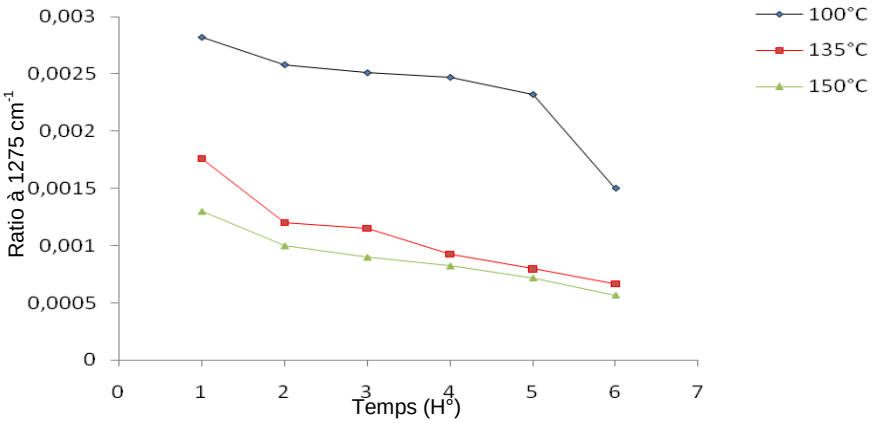


Figure IV.53 : *Variation du ratio à (A_{1275}/ Aire totale du spectre) en fonction du temps à différentes températures*

Nous remarquons que ce ratio diminue en fonction du temps et de la température. D'après la figure (IV.53), nous remarquons que ce ratio à 1 Heure et à 100°C est plus important que celui à 01 Heure et à 150°C. Ceci démontre que la quantité d'époxy ayant réagi est plus importante et que la réaction dépend donc bien évidement de la température de chauffage, en plus du temps.

	100°C	135°C	150°C
1Heure	0,0106	0,0100	0,00701
2Heures	0,0078	0,0072	0,00626
3Heures	0,0069	0,0061	0,0055
4Heures	0,0062	0,0055	0,00422
5Heures	0,0057	0,0052	0,00224
6Heures	0,0048	0,0031	0,00126

Tableau IV.16 : *Calcul du ratio à (A_{800}/ Aire totale du spectre) par rapport au temps à différentes températures*

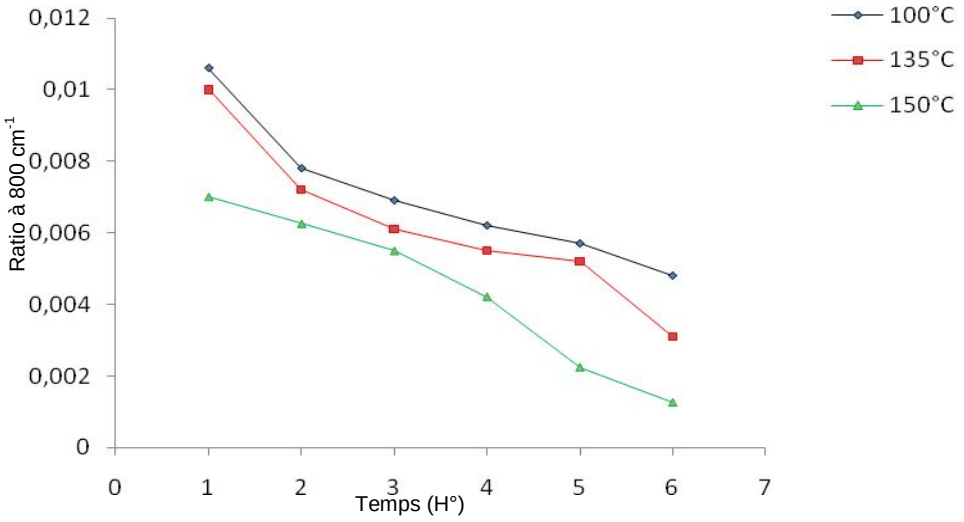


Figure IV.54 : *Variation du ratio à (A_{800}/ Aire totale du spectre) par rapport au temps à différentes températures*

	100°C	135°C	150°C
1Heure	0,00241	0,00185	0,000539
2Heures	0,00226	0,00160	0,000504
3Heures	0,00216	0,00146	0,000403
4Heures	0,00207	0,00135	0,000334
5Heures	0,00190	0,00122	0,000222
6Heures	0,00172	0,00114	0,000151

Tableau IV.17 : *Calcul du ratio à (A_{1300}/ Aire totale du spectre) par rapport au temps à différentes températures*

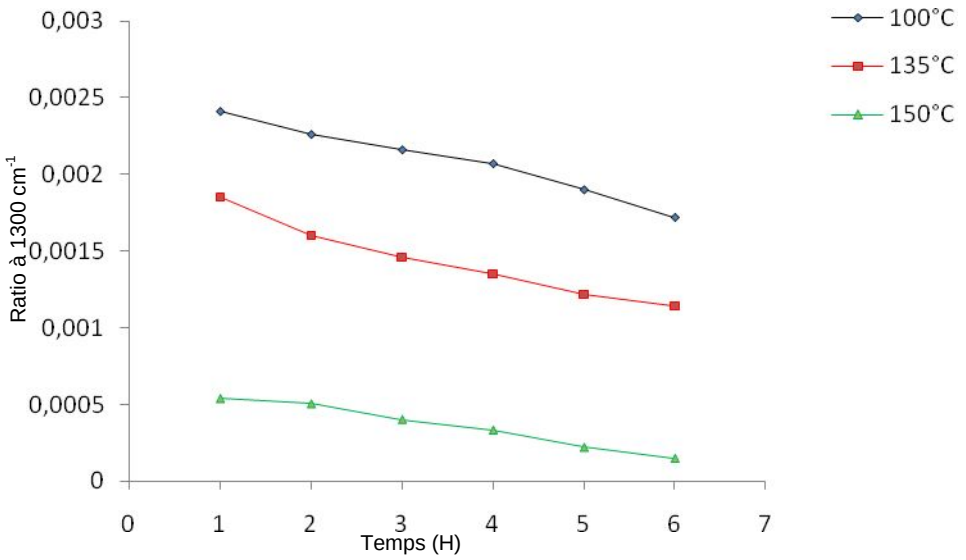


Figure IV.58 : *Variation du ratio à (A_{1300}/ Aire totale du spectre) par rapport au temps à différentes températures*

D'après les figures (IV.57) et (IV.58), qui présentent la variation des ratios des pics à 800 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} en fonction du temps, pics qui représentent la variation des groupements CH et CH_2, on remarque que les deux ratios diminuent en fonction du temps et la température, par exemple pour le ratio à 800 cm^{-1} à 01 Heure est plus important que celui à 135°C et 150°C, la même chose pour la ratio à 1300 cm^{-1}. Ce qui veut dire que les deux facteurs temps et température ont une influence importante sur le processus de réticulation de la résine époxyde d'ou la variation des groupements CH et CH_2 avec ces deux facteurs durant le processus de réticulation.

IV.5. Propriétés mécaniques

Une des propriétés que nous visons avec ces systèmes est l'amélioration des propriètés mécaniques comme par exemple la dureté. Pour ce faire, nous avons entrepris des tests de micro-dureté, les échantillons ont été réalisés suivant le protocole défini-ci-dessous en faisant varier le taux du TiO_2 de 1 à 10%.

La dureté est très faible et varie entre 13 et 29 HV, comparativement à celle de l'acier qui varie selon les nuances entre 150 et 700HV **[NACE 06]**.

On remarque que plus on augmente le pourcentage du TiO_2 plus la dureté augmente (Figure IV.59) ce qui traduit une augmentation de la réticulation avec la teneur en nanoparticules de TiO_2. De plus celle-ci si on augment le temps on change la viscosité du système qui se traduit par une diminution de la dureté. En effet, moins le matériau est chargé, plus il est visqueux, sa dureté évoluant avec le temps d'application de la charge. (Phénomène de fluage).

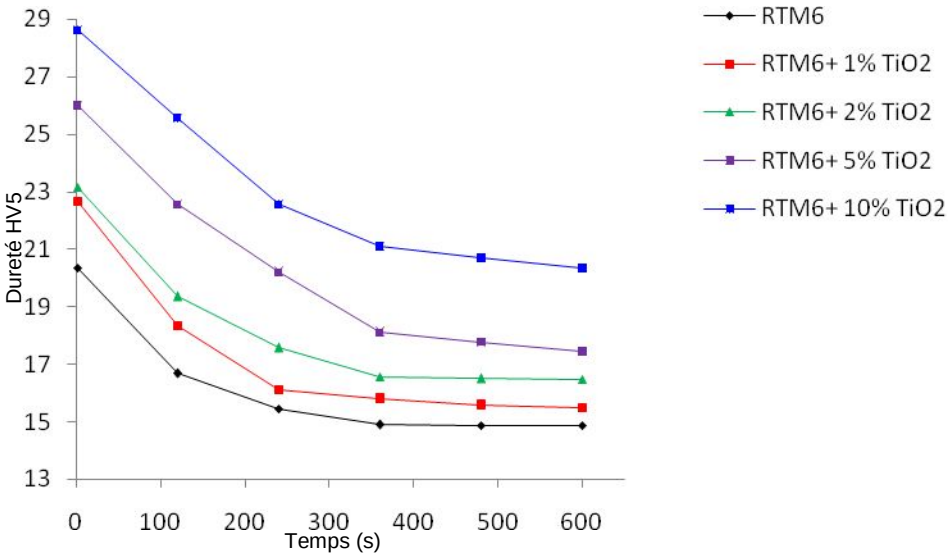


Figure IV.59 : *Influence du taux de TiO_2 sur la dureté de la résine*

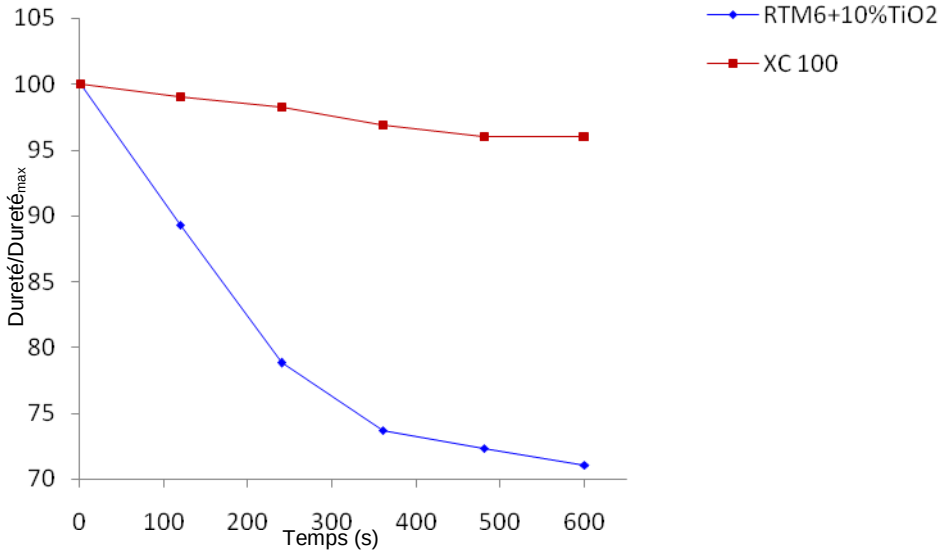


Figure IV.60 : *Comparaison de l'influence du temps sur la dureté de la RTM6+10% TiO_2*

Sur la figure (IV.60), on a représenté la dureté de l'acier XC100 et de la RTM6/TiO_2. La dureté de l'acier est d'environ 215HV. Pour pouvoir comparer les deux matériaux, on a tracé la

dureté normalisée à 100 (dureté/dureté$_{max}$). On a remarqué qu'au bout de 600s la dureté de la RTM6/TiO_2 a diminué de 30% alors que celle de l'acier a seuleument diminué de 5% et qu'elle s'est stabilisée alors que pour la RTM6/TiO_2 la stabilisation n'est pas encore atteinte.

Un grand taux de particules n'améliore pas forcément les propriètés mécaniques du matériau, car les particules empêchent la réticulation compléte de la résine époxy, ce qui rend le matériau moins résistant.

IV.6. Conclusion

On constate dans cette étude une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques de la résine époxy par simple ajout des Nanocharges de TiO_2. Dans ces échantillons, la dispersion des nanocharges est bonne au cœur de l'échantillon et reste mauvaise à la surface.

Cet effet des nanocharges de TiO_2 sur la RTM6 est optimale jusqu'a un point critique au délà duquel la dispersion se fait moins bien mais pour lequel la dureté augmente.

Dans ces systèmes, nous avons déterminé l'energie d'activation pour chaque taux de TiO_2 par deux méthodes différentes une différentielle et l'autre intégrale qui ont donné des résultats très cohérants.

Mais le point crucial de ce travail est d'avoir démontré que la spectroscopie Raman présente une alternative très efficace pour le remplacement de la DSC. De plus cette technique non destructive rapide et simple permettrait un contrôle *in-situ* de la réticulation des résines lors de leur mise en œuvre ou de leur application et utilisation dans des dispositifs.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude thermique et spectroscopique de la résine époxyde RTM6 par Raman et l'amélioration des propriétés thermique et mécanique de la RTM6 par ajout des Nanocharges de TiO_2.

Dans une première étape nous avons effectué un rappel sur les matériaux composites en présentant leurs propriétés physiques et chimiques en s'intéressant aux résines époxydes ainsi que leurs domaines d'applications.

La combinaison d'ordre *n* et la cinétique de réaction autocatalytique est appliquée par ajustage des données dû à l'analyse par DSC de la résine époxyde. Un ensemble unique de paramètres cinétiques à été obtenu pour le cas dynamique en suggérant un mécanisme de réaction constant dans toute la gamme de vitesses de chauffe utilisée. Dans le cas d'un balayage isotherme les paramètres cinétiques nécessaires réalisant un bon ajustement sont différents de ceux trouvés en dynamique. En particulier, les ordres de réaction permettent de varier avec la température de cuisson.

L'étude par DSC, à mis en évidence son intérêt pour un des objectifs de la Thèse, à savoir de faire le lien entre les connaissances en chimie des thermodurcissables. Ainsi lorsque le mécanisme de réaction est déjà connu, d'identifier avec précision les paramètres du modèle cinétique qui en découle. Les méthodes calorimétriques semblent ouvrir les perspectives les plus intéressantes pour l'étude de la chimie de la réticulation des matrices thermodurcissables et son application à la maitrise du procédé. Néanmoins leur utilisation apparaît comme indissociable d'une étude préliminaire du mécanisme réactionnel à l'aide des méthodes chimiques.

Ensuite notre objectif était l'étude de l'influence de certains paramètres du processus des Nanocharges sur les propriétés mécaniques de la résine RTM6.

En effet, on a essayé de trouver le meilleur protocole possible pour disperser les nanocharges mais il faut savoir que cette dispersion n'est pas parfaite et il est encore possible d'améliorer le protocole pour améliorer la dispersion des Nanocharges dans la résine époxyde.

Nous avons réalisé des tests mécaniques sur des Nanocomposites avec différents pourcentages de TiO_2 et on a remarqué que ceux-ci influaient avec certains pourcentages sur les propriétés mécaniques du Nanocomposite.

La stabilité thermique de la résine époxyde contenant du TiO_2 est évaluée selon la méthode thermogravimétrique et l'énergie d'activation obtenue à partir des données de l'analyse thermogravimétrique. Les résultats montrent que l'énergie d'activation est plus importante quand on augmente le pourcentage de TiO_2. La dégradation de l'énergie d'activation et la perte de masse sont liées aux Nanocharges de TiO_2. Les paramètres cinétiques obtenus par des méthodes approximatives et intégrales sont en bonne corrélation.

En Infra-Rouge les spectres obtenus pour les différents échantillons à différent temps de polymérisation et températures confirme les résultats de la DSC.

La comparaison établie entre les méthodes classiques telles que la DSC utilisée pour l'étude des caractéristiques des résines époxydes et la technique par spectroscopie Raman montre qu'il est plus rapide et plus efficace d'utiliser cette technique spectroscopique plus utilisable sur le produit fini pour obtenir des informations comparables à celles obtenues par DSC. Ceci ouvre de nombreuses possibilité d'utilisation pour une surveillance *in-situ* et l'accès facile au contrôle de la réaction chimique.

Ces travaux développés au sein du Laboratoire des Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de l'Université de Metz et le Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE), ainsi qu'à l'Unité de Recherche « *Matériaux et Energies Renouvelables* » (URMER) de l'Université de Tlemcen, nous ont permis d'approfondir et d'enrichir nos connaissances en particulier dans le domaine de la physique des polymères, la caractérisation thermique telles que la DSC, l'ATG, la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF) et le Raman.

En perspective, l'étude doit être plus poussée pour continuer à optimiser les propriètés mécanique de ces résines en ajoutant par exemple de nouvelles nanocharges telles que l'Al_2O_3. Mais aussi par la conception et la réalisation d'un capteur Raman permettant de mesurer les différents paramètres de la résine en temps réel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[MURA 06] Murali M., Ratna D., Samui A.B., Chakraborty B.C., « *Synthesis, Characterization, and Evaluation of Carboxyl-Terminated Poly(ethylene glycol) Adipate-Modified Epoxy networks : Effect of Molecular Weight* », Journal of Applied Polymer Science, vol. 103, (2007), pp. 1723-1730.

[RATN 03] Ratna D., Manoj N.R., Varley R., Singh Raman R.K., Simon G.P., « *Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites* », Polymer International, vol.52, (2003), pp. 1403-1407.

[PENN 98] Penn L.S., Wang H., « *Epoxy Resin* », Handbook of Composite, Edited by S.T. Peters, Published in 1998 by Chapman & Hall, London, ISBN 0412 540207.

[CHER 97] Cherdoud-Chihani A., Mouzali M., Abadie M.J.M., « *Etude par DSC de la Réticulation de Systèmes DGEBA/Polyacides* », European Polymer Journal, vol. 33, N°6, (1997), pp. 969-975.

[BARR 95] Barral L., Cano J., López A.J., Lopez J., Nógueira P., Ramirez C., « *Thermal Degradation of a Diglycidyl Ether of Bisphenol A/1,3-Bisaminomethylecyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) Epoxy Resin System* », Thermochimica acta, vol. 269/270, (1995), pp. 253-259.

[KAZI 04] Kazilas M.C., Partridge I.K., « *Temperature Modulated Dielectric Analysis (TMDA) : A New Experimental Technique for the Separation of Temperature and Reaction Effects in Dielectric Cure Monitoring Signals* », Measurement Science and Technology, vol.15, (2004), pp. L1-L4.

[STEV 04] Steven S., Guy V.A, Bruno V.M., « *Reaction Kinetics Modeling and Thermal Properties of Epoxy-Amines as Measured by Modulated-Temperature DSC. I. Linear Step-Growth Polymerization of DGEBA + Aniline* », Journal of Applied Polymer Science, vol. 91, (2004), pp. 2798-2813.

[ESCO 05] Escola M.A., Moina C.A., Nino Gomez A.C., Ybarra G.O., « *The Determination of the Degree of Cure in Epoxy Paints by Infrared Spectroscopy* », Polymer Testing, vol. 24, (2005), pp. 572-575.

[TRIP 07] Tripathi G., Srivastava D., « *Effect of Carboxyl-Terminated Poly (Butadiene-co-Acrylonitrile) (CTBN) Concentration on Thermal and Mechanical Properties of Binary Blends of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) Epoxy Resin* », Materials Science & Engineering A, vol. 443, (2007), pp. 262-269.

[VIJA 05] Vijay I.R., Palmese G.R., « *Influence of TetraHydrofuran on Epoxy–Amine Polymerization* », Macromolecules, vol. 38, (2005), pp. 6923-6930.

[PENN 98] Penn L.S., Wang H., « *Epoxy Resin* », Handbook of Composite, Edited by S.T. Peters, Published in 1998 by Chapman & Hall, London, ISBN 0412 540207.

[NARA 99] Narayanan S., Schadler L.S., « *Mechanisms of Kink-band Formation in Graphite/Epoxy Composites : a Micromechanical Experimental Study* », Composite Materials and Technology, vol. 59, (1999), pp. 2201-2213.

[KARK 96] Karkanas P.I., Partridge I.K., Attwood D., « *Modeling the Cure of a Commercial Epoxy Resin for Applications in Resin Transfer Moulding* », Polymer International, vol. 41, (1996), pp. 183-191.

[POTT 02] Potter K., « *Beyond the Pin Jointed Net : Maximising the Deformability of Aligned Continuous Fibre Reinforcements* », Composites Part A Applied Science and Manufacturing, vol. 33, (2002), pp. 677-683.

[WANG 98] Wang J., Page J.R., Patod R., « *Experimental Investigation of the Draping Properties of Reinforcement Fabrics* », Composites Science and Technology, vol. 58, (1998), pp. 229-231.

[PROU 94] Proulx P.P., Cormier G., Capohianco J.A., Champagnon B., Bettinellis M., « *Spectroscopie Raman et Raman à Basses Fréquences dans des Verres de Métaphosphate de Plomb, de Zinc et de Baryum Dopés avec l'Ion* Eu^{3+} », Journal of Physics Condens. Matter 6, (1994), pp. 215-283.

[MIJO 95] Mijović J., Andielić S., Kenny J.M., « *In situ Real-time Monitoring of Epoxy/Amine Kinetics by Remote Near Infrared Spectroscopy* », Polymers for Advanced Technologies, vol. 7, (1995), pp. 1-16.

[DEGA 06] Degamber B., Fernando G.F., « *Fibre Optic Dilato-spectroscopic Sensor : Simultaneous Thermal, and Physical Analysis of Materials* », Smart Materials Structures, vol. 15, (2006), pp. 1054-1062.

[ZINC 01] Zinck P., Salmon L., Gérard J.F., « *Durabilité d'Interfaces Polyépoxyde / Fibre de Verre E au Sein de Microcomposites et de Matériaux Composites Unidirectionnels en Milieu humide* », Micromechanical Modeling Polymer, vol 42, (2001), pp. 5401-5413.

[NELS 98] Nelson M.P., Aust J.F., Dobrowolski J.A., Verly P.G. Mysrick M.L., « *Multivariate Optical Computation for Predictive Spectroscopy* », Analytical Chemistry, vol. 70, N°1, (1998), pp. 73-82.

[CHER 98] Cherdoud-Chihani A., Mouzali M., Abadie M.J.M., « *Study of Crosslinking AMS/DGEBA System by FTIR* », Journal of Applied Polymer Science, vol. 69, (1998), pp. 1167-1178.

[PUGL 03] Puglia D., Valentini L., Kenny J.M., « *Analysis of the Cure Reaction of Carbon Nanotubes/Epoxy Resin Composites Through Thermal Analysis and Raman Spectroscopy* », Journal of Applied Polymer Science, vol. 88, (2003), pp. 452-458.

[LIAN 05] Liang G., Zuo R., Lu T., Wang J., « *Modification of Venyl Ester Resin by a New Thermoset Liquid crystalline Diacrylate* », Journal of Materials Science, vol. 40, (2005), pp. 2089-2091.

[LAIN 07] Laine M.R., Kim S.G., Rush J., Mollan M., Sun H.J., Lodaya M., « *Ring-opening Polymerization of Epoxy end-terminated Poly (Ethylene Oxide) as a Route to Highly Crosslinked Materials with Exceptional Swelling Behavior (II)* », Polymer International, vol. 56, (2007), pp.1006-1015.

[HUAN 02] Yang H., James Lee L., « *Effect of Resin Chemistry on Redox Polymerization of Unsaturated Polyester Resins* », Journal of Applied Polymer Science, vol. 84, (2002), pp. 211-227.

[WALL 06] Wallace M., Attwood D., Day R.J., Heatley F., « *Investigation of the Microwave Curing of the PR500 Epoxy resin System* », Journal Mater Sciences, vol. 41, (2006), pp. 5862-5869.

[CHEN 06] Cheng G., Chang-Li L., Yi-Fei L., Bai Y., « *Preparation and Characterization of High Refractive Index Thin Film of TiO_2/Epoxy Resin Nanocomposites* », Journal of Applied Polymer Science, vol. 102, 2006, pp.1631-1636.

[MONN 98] Monney L., Belali R., Vebrel J., Dubois C., Chambaudet A., « *Photochemical Degradation Study of an Epoxy Material by IR-ATR Spectroscopy* », Polymer Degradation and Stability, Vol. 62, 1998, pp. 353-359.

[DENQ 99] Denq B.L., Hu Y.S., Chen L.W., Chiu W.Y., Wu T.R., « *The Curing Reaction and Physical Properties of DGEBA/DETA Epoxy Resin Blended with Propyl Ester Phosphazene* », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, (1999), pp. 229–237.

[MONN 99] Monneya L., Duboisa C., Perreux D., Burtheret A., Chambaudet A., « *Mechanical Behaviour of an Epoxy-glass Composite Under Photo-oxidation* », Polymer Degradation and Stability, vol. 63, (1999), pp. 219-224.

[WRIG 89] Wright W.W., « *TGDDM Based Epoxy Resin Systems for Aerospace Applications* ». *A review part I*, Comp. Polym, (1989), Vol. 2, pp.275-324.

[GAN 89] Gan S., Gillham J.K. Prime R.B., "*A Methodology for Characterizing Reactive Coatings: Time-Temperaturetrans Formation (TTT). Analysis of the Competition Between Cure, Evaporation and Thermal Degradation for an Epoxy-phenolic System*", J. Appl. Polym. Sci., (1989), Vol. 37, pp. 803-816.

[PANG 90] Pang K.P., Gillham J.K., "*Competition Between Cure and Thermal Degradation in a High Tg epoxy System : Effect of Time and Temperature of Isothermal Cure on the Glass Transition Temperature*", J. Appl. Polym. Sci., (1990), Vol. 39, pp.909–933.

[MORG 79] Morgan R.J., O'Neal J.E., Miller D.B., "*The Structure, Modes of Deformation and Failure, and Mechanical Properties of DDS cured TGDDM Epoxy*", J. Mat. Sci., (1979), Vol. 14, pp. 109-124.

[MORG 87] Morgan R.J., Mones E.T., "*The Cure Reactions, Network Structure, and Mechanical Response of DDS cured TGDDM Epoxies*", J. Appl. Polym. Sci., (1987), Vol. 33, pp. 999-1020.

[GALY 85] Galy J.,"*Mécanisme de Réaction entre un Prépolymère Epoxyde et un Durcisseur Cyanoguanidine : Caractérisation des Réseaux Obtenus*", Thèse de Doctorat de l'Inst. Nat. des Sci. Appl. de Lyon., Lyon, (1985).

[KAEL 73] Kaelble D.H., "*Physical and Chemical properties of Cured Resins*", EpoxyResins Chemistry and Technology, Ed C.A. May et Y. Tanaka, (1973), pp.327-371.

[BERS 99] Bershtein V.A., Peschanskaya N.N., Halary J.L., Monnerie L., "*The sub-Tg relaxations in pure and antiplasticized model epoxy networks as studied by high resolution creep rate spectroscopy*", Polymer, (1999), Vol. 40, pp.6687-6698.

[HALA 89] Halary J.L., Cukierman S., Monnerie L., "*Relations entre structure chimique et propriétés mécaniques dans lesréseaux époxydes*", Bull. Soc. Chem. Belg.,(1989), Vol **98** (9-10), pp. 623-634.

[URBA 91] Urbaczewski-Espuche E., Galy J., Gerard J.F., Pascault J.P., Sautereau H., "*Influence of Chains Flexibility and Crosslink Density on Mechanical Properties of Epoxy/Amine Networks*", Polym. Eng. and Sci., (1991), Vol. 31 (22), pp.1572-1580.

[GERA 92] Gerard J.F., J.Andrews S., Macosko C. W., "*Dynamic Mechanical Measurement : Comparison Between Bending and Torsion Methods on a Graphite Reinforced and a Rubber-modified Epoxy*", Polym. Comp., (1992), Vol. 11 (2), pp.90-97.

[MIJO 81] Mijovic J., Tsay L., "*Correlation Between Dynamic Mechanical Properties and Nodular Morphology of Cured Epoxy Resins*", Polymer, (1981), Vol. 22, pp.902-906.

[OCHI 88] Ochi M., Kageyama H., Shimbo M., "*Mechanical and Dielectric Relaxations of Poly (hydroxy ethers) : 1. Lowtemperature Relaxations*", Polymer, (1988), Vol. 29, pp.320-324.

[HARI 97] Harismendy I., Miner R., Valea A., Llano-Ponte R., Mujika F., Mondragon I., "*Strain Rate and Temperature Effects on the Mechanical Behaviour of Epoxy Mixtures With Different Crosslink Densities*", Polymer, (1997), Vol. 38 (22), pp.5573-5577.

[WOLF 99] Wolfrum J., Ehrenstein G.W., "*Interdependence Between the Curing, Structure and the Mechanical Properties of Phenolic Resins*, J. Appl. Polym. Sci., (1999), Vol. 74, pp. 3173–3185.

[LEVC 95] Levchik S.V., Camino G., Luda M.P., Costa L., « *Thermal Decomposition of 4, 4'-diaminodiphenylsulphone* », Thermochimica Acta, vol 260, (1995), pp. 217-228.

[COLO 00] Colomban Ph., Mathez J., Tschiember J., Pérès P., « *Raman Measurement of the Carbon Fibres Stress Within Industrial Epoxy Matrices Under Controlled Tensile Strain* », JNC Epoxy.

[RATN 03] Ratna D., Manoj N.R., Varley R., Singh Raman R.K., Simon G.P., « *Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites* », Polymer International, vol.52, (2003), pp. 1403-1407.

[MONT 07] Montanini R., D'Acquisto L., « *Simultaneous Measurement of Temperature and Strain in Glass Fiber/Epoxy Composites by Embedded Fiber Optic Sensors : I. Cure Monitoring* », Smart Materials and Structures, vol. 16, (2007), pp. 1718-1726.

[MIJO 98] Mijović J., Corso W.V., Nicolais L., Ambrosio G., « *In-situ Real-Time Study of Crosslinking Kinetics in Thermal and Microwave Fields* », Polymers for Advanced Technologies, vol. 9, (1998), pp. 231-243.

[LACI 00] Lack I., Krupa I., Stach M., Kučma A., Jurčiová J., Chodák I., « *Thermal lag and its Practical Consequence in the Dynamic Mechanical Analysis of Polymers* », Polymer Testing, vol. 19, (2000), pp. 755-771.

[LEPA 05] Le Parlouër P., Legendre B., « *Matériaux de références pour les Techniques d'Analyses Thermiques et de calorimétrie et Méthodes de Mesures Calorimétriques* », Revue Française de Métrologie, vol 10 N°10, (2005), pp. 19-26.

[CHER 97] Cherdoud-Chihani A., Mouzali M., Abadie M.J.M., « *Etude de la Réticulation DGEBA-Poly (Styrène-Alt-Anhydride Maléique) par DSC Isotherme* », European Polymer Journal, vol. 33, N°9, (1997), pp. 1415-1422.

[ZHOU 03] Zhou S., Hawley M.C., « *A Study of Microwave Reaction Rate Enhancement Effect in Adhesive Bonding of Polymers and Composites* », Composite Structures, vol. 61, (2003), pp. 303-309.

[SOKO 93] Sokolov A.P., Kisliuk A., Quitmann D., « *Evaluation of Density of Vibrational States of Glasses From Low-Frequency Raman Spectra* », The American Physical Society, vol. 48, N°10, (1993), pp. 7692-7695.

[PELL 07] Pellegrino M., Mario A., Giuseppe R., Gennaro S., « *A Study by Raman, near-infrared and Dynamic-Mechanical Spectroscopies on the Curing Behaviour, Molecular Structure and Viscoelastic properties of Epoxy/Anhydride Network* », Polymer, vol. 48, Issue 13, (2007), pp. 3703-3716.

[FARQ 04] Farquharson S., Smith W., Rose J., Shaw M., « *Correlation Between Molecular (Raman) and Macroscopic (Rheology) Data for Process Monitoring of Thermoset Composites* », Process Analytical Chemistry, pp. 45-53.

[COLI 02] Colin X., Marais C., Verdu J., « *Kinetic Modelling and Simulation of Gravimetric Curves: Application to the Oxidation of Bismaleimide and Epoxy Resins* », Polymer Degradation and Stability, vol.78, (2002), pp. 545-553.

[BOUK 88] Boukenter A., Duval E., Rosenberg H.M., « *Raman Scattering in Amorphous and Crystalline Materials : a Study of Epoxy Resin and DGEBA* », Journal Physics C : Solid State Physics, vol. 21, (1988), pp. 541-547.

[CERV 06] Cervantes-Uc J.M., Cauich-Rodriguez J.V., Vazquez-Torres H., Licea-Claverıe A., « *TGA/FTIR Study on Thermal Degradation of Polymethacrylates Containing Carboxylic Groups* », Polymer Degradation and Stability, vol. 91, (2006), pp. 3312-3321.

[LAHL 05] Lahlali D., Naffakh M., Dumon M., « *Cure Kinetics and Modeling of an Epoxy Resin Cross-Linked in the Presence of Two Different Diamine Hardeners* », Polymer Engineering and Science, (2005), pp. 1582-1589.

[GEOR 96] George G.A., Cash G.A., Rintoul L., « *Cure Monitoring of Aerospace Epoxy Resins and Prepregs by Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy* », Polymer International, vol. 41, (1996), pp. 169-182.

[HONG 93] Hong K.C., Vess T.M., Lyon R.E., Myrick M.L., « *Remote Cure Monitoring of Polymeric Resins by Laser Raman Spectroscopy* », 38th, International Society for the Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE) Symposium and Exhibition Anaheim, CA, May 10-13, 1993.

[POWE 98] Powell G.R., Crosby P.A., Waters D.N., France C.M., Spooncer R.C., Fernando G.F., « *In-situ Cure Monitoring Using Optical Fibre Sensors a Comparative Study* », Smart Mater. Structure, vol. 7, 1998, pp. 557-568.

[NACE 06] Naceri A., Vautrin A., « *Caractérisation du Comportement Mécanique d'un Composite (Tissu de Verre/Résine Epoxyde) à Différentes Périodes de Vieillissement Hygrothermiques* », Afrique SCIENCE, vol. 02, N°2, (2006), pp. 131–141.

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

[MERA 09] Merad L., Cochez M., Margueron S., Jauchem F., Ferriol M., Benyoucef B., Bourson P., « *In-Situ Monitoring of the Curing of Epoxy Resins by Raman Spectroscopy* », Elsevier, Polymer Testing, Volume 28, Number 1, (2009), pp. 42-45.
Journal homepage: www.elsevier.com/locate/polytest

[MERA 08] Merad L., Cochez M., Jochem F., Ferriol M., Bourson P., Benyoucef B., « *Study of Reticulation RTM6 System by DSC and FTIR Spectroscopy* », International Review of Physics, Vol 2, N°2, April 2008, pp.74-79.
Journalhomepage:
http://www.praiseworthyprize.com/IREPHYlatest/IREPHY_vol_2_n_2.html

ANNEXE A

CARACTERISTIQUES DE LA RTM6

1. Caractéristiques de la Résine RTM6

1.2. Description

La RTM 6 est une résine monocomponent déjà dégazée, spécifiquement développée pour accomplir les conditions aéronautiques et son avancement dans l'espace industriel pour le processus de (Resin Transfer Moulding) de moulage.

1.3. Nature

C'est un système époxyde pré-mélange pour les températures de service de -60°C jusqu'à 180°C (-75°F jusqu'à 350°F). A la température ambiante, c'est une pâte translucide brune, sa viscosité diminuant rapidement quand la température augmente.

1.4. Avantages

- Système monocomponent,
- Déjà dégazée,
- Température de transition de verre élevée,
- Facile à traiter (Basse Pression d'Injection),
- Le temps d'injection inférieur ou égal à 150 minutes à la température recommandée,
- Absorption de faible humidité,
- cycle de traitement simple.

1.5. Disponibilité

La résine RTM6 est disponible avec un éventail d'Injectex, de HexForce et de multiaxials (carbone, verre, Aramid, hybride).

1.6. Stockage

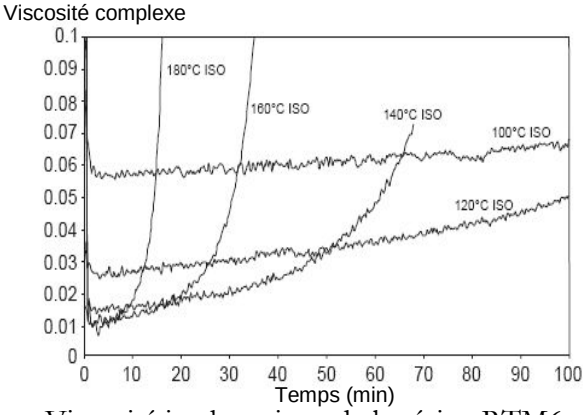
Durée de conservation	23°C	15 jours au minimum
Garantie de la durée de conservation	-18°C	pendant 9 mois

2. Propriétés typiques de la résine

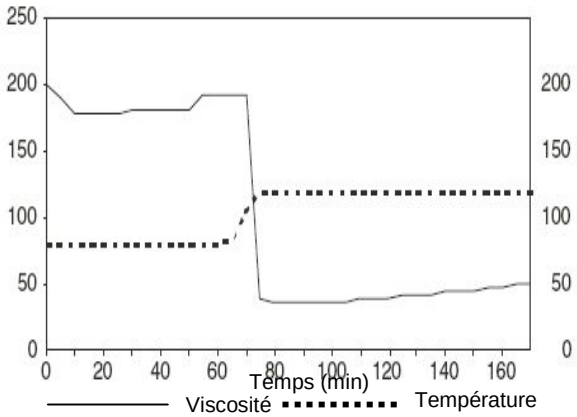
2.1. Temps de Gel

Température °C	**Temps en (min)**
120	>=240
140	95
180	30
210	12
240	5

2.2. Profil de viscosité

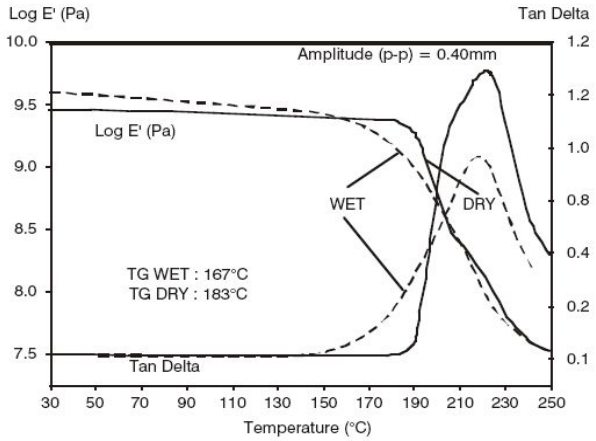


Viscosité isothermique de la résine RTM6



Viscosité pour injection dans un cycle standard

2.3. Température de transition du verre



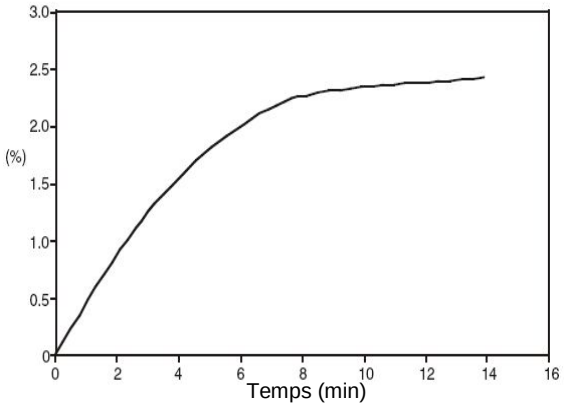
Comparaison séche/ mouillé (14 jours dans l'eau à 70°C)

3. Evolution de la viscosité contre le temps de stockage à 80°C

	Viscosité Initial à 120°C (mPa.s)	Viscosité après 2h à 120°C (mPa.s)
T_0	33	59
T_0 + 2h30 80°C	32	59
T_0 + 5h00 80°C	33	63
T_0 + 7h30 80°C	35	75
T_0 + 10h00 80°C	38	89

T_0 : Heure d'atteinte 80°C

3.1. Ramassage de l'eau (résine ordonnée)



14 jours dans l'eau/70°C

4. Propriétés de la résine ordonnée

	Tension	Fléxion
Force	75	132
Module	2890	3300
Contrainte	3.4	
Contraintes standard	ASTM D638	ASTM D790

Densité fraiche de résine : 1.11 g/cm^3 à 25°C

La densité de résine traitée : 1.14 g/cm^3 à 25°C

4.2. Dureté de rupture : 168 J/m^2

4.3. Composition du stratifié

- Injectex G0926 : armature du satin 5H de 370g/m^2, HR6K,
- Tissu en poudre époxyde,
- Fraction de volume de fibre : 57%,
- Pression d'injection de 1 bar sous vide dans le moule,
- Cycle de traitement 75 minutes à 160°C,
- Post traitement du cycle 120 minutes à 180°C (1°C/min),

4.4. Propriétés Dry/RT

	Chaine de contrainte	**Chaine de I.L.S**	**Chaine de compression**	**Dans le cisaillement plat**
Force	860	67	700	100
Module	63	60		4.3
Contrainte	Pr EN 2597 B	Pr EN 2563	Pr EN 2856 TA	AiTM 1.0002

4.5. Dans le cisaillement plat

	Chaine de tension	Chaine I.L.S	Chaine de compression	IPS
Force	**830**	**44**	**536**	**78**
Module	**63**		**63**	**35**
Dans le cisaillement plat	**Pr EN 2597 B**	**Pr EN 2563**	**Pr EN 2856 TA**	**AiTM 1.0002**

4.6. Spécification du processus d'injection

- Le préchauffement de la résine à 80°C,
- Le préchauffement du moule à 120°C,
- Injection sous vide de la résine (80°C)/1 à 3 bars.

4.7. Traitement standard et cycle de Post-traitement

Traitement dans le moule : 75 min à 160°C

Post-traitement Libre : 120 min à 180°C

ANNEXE B

GLOSSAIRE

ANNEXE B

VOCABULAIRE NECESAIRE A LA COMPREHENSION : GLOSSAIRE

Mot	Signification générale
Absorption	Processus par lequel l'intensité d'un rayonnement décroit quand il traverse un milieu matériel auquel il transfère tout ou partie de son énergie.
Adiabatique	Se dit des transformations qui s'effectuent sans échange de chaleur avec l'extérieur.
Composite	Matériaux formé par l'assemblage de plusieurs matériaux et qui présente des propriétés que ces derniers ne possèdent pas isolément être constitué d'une ossature (renfort) de fibre qui supporte les efforts mécaniques et d'une matrice d'enrobage.
Contrainte	Force exercée sur une structure, en permanence ou de manière transitoire. S'exprime par unité de surface.
Diffusion	Phénomène se produisant lorsque des ondes rencontrent un obstacle ou un milieu différent, et qui se traduit par des déviations dans leur propagation, par exemple la modification du trajet d'une onde lumineuse lors du passage d'un milieu à un autre d'opacité différente.
Diffusion (ou interaction) élastique	Interaction entre particules qui se traduit par le transfert de l'impulsion d'une particule à une autre sans en changer la nature (l'équivalent classique est le choc de deux boules de billard). La particule incidente rebondit sur la particule-cible avec une énergie cinétique inférieure à son énergie initiale. Le transfert d'impulsion appliqué à la cible fait reculer celle-ci. Si son énergie de recul est suffisante, la particule-cible ainsi émise peut être détectée (on parle, par exemple, d'électron de recul lorsque la diffusion a lieu sur une cible d'électrons). Dans le cas de la diffusion d'ondes électromagnétiques, la diffusion est dite élastique lorsque le photon diffusé a la même fréquence que le photon incident (ex : diffusion Rayleigh).
Diffusion (ou interaction) inélastique	Interaction entre particules dans laquelle l'énergie cédée à la cible par la particule incidente change la nature de la cible. Dans le cas d'un noyau cible, ce changement de nature se traduit par le passage dans un état excité du noyau, par l'éjection d'un ou plusieurs de ses constituants, voire par fragmentation. Dans le cas de la diffusion d'ondes électromagnétiques, la diffusion est dite inélastique lorsque le photon diffusé voit sa fréquence

	diminuer (ex : diffusion Compton).
Exothermique	Qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur.
Fluage	Déformation lente du matériau quand on lui applique une charge permanente.
Fluorescence	Réémission, en général très rapide, d'un photon d'énergie inférieure par atome ou une molécule (un fluorophore) ayant absorbé un photon d'énergie donnée.
Modélisation	Représentation simplifiée (modèle) d'un système ou d'un processus afin de le simuler, rassemblement dans un logiciel de calcul.
Polymère	Macromolécule de poids moléculaire élevé répétant un même motif appelé monomère, lié au suivant par une liaison covalente.
Polymère conjugué	Chaîne polymère caractérisée par une alternance de liaisons carbone-carbone saturées insaturées, conduisant à la présence d'électrons délocalisés (électron pi).
Polymérisation	Ajout progressif de molécule de monomères les unes aux autres, formant un polymère, macromolécule répétant un même motif structural.
Rayonnement infrarouge (IR)	Partie du spectre électromagnétique couvrant les rayonnements dont les longueurs d'onde sont comprises entre 760-780 nm. Les physiciens subdivisent les infrarouges en IR proches (760 nm – 4 m), IR moyens (4 - 14 m), IR lointains (14 m – 100 m) et IR sub-millimétriques (100 m – 1 mm).
Rayonnement ultraviolet (UV)	Partie du spectre électromagnétique couvrant les rayonnements dont les longueurs d'onde, de 400 à 10 nm, se situent entre celles du rayonnement visible et celles du rayonnement X. Les ultraviolets sont divisés en UV proches (400 – 250 nm), UV lointains (250 – 180 nm), UV dit « du vide » (180 – 100 nm) et UV extrêmement (100 – 10 nm). Une grande partie du rayonnement UV est absorbée par l'atmosphère terrestre.
Rayonnement visible	Partie du spectre électromagnétique visible par l'œil humain, en l'occurrence les rayonnements dont les longueurs d'onde sont comprises entre 380 – 400 nanomètres (violet) et 760 – 780 nm (rouge), bordée d'une part par l'ultraviolet et d'autre part par l'infrarouge.
Rayonnement électromagnétique	Rayonnement qui se propage dans le vide à la vitesse de la lumière sous forme de champs électrique et magnétique oscillants et qui transporte de l'énergie (photons).
Spectromètre	Dispositif qui enregistre les spectres électromagnétiques élément par élément à

	l'aide de détecteurs et mesure l'intensité des rayonnements en fonction de leur longueur d'onde.
Spectroscopie	Etude des corps à partir des rayonnements qu'ils émettent ou des transformations que leur font subir d'autres corps placés sur leur trajet.
Transformée de Fourier	Résultat d'une opération mathématique complexe qui consiste à « *peser* » le poids relatif de chaque fréquence dans un signal temporel afin d'en donner une représentation spectrale.
viscosité	Capacité d'un fluide à s'écouler.

ANNEXE C

Principales Bandes en IRTF

Informations qualitatives : Les longueurs d'ondes que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Le tableau ci dessous présente les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.

Composés	Vibrations caractéristiques	Fréquences de vibrations (cm^{-1})
Alcane	CH_x *stretching*	2950-2850
	CH_x *déformation*	1500-1400
Insaturé	CH_x *stretching*	3050-3000
	C=C *stretching*	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique *bending*	800-750
Alcool	OH *stretching*	3400 (large)
	C-O *stretching* OH *déformation*	1050-1250 (1^{aire}<2^{aire}<3^{aire}<Phénol)
Cétone	C=O *stretching*	1690-1680
Aldéhydes	H-C=O	2800-2650
	C=O *stretching*	1710-1700
Acides	OH (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	C=O *stretching*	1725-1700
	C-O	1440-1390, 1320-1210
	OH *déformation*	950-900
Sel de l'acide	COO^- stretching antisymétrique	1615-1650
	COO^- stretching symétrique	1400-1300
Ester	C=O	1775-1720
	Aromatique	1250-1100
Amine	NH *stretching*	3400-3300 (1^{aire}>2^{aire})
	NH déformation	1650-1550 (1^{aire}>2^{aire})
	C-N *stretching*	1350-1250 (1^{aire}<2^{aire})
Amide	NH *stretching*	3350-3070 (1^{aire}>2^{aire})
	C=O	1680-1630
	NH déformation	1650-1515 (1^{aire}>2^{aire})

	CN *stretching*	1180-1140 (1^{aire}<2^{aire})
Nitrile	C=N	2250
Isocyanate	N=C=O	2275
Sulfone	S=O	1100-1000
	C-S *stretching*	740-690
	SO_2	1380-1300
Halogénure	C-F	1400-1000
	C-Cl	1175-650
	C-Br	590-510
	C-I	525-485

Principales bandes des composants en IRTF

NOM : **MERAD** Date de soutenance : 31 Janvier 2010
Prénom **: Laarej** N°d'ordre :
Titre : **Etude par Spectroscopie Raman et Modélisation d'une Résine Composite RTM**
Nature : **Doctorat**
Spécialité : **Physique Energétique et Matériaux**
Ecole Doctorale **: Energie Mécanique Matériaux EMMA**
Mention **: Science des Matériaux**

Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit consiste en une contribution à l'étude de ces structures RTM par microscopie Raman, afin de mesurer certains paramètres tel que la réticulation, l'identification de composés chimiques, les contaminations, l'homogénéité d'additifs… mais aussi sur l'utilisation de ces mesures dans le cadre d'une modélisation numérique de ces structures.

Cette Thèse de Doctorat s'inscrit dans un programme pour le remplacement des mesures actuelles intrusives, destructives et indirectes par une mesure *in situ* via un capteur Raman implanté dans l'outillage et à la construction du système en milieu industriel. Avec comme but d'optimisation par exemple les procédés de fabrication des pales d'éolienne, ponts de bateaux de garantir et valider des critères de qualité des pièces techniques à forte valeur ajoutée et enfin d'optimiser les caractéristiques physico-chimiques liées à la mis en œuvre dans l'outillage.

Mots clés : RTM6, Réticulation, DSC, IRTF, Raman, *in-situ*

Abstract

The work presented in this manuscript is a contribution to the study of these structures RTM Raman microscopy, to measure parameters such as curing, the identification of chemical compounds, contamination, uniformity as addenda but ... also on the use of these measures in the framework of a numerical modelling of these structures.

This Thesis is a program for replacing the current intrusive, destructive and indirect measurement *in-situ* Raman via a sensor implanted in the equipment and system construction in an industrial environment. With the aim of optimization processes such as manufacturing wind turbine blades, bridges boat guarantee and quality criteria of technical parts with high added value and to optimize the physical and chemical related to the mission implemented in tooling.
Keywords : RTM6, Reticulation, DSC, FTIR, Raman, *in-situ*.