



**HAL**  
open science

## Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice

Radouane Sellak

► **To cite this version:**

Radouane Sellak. Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice. Autre. Le Mans Université, 2013. Français. NNT : 2013LEMA1017 . tel-00949522

**HAL Id: tel-00949522**

**<https://theses.hal.science/tel-00949522>**

Submitted on 19 Feb 2014

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

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

# Thèse de Doctorat

**Radouane SELLAK**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
grade de Docteur de l'Université du Maine  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale :** Matière, Molécules, Matériaux en Pays de Le Loire (3MPL)

**Discipline :** Chimie

**Spécialité :** Chimie et physico-chimie des polymères

**Unité de recherche :** Institut des Molécules et des Matériaux du Mans

**Soutenue le** 13 Décembre 2013

## **Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice**

### **JURY**

Rapporteurs : **M. Jean-François FELLER**, Université de Bretagne Sud, Lorient  
**M. Jean-François GERARD**, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne

Examineurs : **Mme Cathie VIX**, IS2M, Mulhouse  
**M. Pascal DUBLINEAU**, Airbus, Nantes

Directeur de Thèse : **M. Jean-François TASSIN**, Institut des Molécules et des Matériaux du Mans, Le Mans  
Co-directeur de Thèse : **M. Guy LOUARN**, Institut des Matériaux Jean-Rouxel, Nantes

## **Remerciements**

En préambule à ce mémoire, je tiens tout d'abord à rappeler que ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (UMR-CNRS 6283), dans le département des Polymères-Colloïdes-Interfaces (PCI) sous la direction de Guy Louarn et de Jean-François Tassin. Cette étude fait partie d'un projet régional, « Complima », financé par la Région Pays de la Loire et présidé par Jean-François Tassin.

J'adresse mes remerciements à Messieurs Jean-François Feller et Jean-François Gérard de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Madame Cathie Vix et Monsieur Pascal Dublineau qui ont accepté d'être membres du jury.

Je remercie énormément Jean-François Tassin pour m'avoir accordé sa confiance et donné une grande liberté dans la réalisation de cette étude. Je le remercie pour son suivi constant et pour avoir contribué à enrichir ma culture scientifique. J'exprime ma sincère gratitude à Guy Louarn pour son suivi tout au long de cette thèse et pour les encouragements. Je voudrais également exprimer ma reconnaissance à Frédérick Niepceron pour m'avoir formé à la plupart des techniques de caractérisation, de son soutien ainsi que pour sa sympathie.

Je souhaite par ailleurs remercier tous les membres du projet « Complima » et particulièrement Abdelhadi Kassiba pour une partie de l'étude sur la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) que nous avons réalisé ainsi que pour les nombreux encouragements. Je remercie aussi Nicolas Errien pour m'avoir donné l'accès aux caractérisations diélectriques. J'associe mes remerciements à Michel Dorget pour l'étude des propriétés mécaniques ainsi que pour l'accès aux équipements du Centre de Transfert et de Technologie du Mans (CTTM).

J'aimerais remercier l'ensemble du personnel du laboratoire PCI et plus particulièrement Jean-Luc Monéger qui trouve toujours une solution à un problème technique. Je te remercie pour ta gentillesse, ta bonne humeur et j'espère que tu te souviendras de la scène dans laquelle je t'avais dit « Attends, je vais te montrer comment je travail... ». Je tiens à remercier Magali Martin pour les analyses de chromatographie et ses nombreuses discussions sur la recherche de l'âme sœur. Je remercie également Danielle Choplin pour les tâches administratives.

Mes remerciements vont évidemment à tous mes collègues doctorants, ex-doctorants et post-doctorants qui m'ont accompagné durant cette thèse (Salim, Patrice, Gireesh, Achu, Majdi, Naima, Samia, Claudine, Charlène, Hamdi, Damien, Fabien, Sylvain, Fanny, Céline, Tuan). Je tiens à remercier Camilia Tevi et Valentin Joubert, deux stagiaires qui ont participé à l'étude de ce projet de thèse.

J'adresse des remerciements privilégiés à Peggy Thomar (Peggouch) pour les bons moments passés et avec qui je partage un goût cinématographique certain. Merci Peggouch, d'avoir été une oreille attentive lorsque le besoin s'en faisait ressentir. Je remercie également René-Ponce Nze (Loup) à qui je demande « René...est-ce que tu as une idée ? », je te remercie pour la très bonne ambiance dans le bureau. Je ne manque pas de remercier mon très cher ami Omar Abakar Adam, une personne que je n'oublierai jamais. Je repense à des moments inoubliables comme lorsque je t'ai demandé où est-ce que tu étais passé et que tu m'as répondu, « I was walking without any benefits ». Pour finir je voudrais remercier Julien Plattier-Boné qui représente incontestablement une belle rencontre pendant mon doctorat. Je te remercie Julien pour toutes les longues discussions scientifiques que nous avons partagé mais surtout pour notre forte complicité ainsi que pour les innombrables fous rires.

Pour finir, je remercie les personnes sans qui je n'en serais pas arrivé là, mes parents. Je les remercie infiniment d'avoir contribué à l'accomplissement de ce doctorat.

A mes parents, je dédie cette thèse.

# **Table des matières**

<b><u>Introduction générale</u></b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I : Eléments bibliographiques</u></b>	<b>6</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>9</b>
<b>II. Les systèmes thermodurcissables : Epoxy-amine</b>	<b>9</b>
II.1. Généralités	9
II.2. Les phénomènes physico-chimiques des réseaux thermodurcissables	14
II.2.1. La gélification des systèmes thermodurcissables	14
II.2.2. La vitrification des systèmes thermodurcissables	15
<b>III. Les mélanges thermoplastique/thermodurcissable : le phénomène de la séparation de phase</b>	<b>16</b>
III.1. Généralités	16
III.2. Séparation de phase induite par la polymérisation dans un mélange thermoplastique / thermodurcissable	17
III.2.1. Thermodynamique du mélange	17
III.2.2. Influence des paramètres sur la séparation de phase	21
III.2.3. Séparation de phase viscoélastique	23
<b>IV. Polymères chargés</b>	<b>23</b>
IV.1. Introduction de propriétés de conduction	24
IV.2. Description des charges utilisées	24
IV.2.1. Le noir de carbone	24
IV.2.2. Particules métalliques	25
IV.3. Conduction électrique dans les polymères	26
IV.3.1. Mécanisme de conduction	27
IV.3.2. Théorie de la percolation	27
IV.4. Facteurs impactant le seuil de percolation	29
IV.4.1. Le cas des thermoplastiques	29
IV.4.2. Le cas des thermodurcissables	30
<b>V. Les mélanges bi-phasiques chargés de particules conductrices</b>	<b>31</b>
V.1. Localisation d'une charge dans un mélange de deux polymères	31
V.1.1. Considérations thermodynamiques	31
V.1.2. Notion de double percolation	32
V.2. Les systèmes thermoplastique/thermodurcissable/charges	34
<b>VI. Conclusion</b>	<b>37</b>
<b>VII. Bibliographie</b>	<b>39</b>
<b><u>Chapitre II : Matériaux et Méthodes</u></b>	<b>45</b>
<b>I. Matériaux</b>	<b>47</b>
I.1. Les systèmes réactifs	47
I.1.1. La résine époxyde	47
I.1.2. Les durcisseurs amines	48
I.2. Les thermoplastiques	50
I.2.1. Le polystyrène (PS)	50
I.2.2. Autres thermoplastiques	52
I.2.3. Les additifs	53
I.3. Les charges inorganiques	53
I.3.1. Noir de carbone	53
I.3.2. Les nanoparticules (NPs) de SiC	55
I.3.3. Les nanoparticules d'argent	56
I.3.4. Les nanoparticules de silice	56
<b>II. Mise en œuvre des composites</b>	<b>56</b>
II.1. Procédé « one shot »	56
II.2. Procédé « premix »	57
<b>III. Méthodes de caractérisations des matériaux</b>	<b>58</b>
III.1. Analyse thermique	58
III.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	58

III.1.2. Analyse thermique gravimétrique (ATG).....	58
III.2. Caractérisation de la morphologie.....	59
III.2.1. Extraction sélective.....	59
III.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	59
III.3. Etude de la localisation des charges.....	60
III.3.1. Ultramicrotomie.....	60
III.3.2. Microscopie optique.....	60
III.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) - Détecteur Energy dispersive spectrometry EDX.....	61
III.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET).....	61
III.4. Etude de la conductivité électrique.....	61
III.5. Suivi rhéocinétique.....	62
<b>IV. Bibliographie.....</b>	<b>63</b>

**Chapitre III: Elaboration et caractérisation d'un matériau biphasique à réseau interpénétré** **64**

<b>I. Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>II. Les systèmes réactifs Epoxy/diamine - Mise en évidence de la séparation de phase dans un système Epoxy/Polystyrène.....</b>	<b>67</b>
II.1. Choix des réactifs époxy-amine.....	67
II.2. Etude des mélanges époxy-amine / polystyrène.....	68
II.2.1 Etude sous microscope de films minces.....	68
II.2.2 Influence de la concentration en polystyrène.....	69
II.3. Signature rhéologique.....	73
II.4. Concentrations au voisinage du point critique.....	77
<b>III. Etude de la structuration en couches.....</b>	<b>78</b>
III.1 Etude de la formation de la structure en couches.....	79
III.1.1. Influence de la teneur en polystyrène.....	79
III.1.2. Influence de la température de polymérisation.....	80
III.1.3. Influence de la masse molaire.....	82
III.2. Contrôle de la formation de la structure en couches.....	86
III.2.1. Effet du moule.....	87
III.2.2. Matériaux tri-couches.....	88
III.2.3. Matériaux monocouche.....	90
<b>IV. Discussion.....</b>	<b>91</b>
IV.1. Confrontation avec la littérature.....	91
IV.2. Origine possible de la structure en couches.....	95
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>99</b>
<b>VI. Bibliographie.....</b>	<b>101</b>

---

<b><u>Chapitre IV : Les mélanges ternaires</u></b>	<b>103</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>105</b>
<b>II. Les mélanges ternaires</b>	<b>107</b>
II.1. Paramètres thermodynamiques	108
II.2. Procédé de mélange : « One shot »	109
II.2.1. Effet de l'ajout du noir de carbone sur la morphologie du matériau biphasique	110
II.2.2. Etude de la localisation du noir de carbone	112
II.3. Procédé de « premix »	114
II.3.1. Localisation du noir de carbone	114
II.3.2. Mesure de la conductivité in situ lors de la réticulation	117
II.3.3. Effet de la concentration en noir de carbone	119
II.3.4. Effet de la taille des particules	121
<b>III. Paramètres de mise en œuvre</b>	<b>125</b>
III.1. Effet du temps de mélange du noir de carbone dans le PS	125
III.2. Effet du temps de mélange (PS/CB) dans le prépolymère époxyde	126
III.3. Effet de la température de polymérisation	127
<b>IV. Phénomène d'adsorption</b>	<b>129</b>
IV.1. Taux de polymères lié	130
IV.2. Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE)	132
<b>V. Extension à d'autres systèmes</b>	<b>135</b>
V.1. Extension à d'autres types de charges	135
V.2. Extension à d'autres types de thermoplastiques	140
<b>VI. Conclusion</b>	<b>143</b>
<b>VII. Références</b>	<b>145</b>
<b><u>Chapitre V : Optimisation du procédé</u></b>	<b>147</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>149</b>
<b>II. Influence de la présence d'un sel inorganique</b>	<b>150</b>
II.1. Rappels bibliographiques	150
II.2. Etude expérimentale	151
II.2.1. Système monophasique chargé de noir de carbone	151
II.2.2. Système biphasique chargé de noir de carbone	153
II.3. Tentatives d'interprétation du rôle du sel inorganique	157
<b>III. Influence de la cinétique de réticulation des mélanges sur la localisation du noir de carbone</b>	<b>159</b>
III.1. Influence de la concentration en diamine	159
III.2. Influence de la réactivité du durcisseur	165
III.3. Effet d'un catalyseur de réaction	169
III.4. Temps de séparation de phase	172
<b>IV. Lien entre cinétique de réaction et mécanisme de localisation</b>	<b>174</b>
<b>V. Conclusion</b>	<b>178</b>
<b>VI. Bibliographie</b>	<b>180</b>
<b><u>Conclusion générale et perspectives</u></b>	<b>181</b>
<b><u>Production scientifique</u></b>	<b>186</b>

---



# **Introduction Générale**

## **INTRODUCTION GENERALE**

De nos jours, l'utilisation des composites thermodurcissables est en pleine expansion. En effet leur légèreté et leur résistance sont deux atouts importants qui permettent de concurrencer les métaux. De plus en plus, les industries automobiles, aéronautiques et autres affichent leur volonté de remplacer les structures métalliques par des structures composites plus légères à performances égales ou supérieures. Cette évolution majeure va de pair avec la nécessité d'améliorer les performances actuelles des matériaux composites. Cette mutation est d'envergure, car elle entraîne, tout au long du cycle de vie des composites, des innovations importantes (nouveaux matériaux, nouveaux concepts d'architecture, nouveaux procédés de fabrication et méthodes de réparation, fin de vie et recyclage) avec un niveau de maturité technologique suffisamment élevé pour répondre aux futures problématiques industrielles. A titre d'exemple, les matériaux thermodurcissables sont naturellement des isolants électriques, ce qui limite aujourd'hui leurs applications dans certains domaines comme par exemple l'électronique et l'aéronautique.

En l'espace d'une dizaine d'années, l'utilisation des composites pour former la structure des avions a augmentée de près de 40 % en masse. En effet, l'A330 d'Airbus représentait environ 10 % en masse de la structure de l'avion en composite contre 50 % pour l'A350 aujourd'hui. Airbus est en train de concevoir l'A320neo, dont les premiers avions seront livrés début 2014 et qui réduit la consommation de carburant de 15 % par rapport aux autres avions. Des avions toujours plus légers et économiques sont des objectifs placés en ligne de mire.

La présente étude a été initiée dans le cadre du programme COMPLIMA soutenu par la Région Pays de la Loire, visant à renforcer la compétitivité des entreprises ligériennes dans le domaine des matériaux. Ce programme a donc été construit en réponse à des demandes industrielles. Airbus est à l'origine de l'une d'elles en soulevant le besoin du secteur de l'aéronautique de disposer de composites thermodurcissables présentant un certain niveau de conductivité électrique. Notre étude a consisté à concevoir et élaborer un composite thermodurcissable conducteur. Les matériaux conducteurs électriques permettraient de dissiper les charges électrostatiques accumulées pendant les vols voire de protéger les appareils de la foudre.

Un matériau thermodurcissable conducteur peut être obtenu par mélange d'une résine thermodurcissable avec les charges conductrices. Néanmoins, une forte concentration en charges est nécessaire afin d'obtenir un réseau conducteur percolant. Il en résulte une augmentation de la viscosité de la formulation qui peut atteindre une percolation mécanique, entraînant une très grande

difficulté de mise en œuvre de la résine chargée. Des travaux dans ce domaine ont été réalisés à Toulouse <sup>1</sup> en utilisant des nanofils métalliques dispersés dans une matrice polymère. L'anisotropie des nanofils permet d'obtenir une percolation électrique à faible concentration en nanofils.

Nous avons choisi une autre stratégie dont l'idée est partiellement inspirée des mélanges de thermoplastiques. Des mélanges de thermoplastiques chargés notamment avec des charges conductrices comme les particules de noir de carbone ont été étudiés afin de réduire aussi fortement que possible le taux de charges nécessaire pour obtenir la percolation électrique. Le concept introduit par Sumita et al.<sup>2</sup> depuis maintenant une vingtaine d'années consiste à créer une double percolation, c'est-à-dire à former deux phases cocontinues au sein du mélange de polymères (immiscibles) et à faire percoler les particules au sein d'une des phases ou mieux aux interfaces pour minimiser la quantité de particules à introduire. Récemment au laboratoire, les travaux de Plattier et al.<sup>3</sup> se sont penchés sur la compréhension des phénomènes responsable de la structuration des charges dans un mélange de thermoplastiques. Les résultats mettent en évidence la complexité du problème puisque différents paramètres interviennent tels que la viscosité des phases, la probabilité de rencontre avec l'interface, le taux de cisaillement, la température de mise en œuvre etc...

La question qu'il convient alors de se poser est la suivante : Qu'en est – il de la structuration des charges lorsqu'un système encore plus complexe est étudié, à savoir lorsque l'un des polymères est un système évolutif (thermodurcissable) ? Comment contrôler la localisation des charges lors de la réticulation de ce système thermodurcissable ?

Pour répondre à ces interrogations, ce projet de thèse a été mis en place au sein du projet « COMPLIMA : Matériaux avancés pour la compétitivité des entreprises ligériennes » financé par la Région Pays de la Loire. Les travaux de thèse se sont principalement déroulés à l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM) dans le département "Polymères, Colloïdes et Interfaces". Ce projet regroupe des acteurs de la recherche industrielle avec Airbus, le CTTM (Centre de Transfert et de Technologie du Mans) et le CERPEM mais aussi des partenaires académiques, avec le laboratoire LPEC (IMMM) et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN).

Ce projet consiste ainsi à développer un nouveau matériau composite thermodurcissable en présence de charges inorganiques conductrices répondant à un cahier des charges spécifique, visant à apporter des propriétés électriques sans pour autant changer notablement la viscosité du système avant la polymérisation afin de permettre l'utilisation des technologies d'infusion de résine de l'aéronautique. Pour parvenir à formuler un tel matériau, la compréhension de la localisation des

charges et plus particulièrement des particules conductrices ainsi que les mécanismes mis en jeu dans un système thermoplastique/thermodurcissable est essentielle.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de 5 chapitres. Le premier est de nature bibliographique et reprend les notions de bases indispensables à ce travail, notamment le processus de réticulation des systèmes diépoxyde-diamine, l'influence de la présence d'un polymère thermoplastique et le phénomène de séparation de phase induit par la polymérisation, la localisation des charges dans un mélange biphasique thermoplastique/thermoplastique et thermoplastique/thermodurcissable.

Le second chapitre présente les techniques et matériaux utilisés.

Dans une troisième partie, il est traité tout d'abord de l'étude d'un mélange Epoxy/PS afin de caractériser les conditions expérimentales adaptées pour générer les morphologies souhaitées. Au cours de cette étude, un phénomène inattendu de structuration macroscopique en cours de cuisson est apparu. Ce phénomène a été étudié et des conditions adéquates pour s'en affranchir ont pu être déterminées. Dans le quatrième chapitre, il sera présenté les principaux résultats concernant la localisation des charges dans un système thermoplastique/thermodurcissable. Différents procédés de mise œuvre seront abordés et discutés dans ce chapitre.

Pour terminer, le dernier chapitre mettra l'accent sur les moyens permettant d'optimiser et d'obtenir un meilleur contrôle de la localisation des charges. Un mécanisme influençant la migration et la localisation des particules sera également discuté.

**Références bibliographiques :**

1. Lonjon, A.; Laffont, L.; Demont, P.; Dantras, E.; Lacabanne, C., New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites: Elaboration and Structural Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (28), 12002-12006.
2. Sumita, M.; Sakata, K.; Hayakawa, Y.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Tanemura, M., Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid and Polymer Science* **1992**, 270, (2), 134-139.
3. Plattier, J., Thèse. Structuration des charges dans des mélanges de polymères immiscibles. Université du Maine, **2013**.

# **Chapitre I**

## **Eléments bibliographiques**

## Chapitre I : Eléments bibliographiques

### Sommaire

I. Introduction .....	9
II. Les systèmes thermodurcissables : Epoxy-amine .....	9
II.1. Généralités.....	9
II.2. Les phénomènes physico-chimiques des réseaux thermodurcissables :.....	14
II.2.1. La gélification des systèmes thermodurcissables :.....	14
II.2.2. La vitrification des systèmes thermodurcissables :.....	15
III. Les mélanges thermoplastique/thermodurcissable : le phénomène de la séparation de phase .....	16
III.1. Généralités.....	16
III.2.Séparation de phase induite par la polymérisation dans un mélange thermoplastique / thermodurcissable.....	17
III.2.1. Thermodynamique du mélange .....	17
III.2.2. Influence des paramètres sur la séparation de phase .....	21
III.2.3. Séparation de phase viscoélastique .....	23
IV. Polymères chargés.....	23
IV.1. Introduction de propriétés de conduction .....	24
IV.2. Description des charges utilisées .....	24
IV.2.1. Le noir de carbone .....	24
IV.2.2. Particules métalliques.....	25
IV.3. Conduction électrique dans les polymères .....	26
IV.3.1. Mécanisme de conduction.....	27
IV.3.2. Théorie de la percolation .....	27
IV.4. Facteurs impactant le seuil de percolation .....	29
IV.4.1. Le cas des thermoplastiques .....	29
IV.4.2. Le cas des thermodurcissables.....	30
V. Les mélanges bi-phasiques chargés de particules conductrices.....	31
V.1. Localisation d'une charge dans un mélange de deux polymères.....	31

V.1.1 Considérations thermodynamiques.....	31
V.1.2. Notion de double percolation .....	32
V.2. Les systèmes thermoplastique/thermodurcissable/charges.....	34
VI. Conclusion.....	37
VII. Bibliographie .....	39



## **Chapitre I : Eléments bibliographiques**

### **I. Introduction**

Les matériaux organiques ou polymères constituent l'une des trois grandes classes des matériaux avec les matériaux métalliques et les céramiques et verres. Les polymères sont eux-mêmes classés en trois catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Dans cette partie nous allons présenter les éléments bibliographiques nécessaires à la réalisation de nos travaux. Ils concernent dans un premier temps les systèmes thermodurcissables à base époxyde, puis les phénomènes rencontrés lorsqu'on cherche à élaborer un matériau biphasique de type thermoplastique/thermodurcissable. Enfin, après une présentation rapide des charges conductrices, nous aborderons l'état de l'art concernant les mélanges ternaires thermoplastique/thermodurcissable/charge conductrice.

### **II. Les systèmes thermodurcissables : Epoxy-amine**

#### ***II.1. Généralités***

Un matériau thermodurcissable peut-être défini comme une structure dans laquelle un réseau tridimensionnel est formé par liaisons chimiques résultant d'une réaction de polymérisation entre une résine et un durcisseur. Les résines époxydes sont un des systèmes les plus employés parmi les polymères thermodurcissables<sup>1</sup>, à la fois en tant que matériaux de structures ou comme revêtements. La particularité des résines époxyde réticulées avec les durcisseurs amines est qu'elles peuvent présenter, en agissant sur la structure chimique des deux composants, une température de transition vitreuse élevée de l'ordre de 250 °C. Elles possèdent une excellente stabilité thermique et une bonne résistance aux produits chimiques. La variation de la viscosité au cours de leur réticulation est étroitement liée aux mécanismes réactionnels entre les fonctions époxy et les groupes amines primaires et secondaires.

Il existe plusieurs types de résines époxydes sur le marché (Figure 1, Table 1) différents par leur fonctionnalité comme le prépolymère DGEBA (Diglycidyl éther de bisphénol A), TGAP (Triglycidyl p-amino phénol) ou encore TGDDM (Tetraglycidyléther de 4'-4 diaminophényl méthane). La résine époxy est la plus répandue, occupant à elle seule quasiment la totalité du marché avec 95% du tonnage mondial.

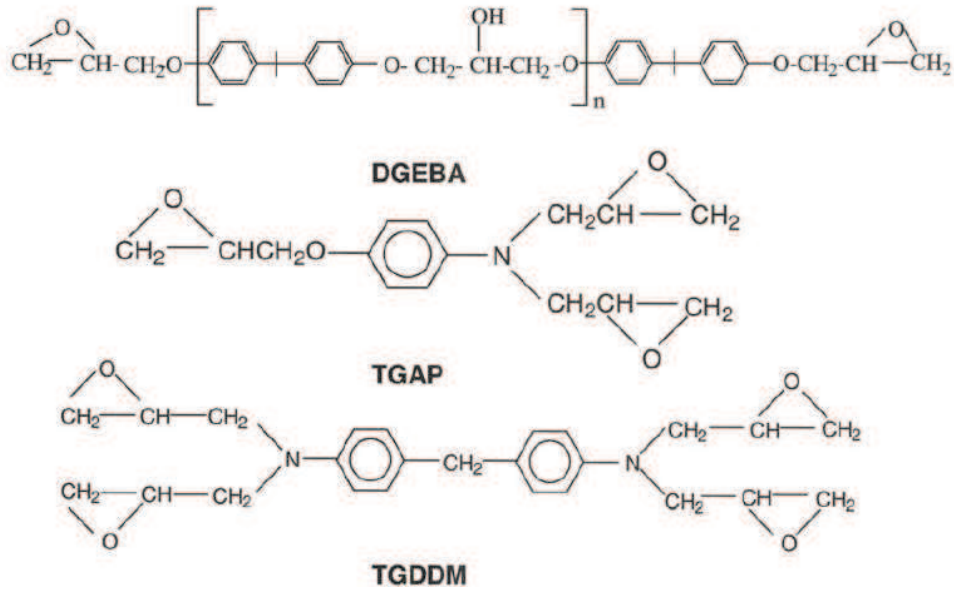


Figure 1 : Quelques exemples de prépolymères époxydes

Résine époxy	Fonctionnalité
DGEBA	2
TGAP	3
TGDDM	4

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques de quelques résines époxydes <sup>1</sup>

Le prépolymère DGEBA provient le plus souvent de la réaction de polyaddition entre le bisphénol A, l'épichlorhydrine et la soude comme indiqué par la figure 2.

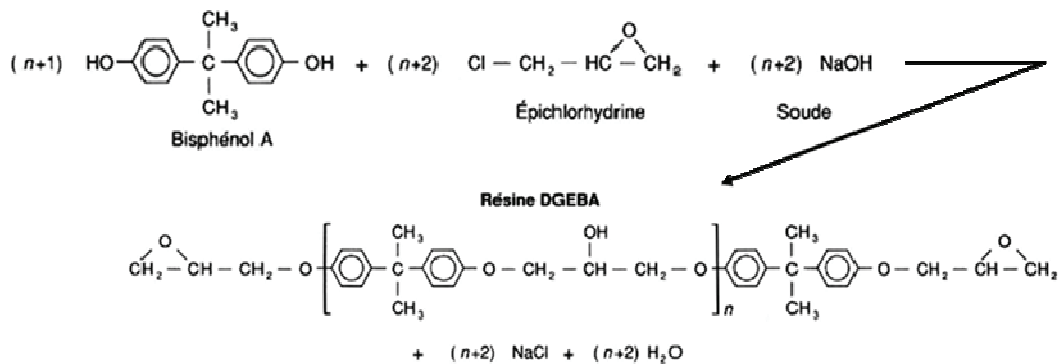


Figure 2 : Equation bilan de la synthèse de la résine DGEBA

La résine époxyde a été choisie dans le cadre de ce travail en raison de ses propriétés de :

- grande résistance mécanique (structure tridimensionnelle rigide)
- stabilité thermique
- bonne tenue chimique
- propriétés adhésives (groupes polaires et liaisons hydrogènes)

La formation d'un matériau thermodurcissable époxyde provient de la copolymérisation par addition des fonctions époxy (dites également époxydes ou oxiranes) sur des fonctions chimiques réactives d'un durcisseur. Il peut être rencontré plusieurs types de durcisseurs susceptibles de réagir avec les fonctions époxyde tels que les amines, les anhydrides d'acides ou les isocyanates..

Les amines restent tout de même le type de durcisseur le plus couramment employé. Lors de la réaction de polyaddition, les groupes époxydes réagissent avec les fonctions amine. Ces amines utilisées peuvent être de nature aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques. La réactivité des amines primaires et secondaires avec l'époxy est élevée tandis que les amines tertiaires sont généralement utilisées pour catalyser la réaction. Ces réactions de polymérisation ne libèrent aucune molécule volatile ni aucun sous-produit <sup>2</sup>, comme indiqué sur la Figure 3.

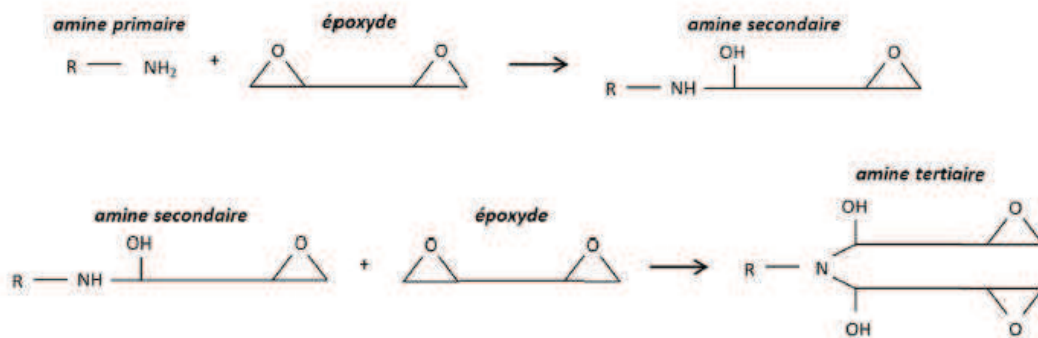


Figure 3 : Réactions d'addition entre une amine primaire/secondaire et une fonction époxyde

Les réactions de polyaddition conduisent à un réseau tridimensionnel comme le montre la figure 4. En conséquence, lors de la réticulation souvent réalisée à haute température (on utilise souvent le terme "cuisson"), les systèmes deviennent infusibles et insolubles, d'où leur dénomination de thermodurcissables.

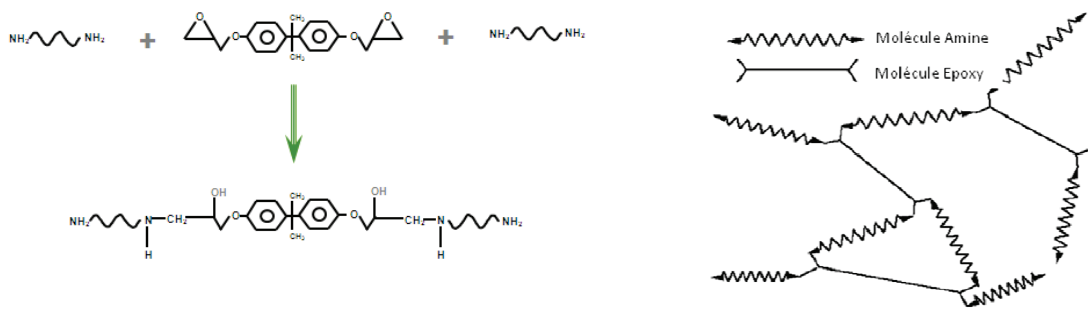


Figure 4 : Schéma d'un réseau tridimensionnel produit par la réaction entre une diamine et un époxyde.

Les mécanismes de réticulation des prépolymères époxy par des durcisseurs amines sont relativement bien connus (Figure 5). La réaction d'un groupe époxy sur une amine primaire produit un alcool secondaire et une amine secondaire (réaction 1). L'amine secondaire réagit à son tour avec un autre groupement époxyde pour donner cette fois une amine tertiaire et un deuxième alcool secondaire (réaction 2)<sup>3</sup>. Les réactions 1 et 2 se produisent selon le même mécanisme.

La cinétique de réaction peut être représentée par les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ .

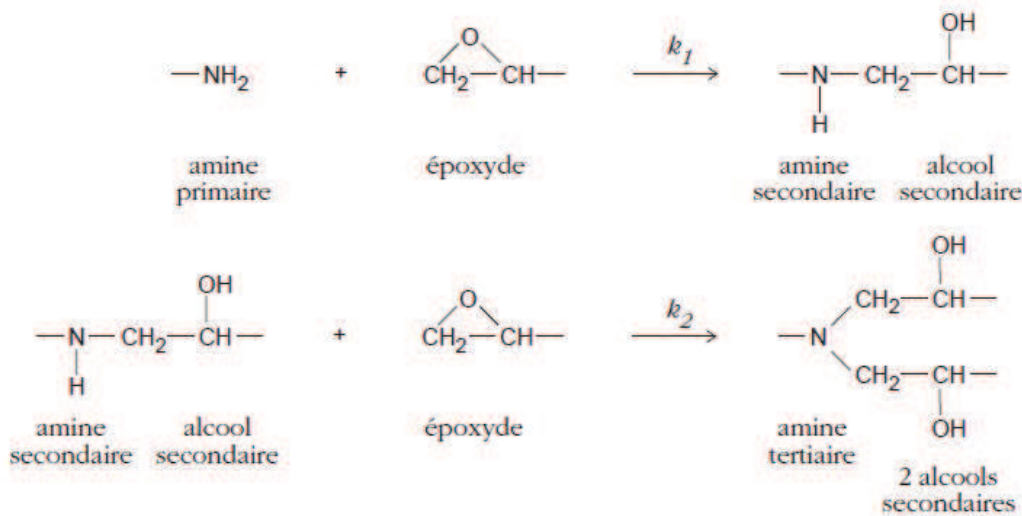


Figure 5 : Les réactions chimiques présentes lors de la réticulation

La réactivité d'une amine augmente avec son caractère nucléophile (basicité) selon l'ordre de réactivité suivant: aliphatique > cycloaliphatique > aromatique. Initialement, les deux hydrogènes possèdent la même réactivité puisque ce sont deux hydrogènes équivalents. En revanche lorsque le premier hydrogène réagit, le second peut présenter une réactivité moindre. Les amines aliphatiques, amines primaires et secondaires ont approximativement la même réactivité. Le changement de réactivité existe plus souvent dans le cas des amines aromatiques. En effet le rapport de réactivité

entre les deux amines peut varier de 2 à 5. Ce changement de réactivité est connu sous le nom d' « effet de substitution »<sup>2</sup>. Les valeurs du rapport  $k_2/k_1$  sont données dans le tableau 2:

Nature de l'amine	Rapport de réactivité $k_2/k_1$
Amines aliphatiques	0,8-1,2
Amines cycloaliphatiques	0,5-0,8
Amines aromatiques	0,2-0,4

Tableau 2 : Rapport de réactivité  $k_2/k_1$  pour différentes amines

Les groupements hydroxyles -OH (alcool, phénol, acide) catalysent la réaction en formant un complexe par liaisons hydrogènes qui favorise l'attaque nucléophile du groupement amine (figure 6) :

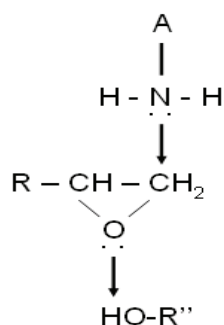


Figure 6 : Formation d'un complexe augmentant le caractère électrophile du groupement époxy

Etant donné que lors de la réaction de polyaddition, les alcools secondaires sont continuellement formés, en plus des groupes hydroxyles initialement présents dans le prépolymère époxy, les réactions époxy-amine sont autocatalysées.

Dans certaines conditions expérimentales, il est possible qu'une troisième réaction puisse avoir lieu. Cette dernière correspond à la réaction d'éthérification. Ces réactions dépendent principalement de la température et de la basicité de l'amine et sont possibles dans le cas de mélanges décalés de la stœchiométrie, en présence d'un excès de fonctions époxy. Williams et Riccardi<sup>4</sup> ont montré que l'éthérification devenait vraiment significative seulement à hautes températures et lorsque la concentration en amine est faible (Figure 7).

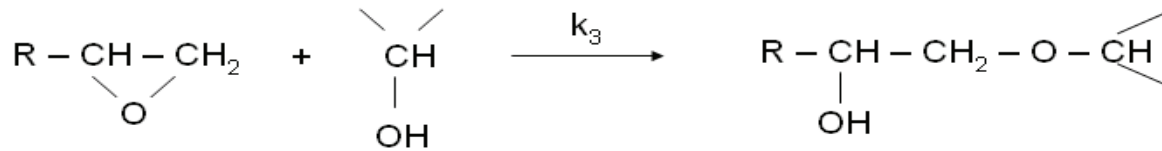


Figure 7 : Réaction secondaire pouvant avoir lieu lors de la réaction

## II.2. Les phénomènes physico-chimiques des réseaux thermodurcissables :

La notion de « thermodurcissable » est liée au fait que le mélange initial de monomères sous l'action de la température réagit, ce qui entraîne sa gélification et éventuellement sa vitrification.

### II.2.1. La gélification des systèmes thermodurcissables :

La formation d'un gel est une étape caractéristique de la polymérisation, qui intervient à un moment précis de l'avancement de la réaction. Pour une certaine valeur du taux de conversion, la viscosité augmente de façon brusque puis diverge lorsqu'apparaît le phénomène de percolation, c'est-à-dire la formation d'un chemin connectant les entités au sein du matériau (Figure 8). Il coexiste alors deux phases, une phase « sol » (uniquement constituée de monomères, de dimères, de trimères,..., résultat de la polycondensation) et une phase « gel » (constituée d'une macromolécule de très grande taille). Au-delà du seuil de percolation, les réactions chimiques se poursuivent et les chaînes deviennent de plus en plus réticulées. Le système comporte à ce moment là une phase insoluble de « gel » composée d'une très grande molécule et la phase « sol ». Comme la réaction continue, la phase « gel » ne cesse de se développer tant et si bien qu'à polymérisation complète la phase « sol » devient quasi inexistante.

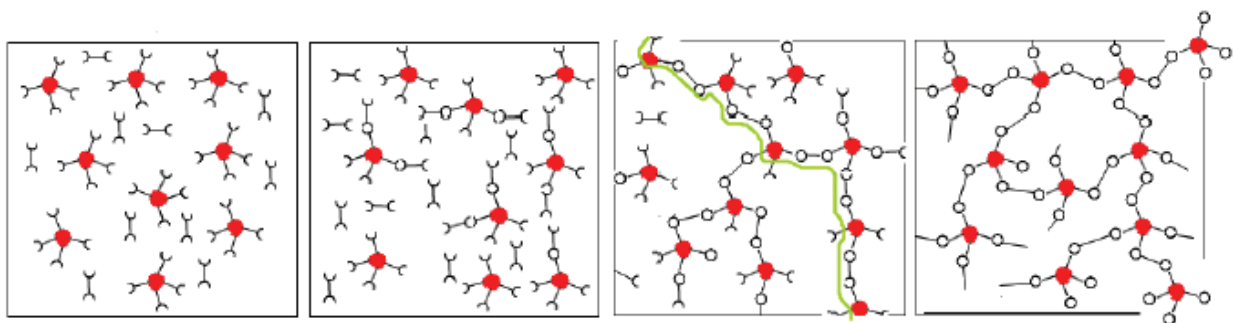


Figure 8 : Schéma de l'évolution de la structure chimique au cours de la réticulation

La transition sol-gel est caractérisée par une signature rhéologique claire, qui a été très étudiée. En effet lorsque l'on passe d'un système à comportement liquide vers un système à caractère solide, la viscosité tend à diverger et corrélativement, un module élastique non nul apparaît à basse fréquence. Pendant la réaction de polymérisation, le système passe par un point dit « point de gel ».

Il est admis que pour déterminer ce point de gel, bien que le temps correspondant à l'intersection des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  ait longtemps été considéré, compte tenu de son côté pratique, il est préférable, comme le proposent Chambon et Winter <sup>5</sup>, de considérer le temps pour lequel le facteur de perte  $\tan\delta$  est indépendant de la fréquence de mesure.

### II.2.2. La vitrification des systèmes thermodurcissables :

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) caractérise le début de la vitrification, qui induit le passage d'un état liquide (ou caoutchoutique) vers un état vitreux. Le phénomène est occasionné par l'augmentation de la masse molaire (si elle se produit avant la gélification) et/ou par une augmentation de la densité de réticulation (si elle apparaît après la gélification).

Les diagrammes Temps-Température-Transformation (TTT) élaborés par Gillham <sup>6</sup> permettent de suivre l'évolution de la polymérisation en fonction du temps et de la température lors d'une réticulation isotherme (Figure 9). La vitrification conduit à un ralentissement très fort de la diffusion des espèces qui induit pratiquement un arrêt de la polymérisation.

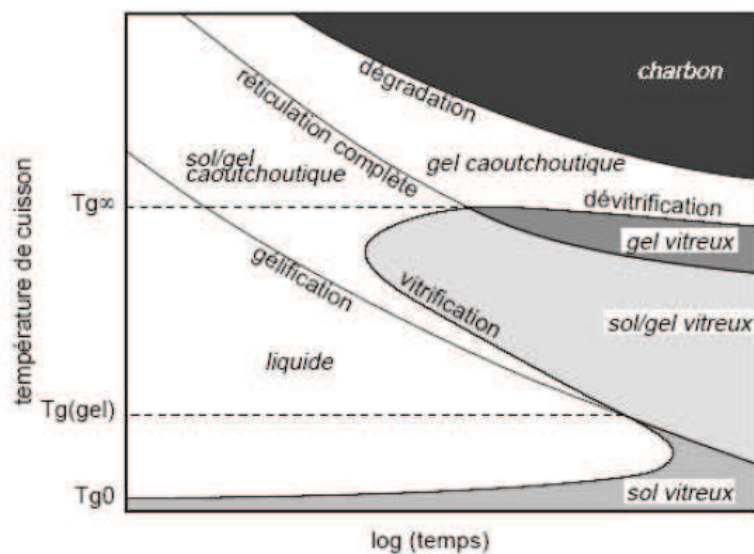


Figure 9 : Diagramme Temps-Température-Transformation (TTT)

Le diagramme Temps Température Transformation (TTT) pour une réticulation isotherme d'un système thermodurcissable permet de montrer les différents états par lesquels passe le système. Ce diagramme permet d'optimiser les conditions opératoires dans le cas des réticulations thermiques.

### **III. Les mélanges thermoplastique/thermodurcissable : le phénomène de la séparation de phase**

#### ***III.1. Généralités***

Les résines thermodurcissables sont employées dans diverses applications (transport, électronique, sport) en raison de leurs propriétés mécaniques ainsi que de leurs bonnes tenues et stabilités thermiques mais aussi pour leur résistance chimique. Néanmoins, les résines thermodurcissables sont naturellement fragiles, c'est-à-dire qu'elles possèdent une faible résistance à la propagation des craquelures. La stratégie connue depuis déjà plusieurs décennies pour améliorer les propriétés des résines thermodurcissables consiste à introduire une seconde phase. Des élastomères, des thermoplastiques et des huiles peuvent alors être utilisés comme deuxième phase appelée aussi modificateur (traduction du mot anglais « modifier »).

Il existe deux procédures distinctes pour générer un matériau de type thermoplastique/thermodurcissable.

La première consiste à disperser des particules préformées (particules d'élastomère, particules de type core-shell etc...) dans la résine non polymérisée. Divers inconvénients rentrent en compte dans l'ajout de particules préformées. Leurs tailles et leurs compositions doivent être contrôlées, un traitement de surface est également nécessaire pour assurer l'ancrage des particules dans la matrice. L'introduction de particules induit également une forte augmentation de la viscosité du système ce qui peut rendre difficile sa mise en œuvre. Enfin, la dispersion de particules préformées doit être homogène pour permettre d'améliorer les propriétés du matériau biphasique final.

La seconde procédure consiste à utiliser un polymère initialement miscible dans le monomère de la résine thermodurcissable qui sera « séparé » pendant la réaction de polymérisation. Ce phénomène est connu sous le nom de séparation de phase induite par réaction de polymérisation ou RIPS (Reaction Induced Phase Separation). La solution initiale étant homogène et limpide, le thermoplastique est solubilisé dans le monomère de la résine thermodurcissable. La résine joue dans ce cas le rôle d'un solvant pour le thermoplastique. L'avantage de cette stratégie est la possibilité de générer différents types de morphologies dans le matériau final. Des phases dispersées ou des structures co-continues peuvent-être alors générées. Les structures obtenues dépendent de la concentration initiale en thermoplastique, de sa masse molaire et de la température de polymérisation.



L'introduction d'élastomères ou de thermoplastiques dans des matrices thermodurcissables est largement reconnue pour augmenter la résistance aux chocs des réseaux époxy naturellement fragiles sans diminution significative des propriétés telles que la température de transition vitreuse du réseau, le module d'élasticité et la résistance chimique. De nombreuses études variant la nature du thermoplastique ont été réalisées sur des systèmes thermoplastique/thermodurcissable tels que les polyétherimides (PEI)<sup>7, 8</sup>, les polycarbonates, les polyéther ou oxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène (PPE ou PPO)<sup>9</sup> et les poly(éthersulphone) (PES)<sup>10,11</sup>.

### ***III.2. Séparation de phase induite par la polymérisation dans un mélange thermoplastique / thermodurcissable***

Dans de nombreux cas, la cuisson d'une résine thermodurcissable en présence d'un autre polymère, initialement dissout dans le mélange réactif, conduit à une séparation de phase en raison de la baisse d'entropie induite par la polymérisation. Il en résulte une texturation du matériau, à une échelle en général macroscopique.

Nous rappelons dans un premier temps les notions de thermodynamique des mélanges qui permettent de justifier cette séparation de phase puis précisons, dans un second temps, l'influence des principaux paramètres.

#### ***III.2.1. Thermodynamique du mélange***

On considère pour simplifier un mélange initialement miscible d'un polymère dissout dans un solvant constituant le monomère qui sera polymérisé. On étudie l'évolution du système lors de sa polymérisation, en faisant l'hypothèse que cette dernière ne modifie pas les interactions entre les composants, malgré le changement de structure chimique.

Du point de vue thermodynamique, la miscibilité est liée à la variation de l'enthalpie libre de mélange,  $\Delta G_m$  :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Où  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange

La condition non nécessaire mais suffisante pour qu'un mélange de deux composés soit miscible est que la variation de l'enthalpie libre de mélange soit négative.

Dans un mélange de polymères l'expression de la variation de l'entropie de mélange s'écrit :

$$\Delta S = -k_B(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) = -RV\left(\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2\right)$$

avec  $\Phi_1 = V_1 N_1 / (V_1 N_1 + V_2 N_2)$  ;  $\Phi_2 = V_2 N_2 / (V_1 N_1 + V_2 N_2)$  et  $V = V_1 N_1 + V_2 N_2$

Le terme d'enthalpie de mélange qui correspond aux interactions entre les corps mélangés s'écrit :

$$\Delta H = (N_1 + N_2 \frac{V_2}{V_1}) \cdot z w \phi_1 \phi_2$$

Avec  $N_1$  et  $N_2$ , le nombre de molécule des espèces chimiques,  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  correspondant à leurs fractions volumiques  $Z$  est le paramètre de coordination,  $w$  est l'énergie d'interaction.

$$\frac{\Delta G}{k_B T} = (N_1 + N_2 \frac{V_2}{V_1}) (\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2 V_1}{V_2} \ln \phi_2 + X \phi_1 \phi_2)$$

L'équation de Flory-Huggins simplifiée pour une mole s'écrit donc dans notre cas (TD : thermodurcissable et TP : thermoplastique) après réarrangement:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_{TD}}{Z_{TD}} \ln \phi_{TD} + \frac{\phi_{TP}}{Z_{TP}} \ln \phi_{TP} + \chi \phi_{TD} \phi_{TP}$$

Avec  $x$  le paramètres de Flory (paramètre d'interaction binaire)  $T$  la température,  $V$  est le volume totale,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $Z_i$  représente le rapport des volumes molaires,

$$Z_i = \frac{V_i}{V_{ref}}$$

avec  $V_{ref}$  le volume molaire du plus petit composant chimique c'est-à-dire  $V_{ref} = V_{TD}$ .

L'expression de la fraction volumique de la phase thermodurcissable s'écrit en sommant les fractions des chaînes de tailles différentes se formant pendant la réaction de polymérisation :

$$\phi_{TD} = \sum_i^m \phi_i$$

L'expression de la fraction volumique de la phase thermoplastique :

$$\phi_{TP} = \sum_j^n \phi_j$$

L'équation de Flory-Huggins s'écrit donc dans notre cas (TD : thermodurcissable et TP : thermoplastique) après réarrangement :

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\sum_i^m \phi_i}{Z_{TD}} \ln \sum_i^m \phi_i + \frac{\sum_j^n \phi_j}{Z_{TP}} \ln \sum_j^n \phi_j + \chi \sum_i^m \phi_i \sum_j^n \phi_j$$

Avec  $\chi$  le paramètres de Flory (paramètre d'interaction binaire) T la température, V est le volume totale, R la constante des gaz parfait,  $Z_i$  représente le rapport des volumes molaires,  $Z_i = \frac{V_i}{V_{ref}}$  avec  $V_{ref}$  le volume molaire du plus petit composant chimique c'est-à-dire  $V_{ref} = V_{TD}$

Lorsque la miscibilité des composants augmente quand la température augmente, on parle de comportement de type UCST (Upper Critical Solution Temperature). En revanche lorsque la miscibilité diminue quand la température augmente on parle de comportement de type LCST (Lower Critical Solution Temperature).

La séparation de phase peut avoir lieu selon deux types de décomposition : binodale et spinodale (Figure 10).

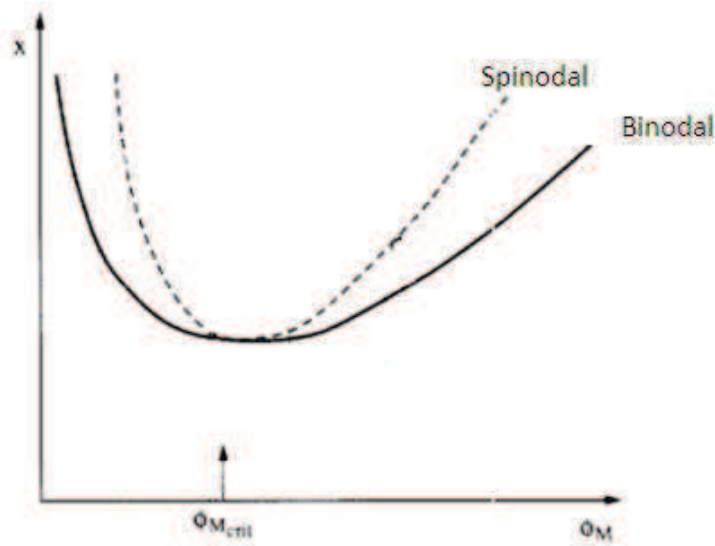


Figure 10 : Diagramme de phase d'un mélange Epoxy/thermoplastique <sup>12</sup>

La décomposition binodale est un processus de séparation de phase gouvernée par un mécanisme de nucléation et croissance qui conduit à une phase dispersée souvent sous forme de nodules sphériques. Dans un diagramme de phase, les limites de la décomposition binodale sont définies par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\Delta\mu_{TD}^{\alpha} = \Delta\mu_{TD}^{\beta}$$

$$\Delta\mu_{TP}^{\alpha} = \Delta\mu_{TP}^{\beta}$$

Avec  $\Delta\mu = \partial\Delta G / \partial\phi$  ;  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement les phases continues des composés thermodurcissable (TD) et thermoplastique (TP).

La décomposition spinodale décrit la stabilité d'un mélange homogène et conduit à une morphologie co-continue ou interpénétrée. Du point de vue thermodynamique la limite de la stabilité du mélange correspond à la dérivée seconde de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi_{TP}^2} = 0$$

Le point d'intersection des courbes binodales et spinodales correspond au point critique. Ce point est un paramètre indispensable permettant de contrôler la morphologie du mélange final par rapport à  $\Phi_{\text{critique}}$ .

Le point critique doit satisfaire l'équation :

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi_{TP}^2} = \frac{\partial^3 \Delta G}{\partial \phi_{TP}^3} = 0$$

Au cours de la réaction de polymérisation la masse molaire de la résine thermodurcissable augmente ce qui entraîne la diminution de la contribution de l'entropie de mélange à l'enthalpie libre de mélange. Par voie de conséquence une séparation de phase peut avoir pendant la cuisson.

Le phénomène de séparation de phase peut intervenir selon deux mécanismes : Soit par décomposition spinodale soit par nucléation/croissance. Deux phases distinctes coexistent et créent différentes morphologies suivant les paramètres notamment la nature chimique et la concentration initiale des composés ajoutés à la formulation et la température. Le système final obtenu est alors composé d'une matrice (TP ou TD) et d'une phase dispersée (TD ou TP) sous forme de nodules. Il peut être aussi obtenu une morphologie co-continue des deux phases [9-17].

### ***III.2.2. Influence des paramètres sur la séparation de phase***

La séparation de phase est un phénomène complexe puisqu'il fait intervenir plusieurs paramètres:

- **La composition initiale du mélange :**

Le mécanisme de séparation de phase dépend de la composition initiale du mélange. Le type de décomposition lors de la séparation de phase dépend de la fraction massique de thermoplastique introduit. Lorsque la concentration en thermoplastique initiale est inférieure à une concentration critique appelée  $\phi_{\text{critique}}$ , une matrice thermodurcissable avec des nodules dispersés de thermoplastique doit être rencontrée. Lorsque la fraction massique du TP est autour de la fraction massique critique, une structure bi-continue doit être obtenue. Enfin lorsque la concentration initiale en TP est supérieure à  $\phi_{\text{critique}}$ , une inversion de phase est attendue <sup>11</sup>.

### - **Température de polymérisation :**

La température de polymérisation a un effet direct sur la viscosité de la formulation et aura une influence sur le taux de réticulation. Des études traitant de la formulation du prépolymère diépoxyde diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) avec le durcisseur 4,4'-méthylène dianiline (MDA) et le polymère poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) à deux températures de 80°C et 140°C en faisant également varier le temps de réaction ont été réalisées par Remiro et al.<sup>13</sup>. Pour une température de 80°C, ils n'observent pas de séparation de phase quel que soit le temps de réaction. En revanche pour une température de polymérisation de 140°C, des matériaux transparents ou opaques (séparation de phase) ont été obtenus selon le temps de réaction. Zhang et al.<sup>14</sup> montrent qu'une augmentation de la vitesse de cuisson entraîne un taux de réticulation plus important. Une séparation de phase plus aboutie est alors obtenue puisque le taux de réticulation est plus important.

### - **Nature de la diamine**

Ritzenthaler et al.<sup>15</sup> ont étudié l'influence de la nature du durcisseur pour un système Epoxy/diamine avec un thermoplastique qui est le PMMA. Le PMMA étant soluble dans le prépolymère époxy, l'étude porte sur l'effet de la nature du durcisseur sur la séparation de phase. Ils montrent qu'en utilisant la DDS ou MDA, la séparation de phase arrive avant le temps de gel. La microscopie électronique à transmission prouve que le matériau obtenu est biphasique. Cependant en utilisant la MCDEA, aucune séparation de phase n'est observée avant la gélification. Les auteurs estiment qu'un matériau de type réseau semi-interpénétré est obtenu. Rastegar et al.<sup>16</sup> ont pu mettre en évidence expérimentalement grâce à la spectroscopie infrarouge des interactions spécifiques entre le PMMA et la MCDEA qu'ils attribuent à une origine acido-basique.

### - **Nature du thermoplastique:**

Les mélanges thermoplastique/thermodurcissable (TP/TD) ont été largement traités dans la littérature ces 20 dernières années. De nombreux thermoplastiques ont été étudiés tels que des homopolymères comme PEI<sup>8</sup>, PES<sup>10, 17</sup>, PSu<sup>18</sup>, PMMA<sup>19</sup>, PEO<sup>20, 21</sup>, PS<sup>22</sup>, des copolymères di-bloc, PCI-block-PS<sup>23</sup> ou encore tri-bloc, ABS<sup>24</sup>.

La nature affecte la miscibilité du thermoplastique dans le monomère de la résine thermodurcissable. La nature a aussi une influence sur les mécanismes de séparation de phase.

- **Masse molaire du thermoplastique:**

A température de polymérisation égale, lorsque la masse molaire augmente la séparation de phase se produit pour un taux de conversion du système époxy/amine plus bas. En effet, comme le montre une étude de Grishchuk et al. <sup>25</sup> sur des mélanges de polyethersulfone (PESU)/epoxy pour trois masses molaires différentes de PESU, l'augmentation de la masse molaire entraîne une diminution de l'entropie de mélange et un déplacement des morphologies vers l'inversion de phase.. Les travaux de Hwang et al. <sup>26</sup> concernant un système bisphenol-A dicyanate (BADCy)/Polysulfone montrent que le mécanisme de séparation de phase est gouverné par la viscosité du mélange lors de la séparation de phase et varie donc en fonction de la masse molaire du thermoplastique.

***III.2.3. Séparation de phase viscoélastique***

Le type de séparation de phase et les structures en résultant peut être affecté par le concept de séparation de phase viscoélastique, introduit par Tanaka <sup>27</sup>. Il est basé sur l'asymétrie de dynamique moléculaire entre les deux composants <sup>28</sup>. Par exemple, en raison d'écart très différents à la température de transition vitreuse, ou de masses molaires très différentes, une des espèces peut présenter des temps de relaxation très différents de ceux de l'autre. Il en résulte, au voisinage du point critique, l'apparition d'une structure de type éponge, le composé le plus viscoélastique en constituant le squelette. Les études expérimentales de différents groupes sur des systèmes époxy/polymère thermoplastique <sup>29 30</sup> confirment l'existence de ce phénomène qui jouerait un rôle fondamental dans la fluctuation des concentrations pour obtenir une décomposition spinodale. Ceci peut conduire à l'apparition de couches au sein du matériau. Ce point sera présenté de façon plus détaillé dans le chapitre 3.

**IV. Polymères chargés**

L'intégration de charges dans les polymères est fréquemment utilisée dans l'objectif d'améliorer leurs propriétés notamment mécaniques <sup>31</sup> ou de leur conférer de nouvelles propriétés ou fonctions spécifiques comme une conduction électrique <sup>32-35</sup> ou thermique <sup>34, 36</sup>. Dans le cadre ce travail, nous nous sommes intéressés à apporter des propriétés de conduction électrique. Dans les paragraphes suivants, nous allons nous focaliser sur ce phénomène de conduction électriques et les charges potentiellement utilisables à cette fin, notamment le noir de carbone.

### ***IV.1. Introduction de propriétés de conduction***

Il existe deux grandes méthodologies pour conférer à un matériau polymère, intrinsèquement isolant, des propriétés de conduction ou du moins d'antistatisme. La première correspond à rendre la surface du polymère conductrice de façon à en évacuer les charges, l'autre consiste à introduire des chemins de conduction dans le volume du matériau<sup>37</sup>. Des charges conductrices inorganiques sont susceptibles de percoler au sein du matériau et ce dernier voit sa conductivité volumique augmenter lors de la percolation, c'est à dire lorsque la concentration en charges devient suffisante pour qu'existe un chemin continu de charges parcourant le matériau. En pratique, il est courant que du polymère présent à la surface des charges empêche le contact direct entre les particules, mais permette toutefois le passage des électrons par effet tunnel. Il en résulte que la conductivité est toujours inférieure à celle de la charge. Notons que le même principe de conduction pourrait s'appliquer à des charges organiques, intrinsèquement conductrices, comme des polymères conducteurs, tels que la polyaniline, le polypyrrole, polythiophène...

En pratique, il peut être intéressant de minimiser la quantité de charges conductrices à introduire. Sans agir sur la morphologie du matériau, il est possible de faire varier la concentration de percolation en choisissant des particules anisotropes, notamment des nanofibres ou nanotubes de carbone (particules 1D), mais également des graphites ou graphènes (particules 2D).

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de considérer des particules (ou assemblées de particules) isotropes, mais d'agir sur la morphologie du matériau, en nous appuyant sur le concept de double percolation, qui revient à faire percoler les charges dans une fraction seulement du matériau, fraction elle-même percolée.

### ***IV.2. Description des charges utilisées***

#### ***IV.2.1. Le noir de carbone***

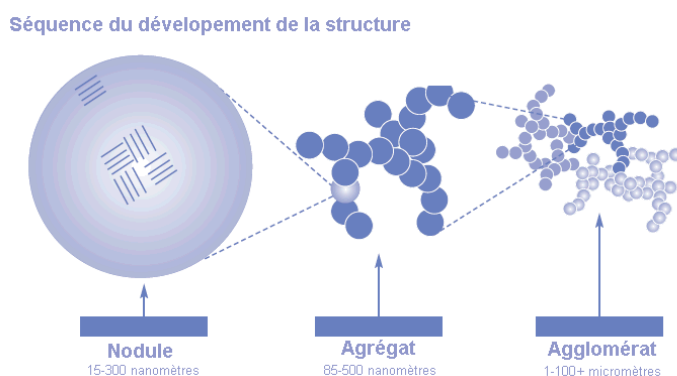


Figure 11 : Structure et taille des noirs de carbone <sup>38</sup>



Les noirs de carbone sont formés d'agrégats de particules primaires reliées entre elles par des liaisons fortes, de telle sorte que ces agrégats sont pratiquement indestructibles. Ils se regroupent en agglomérats qui sont assemblées par des liaisons faibles ce qui permet leur destruction lors d'opérations de mélange. Les noirs de carbone sont caractérisés principalement par la taille des particules primaires (de l'ordre de 20 nanomètres) et par la structure des agrégats. On parlera d'agrégats de haute structure, lorsque qu'un faible nombre de particules conduit à un agrégat de grandes dimensions. La structure des noirs est souvent évaluée par la quantité d'un composé (le dibutylphtalate) qui peut être adsorbée. Plus cette quantité est élevée, plus l'agrégat est ouvert, plus le noir de carbone est structuré. La recherche d'une concentration faible de percolation invite donc à choisir des noirs structurés.

La présence d'hétéroatomes rentre pour 3% en masse de la composition du noir de carbone. L'oxydation en surface permet de distinguer certains groupements chimiques comme les fonctions carboxyliques, lactones, phénols, carbonyles, anhydrides, éthers ou encore des fonctions quinones. Dans l'objectif d'apporter des propriétés électriques, il convient de choisir des noirs peu oxydés, les groupements oxygénés jouant le rôle de « piège à électrons »<sup>39</sup>.

En résumé, dans le cas des particules de noir de carbone et pour obtenir une conductivité électrique optimale pour un taux de charge donné, la charge doit posséder :

- ➔ Une grande surface spécifique
- ➔ Une haute structure
- ➔ Une faible oxydation de surface

Un des avantages des compounds de noir de carbone comparés aux autres charges conductrices est l'aspect économique. Typiquement le prix de noir de carbone peut varier entre 500 – 1000 €/tonne et le prix des nanotubes de carbone varie entre 50 – 500€/g. Les ventes des noirs de carbone s'élèvent à plus de 1 800 000 tonnes en Europe.

### ***IV.2.2. Particules métalliques***

Les particules métalliques (Au, Ag, Cu, ...) sont intrinsèquement très conductrices et peuvent donc être incorporées dans des matrices polymères pour les rendre conducteurs. Par exemple, Pissis et al.<sup>40</sup> ont étudié deux systèmes, à savoir une matrice thermodurcissable de type polyépoxyde et une matrice thermoplastique Polychlorure de vinyle chargées de particules de cuivre et de nickel.

L'avantage d'utiliser les particules métalliques, par rapport au noir de carbone, tient dans la conductivité électrique intrinsèquement plus élevée des premières. Un autre avantage de l'utilisation des charges métalliques repose également sur les propriétés de conductivité thermique.

Lonjon et al.<sup>41</sup> ont élaborés des nano composites à base de nanofil de Nickel dans une matrice composée d'un copolymère poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoro-éthylène). Il apparait, figure 12, que la percolation électrique est obtenue avec une fraction volumique à 1 % de nanofil de Nickel. Avec ce système la conductivité électrique peut atteindre des conductivités de l'ordre de  $10^1$  S/m.

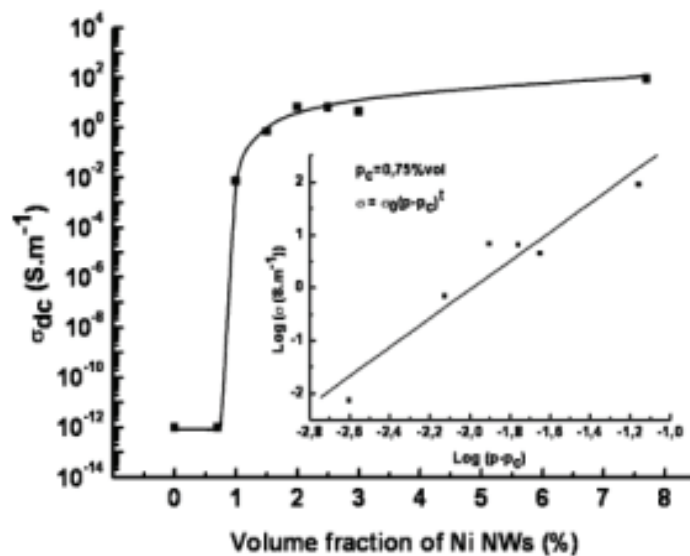


Figure 12 : Conductivité dans un copolymère P(VDF-TrFE) en fonction de la fraction volumique de nanofil de Nickel<sup>41</sup>.

### IV.3. Conduction électrique dans les polymères

De nos jours, les particules de noir de carbone ainsi que les fibres de carbone sont les charges les plus étudiées pour conférer des propriétés de conduction électrique aux matrices polymères naturellement isolantes pour plusieurs raisons. Le noir de carbone possède une bonne conductivité intrinsèque et une grande capacité à former un réseau percolant en raison de sa structure agrégée comparé aux autres types de charges conductrices. Ces particules sont par ailleurs abondantes, de faible densité et très bon marché et restent intéressantes pour d'éventuelles applications industrielles.

### ***IV.3.1. Mécanismes de conduction***

Divers mécanismes de conduction sont proposés dans la littérature comme le cas de la conduction inter-agrégats ou encore la conduction par effet tunnel. Maxwell a été le premier à avoir étudié la résistivité d'un système composé d'une matrice isolante dans laquelle des particules sphériques conductrices sont dispersées. Le modèle de Maxwell ne prend pas en compte les contacts entre particules. La méthode proposée conduit à une sous-estimation des valeurs du modèle par rapport aux points expérimentaux où les charges sont en contact. La conduction par effet Tunnel est valable lorsque les particules sont séparées d'une distance de quelques nanomètres. L'électron de conduction peut dans ce cas passer la barrière d'énergie qui correspond au passage de l'électron d'une particule conductrice à une autre dans la matrice polymère. Cette barrière de potentiel peut être modulable par fluctuation thermique. En effet une température élevée favorise le mécanisme de conduction par effet tunnel. Connor et al.<sup>42</sup> ont montré pour des températures comprises entre 45 K et la température ambiante que la conduction du PET chargé de noir de carbone dépend de la température. En revanche pour des températures inférieures à 45K, la conduction électrique est indépendante de la température de mesure.

Le mécanisme de conduction par contact inter-agrégats permet aux électrons de traverser les chemins de conduction. Un réseau de conduction formé par les charges est très favorable lorsque la concentration en charges est plus grande que la concentration seuil.

### ***IV.3.2. Théorie de la percolation***

Les matrices de polymères organiques sont de nature isolante. Lorsque des charges inorganiques conductrices sont dispersées dans une matrice polymère isolante avec une concentration supérieure à une concentration critique, appelée seuil de percolation, le composite résultant devient conducteur de courant électrique. Les électrons peuvent alors passer dans le réseau percolant de particules conductrices. La concentration de percolation est gouvernée par l'état de dispersion des particules ainsi que par leur facteur de forme. Les études tendent aujourd'hui à baisser ce seuil de percolation des charges électriques au maximum en optimisant les procédés de mise en œuvre, en jouant par exemple sur la taille des charges et de leurs distributions<sup>43, 44</sup>. L'une des principales raisons qui consiste à rechercher le plus bas seuil de percolation est qu'une forte concentration de charge entraîne une augmentation de la viscosité et engendre une difficulté de mise en œuvre du composite. On parle de percolation mécanique.

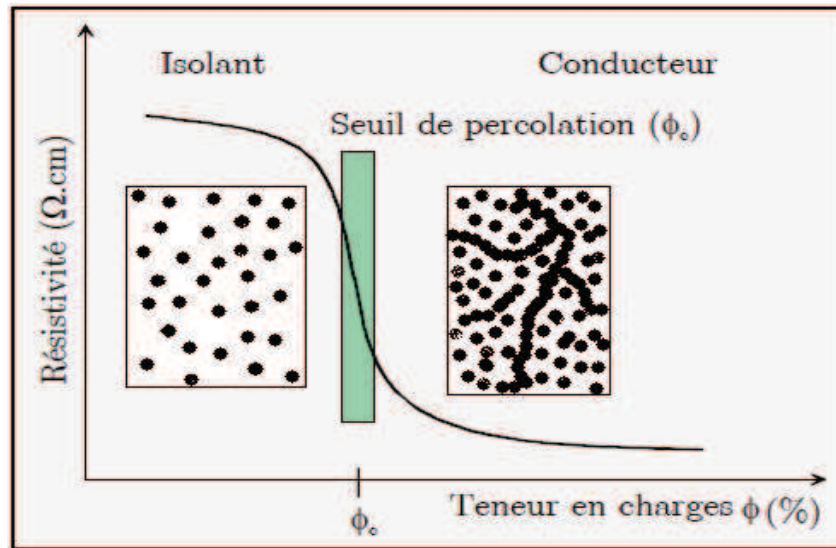


Figure 13 : Evolution de la résistivité au seuil de percolation

Plusieurs modèles ont été développés afin de décrire la formation d'un réseau percolant de particules <sup>45</sup>. Les modèles issus de la physique statistique et notamment de la théorie de la percolation <sup>46</sup> conduisent à une expression permettant de corrélérer la conductivité d'un composite conducteur chargé au delà de la concentration critique ( $V_c$ ) avec la fraction volumique de charge :

$$\sigma = \sigma_0 (V - V_c)^t$$

où  $\sigma$  est la conductivité du mélange,  $\sigma_0$  la conductivité intrinsèque des particules,  $V$  la fraction volumiques des charges et  $V_c$  la fraction volumique des charges à la concentration seuil.  $t$  est un exposant qui dépend de la dimension du réseau ( $t=1.6$  pour la dimension 3)

Dans la zone correspondant au seuil de percolation, la conductivité effective est exprimée par la relation :

$$\sigma \approx \sigma_0 \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_0} \right)^u$$

Avec  $\sigma_0$  la conductivité intrinsèque des particules,  $\sigma_m$  la conductivité de la matrice,  $u = (t/s+t)$  «  $s$  » est un exposant critique qui dépend de la dimension du réseau dont les valeurs proposées en 3D et 2D sont respectivement 0,7 et 1,2 <sup>46</sup>.

Avant le seuil de percolation, la conductivité effective s'écrit:

$$\sigma = \sigma_m (V_c - V)^{-s}$$

Des programmes de simulation montrent que la fraction volumique en charges minimum afin d'obtenir une percolation des sphères est de 16% en volume. Une étude<sup>47</sup> s'intéressant justement de plus près au noir de carbone montre que la concentration critique de percolation peut évoluer sur une gamme beaucoup plus large (de quelques pourcents à 30%) en fonction de l'agrégation des particules de noir.

#### ***IV.4. Facteurs impactant le seuil de percolation***

##### ***IV.4.1. Le cas des thermoplastiques***

###### **- Effet de la nature du polymère**

Les études réalisées par Miyasaka et al.<sup>48</sup> ont permis d'établir une corrélation entre la polarité des polymères et la concentration seuil en charge. En effet plus la polarité du polymère est grande, plus la concentration critique sera élevée. L'effet de la structure du polymère sur la concentration seuil a été étudié par Sumita et al.<sup>49</sup> en utilisant une série de polymères. L'étude montre que la concentration critique varie avec la tension de surface du polymère. Lorsque la tension de surface augmente, la concentration seuil en charges augmente. Une étude de Tchoudakov<sup>50</sup> confirme ces résultats sur le polypropylène et le polycarbonate. Un réseau percolant est obtenu pour une concentration massique en noir de carbone de 2% et 4% respectivement. En revanche Sau et al.<sup>51</sup> donnent un contre-exemple aux conclusions précédentes puisque la percolation des charges dans la matrice EPDM nécessite une plus haute concentration que dans le cas du NBR. Or l'EPDM est connu pour être apolaire et le NBR considéré comme très polaire.

###### **- Effet du taux de cristallinité du polymère**

Les particules conductrices sont dispersées de manière homogène dans un polymère amorphe et peuvent conduire ainsi à une forte concentration seuil. Dans le cas des polymères semi-cristallins, les particules auront tendances à être « éjectées » de la phase cristalline vers la phase amorphe. La concentration critique sera plus faible dans ce cas. Wu<sup>52</sup> a étudié le cas de deux polymères, l'éthylène-octène et PP avec respectivement une cristallinité massique de 10% et 80%. La concentration massique en charges permettant d'obtenir un réseau percolant est de 5% dans le cas de l'éthylène-octène et 2% pour celui du PP. Les deux polymères étant tout deux apolaires, ces résultats prouvent que le taux de cristallinité influe directement sur le seuil de percolation. Narkis et Vaxman<sup>53</sup> ont étudié la localisation des noirs de carbone dans le polyéthylène haute densité. Ils relatent que pendant la phase de cristallisation, les agrégats des noirs de carbone sont repoussés dans les phases amorphes.

- **Effet de la viscosité du polymère**

Le seuil de percolation est également fonction de la viscosité du polymère<sup>54,55</sup>. Plus la masse molaire du polymère est grande, plus le taux de percolation est grand. Une augmentation de la masse molaire du polymère entraîne un fort cisaillement sur les agrégats de noir de carbone, ce qui veut dire que les noirs de carbone auront tendance à former des particules non-agrégées. En conséquence, la formation d'un réseau percolant nécessite une plus haute concentration en charges. Sumita et al.<sup>49</sup> confirment expérimentalement que la concentration critique en charges augmente avec la masse molaire de copolymères EVA.

**IV.4.2. Le cas des thermodurcissable**

- **Effet de la température de polymérisation**

Schulte et al.<sup>34</sup> ont étudié la conductivité électrique d'une résine époxyde chargée de nanotube de carbone. Leur étude est basée sur l'effet de la température de réticulation (RT, 80°C et 140°C) sur la conductivité électrique du matériau. Ils montrent que la température de cuisson a une influence sur la dispersion et la taille des agrégats formés (Figure 14).

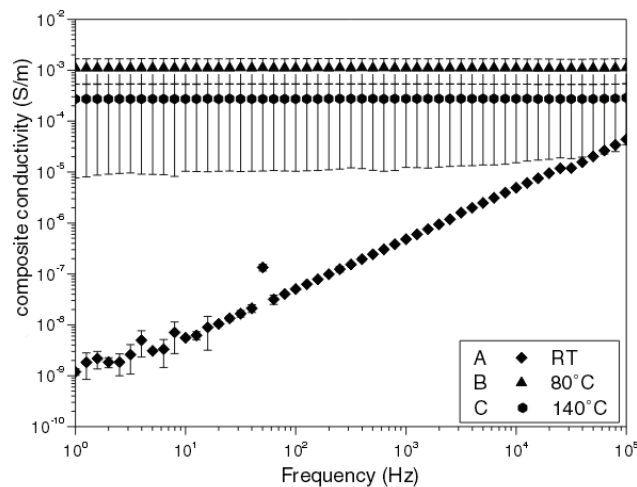


Figure 14 : Conductivité électrique d'un système Epoxy/nanotube de carbone en fonction de la température de réticulation

Une étude menée par Kosmidou et al.<sup>56</sup> met en évidence une corrélation entre la conductivité et la température de transition vitreuse. En effet, ils mettent l'accent sur le fait que la percolation des noirs de carbone dans la matrice époxyde entraîne une augmentation du facteur de perte. En parallèle, ils observent que la transition vitreuse augmente pour des systèmes chargés jusqu'à la formation des chemins de conduction. Au-delà de la concentration seuil, ils constatent une

diminution de la température de transition vitreuse. Ce résultat est expliqué par une augmentation du volume libre lié due à la diminution de la dynamique des chaînes.

- **Effet du cisaillement**

Greenberg<sup>57</sup> rapporte dans une étude que de la conductivité d'un système graphite/résine polyester est fonction du cisaillement de la formulation. Ils montrent que pour un cisaillement constant, une faible concentration en charges implique une conductivité plus importante que dans le cas des formulations à fortes concentrations. Les auteurs dévoilent que l'interprétation de ces résultats n'est pas claire.

Schuler et al.<sup>33, 58</sup> ont étudié un système Epoxy/CB et plus précisément la structuration des charges dans la matrice époxyde. Ils montrent que le cisaillement permet d'augmenter les interactions charge-charge. Expérimentalement, un seuil de percolation plus faible taux de charges a été obtenu lorsqu'un cisaillement est appliqué après mélange de la résine avec les particules et avant la réticulation du composite.

## **V. Les mélanges bi-phasiques chargés de particules conductrices**

Dans la suite de notre travail, nous viserons la localisation des charges conductrices aux interfaces du mélange thermodurcissable/thermoplastique. En conséquence, nous allons rappeler dans ce qui suit les critères thermodynamiques relatifs à ce phénomène de localisation d'une part et d'autre part quelques comportements observés dans les mélanges de thermoplastiques qui ont été largement étudiés et en présence d'une matrice thermodurcissable.

### ***V.1. Localisation d'une charge dans un mélange de deux polymères***

#### ***V.1.1 Considérations thermodynamiques***

Il est possible de prédire la distribution des charges dans un mélange de deux polymères, à partir de la tension interfaciale particule / Polymère A et Polymère B, ainsi que la tension interfaciale entre les 2 polymères. En minimisant l'énergie libre du système représenté sur la figure 15, on calcule :

$$\omega_{AB} = \cos \theta = \frac{\gamma_{p-B} - \gamma_{p-A}}{\gamma_{A-B}}$$

$\gamma_{p-A}$  et  $\gamma_{p-B}$  représentent la tension interfaciale entre la particule et le polymère A ou le polymère B et  $\gamma_{A-B}$  la tension interfaciale entre les 2 polymères. Le paramètre de mouillage  $\omega_{AB}$  représente la capacité de la particule à être « mouillée » par la phase A et la phase B. Ce coefficient est

directement lié à la position d'équilibre thermodynamique de la particule et notamment à sa position à l'interface, via l'angle géométrique  $\Theta$  défini par la figure 15 :

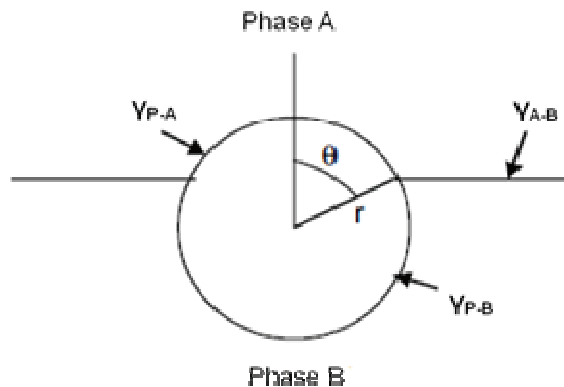


Figure 15 : Schéma représentant une particule sphérique à l'interface de deux phase A et B. Trois types d'interactions sont mises en évidence : particule – phase A ; particule – phase B ; Phase A-Phase B.

Lorsque  $\omega_{AB} > 1$  la particule est localisée dans la phase A

$\omega_{AB} < -1$  La particule est localisée dans la phase B

$-1 < \omega_{AB} < 1$  la particule est localisée à l'interface

Du point de vue thermodynamique, la connaissance des valeurs des tensions interfaciales polymère/polymère et polymère/particule permet d'anticiper la localisation des charges dans un mélange biphasique. Expérimentalement, cette relation est difficile à vérifier puisque si aujourd'hui la tension interfaciale polymère A/polymère B est relativement bien connue pour certains systèmes, la connaissance de la tension interfaciale polymère/charge est généralement très approximative, compte tenu de la diversité de la surface de la charge et de la difficulté de mesure.

### ***V.1.2. Notion de double percolation***

Gubbels<sup>44</sup> et al. montrent qu'afin d'obtenir une conductivité électrique avec un faible taux de CB dans un matériau diphasique présentant des phases cocontinues il faut que les charges soient localisées dans la phase minoritaire ou mieux à l'interface. Cette notion est connue sous le nom de double percolation. Il est nécessaire que des charges conductrices percolent dans une fraction du matériau, elle-même percolant<sup>44, 59, 60</sup>.

Les mélanges de thermoplastiques en présence de CB ont été abondamment étudiés. La validité du concept, notamment la baisse de la concentration de percolation par suite de la localisation des charges a été clairement établie sur une variété de systèmes<sup>61-64</sup>



Cependant, la localisation de la charge n'obéit pas seulement au critère thermodynamique, mais dépend également de paramètres plus cinétiques comme le temps de mélange, le procédé de formulation (notamment le fait de pré-mélanger la charge dans l'une des phases), le rapport des viscosités...

- **Influence du procédé de formulation**

A titre d'illustration, Elias et al. <sup>65</sup> étudient un système biphasique immiscible (PP)/poly(éthylène-co-vinyle acétate) EVA chargé par des nanoparticules de silice. Les particules hydrophiles précédemment mélangées à la phase PP (apolaire) diffusent dans la phase EVA (polaire) avec laquelle elles ont le plus d'affinités. Zaikin et al. <sup>66, 67</sup> étudient la localisation des noirs de carbone dans différents systèmes et montrent que l'ordre de mélange est essentiel afin de permettre aux charges de diffuser aux interfaces et obtenir une plus forte conductivité électrique. L'idée consiste concrètement à mélanger dans un premier les charges dans la phase avec laquelle les particules mouillent le moins. Le temps de mélange constitue dans ce cas un paramètre important lors du procédé pour la localisation des charges. Cheah et al. <sup>68</sup> rapportent après l'étude du système PVC/SAN/CB que le mélange réalisé à l'extrudeuse (Haake Rheocord), le noir de carbone est préférentiellement localisé aux interfaces (Figure 16). Cependant lorsque le mélange est réalisé plus de 3 minutes, la conductivité baisse de 4 ou 5 décades. L'analyse en microscopie optique montre que les particules se localisent dans la phase PVC.

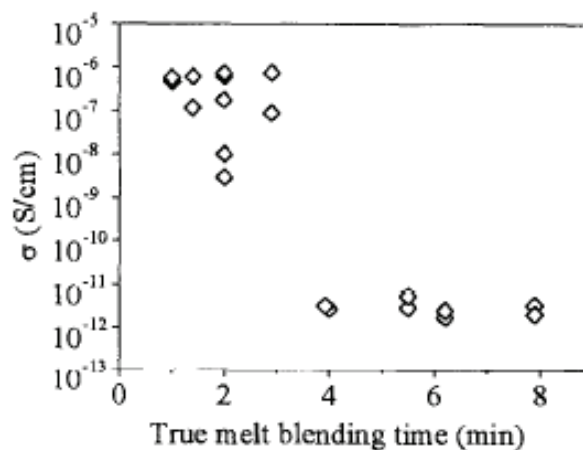


Figure 16 : Conductivité du mélange PVC/SAN/CB en fonction du temps

- **Influence de la nature des phases**

Feng et Chan <sup>64</sup> ont étudié la localisation des noirs de carbone dans un mélange biphasique Poly(vinylidène fluoride) PVDF/HDPE par microscopie optique. Ils montrent que les charges sont localisées préférentiellement dans la phase polyéthylène. Une autre étude cette fois menée par Lee et al. <sup>69</sup> rapporte que dans un système ternaire HDPE/EEA copolymère éthylène éthylacrylate/CB, le

noir de carbone est principalement localisé dans la phase EEA. Ces résultats prouvent que la nature (polarité) de la phase joue un rôle essentiel quant à la localisation des charges dans un mélange biphasique de polymère.

La localisation du noir de carbone dépend par ailleurs de la concentration en charges. En effet lorsque la concentration augmente, le noir de carbone est dans un premier temps localisé dans la phase avec laquelle il a le plus d'affinité. Au delà de la concentration permettant la percolation des charges dans cette phase, il est plus favorable énergétiquement pour la charge de se localiser à l'interface des deux phases ou dans la deuxième phase<sup>59</sup>.

### - *Influence du rapport de viscosité*

L'étude du rapport de viscosité sur la localisation des charges a été étudiée par plusieurs auteurs. Feng et al.<sup>64</sup> ont étudié le système ternaire PP/PMMA/CB. Les auteurs utilisent trois types de PMMA avec une viscosité différente. La viscosité du PP et le noir de carbone restent inchangés ainsi que les conditions opératoires. Ils rapportent que lorsque les viscosités PP et PMMA sont quasi-identiques, le noir de carbone se trouve dans la phase PMMA. En revanche lorsque la viscosité du PMMA est plus élevée les charges se localisent aux interfaces. Lorsque les auteurs augmentent encore la masse molaire du PMMA, les particules se retrouvent dans la phase PP.

Une étude de Zhou et al.<sup>70</sup>, sur le système polyéthylène (LDPE)/poly(éthylène co méthylacrylate) (EMA) rapporte que malgré la forte affinité du noir de carbone avec la phase EMA qui est polaire par rapport à la phase LDPE apolaire, les particules sont préférentiellement localisées dans la phase polyéthylène qui possède une plus faible viscosité. Ils concluent en affirmant que le rapport de viscosité des deux polymères est un facteur clef pour comprendre la localisation des charges.

## ***V.2. Les systèmes thermoplastique/thermodurcissable/charges***

A la différence des systèmes thermoplastique/thermodurcissable/charges, les formulations thermoplastique/thermodurcissable/charges ont été très peu étudiées. Dans la littérature, nous pouvons distinguer deux cas. Le premier concerne les mélanges initialement biphasiques lors de la cuisson chargés de noirs de carbone<sup>71, 72</sup>. Le second correspond aux mélanges biphasiques immiscibles préparés par la stratégie de RIPS chargés de particules éventuellement conductrices.

Dans le premier type de formulation, Zhang et al.<sup>72</sup> montrent en étudiant un système Epoxy/polypropylène (PP) immiscible qu'il est possible de réduire le seuil de percolation par rapport aux constituants seuls. En effet, le seuil de percolation Epoxy/CB et de PP/CB vaut respectivement 17% et 8% en masse. Concernant le mélange thermodurcissable/thermoplastique, deux procédés de mise en œuvre sont proposés. Le premier consiste à mélanger le noir de carbone à la phase époxy

puis avec le thermoplastique. Dans ce cas la concentration critique vaut 8%. Le second procédé propose de mélanger le noir de carbone avec la phase PP puis à la phase époxy. Le seuil de percolation est alors réduit à 4% en masse de charges (Figure 17). Une analyse microscopique prouve que dans ce cas, les particules de noir de carbone diffusent de la phase PP à la phase époxy. En revanche lorsque les particules sont d'abord mélangées avec la phase thermodurcissable, aucune migration des charges n'est observée.

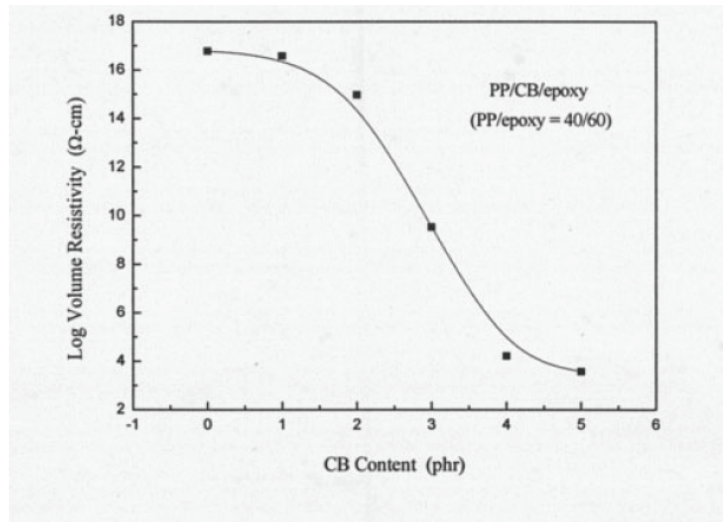


Figure 17 : Résistivité électrique d'un système Epoxy/PP (60/40) en fonction de la teneur en noir de carbone.

Pour le second type de formulation, Kishi et al. <sup>73</sup>, étudient le système Epoxy/copolymère butadiène-acrylonitrile à terminaison carboxylique, avec une composition de 26% en groupements acrylonitrile (CTBN) initialement miscible chargé de noir de carbone (18 nm). Les auteurs se placent en inversion de phase c'est-à-dire que la morphologie souhaitée après séparation de phase consiste à avoir des inclusions des (DGEBA-DDM) dans la matrice CTBN. En effet les mélanges observés sont composés de 60% en masse de CTBN. Le procédé de mise en œuvre élaboré par les auteurs consiste à mélanger préalablement à l'extrudeuse le CTBN avec le prépolymère époxyde. Le noir de carbone est dans un second temps introduit au mélange et enfin le durcisseur est rajouté.

L'étude par microscopie électronique par transmission (Figure 18) montre que les charges dans ce système biphasique sont principalement localisées dans la phase époxy.

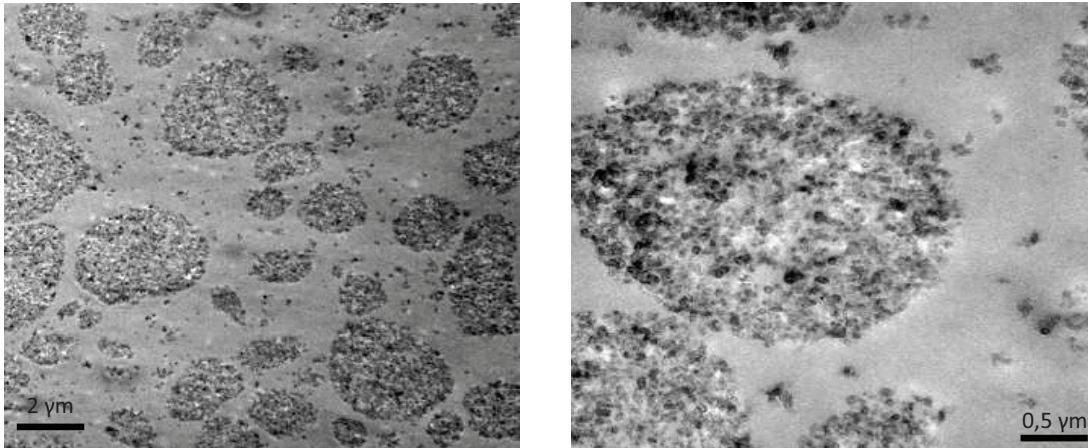


Figure 18 : Clichés microscopie électronique à transmission du système DGEBA-DDM/CTBN/CB (ratio : 182/100/21)

Kelnar et al. <sup>74</sup> ont étudié un autre système de type Epoxy/polycaprolactone (PCL) montmorillonite. La préparation des échantillons passe initialement par le mélange de l'argile dans une solution d'époxy-PCL. L'influence du thermoplastique a été étudiée sur une gamme de concentration allant de 5 à 30% en masse. Le durcisseur diamino diphenylsulfone (DDS) est ensuite ajouté au mélange précédent. Les systèmes caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que l'ajout des charges change radicalement la morphologie du système. En effet, dans le cas du mélange Epoxy/PCL 85/15 sans charges, les auteurs observent par MEB une morphologie interpénétrée. Dès lors que ces derniers ajoutent une concentration de 0,5% en montmorillonite au système, des inclusions de PCL ( $< 2\mu\text{m}$ ) sont dispersées dans la phase thermodurcissable. Dans le cas du mélange Epoxy/PCL 80/20, le matériau non-chargé présente une inversion de phase, c'est-à-dire des nodules époxy-amine dispersés dans une matrice PCL (Figure 19a). Cependant lorsque 0,5 ou 1% en masse de montmorillonite sont ajoutés, la morphologie devient co-continue (Figure 19b). Lorsque les auteurs augmentent la concentration de montmorillonites à 1,5% en masse, ils observent des nodules de PCL dispersés dans la matrice thermodurcissable (Figure 19c).

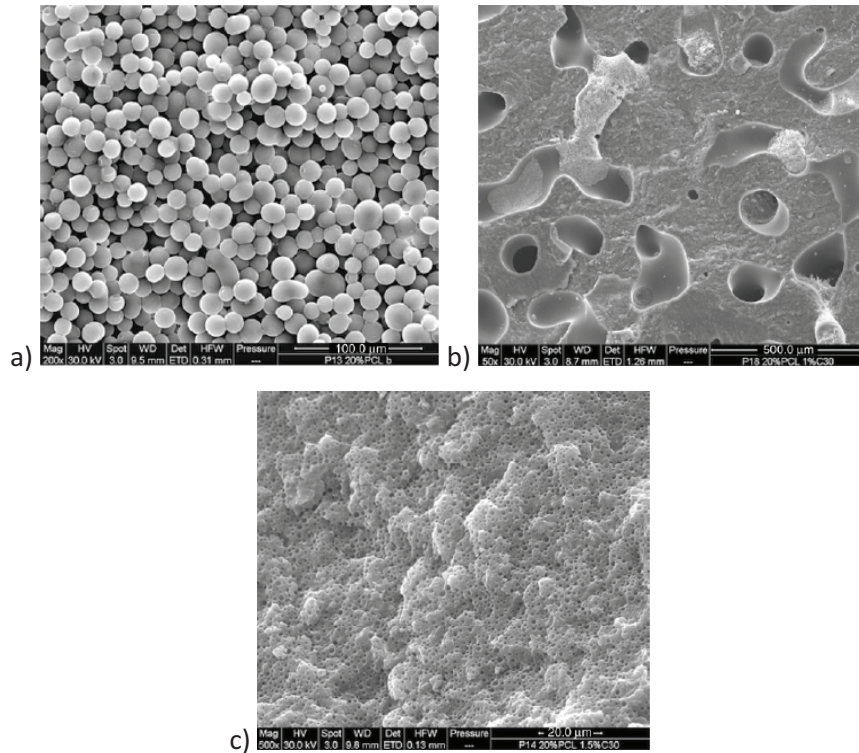


Figure 19 : Micrographes MEB pour un système Epoxy/PCL 80/20 avec (a) 0% montmorillonite (b) 1% montmorillonite (c) 1,5 % montmorillonite

Selon les auteurs la raison de ces changements de morphologie réside dans le déplacement de l'asymétrie dynamique causé par la localisation de la montmorillonite dans la phase thermodurcissable.

## **VI. Conclusion**

A travers cette étude bibliographique, il est à retenir plusieurs aspects importants pour aborder notre étude à savoir la conception et l'élaboration d'une résine thermodurcissable avec un faible taux de charges.

Il a été dans un premier temps traité des généralités sur les systèmes thermodurcissables, en particulier époxy-diamine. Des notions importantes comme la cinétique de réticulation ainsi que les phénomènes de gélification et vitrification ont été mis en avant.

De plus, diverses études concernant les mélanges thermoplastique/thermodurcissable ont été présentées. Il s'avère qu'il existe deux moyens principaux pour obtenir un matériau biphasique. D'abord, le mélange dit « immiscible » consiste à réticuler le monomère de la résine thermodurcissable avec son durcisseur en présence d'un thermoplastique non miscible. Ensuite, le

mélange dit « miscible » permettant de solubiliser le thermoplastique dans la résine thermodurcissable. Cette stratégie est appelée RIPS, pour « Reaction Induced Phase Separation » puisque une séparation de phase est générée lors de la réticulation. Les morphologies obtenues par cette technique sont bien contrôlées et maîtrisées dans la littérature.

Dans un troisième temps, il a été considéré les principales études concernant les polymères chargés. Des notions importantes ont été rappelées tels que la théorie de la percolation et les mécanismes de conduction.

Les travaux qui ont permis la réduction du seuil de percolation dans les systèmes avec notamment le concept introduit par Sumita et al. à savoir le phénomène de double percolation ont été rappelés. Quant aux mélanges ternaires thermoplastique/thermodurcissable/charges peu de travaux ont réalisés. Néanmoins les études ont mis l'accent sur la forte affinité que le noir de carbone pourrait avoir avec la matrice thermodurcissable. L'énergie de surface du thermoplastique semble être un levier pour contrôler la distribution des charges.

L'objectif de cette thèse est de concevoir et d'élaborer une résine thermodurcissable conductrice avec un faible taux de charge. Pour cela une stratégie énoncée dans cette étude bibliographique, à savoir la double percolation, permettrait d'obtenir un matériau avec une faible concentration en charges.

L'obtention de ce type de matériau doit passer par le contrôle d'une morphologie interpénétrée. Pour cela la séparation de phase induite par la réaction de polymérisation doit s'avérer être une technique intéressante. A notre connaissance, il n'y existe aucune étude traitant du contrôle de la localisation des charges dans un système thermoplastique/thermodurcissable/charges.

## VII. Bibliographie

1. Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., and Williams, R.J.J, *Thermosetting Polymers*. New York, 2002.
2. C.Barrère, F. D. M., Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1997**, 52, (3).
3. Smith, I. T., The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. *Polymer* **1961**, 2, (0), 95-108.
4. Riccardi, C. C.; Borrajo, J.; Williams, R. J. J., Thermodynamic analysis of phase-separation in rubber-modified thermosetting polymers - influence of the reactive polymer polydispersity. *Polymer* **1994**, 35, (25), 5541-5550.
5. Winter, H. H.; Chambon, F., analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *Journal of Rheology* **1986**, 30, (2), 367-382.
6. Peng, X. S.; Gillham, J. K., Time temperature transformation (ttt) cure diagrams - relationship between tg and the temperature and time of cure for epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science* **1985**, 30, (12), 4685-4696.
7. GirardReydet, E.; Vicard, V.; Pascault, J. P.; Sautereau, H., Polyetherimide-modified epoxy networks: Influence of cure conditions on morphology and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 65, (12), 2433-2445.
8. Li, H.; Gan, W. J.; Zhao, L.; Li, S. J., Studies on the phase separation of a polyetherimide modified epoxy resin. VI. Effect of surface energy on reaction-induced phase separation of epoxy resin modified with polyetherimide. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **2003**, A40, (8), 833-846.
9. Pearson, R. A.; Yee, A. F., the preparation and morphology of ppo epoxy blends. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 48, (6), 1051-1060.
10. Bucknall, C. B.; Gomez, C. M.; Quintard, I., phase-separation from solutions of poly(ether sulfone) in epoxy-resins. *Polymer* **1994**, 35, (2), 353-359.
11. Inoue, T., Reaction-induced phase-decomposition in polymer blends. *Progress in Polymer Science* **1995**, 20, (1), 119-153.
12. Girard-Reydet, E.; Sautereau, H.; Pascault, J. P.; Keates, P.; Navard, P.; Thollet, G.; Vigier, G., Reaction-induced phase separation mechanisms in modified thermosets. *Polymer* **1998**, 39, (11), 2269-2279.
13. Stefani, P. M.; Riccardi, C. C.; Remiro, P. M.; Mondragon, I., Morphology profiles generated by temperature gradient in PMMA modified epoxy system. *Polymer Engineering and Science* **2001**, 41, (11), 2013-2021.
14. Zhang, J.; Guo, Q. P.; Fox, B. L., Study on thermoplastic-modified multifunctional epoxies: Influence of heating rate on cure behaviour and phase separation. *Composites Science and Technology* **2009**, 69, (7-8), 1172-1179.
15. Ritzenthaler, S.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P., Influence of epoxy hardener on miscibility of blends of poly(methyl methacrylate) and epoxy networks. *Polymer* **2000**, 41, (16), 6375-6386.
16. Rastegar, S.; Mohammadi, N.; Bagheri, R., Development of co-continuous morphology in epoxy poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends cured by mixtures of phase-separating and non-phase-separating curing agents. *Colloid and Polymer Science* **2004**, 283, (2), 145-153.
17. Akay, M.; Cracknell, J. G., Epoxy-resin polyethersulfone blends. *Journal of Applied Polymer Science* **1994**, 52, (5), 663-688.
18. Zhang, Y.; Chen, F. H.; Shi, W. C.; Liang, Y. R.; Han, C. C., Layered structure formation in the reaction-induced phase separation of epoxy/polysulfone blends. *Polymer* **51**, (25), 6030-6036.
19. Gomez, C. M.; Bucknall, C. B., blends of poly(methyl methacrylate) with epoxy-resin and an aliphatic amine hardener. *Polymer* **1993**, 34, (10), 2111-2117.

20. Guo, Q. P.; Peng, X. S.; Wang, Z. J., the miscibility and morphology of epoxy-resin poly(ethylene oxide) blends. *Polymer* **1991**, 32, (1), 53-57.
21. Sixun, Z.; Naibin, Z.; Xiaolie, L.; Dezhu, M., Epoxy resin/poly(ethylene oxide) blends cured with aromatic amine. *Polymer* **1995**, 36, (18), 3609-3613.
22. Johnsen, B. B.; Kinloch, A. J.; Taylor, A. C., Toughness of syndiotactic polystyrene/epoxy polymer blends: microstructure and toughening mechanisms. *Polymer* **2005**, 46, (18), 7352-7369.
23. Meng, F. L.; Xu, Z. G.; Zheng, S. X., Microphase separation in thermosetting blends of epoxy resin and poly(epsilon-caprolactone)-block-polystyrene block copolymers. *Macromolecules* **2008**, 41, (4), 1411-1420.
24. Ritzenthaler, S.; Court, F.; David, L.; Girard-Reydet, E.; Leibler, L.; Pascault, J. P., ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 1. Keys to achieve nanostructured thermosets. *Macromolecules* **2002**, 35, (16), 6245-6254.
25. Grishchuk, S.; Gryshchuk, O.; Weber, M.; Karger-Kocsis, J., Structure and Toughness of Polyethersulfone (PESU)-Modified Anhydride-Cured Tetrafunctional Epoxy Resin: Effect of PESU Molecular Mass. *Journal of Applied Polymer Science* 123, (2), 1193-1200.
26. Hwang, J. W.; Cho, K.; Yoon, T. H.; Park, C. E., Effects of molecular weight of polysulfone on phase separation behavior for cyanate ester/polysulfone blends. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77, (4), 921-927.
27. Tanaka, H., Viscoelastic model of phase separation. *Physical Review E* **1997**, 56, (4), 4451-4462.
28. Tanaka, H., Unusual phase separation in a polymer solution caused by asymmetric molecular dynamics. *Physical Review Letters* **1993**, 71, (19), 3158-3161.
29. Jyotishkumar, P.; Ołędzilek, C.; Moldenaers, P.; Sinturel, C.; Janke, A.; Pionteck, J. r.; Thomas, S., Dynamics of Phase Separation in Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)-Modified Epoxy/DDS System: Kinetics and Viscoelastic Effects. *The Journal of Physical Chemistry B* 114, (42), 13271-13281.
30. Gan, W.; Yu, Y.; Wang, M.; Tao, Q.; Li, S., Viscoelastic Effects on the Phase Separation in Thermoplastics-Modified Epoxy Resin. *Macromolecules* **2003**, 36, (20), 7746-7751.
31. Wen, S. H.; Chung, D. D. L., Effects of carbon black on the thermal, mechanical and electrical properties of pitch-matrix composites. *Carbon* **2004**, 42, (12-13), 2393-2397.
32. Zhang, W.; Dehghani-Sanij, A. A.; Blackburn, R. S., Carbon based conductive polymer composites. *Journal of Materials Science* **2007**, 42, (10), 3408-3418.
33. Schueler, R.; Petermann, J.; Schulte, K.; Wentzel, H. P., Percolation in carbon black filled epoxy resin. *Macromolecular Symposia* **1996**, 104, 261-268.
34. Martin, C. A.; Sandler, J. K. W.; Shaffer, M. S. P.; Schwarz, M. K.; Bauhofer, W.; Schulte, K.; Windle, A. H., Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites. *Composites Science and Technology* **2004**, 64, (15), 2309-2316.
35. El-Tantawy, F.; Kamada, K.; Ohnabe, H., Electrical properties and stability of epoxy reinforced carbon black composites. *Materials Letters* **2002**, 57, (1), 242-251.
36. Gonon, P.; Boudefel, A., Electrical properties of epoxy/silver nanocomposites. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, (2).
37. Jürgen Pionteck, G. W., Handbook of Antistatics. **2007**.
38. association, I. c. b., Carbon black user's guide. **2004**.
39. Huang, J. C., Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology* **2002**, 21, (4), 299-313.
40. Mamunya, Y. P.; Davydenko, V. V.; Pissis, P.; Lebedev, E. V., Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *European Polymer Journal* **2002**, 38, (9), 1887-1897.
41. Lonjon, A.; Laffont, L.; Demont, P.; Dantras, E.; Lacabanne, C., New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites: Elaboration and Structural Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (28), 12002-12006.



42. Connor, M. T.; Roy, S.; Ezquerra, T. A.; Calleja, F. J. B., Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites. *Physical Review B* **1998**, 57, (4), 2286-2294.
43. Yuan, Q.; Wu, D. Y., Low Percolation Threshold and High Conductivity in Carbon Black Filled Polyethylene and Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 115, (6), 3527-3534.
44. Gubbels, F.; Jerome, R.; Teyssie, P.; Vanlathem, E.; Deltour, R.; Calderone, A.; Parente, V.; Bredas, J. L., selective localization of carbon-black in immiscible polymer blends - a useful tool to design electrical conductive composites. *Macromolecules* **1994**, 27, (7), 1972-1974.
45. Lux, F., models proposed to explain the electrical-conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. *Journal of Materials Science* **1993**, 28, (2), 285-301.
46. Kirkpatr.S, Percolation and conduction. *Reviews of Modern Physics* **1973**, 45, (4), 574-588.
47. Janzen, J., critical conductive filler loading in antistatic composites. *Journal of Applied Physics* **1975**, 46, (2), 966-969.
48. Miyasaka, K.; Watanabe, K.; Jojima, E.; Aida, H.; Sumita, M.; Ishikawa, K., electrical-conductivity of carbon polymer composites as a function of carbon content. *Journal of Materials Science* **1982**, 17, (6), 1610-1616.
49. Sumita, M.; Abe, H.; Kayaki, H.; Miyasaka, K., Effect of melt viscosity and surface-tension of polymers on the percolation-threshold of conductive-particle-filled polymeric composites. *Journal of Macromolecular Science-Physics* **1986**, B25, (1-2), 171-184.
50. Tchoudakov, R.; Breuer, O.; Narkis, M.; Siegmann, A., Conductive polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene/polycarbonate. *Polymer Networks & Blends* **1996**, 6, (1), 1-8.
51. Sau, K. P.; Chaki, T. K.; Khastgir, D., Carbon fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend. *Polymer* **1998**, 39, (25), 6461-6471.
52. Wu, C.-L. Doctorial thesis, Plastics Engineering Departement. University of Massachussets Lowell, 1996.
53. Narkis, M.; Vaxman, A., resistivity behavior of filled electrically conductive crosslinked polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, 29, (5), 1639-1652.
54. Sau, K. P.; Chaki, T. K.; Khastgir, D., Conductive rubber composites from different blends of ethylene-propylene-diene rubber and nitrile rubber. *Journal of Materials Science* **1997**, 32, (21), 5717-5724.
55. Rwei, S. P.; Ku, F. H.; Cheng, K. C., Dispersion of carbon black in a continuous phase: Electrical, rheological, and morphological studies. *Colloid and Polymer Science* **2002**, 280, (12), 1110-1115.
56. Kosmidou, T. V.; Vatalis, A. S.; Delides, C. G.; Logakis, E.; Pissis, P.; Papanicolaou, G. C., Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites. *Express Polymer Letters* **2008**, 2, (5), 364-372.
57. Greenberg, E. R.; May, M. N.; Wise, J.; Gadala-Maria, F., Effect of shear on the electrical conductivity of suspensions of graphite in an unsaturated polyester resin. *Polymer Engineering and Science* **2005**, 45, (11), 1540-1545.
58. Schueler, R.; Petermann, J.; Schulte, K.; Wentzel, H.-P., Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 63, (13), 1741-1746.
59. Zhang, M. Q.; Yu, G.; Zeng, H. M.; Zhang, H. B.; Hen, Y. H., Two-step percolation in polymer blends filled with carbon black. *Macromolecules* **1998**, 31, (19), 6724-6726.
60. Xu, Z.; Zhao, C.; Gu, A.; Fang, Z., Electric conductivity of PS/PA6/carbon black composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, (2), 1042-1047.
61. Sumita, M.; Sakata, K.; Hayakawa, Y.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Tanemura, M., Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid and Polymer Science* **1992**, 270, (2), 134-139.

62. Gubbels, F.; Blacher, S.; Vanlathem, E.; Jerome, R.; Deltour, R.; Brouers, F.; Teyssie, P., design of electrical conductive composites - key role of the morphology on the electrical-properties of carbon-black filled polymer blends. *Macromolecules* **1995**, 28, (5), 1559-1566.
63. Tchoudakov, R.; Breuer, O.; Narkis, M.; Siegmann, A., Conductive polymer blends with low carbon black loading: Polypropylene/polyamide. *Polymer Engineering and Science* **1996**, 36, (10), 1336-1346.
64. Feng, J. Y.; Chan, C. M.; Li, J. X., A method to control the dispersion of carbon black in an immiscible polymer blend. *Polymer Engineering and Science* **2003**, 43, (5), 1058-1063.
65. Elias, L.; Fenouillot, F.; Majeste, J. C.; Martin, G.; Cassagnau, P., Migration of nanosilica particles in polymer blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2008**, 46, (18), 1976-1983.
66. Zaikin, A. E.; Zharinova, E. A.; Bikmullin, R. S., Specifics of localization of carbon black at the interface between polymeric phases. *Polymer Science Series A* **2007**, 49, (3), 328-336.
67. Zaikin, A. E.; Karimov, R. R.; Arkhireev, V. P., A study of the redistribution conditions of carbon black particles from the bulk to the interface in heterogeneous polymer blends. *Colloid Journal* **2001**, 63, (1), 53-59.
68. Cheah, K.; Forsyth, M.; Simon, G. P., Conducting composite using an immiscible polymer blend matrix. *Synthetic Metals* **1999**, 102, (1-3), 1232-1233.
69. Lee, G. J.; Suh, K. D.; Im, S. S., Effect of incorporating ethylene-ethylacrylate copolymer on the positive temperature coefficient characteristics of carbon black filled HDPE systems. *Polymer Engineering and Science* **2000**, 40, (1), 247-255.
70. Zhou, P.; Yu, W.; Zhou, C.; Liu, F.; Hou, L.; Wang, J., Morphology and electrical properties of carbon black filled LLDPE/EMA composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, (1), 487-492.
71. Li, Y.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, Y., Crystallization behavior of carbon black-filled polypropylene and polypropylene/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, (1), 104-118.
72. Li, Y.; Wang, S. F.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X., Carbon black-filled immiscible polypropylene/epoxy blends. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, (2), 461-471.
73. Kishi, H.; Nagao, A.; Kobayashi, Y.; Matsuda, S.; Asami, T.; Murakami, A., *CTBN/epoxy polymer alloys as damping adhesives and energy absorbable resins*. Destech Publications, Inc: Lancaster, 2006; p 255-262.
74. Rotrekl, J.; Matejka, L.; Kapralkova, L.; Zhigunov, A.; Hromadkova, J.; Kelnar, I., Epoxy/PCL nanocomposites: Effect of layered silicate on structure and behavior. *Express Polymer Letters* 6, (12), 975-986.

# **Chapitre II**

## **Matériaux et Méthodes**

## Chapitre II : Matériaux et Méthodes

### Sommaire

I. Matériaux.....	47
I.1. Les systèmes réactifs .....	47
I.1.1. La résine époxyde .....	47
I.1.2. Les durcisseurs amines.....	48
I.2. Les thermoplastiques.....	50
I.2.1. Le polystyrène (PS) .....	50
I.2.2. Autres thermoplastiques.....	52
I.2.3. Les additifs.....	53
I.3. Les charges inorganiques.....	53
I.3.1. Noir de carbone.....	53
I.3.2. Les nanoparticules (NPs) de SiC.....	55
I.3.3. Les nanoparticules d'argent .....	56
I.3.4. Les nanoparticules de silice .....	56
II. Mise en œuvre des composites .....	56
II.1. Procédé « one shot » .....	56
II.2. Procédé « premix » .....	57
III. Méthodes de caractérisations des matériaux.....	58
III.1. Analyse thermique.....	58
III.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	58
III.1.2. Analyse thermique gravimétrique (ATG).....	58
III.2. Caractérisation de la morphologie .....	59
III.2.1. Extraction sélective .....	59
III.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	59
III.3. Etude de la localisation des charges .....	60
III.3.1. Ultramicrotomie .....	60
III.3.2. Microscopie optique.....	60
III.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) - Détecteur Energy dispersive spectrometry EDX.....	61
III.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET) .....	61
III.4. Etude de la conductivité électrique .....	61
III.5. Suivi rhéocinétique .....	62
IV. Bibliographie .....	63

## Chapitre II : Matériaux et Méthodes

### I. Matériaux

Les formulations étudiées comprennent un système réactif de type époxy-amine, une phase thermoplastique et des charges inorganiques. Nous allons décrire dans ce qui suit les systèmes utilisés au cours de ce travail.

#### *I.1. Les systèmes réactifs*

Les systèmes réactifs utilisés dans la cadre de cette étude sont composés d'un prépolymère porteur de fonctions époxyde et d'un durcisseur porteur de fonctions amine.

##### *I.1.1. La résine époxyde*

Les résines époxydes furent découvertes simultanément en 1936 par le Suisse Castan et l'Américain Greenlee. Le premier brevet fut déposé par Castan au profit de la société « Trey Frères » dans laquelle exerçait Castan. La licence fut ensuite cédée à Ciba SA (repris par BASF en 2009) à Bâle. Une production industrielle du diglycidyl ether de bisphenol A, DGEBA est lancée en 1946. C'est de loin la résine époxyde la plus répandue puisqu'elle constitue 95 % du tonnage mondial. La structure de la résine époxyde DGEBA est représentée à la figure 1.

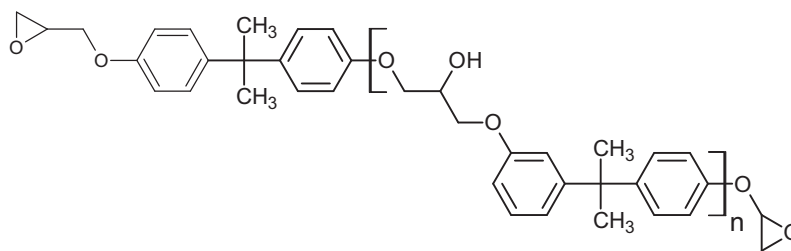


Figure 1 : Formule chimique de la résine époxyde DGEBA

La synthèse du DGEBA repose sur la réaction entre le diphenylolpropane et l'épichlorhydrine en présence de soude. La réaction est représentée dans la figure 2.

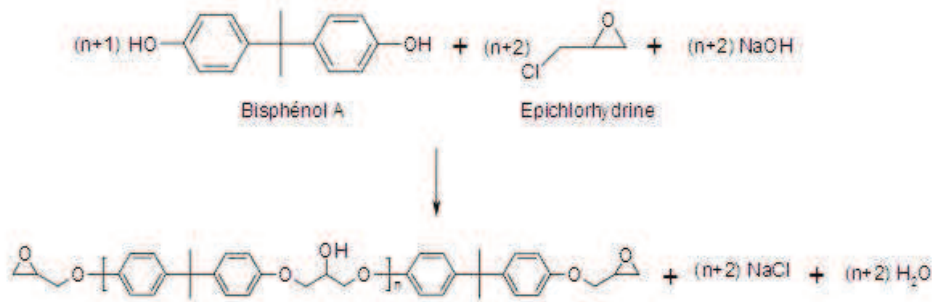


Figure 2 : Synthèse du prépolymère DGEBA par le procédé Taffy [1]

Les produits commerciaux diffèrent essentiellement par le degré de prépolymérisation  $n$  ( $n$  couvre la gamme  $X < n < Y$ ). Nous avons délibérément choisi une résine peu prépolymérisée de façon à minimiser la viscosité. Les caractéristiques physico-chimiques du monomère de la résine époxyde étudiée sont recensées dans le tableau 1 :

Nom commercial	Fournisseur	Type	$n$	Masse molaire (g/mol)	Fonctionnalité	Masse équivalente (g/eq)
DER 332 (Dow)	Sigma-Aldrich (31185)	DGEBA	0,03	348	2	174

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de la résine époxy, DGEBA

### 1.1.2. Les durcisseurs amines

Pour un système Epoxy/thermoplastique en particulier, le choix des amines a été fait sur deux critères. D'une part selon la miscibilité de l'amine avec le thermoplastique et d'autre part pour la cinétique de réaction. En effet la réactivité des amines dépend de leur basicité. Les amines aliphatiques étant plus réactives que les amines aromatiques. L'avantage d'utiliser une diamine aromatique permet de suivre aisément les mécanismes de séparation de phase pendant la réaction de polymérisation en raison d'une cinétique plus lente [2].

Les amines utilisées dans cette étude sont récapitulées dans le tableau 2. Leurs propriétés sont données dans le tableau 3.

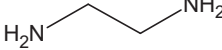
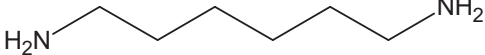
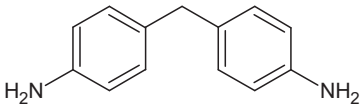
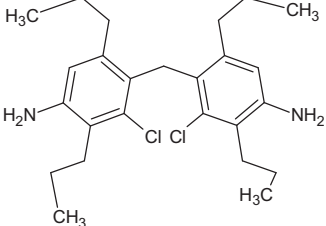
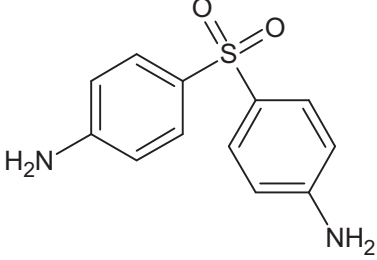
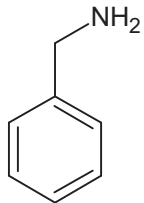
Structure chimique	Nom
	Éthylènediamine
	Hexaméthylènediamine
	4,4'-diaminodiphénylméthane
	Bis(4-amino-2-chloro-3,5-diethylphényl)méthane
	4,4'-Diaminodiphényl sulfone
	Benzylamine

Tableau 2 : Nomenclature et structure chimique des amines utilisées dans cette étude

Nom	Fournisseur	Fonctionnalité	Température de fusion (°C)	Masse molaire (g/mol)	Masse équivalente (g/eq)
EDA Ethylènediamine	Sigma- Aldrich	4	9	60	15
HMDA Hexaméthylènediamine	Sigma- Aldrich	4	42	116	29
DDM Diaminodiphenylmethane	Sigma- Aldrich	4	89	193	22
DDS 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone	Sigma- Aldrich	4	175	248	62
MCDEA 4,4'-Méthylènebis[3-chloro-2,6-diethylaniline]	Lonza	4	91	380	95
BA Benzylamine	Sigma- Aldrich	2	10	107	54

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques des durcisseurs

Les résines époxydes réticulées en présence de diamines demeurent des produits performants combinant propriétés mécaniques, résistance aux agents chimiques et un faible retrait après réticulation. Les résines époxydes entrent dans une multitude d'applications de l'industrie aéronautique à l'industrie automobile en passant par l'électronique et le sport.

## 1.2. Les thermoplastiques

Divers thermoplastiques ont été utilisés comme modificateur pour les résines époxydes.

### 1.2.1. Le polystyrène (PS)

Le polystyrène est un polymère de grande diffusion. Dans cette étude le polystyrène utilisé est atactique et donc amorphe. La température de transition vitreuse du PS utilisé est de 93°C et sa densité vaut 1,05.

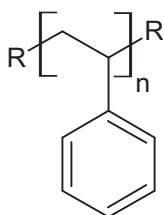


Figure 3 : Formule développée du polystyrène



Trois polystyrènes ont été étudiés, PS1, PS2 et PS3, différents par leurs masses molaires. L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF a permis de les caractériser comme le montre la figure 4. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 4 :

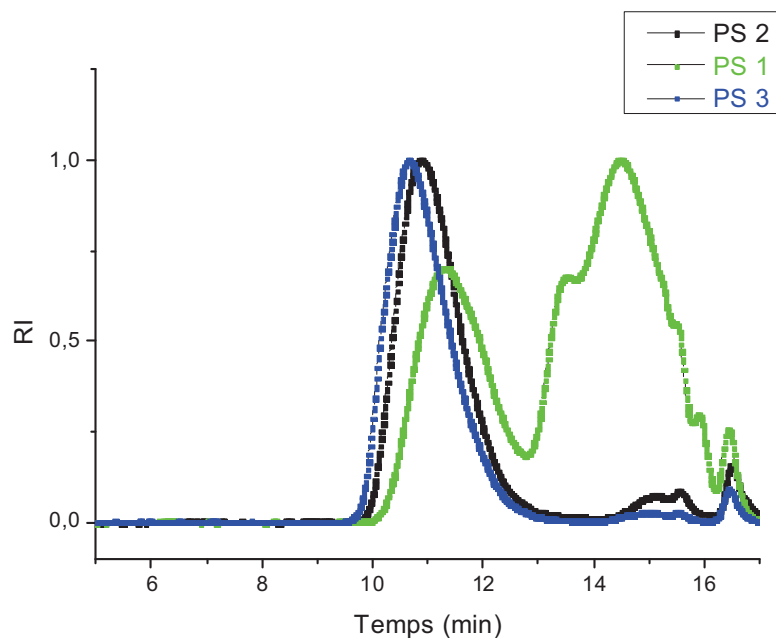


Figure 4 : Chromatographe d'exclusion stérique des différents polystyrènes

	Fournisseur	Mw	Mn
PS 1	Sigma-Aldrich	43500	35000
PS 2	Arkema	250 000	83500
PS 3	Sigma-Aldrich	333000	170000

Tableau 4 : Caractéristiques des polystyrènes étudiés

En présence d'un flux d'azote, le polystyrène se dégrade à une température de 600°C comme le montre le thermographe de la figure 5. Sous flux d'oxygène, le polystyrène se dégrade à 317°C.

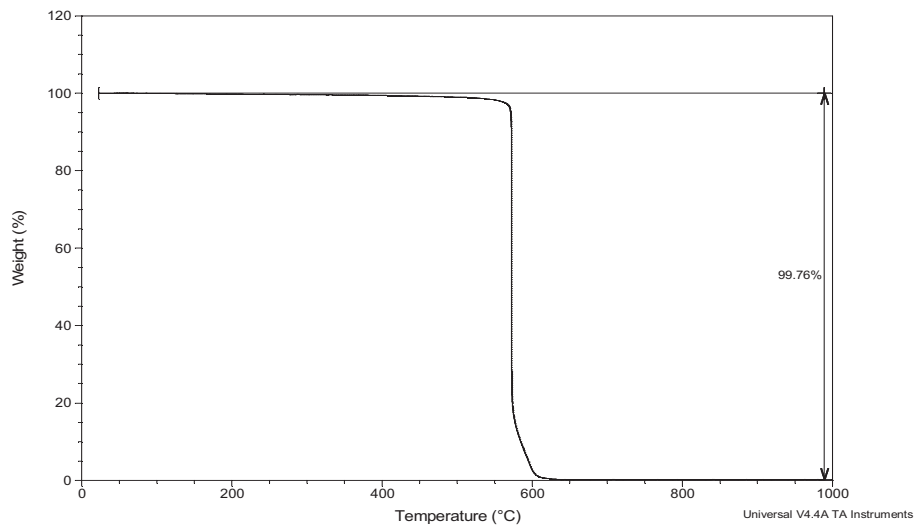


Figure 5 : Thermographe par analyse thermogravimétrique du polystyrène sous azote

### 1.2.2. Autres thermoplastiques

Divers thermoplastiques répertoriés dans le tableau 5 ont été formulés avec la résine époxyde.

Thermoplastique	Fournisseur	Formules développées	Température de transition de phase	densité
Copolymère PS-block-PBu (SBR)	Sigma-Aldrich		Tg (PS) = 95°C Tg (PBu) = -80°C	0,94
Polycaprolactone	Perstorp		Tg = -60°C Tf = 58°C	1,15

Tableau 5 : Formules chimiques et caractéristiques physico-chimiques des thermoplastiques étudiés dans le système Epoxy-amine

### ***1.2.3. Les additifs***

Un additif, le bromure de cuivre II ( $\text{CuBr}_2$ ) fourni par Sigma Aldrich avec une pureté de 99% a été introduit dans les formulations afin d'avoir un effet sur la localisation des particules de noir de carbones.

Le chlorure de fer III,  $\text{FeCl}_3$  fourni par Sigma Aldrich joue le rôle de catalyseur pour la réaction époxy-amine. En effet, le rôle de l'acide de Lewis permet d'activer le carbone électrophile du cycle époxyde. De ce fait la cinétique de l'attaque nucléophile de l'amine sur le cycle époxyde devient plus importante.

## ***1.3. Les charges inorganiques***

### ***1.3.1. Noir de carbone***

Il existe deux voies de production du noir de carbone : La combustion incomplète et la décomposition thermique d'hydrocarbures. Le procédé « fournaise » est le procédé le plus employé. Dans ce procédé, une huile ou un gaz hydrocarbure est injecté avec un excès d'air dans un réacteur fermé à température et pression minutieusement contrôlées. Une fois les matières premières introduites, elles sont vaporisées et pyrolysées. La température est située entre 1400 et 2000°C. Des particules nanométriques de carbone dont la taille dépend du procédé utilisé pour la préparation se forment et s'agglomèrent entre elles. La surface du noir de carbone comporte quelques autres éléments chimiques présents dans la matière première utilisée pour la préparation du noir de carbone, dans les traitements ultérieurs ou pendant le stockage : oxygène, hydrogène, sulfures, chlorures. L'oxygène (3 à 8%) et l'hydrogène (moins de 1%) sont ceux qui influencent le plus la chimie de surface.

Il existe quelques caractéristiques fondamentales pour les noirs de carbone :

**La taille des particules** (nm) correspond à la moyenne des diamètres d'un nombre suffisant de particules primaires de noir de carbone évaluée par microscopie électronique à transmission selon la réglementation ASTM D-3849.

**La surface spécifique** ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) selon ASTM D-6556 est déterminée par capacité d'absorption d'azote par la technique BET (Brunauer – Emmet – Teller). Plus l'adsorption est grande plus la surface spécifique ainsi que la porosité sont grandes. Les petites particules donnent une grande surface spécifique par unité de masse.

**La structure** ou absorption d'huile DBP (ml/100g). Conformément à la réglementation ASTM D-2414, elle décrit le degré auquel les particules fusionnent pour donner des agrégats. Un noir de carbone à faible structure (faible DBP) correspond à un petit nombre de particules primaires assemblées de manière compacte tandis qu'un noir de carbone à haute structure (fort DBP) est constitué de nombreuses particules primaires.

Trois types de noir de carbone (Tableau 6) ont été utilisés dans ce travail, provenant de deux fournisseurs différents. Nous avons cherché à faire varier la taille des particules, ainsi que la surface spécifique.

Nom commercial du noir de carbone (Appellation dans le manuscrit)	Fournisseur	Diamètre particule primaire (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Absorption de BDP (ml/100g)
Vulcan 3 N330 (CB 1)	Cabot	250/460	10	34
Conductex 7055 Ultra (CB 2)	Columbian Chemicals	53	53	170
Conductex SC (CB 3)	Columbian Chemicals	30/40	250	115

Tableau 6 : Nom et caractéristiques des noirs de carbone

**La chimie de surface** des noirs de carbone est déterminée par la perte des groupements présents à la surface lors d'une élévation en température généralement à partir de 300°C. Les échantillons ont été analysés par thermodésorption programmée en température couplée à la spectrométrie de masse (TPD-MS)<sup>1</sup>. Cette technique permet de déterminer la nature et la quantité de groupes oxygénés en surface. Expérimentalement, l'échantillon est chauffé sous vide à 950°C ce qui décompose les groupes oxygénés principalement en CO et CO<sub>2</sub>. Les quantités de CO et CO<sub>2</sub> sont déterminées par spectrométrie de masse.

Après l'analyse TPD-MS qui a « nettoyé » la surface des groupes de surface, l'échantillon est mis en contact avec de l'oxygène à 300°C. L'oxygène est alors chimisorbé en surface pendant une nuit. Après élimination de l'oxygène excédentaire, l'échantillon est chauffé à 950°C afin de décomposer les

<sup>1</sup> Ces caractérisations (Vulcan 3 et Conductex 7055) ont été réalisées par C. Vix et C. Ghimbeu à l'IS2M, Mulhouse

groupes chimisorbés. La quantité de CO et CO<sub>2</sub> désorbée, déterminée par spectrométrie de masse permet de calculer la teneur en sites actifs (sites réactifs du graphite), exprimée en surface de sites actifs par gramme de particules.

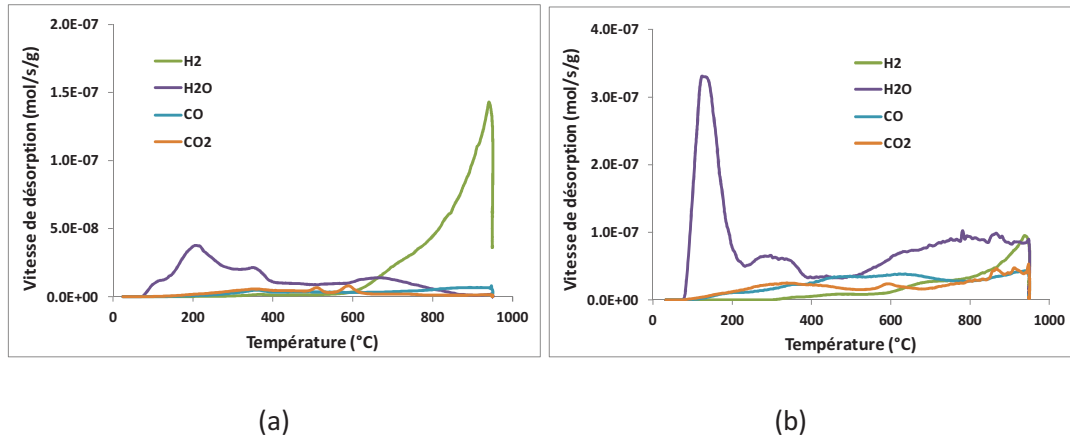


Figure 6 : Courbes TPD-MS de désorption pour le noir de carbone (a) Vulcan 3 N330 et (b) Conductex 7055 ultra

La figure 6 montre une analyse quantitative par spectrométrie de masse des espèces chimiques désorbées lors d'un traitement thermique des noirs de carbone. La quantité désorbée est très faible révélant une très faible oxydation de la surface des noirs de carbone.

La teneur en sites actifs, normalisée par la surface spécifique BET est de l'ordre de  $0.08 \pm 0.01$ , quel que soit l'échantillon. Cette valeur est très faible par rapport à un carbone activé, mais légèrement plus élevée que pour un graphite. On en déduit que ces matériaux possèdent peu de défauts de structure.

### 1.3.2. Les nanoparticules (NPs) de SiC

Les nanoparticules de SiC ont été synthétisées dans le cadre d'une collaboration entre une équipe du laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine (LPEC équipe de A. Kassiba) et le CEA de Saclay.

La synthèse des nanoparticules de SiC est réalisée par la méthode de pyrolyse laser d'un mélange gazeux silane – acétylène. Le mélange est ajusté de manière à réaliser une équistœchiométrie entre le carbone et le silicium qui est introduit dans une chambre de réaction sous le laser CO<sub>2</sub>. La dissociation des liaisons Si-H (silane) et C-H (acétylène) conduit à la recombinaison des particules Si-C qui sont ensuite entraînées par un flux d'argon traversant et collectées sous forme de nanoparticules. En général, des cuissons post-synthèses sont effectuées pour homogénéiser et

améliorer l'état de surface des nanoparticules et leurs cristallinités. Les nanoparticules de SiC sont de type sphérique et le diamètre est de l'ordre 20 nm [3].

### ***1.3.3. Les nanoparticules d'argent***

Il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser des nanoparticules d'argent parmi lesquelles on peut citer la réduction chimique des ions argent en solution aqueuse [4] ou organique [5], la réduction électrochimique [6], la réduction sous micro-ondes [7] ou encore la réduction photocatalytique [8]. Dans notre étude, la dernière méthode a été retenue en utilisant le benzoate d'argent. Le composé est solubilisé dans le diméthylformamide (DMF) et irradié sous une lampe UV pendant 20 minutes. Les particules obtenues sont sphériques et le diamètre moyen d'une particule est de l'ordre de 60 nm.

### ***1.3.4. Les nanoparticules de silice***

Des particules de silice hydrophile ont été utilisées dans cette étude. La silice est fournie par Nissan Chemical Industries. La taille des particules est de l'ordre de 120 nm avec un indice de polydispersité PDI = 0,014.

## **II. Mise en œuvre des composites**

Deux procédures distinctes ont été mises en place dans cette étude. Le procédé « one shot » et le procédé « premix ».

### ***II.1. Procédé « one shot »***

Le procédé « one shot » consiste à mélanger les constituants du mélange simultanément à l'aide d'un mélangeur mécanique constitué de pâles assurant le mélangeage (Figure 7).



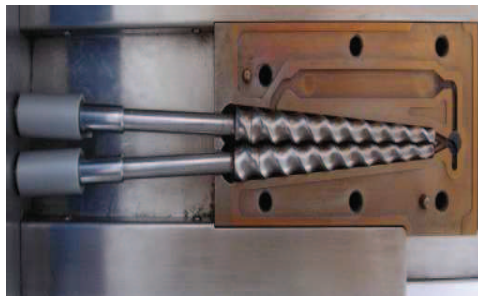
Figure 7 : Photographie du mélangeur mécanique

Le thermoplastique est mélangé à la phase époxyde constituée de monomères à une température dépendant de la nature chimique du thermoplastique jusqu'à solubilisation totale du polymère. Pour les mélanges chargés, les particules sont ajoutées simultanément avec la phase thermoplastique. La température de la formulation est ensuite ajustée à 100°C avant d'ajouter le durcisseur.

Des mélanges ont été mis en œuvre par voie solvant. La résine thermodurcissable et le thermoplastique sont solubilisés dans le solvant. Le solvant est ensuite évaporé en gardant une agitation constante. Dans le cas des mélanges chargés, les particules de noir de carbone sont ajoutés après évaporation du solvant.

### ***II.2. Procédé « premix »***

Cette méthode de mise en œuvre développée exclusivement pour les mélanges chargés permet d'insérer préalablement les particules inorganiques dans la phase thermoplastique à l'aide d'une mini-extrudeuse de laboratoire (Figure 8). Les mélanges sont réalisés à une température de 200°C pendant une durée variable de 1 minute à 2 heures à une vitesse de cisaillement constante. Une condition classique de mélange correspond à une vitesse de rotation de 150 t/mn et un temps de 10 mn. L'influence du temps et de la température de mélange ont été étudiés.



**Figure 8 : Photographie de l'enceinte de mélange de l'extrudeuse Thermo Haake Minilab Rheomex CTW5**

Les mélanges réalisés avec l'extrudeuse permettent l'obtention d'une masse d'extrudât de 5 à 7 g. Pour obtenir une quantité plus importante, un mélange interne de type Brabender a été utilisé et permet l'obtention d'une masse d'extrudât de 50 à 70 g. Dans les conditions classiques, Les mélanges ont été réalisés à 200°C pendant 10 minutes à une vitesse de rotation de 100 t.min.

L'extrudât obtenu est ensuite mélangé (comme dans le procédé précédent) à la résine époxyde à une température adéquate en fonction du thermoplastique. Après dissolution totale de la phase

thermoplastique, la diamine est alors ajoutée en gardant l'agitation constante pour une température de 100°C.

### **III. Méthodes de caractérisations des matériaux**

#### ***III.1. Analyse thermique***

##### ***III.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)***

Les thermogrammes sont obtenus au moyen d'une DSC Q200 de TA Instruments sous flux d'azote.

Pour la mesure des températures de transition de phases, les échantillons réticulés (masses variables entre 5 et 15 mg) sont placés dans une capsule en aluminium ouverte et subissent le programme de chauffe suivant :

- Une rampe de 0°C à 220°C à 20°C/min
- Un refroidissement jusqu'à -50°C
- Une rampe de -50°C à 220°C à 10°C/min

La valeur de la T<sub>g</sub> est mesurée lors de la deuxième rampe après réticulation complète de la résine thermodurcissable.

Pour la caractérisation de la cinétique de réaction par mesure de l'exothermie de la réaction, la formulation est coulée dans une capsule hermétique (masses comprises entre 3 et 8mg). Le programme en température est le suivant :

- Rampe de -50°C à 350°C à 10°C/min

##### ***III.1.2. Analyse thermique gravimétrique (ATG)***

Les mesures sont réalisées à l'aide de l'ATG Q500 de TA Instruments. L'échantillon est placé dans la nacelle de mesure avec une masse comprise entre 7 et 25 mg. Une rampe en température de 0°C à 1000°C est appliquée avec une vitesse de chauffe automatique en mode « High resolution sensitivity », sous flux d'oxygène.



## **III.2. Caractérisation de la morphologie**

### **III.2.1. Extraction sélective**

Après élaboration du composite biphase chargé ou non de particules inorganiques, l'échantillon subit une extraction sélective de la phase thermoplastique à l'aide d'un solvant sélectif (le plus employé dans ces travaux est le dichlorométhane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Le matériau est immergé dans le solvant pendant 10 heures à température ambiante. L'échantillon est alors séché à  $40^\circ\text{C}$  sous vide pendant une nuit. La mesure du poids de l'échantillon avant et après l'extraction sélective indique la quantité massique de la phase thermoplastique ayant été en contact le solvant. Il est ainsi possible de remonter au taux d'extractibles  $\delta$  qui représente la fraction de la phase thermoplastique qui est continue dans la biphase (équation 1).

$$\delta = 1 - \frac{m_f}{m_i}$$

$m_i$  correspond à la masse de la phase thermoplastique présente dans l'échantillon avant dissolution sélective.

$m_f$  est la masse de la phase thermoplastique restante dans le composite après extraction sélective.

Cette grandeur permet dans le cas de notre étude d'évaluer le type de morphologie présente dans le composite (morphologie de type dispersée, interpénétrée ou encore phase inversée). Notons toutefois que des inclusions de phase thermodurcissables peuvent être contenues dans la phase thermoplastique et de ce fait être extraites en même temps que le thermoplastique. Il peut en résulter un taux d'extractible supérieur à 100%.

### **III.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Deux appareils ont été utilisés dans cette étude : Un microscope HITACHI S3200N et un microscope JEOL JSM-6510 LV. Les échantillons possédant une faible conductivité électrique passent par une étape de métallisation qui consiste à pulvériser sur la surface de l'échantillon à observer un mélange or/palladium (Au/Pd). Cette couche métallique formée à la surface de l'échantillon permet la dissipation des électrons et évite leurs accumulations à la surface empêchant ainsi l'observation. La tension d'observation varie de 5 kV à 30 kV en fonction de l'objectif de l'analyse.

### III.3. Etude de la localisation des charges

#### III.3.1. Ultramicrotomie

Cette technique permet d'obtenir une coupe mince d'épaisseur contrôlée suivant la technique d'observation. Les échantillons sont préparés à l'aide d'un ultramicrotome PowerTome XL de RMC (Figure 9).



Figure 9 : Ultramicrotome PowerTome XL de RMC products (a) muni d'un couteau diamant (b)

Les coupes sont réalisées, le plus souvent avec un couteau diamant, à température ambiante au dessous de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Pour une observation en microscopie optique, l'épaisseur de la coupe est de  $1\ \mu\text{m}$ . Pour une analyse en microscopie électronique à balayage, l'épaisseur visée est de  $100\ \text{nm}$ .

#### III.3.2. Microscopie optique

Les formulations à base de résine thermodurcissable sont observées à l'aide d'un microscope optique DMLP de Leica afin de d'étudier les morphologies générées dans les matériaux. Cette technique de caractérisation permet également d'étudier la localisation des charges pour les mélanges contenant du noir de carbone. En effet la présence de particules de noir de carbone induit un fort contraste entre une phase contenant des particules de noir de carbone et la phase dépourvue de charges. Les échantillons sont préalablement découpés par ultra-microtomie à une épaisseur de  $1\ \mu\text{m}$ .

Le microscope optique a également été utilisé afin d'étudier la cinétique de réticulation et d'observer en continu le phénomène de séparation de phase ainsi que la localisation des charges dans le cas des mélanges chargés. Dans ce cas, une goutte de la formulation avant polymérisation est introduite entre une lame et une lamelle de microscope et observée pendant la cuisson à l'aide d'un dispositif de plaque chauffante.

### ***III.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) - Détecteur Energy dispersive spectrometry EDX***

Le détecteur EDX Oxford XMAX 20 mm<sup>2</sup> a été utilisé pour réaliser une microanalyse chimique de l'échantillon. Chaque atome émet un spectre de RX avec des raies caractéristiques. La capture et le traitement des RX permettent une analyse en énergie (keV) des raies qui conduit à l'identification des atomes présents sur la surface analysée. Pour des composites en présence d'élément comme le silicium (SiC) ou encore d'argent (nanoparticules), la différence du nombre d'électrons par rapport celui du carbone permet d'avoir un fort contraste de brillance et ainsi d'étudier la localisation des particules dans le matériau.

### ***III.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET)***

L'analyse par microscopie électronique à transmission est une technique incontournable permettant d'étudier de manière précise la localisation des charges dans un mélange multiphasique ou l'état de dispersion dans le cas d'un mélange monophasique. L'étude des échantillons a été réalisée à l'aide d'un microscope JEOL 2010. La caractérisation des échantillons s'est faite sous une tension de 120KV en mode « STEM » avec un détecteur « bright field » et dark field » et en mode « TEM » avec une camera Gatan Orius 200D. La gamme d'observation a été réalisée en mode « MAG » et « low MAG ». Tous les échantillons ont préalablement été coupés à l'aide de l'ultra-microtome à une épaisseur de 100 nm obtenus à l'aide d'un couteau diamant. Par ailleurs, le porte échantillon utilisé est de type « simple tilt ».

### ***III.4. Etude de la conductivité électrique***

L'étude des propriétés diélectriques des matériaux élaborés est réalisée à l'aide d'un spectromètre diélectrique Novocontrol GmbH. La mesure des échantillons est faite à température ambiante et avec une rampe en température de -100°C à 220°C. Le matériau réticulé est alors placé entre deux électrodes planes en or. La tension appliquée est égale à 1V, la réponse de la conductivité de l'échantillon est mesurée en fonction de la fréquence du signal appliqué pour une gamme comprise entre 10<sup>-1</sup> Hz et 10<sup>7</sup> Hz. La réponse diélectrique a également été étudiée in situ pendant la réaction de polymérisation. La formulation est dans ce cas placée dans une électrode en or fermée. La tension appliquée est égale à 0,1V, la gamme de fréquence étudiée étant de 10<sup>-1</sup> Hz à 10<sup>3</sup> Hz.

### ***III.5. Suivi rhéocinétique***

La rhéologie du mot grec « rheos » qui veut dire « couler » est une science permettant l'étude de l'écoulement et la déformation des matériaux. Cette science s'intéresse à la relation entre deux grandeurs physiques : la contrainte exercée sur et dans le matériau et le taux de cisaillement.

Le suivi rhéologique est réalisé en mode dynamique sur deux rhéomètres à déformation imposée, le RDA 2 Rheometric Scientific et l'ARES G2 de TA instruments.

La géométrie utilisée dans le cadre de cette étude est de type plan-plan permettant d'explorer des larges gammes de viscosité puisque avant polymérisation la formulation est de très basse viscosité et peut atteindre des viscosités infinies après réticulation. La viscosité complexe ne diverge pas, mais devient très élevée en fin de cuisson. Des géométries jetables ont été utilisées puisque que le matériau thermodurcissable en fin de cuisson est insoluble et infusible. L'entrefer entre les deux plans est de l'ordre de 1mm. Les disques sont préalablement chauffés avant d'introduire la formulation pour tenir compte de la dilation thermique des plateaux.

Les conditions opératoires employées sont données dans le tableau ci-dessous :

<b>Diamètre (mm)</b>	<b>Fréquence (rad/s)</b>	<b>Déformation (%)</b>
<b>40</b>	<b>10</b>	<b>200</b>

**Tableau 7 : Conditions opératoires du suivi rhéologique**

Tous les échantillons sont analysés avec deux options disponibles « autostrain adjustment » permettant l'ajustement de la déformation lors de la polymérisation et « transducer switching » qui assure le changement automatique du capteur de mesure. Typiquement au cours de la réticulation, la déformation varie de 200% dans le cas du système non-réticulé à une déformation de 0,01 % pour le système réticulé.

#### **IV. Bibliographie**

1. Pierre, B., *resines-epoxydes*. Techniques de l'ingénieur, 1992.
2. C.Barrère, F.D.M., *Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997. **52**(3).
3. Charpentier, S., Thèse. Résonance paramagnétique électronique. 1998.
4. Pillai, Z.S. and P.V. Kamat, *What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?* Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(3): p. 945-951.
5. Wang, X.Q., et al., *Tetrathiafulvalene-assisted formation of silver dendritic nanostructures in acetonitrile*. Langmuir, 2003. **19**(15): p. 6242-6246.
6. Zhang, Y.H., et al., *Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes*. Chemical Communications, 2002(23): p. 2814-2815.
7. Liu, F.K., et al., *Microwave-assisted synthesis of silver nanorods*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(2): p. 469-473.
8. Quaresma, P., et al., *Green photocatalytic synthesis of stable Au and Ag nanoparticles*. Green Chemistry, 2009. **11**(11): p. 1889-1893.

## Chapitre III

# Elaboration et caractérisation d'un matériau biphasique à réseau interpénétré

## **Chapitre III : Elaboration et caractérisation d'un matériau biphasique à réseau interpénétré**

### **Sommaire**

I. Introduction .....	66
II. Les systèmes réactifs Epoxy/diamine – Mise en évidence de la séparation de phase dans un système Epoxy/Polystyrène .....	67
II.1. Choix des réactifs époxy-amine .....	67
II.2. Etude des mélanges époxy-amine / polystyrène.....	68
II.2.1 Etude sous microscope de films minces.....	68
II.2.2 Influence de la concentration en polystyrène.....	69
II.3 Signature rhéologique .....	73
II.4. Concentrations au voisinage du point critique .....	77
III. Etude de la structuration en couches .....	78
III.1 Etude de la formation de la structure en couches.....	79
III.1.1. Influence de la teneur en polystyrène.....	79
III.1.2. Influence de la température de polymérisation.....	80
III.1.3. Influence de la masse molaire .....	82
III.2. Contrôle de la formation de la structure en couches .....	86
III.2.1. Effet du moule .....	87
III.2.2. Matériaux tri-couches .....	88
III.2.3. Matériaux monocouche .....	90
IV. Discussion .....	91
IV.1. Confrontation avec la littérature .....	91
IV.2. Origine possible de la structure en couches.....	95
V. Conclusion.....	99
VI. Bibliographie .....	101

## **I. Introduction**

L'objectif de ce chapitre consiste à déterminer les conditions qui permettent d'obtenir un matériau biphasique co-continu qui constituera une première étape importante pour l'élaboration du composite conducteur. Dans le cadre de cette thèse, le choix du système thermodurcissable de type époxy-diamine a été fait compte tenu de l'importance de ces systèmes dans de nombreuses applications. En effet, ils sont très largement utilisés pour la technologie « Resin Transfer Molding » RTM qui reste le procédé de fabrication le plus fréquent pour la production des composites hautes performances à matrice thermodurcissable destinés à l'industrie aéronautique et automobile. Le procédé RTM consiste à injecter un système réactif très peu visqueux dans un moule fermé et chauffé dans lequel le renfort (exemple : fibre de carbone) est prédisposé. L'avantage d'utiliser le couple époxy-diamine permet d'obtenir un système de basse viscosité pour faciliter l'infusion du renfort dans le moule. Par ailleurs, la cinétique de polymérisation de ces systèmes est ajustable par le choix des deux composants.

Les systèmes thermodurcissables, notamment à base époxyde sont par ailleurs relativement fragiles, présentant peu de résistance à la propagation des fissures. Pour contourner ce genre de problème, l'ajout d'une phase thermoplastique s'avère être une solution. L'incorporation des thermoplastiques dans les matrices thermodurcissables a été longtemps étudiée pour créer des composites à hautes performances combinant haute rigidité et ténacité<sup>1,2</sup>.

L'ajout d'une phase thermoplastique dans une matrice thermodurcissable peut être réalisé par une stratégie dite de « Séparation de phase induite par réaction de polymérisation » ou RIPS pour « Reaction Induced Phase Separation ». Cette voie permet l'obtention d'un matériau biphasique à partir d'une solution d'un polymère thermoplastique dans une résine époxy formant initialement un système monophasique (même si la dissolution du thermoplastique peut être facilitée par l'ajout d'un solvant qui sera ensuite évaporé). La séparation de phase se déroule lorsque le système réactif Epoxy/diamine a atteint un certain degré de conversion rendant ainsi thermodynamiquement défavorable le mélange intime des constituants. La morphologie du matériau finale peut être contrôlée à travers plusieurs paramètres, tels que la concentration en thermoplastique, la masse molaire du thermoplastique, la nature du durcisseur ou encore les conditions de réticulation.

Dans ce chapitre, seront étudiés dans un premier temps les mélanges biphasiques Epoxy-diamine/polystyrène. Ces matériaux seront caractérisés par microscopie afin d'étudier leurs structures ainsi que par rhéologie et DSC pour suivre la cinétique de réticulation. Dans un second

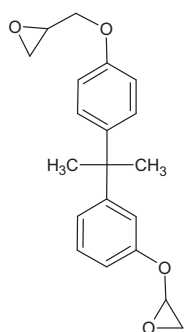


temps, il sera mis en évidence dans certaines conditions la formation d'une structure en couches. Nous discuterons l'origine possible de ce phénomène et les façons d'y remédier.

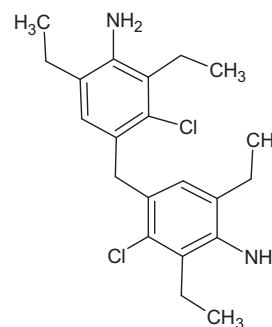
## II. Les systèmes réactifs Epoxy/diamine - Mise en évidence de la séparation de phase dans un système Epoxy/Polystyrène

### *II.1. Choix des réactifs époxy-amine*

Le précurseur époxy avec lequel l'étude a été réalisée est le diglycidyl ether de bisphenol A, communément appelé DGEBA. Différentes diamines ont été utilisées (comme par exemple hexaméthylène diamine (HMDA), éthylène diamine (EDA)). La diamine retenue pour la plupart des expériences a été la 4,4'-Méthylène bis[3-chloro-2,6-diéthylaniline], MCDEA, permettant de combiner miscibilité avec le polystyrène et faible réactivité du système époxy-diamine dans le but de suivre et d'étudier aisément la séparation de phase. Dans ce qui suit, sauf indication contraire, le diépoxyde et la diamine sont considérés en proportion stœchiométrique, soit 2 molécules de diépoxyde pour 1 molécule de diamine, Figure 1.



Diglycidyl ether de bisphenol A  
(DGEBA)



4,4'-Méthylène bis[3-chloro-2,6-diéthylaniline]  
(MCDEA)

Figure 1 : Structure chimique du système réactif : DGEBA et MCDEA

Cependant, d'autres diamines ont également été testées, notamment, l'éthylène diamine (EDA) et l'hexaméthylène diamine. Outre des réactivités différentes et donc des cinétiques différentes, le changement de la diamine modifie la température de transition vitreuse, comme le montre le tableau 1. Les résultats observés s'expliquent par l'augmentation de la flexibilité quand on passe de l'EDA à la HMDA.

<u>Système</u>	<u>Température de réticulation</u>	<u>Temps de gélification</u>	<u>Température de transition vitreuse</u>
DGEBA-EDA	80°C	560 s	100°C
DGEBA-HMDA	80°C	800 s	57°C

Tableau 1 : Tg des systèmes Epoxy-diamine à conversion complète, Éthylènediamine (EDA) et Hexaméthylènediamine (HMDA)

## ***II.2. Etude des mélanges époxy-amine / polystyrène***

La seconde étape du travail consiste à déterminer la gamme de concentrations permettant d'obtenir une morphologie cocontinue. Dans un premier temps, l'observation de la séparation de phase d'un film mince sous microscope permet d'observer différents régimes. Il peut être néanmoins difficile d'estimer la transition entre deux phases cocontinues et l'inversion de phase. Pour cela, la réalisation d'échantillons massifs ainsi que leur observation sous microscope sont nécessaires.

Il est également possible de suivre l'évolution des modules de conservation et de perte d'un échantillon cuit directement sur le rhéomètre et d'évaluer ainsi les cinétiques de réaction.

Par la suite, sauf indication contraire, le polystyrène (PS) possède une masse molaire de 250 000 g.mol<sup>-1</sup> (correspondant au PS<sub>2</sub>).

### ***II.2.1 Etude sous microscope de films minces***

La cuisson de formulations à différentes concentrations en PS sous forme de films minces, entre deux lamelles de microscope, conduit, en fin de réaction, aux clichés de la Figure 2 pour différentes concentrations en polystyrène. La cuisson a été réalisée à 180°C. Il apparait que lorsque la concentration en PS augmente, la morphologie passe de nodules de PS dispersés dans une matrice époxy-diamine (Epoxy/PS 5 wt.%) à une inversion de phase (Epoxy/PS 15 wt.%) en passant par une morphologie co-continue pour une composition de PS égale à 12.5 wt.%. On note qu'en particulier pour 12,5wt% en polystyrène, la phase thermoplastique contient des inclusions de thermodurcissable.

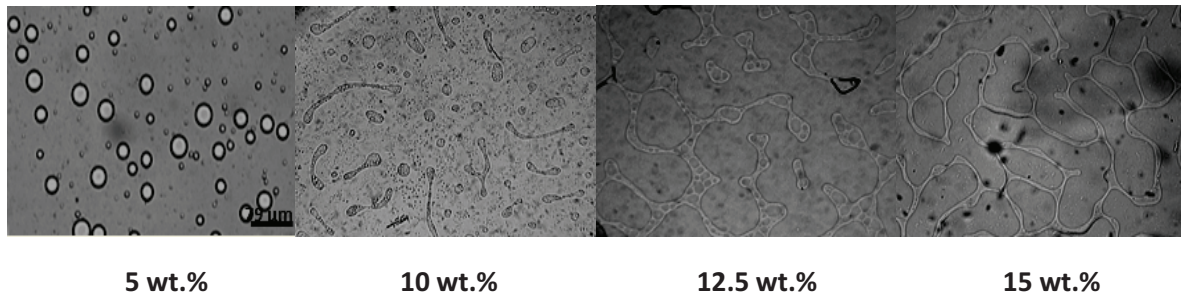


Figure 2 : Clichés obtenus par réticulation entre lamelles de microscope optique

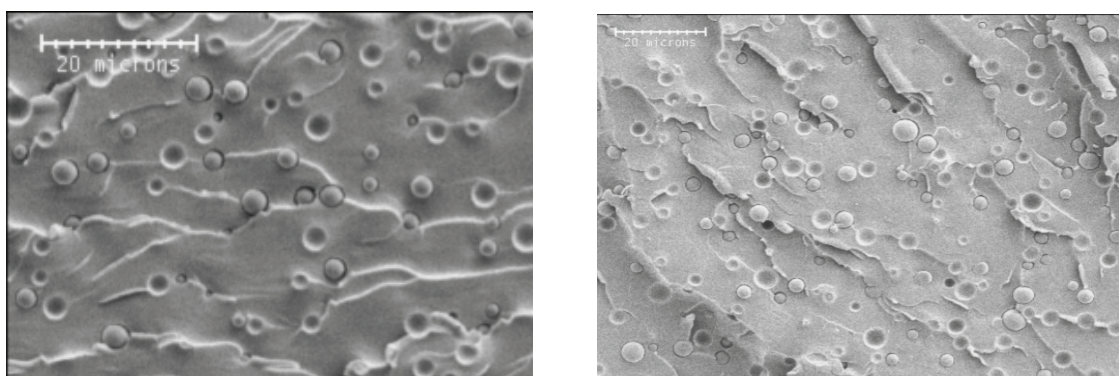
### II.2.2 Influence de la concentration en polystyrène

A une température et pour un système chimique (thermodurcissable / thermoplastique) donné, la morphologie finale du matériau dépend au premier ordre de la concentration en thermoplastique et notamment de sa valeur par rapport au point critique en accord avec la théorie des mélanges de polymères<sup>3,4</sup>.

Nous allons examiner, dans un premier temps, le comportement à des concentrations inférieures ou supérieures au point critique. Au voisinage du point critique, un phénomène particulier a été observé. Il sera décrit et analysé en détail par la suite.

#### - Concentrations situées de part et d'autre du point critique :

Pour une concentration inférieure à  $\Phi_{\text{critique}}$  déterminée expérimentalement on obtient une morphologie correspondant à la phase thermoplastique dispersée sous forme de nodules dans la matrice thermodurcissable<sup>1,5,6</sup>.



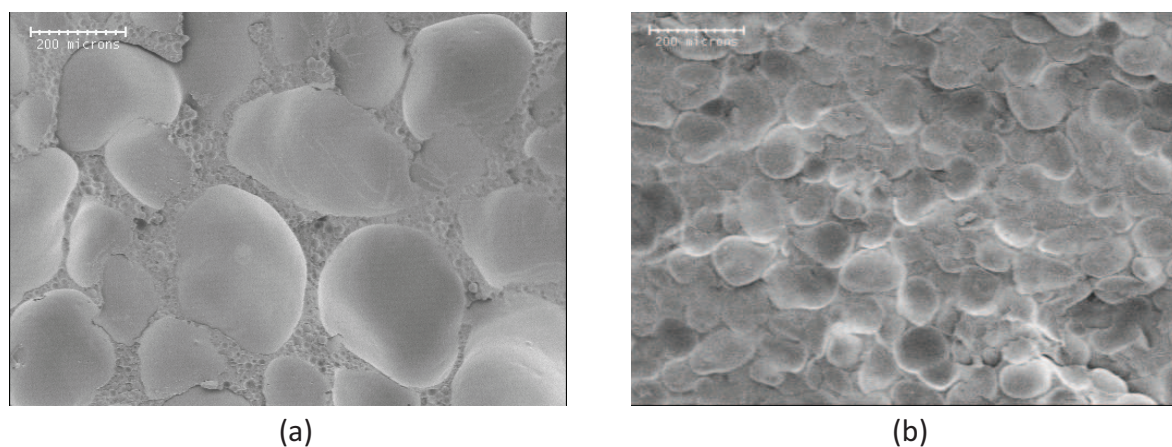
a)

b)

Figure 3: Micrographes du MEB des morphologies générées par un mélange Epoxy/PS avec une concentration en PS de (a) 5 wt. % (b) 7 wt.% pour une masse molaire de  $250\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Les micrographies de la Figure 3 montrent, pour une concentration en polystyrène de 5 wt.%, des nodules sphériques avec des tailles comprises entre 1,5 $\mu$ m et 3,5 $\mu$ m. Pour une teneur de 7 % en masse de polystyrène, la taille des nodules sphériques augmente pour être comprise entre 3 $\mu$ m et 5 $\mu$ m. L'extraction sélective de la phase thermoplastique par un solvant du polystyrène comme le tétrahydrofurane (THF) montre une perte de masse inférieure à 5% du thermoplastique formulé. Ce résultat traduit le fait que seuls les nodules présents en surface ont été en contacts (dissous) avec le solvant. La phase thermoplastique ne présente donc pas de continuité notable.

Pour les concentrations en PS supérieures à 15 wt.% une phase inverse est systématiquement obtenue correspondant à la dispersion de nodules d'époxy-diamine dans une matrice thermoplastique. Les morphologies caractérisées par microscopie électronique à balayage des formulations TD/TP dont les concentrations en PS valent respectivement 15 wt.% et 20wt. % sont données à la Figure 4. La taille des domaines époxy-diamine varie autour de 200 $\mu$ m pour le cas où la teneur en PS est égale à 15 wt. % contre 150  $\mu$ m pour un mélange avec 20 wt.% en thermoplastique. La diminution de la taille des nodules époxy-diamine peut s'expliquer d'une part par la diminution de la fraction époxy-diamine dans le matériau et d'autre part par l'augmentation de la viscosité de la formulation qui restreint la coalescence des domaines époxy-diamine <sup>1,5,6</sup>.



**Figure 4: Micrographes MEB des morphologies générées pour un mélange (a) Epoxy/PS à 15 wt. % et (b) Epoxy/PS à 20 wt. %**

Le tableau 2 regroupe les tailles des nodules en fonction de la teneur en phase thermoplastique :

Taux de polystyrène	Taille des nodules époxy-diamine
15 wt.%	250 – 350µm
20 wt.%	80 – 150µm
33 wt.%	30 – 60 µm
50 wt.%	2 – 6 µm

Tableau 2 : Tailles des nodules époxy-diamines pour les mélanges biphasiques pour une concentration supérieure à 15 wt.%

L'extraction sélective des formulations avec une concentration en PS supérieure à 15 wt.% par le THF permet l'obtention d'une poudre insoluble correspondant aux nodules époxy-amine. Ce résultat montre clairement que la phase thermoplastique constitue la matrice du matériau biphasique. La phase époxy-diamine représente la phase dispersée dont les nodules restent non interconnectés<sup>1</sup> et en tout état de cause ne permettent pas de maintenir l'intégrité du matériau après extraction du polystyrène.

On peut noter au passage que cette méthodologie permet de réaliser des suspensions très concentrées de particules de polyépoxyde dans une matrice visqueuse de polystyrène, ce qui serait difficilement réalisable par un mélange direct des deux composants.

Une observation plus fine en microscopie (Figure 5) montre la présence d'une double séparation de phase que nous qualifierons de « double émulsion ». En effet des nodules sphériques de petites tailles d'époxy-diamine coexistent dans la phase thermoplastique dont le diamètre varie entre 3 et 25 µm.

L'existence de cette double séparation de phase s'explique par la présence de monomères époxy et diamines solubilisés dans la phase thermoplastique au moment de la séparation de phase. Lorsque le système réactif époxy-diamine atteint un taux de conversion plus élevé, la double séparation de phase peut alors avoir lieu. Ce phénomène a été observé par microscopie optique lors de la réticulation in-situ.

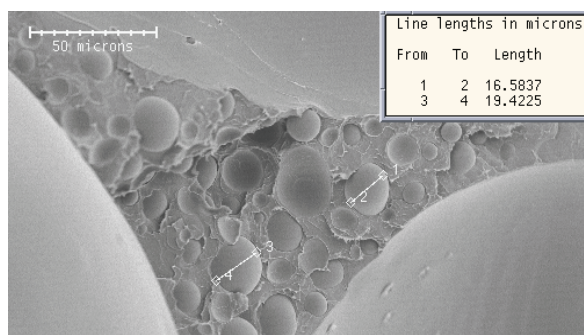


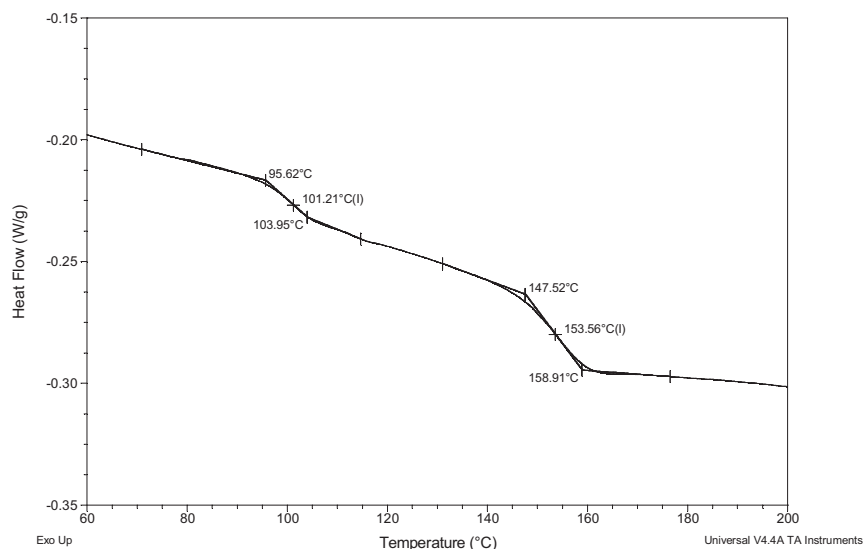
Figure 5 : Micrographe MEB montrant la double séparation de phase pour un système Epoxy/PS à 15 wt.%

L'étude des matériaux par DSC montre l'existence de 2 températures de transition vitreuse (Tg) conformément à ce qu'on pouvait attendre de la nature biphasique de notre matériau final. L'une des Tg est caractéristique du thermoplastique et l'autre caractéristique du système époxy-diamine comme le montre le thermogramme de la Figure 6. La température de transition vitreuse du polystyrène a été mesurée pour des mélanges contenant une teneur en polystyrène supérieure à 15 wt.%. Les résultats sont reportés sur le tableau ci-dessous :

Teneur en polystyrène	Tg (°C)
15 wt%	99
20 wt%	102
33 wt%	101
40 wt%	96
50 wt%	89

Tableau 3 : Tg de la phase thermoplastique pour des matériaux contenant une concentration supérieure à 15 wt.%

Jusqu'à une concentration massique en polystyrène égale à 33 wt.%, la Tg est très voisine de celle du PS pur utilisé. Puis la température de transition vitreuse diminue pour atteindre 89°C pour une composition à 50 wt.% en PS. Ces résultats peuvent être interprétés par le fait que plus la concentration en PS augmente plus la double séparation de phase est importante entraînant la dispersion de nodules de thermodurcissables dans la phase PS et augmentant de ce fait la Tg. Les nodules époxy-amine joueraient le rôle de charges dans le thermoplastique. Lorsque la concentration en PS est supérieure à 33 wt.%, la quantité de nodules époxy-amine diminue entraînant la diminution de la Tg. Par ailleurs l'augmentation de la fraction volumique permet d'estomper l'effet de la double séparation de la double séparation de phase.

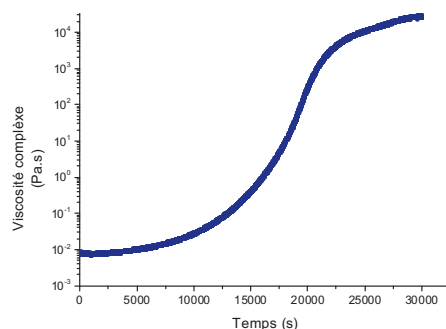


**Figure 6: Thermogramme DSC du matériau pour une concentration en PS de 33 wt % pour une polymérisation à 135° pendant 6h**

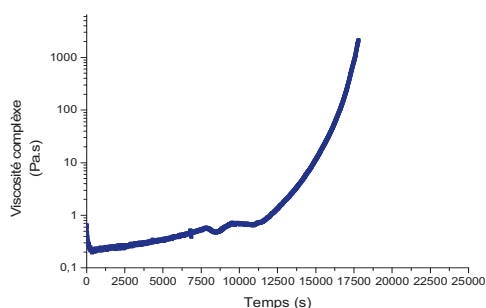
La Tg du polystyrène étant égale à 93°C, l'augmentation de la Tg du PS mesurée dans le biphasique provient de la double séparation de phase. En effet les nodules d'époxy-diamine joueraient le rôle de charges rigides augmentant ainsi la Tg du polystyrène.

### ***II.3 Signature rhéologique***

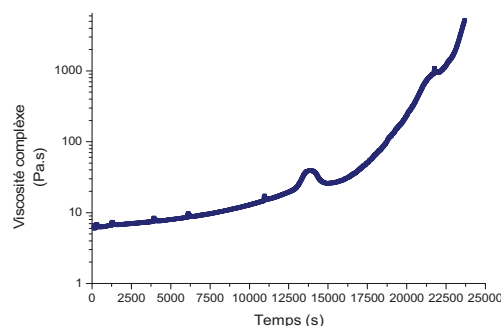
L'évolution des systèmes Epoxy/PS au cours d'une cuisson isotherme a été caractérisée par des mesures mécaniques dynamiques. L'influence de la concentration en polystyrène a été étudiée. Deux comportements typiques ont alors été mis en évidence, par comparaison avec la cuisson d'un mélange époxy-diamine ne contenant pas de polystyrène. Le premier concerne les mélanges contenant une teneur en thermoplastique inférieure à 10 wt.%. Le deuxième comportement s'applique aux formulations composées d'une concentration en PS supérieure à 14 wt.%. Les figures 7b et 7c montrent l'évolution de la viscosité complexe de deux systèmes, Epoxy/PS 8 wt.% et Epoxy/PS 30 wt.% (la figure 7a correspond au système thermodurcissable sans phase PS) en fonction du temps à une fréquence donnée (10 rad/s) à une température égale à 135°C.



(a) Epoxy / 0 wt.% PS



(b) Epoxy / 8 wt.% PS



(c) Epoxy / 30 wt.% PS

**Figure 7 : Evolution de la viscosité complexe en fonction du temps pour des mélanges (a) Epoxy/0 wt.% (b) Epoxy/PS 8 wt.% (c) Epoxy/PS 30 wt.%**

Toutes les données montrent globalement une augmentation de la viscosité complexe qui s'explique par la réaction de polymérisation et la formation d'un réseau DGEBA – MCDEA. La valeur initiale de la viscosité des deux mélanges varie avec l'augmentation de la teneur en PS dans la formulation. En effet, le PS est dissout dans le solvant représenté par le mélange DGEBA-MCDEA avant réaction et la viscosité augmente logiquement avec la concentration en PS. Pour des temps de cuisson suffisamment longs, la viscosité augmente fortement correspondant à la gélification du réseau thermodurcissable. Dans la mesure où c'est la viscosité complexe qui est représentée, cette dernière ne diverge pas à la gélification.

Dans le cas du mélange contenant 8 wt.% de PS, un événement caractérisé par une légère diminution de la viscosité est observé à environ 7500 s. Ceci correspond au phénomène de séparation de phase. En effet cette variation de la viscosité peut être interprétée comme le passage d'un mélange homogène à un système non miscible dont la matrice correspondrait au réseau époxyde en formation de basse viscosité avec le thermoplastique comme phase dispersée. En effet, on passe



d'un système de type solution d'un polymère dans un solvant (évolutif) à une suspension de particules de polystyrène dans ce solvant. Il en résulte une diminution de la viscosité, la fraction volumique occupée par le polystyrène diminuant.

De plus lors de la séparation de phase, la conversion du système réactif époxy-amine étant relativement faible et la viscosité du mélange étant gouvernée par celle de la phase thermodurcissable, on observe alors une baisse de la viscosité de la formulation lors de la séparation de phase.

Pour le système avec une concentration en PS égale à 30 wt.%, l'événement correspondant à la séparation de phase se passe lorsque  $t \sim 14\ 000$ s. Le temps d'apparition de la séparation est plus grand dans ce cas ce qui s'explique d'une part par la dilution des réactifs qui diminue la vitesse de la réaction de polycondensation et d'autre part par l'augmentation de la viscosité initiale de la solution qui ralentit les mécanismes de diffusion. L'événement correspondant à la séparation de phase est marqué par une nette augmentation de la viscosité suivie d'une diminution rapide. L'augmentation de la viscosité caractérise la formation d'une structure co-continue epoxy-amine/PS. Ensuite la diminution observée peut être interprétée par la destruction du réseau interpénétré du mélange <sup>7</sup>.

Le temps de gel d'un système réactif époxy-diamine correspond à une étape importante lors de la réticulation permettant de se rendre compte de l'état d'avancement de la réaction. Le point de gel est associé au point auquel la tangente de l'angle de perte  $\tan\delta$  est indépendante de la fréquence de mesure, comme le proposent Chambon et Winter <sup>8</sup>. Cependant, pour des raisons de commodité, nous avons préféré caractériser l'évolution de la réaction par le temps associé à l'intersection du module de conservation  $G'$  et du module de perte  $G''$ <sup>9</sup>, que nous dénommerons abusivement "temps de gel". Le suivi rhéologique par mesure des modules dynamiques en fonction du temps à fréquence donnée (10 rad/s) et à température donnée (150 °C) permet de connaître ce temps de gel comme indiqué sur la Figure 8 :

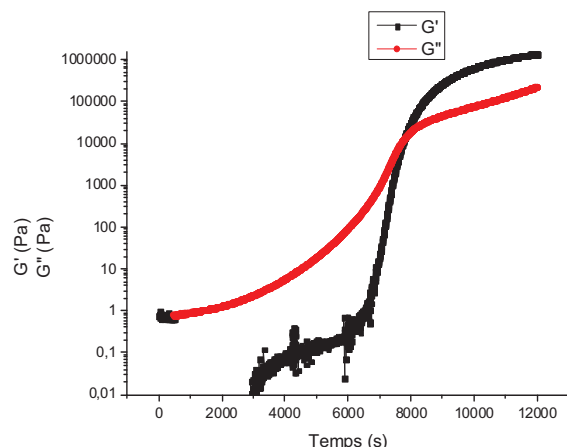


Figure 8: Module  $G'$  et Module  $G''$  pour un système DGEBA-MCDEA réticulés à  $T = 150^{\circ}\text{C}$

Il est également possible par comparaison entre la rhéologie et les données d'analyse thermique de remonter aux taux de conversion associés à la séparation de phase ainsi qu'à la gélification (Figure 9). La courbe a été obtenue en caractérisant la cinétique de réaction en mode isotherme par la méthode discrète. Chaque point correspond à la conversion du système réactif à un temps donné.

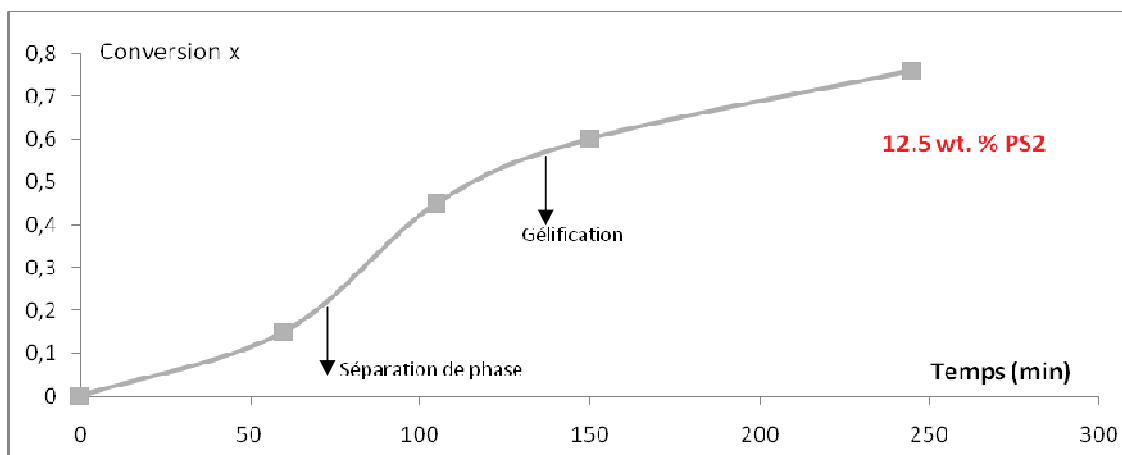


Figure 9 : Représentation de la conversion en fonction du temps de réticulation pour un système Epoxy/PS 12.5%  $T = 150^{\circ}\text{C}$

Il peut être constaté que lors de la cuisson, la séparation de phase intervient avant le temps de gel. Pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.%, la séparation de phase a lieu lorsque le réseau DGEBA-MCDEA

a atteint une conversion de 20%. Le temps de gélification est obtenu pour un taux de conversion égale à 0,6.

La Figure 10 montre l'influence de la concentration en polystyrène sur le temps de gélification. On constate que le temps de gel augmente avec la concentration en PS, ce qui reflète l'effet de dilution en réponse à l'augmentation de la teneur en thermoplastique dans la formulation. On note qu'une transition liquide solide est toujours observée dans la gamme de concentrations en PS explorée, même si, comme nous l'avons vu plus haut, les morphologies associées varient fortement avec la teneur en PS.

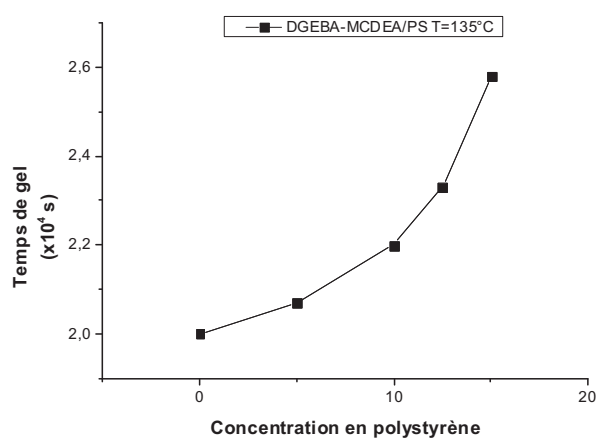


Figure 10 : Evolution du temps de gel en fonction de la concentration en PS pour T = 135°C

#### ***II.4. Concentrations au voisinage du point critique***

Alors que les mesures rhéologiques ne dénotent pas de comportement singulier au voisinage du point critique (12,5% en masse de polystyrène), les mélanges après cuisson présentent une apparence (d'un point de vue macroscopique) très particulière. En effet, pour les formulations dont la concentration en PS se situe entre 10 et 14 % en masse, une structuration sous forme de couches macroscopiques apparaît lors de la réticulation d'un échantillon massif. Ce comportement a déjà été rapporté par Lopez et al. pour un système Epoxy/PS<sup>5, 6</sup>. Chaque couche présente une morphologie qui lui est propre comme le montre la figure 11 pour un mélange contenant 12,5 wt % de PS. La couche inférieure est constituée d'une morphologie pour laquelle le thermoplastique est dispersé sous forme de nodules sphériques dans une matrice époxy-diamine. A l'inverse, la couche supérieure présente une inversion de phase, à savoir des nodules d'époxy-diamine en suspension concentrée dans une matrice PS. Tout se passe donc comme si, ce matériau qui contient 12,5 wt% de PS, présentait deux "phases" l'une correspondant à ce qu'on attendrait d'une faible teneur en PS et

l'autre d'une forte teneur en PS. En conséquence, lorsque la cuisson d'une formulation contenant 12,5 wt% de PS est réalisée à 150°C de façon à obtenir un matériau épais, on n'obtient pas de structure cocontinue, mais une structuration en deux couches, chacune d'elle étant associée à un milieu hétérogène. On observe également que l'adhésion entre les deux couches entre elles est très faible, la couche inférieure étant aisément pelable. Ce phénomène qui intervient précisément dans la gamme de concentrations en polymère thermoplastique ciblée vis-à-vis de l'application a donné lieu à une étude plus détaillée, dans le but d'en appréhender son origine et de l'éviter.

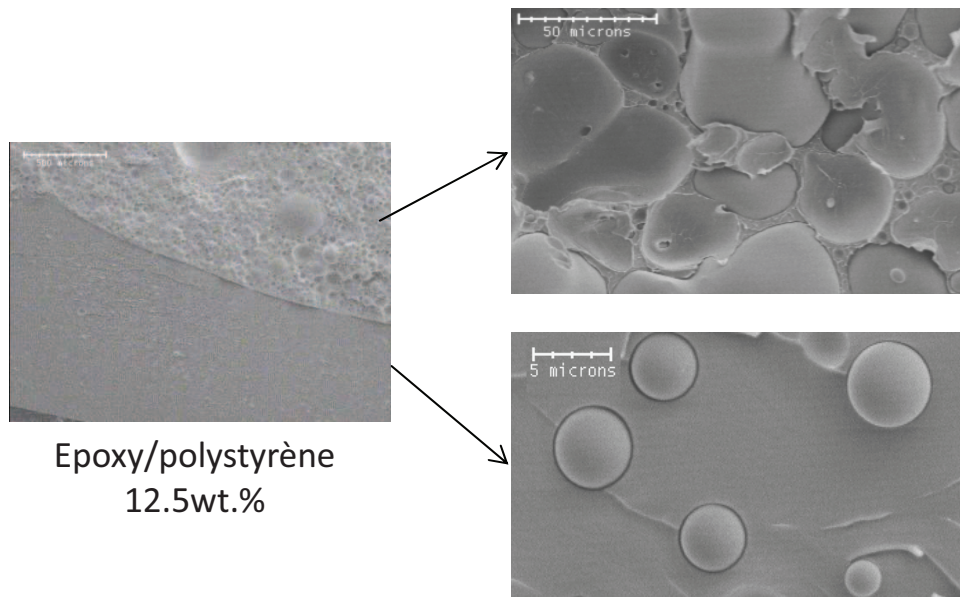


Figure 11: Micrographies MEB des morphologies générées par un mélange PS/DGEBA à 12.5 wt. % à T = 135°C

### **III. Etude de la structuration en couches**

Dans un premier temps, les matériaux sont issus de formulation DGEBA-MCDEA avec un rapport stœchiométrique égal à 1, contenant des quantités en polystyrène proches du point critique (12,5 wt.%). Ils ont été cuits dans des moules en aluminium.

La formation d'une structure en couches a été obtenue lorsque la concentration initiale en thermoplastique varie entre 10 et 14 % en masse. Pour cette gamme de concentrations la morphologie interpénétrée résultant de la décomposition spinodale n'a pu être obtenue. Au contraire, une structuration en couches, elles-mêmes présentant une séparation de phase de type binodale a été observée. Les différentes morphologies des matériaux sont schématisées sur la Figure 12. Dans les paragraphes suivants, nous nous concentrons sur des concentrations en polystyrène comprises entre 10 et 14%.

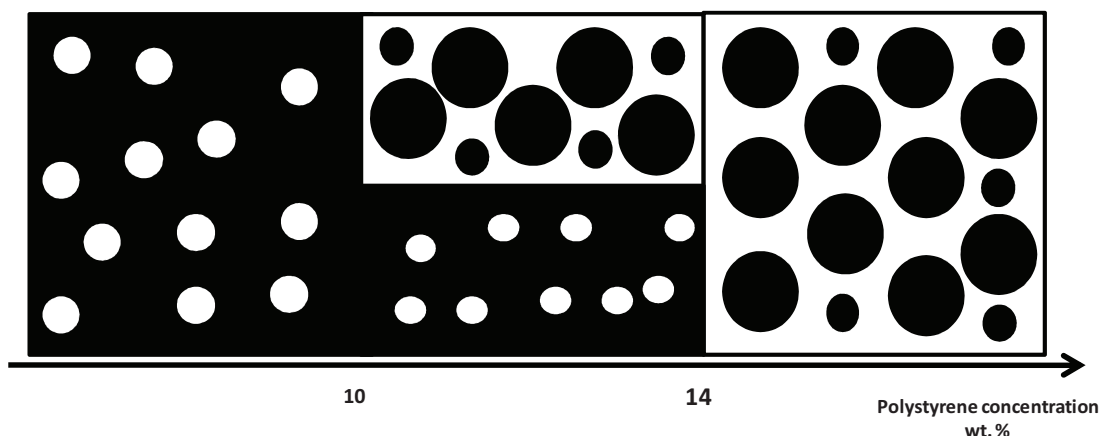


Figure 12: Schéma montrant la morphologie du mélange biphasique en fonction de la teneur en PS.

### III.1 Etude de la formation de la structure en couches

#### III.1.1. Influence de la teneur en polystyrène

Nous avons étudié l'influence de la teneur en PS sur la structure des couches, dans le domaine de concentration où elles apparaissent.

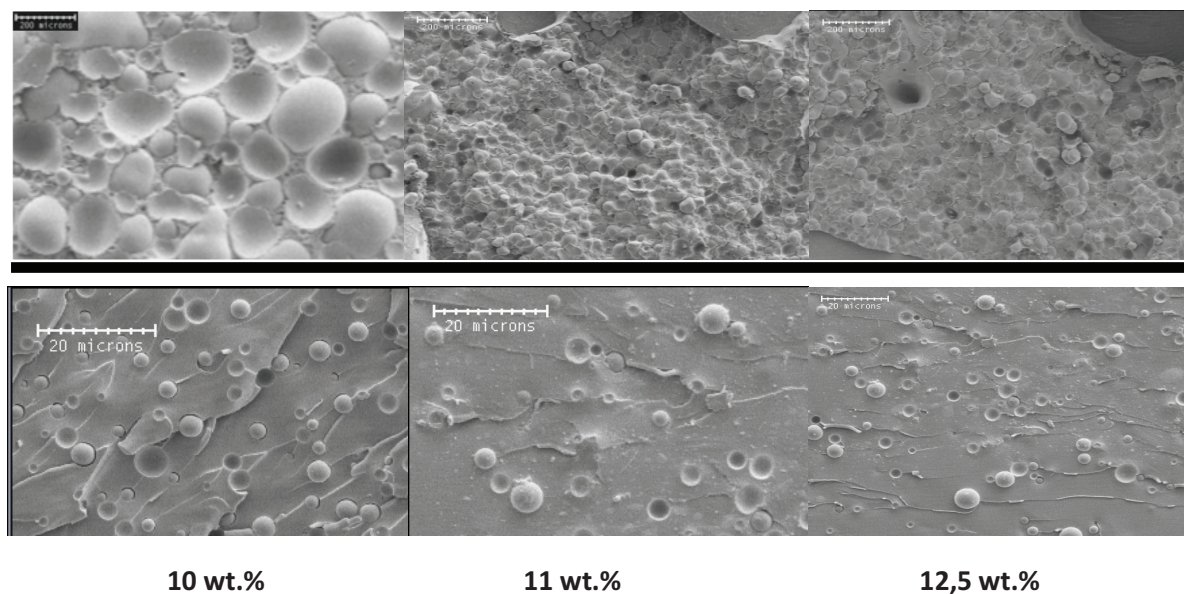


Figure 13: Micrographies MEB (même grossissement) des matériaux biphasiques (couche inférieure (photographies du bas) et supérieure (photographies du haut) pour différentes concentrations réticulé à T = 135°C.

Les micrographies MEB de la Figure 13 montrent que dans l'intervalle de concentration 10 – 12,5 wt.% l'augmentation de la concentration entraîne une diminution de la taille des nodules époxydiamine de la couche supérieure (phase inverse). Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation de

la viscosité du mélange Epoxy/PS avec l'augmentation en teneur de thermoplastique qui ralentit la coalescence des domaines époxy-diamine avant leur gélification, créant ainsi des domaines de faibles diamètres. La taille des nodules PS de la couche inférieure reste relativement inchangée lorsque la concentration augmente.

### III.1.2. Influence de la température de polymérisation

L'influence de la température a été étudiée sur la gamme 90°C – 180 ° C pour une concentration égale à 12,5 wt%. Une structure en deux couches est obtenue dans ce domaine de températures. La Figure 14 montre la hauteur relative de la couche supérieure en fonction de la température.

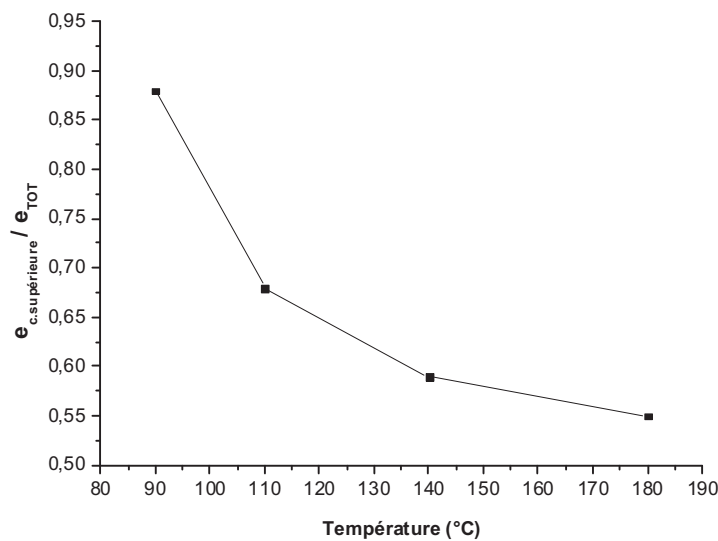


Figure 14 : Evolution de l'épaisseur relative de la couche supérieure en fonction de la température pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.%

Lorsque la température de polymérisation diminue de 180°C à 90°C, l'épaisseur relative de la couche supérieure augmente de 55% à 87% du total. Autrement dit lorsque la température de cuisson augmente, la couche inférieure devient de plus en plus épaisse. La forme de la courbe suggère qu'en diminuant la température en dessous de 90°C on pourrait obtenir un système homogène. En pratique, on observe une insolubilité du polystyrène aux environs de 70°C.

La morphologie du matériau biphasique contenant 12,5 wt.% change également en fonction de la température comme le montre la Figure 15 :

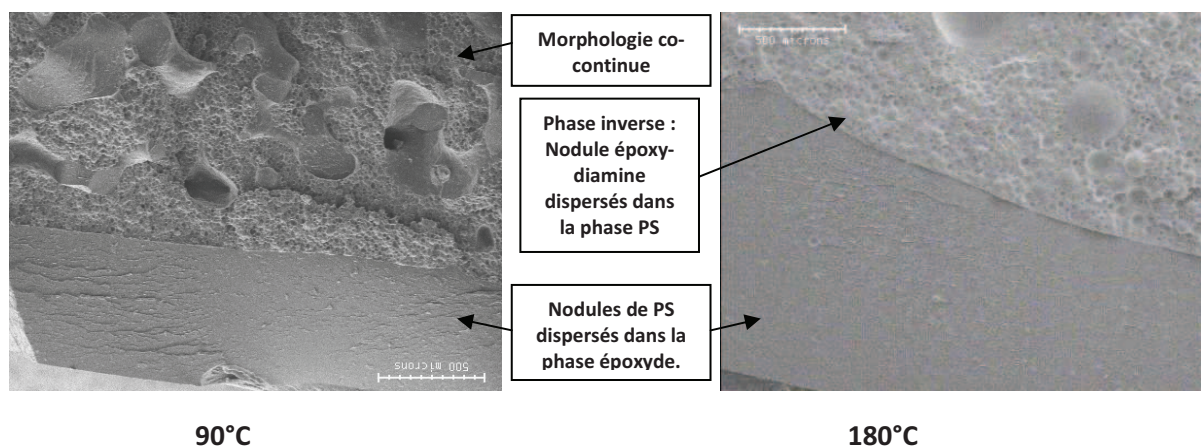


Figure 15 : Micrographies MEB du matériau Epoxy/PS 12.5 wt.% réticulé à 90°C et 180°C

Une morphologie co-continue de la phase supérieure est observée lorsque la température de polymérisation est de 90°C pour un mélange contenant 12,5 wt.%. Corrélativement, la couche inférieure montre une dispersion de nodules de PS dans une matrice thermodurcissable. La taille des nodules PS dispersés dans la phase thermodurcissable diminue avec la température comme le montre la Figure 16.

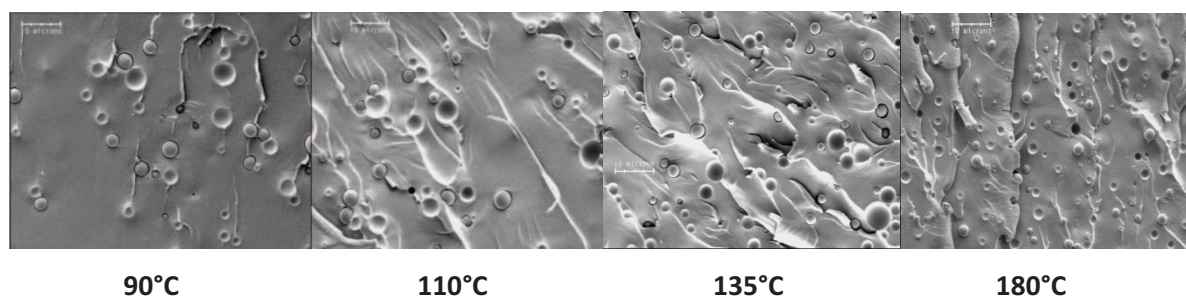


Figure 16 : Morphologie de la couche inférieure des matériaux Epoxy/PS 12.5wt.% réticulés à différentes températures

Il est possible à partir des résultats expérimentaux de dresser un diagramme des différentes morphologies générées en fonction de la teneur en polystyrène et de la température de polymérisation comme le montre la Figure 17:

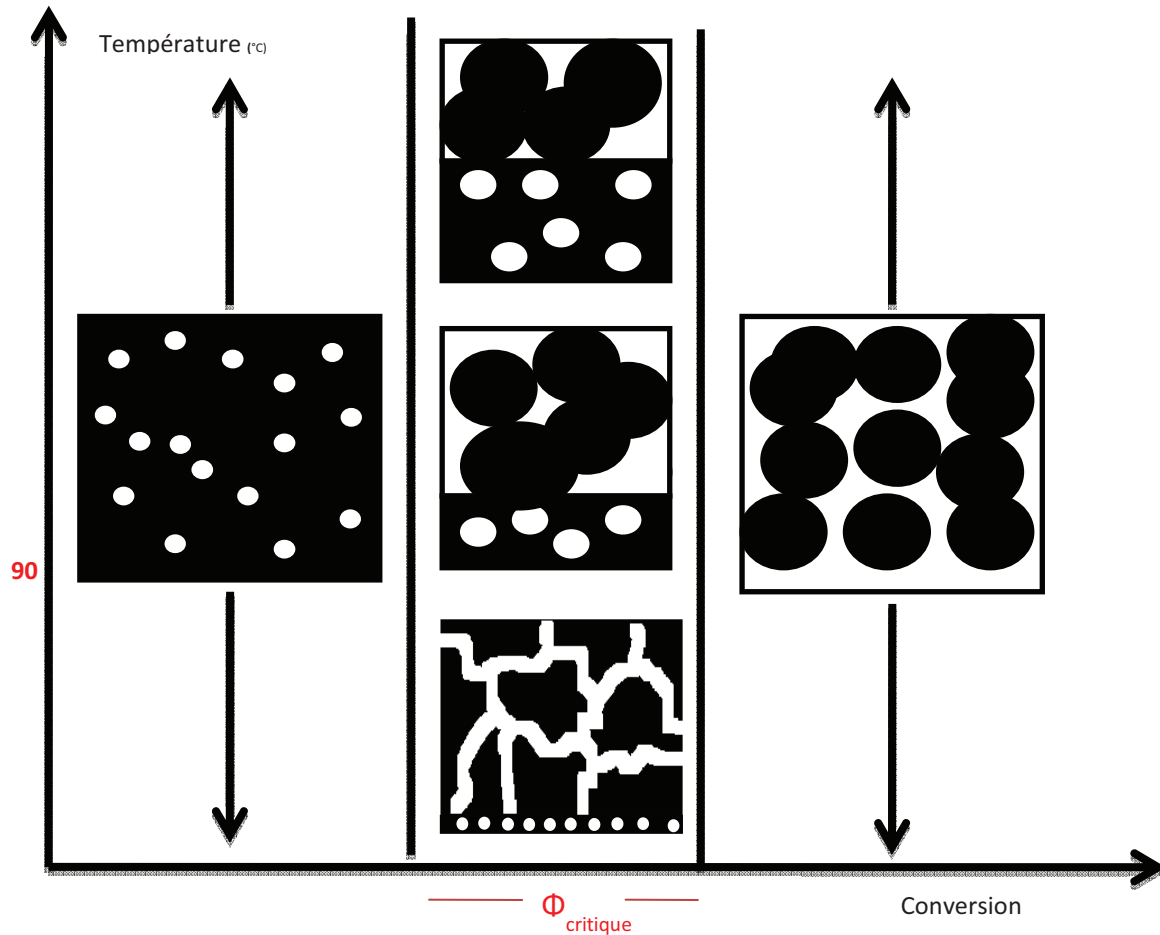


Figure 17 : Schéma des morphologies générées pour différentes températures en fonction de la concentration en PS.

### III.1.3. Influence de la masse molaire

Trois polystyrènes de différentes masses molaires ont été étudiés, PS1, PS2 et PS3. L'analyse par chromatographie à exclusion stérique dans le THF a permis de les caractériser. Les résultats ont été répertoriés dans le tableau 4 du Chapitre II. Ils couvrent une gamme de masses molaires allant de  $M_w = 53000$  à  $350000$  g/mol.

La variation de la masse molaire du PS modifie la contribution d'origine entropique à l'enthalpie libre, de telle sorte que le diagramme de phase dépend de la masse molaire, notamment la concentration correspondant au point critique ainsi que le degré d'avancement correspondant à la séparation de phase à une température donnée (Figure 18).



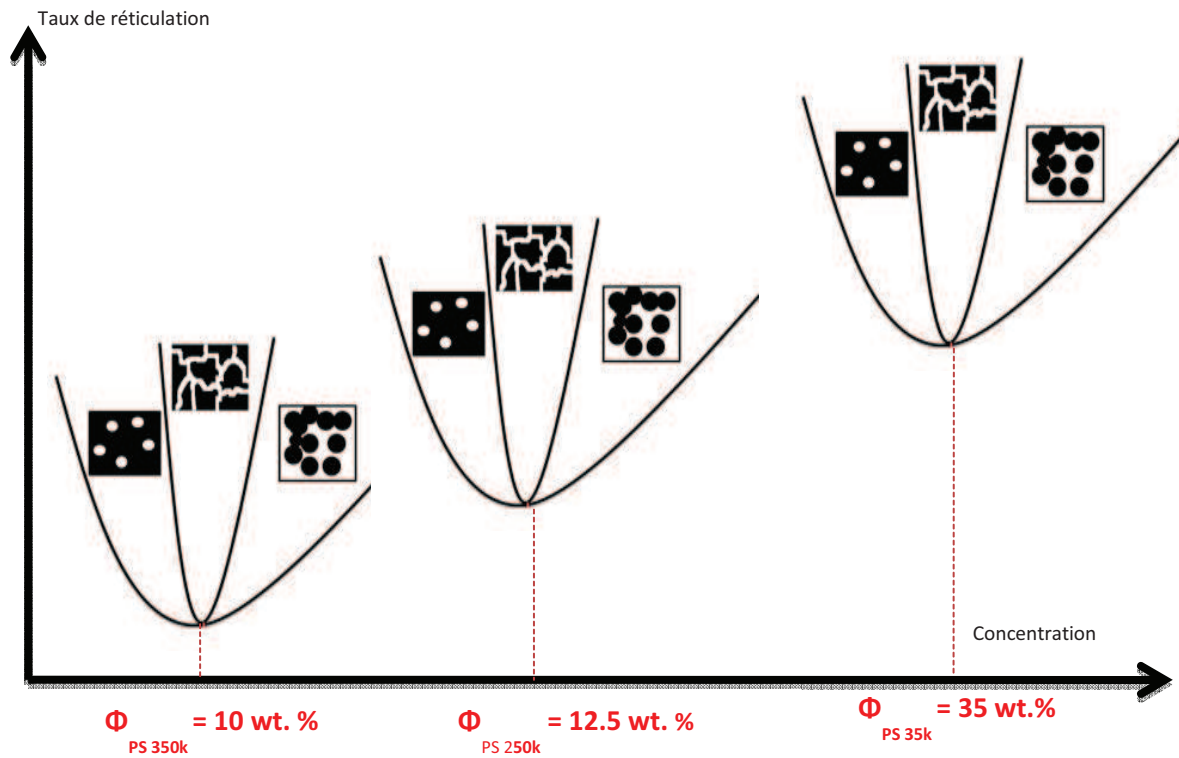


Figure 18 : Diagramme de phase schématisant la concentration critique en PS en fonction du taux de conversion pour les 3 polystyrènes PS1, PS2, PS3.

La figure 19 montre, à la température de 135°C et pour la concentration critique à laquelle le matériau biphasique présente une morphologie interpénétrée soit 35% en poids pour le PS de faible masse et 10% en poids pour le PS de forte masse, l'évolution de la viscosité complexe aux premiers stades de la cuisson. Le temps auquel a lieu le phénomène de séparation de phase est plus court pour les formulations à plus forte masse molaire, conformément à la perte d'entropie introduite par des chaînes plus longues.

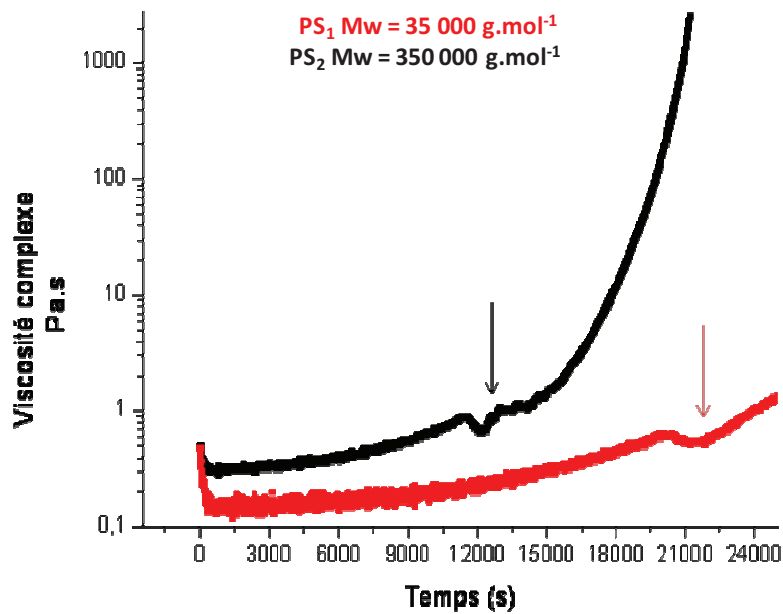


Figure 19 : Evolution de la viscosité complexe en fonction du temps pour des systèmes Epoxy/PS avec une masse molaire de  $35\,000\text{ g.mol}^{-1}$  (Epoxy/PS<sub>1</sub> 35 wt.%) et  $350\,000\text{ g.mol}^{-1}$  (Epoxy/PS<sub>2</sub> 10 wt.%) réticulés à  $135^{\circ}\text{C}$ . La séparation de phase étant marquée par des flèches.

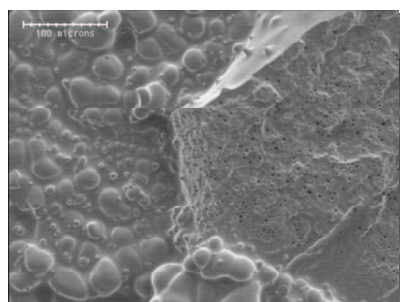
Le tableau 4 présente le temps de séparation de phase pour des systèmes Epoxy/PS (à morphologies interpénétrées : Epoxy/PS<sub>1</sub> 35 wt.%, Epoxy/PS<sub>2</sub> 12,5 wt.% et Epoxy/PS<sub>3</sub> 10 wt.%) à différentes masses molaires réticulés à une température de  $135^{\circ}\text{C}$ .

Masse molaire du polystyrène	Temps de séparation de phase
PS <sub>1</sub> = $35\,000\text{ g.mol}^{-1}$	$2,7.10^4\text{ s}$
PS <sub>2</sub> = $250\,000\text{ g.mol}^{-1}$	$1,25.10^4\text{ s}$
PS <sub>3</sub> = $350\,000\text{ g.mol}^{-1}$	$1,1.10^4\text{ s}$

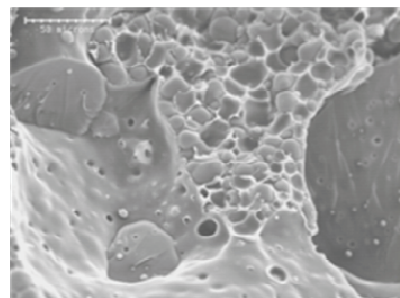
Tableau 4 : Temps de séparation de phase en fonction de la masse molaire à la concentration critique pour  $T = 135^{\circ}\text{C}$

Pour des compositions proches du point critique, les matériaux réticulés à  $90^{\circ}\text{C}$  sur un moule en aluminium, montrent les morphologies de la Figure 20. Quelle que soit la masse molaire du polystyrène, une structure en couches est obtenue. Elle présente une morphologie co-continue (pour la couche supérieure) comme il a pu être vérifié par une dissolution sélective de la phase PS et

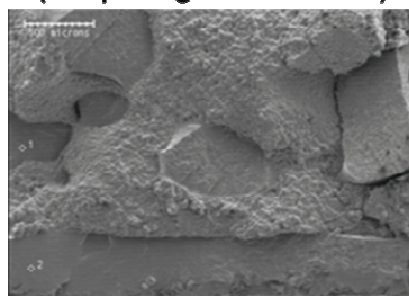
également une morphologie de type nodules de PS dispersés dans une matrice thermodurcissable (pour la couche inférieure).



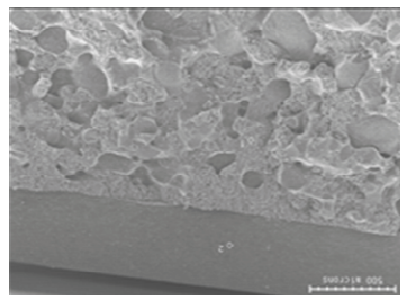
**Couche supérieure  
(morphologie co-continue)**



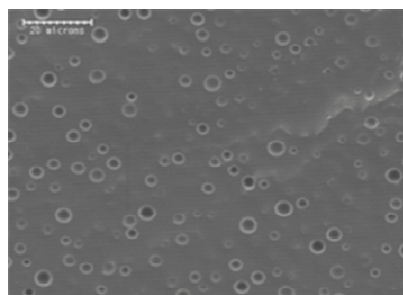
**Couche supérieure  
(morphologie co-continue)**



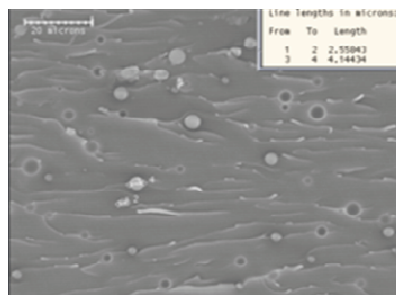
**Matériau à structure en  
couches PS 1**



**Matériau à structure en  
couches PS 3**



**Couche inférieure (Particules  
de PS dispersées dans la  
matrice époxyde**



**Couche inférieure (Particules  
de PS dispersées dans la  
matrice époxyde**

(a)

(b)

Figure 20 : Micrographes MEB des surfaces du matériau fracturé obtenu avec (a) du polystyrène PS1 -35 000g.mol<sup>-1</sup>- et (b) avec du polystyrène PS3 -350 000 g.mol<sup>-1</sup>

Une observation plus fine des couches supérieures quelle que soit la masse molaire du polystyrène montre l'existence d'une double séparation de phase. Des nodules époxy-diamine sont dispersés dans la phase polystyrène mais ils contiennent eux même des nodules de PS comme l'indiquent les micrographies de la Figure 21:

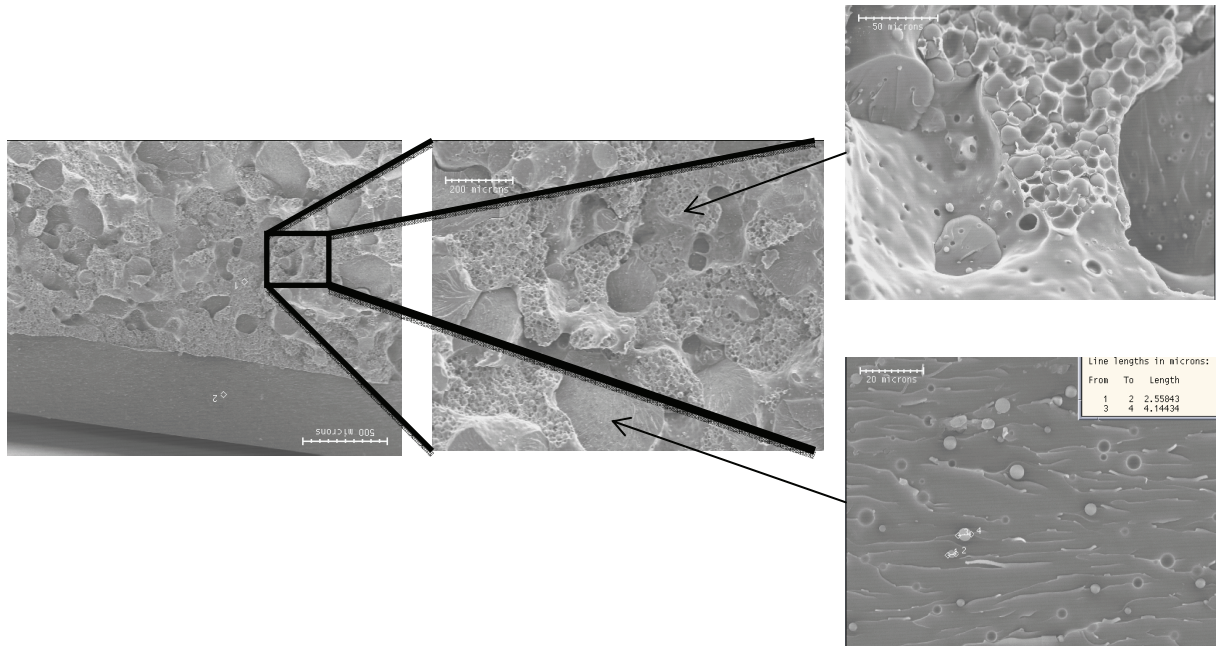


Figure 21 : Micrographes MEB montrant la double séparation de phase au sein de la couche supérieure

L'effet de la masse molaire sur les morphologies co-continues présentées à la Figure 20, montre que pour les matériaux contenant des masses molaires de l'ordre de  $35\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la taille des nodules époxy-diamine présents dans la phase riche en polystyrène ( $5 - 40\ \mu\text{m}$ ) est plus importante que dans le cas des mélanges avec le polystyrène de masse molaire  $350\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $8 - 18\ \mu\text{m}$ ). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que lorsque la taille des chaînes de polystyrène augmente, les chaînes deviennent alors plus incompatibles. Une quantité plus faible de nodules à base de polyépoxyde peut être dispersée dans la phase thermoplastique.

### III.2. Contrôle de la formation de la structure en couches

Un des objectifs de ce travail de thèse consiste à contrôler la formation d'un matériau biphasique interpénétré. Jusqu'ici en formulant le matériau biphasique, il apparaît en cours de cuisson la formation d'une structure en couches. Bien que fine suivant les conditions de cuisson, l'existence d'une couche située sur la face inférieure du matériau jouerait le rôle de couche isolante pour l'élaboration du matériau conducteur. Il convient alors de trouver un moyen de s'affranchir de cette structure en couches. Est-il possible par optimisation des conditions expérimentales de température, de réticulation et de concentration, d'obtenir un matériau avec une morphologie co-continue ?

Nous avons choisi d'agir dans un premier temps sur la nature du moule.

### III.2.1. Effet du moule

Afin d'étudier l'influence de la nature du moule sur la formation de la structure en couches, des réticulations ont été réalisées sur des moules de nature chimiques différentes.

L'utilisation d'une surface de polytétrafluoroéthylène (PTFE) permet d'empêcher la formation de la structure en couche pour des températures de réticulation inférieures à 100°C. L'utilisation d'un moule dans lequel une moitié du fond est recouverte d'un film de Téflon comme le montre la photographie présentée sur la Figure 22 permet de s'en rendre compte. Précisément au-dessus de l'endroit où se trouve le téflon, une seule couche apparaît. Dans la partie en aluminium, l'épaisseur de la couche riche en époxyde croit lorsqu'on s'éloigne du téflon. Pour un matériau dont la composition en polystyrène est de 12.5 wt.% polymérisé à 90°C, dans un moule en aluminium une couche inférieure riche en polyépoxyde correspondant à 13% de l'épaisseur totale est obtenue (conformément à ce qui a été exposé plus haut). On ne distingue apparemment aucune différence de morphologie de la couche supérieure en présence ou en l'absence de téflon.

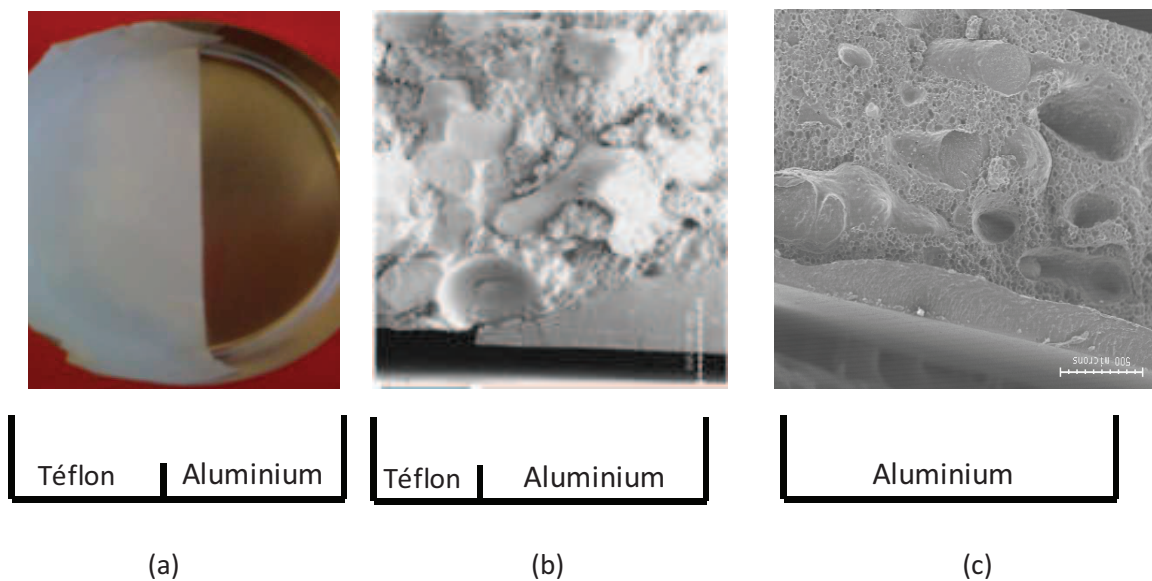


Figure 22 : Photographie du (a) moule fonctionnel, (b) matériau biphasique contenant 12.5 % PS réticulé à T = 90°C sur le moule bimatière et (c) matériau biphasique contenant 12.5 % PS réticulé à T = 90°C sur un moule en aluminium.

Des moules de différente nature chimique ont été utilisés. Le Tableau 5 trace le bilan de l'existence d'une structure bicouche ou non. On remarque que des surfaces de faible énergie (Téflon, Silicone) conduisent à un matériau homogène.

Nature du moule	Formation d'une structure en couches
Aluminium	OUI
Verre	OUI
Téflon	NON
Silicone	NON

Tableau 5 : Différents types de moules utilisés pour étudier la formation de la structure en couches pour des températures de réticulations inférieures à 100°C

L'étude de l'influence de la température de réticulation a été réalisée sur les différents moules. La Figure 23 montre le pourcentage relatif de la couche inférieure en fonction de la température. On note que l'utilisation d'un moule en PTFE ne parvient pas à supprimer la structuration en couches du matériau à toutes les températures. Il apparaît également que lorsque la température augmente, l'épaisseur de la couche inférieure augmente quelle que soit la nature du substrat.

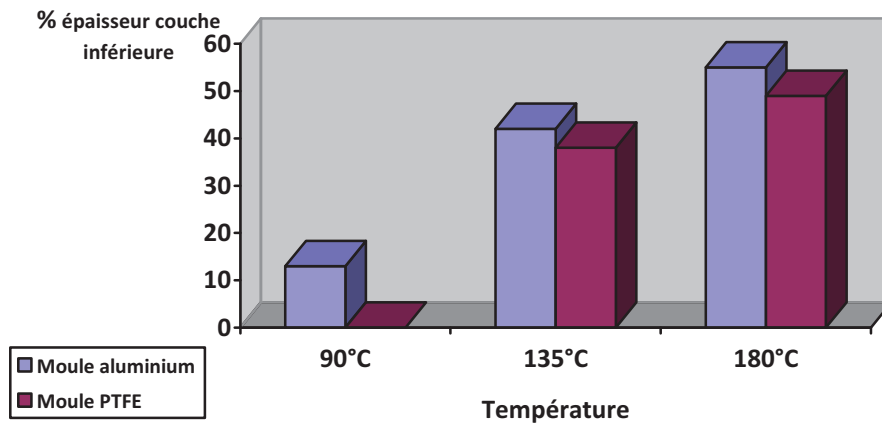
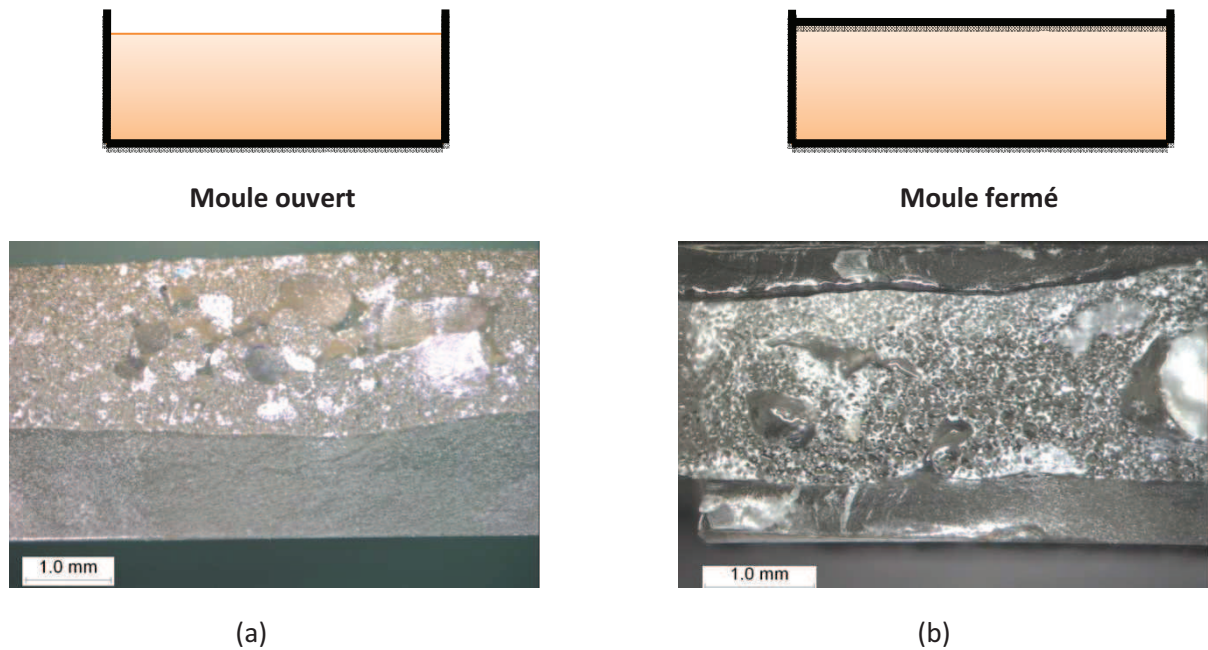


Figure 23 : Pourcentage relatif de l'épaisseur de la couche inférieure en fonction de la température de réticulation pour deux substrats de natures chimiques différentes.

### III.2.2. Matériaux tri-couches

La formation de la structure en bicouches est observée lorsque le moule est ouvert. Nous avons cherché à savoir si la gravité était responsable de cette structuration et avons donc considéré la cuisson dans des moules fermés symétriques, conformément à la Figure 24. Cette figure montre que nous obtenons alors des structures tricouches non symétriques, dans les conditions où des bicouches sont obtenues en moule ouvert. Dans les matériaux tri-couches, l'épaisseur des couches externes est différente montrant une certaine dissymétrie du matériau et donc du processus. En effet la couche inférieure possède une épaisseur de l'ordre de 0,8 mm contre 0,5 mm pour la couche externe supérieure. Il est à noter que les épaisseurs des couches ne sont pas tout à fait constantes.



**Figure 24 : Photographie des matériaux réticulés à moule ouvert (a) et moule fermé (b) pour une concentration en PS à 12,5 wt.% réticulé à T = 135°C.**

La température de polymérisation a un effet sur la morphologie de la couche interne. En effet lorsque la température de réticulation est inférieure à 90°C, la morphologie générée est de type co-continue pour la couche interne. Par contre lorsque la température est supérieure à 90°C, la morphologie de la couche centrale est constituée de nodules d'époxy-diamine dispersés dans une matrice thermoplastique. En effet lors d'une élévation de la température de réticulation, l'épaisseur des couches externes riche en polyépoxyde, au contact du moule en aluminium augmente (cf effet de la température III.1.2.). Cet effet entraîne alors une augmentation de la concentration en polystyrène dans la couche centrale, ce qui permet le passage d'une structure co-continue à une structure inverse. (cf effet de la concentration en thermoplastique III.1.1.)

La morphologie des couches externes, à savoir des nodules de PS dispersés dans une matrice époxyde, reste en revanche inchangée quelle que soit la température de réticulation. La taille des nodules sphériques de PS diminue légèrement lorsque la température de polymérisation augmente.

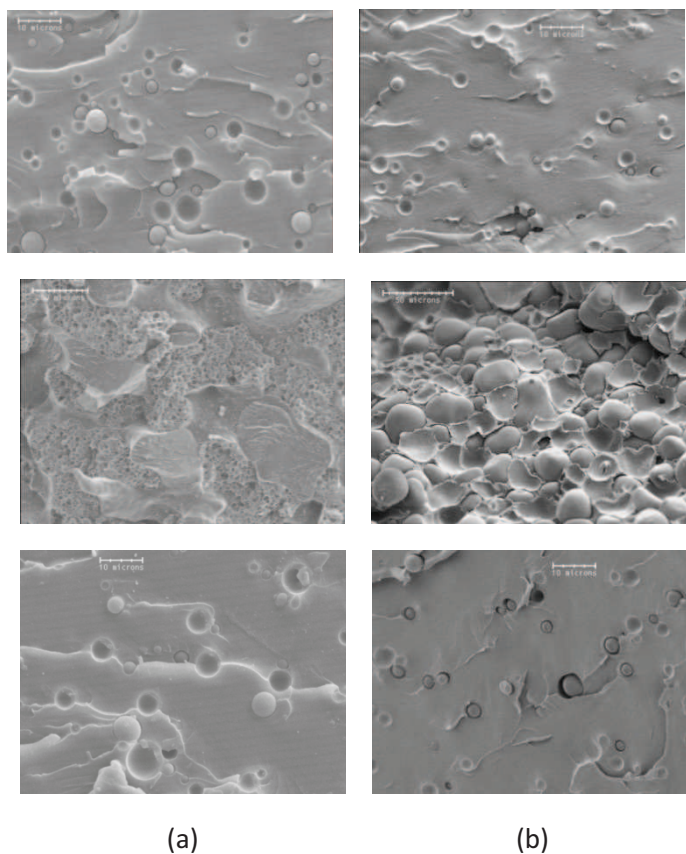


Figure 25 : Micrographies MEB d'un matériau tri-couches réticulé dans un moule fermé pour une composition de 12,5% pour (a)  $T = 90^{\circ}\text{C}$  et (b)  $T = 135^{\circ}\text{C}$

### III.2.3. Matériaux monocouche

En recouvrant le moule de téflon et en effectuant une cuisson à température inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$ , il est possible d'obtenir un matériau biphasique co-continu totalement homogène ne présentant pas de variation de composition selon l'épaisseur. Pour connaître le pourcentage de co-continuité, il est possible de mesurer la fraction en masse de la phase thermoplastique extraite par dissolution dans un solvant sélectif (Figure 26).

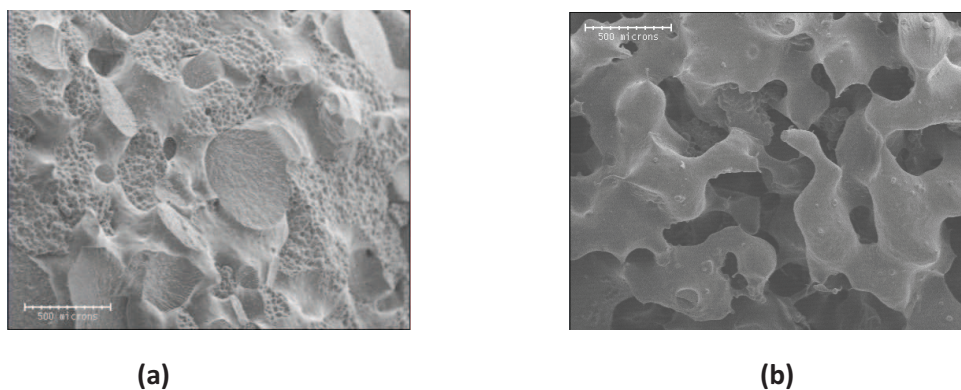


Figure 26 : Micrographies MEB d'un matériau co-continu sans extraction sélective de la phase thermoplastique (a) et après extraction sélective (b).



Le tableau 6 regroupe le pourcentage de co-continuité pour des systèmes présentant deux morphologies distinctes contenant 5 wt.% et 12.5 wt.% en masse de polystyrène réticulés à une température de 90°C.

Matériau	Pourcentage de co-continuité	Morphologie
5 wt.%	3%	Phase PS dispersée
12.5 wt.%	112%	Matériau interpénétré

Tableau 6 : Pourcentage de co-continue mesuré par extraction de la phase thermoplastique par un solvant sélectif

Dans le cas où le matériau est constitué de 12.5 wt.% de polystyrène, le pourcentage de co-continuité mesuré est supérieur à 100%. Ce résultat montre d'une part une continuité de la phase riche en polystyrène et d'autre part la présence de nodules époxy-diamine inclus dans cette phase et donc extraits en même temps que cette dernière.

## **IV. Discussion**

### ***IV.1. Confrontation avec la littérature***

L'observation de structures en couches a été rapportée récemment dans la littérature et semble caractéristique de matériaux obtenus par RIPS. Ramirez et al. <sup>6</sup> ainsi que Lopez et al. <sup>10</sup> ont étudié le système Epoxy/Polystyrène et observent également la structure en couches pour des teneurs en polystyrène proche de la concentration critique sans toutefois donner une quelconque justification quant à l'éventuelle origine de ce phénomène. La masse molaire du polystyrène étudié dans leurs études est de 230 000 g.mol<sup>-1</sup> (proche de PS<sub>2</sub> dans notre cas). Les auteurs se placent uniquement à trois différentes températures supérieures à la Tg du PS pour élaborer le matériau, à savoir 100, 120 et 140°C. Par ailleurs les auteurs n'observent pas de structures en couches pour des concentrations en polystyrène éloignées de la concentration critique.

La différence de densité des deux composants époxy-diamine (d = 1,16) et polystyrène (d = 1,016) pourrait être à l'origine du crémage de la phase thermoplastique observé dans le cas de notre étude avec le système époxy/PS. Une évaluation au premier ordre de la dynamique d'une particule de PS de taille 10µm dans un système réactif époxy-diamine peut être réalisée à l'aide de la relation de Stokes.

$$\Delta\rho \frac{4\pi}{3} R^3 g - 6\pi R \eta V_{\text{lim}} = 0 \quad \Rightarrow \quad V_{\text{lim}} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho R^2}{\eta} g$$

L'application numérique pour une viscosité de 0,05 Pa.s (150°C) donne une vitesse de crémage de :

$$V_{\text{crémage}} = 0,64 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1} \text{ soit } V_{\text{crémage}} = 2,3 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$$

Ce calcul est évidemment un ordre de grandeur puisqu'il ne tient pas compte de l'augmentation de la viscosité due à la polymérisation. Néanmoins, l'ordre de grandeur de 1000  $\mu\text{m}$  pour une réaction durant plusieurs heures reste tout de même compatible avec l'expérience compte tenu de l'épaisseur de la couche inférieure trouvée expérimentalement.

Cependant, l'expérience consistant à utiliser un moule fermé pour réaliser la réticulation permet d'écarter cette hypothèse. En effet lorsque la partie supérieure est recouverte également du moule en aluminium, il apparaît également une couche supérieure créant ainsi un matériau tri-couche. Chen et al. <sup>11</sup> ont également rejeté l'hypothèse de la gravité comme moteur de ce phénomène en réticulant le matériau en position verticale.

Dans notre étude, il a été démontré que la nature chimique du moule avait un impact important puisque avec les températures adéquates, il est possible d'obtenir un matériau homogène et éviter ainsi la formation de la structure en couches. Pour étudier l'influence de l'énergie de surface du moule, il a été utilisé un moule en aluminium non traité et un moule en aluminium traité par plasma gazeux de  $\text{CF}_4$  pour rendre la surface hydrophobe. Aucun effet n'a alors été observé quant à la formation des couches, bien qu'une diminution de la tension de surface du moule ait pu être observée par mesure d'angles de goutte. De la même manière Chen et al. <sup>11</sup> ont quant à eux utilisé une surface de verre traitée et non traitée par une couche hydrophobe par voie chimique sans avoir observé de différence.

Zhang et al ont été les seuls à décrire la formation de la structure en couches pour des systèmes comme Epoxy/polyimide et Epoxy/polysulfone et proposent une explication basée sur l'asymétrie dynamique de séparation de phase due à la différence des propriétés viscoélastiques des composants du mélange <sup>12-14</sup>. En effet, au moment de la séparation de phase, la phase riche en thermoplastique possède une viscosité et une élasticité largement supérieures à celles de la phase riche en époxyde. Ces mêmes auteurs proposent un schéma bilan explicatif (Figure 27) montrant une « rétraction » de la phase thermoplastique créant ainsi une structure en couches. Pour une composition proche du point critique et lors de la séparation de phase, une structure bi-continue serait alors formée. Elle croit dans un premier temps, en même temps que se forme la phase riche en thermoplastique, jusqu'à ce que la fraction volumique du thermoplastique diminue progressivement par suite de l'asymétrie de dynamique des deux composants. Progressivement la phase riche en thermoplastique s'enrichit encore et cette phase commence à se rétracter en raison de l'élasticité du

réseau d'enchevêtrements du thermoplastique. Simultanément, les deux phases se renforcent en composant majoritaire, conduisant à une rétraction plus forte de la phase riche en thermoplastique. Il en résulte la création de pores plus larges de la phase thermodurcissable et éventuellement son expulsion partielle sous la forme d'une couche entourant la phase thermoplastique. Simultanément, la morphologie de la phase interne correspond à une inversion de phase dans laquelle des nodules de thermodurcissables sont dispersés dans la phase thermoplastique.

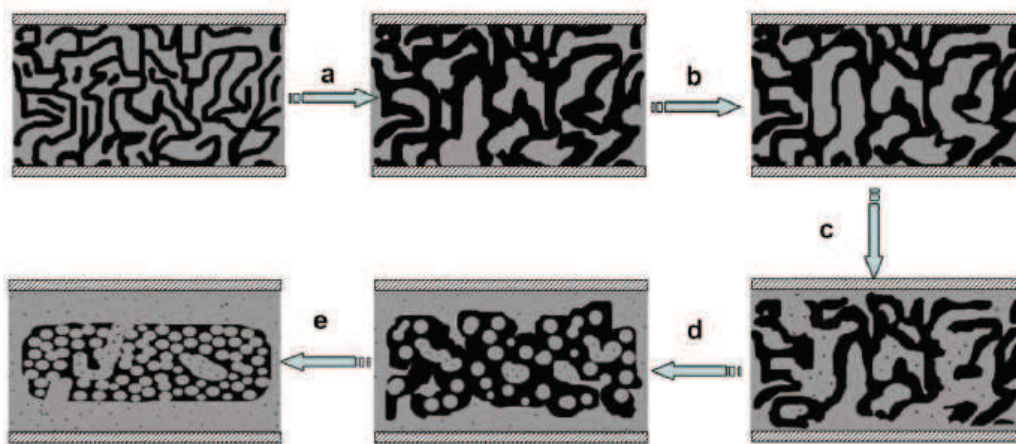


Figure 27 : Schéma du mécanisme de formation de la structure en couche proposé par Han et al. <sup>12</sup>

La logique de ce raisonnement veut que les conséquences de l'asymétrie dynamique, qui augmente lorsque la température baisse, soient de plus en plus importantes quand la température est basse. Or, dans le cas de notre étude, il a été démontré que lorsque la température de réticulation est inférieure ou égale à la  $T_g$  du polystyrène, l'épaisseur relative de la couche supérieure est largement plus grande que dans le cas où la température de cuisson est plus élevée que la  $T_g$  du PS. En effet, comme l'indique la Figure 28, la viscosité de  $PS_2$  chute fortement en fonction de la température. C'est donc à basse température que l'asymétrie dynamique est la plus grande. Parallèlement, la valeur du module élastique pour une fréquence de cisaillement de  $10^{-2}$  Hz chute également avec la température ce qui se traduit par une diminution de l'élasticité du thermoplastique pour des températures au delà de la  $T_g$ .

L'asymétrie dynamique voudrait que la formation de la structure en couches soit plus prononcée dans le cas des températures en dessous de la  $T_g$  du PS or nous avons démontré expérimentalement l'opposé dans le cas du système Epoxy/PS. Typiquement pour une réticulation conduite à une température égale à  $90^\circ C$ , l'épaisseur relative de la couche supérieure est de 0,9 contre 0,5 pour une température de  $180^\circ C$ .

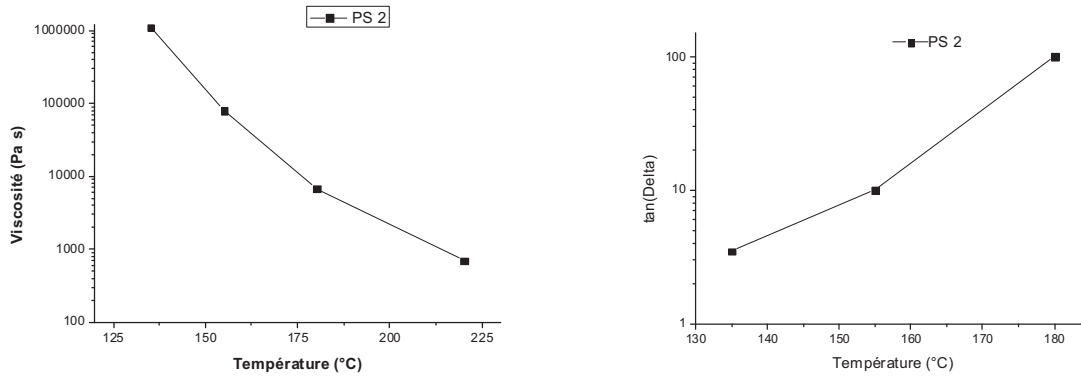


Figure 28 : Données rhéologiques représentant la viscosité (a) et tan (delta) ( $f = 10^{-2}$  Hz) (b) en fonction de la température pour le PS<sub>2</sub>.

L'équipe de Han a principalement étudié des systèmes d'époxy contenant des thermoplastiques à des températures de cuisson plus faibles que la Tg du thermoplastique employé. Ces auteurs se sont donc placés dans le cas où le thermoplastique possède une très faible dynamique des chaînes comparée à celle des monomères époxy. La dynamique se ralentit progressivement lorsque la phase riche en thermoplastique s'appauvrit en époxy. Ainsi, dans la communication de Zhang et al. <sup>12</sup>, le thermoplastique étudié est le polysulfone, possédant une température de transition vitreuse de 183°C. Leurs expériences ont été réalisées à 130°C autrement dit dans la région vitreuse du thermoplastique. De la même manière Chen et al. <sup>11</sup> étudient le système Epoxy/polyimide, à des températures de réticulations inférieures à 200°C pour une Tg du thermoplastique égale à 270°C.

Notre étude du système Epoxy/PS a montré que la masse molaire avait également une influence sur la formation de la structure en couches. En effet pour une température de cuisson inférieure à la Tg du PS, le matériau contenant le PS<sub>1</sub> (chaînes courtes) présente une épaisseur relative de couche supérieure égale à 0,5 alors que le matériau formulé avec le PS<sub>3</sub> (chaînes longues) aura une épaisseur relative plus forte de 0,9. Ce résultat indique que les chaînes courtes (PS<sub>1</sub>) favorisent la « rétraction » du polymère comparativement aux chaînes plus longues (PS<sub>3</sub>). Ce résultat est donc en désaccord avec l'interprétation de l'équipe de Han [13] qui implique que l'augmentation de la masse molaire du thermoplastique entraîne une accentuation du phénomène de structure en couches en raison de la diminution de la dynamique des chaînes polymères plus longues et donc de l'accroissement de l'asymétrie de dynamique.

Zhang et al ont étudié plusieurs thermoplastiques de natures chimiques différentes <sup>14</sup>. Les thermoplastiques ont été choisis de manière à étudier l'influence de leur température de transition vitreuse sur la formation des structures en couches. Les résultats de leurs études indiquent que le

phénomène de formation de structure en couches reste vrai quel que soit le thermoplastique lorsque sa concentration est proche du point critique. Toutefois, pour les thermoplastiques de faible  $T_g$  comme le polyacétate de vinyle ( $T_g = 40^\circ\text{C}$ ) où l'écart entre la température de cuisson et la température de transition vitreuse est grand ( $90^\circ\text{C}$ ), un matériau homogène, sans structuration en couche, est observé.

Une communication du même groupe (Chen et al. <sup>15</sup>) met l'accent sur l'influence de la nature de la diamine pour un système Epoxy/polysulfone. Il en ressort que la nature chimique de la diamine joue un rôle puisque le matériau obtenu est homogène pour une diamine DDM et un matériau tri-couches est obtenu avec une diamine DDS. Les auteurs expliquent ce résultat par le fait que le système DGEBA-DDM est plus compatible à l'échelle moléculaire que celui de DGEBA-DDS ce qui donnerait une symétrie dynamique lors de la séparation de phase.

Au regard des résultats de notre étude et de ceux de la littérature, il apparaît clairement que l'origine de la structure en couches reste un phénomène mal expliqué. L'explication par l'asymétrie dynamique proposée par l'équipe de Han ne peut être généralisée à tous les thermoplastiques et nos expériences montrent clairement un rôle de l'énergie de surface du moule de cuisson.

### ***IV.2. Origine possible de la structure en couches***

Cette étude a permis de mettre en évidence un phénomène de structure en couches, subi dans un premier temps, mais qui peut être totalement contrôlé par les conditions expérimentales. L'un des facteurs démontré dans cette étude est la nature du moule. En effet l'utilisation d'un moule en aluminium permet d'obtenir systématiquement un matériau avec une structure en couches. En revanche avec une surface de type PTFE ou silicone, il est possible d'obtenir un matériau homogène.

Thormann et al <sup>16</sup> ont étudié l'interaction entre une suspension de particules de polystyrène dans solution aqueuse avec une surface de type hydrophile et hydrophobe. Les auteurs démontrent par AFM une répulsion entre les particules de polystyrène et la surface hydrophile.

D'autres études mettent l'accent sur la formation d'une interphase entre un système époxy-diamine et une surface métallique. Les amines réagiraient en effet avec une couche d'oxyde sur les surfaces métalliques. Bentadjine et al. ont montré que lorsqu'une diamine est appliquée sur une surface métallique, une réaction chimique se passe alors entre la couche d'oxyde métallique et la diamine créant des complexes organométalliques par coordination (Figure 29). Les complexes organométalliques peuvent éventuellement diffuser au sein de la formulation<sup>17-19</sup>.

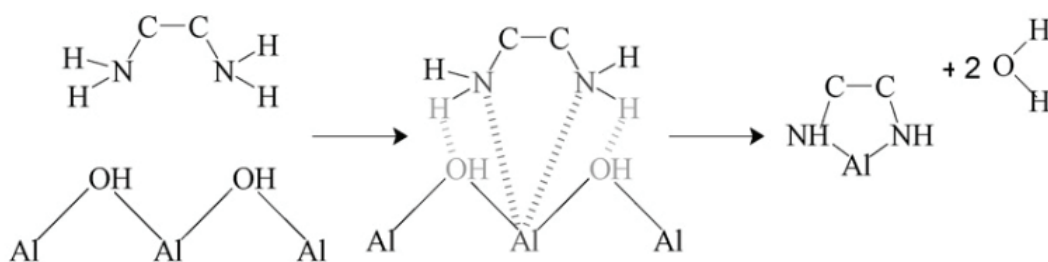


Figure 29 : Mécanisme de dissolution de la couche métallique proposé par Barthés-Labrousse et al. ainsi que Bentadjine et al.<sup>20</sup>

Aufray et al.<sup>21</sup> ont ensuite démontré par IR, RMN et ICP que la réaction entre les diamines et les surfaces existe pour les matériaux suivants : le cuivre, l'étain, l'argent, le chrome, l'aluminium, le titane, le verre (oxyde de silicium), le fer, le magnésium, le nickel, le zinc mais également l'or.

Dans notre étude, la surface du moule en aluminium a été observée par microscopie électronique à balayage. Il est peut être remarqué des zones, marquées par des flèches sur la Figure 30, qui laissent penser à une dissolution de la couche d'alumine à certains endroits du moule :

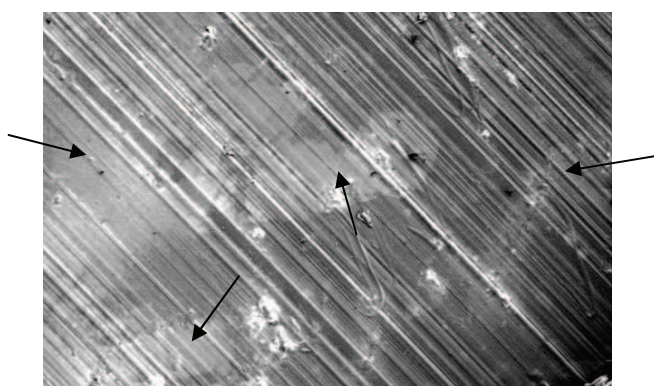


Figure 30 : Micrographie MEB, montrant l'état de surface du moule en aluminium après réticulation du système Epoxy-diamine.

Pour comprendre l'influence de la présence des complexes organométalliques obtenus par dissolution de la couche métallique sur la séparation de phase Epoxy/PS, il a été ajouté  $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$  d'un sel inorganique,  $\text{CuBr}_2$  à une formulation Epoxy/PS 12.5 wt.% pour une température de cuisson égale à  $90^\circ\text{C}$ . Le résultat est alors spectaculaire puisque la formation de la structure en couches est accentuée.

La Figure 31 montre la morphologie d'un matériau Epoxy/PS avec une concentration de 12,5 wt.% réticulé à une température de  $90^\circ\text{C}$ . La figure comprend des schémas permettant de se rendre

compte visuellement de l'épaisseur relative de chacune des couches. Il peut être remarqué que dans le cas du mélange sans  $\text{CuBr}_2$  réticulé sur un moule en aluminium, une structure en couches avec une faible épaisseur de couche inférieure (épaisseur relative de 0,1). La couche supérieure est caractéristique d'une morphologie interpénétrée. En revanche le même matériau en présence de  $\text{CuBr}_2$  en très faible quantité ( $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) montre que la couche inférieure est devenue très nettement plus épaisse (épaisseur relative de 0,9). La couche supérieure est caractérisée dans ce cas par une inversion de phase (nodules époxy-diamine dispersés dans la matrice PS). Les micrographies MEB permettent de remonter à la taille des nodules époxy-diamine. Il en ressort que la taille des domaines varie entre 7 et  $15 \mu\text{m}$ . Pour rappel, lorsque la concentration en thermoplastique est de 50 wt.% la taille des nodules époxy-diamine se situe autour de 3 à  $6 \mu\text{m}$ . Ceci montre que dans le cas du mélange à 12,5 wt.% de PS contenant  $\text{CuBr}_2$ , les tailles des nodules thermodurcissables se rapproche de cette valeur traduisant la forte concentration en polystyrène dans la phase supérieure due au faible volume de cette couche.

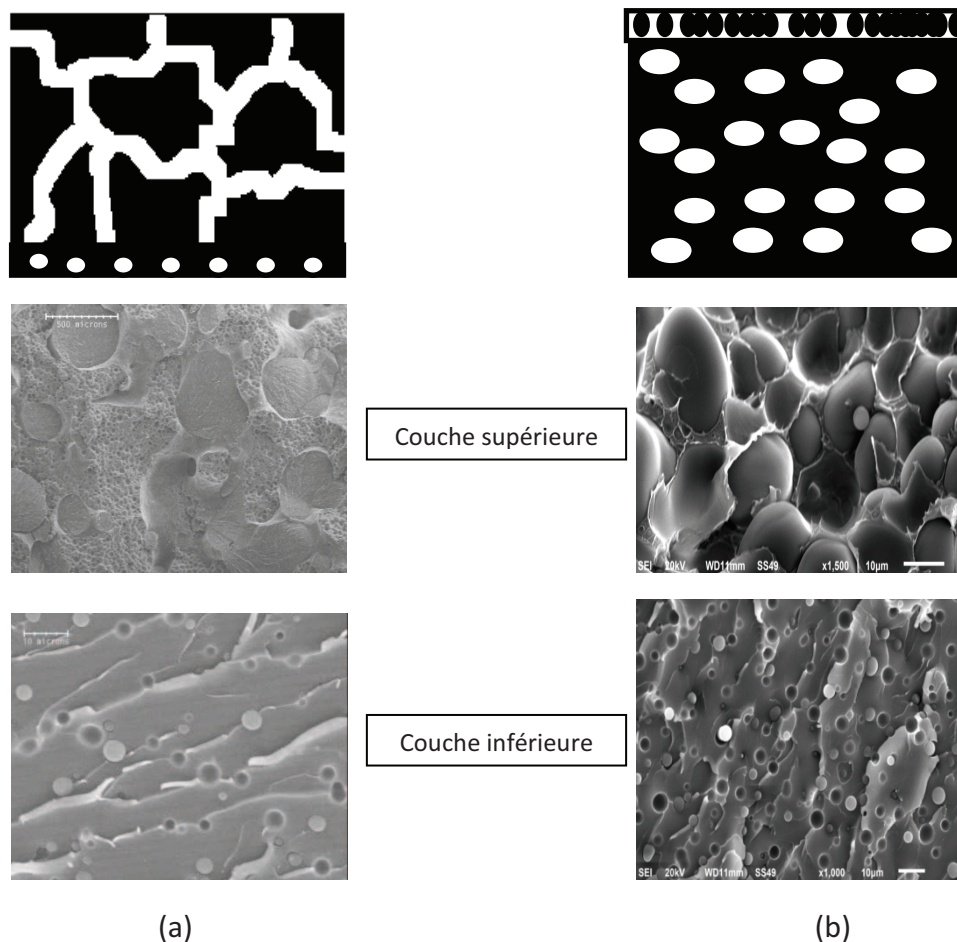


Figure 31 : Micrographies MEB, du mélange Epoxy/PS 12.5 wt.% à  $T = 90^\circ\text{C}$  sans  $\text{CuBr}_2$  (a) et avec  $10 \mu\text{mol.g}^{-1}$  de  $\text{CuBr}_2$  (b).

La réticulation des formulations avec et sans  $\text{CuBr}_2$  entre lamelles de microscope permet de voir que la présence du sel inorganique entraîne la destruction du réseau interconnecté constitué par la phase polystyrène pour former des nodules sphériques de thermoplastique et des morphologies de type "salami" (Figure 32).

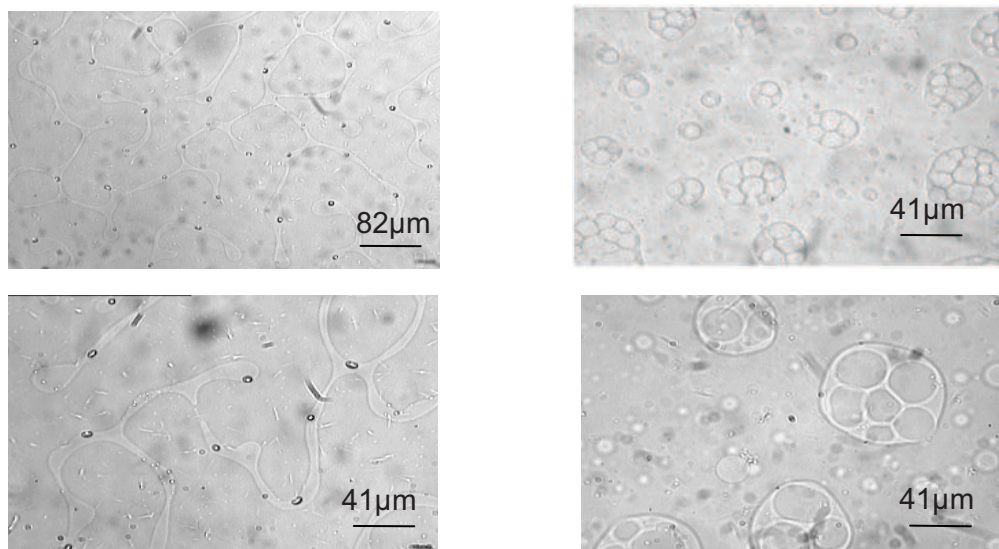


Figure 32 : Clichés de microscopie optique pour un système Epoxy/PS réticulé à 180°C sans  $\text{CuBr}_2$  (a) et avec 10µmol.g-1 de  $\text{CuBr}_2$  (b)

L'incorporation d'un sel inorganique susceptible de former des complexes avec les diamines montre des résultats similaires qui viennent appuyer l'hypothèse de la formation des complexes par réaction chimique entre diamine et couche métallique.

Dans notre étude, la formation de cette interphase décrite par S. Bentadjine et M. Aufray pourrait être responsable de la formation de la structure en couches lorsque sont utilisés les moules en aluminium (alumine) ou en verre (dioxyde de silicium) également employés par l'équipe de Han<sup>14</sup>. En effet les complexes organométalliques et/ou les ions métalliques diffuseraient au sein de la formulation près de la surface lors de réticulation créant ainsi une couche riche en époxy-diamine. Lorsque la température augmente, l'agitation thermique va favoriser la diffusion des complexes et augmenter l'épaisseur de la couche proche de la surface, ce qui a été montré expérimentalement avec notre mélange Epoxy/PS. De la même manière lorsque la température de réticulation est basse ( $T < 90^\circ\text{C}$ ), la diffusion devient plus faible ce qui entraîne la formation d'une plus fine couche riche en époxy-diamine. De plus lorsque la concentration en PS devient supérieure à 15 wt.%, il n'apparaît plus de formation en couches puisque la viscosité de la formulation devient trop importante limitant ainsi la diffusion des complexes organométalliques. Cette hypothèse est en accord avec la littérature



puisque Aufray et al <sup>21</sup> ont montré qu'un facteur déterminant sur l'épaisseur de l'interphase était la viscosité initiale du mélange (comme reproduit sur la Figure 33).

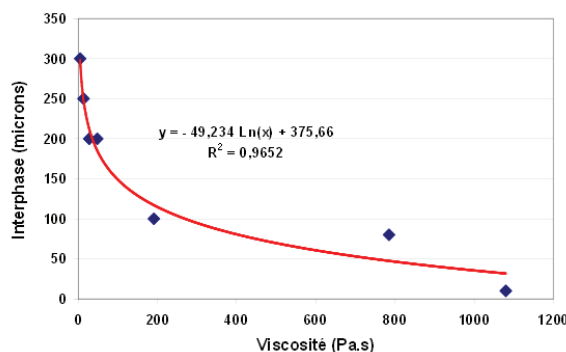


Figure 33 : Variation de l'interphase mesurée par infrarouge en fonction de la viscosité du mélange montré tiré de la thèse de M. Aufray <sup>21</sup>

## V. Conclusion

Le premier objectif de ce travail de thèse était de caractériser les conditions de formulation conduisant à un matériau présentant deux phases co-continues interpénétrées, puis de comprendre et contrôler sa formation. Cette première étape est indispensable avant, dans une seconde partie, de rendre le matériau conducteur par contrôle de la localisation des charges.

Dans ce chapitre l'étude d'un système Epoxy/polystyrène montre que pour des concentrations en thermoplastique inférieures à 10 wt.% et supérieures à 14 wt.%, on peut obtenir des matériaux massifs homogènes aux grandes échelles mais qui présentent des morphologies internes dépendant du taux de PS. En particulier, en dessous de 10%, on obtient une morphologie caractérisée par des nodules de PS dispersés dans la matrice époxy alors qu'au dessus de 14% se produit une inversion de phase qui conduit à des domaines d'époxy-diamine dispersés dans une matrice thermoplastique. Pour les concentrations situées entre 10 et 14 wt.%, alors qu'un matériau présentant des phases cocontinues était attendu, un matériau avec une structure en couches horizontales se forme spontanément. Des matériaux à deux ou trois couches peuvent alors être observés comme il est rapporté dans la littérature. Les morphologies des différentes couches sont différentes puisque la couche proche des surfaces du moule montre des nodules de thermoplastique dispersés dans une matrice époxy. En revanche pour la couche supérieure ou centrale, selon que le matériau présente deux ou trois couches, la morphologie peut être de type co-continue (deux phases co-existantes) ou présenter une inversion de phase (nodules d'époxy-diamine dispersés dans une matrice thermoplastique).

Cette situation a été essentiellement décrite par l'équipe de C. C. Han qui justifie la formation de cette structure en couches par l'asymétrie dynamique due à différence de mobilité et d'élasticité des composants entraînant la « rétraction » du thermoplastique. Les résultats de notre étude présentent des divergences avec l'interprétation proposée pour ce phénomène. En particulier, nous avons montré qu'une diminution de la température qui favorise cette asymétrie, ne conduit pas aux phénomènes les plus marqués.

Nous proposons une autre interprétation, basée sur la chimie-sorption de l'amine et dissolution de la couche d'oxyde métallique (Aluminium et verre) qui conduiraient à la formation de complexes organométalliques qui pourraient être responsables de la formation de la structure en couches.

En optimisant les conditions expérimentales, il est possible d'éviter la formation de la structure en couches et obtenir un matériau homogène et co-continu lorsque la teneur en thermoplastique varie autour de la concentration critique. Cela permet ainsi le passage de l'étude à des mélanges chargés de particules conductrices.

## VI. Bibliographie

1. Hoppe, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J.; Girard-Reydet, E.; Pascault, J. P., Transparent multiphasic polystyrene/epoxy blends. *Polymer Engineering and Science* **2002**, 42, (12), 2361-2368.
2. Urbaczewskiespuche, E.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P.; Reffo, G.; Sautereau, H., toughness improvement of an epoxy anhydride matrix - influence on processing and fatigue properties of unidirectional glass-fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 47, (6), 991-1002.
3. Bonnet, A.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Camberlin, Y., Epoxy-diamine thermoset/thermoplastic blends. 2. Rheological behavior before and after phase separation. *Macromolecules* **1999**, 32, (25), 8524-8530.
4. Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., and Williams, R.J.J, *Thermosetting Polymers*. New York, 2002.
5. Rico, M.; Lopez, J. n.; Montero, B. n.; Bellas, R., Phase separation and morphology development in a thermoplastic-modified toughened epoxy. *European Polymer Journal* 48, (10), 1660-1673.
6. Ramirez, C.; Rico, M.; Lopez, J.; Montero, B.; Ladra, M., Morphology of different epoxy-amine systems modified with a thermoplastic: Influence of temperature, thermoplastic concentration and molecular structure of epoxy systems. *Macromolecular Symposia* **2008**, 267, 90-94.
7. Bonnet, A.; Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Taha, M.; Camberlin, Y., Epoxy-diamine thermoset/thermoplastic blends. 1. Rates of reactions before and after phase separation. *Macromolecules* **1999**, 32, (25), 8517-8523.
8. Winter, H. H.; Chambon, F., analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *Journal of Rheology* **1986**, 30, (2), 367-382.
9. Mezzenga, R.; Luciani, A.; Manson, J. A. E., Phase separation and gelation of epoxy resin/hyperbranched polymer blends. *Polymer Engineering and Science* **2002**, 42, (2), 249-257.
10. López, J.; Rico, M.; Ramírez, C.; Montero, B., Epoxy resin modified with a thermoplastic. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99, (1), 75-81.
11. Chen, F. H.; Sun, T. C.; Hong, S.; Meng, K.; Han, C. C., Layered Structure Formation in the Reaction-Induced Phase Separation of Epoxy/Polyimide Blends. *Macromolecules* **2008**, 41, (20), 7469-7477.
12. Zhang, Y.; Shi, W. C.; Chen, F. H.; Han, C. C., Dynamically Asymmetric Phase Separation and Morphological Structure Formation in the Epoxy/Polysulfone Blends. *Macromolecules* 44, (18), 7465-7472.
13. Zhang, Y.; Chen, F. H.; Shi, W. C.; Liang, Y. R.; Han, C. C., Layered structure formation in the reaction-induced phase separation of epoxy/polysulfone blends. *Polymer* 51, (25), 6030-6036.

14. Zhang, Y.; Chen, F. H.; Li, Z. Y.; Han, C. C., Ubiquitous nature of the three-layered structure formation in the asymmetric phase separation of the epoxy/thermoplastic blends. *Polymer* **53**, (2), 588-594.
15. Chen, F. H.; Zhang, Y.; Shi, W. C.; Yang, S. Y.; Zhao, X. J.; Han, C. C., curing agent influence on the layered-structure formation in the epdxy/polysulfone blends. *Acta Polymerica Sinica*, (6), 673-678.
16. Thormann, E.; Simonsen, A. C.; Hansen, P. L.; Mouritsen, O. G., Interactions between a Polystyrene Particle and Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces in Aqueous Solutions. *Langmuir* **2008**, *24*, (14), 7278-7284.
17. Roche, A. A.; Bouchet, J.; Bentadjine, S., Formation of epoxy-diamine/metal interphases. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2002**, *22*, (6), 431-441.
18. Aufray, M.; Roche, A. A., Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, (7), 1936-1941.
19. Aufray, M.; Roche, A. A., Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2007**, *27*, (5), 387-393.
20. Mercier, D.; Rouchaud, J. C.; Barthes-Labrousse, M. G., Interaction of amines with native aluminium oxide layers in non-aqueous environment: Application to the understanding of the formation of epoxy-amine/metal interphases. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, (20), 6495-6503.
21. Aufray, M., Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine /oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants. **2005**.

**Chapitre IV**  
**Les mélanges ternaires**

## **Chapitre IV : Les mélanges ternaires**

### **Sommaire**

I. Introduction .....	105
II. Les mélanges ternaires.....	107
II.1. Paramètres thermodynamiques .....	108
II.2. Procédé de mélange : « One shot » .....	109
II.2.1. Effet de l'ajout du noir de carbone sur la morphologie du matériau biphasique .....	109
II.2.2 Etude de la localisation du noir de carbone .....	111
II.3. Procédé de « premix » .....	114
II.3.1. Localisation du noir de carbone.....	114
II.3.2. Mesure de la conductivité in situ lors de la réticulation.....	117
II.3.3. Effet de la concentration en noir de carbone.....	119
II.3.4. Effet de la taille des particules.....	121
III. Paramètres de mise en œuvre .....	125
III.1. Effet du temps de mélange du noir de carbone dans le PS .....	125
III.2. Effet du temps de mélange (PS/CB) dans le prépolymère époxyde .....	126
III.3. Effet de la température de polymérisation .....	127
IV. Phénomène d'adsorption .....	129
IV.1. Taux de polymères lié.....	130
IV.2. Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE) .....	132
V. Extension à d'autres systèmes.....	135
V.1. Extension à d'autres types de charges .....	135
V.2. Extension à d'autres types de thermoplastiques .....	140
VI. Conclusion.....	143
VII. Références .....	145

## Chapitre IV : Les mélanges ternaires

### I. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des mélanges ternaires. Ces derniers sont constitués d'un mélange du système réactif prépolymère époxyde-diamine, d'un polymère thermoplastique et enfin des charges inorganiques. L'objectif de ce travail consiste à former un réseau de particules conductrices en atteignant une percolation des charges avec une faible concentration en charges permettant de garder une faible viscosité de la formulation. En effet l'obtention d'un composite conducteur électrique à base de polyépoxyde/charges ou thermoplastique/charges nécessite une forte concentration pour atteindre le seuil de percolation. Typiquement pour un système polyépoxyde/CB, Zhang et al montrent qu'une concentration massique de 14 wt.% permet d'obtenir une percolation électrique <sup>1</sup>. Dans le cas des matrices thermoplastiques, le seuil de percolation peut atteindre une teneur massique souvent supérieure à 25 wt.% comme dans le cas du polyamide <sup>6</sup> <sup>2</sup>.

Une forte concentration en charges engendre divers inconvénients majeurs. Tout d'abord, l'incorporation d'une teneur relativement élevée de particules dans une matrice polymère entraîne une forte augmentation de la viscosité et empêche ainsi la mise en œuvre du composite. En effet, une trop forte teneur en charges pendant le procédé de mélangeage peut entraîner une percolation dite « mécanique » correspondant au contact intime entre les particules. La formulation aura dans ce cas le comportement dit de « *solide like behavior* » autrement dit le comportement d'un solide. Une addition importante de charges va également dégrader certaines propriétés mécaniques du matériau final. Enfin, pour des raisons financières, il convient de réduire autant que possible la concentration en charges.

Pour abaisser le seuil de percolation et limiter les inconvénients liés à une trop forte concentration en particules, une stratégie a été adaptée du concept de « double percolation » introduit par Gubbels et co-auteurs <sup>3</sup> dans des mélanges de polymères thermoplastiques. L'idée consiste à localiser les particules conductrices à l'interface entre les deux phases, les deux phases présentant une morphologie cocontinue. La première « percolation » concerne la formation des deux phases cocontinues des polymères immiscibles et la deuxième consiste à une créer une percolation des charges sur cette interface. Les publications sur les mélanges de thermoplastiques immiscibles chargés de particules conductrices sont extrêmement nombreuses.

La localisation des charges fait appel à des considérations thermodynamiques liées au paramètre de mouillage, c'est à dire aux énergies de surface des polymères et des charges, comme il a été reconnu dans les premiers travaux de Sumita<sup>4-6</sup>. Ce point a été rappelé dans le chapitre I.

Cependant, la procédure de mélange a également un effet important sur la localisation, l'état d'équilibre thermodynamique n'étant pas fréquemment atteint dans la pratique, compte tenu de la très forte viscosité de ces milieux<sup>3,7</sup>. A titre d'exemple, Gubbels et al. ont étudié la réponse diélectrique du système ternaire Polyéthylène/Polystyrène chargé de CB mis en œuvre par différents procédés. Ils montrent que le minimum de résistivité est obtenu lorsque les charges sont d'abord mélangées à la phase PS et avec un temps de mélange de PS/CB à la phase PE pour une durée de 2 minutes, ce qui conduit les charges aux interfaces<sup>3</sup>.

Divers auteurs se sont penchés sur cette problématique afin de réduire aussi fortement que possible le seuil de percolation. Pour parvenir à des résultats convenables, le contrôle de la localisation des charges devient un objectif incontournable<sup>8-10</sup>.

L'extension des systèmes thermoplastiques aux systèmes thermodurcissables est réalisable si l'on parvient à générer un chemin bidimensionnel continu au sein du matériau sur lequel les charges pourront être localisées. C'est la méthodologie que nous avons choisie en créant ce chemin par un mécanisme de séparation de phase induite par l'avancement de la réaction de polycondensation.

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les conditions permettant d'obtenir un matériau biphasique cocontinu de type thermodurcissable/thermoplastique. Dans ce chapitre, nous étudions plus spécifiquement l'incorporation de charges dans ce type de matériau biphasique, en s'intéressant en particulier Epoxy/Polystyrène chargé de noir de carbone.

A notre connaissance très peu de publications se rapportent à ce sujet, au moins avec l'objectif que nous nous sommes assignés.

Zhang et al.<sup>11</sup> montrent en étudiant un système Epoxy/polypropylène (PP) immiscible qu'il est possible de réduire le seuil de percolation par rapport aux matériaux monophasiques. Ils montrent que le seuil de percolation Epoxy/CB et de PP/CB vaut respectivement 17% et 8% en masse. Dans le mélange biphasique le seuil de percolation est réduit à 4% en masse de noir de carbone. Une analyse microscopique montre une affinité prononcée des particules de noir de carbone avec la phase thermodurcissable. En effet, lorsque les particules de noir de carbone sont prémélangées dans la



phase PP, celles-ci diffusent vers la phase époxy. En revanche lorsque les particules sont d'abord mélangées avec la phase thermodurcissable, aucune migration des charges n'est observée.

Kishi et al. <sup>12</sup>, étudient le système Epoxy/copolymère butadiène-acrylonitrile à terminaison carboxylique, avec une composition de 26% en groupements acrylonitrile (CTBN), initialement miscible et chargé de noir de carbone (18 nm). L'étude par microscopie électronique à transmission montre que les particules sont exclusivement localisées dans la phase époxyde.

Ma et al. <sup>13</sup> ont étudié le système ternaire Epoxy/polystyrène/noir de carbone. Ils montrent que les charges sont préférentiellement localisées dans la phase thermodurcissable. Ils démontrent par ailleurs que le seuil de percolation est réduit lorsque le matériau présente une morphologie dispersée, à savoir des nodules de polystyrène dispersés dans la matrice thermodurcissable.

Dans la même équipe, Shi et al. <sup>14</sup> ont étudiés les systèmes Epoxy/thermoplastique/noir de carbone en variant la nature de la phase thermoplastique (polyétherimide, PEI et polyéthersulfone, PES). Ils montrent que la distribution des particules de noir de carbone est contrôlée par la thermodynamique. En effet, ils démontrent que les charges sont préférentiellement localisées dans la phase thermoplastique (PEI et PES), ce qui est en accord avec le calcul du coefficient de mouillage.

Dans ce chapitre nous allons montrer qu'il est effectivement possible de localiser des particules de noir de carbone aux interfaces d'un mélange cocontinu résine époxyde / polystyrène. Nous montrerons que la stratégie adoptée peut être étendue à d'autres types de particules ainsi qu'à d'autres systèmes polymères.

## **II. Les mélanges ternaires**

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus sur des mélanges époxy-amine/polystyrène/noir de carbone et plus précisément DGEBA/MCDEA au titre du couple époxy-amine. La première question qui se pose est de savoir comment le noir de carbone est introduit dans le système. Nous avons envisagé deux voies.

La première, relativement immédiate, consiste à disperser le noir de carbone dans la solution de polystyrène dilué dans le diépoxyde. La diamine est ensuite ajoutée de façon à effectuer la polymérisation qui entraînera la séparation de phase. Ce procédé de mélange a été intitulé "one shot".

La seconde consiste à introduire préalablement les charges au sein du polystyrène puis à dissoudre ce thermoplastique chargé dans le diépoxyde. La dissolution réalisée on ajoute ensuite la diamine. Ce procédé a été appelé "premix".

### **II.1. Paramètres thermodynamiques**

Rappelons qu'il est possible de prédire thermodynamiquement la localisation des charges dans un mélange biphasique de polymères.

La valeur du paramètre de mouillage (Equation 1) qui fait intervenir les énergies interfaciales entre la particule et chacune des phases du mélange permet de prédire la position de la particule.

$$\omega_{A-B} = \frac{\gamma_{f-B} - \gamma_{f-A}}{\gamma_{A-B}}$$

Où  $\omega$  est le paramètre de mouillage et  $\gamma$  l'énergie interfaciale entre la charge (f), le polymère A ou le polymère B.

- Lorsque  $\omega > 1$  la particule est préférentiellement localisée dans la phase A.  
 $-1 < \omega < 1$  la particule est localisée à l'interface entre les deux phases  
 $\omega < -1$  la particule est préférentiellement localisée dans la phase B

L'énergie interfaciale peut être calculée à partir des énergies de surface des deux constituants et de leurs contributions polaires et dispersives, à l'aide de l'équation 2, qui met en jeu une moyenne géométrique.

$$\gamma_{i-j} = \gamma_i + \gamma_j - 2 \left[ \sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p} \right]$$

L'énergie de surface des constituants du composite a été déterminée à partir de la méthode d'Owens-Wendt en mesurant expérimentalement la valeur des angles de contact par goniométrie. La mesure des angles de contact est effectuée à partir de deux liquides sondes, l'eau et le diiodométhane à température ambiante.

Pour le système étudié, Epoxy/polystyrène/CB, les énergies superficielles des constituants du composite sont données dans le tableau 1 :

	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )
DGEBA-MCDEA <sup>a</sup>	48,9 ± 2	44,9 ± 2	4 ± 2
PS <sup>b 13</sup>	27,8	23,5	4,3
CB <sup>b</sup>	55	51	4

Tableau 1 : Valeur des tensions superficielles des constituants du mélange (a) mesurées par angle de contact ou (b) extraites de la littérature.

Les valeurs des composantes dispersives et polaires d'un matériau DGEBA-MCDEA, montrent que la composante dispersive représente majoritairement (92%) l'énergie de surface du matériau. Cela traduit le fait que ce sont essentiellement des interactions dispersives de London qui sont présentes à la surface du matériau.

Le paramètre de mouillage calculé est égal à 1,7 suivant les valeurs de l'énergie de surface publiées dans la littérature. Ce résultat montre que thermodynamiquement les charges devraient être localisées dans la phase thermodurcissable.

## **II.2. Procédé de mélange : « One shot »**

Le procédé de formulation dit « one shot » consiste à mélanger simultanément les constituants du composite. Plus précisément, on ajoute sous agitation mécanique, à l'époxyde préalablement chauffé à 150°C, les quantités désirées de particules (noir de carbone) et de thermoplastique (polystyrène) en l'occurrence. Après dissolution complète du thermoplastique, la solution est coulée dans un moule en silicone et la cuisson est conduite à une température donnée. Pour éviter le phénomène de "double couche" évoqué dans le chapitre précédent, la cuisson est réalisée à 90°C.

### **II.2.1. Effet de l'ajout du noir de carbone sur la morphologie du matériau biphasique**

Pour les mélanges Epoxy/PS non chargé (cf chapitre III) un matériau à morphologie interpénétrée est obtenu pour une teneur en polystyrène égale à 12.5 wt.%, à stœchiométrie égale à 1 et réticulé à 90°C. Pour un système de même composition, mais contenant du noir de carbone à une concentration de 5 wt.%, on observe l'apparition d'une inversion de phase à savoir des nodules de polyépoxyde dispersés dans la matrice thermoplastique comme le montre la figure 1.

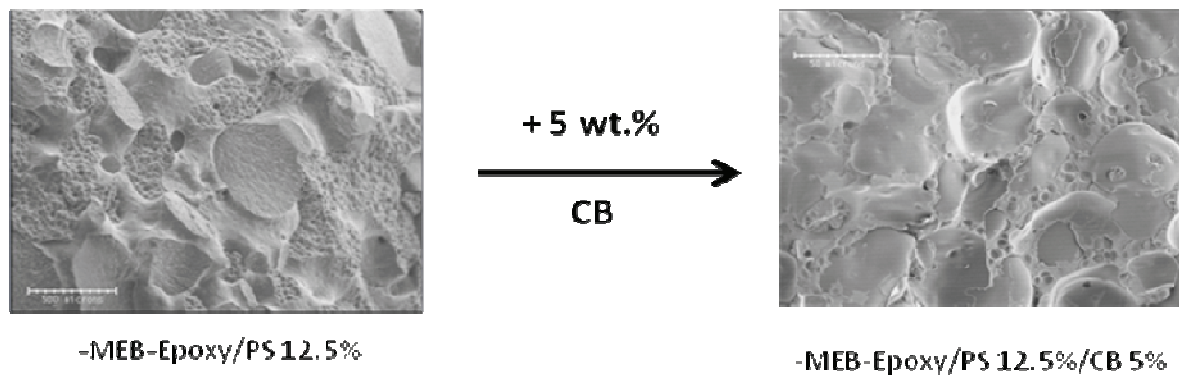


Figure 1 : Micrographes MEB de la surface d'un échantillon avec et sans noir de carbone (CB2) pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.%

Ainsi, l'ajout de particules de noir de carbone déplace le diagramme de phases, vers un comportement à plus fort taux de PS.

Lorsque la concentration massique en noir de carbone est de 1 wt.%, aucun changement de morphologie (pour un système Epoxy/PS 12,5 wt.%) n'est alors constaté par rapport à la morphologie dépourvue de noir de carbone.

Il est possible en optimisant le taux de noir de carbone ainsi que la concentration en phase polystyrène, d'obtenir un matériau de type interpénétré. En effet, pour une teneur de 2.5 wt.% en noir de carbone, une morphologie cocontinue est obtenue pour une concentration massique de 10% en polystyrène comme le montre la figure 2.

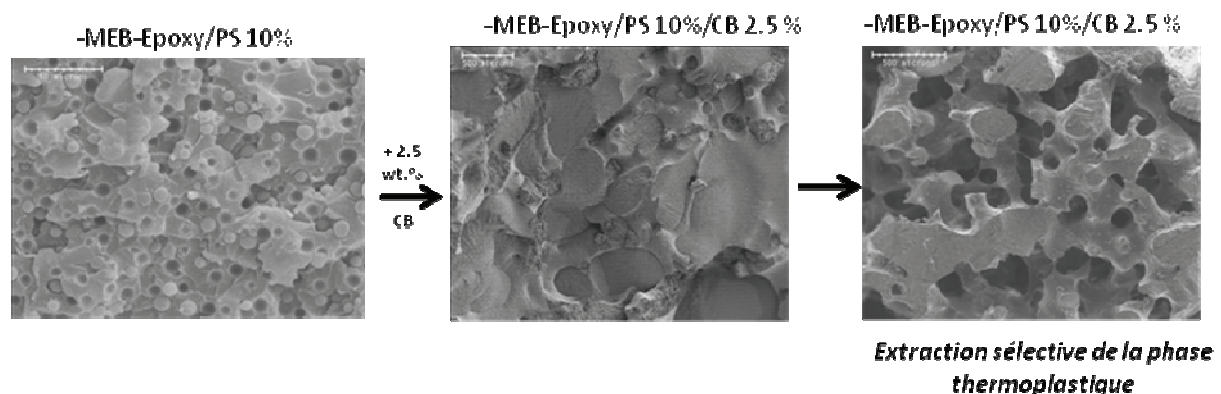


Figure 2 : Micrographes MEB de la surface d'un échantillon avec et sans noir de carbone (CB2) pour un système Epoxy/PS 10 wt.%

En conclusion, l'ajout de noir de carbone permet de modifier la position du diagramme de phase. L'ajout de particules change la valeur de la concentration critique pour laquelle une décomposition spinodale se produit.

L'étude de la localisation des charges par microscopie électronique à transmission dans le matériau biphasique prouve que les particules sont localisées dans la phase thermodurcissable. Ces résultats peuvent être interprétés par le fait que l'ajout de noir de carbone entraîne une « immobilisation partielle » des prépolymères époxyde due à la présence de ces particules de noir de carbone. Il en résulte une diminution supplémentaire de l'entropie de mélange. Cela se traduit par une diminution du rapport prépolymères époxyde/PS entraînant ainsi un décalage dans le diagramme de phase. Ce décalage dans la position du point critique et donc globalement dans le diagramme de phase donne naissance à une morphologie finale du matériau différente. La présence des charges dans ce mode de préparation fait que, du point de vue des morphologies, tout se passe comme si la concentration en espèces époxyde libres était inférieure à celle qui est introduite ou en d'autres termes la concentration relative en polystyrène était supérieure à celle qui est introduite.

Un décalage du diagramme de phase en présence de charges a déjà été rapporté dans la littérature. Ainsi, sur un système Epoxy/PCL/montmorillonite 1 wt.%, Kelnar et al. montrent par microscopie électronique l'évolution de la morphologie du matériau après ajout de charges. Le matériau non-chargé présente une inversion de phase, c'est-à-dire des nodules époxy-amine dispersés dans une matrice PCL. Cependant lorsque 0,5 ou 1% en masse de montmorillonite sont ajoutés, la morphologie devient co-continue. L'étude microscopique montre par ailleurs que les charges sont localisées dans la phase polyépoxyde<sup>15</sup>.

### ***II.2.2 Etude de la localisation du noir de carbone***

La localisation des charges a été étudiée par microscopie optique et électronique. Il est possible de suivre la séparation de phase et la localisation des charges dans un mélange réalisé en « one shot », figure 3. La préparation de l'échantillon consiste à placer une très faible quantité de la formulation entre lame et lamelle sous microscope et à réaliser un suivi de l'évolution des morphologies pendant la réticulation. La réaction a été conduite à 180°C pendant 150 minutes.

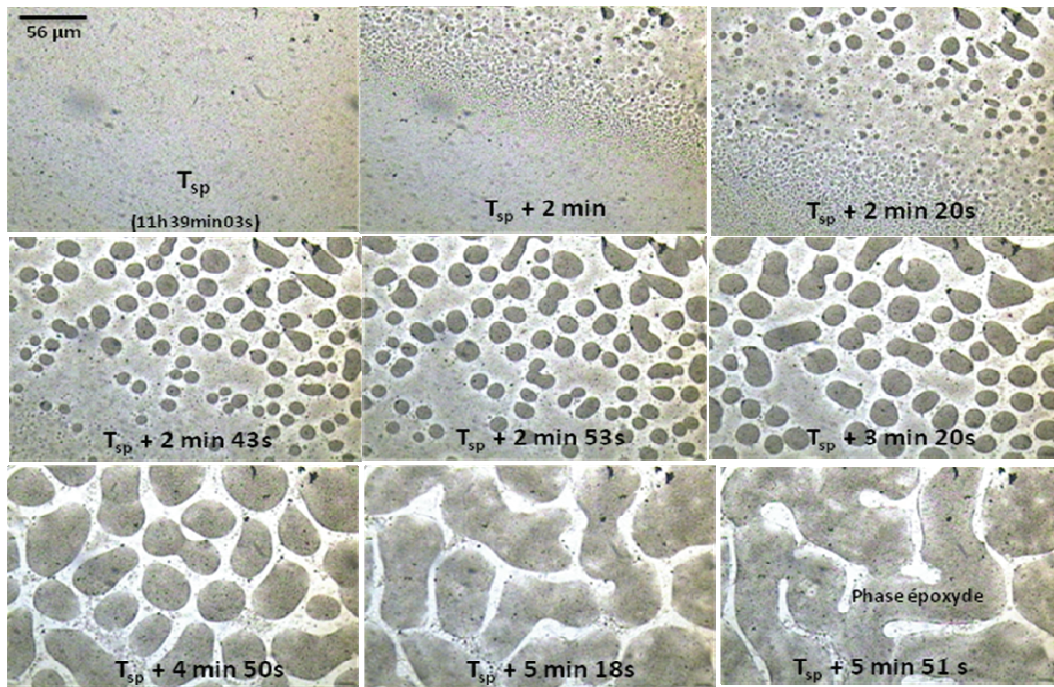


Figure 3 : Clichés microscopie optique d'une réticulation in situ entre lame et lamelle d'un système Epoxy/PS 12.5 wt.%/CB2 1% réticulé à une température de 180°C avec le procédé « one shot ».

Il est clairement visible sur les clichés de la figure 3 que les charges sont localisées dans la phase polyépoxyde ce qui est en accord avec la prédiction thermodynamique. Ce phénomène se produit dès les premiers stades de la séparation de phase, alors qu'une structure sous forme de nodules est observée. Ces nodules croissent et coalescent au cours du temps pour former une seule phase continue. La phase thermoplastique apparaît également continue en fin de réaction et semble totalement ou presque dépourvue de particules. L'augmentation de la concentration en noir de carbone permet encore une fois de se rendre compte que les charges se localisent préférentiellement dans la phase thermodurcissable.

L'observation de la structure d'un échantillon massif a été réalisée par observation d'une coupe mince d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  obtenue par microtomie. La cuisson a été conduite pendant 600 min à 90°C.

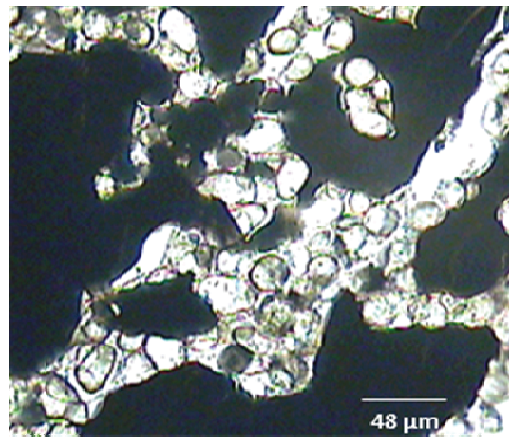


Figure 4 : Observation de la structure microscopique d'un échantillon massif (3D) Epoxy/PS 10% wt.% /CB2 5% wt.% réticulé à 90°C.

La figure 4 établit clairement que le noir de carbone se situe dans la phase de polyépoxyde, confirmant ce qui avait été vu en 2 dimensions. On note que la phase thermoplastique contient une double émulsion, ce qui augmente considérablement le volume occupé par cette phase. Les nodules de polyépoxyde présents dans cette phase n'apparaissent pas noirs.

La caractérisation de l'échantillon par microscopie électronique à transmission a été réalisée afin de confirmer les résultats de microscopie optique, figure 5. On observe que des agrégats de noir de carbone sont présents essentiellement dans la phase de polyépoxyde. La phase de polystyrène ne contient pratiquement pas de particules et il n'existe également aucune localisation particulière des charges aux interfaces.

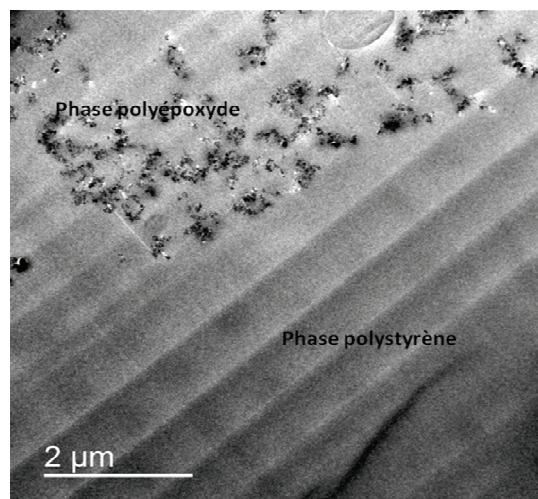


Figure 5 : Observation de la structure par microscopie électronique à transmission d'un échantillon massif (3D) Epoxy/PS 10% wt.% /CB2 5% wt.% réticulé à 90°C.

Ces résultats ont permis de montrer que, en utilisant ce mode de mélange en une seule étape, les particules de noir de carbone sont préférentiellement localisées dans la phase thermodurcissable, conformément à la prévision thermodynamique et comme le prétend l'équipe de Liu<sup>15</sup>. Kishi et al.<sup>10</sup> montrent également que pour un système Epoxy/CTBN polybutadiène-co-acrylonitrile /CB les charges sont préférentiellement localisées dans la phase époxyde.

### ***II.3. Procédé de « premix »***

Un autre procédé de mise en œuvre a été étudié, dans l'objectif de localiser les charges aux interfaces. Des travaux réalisés dans le cas des mélanges de thermoplastiques ont montré qu'il est possible de transférer des charges d'une phase dans laquelle elles sont tout d'abord introduites vers celle d'équilibre thermodynamique. Si le processus de mélange est arrêté avant cet équilibre, on peut espérer retrouver les charges à l'interface<sup>7</sup>. Bien que notre cas soit différent, nous avons cherché à renforcer l'affinité des charges envers le polystyrène en les y introduisant par un procédé de mélange à l'état fondu et extrusion. L'élaboration du composite final est alors réalisée dans une seconde étape dans laquelle une quantité donnée de polystyrène chargé en noir de carbone est dissoute dans l'époxy avant introduction de la diamine et réticulation.

#### ***II.3.1. Localisation du noir de carbone***

Le mode de séparation de phase et la localisation des charges ont tout d'abord été étudiés par microscopie optique en film mince entre lame et lamelle.



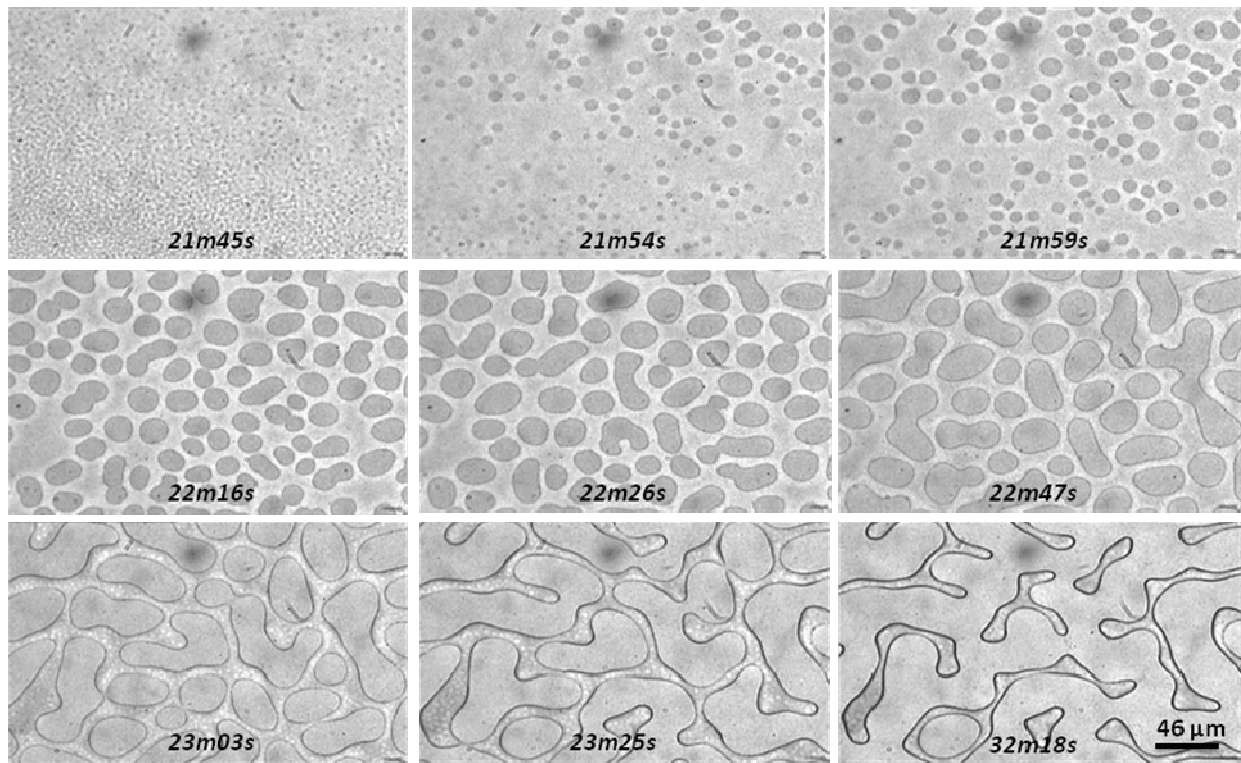


Figure 6 : Clichés en microscopie optique d'une réticulation in situ entre lame et lamelle d'un système Epoxy/PS 12.5 wt. % / CB2 1% cuit à une température de 180°C et issu du procédé « premix ».

La figure 6 permet de suivre le déroulement de la structuration pendant une cuisson entre lame et lamelle sous microscope. Le scénario n'est pas très différent de celui avec le procédé "One shot" (Figure 3). On observe tout d'abord la formation de nodule de polyépoxyde dont la taille semble croître dans le temps. En termes de localisation du noir de carbone, d'après la répartition des niveaux de gris, le noir de carbone est initialement contenu dans les nodules riches en polyépoxyde. Par ailleurs la phase thermoplastique reste plus claire montrant que les particules de noir de carbone sont très faiblement localisées dans cette phase-ci. Au fur et à mesure de la conversion, les nodules de polyépoxyde coalescent et commencent à former une structure continue. Lorsque la fin de la séparation de phase approche, les interfaces commencent à être marquées par la présence de noir de carbone.

Bien qu'un cliché en TEM d'une coupe d'un échantillon massif serait indispensable pour s'assurer de la localisation des charges (il sera présenté plus loin) il est d'ores et déjà possible de comparer la morphologie de type bidimensionnelle obtenue de fin de cuisson avec les deux procédés (figure 7) en référence avec celle d'un mélange non chargé.

Deux points peuvent être soulignés. Le premier concerne la localisation du noir de carbone. En procédé "one shot" ce sont les domaines polyépoxyde qui sont majoritairement foncés. En procédé "premix", la phase polyépoxyde est relativement claire. Les contours des domaines de polystyrène sont contrastés et ce de façon plus marquée en présence de noir de carbone (par rapport aux mélanges binaires décrits au chapitre III). Le second concerne la taille des domaines. On note globalement une morphologie plus fine avec le procédé "premix" par rapport au procédé "one shot" ou au mélange non chargé.

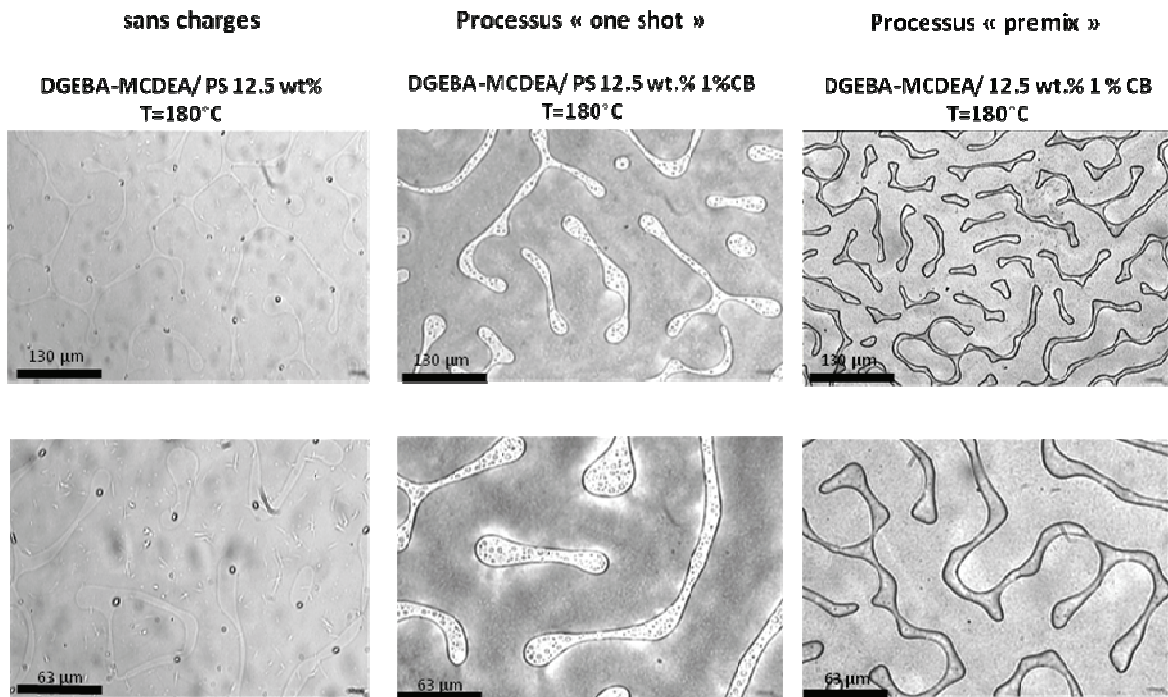


Figure 7 : Localisation du noir de carbone dans un système Epoxy/PS 12.5 wt.%/CB2 1% mis en œuvre selon le procédé « one shot » et « premix » et réticulé à 180°C.

Cette différence de taille peut être interprétée comme la conséquence du positionnement des charges aux interfaces. En effet, il a été observé que la présence de charges aux interfaces dans les mélanges de polymères réduit la taille des domaines en raison de la stabilisation de l'émulsion par un effet de type "Pickering" <sup>16</sup>. On peut parler de compatibilisation par la localisation des charges. Dans le cas du mélange avec la méthode de mise en œuvre « premix », les charges permettent donc de comptabiliser le système thermoplastique/thermodurcissable non-miscible. Cette comptabilisation s'explique par la présence de particules de noir de carbone aux interfaces entre les deux phases non-compatibles. Une deuxième remarque peut être faite concernant la forme des domaines riches en thermoplastiques. En effet, on observe aussi bien dans le mélange non-chargé en particules que dans

le mélange en présence cette fois de charges réalisé par le procédé « one shot », les domaines de polystyrène sont arrondis. Cette forme permet ainsi de minimiser l'interface et donc l'énergie interfaciale entre la phase thermoplastique et la phase thermodurcissable. En revanche, dans le cas du matériau réalisé par le procédé « premix », les domaines thermoplastiques sont des formes plus anguleuses. Cette observation s'interprète par le fait que la présence de particules de noir de carbone à l'interface permet de créer une interface solide donc une barrière mécanique qui freine ou empêche la relaxation des domaines de polystyrène à leurs formes d'équilibre à savoir arrondie.

Toutes ces considérations attestent indirectement de la présence des charges aux interfaces, mais se limitent à des échantillons essentiellement bidimensionnels. L'observation par microscopie optique (Figure 8) d'une coupe d'un échantillon massif, réticulé à 90°C montre que le noir de carbone est localisé à l'interface entre la phase polyépoxyde et la phase PS. La double émulsion (domaines d'époxyde au sein de la phase PS) demeure comme dans le procédé "one-shot". Le cliché TEM confirme que les particules de noir de carbone sont préférentiellement localisées à l'interface entre la phase thermoplastique et la phase polyépoxyde. Elles sont pratiquement absentes des interfaces au sein de la double émulsion.

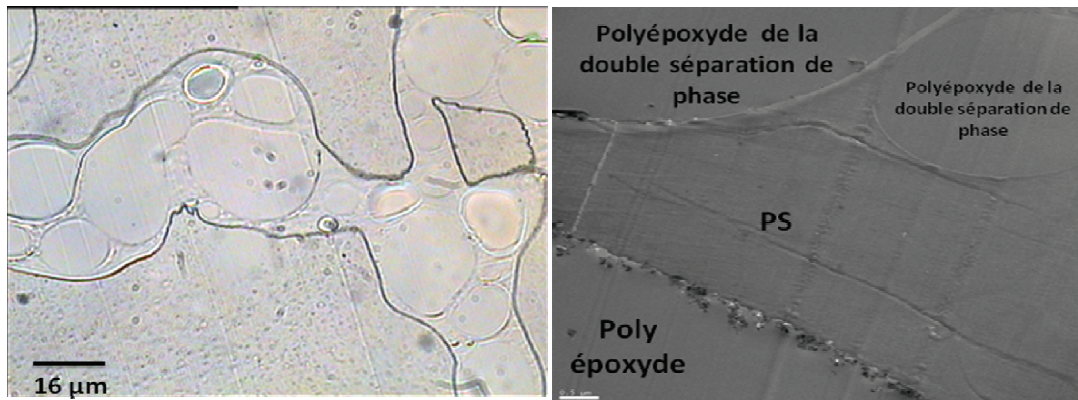


Figure 8 : Micrographes TEM et OM de la structure d'un matériau Epoxy/PS 12.5 – CB V3 1%

### ***II.3.2. Mesure de la conductivité in situ lors de la réticulation***

La conductivité électrique de la formulation a été mesurée in situ pendant la réaction de polymérisation pour système ternaire Epoxy/PS 13 wt. %/CB 5,3 wt. %. La réponse diélectrique du matériau a été mesurée au cours du temps, avant, pendant et après la réticulation du matériau. L'objectif de cette démarche est de déterminer à partir de quel moment lors de la réticulation le

réseau percolant des charges électriques se créent au sein du matériau. Idéalement, le suivi diélectrique aurait dû être couplé physiquement au rhéomètre. Néanmoins, compte tenu de la bonne reproductibilité des mesures rhéologiques les expériences de rhéologie et de diélectrique ont été conduites indépendamment. Les résultats des deux mesures ont été regroupés sur la figure 9. Le suivi a été réalisé à une température de 150 °C.

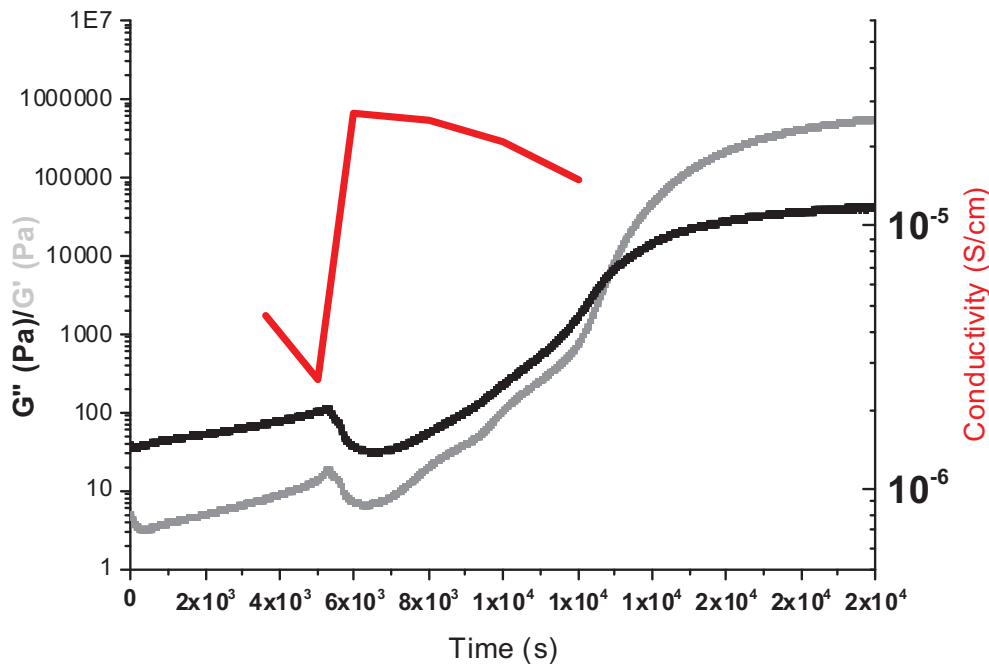


Figure 9 : Corrélation entre suivi rhéologique et conductivité électrique pendant la réticulation à une fréquence de 10-1 Hz, pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.% /CB2 5,3 wt.% réticulé à T = 150°C

Au début de la réticulation, la formulation a un comportement de fluide principalement visqueux marqué par un module de perte supérieur au module de conservation ( $G'' \gg G'$ ). En effet à ce stade de la réticulation le système réactif contient essentiellement les monomères de la résine ainsi la diamine n'ayant pas encore réagi. La viscosité est augmentée par la présence du PS en solution. La valeur initialement importante de la conductivité s'explique par une contribution de la conductivité ionique. Lors de la réaction de polymérisation, la viscosité augmente puisque le système commence à former des dimères, trimères etc...La conductivité par ailleurs commence à diminuer en raison d'une diminution de la mobilité des espèces due à l'accroissement de leur taille et de la viscosité.

A la séparation de phase, caractérisée du point de vue rhéologique par une diminution brutale de la viscosité, la conductivité augmente brusquement puisqu'un système interpénétré est formé à ce

moment là. La conduction électrique est régie à la fois par une conductivité ionique et par une conductivité électronique due à la percolation des charges électriques.

Au-delà du saut de conductivité, cette dernière reste relativement constante. A partir de 11 000 s, il peut être remarqué une légère baisse qui s'explique par une diminution progressive de la contribution de la conductivité ionique. En effet cette dernière tend vers zéro à la fin de réticulation.

A la fin de la réticulation, la conductivité électronique du matériau réticulé et mesurée à température ambiante est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ .

### II.3.3. Effet de la concentration en noir de carbone

L'effet de la concentration en noir de carbone sur la structure et la localisation des charges dans un système interpénétré a été étudié à une température de cuisson de  $90^\circ\text{C}$ . Une post-cuisson a été réalisée à  $180^\circ\text{C}$  pendant 2H. Les clichés de microscopie optique obtenus sont représentés dans la figure 10.

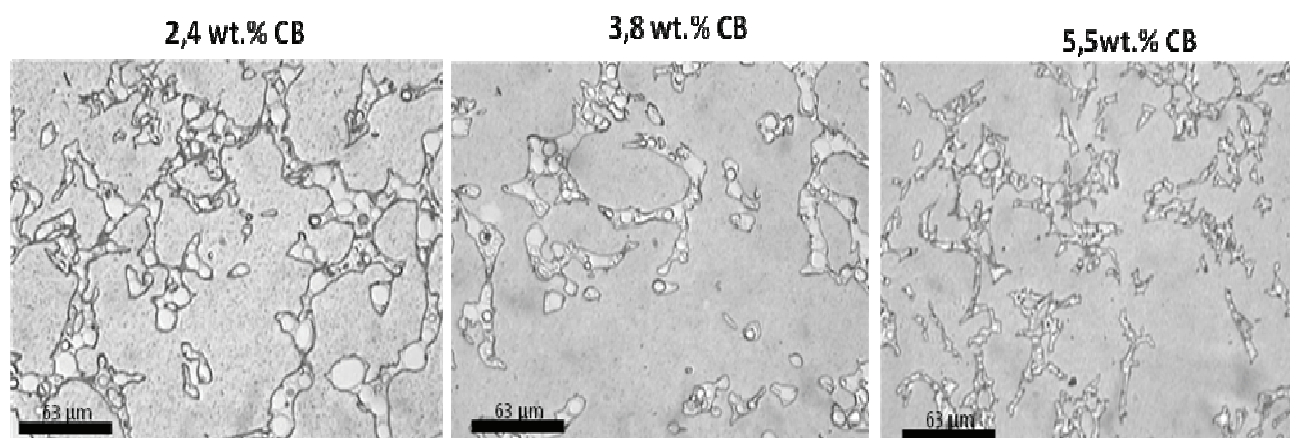


Figure 10 : Clichés de microscopie optique des matériaux Epoxy/PS 12.5wt.% avec une concentration massique de particules (CB2) de 2,4%, 3,8 % et 5,5%, réticulés à  $90^\circ\text{C}$ .

L'observation des clichés de microscopie optique permet dans un premier temps d'affirmer que plus la concentration en charges est importante plus la taille des domaines de polystyrène est petite. Ce résultat peut être mis en relation avec la diminution de la taille de la phase dispersée dans les mélanges de polymères à l'état fondu, lorsque les particules sont placées aux interfaces <sup>7</sup>. On peut donc interpréter ce résultat comme un renforcement de la comptabilisation du système immiscible polyépoxyde/polystyrène en présence de particules de noir de carbone.

Dans un deuxième temps, on constate que la forme géométrique des domaines varie pour un matériau chargé de noir de carbone en fonction de la concentration en charges. Dans le cas des matériaux obtenus avec une faible teneur en particules les domaines sont de type arrondis alors que dans les échantillons élaborés avec une concentration massique plus importante, les formes des domaines deviennent plus anguleuses. Ceci conforte l'hypothèse de localisation des charges aux interfaces comme nous l'avons décrit plus haut en raison du rôle de la rhéologie de l'interface. Le même comportement se retrouve sur les morphologies générées entre lame et lamelle (2D) comme le montre la figure 11. Les mêmes remarques et interprétations que précédemment peuvent alors être faites.

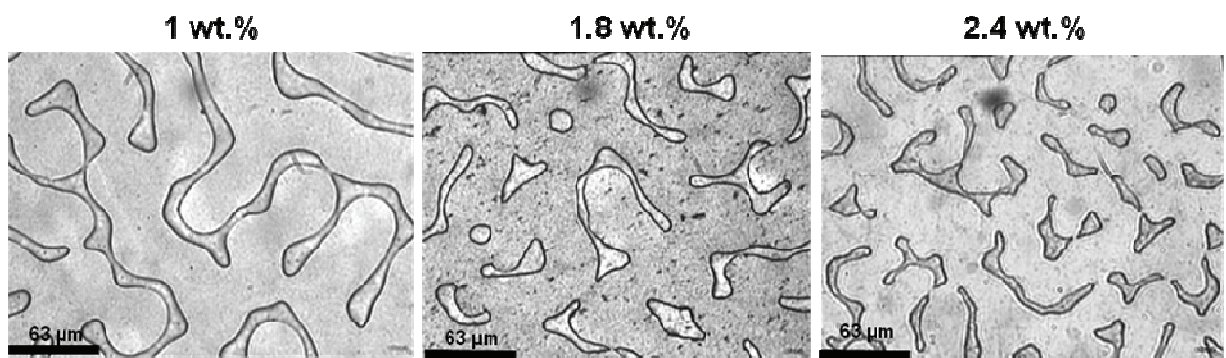


Figure 11 : Clichés de microscopie optique des matériaux Epoxy/PS 12.5wt.% réticulés entre lame et lamelles pour des concentrations massiques de particules (CB2) de 1%, 1,8 % et 2,4%.

Les micrographies TEM de la figure 12 montrent clairement que les particules sont localisées à l'interface des deux phases. Cependant à de fortes concentrations en particules on observe un positionnement complémentaire dans la phase polyépoxyde. Ce dernier semble être associé à la saturation de l'interface.

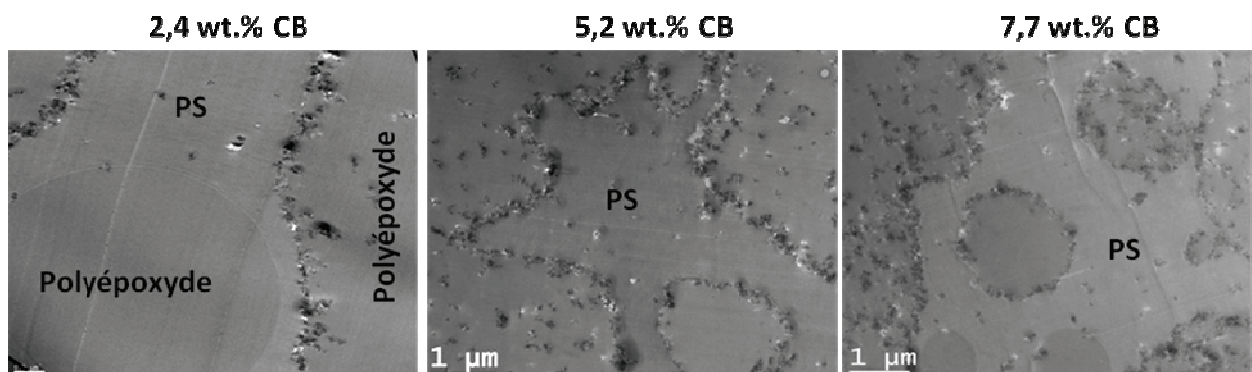


Figure 12 : Micrographies TEM d'un matériau co-continu contenant 2,4 wt.%, 5,2 wt.% et 7,7 wt.% de noir de carbone.

La caractérisation diélectrique des matériaux élaborés a été étudiée en fonction de la teneur en noir de carbone. Pour un système Epoxy/PS 12.5%/CB<sub>3</sub>, les résultats sont représentés à la figure 13.

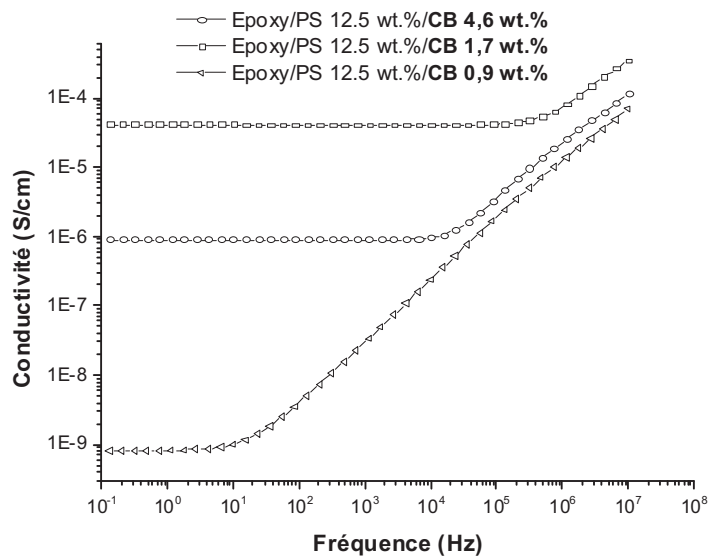


Figure 13 : Conductivité électrique de matériaux Epoxy/PS 12.5 %/CB<sub>3</sub> réticulés à T = 90°C avec différentes concentration massique de noir de carbone à savoir 0,9 wt.%, 1,7 wt.% et 4,6 wt.%.

L'augmentation de la concentration en particules de noir de carbone dans le matériau entraîne une augmentation de la conductivité électrique puisqu'elle passe de l'ordre de  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> pour une teneur massique égale à 0,9% à une conductivité électrique de l'ordre de  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> pour une concentration massique de noir de carbone égale à 4,6 wt.%. Ce résultat recoupé avec les résultats obtenus par la technique de microscopie optique permet de conclure que l'augmentation de la teneur en particules entraîne une réduction de la taille des domaines thermoplastiques et crée ainsi une augmentation des interfaces polyépoxyde/polystyrène conduisant à une augmentation du nombre des chemins de conceptions. On notera que la percolation des charges est obtenue dès 0.9 wt% et que l'accroissement de la concentration permet d'augmenter la conductivité de plusieurs ordres de grandeur.

#### II.3.4. Effet de la taille des particules

L'influence de la taille des particules conductrices de noir de carbone sur la morphologie générée ainsi que sur la valeur de la conductivité électrique a été étudiée. Des particules de diamètre 200-400 nm (CB<sub>1</sub>) et 20-40 nm (CB<sub>2</sub>) ont été utilisées.

L'analyse par microscopie optique montre, pour des matériaux réalisés dans des conditions expérimentales identiques mais avec des diamètres de particules différentes, que la taille des domaines de polystyrène varie. Pour des particules de taille variant de 200-400 nm, les tailles des domaines du thermoplastique sont plus importantes que dans le cas de l'utilisation des particules dont le diamètre est 10 fois plus petit comme le montre la figure 14.

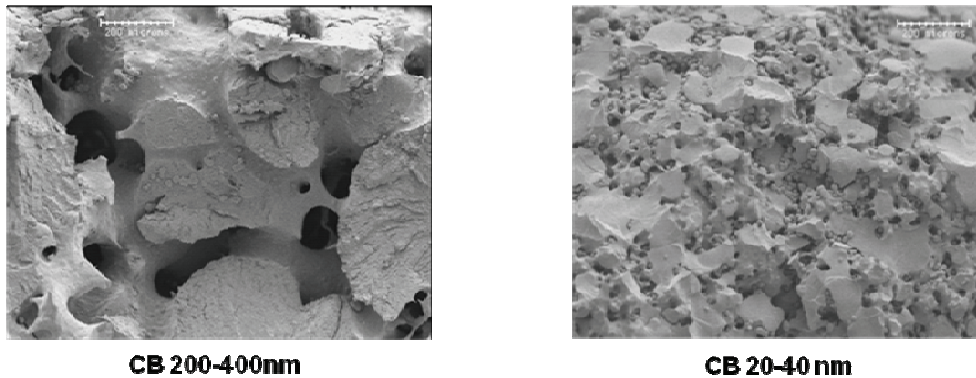


Figure 14 : Morphologie générées pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.%/CB avec une taille de 200-400nm et 20-40 nm.

La figure 15, montre la caractérisation diélectrique obtenue à température ambiante de deux matériaux réticulés dans les mêmes conditions (teneur en PS égale à 12.5 wt.%, température égale à 90°C, stœchiométrie égale à 1) en changeant la taille des particules de noir de carbone. Dans le cas du composite formulé avec le noir de carbone CB<sub>1</sub> (taille des particules de l'ordre de 200-400 nm), la conductivité électrique pour une concentration massique de noir de carbone égale à 1.2 wt.%, ne montre pas de plateau à basse fréquence (courbe noire). Elle est donc inférieure à  $10^{-12}$  S.cm<sup>-1</sup> et traduit le caractère isolant du matériau. De ce fait, il n'y a pas de percolation des charges dans le matériau. En revanche, dans le cas du matériau formulé avec le noir de carbone 2 (taille des particules comprise entre 20-40 nm) pour une concentration massique de 0,9 wt.%, la courbe (rouge) représentative de la conductivité électrique du matériau montre un plateau à basses fréquences qui prouve le caractère antistatique de l'échantillon puisque la conductivité électrique du matériau est de l'ordre de  $10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup>. L'utilisation des noirs de carbone de faibles diamètres permet donc d'obtenir un réseau percolant électriques à plus faible concentration en charges comparativement à l'utilisation des noirs de carbone avec une taille plus grande.

Au delà de la concentration seuil de percolation des charges des noirs de carbone de petits et grands diamètres de particules, la valeur de la conductivité électrique du matériau finale est différente. En effet, comme le montre la figure 17, pour un matériau élaboré identique de type Epoxy/PS 12.5 %



contenant 2.4 wt.% de noir de carbone mais de diamètre des particules différent, la valeur de la conductivité électrique dans le cas de l'utilisation du CB<sub>2</sub> (20-40 nm) est de l'ordre de  $3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  et dans le cas du matériau formulé avec le CB<sub>1</sub> (200-400 nm), l'ordre de  $3 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ .

Ces résultats s'interprètent par une influence directe du nombre de particules impliquées dans une concentration donnée de noir de carbone. Quand la taille diminue, un plus grand nombre de particules par unité de masse permet de mieux tapisser les interfaces et donc de générer des chemins de conduction. Compte tenu de l'agrégation des particules élémentaires, il est possible que le raisonnement s'applique davantage aux agrégats qu'aux particules individuelles.

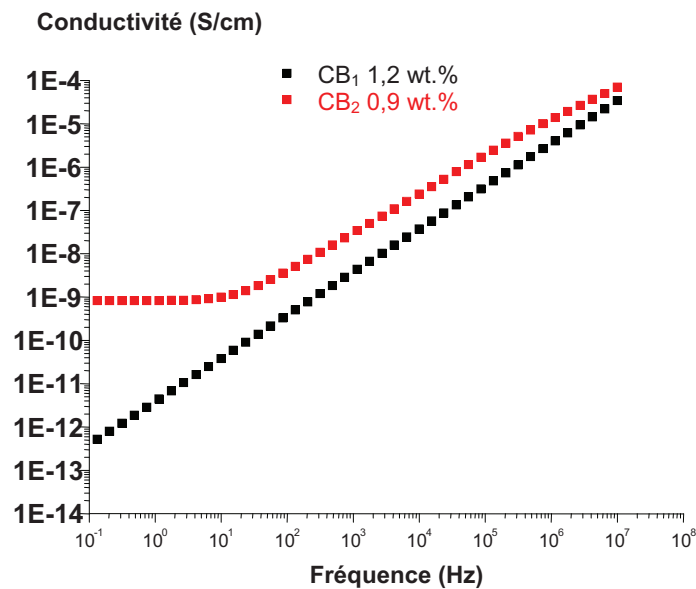
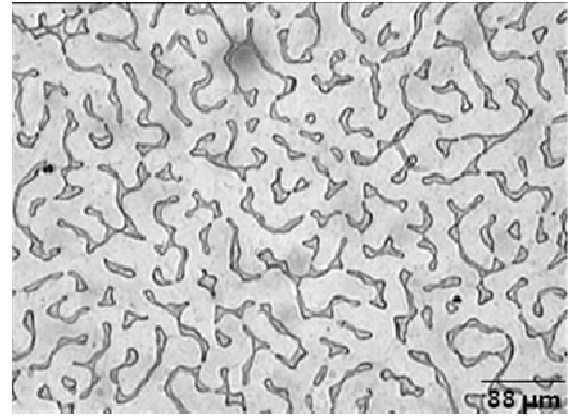


Figure 15 : Conductivité électrique des matériaux Epoxy/PS 12.5 wt.%/ CB avec une concentration massique de 0,9 wt.% pour un système avec CB<sub>2</sub> et 1,2 wt.% pour un système contenant CB<sub>1</sub>.

Ces observations peuvent s'expliquer par une meilleure comptabilisation des particules de tailles plus petites en réponse à une plus forte quantité de particules localisées aux interfaces. La figure 16, montre clairement que pour une concentration en noir de carbone identique, le matériau élaboré avec les particules de petites tailles présente des domaines de polystyrène de plus petite taille traduisant une meilleure « compatibilisation » du système Epoxy/PS plutôt que dans le cas du matériau conçu avec les particules de taille 200-400 nm.



CB<sub>1</sub> 2.4 wt.%



CB<sub>2</sub> 2.4 wt.%

Figure 16 : Clichés de microscopie optique des matériaux Epoxy/PS 12.5wt.% réticulés entre lame et lamelles pour deux natures de noir de carbone différentes, CB1 (200-400 nm) et CB2 (20-40 nm).

De ce fait les chemins de conduction sont plus nombreux dans le cas de la formulation des matériaux avec des particules de petites tailles, entraînant une plus forte conductivité que dans le cas où le noir de carbone de taille 200-400 nm est employé pour assurer la conduction électrique.

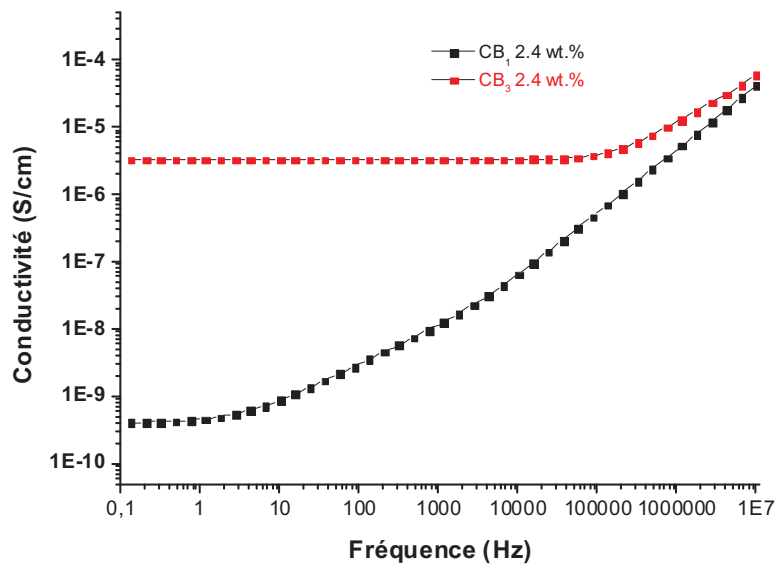


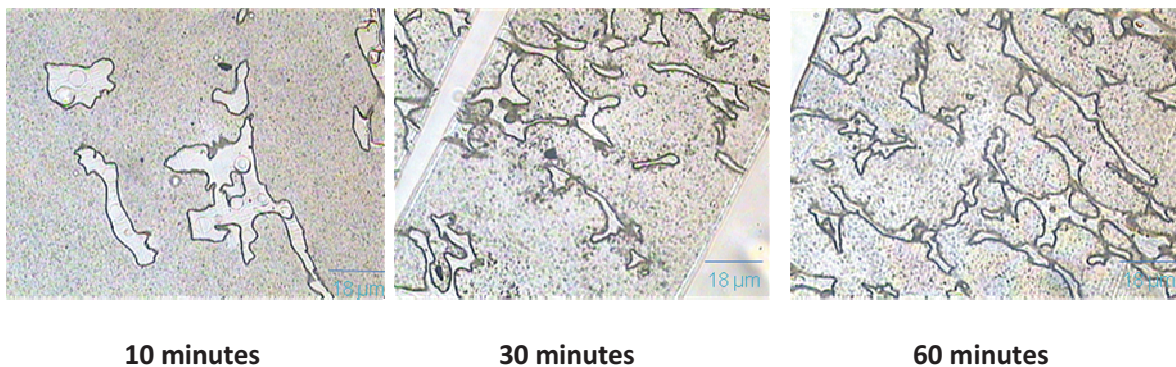
Figure 17 : Caractérisation diélectrique de matériaux Epoxy/PS 12.5 wt.%/CB 2.4 wt.% pour deux tailles de noir de carbone différentes, CB1 (200-400 nm) et CB3 (20-40 nm).

### **III. Paramètres de mise en œuvre**

Pour mieux comprendre les phénomènes influençant la localisation des charges, les paramètres importants de mise en œuvre ont été étudiés.

#### ***III.1. Effet du temps de mélange du noir de carbone dans le PS***

Le système PS-CB a été mis en œuvre à 150 tr/min à une température de 200°C. Le temps de mélange a été varié afin d'étudier son influence sur la localisation des charges au sein du matériau. La figure 18 montre la structure d'un matériau de type Epoxy/PS 12.5%/CB<sub>3</sub> 2.2% (réticulé à T=170°C) réalisé avec un temps de mélange de 10, 30 et 60 minutes.



**Figure 18 : Clichés de microscopie optique d'un composite de type Epoxy/PS 12.5%/CB CS 2.2% avec un temps de prémélange PS-CB de 10 minutes, 30 minutes et 60 minutes.**

L'observation des clichés permet de constater que l'augmentation du temps de mélange du système PS-CB permet de réduire la taille des domaines de polystyrène impliquant une meilleure compatibilisation du mélange immiscible par diminution de l'énergie interfaciale. Ce résultat montre que l'augmentation du temps de mélange du système PS/CB permet d'accroître la concentration des particules à l'interface entre la phase thermoplastique et la phase thermodurcissable. Toutefois, peu de différences sont notables entre 30 et 60 mn de mélange.

Les caractérisations diélectriques des matériaux obtenus avec différents temps de pré-mélange sont données à la figure 19 pour un système Epoxy/PS 12.5%/CB<sub>3</sub> 0,9 wt.%. Le matériau élaboré avec un temps de prémélange de 1 minute est isolant, sa conductivité électrique est de l'ordre de  $10^{-12}$  S/cm. En revanche, le passage du temps de mélange du composite polystyrène/noir de carbone à 10 et à 30 minutes donne une conductivité électrique respectivement de l'ordre de  $10^{-9}$  S/cm et  $10^{-7}$  S/cm. Un temps de mélange plus long ne conduit pas à une conductivité plus importante, en accord avec des morphologies voisines à 30 et 60 mn. L'augmentation de la conductivité électrique reflète l'augmentation du nombre de chemins de conduction dans le matériau. Cela traduit donc la

formation de domaines PS de tailles plus petite caractérisant une accumulation des charges à l'interface des deux phases.

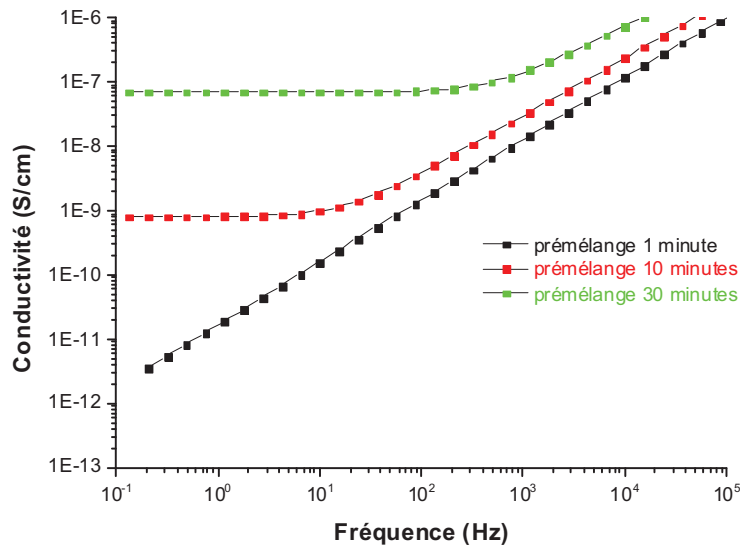


Figure 19 : Courbes de conductivité électrique d'un système Epoxy/PS 12.5%/CB3 0,9 wt.% T = 170°C en variant le temps de prémélange PS-CB.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'influence du temps de mélange. La première consiste à attribuer l'effet à une réduction de la taille des agrégats avec le temps de mélange. On obtient ainsi un plus grand nombre d'agrégats quand le temps augmente, ce qui facilite la couverture des interfaces. La seconde hypothèse est relative à une augmentation de l'affinité des particules pour la phase PS, en raison d'un phénomène d'adsorption des chaînes de PS favorisé par l'augmentation du temps de contact.

### III.2. Effet du temps de mélange (PS/CB) dans le prépolymère époxyde

L'effet du temps de mélange du système PS-CB dans le diépoxyde a été étudié. Le procédé standard nécessite de solubiliser le thermoplastique jusqu'à obtention d'une solution homogène. En général pour une température de mise en œuvre de 100°C, le temps nécessaire pour la solubilisation du polystyrène dans l'époxyde est de l'ordre de 20 minutes à une agitation de 300 tr/min. La figure 20, montre la caractérisation diélectrique des matériaux réalisés avec 20 minutes et 4 heures de mélangeage. Le résultat montre clairement que ce paramètre n'a pas d'effet sur la localisation des charges puisque la conductivité est identique dans les deux cas.

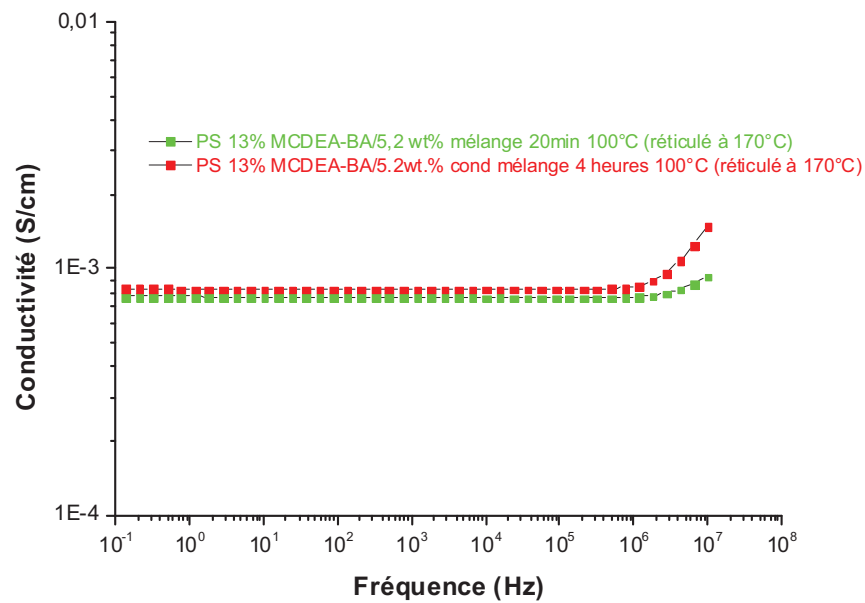


Figure 20 : Conductivité électrique d'un matériau Epoxy/PS 13%/CB3 5,2 wt.% un temps de mélange de 20 minutes et 4 heures du système PS-CB dans le prépolymère de la résine époxyde.

### III.3. Effet de la température de polymérisation

Il a été montré dans le chapitre précédent que l'augmentation de la température entraîne la formation d'une structure en couches. Lors de l'ajout de particules conductrices préalablement mélangées à la phase thermoplastique, il n'y a pas de formation de la structure en couches. Ce résultat est interprété par une modification de l'asymétrie dynamique entre les deux phases du mélange. Rappelons que dans le chapitre précédent, il a été conclu que l'augmentation de la masse molaire du polystyrène permettait de réduire l'épaisseur de la couche inférieure en conservant les paramètres constants de concentration, de température et de nature du moule.

Les conductivités électriques des matériaux réticulés à 90°C et 170°C sont rapportées sur la figure 21.

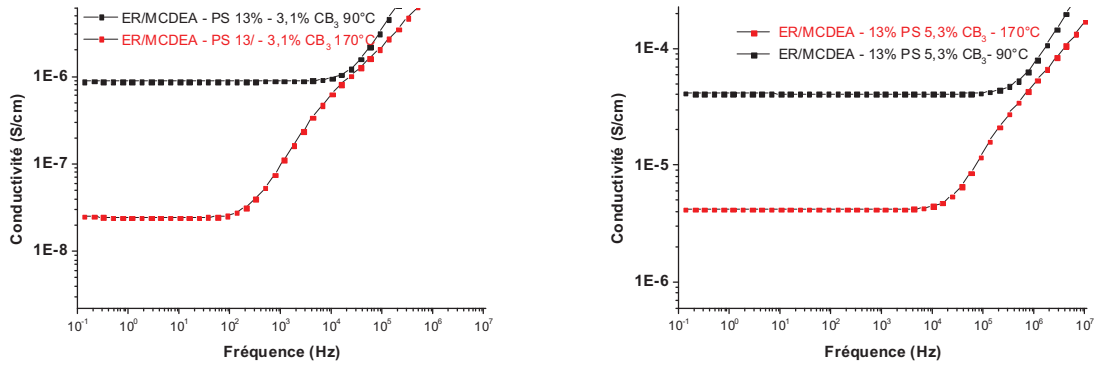


Figure 21 : Conductivité électrique d'un système DGEBA-MCDEA/PS 13% avec une concentration massique en charges de 3,1% et 5,1% pour une température de 90°C et 170°C

On constate que la conductivité des matériaux polymérisés à 90°C est supérieure à celle des matériaux réticulés à 170°C que ce soit pour un composite avec une concentration de 3,1 wt.% où 5,3 wt.%. Cette différence de conductivité est très importante (plus d'une décade). Elle pourrait être expliquée par l'augmentation du nombre de chemins de conduction pour les composites obtenus à 90°C. Pour mieux comprendre l'influence de la conductivité en fonction de la température de réticulation, la structure microscopique a également été étudiée pour les systèmes polymérisés entre lame et lamelles (2D). La figure 22 représente les morphologies obtenues dans le cas d'un système Epoxy/PS 12.5% contenant une concentration massique de 2,4 % en noir de carbone. Ces mélanges ont été réalisés à l'aide du procédé de mélange « premix » et réticulés à trois températures différentes à savoir 90°C, 120°C et 180°C.

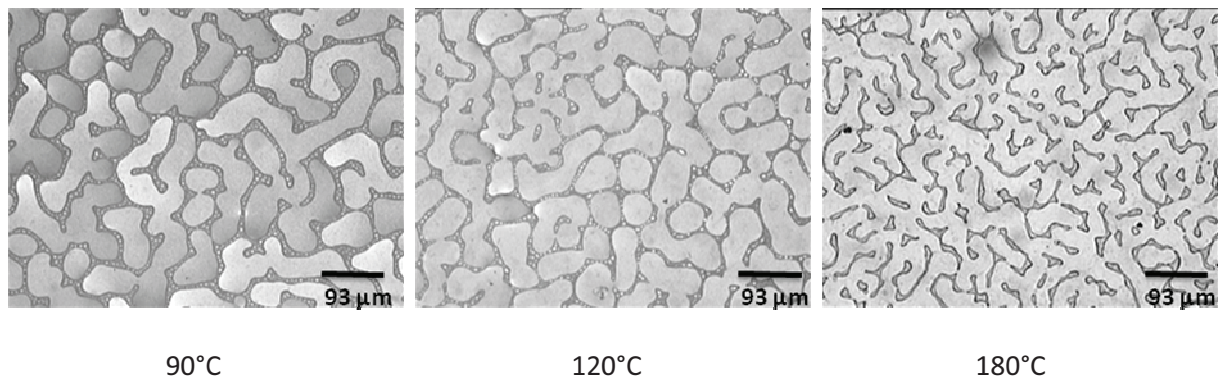


Figure 22 : Morphologies 2D générées pour un système Epoxy/PS 12.5 % contenant une teneur massique en noir de carbone (CB2) de 2,4 wt.% réticulés à différentes températures par le procédé « premix ».

Il apparaît dans un premier temps que plus la température de réticulation est élevée plus la taille des domaines riches en thermoplastiques est petite. Ce résultat peut s'expliquer par une forte diminution de la présence de la « double émulsion » ou « double séparation de phase »

correspondant à la présence de nodules de thermodurcissable dans la phase thermoplastique (et également de nodules de thermoplastique dans la phase polyépoxyde) à haute température de polymérisation. En effet, lors de la séparation de phase et dans le cas de la réaction effectuée à 90°C et 120°C, la viscosité de la phase thermoplastique est relativement plus élevée que dans le cas du mélange à 180°C. Ainsi, à basse température, du fait de sa forte viscosité, la phase thermoplastique va « piéger » des nodules de polyépoxyde.

Il apparaît dans un second temps qu'à haute température, la nuance de gris permet d'affirmer que les particules de noir de carbone sont plus localisées aux interfaces qu'à basses températures. De plus, pour une température de réticulation à 180°C, les domaines riches en thermoplastiques semblent être isolés avec des formes géométriques non arrondies. En revanche, à plus faible température de réticulations une percolation des domaines de polystyrène est alors observée. Par ailleurs, les domaines de PS sont de forme arrondie.

Il peut être établi une corrélation entre les précédents résultats. En effet, la température de réticulation semble finalement avoir un effet sur la diffusion des particules de noir de carbone. A haute température, la viscosité du système est basse et la diffusion brownienne est plus élevée. Les particules de noir de carbone diffusent plus aux interfaces entre la phase thermoplastique et la phase thermodurcissable. Il en découle alors la création de plus d'interfaces à haute température puisque les particules de CB localisées aux interfaces permettent de réduire l'énergie interfaciale du mélange. En conséquence, il est possible de perdre la cocontinuité de la phase thermoplastique et en conséquence de voir paradoxalement baisser la conductivité alors que davantage de particules sont présentes aux interfaces. Ceci montre bien tout l'intérêt de réaliser au mieux la double percolation.

### **IV. Phénomène d'adsorption**

Pour tenter d'expliquer à l'échelle moléculaire l'effet du prémélange polystyrène/noir de carbone réalisé dans le procédé de mise en œuvre « premix », une étude de l'adsorption des chaînes de polymère est réalisée. Shaffer et al montrent que dans un système nanotube de carbone (NTC)/alcool poly(vinyle) (PVA), l'analyse thermogravimétrique révèle que deux sauts de dégradation sont visibles. Le premier est attribué à la dégradation du PVA "en masse" et le deuxième arrivant à plus haute température correspondrait aux chaînes de polymères adsorbées par chimisorption à la surface des nanotubes de carbone <sup>17</sup>. D'autres auteurs comme Sandler et al. décrivent également le même phénomène dans le cas d'un composite Polyamide 12/nanotubes de carbone. Le premier saut est attribué à la dégradation du polyamide et tandis que l'autre

correspondrait aux chaînes chimisorbées par capture d'un radical à la surface des nanotubes de carbone<sup>18</sup>.

#### ***IV.1. Taux de polymères lié***

Pour étudier l'adsorption des chaînes de polystyrène, la mesure du polymère lié au noir de carbone a été réalisée sur le système PS/CB après dissolution du mélange polystyrène/noir de carbone dans un solvant. Le toluène, connu pour être un bon solvant du polystyrène, a été choisi. En effet le coefficient de Mark-Houwink pour des solutions de Polystyrène dans le toluène est de 0,7<sup>19</sup>. Le protocole est schématisé à la figure 23. Après dissolution du composite PS/CB dans le toluène à chaud (90°C) pendant 40 mn, la solution est centrifugée à température ambiante pendant 5 heures à 2000 t/mn. Les particules sédimentées sont ensuite « lavées » une fois dans le toluène et séchées. Les charges sont ensuite analysées par ATG sous flux d'oxygène pour favoriser l'oxydation. Les résultats sont donnés à la figure 24.

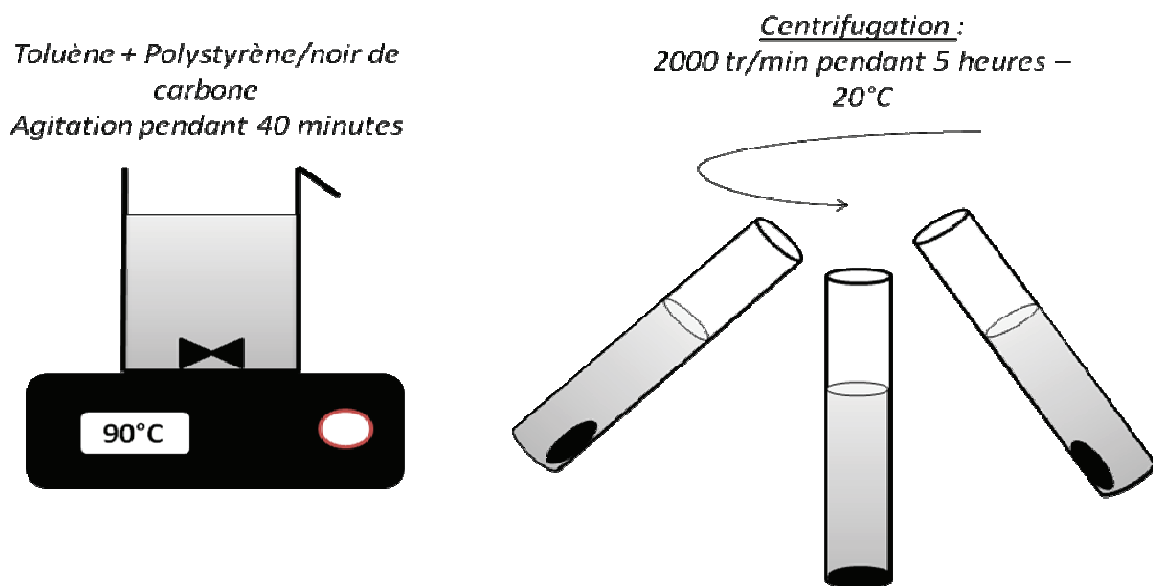


Figure 23 : Protocole expérimental permettant la mesure du taux de polymère lié



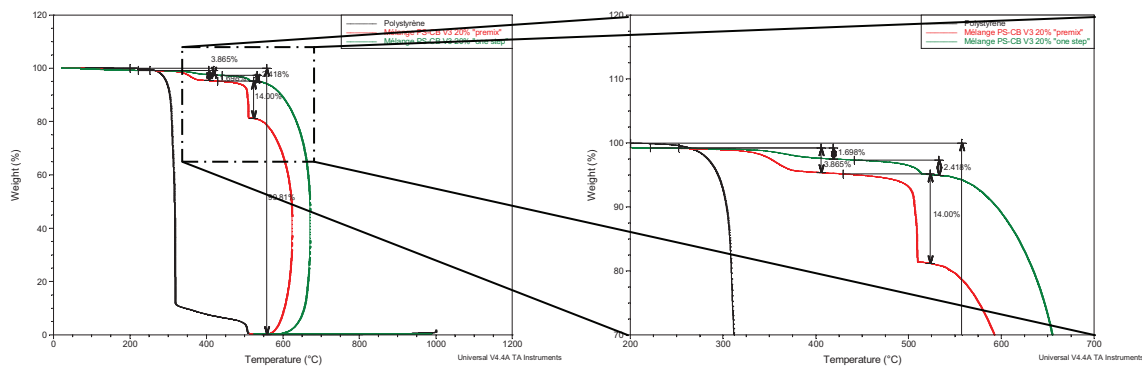


Figure 24 : Thermographe ATG du polystyrène et des mélanges PS/CB2 avec extrusion « one shot », sans extrusion « premix »

Il apparaît successivement deux pertes de masse comme décrit dans la littérature. La première perte de masse à 320°C est attribuée au polystyrène restant non adsorbé alors que la deuxième perte de masse à 510°C correspond aux chaînes de polymères adsorbées à la surface du noir de carbone. En effet la dégradation des chaînes adsorbées se déroule à plus haute température puisque la dynamique des chaînes au voisinage des surfaces est ralentie et que l'apport d'oxygène l'est également par la présence de la charge. Une étude de Leu et co-auteurs montre par résonance magnétique nucléaire que dans un mélange élastomère/noir de carbone une couche de polymère à l'état vitreux serait adsorbée à la surface des charges<sup>20</sup>.

Les résultats quantitatifs (% en masse de PS adsorbé) sont donnés dans le tableau 3 pour un mélange PS-CB contenant 20% en masse de particules. Dans le cas du mélange dit « one shot » c'est-à-dire que le polystyrène et le noir de carbone sont mélangés directement dans le solvant le pourcentage de polymère adsorbé est de 2.4%. En revanche lorsque le mélange est préalablement réalisé à l'extrudeuse le pourcentage de polymère adsorbé mesuré est de 14%.

En conséquence, l'enrobage des particules de CB par des chaînes adsorbées apparaît comme une étape nécessaire dans la localisation des particules à l'interface.

Méthode de mise en oeuvre	% Masse PS adsorbée
« One shot »	2.4%
« premix »	14%

Tableau 2 : Tableau donnant le pourcentage en masse de polystyrène adsorbée (polymère lié)

### IV.2. Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Une étude des systèmes PS/CB<sub>2</sub> a été réalisée par résonance paramagnétique électronique. Le principe de la RPE est analogue à celui de la RMN. Il repose sur la résonance de l'électron qui possède un spin électronique ( $s=1/2$ ) autrement dit 2 niveaux d'énergies différents associés à la projection du spin de l'électron en présence d'un champ magnétique ( $m=-1/2$  et  $m=1/2$ ). La particule absorbe de l'énergie (proportionnellement au carré du champ magnétique), la relaxation de la particule est ensuite mesurée.

L'analyse RPE sur deux échantillons d'un mélange polystyrène/noir contenant 30 wt.% de noir de carbone a été réalisée. L'un des échantillons est obtenu par un mélange manuel du polymère (cryobroyé) et du noir de carbone à température ambiante. Le second échantillon (PS/CB) est obtenu par extrusion à une température de 200°C. L'observation du spectre RPE, montre que dans le cas du mélange réalisé manuellement, un très faible signal RPE est observé (Figure 25).

En revanche dans le cas du mélange extrudé, un signal symétrique est obtenu. Par ailleurs, l'analyse RPE du noir de carbone donne un signal asymétrique caractérisant un milieu conducteur, comme le montre la figure 26,

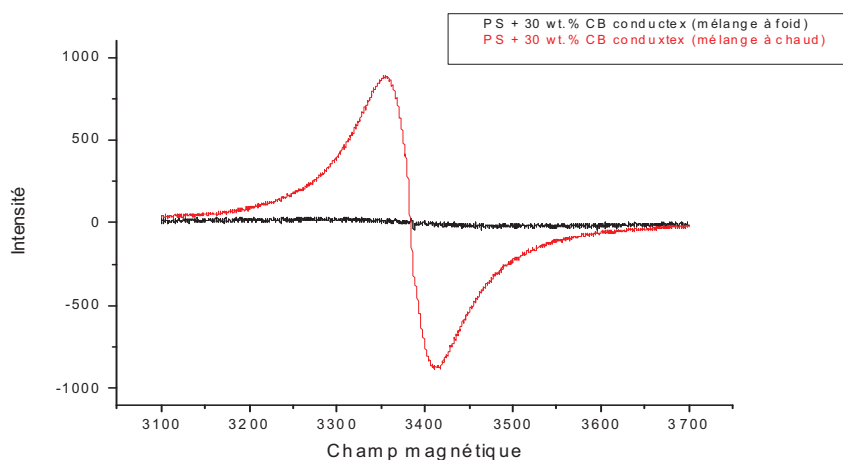


Figure 25 : Spectres RPE (température ambiante) d'un mélange PS/CB2 30 wt.% obtenu par mélange manuelle à température ambiante et par extrusion à 200°C

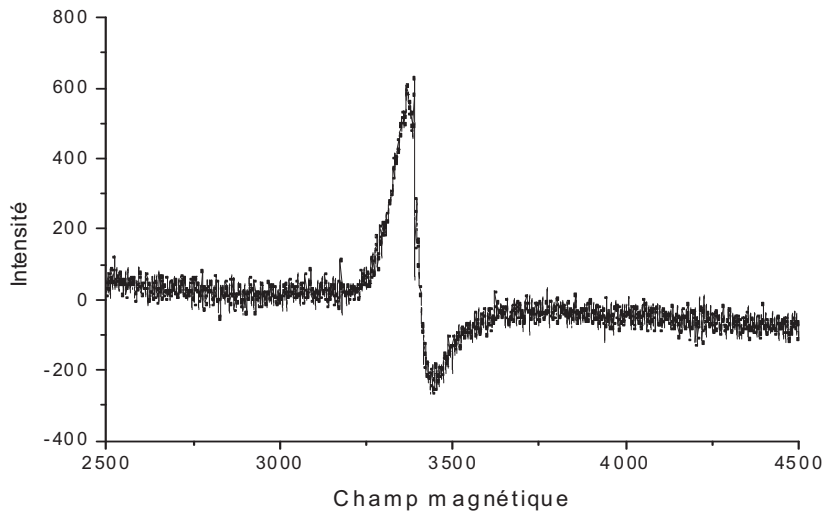


Figure 26 : Spectres RPE (température ambiante) des particules de noir de carbone, CB<sub>2</sub>

Le signal RPE du noir de carbone est asymétrique car les particules sont sous forme d'agglomérats. Les micro-ondes peuvent alors « sonder » uniquement l'épaisseur de peau, qui est de l'ordre du micromètre. La dispersion du noir de carbone dans une matrice va alors favoriser l'adsorption d'énergie des micro-ondes par les électrons non appariés et augmenter ainsi l'intensité du signal RPE.

De ce fait l'analyse RPE des mélanges polymère-charge peut être liée à l'état de dispersion du noir de carbone dans une matrice.

En changeant la fraction massique de noir de carbone dans le thermoplastique, il apparaît comme le montre la figure 27, que lorsque la concentration en charges passe de 10 % à 30% massique, l'intensité du signal est environ 3 fois plus importante.

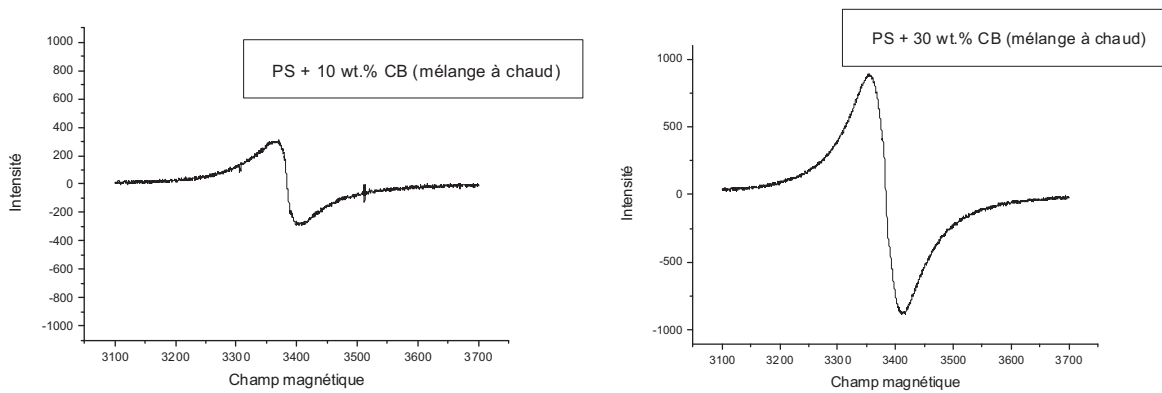


Figure 27 : Spectres RPE d'un système PS/CB Conductex 7055 comportant 10% et 30% en masse de noir de carbone, CB<sub>2</sub>

Une analyse plus fine du signal RPE obtenu permet de mettre en évidence la superposition de deux signaux accessibles par déconvolution : une raie « fine » et une raie « large » indiquant deux populations de spins comme le montre la figure 28. Pour caractériser la nature des signaux, une étude en température a été réalisée. La figure 29, montre l'intensité de chacun de ces deux signaux RPE en fonction de la température de mesure. Il apparaît alors que les paramètres spectraux (intensité, largeur) du signal RPE sont constants en fonction de la température quelle que soit la population de spins considérés.

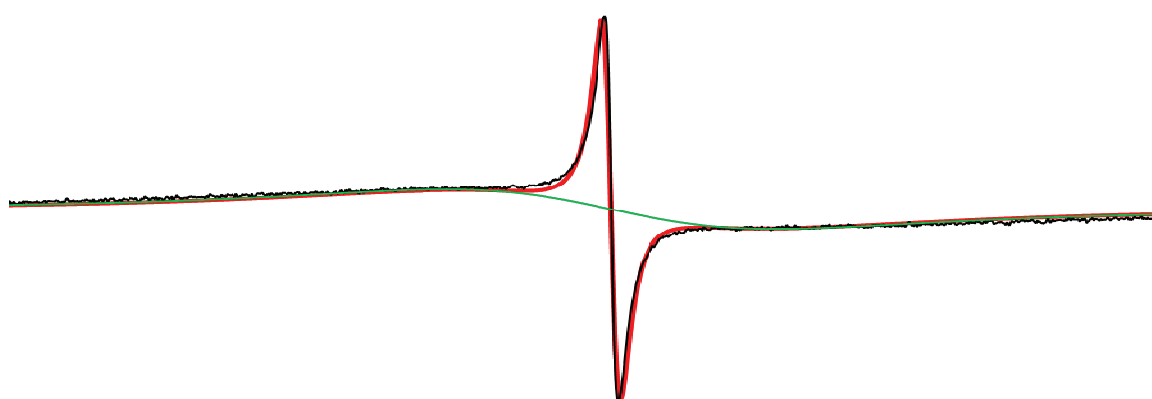


Figure 28 : Déconvolution des signaux RPE, courbe rouge : raie « fine » et courbe verte : «raie « large »

La raie « fine » est attribuée à une population d'électrons délocalisés. Ces électrons possèdent une grande mobilité qui est associée à leurs déplacements dans les agrégats de noir de carbone. En revanche, la raie « large » est attribuée aux électrons possédant une mobilité plus faible. Ces électrons seraient ainsi plutôt localisés à la surface des particules de noir de carbone <sup>21</sup> et donc aux interfaces entre le noir de carbone et le polymère.

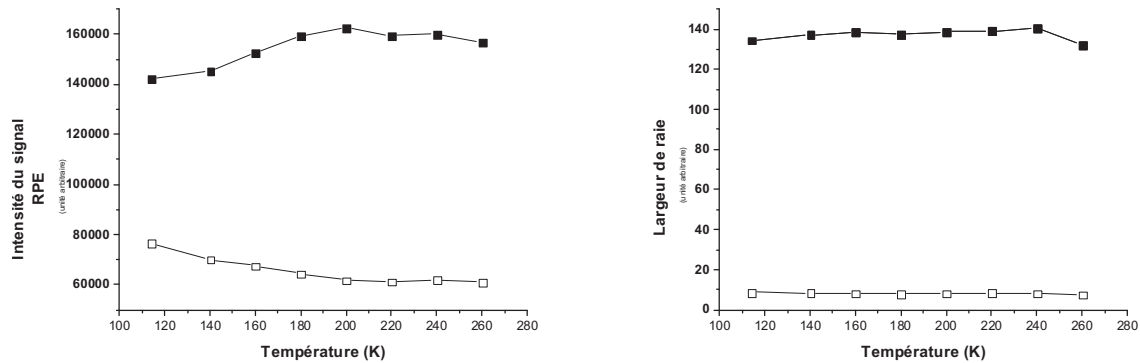


Figure 29 : Paramètres spectraux RPE obtenus pour un système PS/CB 10 wt.% 30 minutes en fonction de la température.

Précédemment, les caractérisations par ATG ont montré par mesure du taux de polymère lié que des chaînes de polymères sont adsorbées à la surface des particules. L'analyse des systèmes PS/CB par RPE a permis de mettre en évidence que des électrons étaient délocalisés à la surface des particules de noir de carbone. Ces résultats appuient l'idée que les chaînes de thermoplastique possèdent des interactions avec la surface de carbone qui réduiraient la mobilité des électrons non-appariés aux interfaces.

## **V. Extension à d'autres systèmes**

Nous avons cherché à savoir si la méthodologie de localisation des charges à l'interface restait valable pour d'autres systèmes, c'est-à-dire d'autres couples diépoxyde – thermoplastique, ainsi que d'autres nanoparticules. Dans cette étude, nous ne sommes plus motivés par la propriété de conduction électrique, mais par tester la robustesse de notre procédé.

Dans un premier temps, nous conservons le système biphasique Epoxy/Polystyrène, et utilisons d'autres particules. Dans un second temps, nous choisirons d'autres systèmes TP/TD.

### ***V.1. Extension à d'autres types de charges***

Le procédé de mise en œuvre « premix » a été utilisé pour le système biphasique Epoxy/Polystyrène mais avec d'autres particules non nécessairement conductrices. Nous avons ainsi étudié des particules de silice, des particules de carbure de silicium (SiC) et des nanoparticules d'argent. Nous nous sommes limités à des particules de forme sensiblement sphérique, bien que l'étude de nanofils ou de nanofeuillets seraient d'un grand intérêt. Dans tous les exemples qui vont suivre, les particules ont été introduites dans le polystyrène par mélange à l'état fondu. Ce mélange est ensuite dissout à chaud dans le diépoxyde avant introduction de la diamine et cuisson de l'ensemble.

## ✓ Particule de silice

Des particules de silice hydrophile de diamètre d'environ 80 nm ont été ajoutées dans un système Epoxy/polystyrène. Les particules de silice étant difficilement observables par microscopie optique, nous avons dans un premier temps fait varier la concentration massique en charge et observé les effets sur la morphologie. Les clichés sont donnés sur la figure 30.

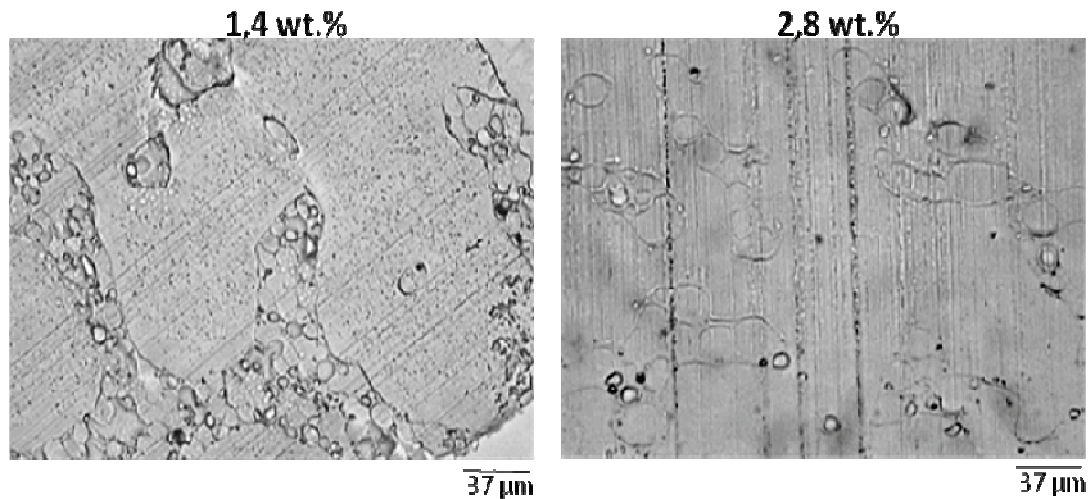


Figure 30 : Clichés de microscopie optique pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.%/Silice 3 wt.% réticulé à 90°C

L'augmentation de la concentration permet de réduire significativement la taille des domaines de polystyrène, ce qui tend à indiquer que les particules devraient être principalement localisées aux interfaces pour réduire l'énergie interfaciale entre les phases immiscibles. Cassagnau et al. ont étudié un système immiscible de thermoplastiques PP/PS chargé par des particules de silice. Ils montrent que la silice hydrophile réduit la taille des domaines PS dans une matrice PP. Typiquement la taille des domaines PS passe de 3,25  $\mu\text{m}$  à 1  $\mu\text{m}$  lorsque une concentration massique de 3 wt.% de silice hydrophile est employée<sup>22,23</sup>.

On observe par ailleurs, dans le mélange contenant une concentration massique de particules égale à 2,8 wt.%, une diminution du nombre des nodules de polyépoxyde dans la phase thermoplastique provenant de la double émulsion par rapport au mélange contenant une teneur massique de 1,2 wt.%. Ce résultat s'explique par une diminution de l'énergie interfaciale polyépoxyde/polystyrène due à une accumulation des charges à l'interface entraînant la coalescence des nodules de la double séparation de phase, Figure 31.

L'analyse par microscopie électronique à transmission permet d'étudier la localisation des charges, figure 31. Il est alors clairement visible que les particules de silice sont localisées essentiellement à l'interface entre la phase thermoplastique et la phase thermodurcissable. Hormis quelques rares agrégats, les particules sont organisées en chapelet le long de l'interface.

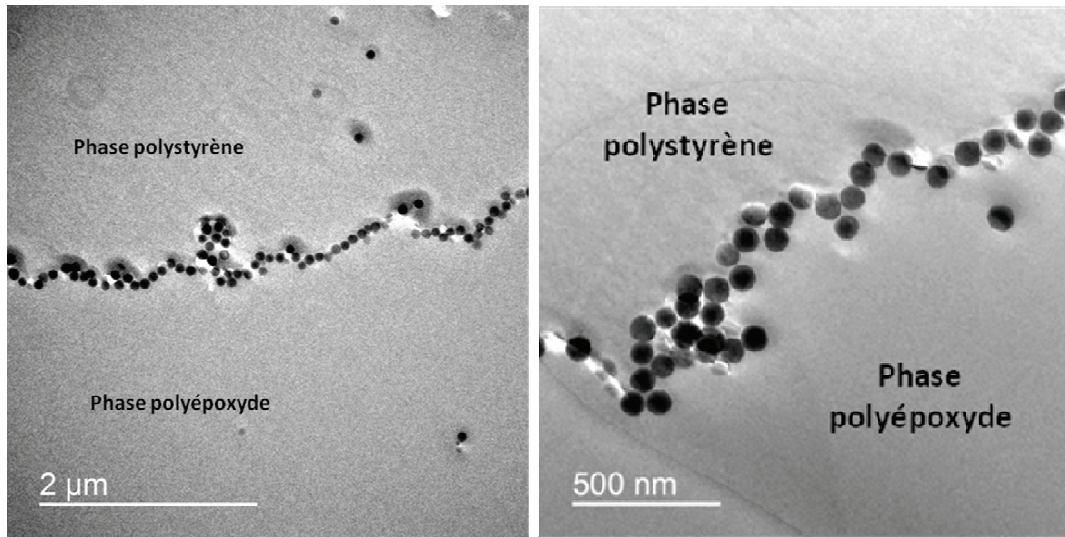


Figure 31 : Clichés de microscopie électronique à transmission pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.%/Silice wt.% réticulé à 90°C.

✓ Particules de carbure de silicium :

La figure 32 montre la morphologie d'un système contenant une concentration massique de SiC égale à 3% (diamètre de la particule d'environ 20 nm). Il est alors visible que les particules ne sont pas réparties aléatoirement dans le matériau mais sont préférentiellement localisées à l'interface entre la phase polyépoxyde et la phase thermoplastique.

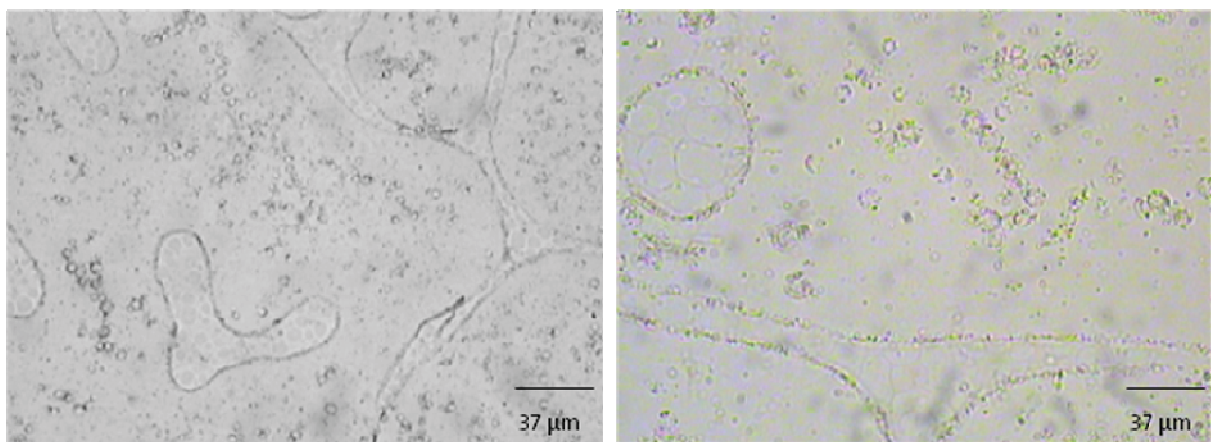


Figure 32 : Clichés de microscopie optique pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.%/SiC 3 wt.% réticulé à 90°C

La caractérisation de ces matériaux par microscopie électronique à transmission permet de préciser comme le montre la figure 33, que les particules de SiC sont localisées au voisinage immédiat de l'interface et sont mouillées préférentiellement par la phase polyépoxyde.

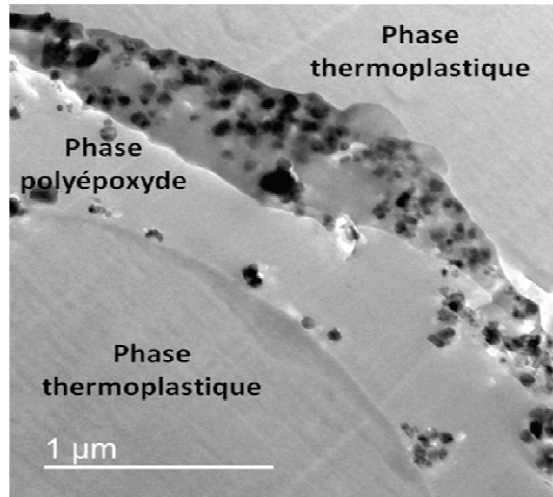


Figure 33 : Clichés de microscopie électronique à transmission pour un système Epoxy/PS 12.5 wt.%/SiC 3 wt.% réticulé à 90°C.

Dans cet exemple, les nanoparticules de SiC avec lesquelles nous avons travaillé sont relativement agrégées et l'effet stabilisant à l'interface est moins marqué que dans les exemples précédents.

✓ Nanoparticules d'argent

Des nanoparticules d'argent ont été synthétisées comme indiqué au chapitre 2. Leur taille est de l'ordre de 25 nm.

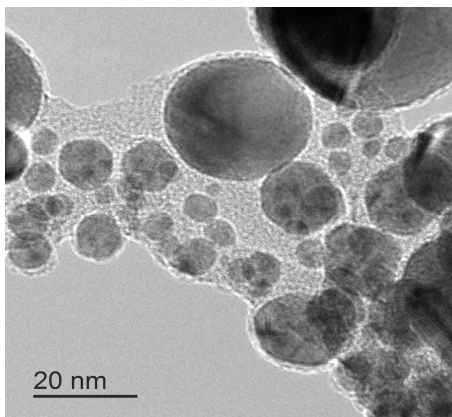


Figure 34 : Micrographies TEM des nanoparticules synthétisées

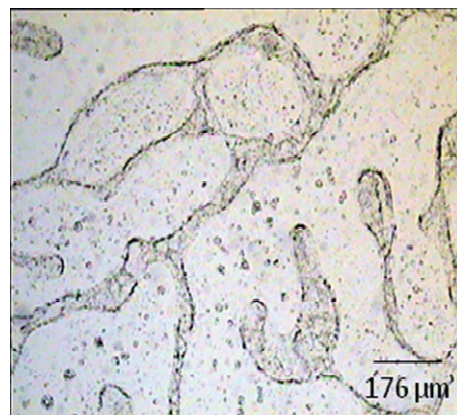


Figure 35 : Clichés microscopie d'un matériau Epoxy/PS 12.5%/Ag 1,3 wt.% réticulé à 90°C



La figure 36, montre la structure d'un mélange ternaire Epoxy/PS 12.5%/Ag 1,3 wt.% réticulé à 90°C. Il apparait dans ce cas une concentration des nanoparticules d'argent aux interfaces des phases immiscibles. Les clichés de microscopie électronique par transmission confirment ce positionnement.

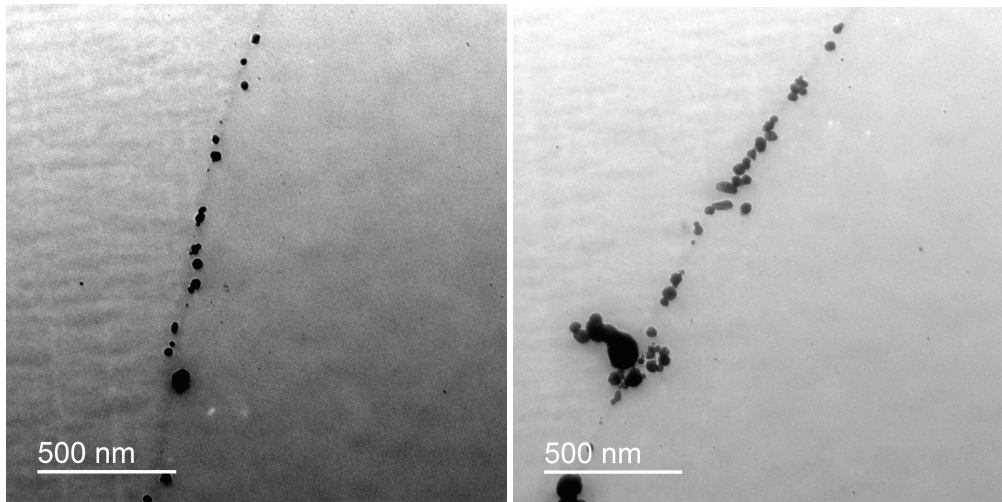


Figure 36 : Clichés microscopie électronique à transmission d'un matériau Epoxy/PS 12.5%/Ag 1,3 wt.% réticulé à 90°C

En augmentant le grossissement lors des clichés TEM, il est possible de préciser davantage la position des particules par rapport aux interfaces. Les particules sont-elles préférentiellement mouillées par l'une des phases, ou réellement positionnées à l'interface, c'est-à-dire mouillées de façon sensiblement égale par les 2 phases.

#### **Mouillage des particules à l'interface :**

Les clichés TEM (obtenus par zoom sur des clichés TEM) de la figure 37, comparent la localisation des 4 types de particules étudiées. La composition de chaque matériau est fournie dans la légende.

Le tableau 4 récapitule le type de mouillage observé.

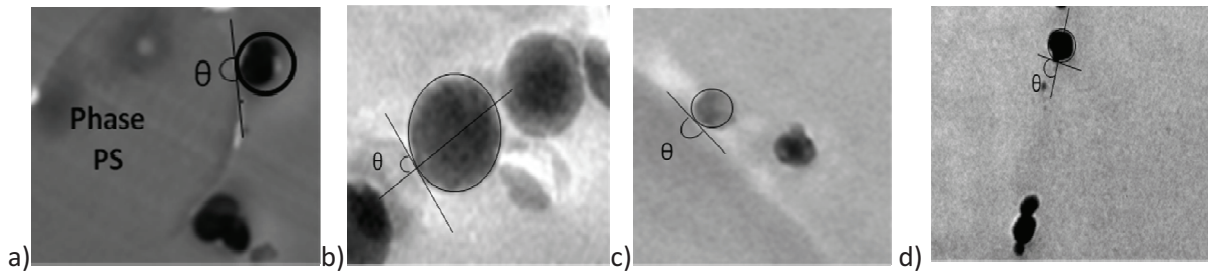


Figure 37 : Clichés TEM : Epoxy/PS chargé de a) noir de carbone (200-400nm), b) Silice, c) Carbure de silicium et d) Nanoparticules d'Argent

Particule	Localisation à l'interface
Noir de carbone	Phase polyépoxyde
Silice	Pas de mouillage préférentiel
Carbure de silicium	Phase polyépoxyde
Argent	Pas de mouillage préférentiel

Tableau 3 : Mouillage préférentiel des charges à l'interface

Il apparaît que les particules de noir de carbone ainsi que les particules de carbure de silicium sont très proches des interfaces mais plus précisément, la particule est plutôt mouillée par la phase polyépoxyde. En revanche, les particules de silice et d'argent sont localisées aux interfaces avec un angle  $\theta = 90^\circ$ , autrement aucune préférence de mouillage de la particule.

### V.2. Extension à d'autres types de thermoplastiques

L'étude des différents procédés de mise en œuvre a été réalisée sur un système de type polyépoxyde/polycaprolactone (polymère semi cristallin) chargé de noir de carbone. Pour des raisons de miscibilités du thermoplastique, le système thermodurcissable Epoxy/ 4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (DDS) a été utilisé.

Le procédé « one shot » entraîne une localisation des charges dans la phase thermodurcissable comme le montre le cliché de microscopie optique en lumière polarisée de la figure 38, où la biréfringence de la phase thermoplastique permet de la reconnaître aisément.

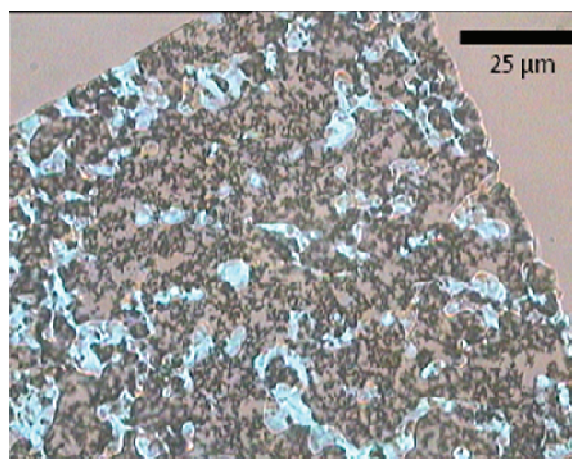


Figure 36 : Photographie de microscopie optique sous lumière polarisée d'un système polyépoxyde/polycaprolactone 10 wt.% avec une teneur en noir de carbone (CB2) égale à 1 wt.%, réticulé à T=170°C

Les résultats des mélanges réalisés avec le procédé « one shot » sont en accords avec les prévisions thermodynamiques. Le Tableau 5, compare les résultats expérimentaux et théoriques de la localisation des charges pour deux systèmes Epoxy/Polystyrène et Epoxy/Polycaprolactone, en prenant en compte les valeurs des tensions de surfaces données dans le tableau 5.

	$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )
DGEBA-MCDEA <sup>a</sup>	48,9 ± 2	44,9 ± 2	4 ± 2
PS <sup>b,13</sup>	44	38	6
CB <sub>i</sub> <sup>b</sup>	27,7	20,9	6,8
PCL <sup>b</sup>	27	23,7	3,4

Tableau 4 : Valeur des tensions superficielles des constituants du mélange (a) mesuré par angle de contact et (b) trouvé dans la littérature.

Système biphasique	Charge	$\omega$	Distribution théorique	Distribution expérimentale
Epoxy/PS	CB <sub>2</sub>	2,7	Phase polyépoxyde	Phase polyépoxyde
Epoxy/PCL	CB <sub>2</sub>	1,3	Phase polyépoxyde	Phase polyépoxyde

Tableau 5 : Valeur de l'angle de mouillage pour les deux valeurs de tension de surface des noirs de carbone rencontrés dans la littérature.

En appliquant le procédé « premix », les particules de noir de carbone sont préférentiellement localisées aux interfaces entre la phase polyépoxyde et la phase polycaprolactone, figure 39.

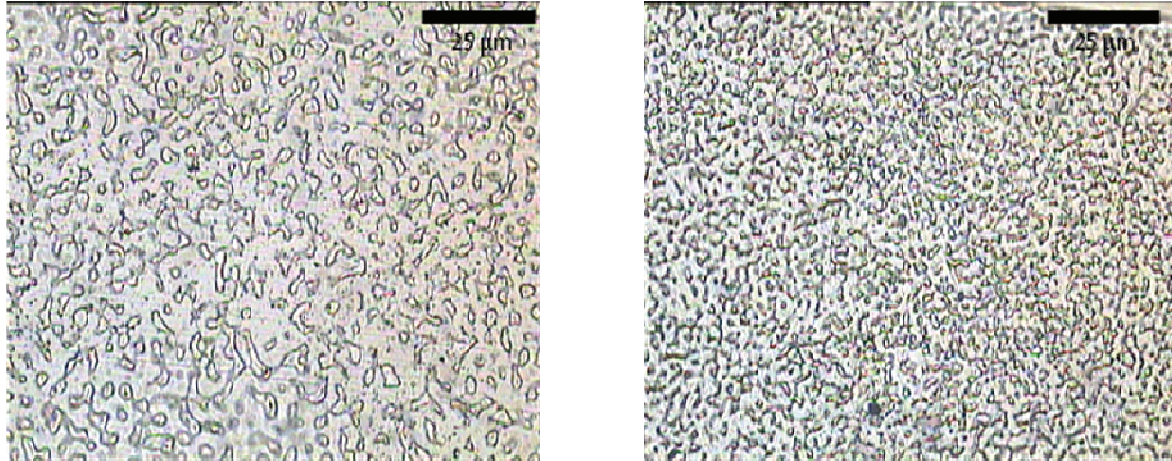


Figure 39 : Systèmes Epoxy/Polycaprolactone chargés de noir de carbone, CB2

L'augmentation de la concentration en noir de carbone dans le matériau entraîne une diminution de la taille des domaines de polycaprolactone, phénomène déjà observé dans le cas du mélange polyépoxyde/polystyrène et qui traduit précisément la présence des particules aux interfaces.

L'analyse thermique par DSC des composites réticulés par le procédé « one shot » et « premix » a été réalisée comme le montre la figure 40 et 41. Il apparaît alors deux transitions caractérisant la fusion et la cristallisation du polycaprolactone semi-cristallin.

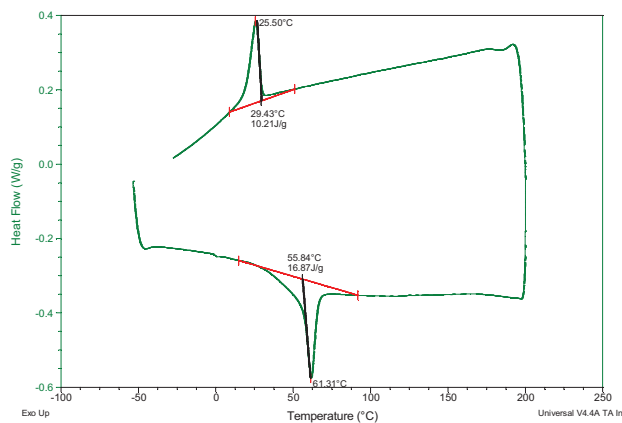


Figure 40 : Thermographe DSC d'un matériau Epoxy/PCL 10% /CB 1% réalisé avec le procédé « one shot », T=100°C

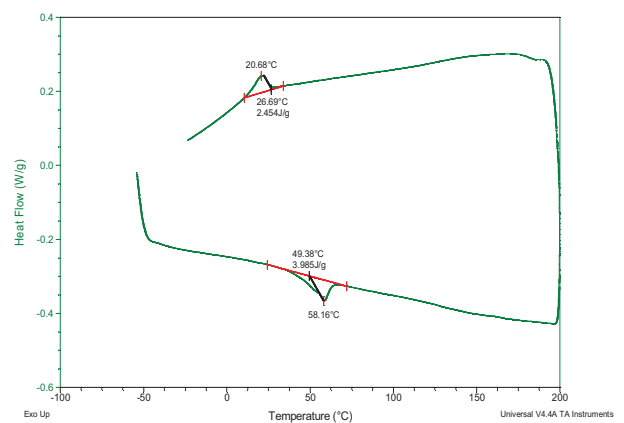


Figure 41: Thermographe DSC d'un matériau Epoxy/PCL 10% /CB 2% réalisé avec le procédé « premix », T=100°C

L'enthalpie libre de fusion du thermoplastique dans le cas des matériaux élaborés à partir du procédé « one shot » et « premix » est différente. En effet, dans le cas du procédé « one shot », l'enthalpie de fusion mesurée est égale à 16,9 J/g contre 4 J/g pour un matériau mis en œuvre avec le procédé « premix ». Cette différence s'explique par la différence de localisation des particules de noir de carbone. Lorsque les particules sont localisées dans la phase polyépoxyde la cristallinité de la phase thermoplastique est importante. En revanche lorsque les particules sont localisées à l'interface entre la phase polyépoxyde et la phase thermoplastique, le taux de cristallinité est plus faible puisque la présence des particules empêche la cristallisation du thermoplastique et ce d'autant plus que les domaines sont petits et donc que l'interphase représente une quantité importante du matériau.

### **VI. Conclusion**

Dans ce chapitre, la localisation des charges dans un système biphasique de type thermodurcissable/thermoplastique a été étudiée, en relation avec le procédé de préparation du matériau. L'objectif était de pouvoir contrôler la localisation des charges inorganiques dans le matériau biphasique afin d'apporter des propriétés nouvelles au matériau composite comme la conductivité électrique.

Cette étude a été essentiellement réalisée avec les particules de noir de carbone formulées dans un système polyépoxyde/polystyrène. Il a été démontré par la relation de Young que la prédiction thermodynamique doit conduire à une localisation préférentielle d'une particule de noir de carbone dans la phase polyépoxyde.

Deux procédés de mise en œuvre ont été mis en avant dans ce chapitre. Le premier consiste à mélanger simultanément le prépolymère de la résine, le polystyrène ainsi que la charge inorganique. Il a été observé expérimentalement que les particules de noir de carbone se localisent dans la phase polyépoxyde au cours de la cuisson en accord avec la théorie. La caractérisation diélectrique a permis de montrer que le matériau reste isolant (au moins dans la gamme de taux de CB utilisée).

Le second procédé de mise en œuvre réalisé en deux étapes consiste dans un premier temps à mélanger le thermoplastique aux charges inorganiques et dans un second temps à disperser ce mélange dans la phase époxyde. Ce procédé de mise en œuvre développé au laboratoire permet de localiser les particules aux interfaces entre la phase polyépoxyde et la phase polystyrène. De cette manière, un matériau conducteur a pu être élaboré avec une faible concentration massique en noir

de carbone. La conductivité électrique est assurée par les charges percolées aux interfaces du mélange biphasique.

Le procédé a également été étendu à d'autres types de charges de type carbure de silicium, silice et nanoparticules d'argent mais également à d'autres thermoplastiques comme le polycaprolactone. Nous avons pu montrer que la méthodologie d'introduction de charges préalablement positionnées au sein du polymère thermoplastique avant sa dissolution dans le diépoxyde est efficace pour localiser ces dernières aux interfaces. Une observation plus fine montre qu'en fonction de la nature de la charge, les particules sont préférentiellement mouillées par la phase polyépoxyde ou bien réellement positionnées à l'interface.

L'objectif de ce projet est d'élaborer un matériau composite à base thermodurcissable conducteur électrique. Dans ce chapitre, il a été démontré que selon le procédé de mise en œuvre les charges peuvent être préférentiellement localisées à l'interface et atteindre des conductivités de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  pour une teneur en noir de carbone égale à 5 wt.%. Cependant, une certaine quantité de particules de noir de carbone restent localisées dans la phase polyépoxyde et ne participent donc pas à la conductivité électrique du matériau final.

Nous avons alors cherché à optimiser le procédé pour éviter la localisation des particules dans la phase thermodurcissable afin d'obtenir des conductivités électriques plus importantes et élargir le domaine d'application des matériaux ainsi développés.

## VII. Références

1. Zhang, W.; Blackburn, R.; Dehghani-Sanij, A., Effect of carbon black concentration on electrical conductivity of epoxy resin/carbon black/silica nanocomposites. *Journal of Materials Science* **2007**, 42, (18), 7861-7865.
2. Huang, J. C., Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. *Advances in Polymer Technology* **2002**, 21, (4), 299-313.
3. Gubbels, F.; Jerome, R.; Teyssie, P.; Vanlathem, E.; Deltour, R.; Calderone, A.; Parente, V.; Bredas, J. L., selective localization of carbon-black in immiscible polymer blends - a useful tool to design electrical conductive composites. *Macromolecules* **1994**, 27, (7), 1972-1974.
4. Sumita, M.; Sakata, K.; Hayakawa, Y.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Tanemura, M., Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid and Polymer Science* **1992**, 270, (2), 134-139.
5. Sumita, M.; Sakata, K.; Asai, S.; Miyasaka, K.; Nakagawa, H., Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer Bulletin* **1991**, 25, (2), 265-271.
6. Sumita, M.; Abe, H.; Kayaki, H.; Miyasaka, K., effect of melt viscosity and surface-tension of polymers on the percolation-threshold of conductive-particle-filled polymeric composites. *Journal of Macromolecular Science-Physics* **1986**, B25, (1-2), 171-184.
7. Plattier, J., Structuration des charges dans des mélanges de polymères immiscibles. **2013**.
8. Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U., An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2008**, 39, (2), 284-293.
9. Potschke, P.; Bhattacharyya, A. R.; Janke, A., Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene. *Carbon* **2004**, 42, 965-969.
10. Bose, S.; Bhattacharyya, A. R.; Kulkarni, A. R.; Potschke, P., Electrical, rheological and morphological studies in co-continuous blends of polyamide 6 and acrylonitrile/butadiene/styrene with multiwall carbon nanotubes prepared by melt blending. *Composites Science and Technology* **2009**, 69, 365-372.
11. Li, Y.; Wang, S. F.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X., Carbon black-filled immiscible polypropylene/epoxy blends. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, (2), 461-471.
12. Kishi, H.; Nagao, A.; Kobayashi, Y.; Matsuda, S.; Asami, T.; Murakami, A., *CTBN/epoxy polymer alloys as damping adhesives and energy absorbable resins*. Destech Publications, Inc: Lancaster, 2006; p 255-262.
13. Ma, C.-g.; Liu, M., Carbon black selective dispersion and electrical properties of epoxy resin/polystyrene/carbon black ternary composites. *Adv. Mater. Res. (Durnten-Zurich, Switz.)* **2012**, 548, (Material and Manufacturing Technology III), 94-98.

14. Rui, S.; Ma, C.-g.; Liu, M., Selective distribution of Carbon black in Epoxy resin/thermoplastic multiphase composites. *Adv. Mater. Res. (Durnten-Zurich, Switz.)* **2013**, 652-654, (Material and Manufacturing Technology III), 73-76.
15. Rotrekl, J.; Matejka, L.; Kapralkova, L.; Zhigunov, A.; Hromadkova, J.; Kelnar, I., Epoxy/PCL nanocomposites: Effect of layered silicate on structure and behavior. *Express Polymer Letters* **6**, (12), 975-986.
16. Pickering, S. U., Emulsions. *Journal of Chemical Society* **1907**, 91, 2001-2021.
17. Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H., Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites. *Advanced Materials* **1999**, 11, (11), 937-941.
18. Sandler, J. K. W.; Pegel, S.; Cadek, M.; Gojny, F.; van Es, M.; Lohmar, J.; Blau, W. J.; Schulte, K.; Windle, A. H.; Shaffer, M. S. P., A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. *Polymer* **2004**, 45, (6), 2001-2015.
19. Krevelen, v., Properties of Polymers. *Elsevier* **1990**.
20. Leu, G.; Liu, Y.; Werstler, D. D.; Cory, D. G., NMR Characterization of Elastomer-Carbon Black Interactions. *Macromolecules* **2004**, 37, (18), 6883-6891.
21. Brosseau, C.; Boulic, F.; Queffelec, P.; Bourbigot, C.; Le Mest, Y.; Loaec, J.; Beroual, A., Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites. *Journal of Applied Physics* **1997**, 81, (2), 882-891.
22. Elias, L.; Fenouillot, F.; Majeste, J. C.; Martin, G.; Cassagnau, P., Migration of nanosilica particles in polymer blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2008**, 46, (18), 1976-1983.
23. Elias, L.; Fenouillot, F.; Majeste, J. C.; Cassagnau, P., Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles. *Polymer* **2007**, 48, (20), 6029-6040.



# **Chapitre V**

## **Optimisation du procédé**

## Chapitre V : Optimisation du procédé

### Sommaire

I. Introduction .....	149
II. Influence de la présence d'un sel inorganique.....	150
II.1. Rappels bibliographiques.....	150
II.2. Etude expérimentale .....	151
II.2.1. Système monophasique chargé de noir de carbone .....	151
II.2.2. Système biphasique chargé de noir de carbone .....	153
II.3. Tentatives d'interprétation du rôle du sel inorganique.....	157
III. Influence de la cinétique de réticulation des mélanges sur la localisation du noir de carbone .....	159
III.1. Influence de la concentration en diamine .....	159
III.2. Influence de la réactivité du durcisseur.....	165
III.3. Effet d'un catalyseur de réaction .....	169
III. 4. Temps de séparation de phase .....	172
IV. Lien entre cinétique de réaction et mécanisme de localisation .....	174
V. Conclusion.....	178
VI. Bibliographie .....	180

## **I. Introduction**

En développant un procédé de mise en œuvre adapté, il a été possible de contrôler la localisation des particules de noir de carbone et de les positionner à l'interface entre la phase thermodurcissable et la phase thermoplastique. Avec cette méthodologie, des conductivités électriques de l'ordre de  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> ont alors été obtenues. Néanmoins, les techniques de microscopie optique et électronique mettent en évidence en plus des charges localisées aux interfaces, une dispersion résiduelle des particules dans la phase thermodurcissable. Ces particules, ne percolant pas, ne participent donc pas à la conduction électrique. Il convient dans ce cas d'optimiser le procédé afin de limiter au mieux la « perte » des charges dans la phase majoritaire (thermodurcissable) et d'atteindre des conductivités plus importantes. L'objectif de cette démarche est d'élargir le domaine d'application des matériaux thermodurcissables élaborés en offrant une plus large gamme de conductivité. En parallèle nous espérons progresser dans la compréhension des mécanismes à l'origine de la localisation des particules.

Dans le chapitre 4, il a été démontré qu'une particule de noir de carbone est, d'un point de vue thermodynamique, localisée dans la phase polyépoxyde. Il a été par ailleurs observé que la substitution du polystyrène (thermoplastique plutôt apolaire) dans le système Epoxy/thermoplastique par du poly-ε-caprolactone (thermoplastique davantage polaire) ne modifie pas les résultats en terme de localisation des charges. Dans le procédé premix utilisé pour localiser les charges, les différences de polarité entre les composants semblent avoir peu d'effet. Ces résultats sont assez différents de ceux de Liu et coauteurs<sup>1</sup> qui utilisent le procédé "one shot". Ils étudient la localisation des charges sur des systèmes Epoxy/Thermoplastique chargés de noir de carbone en fonction de l'influence de la tension de surface du thermoplastique. Leurs travaux se sont appuyés sur trois thermoplastiques, à savoir le polystyrène (PS), le polyétherimide (PEI) et le polyéthersulfone (PES). Les auteurs montrent par que plus la phase thermoplastique est polaire plus les charges sont localisées dans celle-ci. L'étude se conclut par le fait que la localisation des charges dans un matériau thermoplastique/thermodurcissable est gouvernée par la thermodynamique.

Dans la mesure où les aspects thermodynamiques n'interviennent pas de façon dominante dans le procédé "premix" utilisé, nous avons cherché à savoir si des considérations cinétiques pouvaient avoir un effet et dans quel sens il agissait.

Nous consacrons donc une large part de ce chapitre à faire varier les conditions cinétiques de la polycondensation. Pour cela, nous avons étudié l'influence d'un catalyseur avant d'agir sur la formulation et d'introduire une monoamine primaire, plus réactive que notre diamine. Avant de

décrire les comportements observés, nous nous appuyons sur des connaissances antérieures relatives à l'agrégation du noir de carbone et étudions l'influence de l'ajout d'un sel inorganique dans la distribution des particules de noir de carbone dans le mélange biphasique polyépoxyde/polystyrène.

## **II. Influence de la présence d'un sel inorganique.**

### ***II.1. Rappels bibliographiques***

Harbourg et co-auteurs ont étudié la réponse d'un mélange polymère/noir de carbone réalisé par extrusion à l'aide de la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE). Ils montrent que le cisaillement effectué dans l'état fondu du polymère entraîne la formation de charges électriques à la surface des particules de noir de carbone <sup>2</sup>. Schueler et al. ont étudié le système Epoxy/amine chargé de noir de carbone (CB) et avancent une analogie avec la théorie des colloïdes. Ils expliquent que lors du mélange Epoxy/CB, des charges électriques se forment à la surface des particules entraînant ainsi une stabilisation électrostatique des particules conduisant à une dispersion totalement homogène dans la résine thermodurcissable. Afin de réduire la barrière de potentiel due aux interactions électrostatiques, deux traitements sont alors envisageables. Le premier consiste à cisailler la formulation pour entraîner une agrégation des particules de CB et le second à augmenter la force ionique (par ajout d'un sel inorganique  $\text{CuCl}_2$ ) pour conduire également à la formation d'un réseau percolant par agrégation des particules déstabilisées par l'augmentation de force ionique comme le montre la Figure 1 tirée de leurs travaux. L'utilisation d'un sel inorganique type  $\text{CuCl}_2$  permet la formation de complexes organométalliques entraînant une augmentation de la force ionique <sup>3</sup>.

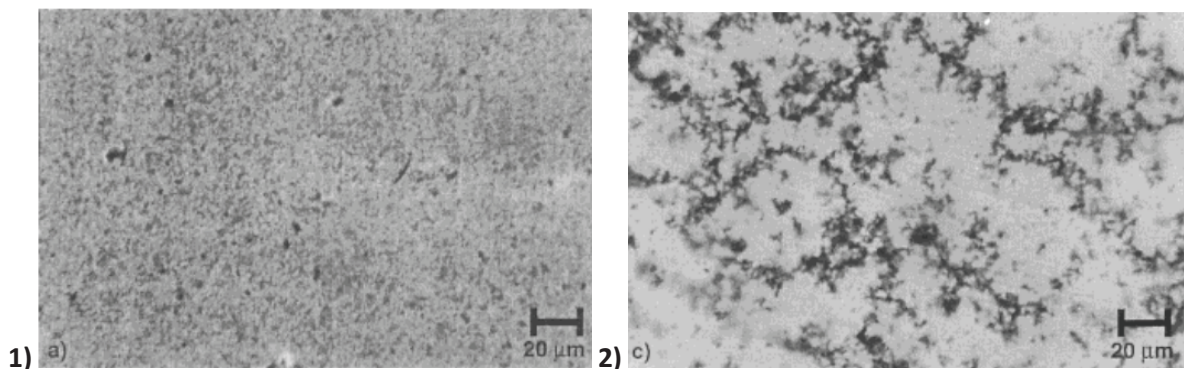


Figure 1 : Morphologies générées pour des systèmes (1) Epoxy/CB 0,3 vol% et (2) Epoxy/CB 0,06 vol%/CuCl<sub>2</sub> (3.10<sup>-6</sup> mol/g)

Une percolation électrique avec une concentration en noir de carbone plus faible a pu être observée dans le cas de l'ajout du chlorure de cuivre II (0,06 vol%) ou bien en appliquant un fort cisaillement (0,3 vol%) comme le montre la Figure 2.

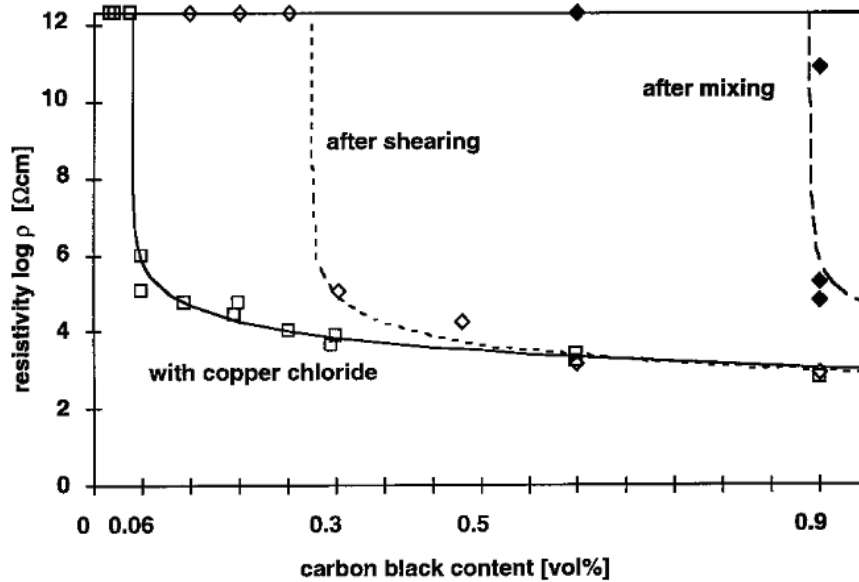


Figure 2 : Résistivité électrique des systèmes Epoxy/CB élaborés par différents procédés.

## II.2. Etude expérimentale

Dans le chapitre 4 il a été mis en évidence que le procédé de mise en œuvre en deux étapes permettait de contrôler une localisation préférentielle des particules de noir de carbone aux interfaces entre la phase thermodurcissable et thermoplastique. Cependant il a été observé par microscopie optique et électronique à transmission qu'une partie des charges restaient par ailleurs localisées dans la phase polyépoxyde. Dans le but de résoudre ce problème, il convient de favoriser l'agrégation des particules de noir de carbone afin de favoriser la percolation des charges et augmenter de ce fait les chemins de conduction au sein de la matrice.

Pour cela, par analogie avec l'étude de Schuler et al., l'augmentation de la force ionique de la phase époxyde semble être une solution.

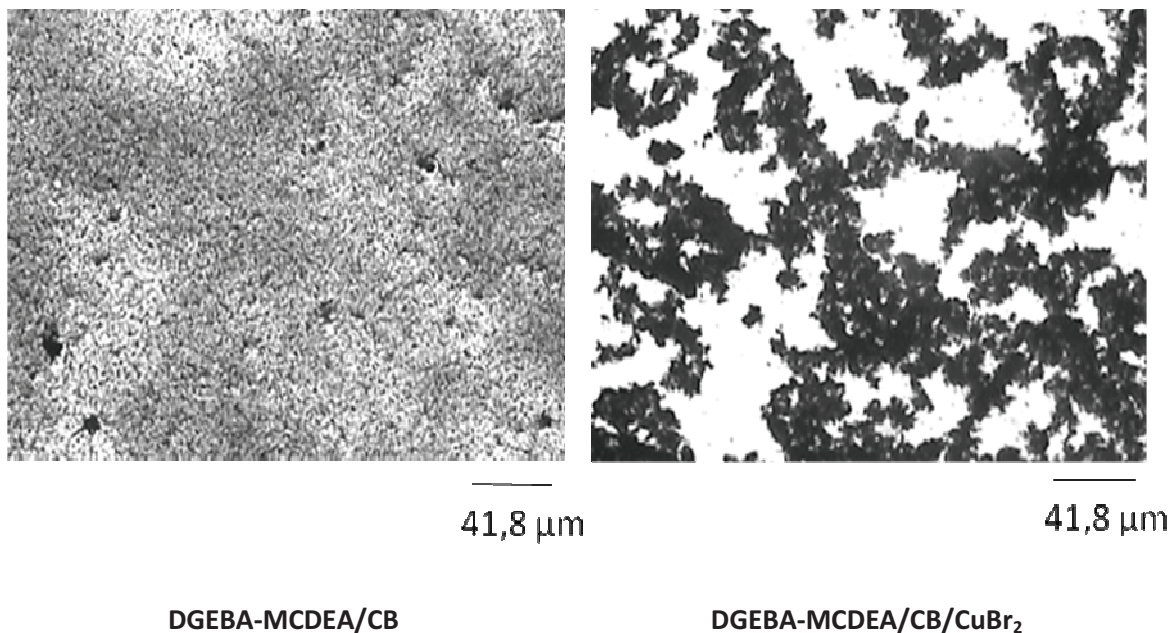
### II.2.1. Système monophasique chargé de noir de carbone

Il a d'abord été étudié comme référence un système Epoxy/noir de carbone en présence d'un additif  $\text{CuBr}_2$ . Expérimentalement, le noir de carbone est dans un premier temps dispersé dans le diépoxyde à température ambiante. La diamine, MCDEA (rapport stœchiométrique égal à 1) est dans un second

temps ajoutée à 90°C avec une agitation constante. Enfin le bromure de cuivre est ajouté avec une teneur massique de 0,06 wt.%.

Différents ordres de mélange ont été également étudiés pour ce type de formulations. Que le  $\text{CuBr}_2$  soit d'abord mélangé avec le monomère de résine époxyde (DGEBA) ou bien que le  $\text{CuBr}_2$  soit mélangé avec (DGEBA-MCDEA), ou encore que le  $\text{CuBr}_2$  soit mélangé avec d'abord la MCDEA, les résultats restent identiques.

Il apparait alors que le sel inorganique favorise l'agglomération des agrégats pour former un réseau percolant comme le montre la Figure 3 pour des systèmes Epoxy/CB réticulés entre lame et lamelle avec et sans bromure de cuivre II.



**Figure 3 : Clichés de microscopie optique pour un système DGEBA-MCDEA chargé de 4 wt.% de CB avec et sans  $\text{CuBr}_2$  réticulés entre une lame et lamelle à une température de 90°C.**

L'étude de la conductivité électrique des composites élaborés en massif montre que le système Epoxy/CB 4 wt.% conductex possède une conductivité électrique de l'ordre de  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ . En rajoutant au système précédent une concentration massique de 0,01 % de  $\text{CuBr}_2$ , la conductivité électrique est alors de l'ordre de  $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ . Autrement dit l'ajout du sel inorganique permet d'accroître la valeur de la conductivité électronique de plus d'une décade (Figure 4). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux de l'étude de Schueler<sup>3</sup>. En effet pour une concentration volumique égale à 0,9%, une différence d'environ une décade est observée.

En recoupant les résultats de microscopie et de conductivité, il peut être conclu que l'action du sel inorganique permet l'augmentation des chemins de conduction par agrégation des particules de noir de carbone.

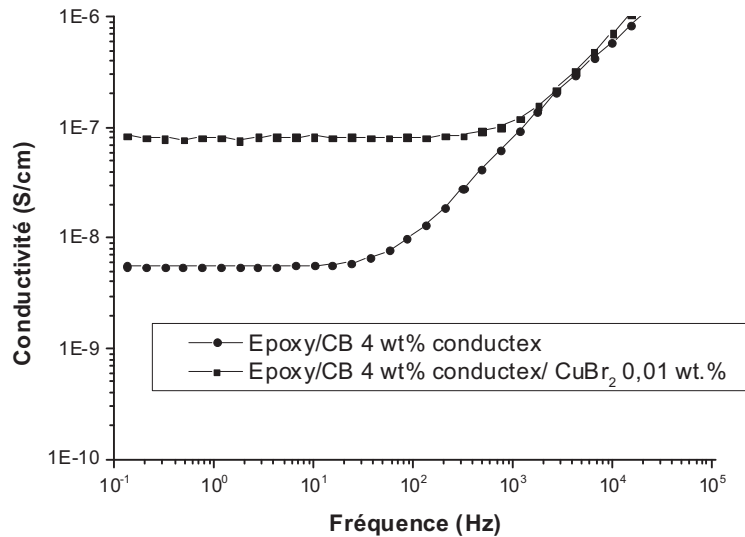


Figure 4 : Conductivité électrique d'un système Epoxy/CB 4 wt.% conductex avec et sans CuBr<sub>2</sub> réticulés à T = 90°C

## II.2.2. Système biphasique chargé de noir de carbone

### Procédé de mise en œuvre « One shot »

Dans le cas d'un système préparé par le procédé « one shot », il a été démontré (chapitre 4) que les particules de noir de carbone étaient principalement localisées dans la phase thermodurcissable et réparties de façon relativement homogène, conduisant à une couleur noire relativement uniforme. La figure 5 montre des clichés de microscopie optique de coupes réalisées par ultramicrotomie d'échantillons élaborés avec et sans additif. Il apparaît de façon indiscutable que l'emploi du bromure de cuivre favorise l'agrégation des particules de noir de carbone qui restent localisées dans la phase continue thermodurcissable.

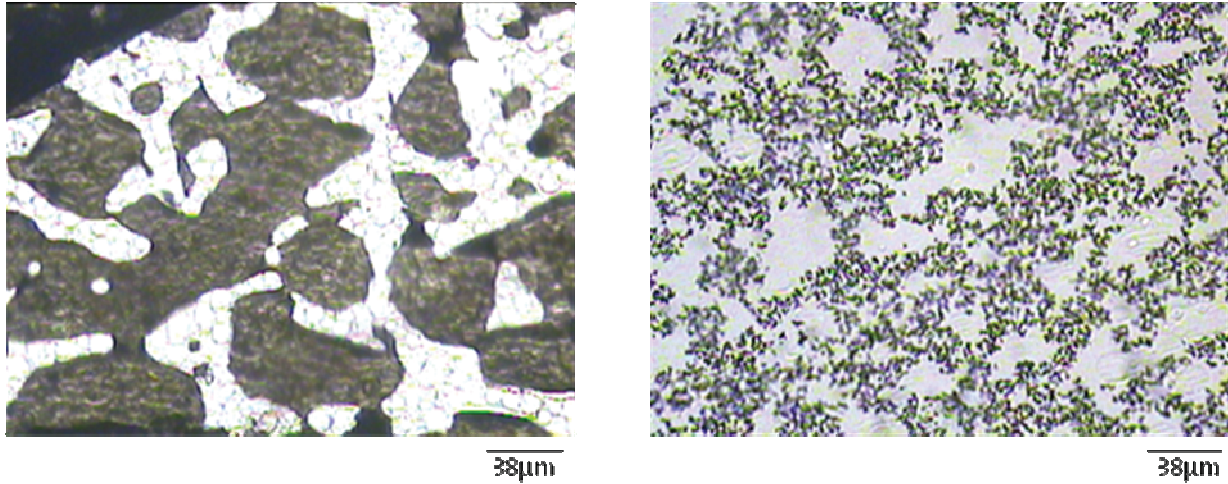


Figure 5 : Caractérisations microscopiques des échantillons élaborés avec et sans additif

Les résultats diélectriques représentés à la Figure 6 montrent que le mélange chargé de 5% de CB, dépourvu de l'additif, ne présente pas de plateau de conductivité à basse fréquence. Par contre, en présence de  $\text{CuBr}_2$ , le matériau devient conducteur avec une conductivité de l'ordre de  $2.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ .

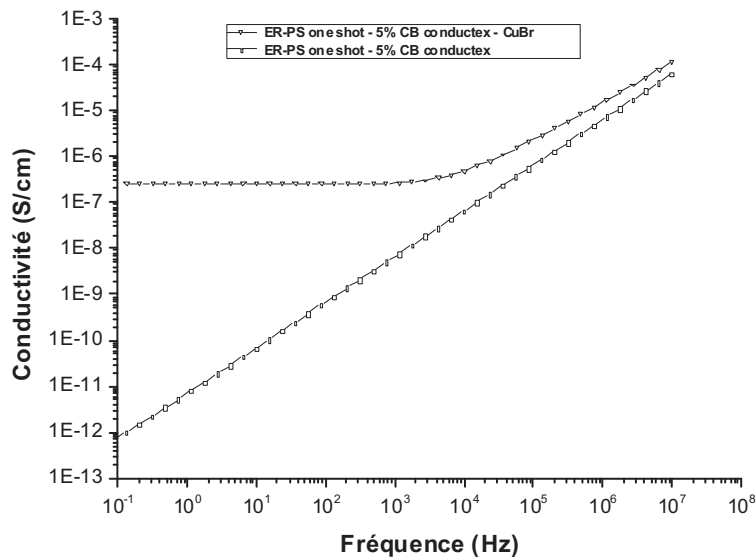


Figure 6 : Caractérisations diélectriques de système ternaires élaborés à partir du procédé de mise en œuvre « one shot » avec et sans additif  $\text{CuBr}_2$

En conséquence, l'agrégation des particules de noir entraîne un phénomène de percolation des particules sur une grande échelle au sein des domaines de polyépoxyde. Il en résulte l'apparition d'une conductivité électrique améliorée.



**Procédé de mise en œuvre « premix »**

Nous avons étudié la morphologie de matériaux élaborés à partir du procédé de mise en œuvre « premix », de type Epoxy/PS chargés de CB réticulés dans les mêmes conditions opératoires entre lame et lamelles à des concentrations massiques de CB différentes (1 wt.% et 5,2 wt.%). Les clichés de microscopie optique sont donnés sur la figure 7. On retrouve tout d'abord le fait qu'une augmentation de la concentration en CB s'accompagne d'une diminution de la taille des domaines de PS, comme nous l'avons noté dans le chapitre 4. On remarque cependant que des agrégats de CB sont présents dans la phase thermodurcissable. Cette observation est d'autant plus vraie pour des systèmes assez concentrés en particules de noir de carbone, comme le montre la figure 7 pour le système chargé à 5,2 wt.%.

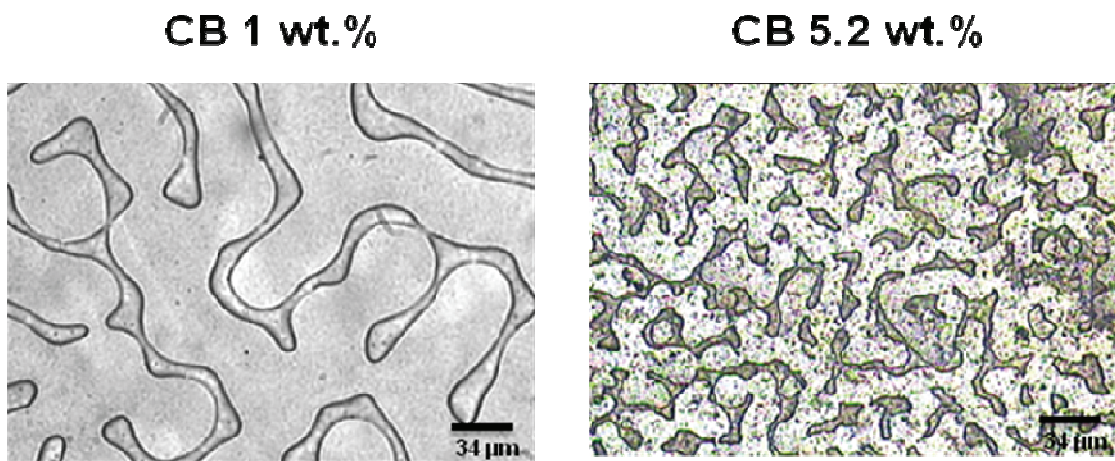


Figure 7 : Clichés microscopie optique de systèmes Epoxy/PS 13% contenant 1 wt.% et 5,2 wt.% de noir de carbone (conductex) réticulé entre lame et lamelle à une température de 90°C.

La figure 8, montrant cette fois-ci des coupes d'échantillons massifs observées au microscope électronique permet de valider les observations des résultats en 2D, notamment la présence d'une quantité significative de particules de CB dans la phase polyépoxyde clairement visible dans un contexte où l'interface est saturée.

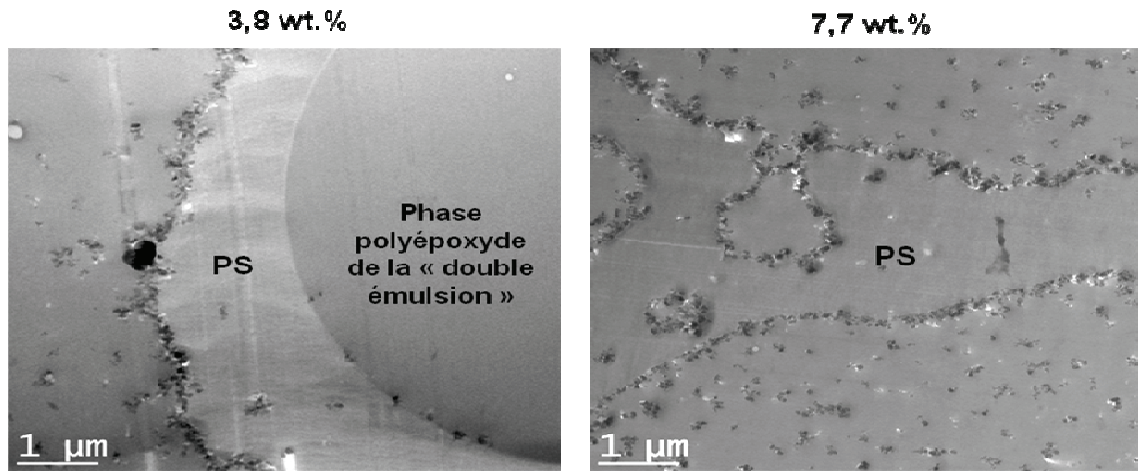


Figure 8 : Clichés TEM de la structure d'un matériau de type Epoxy/PS 13 wt.% chargé avec 3,8 wt.% et 7,7 wt.% réticulés à 90°C.

Afin d'améliorer la conductivité électrique, il convient donc de réduire la quantité de particules de CB localisées dans la phase thermodurcissable et ne participant pas à la conductivité du matériau.

On peut donc penser réduire le seuil de percolation en ajoutant une quantité infime de ce sel inorganique lors de la préparation du matériau.

Dans le cas du procédé de mise en œuvre de type "premix", la Figure 9, qui compare un mélange avec CuBr<sub>2</sub> et un mélange sans CuBr<sub>2</sub>, montre que l'ajout d'une concentration massique aussi faible que 0,01 wt.% de bromure de cuivre II dans la formulation entraîne une « évacuation » des particules de noir de carbone hors de la phase polyépoxyde. Elles viennent alors s'agréger sur les charges présentes aux interfaces des deux phases. De façon logique, la quantité d'interface augmente, ce qui traduit des domaines de phase thermoplastique plus petits.

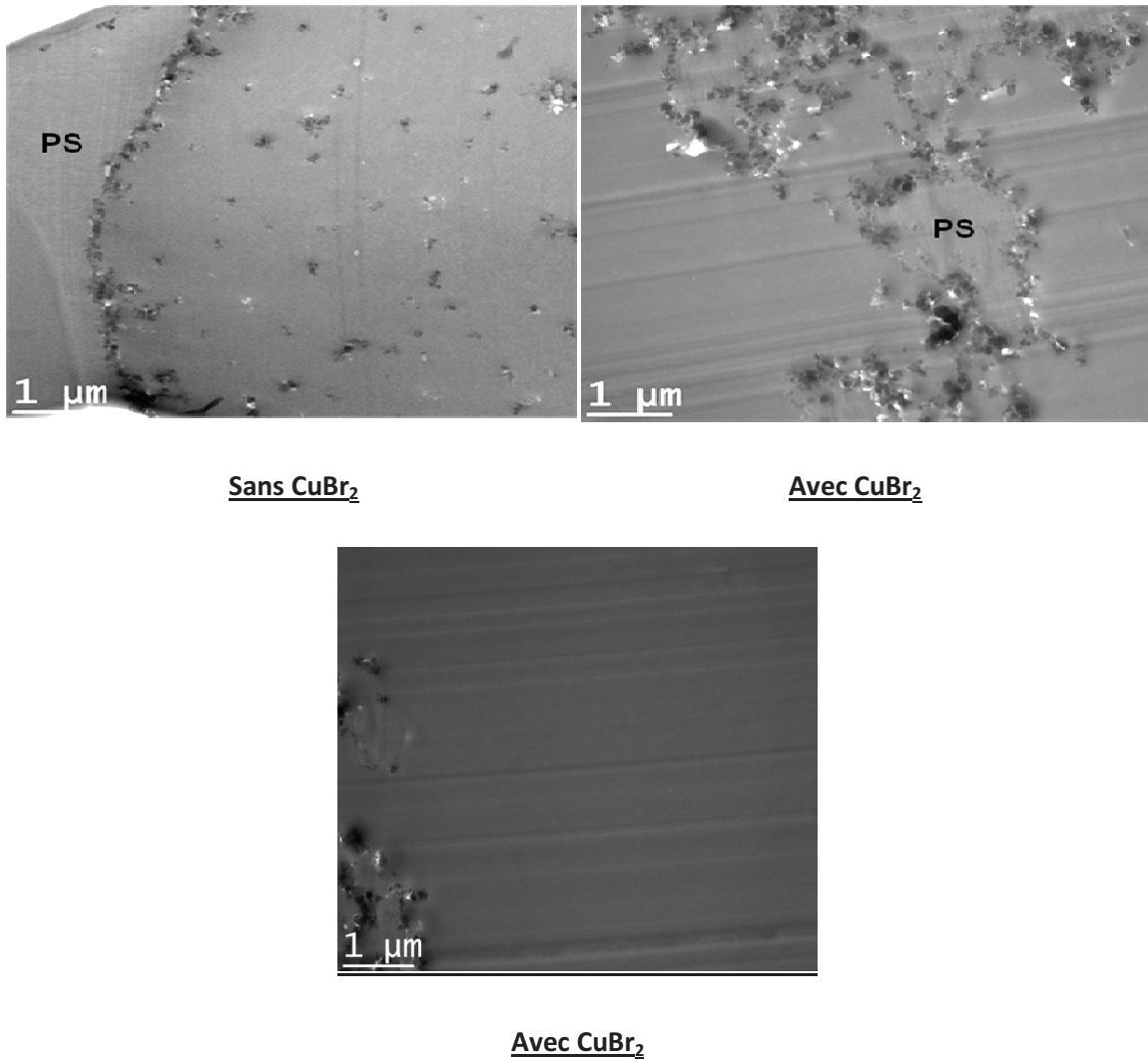


Figure 9 : Clichés TEM, de coupes de matériaux de type Epoxy/PS 13 wt.% /CB 3,8 wt.% avec et sans  $\text{CuBr}_2$  réticulés à  $90^\circ\text{C}$ .

La conductivité électrique du système Epoxy/PS 13%/CB 3,8 wt.% sans sel inorganique est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{sm}^{-1}$ . En revanche, pour le même système en présence cette fois-ci de l'additif  $\text{CuBr}_2$ , la conductivité augmente alors de deux ordres de grandeur pour atteindre environ  $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### ***II.3. Tentatives d'interprétation du rôle du sel inorganique***

Différents sels inorganiques ont été utilisés comme le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) ou tout simplement le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ). Néanmoins, il a été démontré que seul le bromure de cuivre II a un effet sur la localisation des charges.

Les tests de solubilité par ailleurs révèlent que le bromure de cuivre II n'est pas soluble dans la phase époxyde mais reste soluble dans la diamine, MCDEA. Par ailleurs, la cinétique de réaction de

réticulation n'est pas modifiée avec l'ajout du bromure de cuivre II dans la formulation. Les temps de séparation de phases ainsi que de gélification déterminés par rhéologie sont identiques.

L'ajout du sel inorganique  $\text{CuBr}_2$  dans un système thermodurcissable chargé de noir de carbone permet de favoriser l'agrégation de ces particules conductrices. Ce qui avait été établi par Schuler et al.<sup>3</sup> dans le cas d'un système monophasique se retrouve dans le cas plus complexe d'un système biphasique.

La permittivité diélectrique du prépolymère époxyde, quasiment identique à celle du système DGEBA-MCDEA, est de  $20 \text{ F.m}^{-1}$  (Tableau 1). Autrement dit la diamine possède une polarisabilité proche de celle du monomère époxyde. Lorsque l'additif  $\text{CuBr}_2$  est ajouté au système DGEBA-MCDEA, la permittivité diélectrique mesurée est égale à  $9 \text{ F.m}^{-1}$ .

Permittivité diélectrique (F/m)	
DGEBA	20
DGEBA-MCDEA	18
DGEBA-MCDEA/ $\text{CuBr}_2$	9

Tableau 1 : Permittivité diélectrique mesurée sur les systèmes DGEBA, DGEBA-MCDEA et DGEBA-MCDEA/ $\text{CuBr}_2$

La mesure de la permittivité diélectrique pour des systèmes DGEBA-MCDEA avec et sans bromure de cuivre II, montre que l'ajout du sel inorganique ne semble pas modifier la force ionique vers une augmentation comme cela est supposé dans l'étude de Schueler et al.<sup>3</sup>. Généralement dans l'étude des systèmes colloïdaux, l'augmentation de la force ionique est effectuée par un fort ajout en électrolytes entraînant une variation non négligeable de la permittivité diélectrique. Or, dans la présente étude, une très faible concentration en sel inorganique ( $2,9 \cdot 10^{-3}$  mole/kg de résine) est employée. Les mesures montrent qu'elle n'entraîne pas une augmentation de la permittivité diélectrique du milieu.

Il peut être ajouté que lors de l'ajout du  $\text{CuBr}_2$  à la diamine (voie liquide  $T=90^\circ\text{C}$ ), un changement de couleur est alors observé pouvant laisser penser à priori à la complexation du cuivre par la diamine.

Pour tenter d'apporter plus d'éléments à la compréhension, une étude de caractérisation spectroscopique par résonance magnétique nucléaire a été réalisée. Le but de cette démarche était d'étudier si des complexes organométalliques pouvaient être formés lors du mélange diamine

(MCDEA) et bromure de cuivre II ( $\text{CuBr}_2$ ). Nous avons cherché à mettre en évidence un déblindage du proton de l'amine lié à la formation de complexes avec le cuivre. Les résultats de la caractérisation par RMN réalisée à l'aide d'un spectromètre 400 MHz pour la diamine pure ainsi que la diamine/ $\text{CuBr}_2$  montrent que les spectres sont totalement superposables. Une autre justification peut être proposée, basée sur des interactions entre le sel et les particules de carbone, en particulier avec certaines fonctions présentes en faible nombre à leur surface. Compte tenu des très faibles concentrations en  $\text{CuBr}_2$ , seules des interactions avec un nombre restreint de sites est envisageable. Si nous considérons par exemple 1 g de mélange, la teneur en sel est de  $1,7 \cdot 10^{-5}$  moles. Or on compte  $8,4 \cdot 10^{-4}$  nombre de moles de fonctions présentes sur les particules.

### **III. Influence de la cinétique de réticulation des mélanges sur la localisation du noir de carbone**

Jusqu'ici tous les matériaux de type Epoxy/Polystyrène ont été élaborés avec une diamine aromatique MCDEA et avec une stœchiométrie égale à 1. Dans ce système évolutif dans lequel une réaction de polymérisation se déroule, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de la cinétique de réaction sur la localisation des charges dans un système Epoxy/polystyrène/CB.

#### ***III.1. Influence de la concentration en diamine***

En conservant le même système réactif DGEBA-MCDEA, il est possible de modifier la cinétique de polymérisation en faisant varier le taux de diamine. Ceci revient à ne pas se placer dans des conditions stœchiométriques<sup>4</sup>.

Les courbes rhéocinétiques réalisées sur les systèmes DGEBA-MCDEA avec un rapport stœchiométrique (epoxy/amine) égal à 1 et 2 sont présentées pour une température de réticulation égale à 150 °C à la Figure 10.

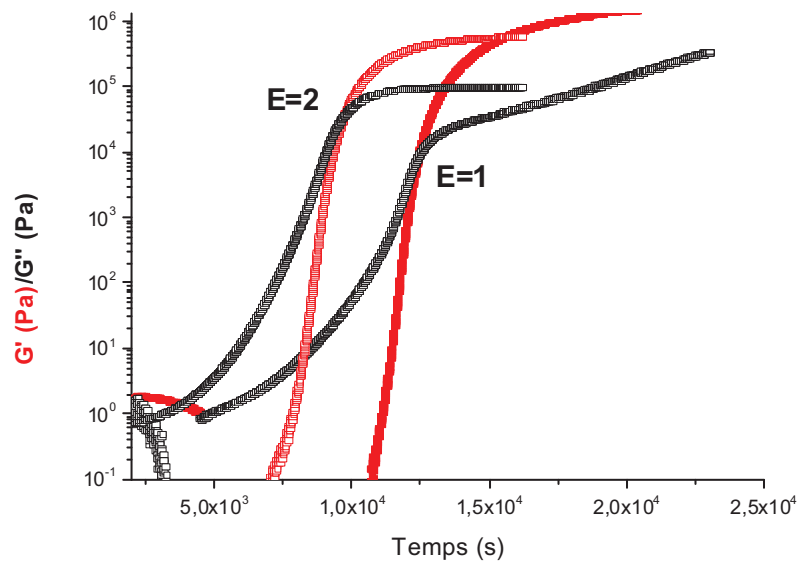


Figure 10 : Cinétique de réticulations des systèmes (DGEBA-MCDEA) avec un rapport stœchiométrique E, égal à 1 et 2 pour une température de réticulation égale à 150 °C.

Il en ressort que le temps de gélification<sup>1</sup> est obtenu plus rapidement dans le cas du système thermodurcissable avec  $E = 2$  (9700 s) par rapport au cas où le rapport stœchiométrique est respecté,  $E = 1$  (10800 s). Autrement dit, en variant la stœchiométrie du système DGEBA/MCDEA, la cinétique de réticulation est légèrement modifiée.

Une étude cinétique complémentaire effectuée à  $T = 150^{\circ}\text{C}$  a été réalisée afin de suivre l'évolution du temps de gélification en fonction du rapport stœchiométrique du mélange époxyde/amine (Figure 11)

<sup>1</sup> déterminé expérimentalement par le croisement entre le module conservation et le module de perte

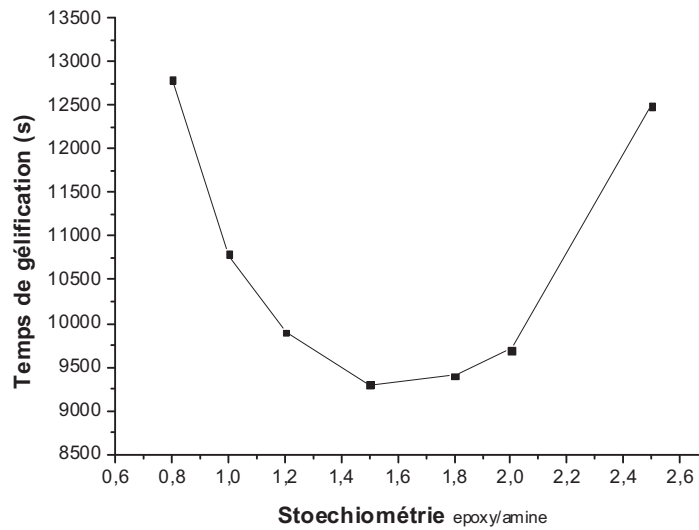


Figure 11 : Courbe représentative du temps de gélification en fonction du rapport stœchiométrique  $r = \text{époxy/amine}$  réticulé à une température de 150°C

Il peut être remarqué plusieurs tendances différentes. Premièrement, en relation avec rapport stœchiométrique égale à 1 ( $T_{\text{gel}} = 10800$  s), qui correspond au cas théorique où toutes les fonctions réactives réagissent entre elles, il est remarquable que lorsque le rapport stœchiométrique diminue à  $r = 0,8$  ( $T_{\text{gel}} = 12800$  s), le temps de gélification augmente. Cela se traduit qu'un défaut de fonctions amines dans le système thermodurcissable entraîne une diminution de la cinétique de réaction.

Ensuite lorsque le rapport stœchiométrique augmente par rapport à l'iso-stoechiométrie, une diminution du temps de gélification est constatée jusqu'à un rapport stœchiométrique égal à 1,5 ( $T_{\text{gel}} = 9300$  s), autrement dit la vitesse de réticulation est plus rapide. Ce résultat s'interprète par la réactivité de la diamine. En effet lorsqu'un excès de diamine est ajouté la réaction de polymérisation est plus rapide puisque l'amine primaire est plus réactive que l'amine secondaire<sup>5</sup>.

Enfin, lorsque le rapport stœchiométrique devient supérieur à  $r = 1,5$  ( $T_{\text{gel}} = 9300$  s), le temps de gélification augmente pour atteindre pour un rapport stœchiométrique  $r = 2,5$  ( $T_{\text{gel}} = 12500$  s). Ce résultat s'explique par le défaut des fonctions époxyde dans le mélange.

Dans le cas du mélange ternaire, il apparaît comme le montre la Figure 12, que le temps de gélification du matériau Epoxy/PS 13 wt.%/ CB 5,3 wt.% avec 1 équivalent MCDEA est de l'ordre de 13 000 s et lorsque 2 équivalents en diamine sont utilisés, le temps de gélification diminue notablement à 9 500 s. On retrouve des résultats allant dans le même sens que ceux qui sont obtenus sur le système DGEBA-MCDEA seul. Cependant à la stoechiométrie, l'ajout de PS augmente le temps de gel alors qu'en présence d'un excès de diamine, l'influence du PS est négligeable.

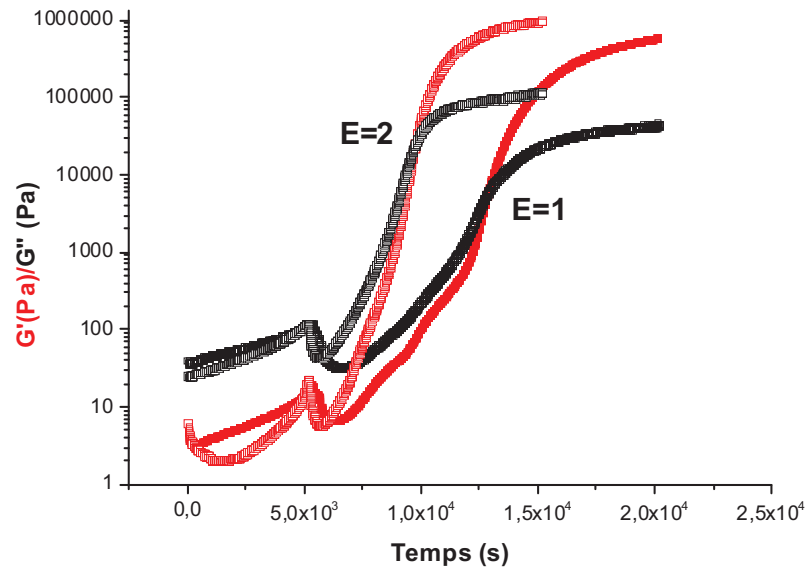
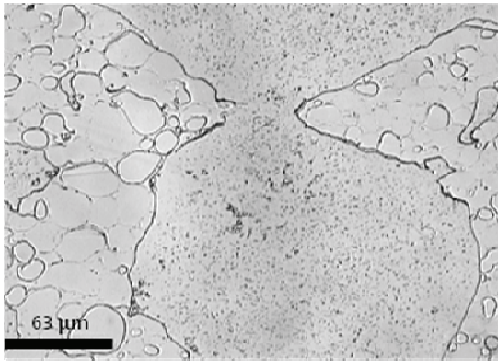


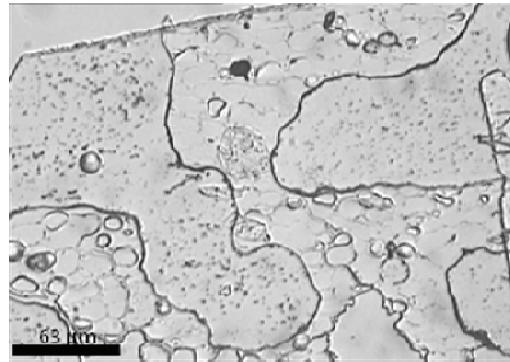
Figure 12 : Modules  $G'$  et  $G''$  des systèmes Epoxy/PS chargé de 5,3 wt.% avec un 1 et 2 équivalents en diamine, MCDEA mesurés à une fréquence de 10 Hz et à une  $T = 150^{\circ}\text{C}$ .

Nous avons réalisé des échantillons massifs en faisant varier la stoechiométrie. La figure 13, compare les microscopies optiques de coupes d'un système Epoxy/PS 12.5 wt.%/CB<sub>1</sub> 1,8 wt.% préparé avec un rapport stœchiométrique égal à 1 et 2. Dans le cas du mélange réalisé avec une stœchiométrie égale à 2, les domaines de polystyrène apparaissent plus petits, en cohérence avec les morphologies observées sur des échantillons 2D. Ce résultat implique que lorsqu'un excès en diamine est utilisé, une augmentation des interfaces est observée.





E = 1



E= 2

Figure 13: Clichés de microscopie optique de matériaux Epoxy/PS 12.5 wt.%/CB N990 1,8 wt.% avec un rapport stœchiométrique égal à 1 et 2 réticulés à 90°C.

Un traitement d'images à l'aide du logiciel ImageJ permet, par un seuillage, de remonter à la quantité d'interfaces. Pour cela, on effectue une comparaison entre le nombre de pixels correspondant à l'interface (au moyen des particules de noir de carbone présentes aux interfaces) et le nombre de pixels total de l'image, figure 14.

*Remarque : Il sera uniquement considéré les interfaces « principales » thermoplastique/thermodurcissable. Les interfaces de la double émulsion ne sont pas prises en compte puisque les charges présentes à ces interfaces ne participent pas à la conductivité électrique du matériau.*

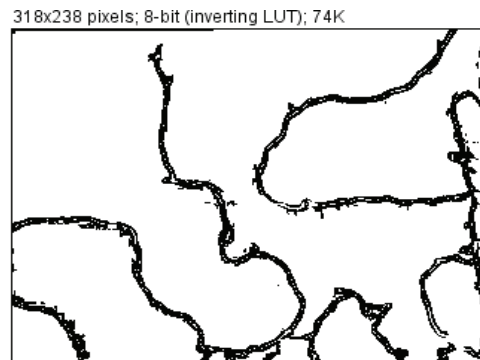
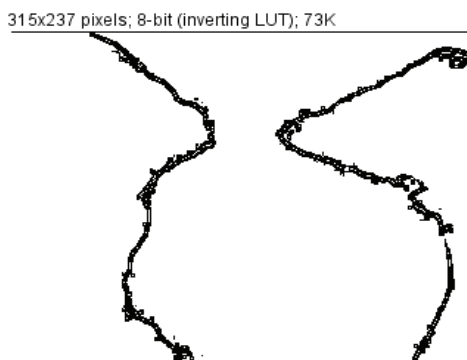


Figure 14 : Traitement d'images par ImageJ des clichés de la Figure 13 pour mesurer le pourcentage d'interface

Il est alors possible de remonter à la valeur du pourcentage d'interfaces donnée dans le tableau 2 dans le cas du matériau avec 1 ou 2 équivalents de diamine. Un excès de diamine entraîne la formation d'une quantité plus importante d'interface. Les particules de noir de carbone étant

préférentiellement localisées aux interfaces, il en découle une plus forte concentration en charges à l'interface entre la phase thermodurcissable et la phase thermoplastique.

Equivalence amine	1E	2E
Interfaces	5 %	10%

Tableau 2 : Pourcentage d'interfaces présent dans un système Epoxy/PS/CB avec un rapport stœchiométrique égal à 1 et 2.

Il est également possible de se rendre compte qualitativement de l'augmentation des interfaces thermoplastique/thermodurcissable, lorsque le matériau est élaboré avec un rapport stœchiométrique  $E = 2$  par rapport à un matériau réalisé à l'équivalence ( $E = 1$ ), au moyen de l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) comme le montre la figure 15. Afin de faciliter l'observation de la structure du matériau, une extraction de la phase thermoplastique (PS) à l'aide d'un solvant sélectif (Dichlorométhane) a été réalisée.

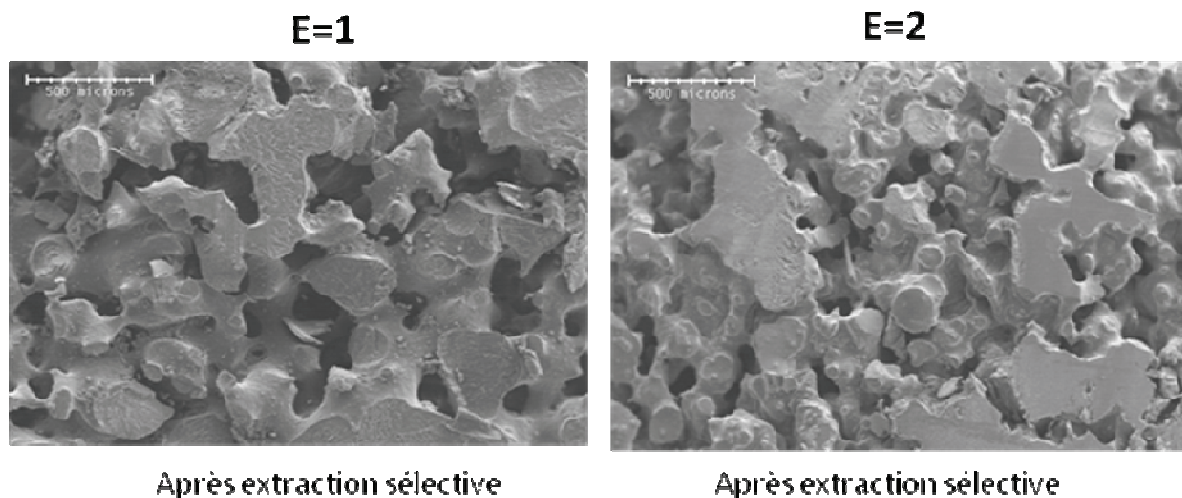


Figure 15 : Micrographies MEB des matériaux élaborés Epoxy/PS 12.5 wt% avec un rapport stœchiométrique  $E = 1$  et  $E = 2$ , réticulés à  $T = 90^{\circ}\text{C}$  et observés après extraction sélective.

La caractérisation diélectrique permet de confirmer l'analyse précédente puisque une quantité plus importante d'interfaces dans lesquelles les particules de noir de carbone sont principalement localisées entraîne, comme le montre la figure 16, une augmentation du nombre de chemins de conduction. Cela implique donc une conductivité électrique plus importante dans le cas d'un matériau co-continue à une stœchiométrie égale à 2 pour un taux de charges constant.

Dans le cas d'un matériau élaboré avec une stœchiométrie égale à 2, l'augmentation de la teneur en noir de carbone entraîne une augmentation de la conductivité. En effet, lorsque la teneur en charges double, la conductivité augmente d'une décade pour passer d'une conductivité électrique de  $10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup> à  $10^{-7}$  S.cm<sup>-1</sup>.

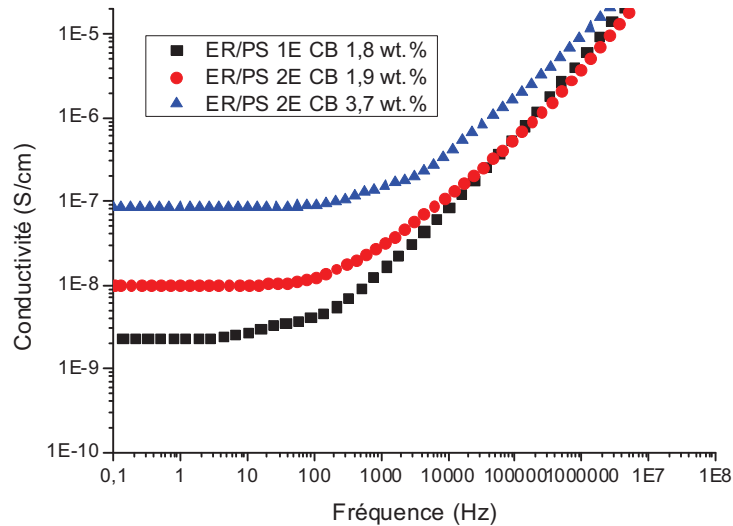


Figure 16 : Caractérisations diélectriques des matériaux élaborés avec 1 ou 2 équivalents de diamine et avec différentes concentrations de noir de carbone réticulés à 90°C.

Ces résultats permettent d'émettre l'hypothèse que la cinétique de réticulation a une influence sur la localisation des charges.

### III.2. Influence de la réactivité du durcisseur

Pour vérifier l'hypothèse établie précédemment, l'influence de la vitesse de réaction de polymérisation sur la distribution des particules de noir de carbone dans le mélange biphasique a été étudiée. Pour cela, un mélange d'amines de types MCDEA et BA (benzylamine) a été employé. En effet le benzylamine est une monoamine aromatique ayant une réactivité très élevée par rapport à la diamine (MCDEA). Les systèmes ont été étudiés dans des conditions stœchiométriques, à savoir autant de fonctions amines (au total) que de fonctions époxydes.

La figure 17, montre le thermogramme DSC donnant l'exothermie de la réaction de polymérisation d'un système DBEBA-MCDEA/PS/CB, DGEBA-BA/PS/CB et DGEBA-[50%MCDEA/50%BA]/PS/CB. Il apparaît clairement que la réactivité de la benzylamine est supérieure à celle de la diamine MCDEA. Lorsqu'un mélange 50% MCDEA – 50% BA est réalisé, la benzylamine réagit en premier lieu avec la résine époxyde. Dans un second temps, lorsque la benzylamine a totalement réagi, la diamine MCDEA réagit à son tour avec la résine thermodurcissable.

Différentes compositions de MCDEA-BA ont été préparées avec un taux de benzylamine croissant. La figure 18 montre la signature rhéologique d'un système Epoxy/PS/CB avec 100% MCDEA et 50% MCDEA - 50% BA. Le temps de gélification du système Epoxy/PS/CB dont le durcisseur est à 100% MCDEA est de l'ordre 13 000 s. Lorsque le système durcisseur est composée d'un mélange 50% MCDEA/ 50% BA le temps de gélification est réduit à 7 200 s. Il peut-être constaté qu'il est possible de faire varier la cinétique de réticulation du système réactif en variant la teneur en benzylamine dans la formulation.

Dans le cas de la cuisson effectuée avec mélange 50% MCDEA – 50% BA, le phénomène marquant de chute des module  $G'$  et  $G''$  qui traduit la séparation de phase semble ne pas être visible sur le graphe puisque la séparation de phase intervient au début de la réticulation.

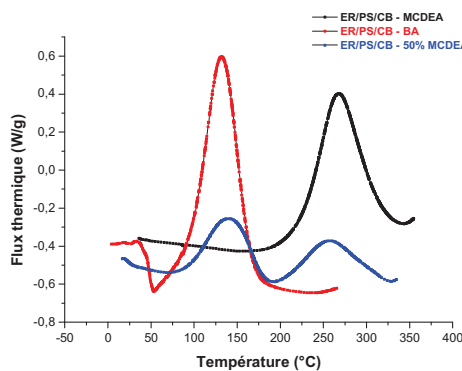


Figure 17 : Thermographe DSC comparant l'exothermie de la réaction pour les systèmes DGEBA-[MCDEA-BA]/PS/CB 5,2 wt.% avec [MCDEA-BA] = 100% MCDEA, mélange 50%MCDEA/50%BA, 100%BA

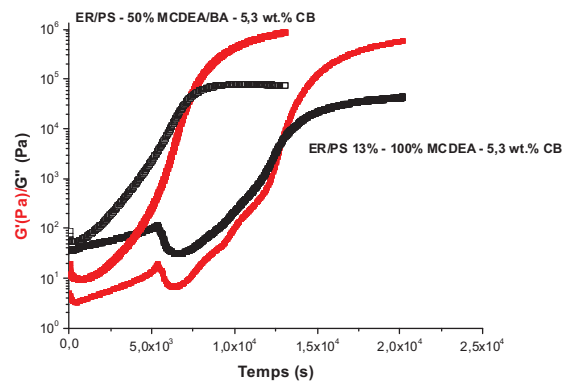


Figure 18 : Modules  $G'$  et  $G''$  des d'un système Epoxy/PS/CB 5,2 wt.% avec un mélange 50%MCDEA/50%BA et 100% MCDEA, mesurés à une fréquence de 10 Hz et à  $T = 150^\circ\text{C}$

Le tableau 3 donne la valeur des temps de gélification pour un système DGEBA-durcisseur/PS/CB dont le durcisseur est composé d'un mélange MCDEA-BA.

Durcisseur	100 % MCDEA	75% MCDEA/ 25 % BA	50%/MCDEA/50%BA
Temps de gélification (s)	13 000	11 200	7 200

Tableau 3 : Temps de gélification du système DGEBA-[MCDEA-BA]/PS/CB 5,2 wt.% pour différentes composition du mélange MCDEA-BA réticulés à  $170^\circ\text{C}$ .

La localisation des charges dans les matériaux biphasique Epoxy/polystyrène a été étudiée en fonction de la composition en amines. La figure 19 présente les clichés de microscopie optique et électronique à transmission de coupes des échantillons. , Pour l'échantillon ne contenant pas de BA, les caractérisations microscopiques révèlent que les particules de noir de carbone sont préférentiellement localisées à l'interface entre la phase polystyrène et la phase polyépoxyde. On peut constater également que des charges sont clairement présentes dans la phase polyépoxyde.

Lorsque la composition du durcisseur est différente et que le matériau est réalisé à partir de 90% MCDEA – 10 % BA, il apparait que les particules de noir de carbone sont moins présentes dans la phase thermodurcissable.

Lorsque la teneur en benzylamine augmente, les charges tendent à être de plus en plus localisées dans la phase thermoplastique ( $T_{gel} = 7\ 200\ s$  pour une composition 50 % MCDEA – 50 % BA). Les domaines de PS semblent devenir de plus en plus minces ce qui peut être associé à la disparition du phénomène de double émulsion. En présence de la BA seule, bien que ce cas soit de peu d'intérêt dans la pratique, on constate une accumulation des charges, non seulement aux interfaces, mais également au sein des domaines de PS.

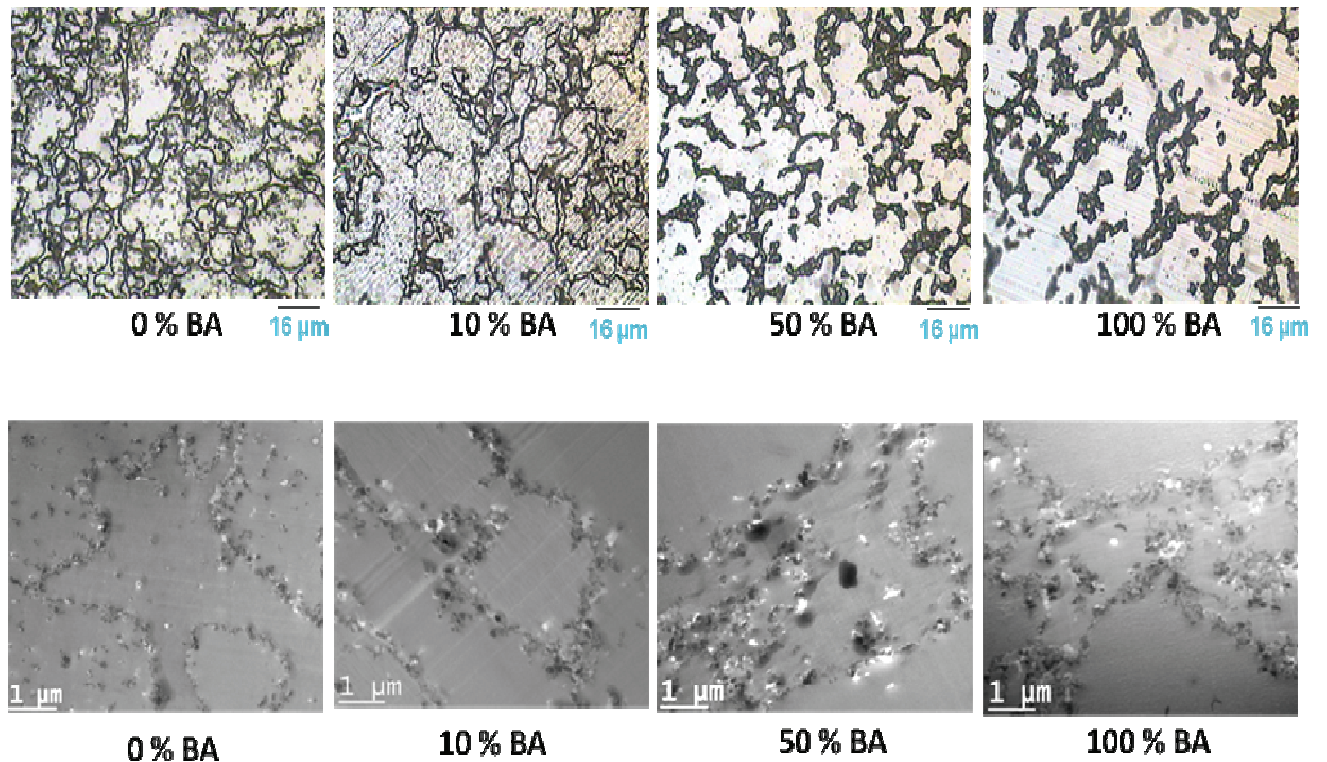


Figure 19: Coupes de matériaux obtenues par ultramicrotomie et observées par microscopie optique et électronique pour un système DGEBA-[MCDEA-BA]/12,5 % PS/CB 5,2 wt.% pour différentes compositions du mélange MCDEA-BA réticulés à 170°C.

La figure 20 met en relation la conductivité électrique et la morphologie des matériaux contenant 5,2 wt% de CB en fonction du taux de BA. Lorsque la diamine MCDEA est uniquement utilisée dans le matériau comme durcisseur, les particules de noir de carbone sont préférentiellement localisées à l'interface entre les deux phases mais également dispersées dans la phase polyépoxyde. La conductivité électronique pour ce type de matériau est de l'ordre de  $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ , le matériau élaboré est de nature antistatique. Lorsque la quantité de benzylamine augmente, la conductivité électrique du matériau augmente progressivement pour atteindre une conductivité maximale de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  lorsque la composition 50 % MCDEA – 50 % BA est atteinte. Pour des concentrations en benzylamine supérieure à 50 %, la valeur de la conductivité diminue progressivement pour atteindre une conductivité de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ .

L'augmentation de la conductivité s'explique par la localisation des particules conductrices au sein du mélange biphasique. La caractérisation microscopique (Figure 19) montre que l'augmentation de la teneur en benzylamine entraîne une variation de la distribution des charges dans la matrice biphasique. Lorsque la concentration en benzylamine augmente, il est alors clairement visible que les particules de noir de carbone tendent à être transférées de la phase polyépoxyde vers la phase polystyrène. Lorsque la composition 50 % MCDEA – 50 % BA est atteinte, les particules sont essentiellement localisées aux interfaces entre la phase thermodurcissable et la phase thermoplastique assurant ainsi une meilleure conduction électrique du matériau (Figure 12). En effet plus les particules sont localisées aux interfaces, plus les chemins de conduction sont nombreux. Pour des compositions supérieures à 50 % MCDEA – 50 % BA, la conductivité électrique diminue car une partie des charges tendent à être dispersées dans la phase thermoplastique.

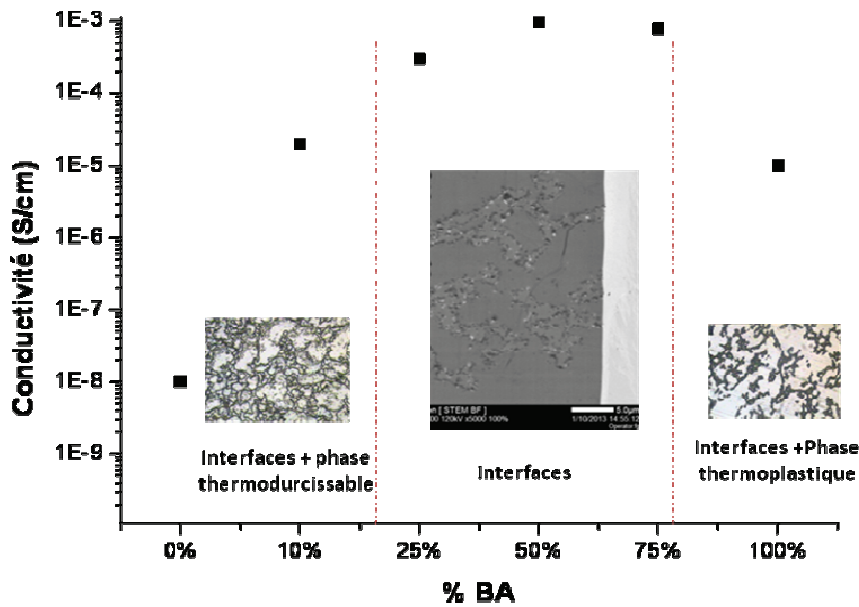


Figure 20 : Evolution de la conductivité électrique des matériaux de types DGEBA-[MCDEA-BA]/PS/CB 5,2 wt.% avec différentes composition du mélange MCDEA-BA réticulés à 170°C.

Ces observations expérimentales semblent appuyer l'hypothèse formulée précédemment à savoir que la cinétique de réticulation du composite thermodurcissable joue un rôle important dans la distribution des particules de noir de carbone dans le système biphasique lorsque le procédé de mise en œuvre "premix" est utilisé pour élaborer le composite.

Néanmoins, le recours à la benzylamine dans le mélange pourrait modifier également l'affinité thermodynamique du noir de carbone vis-à-vis des composés du mélange puisque la nature chimique de cette monoamine est différente de celle de la diamine, MCDEA. Deux paramètres semblent alors être modifiés.

Afin de conserver un système DGEBA-MCDEA/PS/CB en ne modifiant que la cinétique, l'utilisation d'un catalyseur de la réaction de polymérisation a été étudiée. A cet effet, un acide de Lewis,  $\text{FeCl}_3$  a été ajouté en très faible concentration (0,06 wt%).

### III.3. Effet d'un catalyseur de réaction

Le rôle de l'acide de Lewis consiste à activer le carbone électrophile par effet inductif de la liaison O-C par l'intermédiaire du chlorure de fer III possédant une lacune électronique. Le composé formé favorise ainsi l'attaque nucléophile des amines et conduit à une ouverture du cycle époxyde. L'acide de Lewis  $\text{FeCl}_3$  est ensuite régénéré (Figure 21).

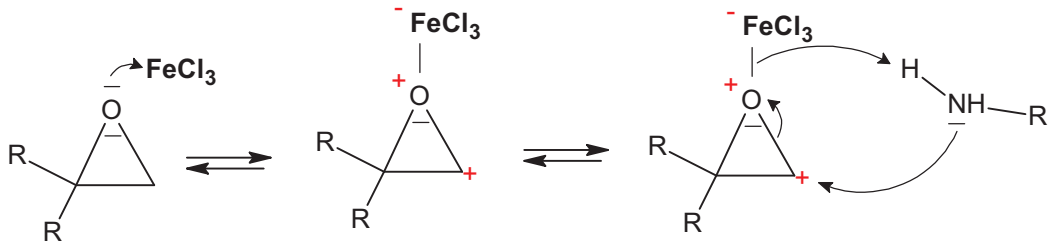


Figure 21 : Réaction des époxydes avec le  $\text{FeCl}_3$

L'étude de la cinétique par rhéologie, figure 22, montre que l'utilisation du  $\text{FeCl}_3$ , réduit considérablement le temps de gélification. Ce dernier passe de 12900 s pour un matériau sans catalyseur à 8460 s avec  $\text{FeCl}_3$  à une concentration de 0,06 wt.%.

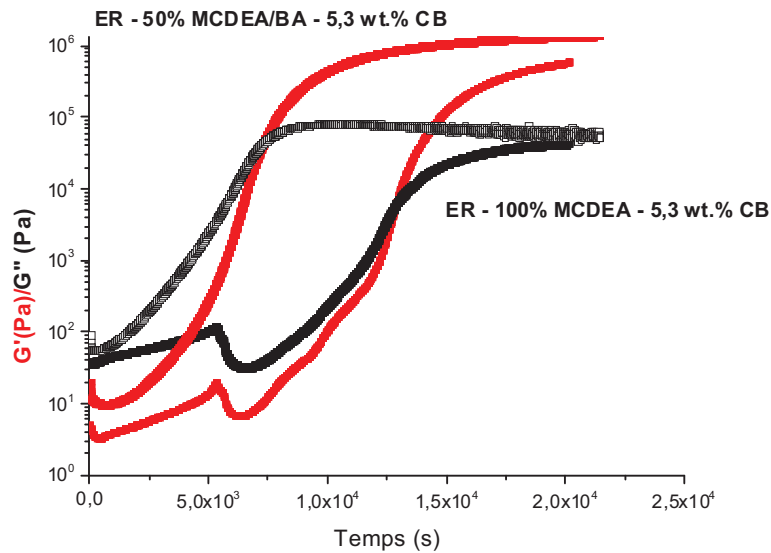


Figure 22 : Modules  $G'$  et  $G''$  d'un système Epoxy/PS/CB 5,3 wt.% avec et sans catalyseur  $\text{FeCl}_3$ , réticulé à une fréquence de 10 Hz et à  $T = 150^\circ\text{C}$ .

Les caractérisations microscopiques montrant la localisation des charges d'un système Epoxy/PS 13 wt.% chargé de 5,3 wt.% de noir de carbone sans et avec la présence de  $\text{FeCl}_3$  sont données à la figure 23.



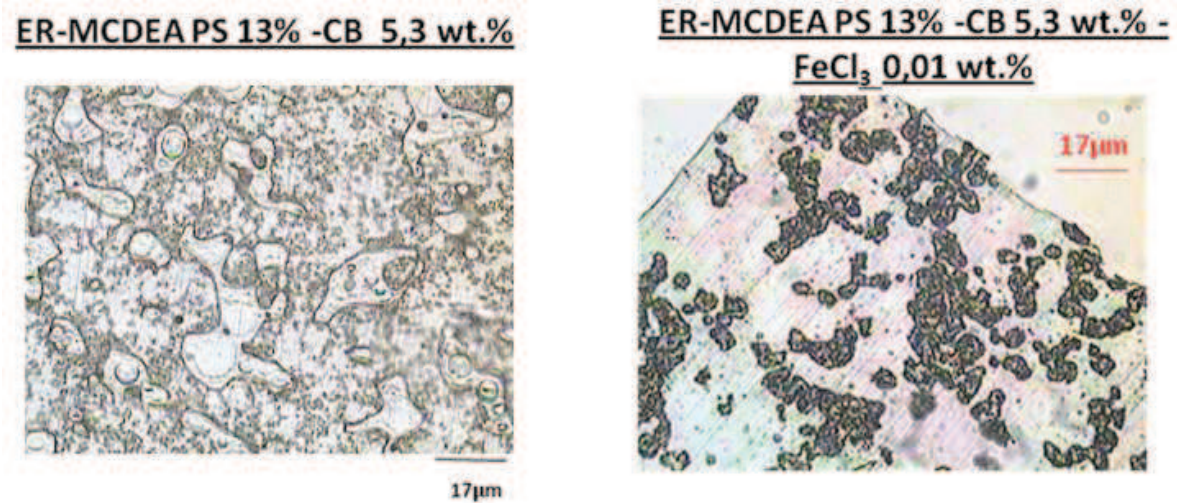
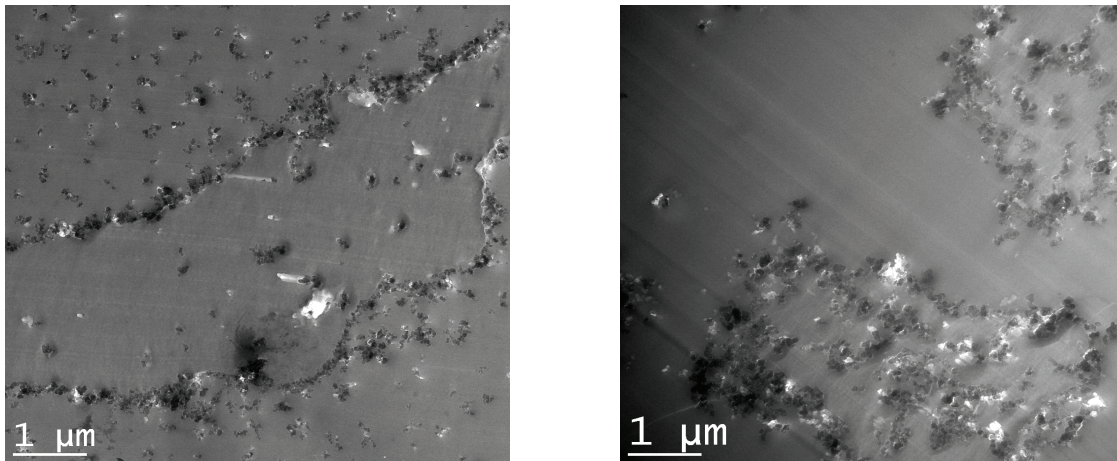


Figure 23 : Clichés de microscopie optique d'un système Epoxy/PS/CB 5,3 wt.% sans et avec catalyseur  $\text{FeCl}_3$ , réticulé à  $T = 90^\circ\text{C}$ .

Dans le cas du mélange en présence du catalyseur  $\text{FeCl}_3$  les particules de noirs de carbone sont localisées préférentiellement dans la phase thermoplastique comme le confirme l'analyse par TEM représentée à la figure 24. L'extraction sélective de la phase polystyrène à l'aide d'un solvant a été réalisée et révèle que le taux d'extractible mesuré est égale à  $49 \pm 1 \%$ . Ce résultat montre que le catalyseur nuit à la formation des phases interpénétrées empêchant la coalescence des domaines du polystyrène.

Ces résultats peuvent être interprétés par le fait que lorsque la réaction de polymérisation est accélérée, les particules de noir de carbone pré-mélangées à la phase thermoplastique restent dispersées dans cette phase-ci.



Sans catalyseur de réaction  $\text{FeCl}_3$

Avec catalyseur de réaction  $\text{FeCl}_3$

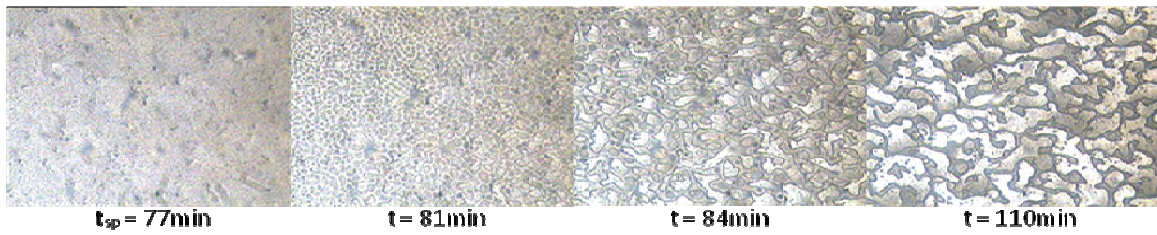
Figure 24 : Clichés TEM d'un système Epoxy/PS/CB 5,3 wt.% avec et sans catalyseur de réaction  $\text{FeCl}_3$ , réticulé à  $T = 90^\circ\text{C}$ .

L'hypothèse formulée concernant l'effet de la cinétique sur la distribution du noir de carbone est validée. En effet, plus la vitesse de réaction de polymérisation est importante plus les particules tendent à être localisées vers la phase thermoplastique.

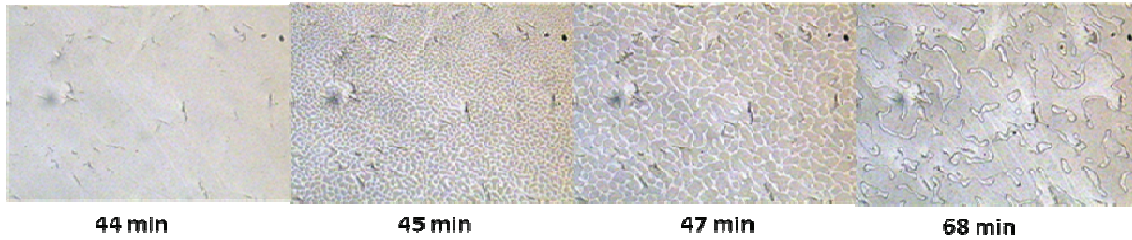
### ***III. 4. Temps de séparation de phase***

Pour comprendre l'effet de la vitesse de réaction sur la localisation des charges il est judicieux d'étudier et de comparer le temps de séparation de phase des mélanges. Le suivi de la réticulation par rhéologie ne permettant pas toujours l'observation du phénomène de séparation de phase pour des réticulations rapides, il est en revanche possible de déterminer le temps de séparation de phase par suivi microscopique de la réaction en 2 dimensions. La formulation est placée entre lame et lamelle puis réticulée et observée in situ à l'aide d'un microscope optique comme le montre la figure 25.

**ER PS 13% - MCDEA – 5,3 wt.% CB – 160°C**



**ER PS 13% - 75% MCDEA /25% BA – 5,3 wt.% CB - 160°C**



**ER PS 13% - 50% MCDEA /50% BA – 5,3 wt.% CB - 160°C**

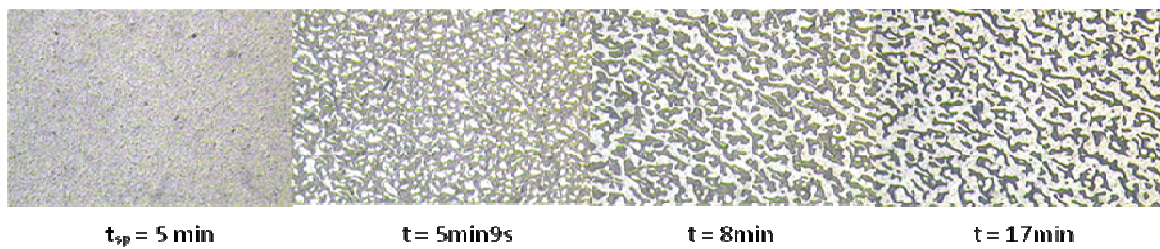


Figure 25 : Clichés de microscopie optique pris à différents temps lors de la réticulation in situ pour des systèmes DGEBA-durcisseur/PS/CB réticulés à T = 160°C

Les Tableaux 4 et 5 regroupent les temps de séparation de phase pour des systèmes Epoxy/PS chargés de 5,3 wt.% de noir de carbone réticulés à 160°C pour différentes formulations.

***Effet de la concentration en benzylamine***

Système Epoxy/PS 13wt.%/5,3 wt.%	Temps de séparation de phase
DGEBA – 100 % MCDEA	77 minutes
DGEBA – 75% MCDEA/ 25 % BA	44 minutes
DGEBA – 50% MCDEA/ 50 % BA	5 minutes

Tableau 4 : temps de séparation de phase pour des systèmes Epoxy/PS/CB à différents taux de benzylamine

**Effet d'un catalyseur de réaction**

Système Epoxy/PS 13wt.%/5,3 wt.%	Temps de séparation de phase
DGEBA – MCDEA	77 minutes
DGEBA – MCDEA / FeCl <sub>3</sub>	20 minutes

Tableau 5 : Temps de séparation de phase pour des systèmes Epoxy/PS/CB avec et sans catalyseur FeCl<sub>3</sub>

Il apparaît clairement que l'ajout de benzylamine ou d'un catalyseur augmentent la cinétique de la réaction de polycondensation, ce qui entraîne l'apparition du mécanisme de séparation de phase à des temps plus courts.

**IV. Lien entre cinétique de réaction et mécanisme de localisation**

Les données précédentes montrent que la cinétique de la réaction de polycondensation influence la localisation des particules de noir de carbone dans le mélange biphasique élaboré à partir du procédé de mise en œuvre 2. Cette observation n'était pas prévisible a priori, compte tenu du rôle de la thermodynamique, fréquemment évoqué pour justifier la localisation des charges. Rappelons qu'une des étapes de mise en œuvre consiste à solubiliser le mélange polystyrène/noir de carbone dans le prépolymère de la résine époxyde. Après homogénéisation de la solution, le(s) durcisseur(s) est (sont) ajouté(s).

Dans le chapitre précédent, les résultats obtenus par ATG notamment ont permis de mettre en évidence qu'une couche de thermoplastique est adsorbée à la surface de la particule. Compte tenu du pourcentage de perte de masse attribuable aux chaînes en interaction avec la surface et de la surface spécifique, on peut estimer la quantité adsorbée à environ 7 mg/m<sup>2</sup>.

Dans ce chapitre, nous avons montré que de la cinétique de réaction de polymérisation agit sur la localisation des charges. Les résultats montrent que lorsque la vitesse de réaction est lente, les particules sont localisées à l'interface entre la phase thermodurcissable et la phase thermoplastique et également dans la phase thermodurcissable. Lorsqu'en revanche, la réaction de condensation est rapide, les particules de noir de carbone sont localisées à l'interface et dans la phase thermoplastique.

Dans tous les cas étudiés pour les matériaux élaborés à partir du procédé de mise en œuvre "premix", les particules sont principalement localisées aux interfaces. Cette distribution préférentielle s'explique par le fait que lors de la séparation de phase, la création d'interface due à

l'immiscibilité de la phase thermoplastique dans la phase thermodurcissable coûte de l'énergie. La séparation de phase et plus précisément la création de l'interface correspond à la force motrice de la diffusion des particules aux interfaces afin de réduire l'énergie du système.

Les particules présentes aux interfaces restent « piégées » puisque leurs déplacements vers la phase thermodurcissable nécessitent le franchissement d'une barrière de potentiel. Cette énergie peut être exprimée dans l'équation 1, en analogie avec les émulsions stabilisées par des particules colloïdales <sup>6</sup>.

$$\Delta G = \pi R^2 \gamma_{TD/TP} (1 - |\cos \theta|^2)$$

Avec  $\theta$  est l'angle formé entre la particule sphérique et l'interface, R le rayon de la particule et  $\gamma$  l'énergie interfaciale entre la phase thermodurcissable et la phase thermoplastique.

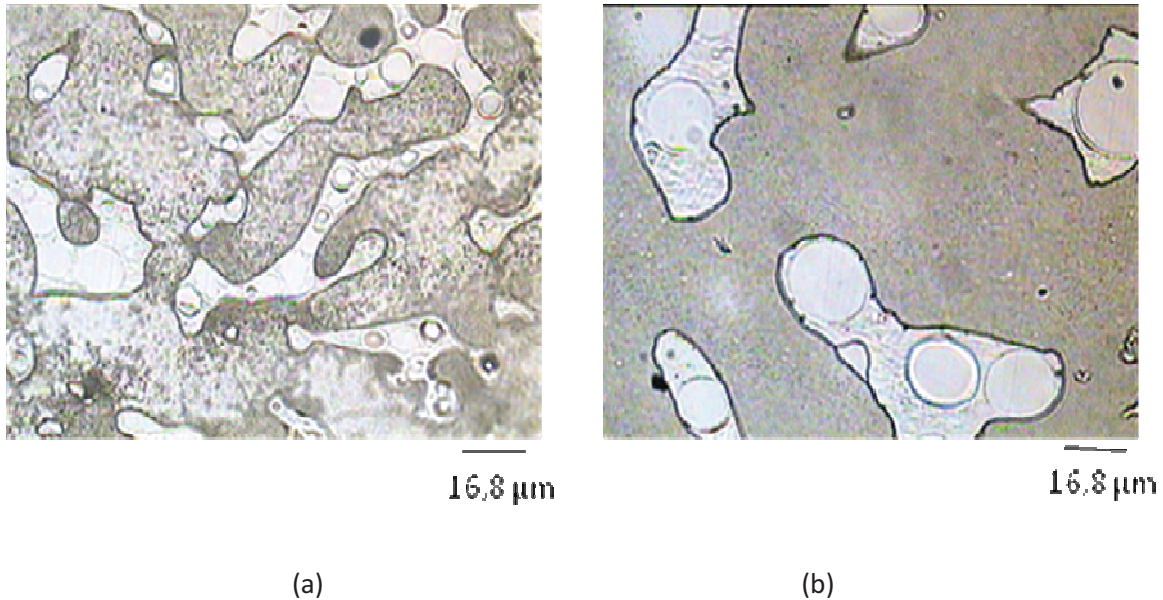
La différence de la localisation des charges en fonction de la cinétique de réaction pourrait guider la réflexion vers le phénomène de désorption des chaînes de polystyrène. En effet lorsque le temps de séparation de phase est court, les chaînes de polymère resteraient adsorbées aux particules de noirs de carbone entraînant la localisation d'une partie des charges dans la phase polystyrène. En revanche, lorsque le temps de séparation de phase est long, la cinétique de désorption des chaînes de polymère l'emporterait et entraînerait la distribution d'une partie de charges dans la phase thermodurcissable, en raison de la préférence thermodynamique des particules pour cette phase. Néanmoins, il est entropiquement très défavorable de désorber des chaînes de polymères au profit de petites molécules.

Rappelons dans un premier temps que les particules de noir de carbone possèdent une couche de polystyrène adsorbée. La particule avec sa couche physisorbée sera pendante la réaction de polycondensation dans la solution en contact avec les monomères de la résine époxyde, la diamine et des chaînes de polyépoxyde en cours de formation.

Or dans le chapitre précédent, il a été démontré que le temps de mélange du composé PS/CB dans le monomère époxyde avant introduction du durcisseur n'influence aucunement la localisation des charges et la conductivité du matériau.

Pour comprendre l'influence du temps de séjour du système PS/CB dans la diamine, un procédé de mise en œuvre différent a été étudié afin de varier le temps de mélange de la diamine avec le composé PS/CB dans le but d'étudier la localisation des particules de noir de carbone. Dans ce procédé, le composite PS/CB est préalablement mélangé à la diamine (sous forme liquide). Après une agitation de 20 minutes, le prépolymère époxyde est ajouté jusqu'à solubilisation totale du

polystyrène. Les clichés de microscopie optique obtenus sont comparés avec ceux provenant du procédé de mise en œuvre utilisé précédemment dans la figure 26. On peut constater que lorsque le composé PS/CB est mélangé dans un premier temps à la diamine, les particules de noir de carbone semblent plus localisées dans la phase thermodurcissable. La taille des domaines de PS est par ailleurs plus importante ce qui signifie que les charges sont moins localisées aux interfaces.



**Figure 26 :** Clichés de microscopie optique obtenus par différentes méthodes de mise en œuvre : (a) procédé de dissolution du composite PS/CB dans le diépoxyde, (b) procédé de dissolution du composite PS/CB dans la diamine puis ajout du diépoxyde. Les échantillons sont réticulés à  $T = 170^{\circ}\text{C}$ .

La caractérisation diélectrique des matériaux élaborés représentée à la figure 27, indique que lorsque le composé est mélangé au prépolymère époxyde, la conductivité électrique est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . En revanche lorsque le composé PS/CB est d'abord solubilisé dans la diamine, la valeur de la conductivité n'est que de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Ces résultats confirment que les particules de noir de carbone sont moins localisées aux interfaces et plus dispersées dans la phase polyépoxyde lorsque le système PS/CB est d'abord solubilisé dans la diamine.

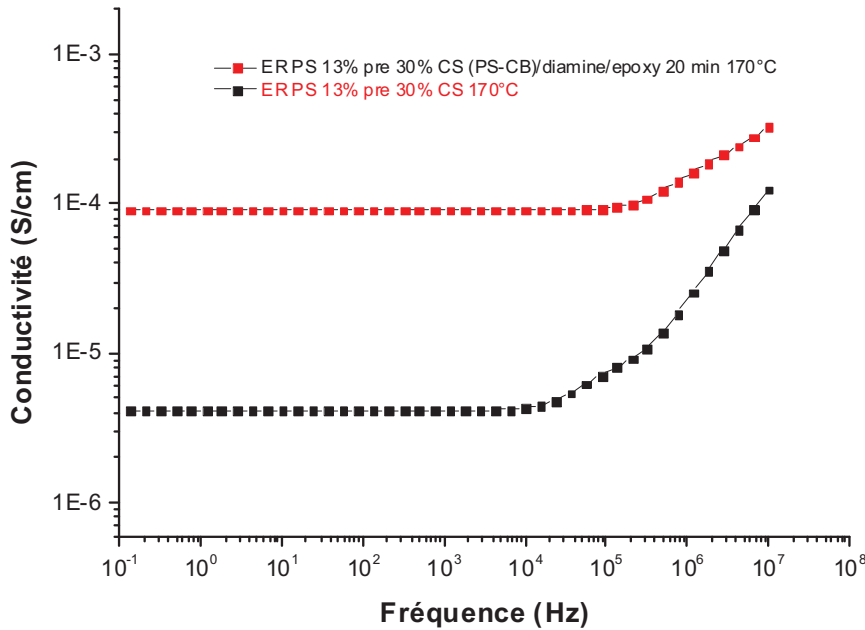


Figure 27 : Caractérisation diélectrique d'un système ternaire Epoxy/PS/CB. La courbe rouge est la réponse diélectrique d'un matériau élaboré avec le procédé de mise en œuvre 2. La courbe noire représente la conductivité électrique d'un matériau formé en dissolvant le composé PS/CB dans la diamine avant d'ajouter le diépoxyde.

On peut donc conclure que lorsque le temps de séjour du système PS/CB au sein de la diamine est suffisamment long (temps de séparation de phase long), la diamine correspondant à des petites molécules, permettrait le gonflement des chaînes de polystyrène adsorbées à la surface des particules de noir de carbone et pourrait elle-même s'adsorber également. Cela permet alors une certaine « compatibilisation » du système CB/ (PS – diamine) avec la phase thermodurcissable et favoriserait la localisation des charges dans cette phase. En fait, l'existence d'amines adsorbées pourrait même piéger les particules dans la phase polyépoxyde, par suite des réactions chimiques et de la réticulation.

Par contre, lorsque la vitesse de polymérisation est rapide (temps de séparation de phase court), la courte durée de la réaction avant séparation de phase ne permet aux molécules de la diamine de « gonfler » le polymère et créer des interactions favorables avec la phase thermodurcissable. Ainsi, lors de la séparation de phase, les particules de noir de carbone se retrouvent dans la phase thermoplastique du fait de l'incompatibilité de la phase thermodurcissable avec les chaînes de polystyrène adsorbées à la surface des particules de noir de carbone.

Lorsque les particules sont localisées dans la phase polystyrène, le calcul du temps de diffusion à l'aide l'équation de Stokes-Einstein (Equation 2) permet de réaliser que les temps de diffusion sont

extrêmement longs, ce qui veut dire que lorsqu'une particule est localisée dans la phase polystyrène, la particule reste piégée dans cette phase.

$$t = \frac{l_c^2}{6D_0} \quad \text{avec} \quad D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Le tableau 6 fournit un ordre de grandeur de ces temps pour 2 tailles de particules et 2 températures.

Température	Viscosité (Pa.s)	$t_D$ (s) (r = 53nm)	$t_D$ (s) (r = 350nm)
180°C	6821	$1,8 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$
220°C	698	$1,7 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$

Tableau 6 : Temps de diffusion calculés pour des particules individuelles et agrégées pour différentes viscosités de la phase polystyrène

## V. Conclusion

Le procédé de mise en œuvre par "premix" étudié dans le chapitre précédent a permis d'obtenir une localisation préférentielle à l'interface entre la phase polyépoxyde et la phase polystyrène. Cependant l'étude par microscopie optique et électronique montre qu'une partie des charges sont localisées dans la phase thermodurcissable et ce d'autant plus que la concentration en particules est élevée. Ces particules conductrices « perdues » ne participent pas à la conductivité électrique du composite. Dans ce chapitre, deux méthodes ont été décrites afin d'optimiser la conductivité électrique du matériau final.

La première technique inspirée par Schueler et co-auteurs [3] est basée sur une analogie des mélanges thermodurcissables chargés de particule avec les systèmes colloïdaux. Ainsi afin de favoriser les interactions de type particule-particule, le sel inorganique  $\text{CuBr}_2$  a été ajouté dans de très faibles proportions 0.01wt%. L'ajout de ce composé permet de favoriser l'agrégation des charges présentes dans la phase thermodurcissable aux particules à l'interface. Cette méthode validée avec une quantité massique de sel de l'ordre de 0,01g permet de « nettoyer » la phase polyépoxyde et augmenter ainsi la conductivité électrique du composite. Cependant, l'argument basé sur



l'augmentation des particules nous semble discutable. , D'une part, la quantité de sel réellement ajoutée étant très faible, la force ionique est peu modifiée. D'autre part, nous avons montré l'existence d'une couche de polymère adsorbé sur les particules, de telle sorte qu'une stabilisation de type stérique est également présente. Par contre, il est possible que ce sel interagisse avec quelques fonctions présentes sur les particules et favorise leur agrégation.

Une deuxième méthode consiste à agir sur la localisation des charges dans le matériau biphasique par la cinétique de réticulation. Différents moyens d'agir sur la cinétique comme l'écart à la stœchiométrie époxy/amine, l'ajout d'une amine (benzylamine) très réactive ou encore l'utilisation d'un acide de Lewis ont été balayés. L'étude de l'effet de la cinétique de réaction sur la distribution des particules permet de conclure que lorsque la réaction de réticulation est lente, les particules sont localisées aux interfaces et dans la phase polyépoxyde. Cependant lorsque la réaction de polymérisation est rapide, les charges sont localisées aux interfaces et dans la phase thermoplastique. Cet effet de la cinétique de réaction, à l'appui d'une expérience complémentaire de dissolution du PS chargé dans la diamine, est attribué à des interactions préférentielles entre la diamine et la surface des particules, qui lorsque le temps de contact est suffisamment long, permet de "compatibiliser" partiellement les particules au sein de la phase thermodurcissable.

Au cours de ce travail, nous avons focalisé notre attention sur l'obtention d'un niveau de conductivité élevé avec un taux relativement faible de particules de noir de carbone. Les expériences indiquent clairement différentes tendances et les interprétations que nous proposons reposent sur ces observations. Il serait bien sûr nécessaire de les confirmer (ou de les infirmer) par des caractérisations complémentaires que nous n'avons pas conduites, faute de temps.

## **VI. Bibliographie**

1. Rui, S.; Ma, C.-g.; Liu, M., Selective distribution of Carbon black in Epoxy resin/thermoplastic multiphasique composites. *Adv. Mater. Res. (Durnten-Zurich, Switz.)* 2013, 652-654, (Material and Manufacturing Technology III), 73-76.
2. Harbour, J. R.; Walzak, M. J.; Veregin, R. P., Determination of the origin of the narrow ESR signal in carbon black filled polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 1990, 138, (2), 380-387.
3. Schueler, R.; Petermann, J.; Schulte, K.; Wentzel, H.-P., Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science* 1997, 63, (13), 1741-1746.
4. C.Barrère, F. D. M., Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et propriétés. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 1997, 52, (3).
5. Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., and Williams, R.J.J, *Thermosetting Polymers*. New York, 2002.
6. Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H., Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science* 2003, 100, 503-546.

**Conclusion Générale**  
**Et**  
**Perspectives**

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

Un des freins pour le développement des matériaux composites dans le secteur des transports, de l'électronique etc... est la nature isolante de ces matériaux organiques. Dans l'objectif de lever ce verrou, et en réponse à une demande industrielle, l'objectif de cette thèse consiste à concevoir et élaborer une résine thermodurcissable présentant des propriétés de conduction électrique, tout en maintenant un faible taux de charges conductrices. Pour y parvenir, nous avons choisi de guider la localisation des charges au sein du matériau, de façon à obtenir une percolation électrique avec un taux réduit de charges. La stratégie alors adoptée consiste à créer une seconde phase minoritaire mais continue dans le matériau et de localiser les particules conductrices à l'interface entre les deux phases. Pour créer cette hétérogénéité au sein du matériau, nous avons exploité le phénomène de séparation de phase induite par la réaction de polycondensation en présence d'un thermoplastique, soluble dans les monomères de la résine mais immiscible dans la résine une fois polymérisée. Nos travaux ont visé à réunir les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir la conductivité espérée utilisant un système modèle constitué d'une résine polyépoxyde à base de DGEBA et de MCDEA. Le choix de ce couple a été motivé par la cinétique des réactions, suffisamment lente pour permettre des observations in-situ. Le polymère thermoplastique choisi est le polystyrène et les charges conductrices sont des noirs de carbone, en raison principalement de leurs propriétés de conduction mais également de considérations de coût.

Dans une première partie, nous avons étudié le système Epoxy/PS afin de contrôler les morphologies générées. La stratégie pour créer une séparation de phase pendant la réaction de réticulation est la stratégie dite RIPS pour « Reaction Induced Phase Separation ». Le diagramme de phase de ce système a pu être établi et en particulier, nous avons cherché à nous placer au voisinage du point critique ( $\phi_{\text{critique}}$ ). Lorsque la concentration en thermoplastique initiale est inférieure à  $\phi_{\text{critique}}$ , une matrice thermodurcissable avec des nodules de thermoplastique est obtenue. Lorsque la fraction massique du TP est autour de la fraction massique critique, une structure bi-continue est formée, ce qui correspond à notre objectif. Enfin lorsque la concentration initiale en TP est supérieure à  $\phi_{\text{critique}}$ , la matrice devient la phase thermoplastique et des nodules de thermodurcissable sont obtenus. Pour obtenir la structure cocontinue, il convient donc de se placer au voisinage de  $\phi_{\text{critique}}$  et de provoquer ainsi une séparation de phase de type spinodale.

Nous avons montré que lorsque la concentration en thermoplastique est de l'ordre de la concentration critique, une séparation de phase macroscopique se déroule spontanément. Un

matériau avec une couche inférieure composée d'une matrice thermodurcissable avec des nodules de polystyrène se forme avec une couche supérieure composée d'une matrice thermoplastique avec des nodules thermodurcissable. En agissant sur certaines conditions expérimentales, il a été possible de s'affranchir de la formation de cette structure en couches, ce qui a permis l'obtention de matériaux homogènes macroscopiquement et présentant une morphologie de deux phases interpénétrées. Nous avons émis l'hypothèse que cette structure provient de la formation de complexes organométalliques par dissolution d'une couche d'oxyde (couches formées à la surface des moules par oxydation) et des diamines.

Dans une seconde partie expérimentale, la localisation des charges dans un système thermodurcissable/thermoplastique a été étudiée en relation tout d'abord avec le procédé d'introduction des charges dans le matériau. Deux procédés de mise en œuvre ont été examinés. Le premier procédé dit « one shot » consiste à mélanger simultanément le monomère de la résine thermodurcissable, la phase thermoplastique et les particules conductrices. Il a été démontré que ce procédé permet de localiser les particules conductrices préférentiellement et de manière homogène dans la phase thermodurcissable, conformément à la prévision thermodynamique basée sur le paramètre de mouillage. Les particules présentant une grande affinité avec la phase majoritaire du matériau, la percolation électrique nécessite une forte concentration en charges conductrices.

Le deuxième procédé de mise en œuvre dit « premix » consiste dans un premier temps à prémélanger la phase thermoplastique avec les particules conductrices dans l'état "fondu" du polymère thermoplastique (extrudeuse), puis à dissoudre ce mélange dans le diépoxyde avant ajout de la diamine et conduire à la réaction de polymérisation. Les caractérisations microscopiques ont permis de montrer que les particules étaient alors préférentiellement localisées à l'interface entre la phase thermodurcissable et la phase thermoplastique. Cette méthodologie a permis d'obtenir des seuils de percolation inférieurs à 1 wt.%. Ce phénomène s'accompagne d'une réduction de la taille des domaines, comme il a pu être constaté sur des mélanges de thermoplastiques présentant des charges aux interfaces. Le noir de carbone permet donc de compatibiliser partiellement les systèmes thermodurcissable/thermoplastique. Afin de vérifier que ce procédé possédait un caractère générique, nous l'avons appliqué avec succès à d'autres charges nanométriques (silice, carbure de silicium, particules d'argent) ainsi qu'à d'autres couples thermoplastique / thermodurcissable. Cela a permis de valider le concept puisque il a été possible de contrôler la localisation des charges à l'interface entre la phase thermodurcissable et la phase thermoplastique.

Cependant, un examen détaillé des clichés de microscopie a montré que des particules de noir de carbone s'avèrent également présentes dans la phase polyépoxyde et ne participent pas à la

conduction du matériau. Nous avons donc cherché à optimiser le processus de migration des charges exclusivement aux interfaces.

Pour cela, nous avons agi sur d'autres paramètres comme l'écart à la stœchiométrie, l'ajout d'un catalyseur de la réaction de polycondensation ou encore l'utilisation de mélanges de diamines.

Ces paramètres agissent sur la cinétique de la réaction de polycondensation que nous considérons, comme un paramètre clé pour le contrôle de la localisation des charges, toutes choses égales par ailleurs, notamment l'utilisation du procédé "premix". Lorsque la réaction de polymérisation est lente les particules se localisent aux interfaces mais diffusent également dans la phase polyépoxyde. En revanche, lorsque la réaction de polyaddition est rapide les particules sont localisées à l'interface entre la phase thermoplastique et la phase thermodurcissable mais également dans la phase thermoplastique. Il y a donc un rôle cinétique dans le processus de localisation que nous avons attribué à l'interaction entre les particules de noir de carbone présentant une couche de polymère adsorbé et les diamines.

Au final, cette thèse a permis de concevoir et d'élaborer une résine thermodurcissable conductrice avec une faible teneur en charges. Une méthode de mise en œuvre a permis de contrôler la localisation des charges exclusivement aux interfaces. Une conductivité électrique de  $10^{-1}$  S/m a pu être obtenue à faible taux de charges ce qui représente une innovation dans le domaine des matériaux composites. Par ailleurs, l'aspect économique étant incontournable dans le monde de l'industrie, il convient de préciser que le prix de revient pour élaborer le type matériau ainsi développé est relativement faible.

Si le contrôle de la localisation des charges dans un système thermodurcissable/thermodurcissable a pu être obtenu, il n'en demeure pas moins que des interrogations persistent.

Tout d'abord, si la conductivité électrique a pu être optimisée par un meilleur contrôle de la localisation des charges aux interfaces, l'aspect propriétés mécaniques n'a pas été abordé de façon détaillée. Toutefois, la localisation des charges entraîne la diminution de l'énergie interfaciale et de la taille des domaines thermoplastiques. Les propriétés mécanique ne sont donc pas dégradée par rapport à un système de même composition non chargé. Il sera toutefois important par la suite de considérer cet aspect et de développer des formulations assurant à la fois la localisation des charges et de bonnes propriétés mécaniques.

Les matériaux ont été élaborés à l'échelle d'une cinquantaine de grammes. La question à se poser à ce stade est la question du changement d'échelle. L'effet du changement de volume n'impliquerait à

priori pas de modification dans le processus de séparation de phase et de diffusion de charges au sein du matériau biphase, mais ceci reste à vérifier.

Dans le secteur aéronautique, les composites thermosensibles sont formés avec des fibres de carbone permettant d'obtenir d'excellentes propriétés mécaniques. Une interrogation survient alors, est-ce que ce procédé de migration des charges serait identique avec la présence de fibres de carbone ? L'aspect à considérer serait en réalité l'interface entre la fibre de carbone et la résine thermosensible.

Dans cette étude la nature des charges a été modifiée (noir de carbone, silice, carbure de silicium ou encore nanoparticules d'argent), néanmoins le facteur de forme a été constant. En effet, seul un facteur de forme sphérique pour les particules a été utilisé. Ce procédé de mise en œuvre permettant le contrôle de la localisation des charges est-il également valable dans le cas de particules avec un facteur de forme différent ? On peut penser à l'utilisation de nanotubes ou de nanofils ou de plaquettes de graphite voire des graphènes.

Enfin, Il serait également intéressant d'étudier la localisation des charges en fonction de la chimie de surfaces des particules conductrices. On pourrait imaginer modifier la chimie de surface des particules de noir de carbone par voie chimique ou par voie plasma et agir de ce fait sur les paramètres thermodynamiques.

Brevet déposé le 31 Janvier 2013 n° 1350849 Intitulé : « **Matériau composite conducteur et méthode de fabrication dudit matériau composite conducteur** »

R. Sellak, F. Niepceron, L Benyahia, JF. Tassin



# Thèse de Doctorat

**Radouane SELLAK**

## Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice

### Résumé

Les matériaux thermodurcissables sont naturellement des isolants électriques, ce qui limite aujourd'hui leurs applications dans certains domaines comme par exemple l'électronique ou l'aéronautique. Pour répondre à cette problématique, ce projet de thèse consiste ainsi à développer un nouveau matériau composite thermodurcissable en présence de charges inorganiques conductrices pour apporter des propriétés électriques sans pour autant changer notablement la viscosité du système avant la polymérisation afin de permettre l'utilisation des technologies d'infusion de résine de l'aéronautique.

Cette étude est scindée deux objectifs principaux. Le premier objectif consiste à étudier un système TP/TD (thermoplastique/thermodurcissable) afin d'obtenir et contrôler une morphologie interpénétrée. La stratégie adoptée pour réaliser un matériau biphasique est appelée RIPS (Reaction Induced Phase Separation) qui permet d'obtenir une morphologie contrôlée.

Le second objectif consiste à étudier la localisation des charges conductrices dans un système TP/TD (thermoplastiques/thermodurcissables). Deux procédés de mise en œuvre ont été développés. Le premier procédé dit « one shot » consiste à localiser préférentiellement et de manière homogène dans la phase thermodurcissable et apportent une conductivité uniquement à forte concentration en particules conductrices.

Une seconde méthodologie a été élaborée permettant d'obtenir un matériau biphasique dans lequel les charges sont localisées préférentiellement à l'interface du système Epoxy/thermoplastique. Des conductivités, à faible taux de charges (5 % massique), de l'ordre  $10^{-1}$  S/m ont pu être atteintes avec cette méthodologie.

### Mots-clés :

Matériau biphasique, Morphologie interpénétrée, RIPS, Charges, Conductivité

### Abstract

The disadvantage of thermosetting materials is its lack of conductivity. In order to overcome this barrier, a natural strategy is to introduce conductive fillers above the percolation threshold. However, addition of fillers usually leads to an increase of viscosity of the formulation which precludes infusing the resin through the porous bed of carbon fibers. In order to solve this problem, we aim at creating a two phase material and locate the fillers at the interface in order to decrease the percolation at very low values.

With this view, this study is divided into two parts. The first one concerns the control of multiphase composite in order to get co-continuous morphology by Reaction Induced Phase Separation (RIPS).

The second part is to formulate a composite material (thermoplastic/thermoset) in presence of inorganic fillers. We developed two different processes in the laboratory which allow to control filler localisation in the blend. A process called "one shot" allow to control homogeneously inorganic particle in epoxy phase. A second process called "premix" would preferentially locate conductive fillers at the interface of the interpenetrating system.

Diffusion of particles at the interface was observed in situ during the curing of biphasic thermoset material permitting to open the road of conducting material and reach a conductivity around  $10^{-1}$  S/m using as low as 5 wt% carbon black.

### Key-words :

Biphasic material, interpenetrated morphology, RIPS, fillers, conductivity