



**HAL**  
open science

# Étude de la mise en oeuvre de composites thermostables cyanate-ester pour pièces structurales aéronautiques tièdes

Lilia Zemni

## ► To cite this version:

Lilia Zemni. Étude de la mise en oeuvre de composites thermostables cyanate-ester pour pièces structurales aéronautiques tièdes. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2019. Français. NNT : 2019EMAC0004 . tel-02416648

**HAL Id: tel-02416648**

**<https://theses.hal.science/tel-02416648>**

Submitted on 17 Dec 2019

**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

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

---

**Présentée et soutenue par :**  
**Lilia ZEMNI**

le 14 mars 2019

**Titre :**  
Étude de la mise en oeuvre de composites thermostables cyanate-ester  
pour pièces structurales aéronautiques tièdes

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**  
ED MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

**Unité de recherche :**  
Institut Clément Ader, UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

**Directeur/trice(s) de Thèse :**  
Gérard BERNHART, Professeur, IMT Mines Albi  
Gilles DUSSERRE, Maître-assistant, IMT Mines Albi

**Jury :**  
Valérie NASSIET, Professeur, ENI Tarbes, Présidente  
Vincent SOBOTKA, Professeur, Polytech'Nantes, Rapporteur  
Frédéric LEONARDI, Maître de Conférences, Université de Pau, Rapporteur  
Lenaïk BELEC, Maître de Conférences, Université de Toulon, Examinatrice  
Benjamin BONIFACE, Ingénieur de Recherche, Lauak Innovative Solutions, Invité

*« L'élégance, c'est aussi savoir s'adapter à toutes les circonstances de sa vie »*

*Yves Saint Laurent*

## Remerciements

A l'issu de ces trois années de thèse œuvrées avec persévérance, le temps est venu pour adresser mes remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, d'une façon directe ou indirecte à l'avancement de cette thèse, ainsi qu'à tous ceux qui étaient présents, pour le meilleur et le pire, ceux qui m'ont permis de progresser, d'avancer et de devenir une personne meilleure.

Tout d'abord, je souhaite remercier mes encadrants académiques, Gérard BERNHART et Gilles DUSSERRE de m'avoir offert l'opportunité de mener cette thèse, pour leur disponibilité et leur réactivité. Je les remercie notamment de m'avoir soutenue moralement, et m'avoir épaulée pendant les moments difficiles.

Je remercie vivement mon encadrant industriel Benjamin BONIFACE, pour sa disponibilité et sa bonne humeur ainsi que le personnel de Nimitech INNOVATION (groupe Lauak Innovative Solutions) pour les discussions sympathiques pendant les pauses café toujours accompagnées de délicieux gâteaux et viennoiseries ainsi que pour leur précieuse contribution à l'avancement des travaux de thèse et la réalisation du moule d'injection. Plus particulièrement, je remercie Laurence BAILLY et Lilian MARTINEAU d'avoir pris le soin de me former sur la DSC et pour les discussions interminables sur la résine Cyanate Ester. Je remercie par ailleurs, Jean-Pierre pour ses talents de concepteur mécanique, ainsi que les apprentis, Vincent et Baptiste pour la réalisation des injections RTM.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tout le personnel de l'ICA. Je remercie plus particulièrement Esther et Cathy pour les tâches administratives et pour leur soutien moral dans les moments difficiles. En outre, j'ai eu le plaisir de travailler avec Karim CHOQUET, Nathalie GLEIZES (ICA Toulouse), Céline BOACHON (Rapsodee) et Jean-Michel MOUYS qui possèdent les compétences et le savoir-faire sur les machines de caractérisation physico-chimique. Je remercie également les enseignants-chercheurs, en particulier Claudine SABLAYROLLES, Christine BOHER, Fabrice SCHMIDT et Luc PENAZZI pour leur bonne humeur et leur soutien moral.

Je remercie tous ceux qui ont contribué à rendre ces années de thèse agréables et fort sympathiques, je pense à mes collègues les doctorants : le bureau du *Bonheur*, le bureau des *Composites Manufacturing*, le bureau des *Garçons* ainsi que le bureau *International*. Je remercie notamment Sabrina JLASSI pour les soirées de 'papotage' au Pontié, Stella ANCEY pour les sorties ciné, Phuong LUONG pour les sorties de course à pieds ainsi que Romeu GOMES et Julien PATOU pour les soirées sushis après la piscine et pour leur gentillesse et leur encouragement.

Je remercie également Sylvain CORVELEYN pour les moments de créativité inoubliables à la fabrique et pour son soutien permanent, ainsi que Jonathan BOUILLONNEC pour sa contribution à l'avancement de la thèse, pour ses conseils précieux de rédaction et pour la relecture du manuscrit.

J'ai également partagé des moments magiques avec l'équipe de la Fabrique, l'équipe de choc, Philippe FARENC, Camille FREQUELIN, Stéphanie TREFOUEL, Virginie CABROLIER et bien évidemment sans oublier l'experte de couture Béatrice MILHAU. Merci Béa !

Enfin, je tiens à remercier de tout mon cœur ma famille à qui je dédicace ce travail. Je remercie en particulier, ma mère, mon père, ma sœur et ma tante sans qui je n'aurais pu soutenir cette thèse. Merci pour votre amour, pour votre patience, pour votre soutien infailible et pour m'avoir toujours encouragée et cru à mes rêves et mes ambitions.

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I .....</b>	<b>6</b>
<b>ETAT DE L'ART .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1 LES COMPOSITES A MATRICES THERMOSTABLES DANS L'AERONAUTIQUE .....</b>	<b>7</b>
I.1.1 GENERALITES SUR LES COMPOSITES .....	7
I.1.1.1 <i>Les renforts fibreux</i> .....	8
I.1.1.2 <i>Les matrices organiques</i> .....	9
I.1.1.3 <i>Les semi produits : les préimprégnés</i> .....	9
I.1.2 LES PROCÉDES D'ÉLABORATION DE PIÈCES COMPOSITES THERMODURCISSABLES .....	10
I.1.2.1 <i>Les procédés par voie humide</i> .....	10
I.1.2.2 <i>Les procédés par voie sèche</i> .....	12
I.1.3 LES MATERIAUX AVANCÉS : LES COMPOSITES HAUTES PERFORMANCES (HP) A MATRICE THERMOSTABLE .....	13
I.1.3.1 <i>Les matrices thermoplastiques thermostables</i> .....	14
I.1.3.2 <i>Les matrices thermodurcissables thermostables</i> .....	15
I.1.4 CHOIX DE LA FAMILLE CYANATE ESTER (CE) .....	18
I.1.4.1 <i>Principaux monomères Cyanates Esters commercialisés</i> .....	19
I.1.4.2 <i>Formation du réseau polycyanurates</i> .....	21
I.1.4.3 <i>Exemples de procédés de mise en œuvre des composites à matrice CE</i> .....	22
I.1.4.4 <i>Caractéristiques des résines cyanates ester CE</i> .....	24
I.1.5 CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	27
<b>I.2 LES PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES D'UN SYSTEME REACTIF THERMODURCISSABLE LORS DE LA POLYMERISATION .....</b>	<b>28</b>
I.2.1 GENERALITE SUR LES PHENOMENES PRIS EN COMPTE LORS DE L'ÉLABORATION D'UN COMPOSITE PAR PROCÉDE RTM .....	28
I.2.2 MECANISMES REACTIONNELS ET MODELES CINÉTIQUES DU SYSTEME CYANATE ESTER .....	29
I.2.2.1 <i>Réaction avec l'eau</i> .....	33
I.2.2.2 <i>Dégradation du réseau polycyanurates</i> .....	36
I.2.3 PHENOMENE DE GELIFICATION DES SYSTEMES CYANATES ESTERS .....	38
I.2.3.1 <i>Principe de la gélification</i> .....	38
I.2.3.2 <i>Détermination du point gel par approche théorique des systèmes CEs</i> .....	39
I.2.3.3 <i>Observation du point gel par approche expérimentale</i> .....	39
I.2.4 PHENOMENE DE VITRIFICATION DES SYSTEMES CYANATES ESTERS.....	41
<b>I.3 CONCLUSION DU CHAPITRE 1 .....</b>	<b>44</b>
<b>CHAPITRE II .....</b>	<b>46</b>
<b>MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION EXPERIMENTALES.....</b>	<b>46</b>
<b>II.1 MATERIAU COMPOSITE CYANATE ESTER/FIBRES DE CARBONE .....</b>	<b>47</b>
II.1.1 LA MATRICE PHENOLIQUE TRIAZINE PRIMASET-PT30® (PT30).....	47
II.1.2 PREFORME TISSEE EN FIBRES DE CARBONE (FC).....	49
<b>II.2 METHODOLOGIE DE PREPARATION DES COUPELLES DE RESINE PT30 PARTIELLEMENT RETICULEE.....</b>	<b>50</b>
II.2.1 PREPARATION DES COUPELLES DE RESINE .....	50
II.2.2 SUIVI DE LA CUISSON PARTIELLE D'ÉCHANTILLONS DE RESINE .....	51

II .2.3 DECOUPE DES ECHANTILLONS .....	52
<b>II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA RESINE PT ET DU COMPOSITE PT/FC .....</b>	<b>52</b>
II.3.1 CARACTERISATION EXPERIMENTALE A L'AIDE DE LA DSC .....	54
<i>II.3.1.1 Principe de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) .....</i>	<i>54</i>
<i>II.3.1.2 Protocoles de mesure DSC en mode dynamique .....</i>	<i>56</i>
<i>II.3.1.3 Protocoles de mesure DSC en mode isotherme .....</i>	<i>60</i>
II.3.2 CARACTERISATION EXPERIMENTALE THERMOMECHANIQUE .....	61
<i>II.3.2.1 Mesure thermomécanique par DMA/TMA .....</i>	<i>61</i>
II.3.3 CARACTERISATION DE LA CONDUCTIVITE DE LA RESINE PT30 .....	62
<i>II.3.3.1 Caractérisation de la conductivité de PT30 non polymérisée par le moyen de la plaque chaude gardée .....</i>	<i>63</i>
<i>II.3.3.2 Caractérisation par hot disk de la conductivité de la résine PT polymérisée .....</i>	<i>64</i>
<i>II.3.3.3 Caractérisation de la diffusivité du composite PT/FC à l'aide de Flash Laser .....</i>	<i>65</i>
II.3.4 DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE PAR LA METHODE DE LA PESEE HYDROSTATIQUE .....	67
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>69</b>
<b>ÉTUDE CINETIQUE DE LA CUISSON DE LA RESINE PT30 .....</b>	<b>69</b>
<b>III.1 ETUDE CINETIQUE DE LA RESINE PRIMASET-PT30® (PT30) PURE .....</b>	<b>71</b>
III.1.1 ETUDE DE LA POLYMERISATION GLOBALE DE LA RESINE PT30 PURE PAR DSC DYNAMIQUE .....	71
<i>III.1.1.1 Influence de la rampe de chauffe sur la cinétique de réticulation de la résine PT30 pure .....</i>	<i>71</i>
<i>III.1.1.2 Détermination de l'enthalpie totale de réaction de la résine PT30 pure .....</i>	<i>72</i>
III.1.2 ETUDE CINETIQUE DE POLYMERISATION DE LA RESINE PT30 PURE EN MODE DSC ISOTHERME .....	74
<i>III.1.2.1 Influence de la température sur la cinétique de réticulation de la résine PT30 pure .....</i>	<i>74</i>
<i>III.1.2.2 Evolution du degré d'avancement maximal en fonction de la température .....</i>	<i>79</i>
III.1.3 MODELISATION DE LA CINETIQUE DE POLYMERISATION DU SYSTEME PT30 .....	80
<i>III.1.3.1 Méthodologie de modélisation de la cinétique de polymérisation de la résine PT30 .....</i>	<i>80</i>
<i>III.1.3.2 Modélisation cinétique du système PT30 pur à base du modèle de Kamal-Sourour .....</i>	<i>82</i>
<i>III.1.3.3 Identification du jeu moyen de paramètres cinétiques KS de la résine PT30 pure à partir d'essais anisotherme .....</i>	<i>84</i>
<i>III.1.3.4 Validation anisotherme du modèle cinétique Kamal-Sourour .....</i>	<i>88</i>
<i>III.1.3.5 Conclusion intermédiaire .....</i>	<i>88</i>
<b>III.2 ETUDE CINETIQUE DE POLYMERISATION DE LA MATRICE EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR METALLIQUE .....</b>	<b>89</b>
III.2.1 EVOLUTION DU FLUX DE CHALEUR DE LA RESINE PT30 SOUS CONDITION ANISOTHERME EN FONCTION DE DIFFERENTS NIVEAUX DE CATALYSEUR .....	90
III.2.2 ETUDE CINETIQUE DE LA RESINE PT30 CATALYSEE EN MODE ISOTHERME .....	91
<i>III.2.2.1 Influence du catalyseur sur la vitesse de réaction et le degré d'avancement de la résine PT30 catalysée .....</i>	<i>91</i>
<i>III.2.2.2 Évaluation des enthalpies de réaction des systèmes, pur, A et 4A .....</i>	<i>93</i>
<i>III.2.2.3 Modélisation de la cinétique de polymérisation des systèmes A et 4A .....</i>	<i>97</i>
<i>III.2.2.4 Validation anisotherme du modèle cinétique Kamal-Sourour .....</i>	<i>99</i>
<i>III.2.2.5 Effet du taux de catalyseur et de la température isotherme sur la cinétique des systèmes PT30 pur, A et 4A .....</i>	<i>101</i>
<b>III.3 CONCLUSION DU CHAPITRE 3 .....</b>	<b>104</b>
<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>106</b>

---

<b>PROPRIETES THERMO-PHYSIQUES DE LA RESINE PT30 ET DU COMPOSITE PT30/FC .....</b>	<b>106</b>
<b>IV.1 ETUDE DE VITRIFICATION DE LA RESINE PT30 PURE .....</b>	<b>107</b>
IV.1.1 PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	108
IV.1.1.1 Influence du cycle de réticulation sur la Tg déterminée par DSC dynamique .....	108
IV.1.1.2 Conclusion intermédiaire .....	112
IV.1.1.3 Influence du cycle de réticulation sur la Tg déterminée par DMA .....	113
IV.1.1.4 Caractérisation du système PT30 en vue de déterminer la Tg $\infty$ .....	114
IV.1.1.5 Conclusion intermédiaire .....	118
IV.1.2 MODELISATION DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE DE LA RESINE PRIMASET-PT30® .....	119
IV.1.2.1 Modèle de Di-Benedetto .....	119
IV.1.2.2 Modèle de Hale et al. ....	125
IV.1.2.3 Conclusion intermédiaire .....	127
IV.1.3 DIAGRAMME TTT ISOTHERME ET DYNAMIQUE DE LA RESINE PRIMASET-PT30 .....	128
IV.1.3.1 Conclusion intermédiaire .....	132
<b>IV.2 TRANSFERTS THERMIQUES DANS LES MATERIAUX COMPOSITES LORS DE LA MISE EN ŒUVRE .....</b>	<b>132</b>
IV.2.1 MASSE VOLUMIQUE DE LA RESINE PT30 ET DU COMPOSITE PT30/FC .....	133
IV.2.1.1 Masse volumique de la matrice PT30 .....	133
IV.2.1.2 Masse volumique du composite PT30/FC .....	136
IV.2.2 CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE Cp .....	137
IV.2.2.1 Mesure de la capacité thermique massique Cp <sub>m</sub> de la résine PT30 .....	137
IV.2.2.2 Modélisation de la chaleur spécifique massique Cp <sub>c</sub> du composite PT30/FC.....	141
IV.2.3 MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE .....	142
IV.2.3.1 Mesure de la conductivité thermique de la matrice PT30 avant et après polymérisation.....	142
IV.2.3.2 Modélisation de la conductivité thermique du composite PT30/FC.....	144
<b>IV.3 CONCLUSION DU CHAPITRE IV .....</b>	<b>149</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>151</b>
<b>ANNEXE A .....</b>	<b>155</b>
<b>ESSAIS PRELIMINAIRES DANS L'OPTIQUE D'ELABORER UN PROTOCOLE DES MESURES THERMIQUES A L'AIDE DE DSC .....</b>	<b>155</b>
A3. PROTOCOLE DE MESURE.....	157
<b>ANNEXE B.....</b>	<b>160</b>
<b>EVALUATION DE L'ENTHALPIE DE REACTION ISOTHERME <math>\Delta H_{ISO}</math> EN FONCTION DE LA LONGUEUR DE LA LIGNE DE BASE (LB).....</b>	<b>160</b>
<b>ANNEXE C.....</b>	<b>164</b>
<b>COURBES DSC EN MODE ANISOTHERME DU SYSTEME PT30 PUR ET CATALYSE .....</b>	<b>164</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>165</b>



# Liste des Figures

FIGURE 1: PIÈCES ÉTUDIÉES DANS LE CADRE DU PROJET TACT (IMAGES AIRBUS®) .....	2
FIGURE 1. 1: PRINCIPAUX RENFORTS ET MATRICES DES MATÉRIEAUX COMPOSITES .....	7
FIGURE 1. 2: DIFFÉRENTS TYPES DE RENFORTS : (A) TISSU, (B) TRICOT, (C) MAT DE FIBRES, (D) UNIDIRECTIONNEL ET (E) NON-CRIMP FABRIC (NFC) [12–14] .....	8
FIGURE 1.3: LES ÉTAPES DU PROCÉDÉ RTM [24] .....	11
FIGURE 1.4: PROCÉDÉ D'ENROULEMENT FILAMENTAIRE [25] .....	12
FIGURE 1.5: LE PROCÉDÉ SOUS VIDE (POLYMERISATION EN AUTOCLAVE)[30].....	13
FIGURE 1.6: SCHEMA DE SYNTHÈSE DES POLYIMIDES [6] .....	16
FIGURE 1. 7: CLASSEMENT DES MATRICES THERMOSTABLES THERMODURCISSABLES [64] .....	18
FIGURE 1.8 : SYNTHÈSE D'UN MONOMÈRE DICYANATE-ESTER [7] .....	20
FIGURE 1.9: PREPOLYMERÉ PRIMASET®PT30 [82] .....	21
FIGURE 1.10: CYCLOTIMERISATION ET FORMATION DU RÉSEAU RÉTICULÉ [84].....	21
FIGURE 1. 11: ÉVOLUTION DE LA VISCOSITÉ DES COPOLYMERES EN FONCTION DU TAUX MASSIQUE DU AROCY AJOUTÉ [87] .....	22
FIGURE 1.12: INTERACTIONS ENTRE L'ÉCOULEMENT, LA CINÉTIQUE DE RÉACTION ET LES TRANSFERTS THERMIQUES PENDANT LES ÉTAPES D'INJECTION ET DE POLYMERISATION [120].....	28
FIGURE 1.13 : RÉACTION AVEC LES PHÉNOLS [132].....	30
FIGURE 1.14: MÉCANISME DE RÉACTION AVEC UN CATALYSEUR MÉTALLIQUE [85] .....	32
FIGURE 1.15 : HYDROLYSE DES CARBAMATES INDUITE PAR LA RÉACTION DES MONOMÈRES CÉS AVEC L'EAU [137].....	34
FIGURE 1.16 : DELAMINAGE DU MATÉRIAU COMPOSITE[143].....	34
FIGURE 1. 17 : ÉVOLUTION DU DEGRÉ D'AVANCEMENT DES SYSTÈMES DCBA SANS ET AVEC L'AJOUT DES CARBAMATES SOUS ATMOSPHÈRE INERTE (ARGON ET AIR).....	35
FIGURE 1. 18 : ÉVOLUTION DU DEGRÉ D'AVANCEMENT DES SYSTÈMES DCBA SANS ET AVEC L'AJOUT DES CARBAMATES SOUS ATMOSPHÈRE INERTE (ARGON ET AIR).....	36
FIGURE 1.19 : POLYMERISATION (A) ET PYROLYSE (B) DU RÉSEAU POLYCYANURATES [84].....	37
FIGURE 1.20 : ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG) DES DIFFÉRENTES MATRICES CÉS [145].....	37
FIGURE 1.21 : PHÉNOMÈNE DE GÉLIFICATION [147].....	38
FIGURE 1.22 : DIAGRAMME TTT (AROCY-B10®) [164].....	41
FIGURE 2. 1: RÉSEAU RÉTICULÉ POLYCYANURATES.....	47
FIGURE 2. 2 : CHANGEMENT DE LA COULEUR DE LA RESINE EN FONCTION DE L'ÉTAT DE RÉTICULATION, (A) ÉTAT CRU ; (B) PARTIELLEMENT RÉTICULÉ À 200°C ; (C) POST-CUISSON .....	48
FIGURE 2. 3: RENFORT TISSÉ (ARMURE SATIN) .....	49
FIGURE 2. 4 : RÉACTION DE LA MATRICE AVEC UN MOULE DE SILICONE .....	50
FIGURE 2. 5: SUIVI DU CYCLE DE CUISSON DES COUPELLES DE RESINE PT .....	51
FIGURE 2. 6: DIMENSIONS DES ÉPROUVETTES DESTINÉES AUX MESURES : (A) DSC ; (B) DMA .....	52
FIGURE 2. 7: CLASSIFICATION DES TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION SELON LE TYPE D'ÉTUDE .....	53
FIGURE 2. 8: CYCLE THERMIQUE APPLIQUÉ EN DSC POUR RÉTICULATION PARTIELLE IN SITU DES ÉCHANTILLONS (ÉTAPE 1), ÉVALUATION DE LA TG (ÉTAPE 2) ET DE L'ENTHALPIE RÉSIDUELLE $\Delta H_{RES}$ (ÉTAPE 3).....	58
FIGURE 2. 9 : SCHEMA DE LA TMA 402 F3 HYPERION .....	62
FIGURE 2. 10 : SCHEMA DU DISPOSITIF PLAQUE CHAUDE GARDEE .....	64
FIGURE 2. 11 : SONDE DU HOT DISK.....	64
FIGURE 2. 12 : FLASH LASER .....	65
FIGURE 2. 13: PRINCIPE DU FLASH LASER [184].....	66

FIGURE 2. 14 : DISPOSITIF DE MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE .....	67
FIGURE 3. 1: ÉVOLUTION DU FLUX DE CHALEUR EN FONCTION DE LA VITESSE DE CHAUFFE : 1, 2, 5 ET 10 °C.MIN <sup>-1</sup> .....	71
FIGURE 3. 2 : LIGNE DE BASE BEZIER .....	73
FIGURE 3. 3 : ÉVOLUTION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU TEMPS POUR PLUSIEURS TEMPERATURES ISOTHERMES .....	75
FIGURE 3. 4 : FLUX DE CHALEUR RESIDUEL (2 <sup>EME</sup> PASSAGE DE L'ÉCHANTILLON) A 10°C.MIN <sup>-1</sup> .....	76
FIGURE 3. 5 : CHOIX DE LIGNE DE BASE POUR LES COURBES : (A) ISOTHERMES ET (B) RESIDUELLES.....	77
FIGURE 3. 6 : ÉVOLUTION DU DEGRE D'AVANCEMENT MAXIMAL A <sub>MAX</sub> DU SYSTEME PT30 PUR EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ....	79
FIGURE 3. 7 : EVOLUTION DE A <sub>EXP</sub> DU SYSTEME PT30 PUR EN FONCTION DU TEMPS .....	80
FIGURE 3. 8 : PROCEDURE D'IDENTIFICATION DES PARAMETRES DU MODELE KS .....	81
FIGURE 3. 9 : ÉVOLUTION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU TEMPS A DIFFERENTES T <sub>ISO</sub> .....	82
FIGURE 3. 10 : ÉVOLUTION DU DEGRE D'AVANCEMENT EN FONCTION DU TEMPS A DIFFERENTES T <sub>ISO</sub> .....	82
FIGURE 3. 11 : ÉVOLUTION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT A DIFFERENTES T <sub>ISO</sub> .....	84
FIGURE 3. 12 : ÉVOLUTION DES ORDRES DE REACTION M ET N EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....	85
FIGURE 3. 13 : ÉVOLUTION DES CONSTANTES DE REACTION K1 ET K2 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....	85
FIGURE 3. 14 : CONSTANTE DE REACTION K <sub>1</sub> : ○ THESE, ○ CHEN ET AL., ○ GUENTHNER ET AL. ....	87
FIGURE 3. 15 : CONSTANTE DE REACTION K <sub>2</sub> : ○ THESE, ○ CHEN ET AL., ○ GUENTHNER ET AL. ....	87
FIGURE 3. 16 : VALIDATION DU MODELE CINETIQUE KS EN ANISOTHERME A 1, 2, 5 ET 10 KMIN <sup>-1</sup> .....	88
FIGURE 3. 17 : ÉVOLUTION DU FLUX MASSIQUE A 10 °C.MIN <sup>-1</sup> A DIFFERENTS TAUX DE CATALYSEUR .....	90
FIGURE 3. 18 : ÉVOLUTION DE LA VITESSE DE REACTION EN FONCTION DU TEMPS A DIFFERENTES TEMPERATURES: (A) SYSTEME A, (B) SYSTEME 4A .....	92
FIGURE 3. 19 : FLUX DE CHALEUR EVALUE A 250°C : RESINE PURE, SYSTEME A ET SYSTEME 4A .....	93
FIGURE 3. 20 : FLUX DE CHALEUR RESIDUEL (DEUXIEME PASSAGE) EVALUE A 10 °C.MIN <sup>-1</sup> : (A) SYSTEME A, (B) SYSTEME 4A .....	94
FIGURE 3. 21 : DEGRE D'AVANCEMENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES SYSTEMES A (A) ET 4A(B).....	96
FIGURE 3. 22 : MODELISATION DU DEGRE D'AVANCEMENT (A) ET DE LA VITESSE DE REACTION (B) A L'AIDE DU MODELE KS : SYSTEME A .....	97
FIGURE 3. 23 : MODELISATION DU DEGRE D'AVANCEMENT ET DE LA VITESSE DE REACTION A L'AIDE DU MODELE KS (DE 160°C A 190°C) ET DU MODELE D'ORDRE N (DE 200°C A 250°C) : SYSTEME 4A.....	98
FIGURE 3. 24 : VALIDATION DE LA MODELISATION EN ANISOTHERME .....	100
FIGURE 3. 25 : SUPERPOSITION DES CONSTANTES DE REACTION ET ENERGIES D'ACTIVATION DES SYSTEMES PT30 PUR, A ET 4A ....	102
FIGURE 4. 1: EXEMPLE D'ESTIMATION DE LA DUREE DE CUISSON D'UN ECHANTILLON PT30 POLYMERISE A 200°C .....	108
FIGURE 4. 2: EXEMPLE D'ESTIMATION DE LA DUREE DE CUISSON D'UN ECHANTILLON PT30 POLYMERISE A 200°C.....	109
FIGURE 4. 3: EXEMPLE D'EVOLUTION DU FLUX DE CHALEUR EN FONCTION DU CYCLE THERMIQUE DE L'ÉCHANTILLON PT30 : (A) A 200°C ET (B) A 210°C .....	110
FIGURE 4. 4 : EVOLUTION DES RESIDUELS A 2°C.MIN <sup>-1</sup> : (A) A 200°C PENDANT 60, 90,100 ET 150 MINUTES ; (B) A 210°C PENDANT 41, 57, 71 ET 100 MINUTES .....	111
FIGURE 4. 5 : EVOLUTION DES MODULES MECANQUES DES ECHANTILLONS RETICULES A 210°C A 1 Hz ET 10 Hz : (A) MODULE D'ELASTICITE (E'), (B) TAN Δ, (C) MODULE DE PERTE E" .....	113
FIGURE 4. 6 : THERMOGRAMMES DE L'ÉCHANTILLON PT30 RETICULE A 200°C PENDANT 3H45 : (A) DMA (1 ET 10 Hz (B) DSC ET (C) TMA.....	115
FIGURE 4. 7: THERMOGRAMMES DE L'ÉCHANTILLON PT30 RETICULE A 200°C PENDANT 3H45 ET POST-CUIT A 300°C PENDANT 2H: (A) DMA (1 ET 10 Hz), (B) DSC ET (C) TMA.....	117
FIGURE 4. 8: DIAGRAMMES DMA (A) ET TMA (B) DE LA MATRICE ESR-255 A 10°C.MIN <sup>-1</sup> [193].....	118
FIGURE 4. 9: ÉVOLUTION DE T <sub>G</sub> EN FONCTION DU TAUX D'AVANCEMENT A, (A) RESULTATS DSC ET (B) RESULTATS DMA.....	122
FIGURE 4. 10: SUPERPOSITION DES RESULTATS DE LA T <sub>G</sub> : GUENTHNER ET AL. (BLEU) [126] ; THESE (NOIR).....	123

---

FIGURE 4. 11 : EFFET DE $T_{g\infty} \in [350^{\circ}\text{C}, 400^{\circ}\text{C}]$ SUR LE PARAMETRE IDENTIFIE $\lambda$ .....	124
FIGURE 4. 12 : MODELE HALE ET AL CORRELE AUX RESULTATS DSC.....	127
FIGURE 4. 13: SUPERPOSITION DES COURBES DE DI-BENEDETTO ET DES PALIERS ISOTHERMES EN FONCTION DU TEMPS.....	129
FIGURE 4. 14: DIAGRAMME TTT ISOTHERME.....	130
FIGURE 4. 15: DIAGRAMME TTT DYNAMIQUE.....	131
FIGURE 4. 16: SUIVI DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU SYSTEME PT30 (COURBES ATG) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A DIFFERENTES RAMPES DE CHAUFFE [146] : (A) ATG, (B) DERIVEE ATG[146].....	131
FIGURE 4. 17 : EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE LA MATRICE PT30 EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT.....	134
FIGURE 4. 18 : EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE LA MATRICE DCBA EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT (A) NON ACCELEREE ; (B) ACCELERE (C) COMPACITE DE LA RESINE NON CATALYSEE [200].....	135
FIGURE 4. 19 : EVOLUTION DE LA MASSE VOLUMIQUE DES SYSTEMES DI-CYANATES ESTERS EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT [201].....	135
FIGURE 4. 20 : TYPES DE RETICULATION [201].....	136
FIGURE 4. 21 : CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE $C_p$ DE LA MATRICE PT30: (A) NON POLYMERISEE, (B) POLYMERISATION PARTIELLE ( $p_1$ ), (D) POLYMERISATION PARTIELLE ( $p_2$ ) ET (C) POLYMERISATION (PC).....	138
FIGURE 4. 22 : EVOLUTION DE LA CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE DE L'ECHANTILLON(C) : MESURE DSC ET HOT DISK.....	140
FIGURE 4. 23:EVOLUTION DU CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE DU SYSTEME PT30 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, DU DEGRE D'AVANCEMENT ET DE LA VITRIFICATION.....	141
FIGURE 4. 24 : EVOLUTION DE LA CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE $C_{pc}$ DU COMPOSITE PT30/FC EN FONCTION DU DEGRE D'AVANCEMENT ET DE LA TEMPERATURE.....	142
FIGURE 4. 25 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DE LA MATRICE PT30 AVANT (A) ET APRES (B) REACTION DE POLYMERISATION.....	143
FIGURE 4. 26 : SCHEMA D'UN RENFORT UNIDIRECTIONNEL.....	144
FIGURE 4. 27 : SCHEMA D'UN RENFORT TISSE.....	145
FIGURE 4. 28 : CONDUCTIVITE PLANE DU COMPOSITE PT30/FC EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU DEGRE D'AVANCEMENT.....	146
FIGURE 4. 29 : CONDUCTIVITE TRANSVERSE DU COMPOSITE PT30/FC EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU DEGRE D'AVANCEMENT.....	147
FIGURE 4. 30 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE TRANSVERSE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE : -MODELE ; O DONNEES EXPERIMENTALES.....	148

# Liste des Tableaux

TABLEAU 1. 1: CARACTERISTIQUES DES MONOMERES DICYANATES-ESTER [20] .....	20
TABLEAU 1. 2: PROPRIETES MECANIQUES DES FAMILLES EPOXY, DICYANATE-ESTER ET LES BMIS [62,100,101] .....	25
TABLEAU 1. 3: PROPRIETES MECANIQUES DES STRATIFIES A BASE DE CE[87] .....	25
TABLEAU 1. 4: MODELES DE VITRIFICATION .....	43
TABLEAU 2. 1 : CARACTERISTIQUES DE LA MATRICE ETUDIEE (DONNEES FOURNISSEUR VERSION PAPIER) [170].....	48
TABLEAU 2. 2: PROPRIETES DES FILAMENTS DE CARBONE DU RENFORT HEXFORCE®G0926 [175].....	49
TABLEAU 2. 3: CARACTERISTIQUES DES ETALONS UTILISES POUR LA CALIBRATION DE LA DSC .....	56
TABLEAU 3. 1: VALEURS DE LA TEMPERATURE DU PIC EXOTHERMIQUE (Tp) ET DE L'ENTHALPIE TOTALE DE REACTION $\Delta H_T$ EN FONCTION DE LA RAMPE DE CHAUFFE (1, 2, 5 ET 10 °C.MIN <sup>-1</sup> ) .....	73
TABLEAU 3. 2 : VALEURS MOYENNES DES ENTHALPIES, ISOTHERMES ET RESIDUELLES A $T_{ISO}$ .....	77
TABLEAU 3. 3 : VALEURS MOYENNES DES ENTHALPIES, ISOTHERMES ET RESIDUELLES A $T_{ISO}$ .....	78
TABLEAU 3. 4 : PARAMETRES KS IDENTIFIES POUR CHAQUE ECHANTILLON .....	83
TABLEAU 3. 5 : JEU DE PARAMETRES MOYEN KS DU SYSTEME PT30 PUR .....	86
TABLEAU 3. 6 : SYSTEMES CATALYSES AVEC DIFFERENTS NIVEAUX D'ACCELERATEUR.....	89
TABLEAU 3. 7 : ENTHALPIE TOTALE MOYENNE DE REACTION $\Delta HT$ DU SYSTEME PT30 EN FONCTION DU TAUX DU CATALYSEUR A 10°C. MIN <sup>-1</sup> .....	91
TABLEAU 3. 8 : ÉVALUATION DES ENTHALPIES DE REACTION, ISOTHERME ET RESIDUELLES POUR LE SYSTEME A .....	95
TABLEAU 3. 9 : ÉVALUATION DES ENTHALPIES DE REACTION, ISOTHERME ET RESIDUELLE POUR LE SYSTEME 4A .....	95
TABLEAU 3. 10 : JEU MOYEN DES PARAMETRES CINETIQUES DU SYSTEME A .....	99
TABLEAU 3. 11 : JEU MOYEN DES PARAMETRES CINETIQUES DU SYSTEME 4A .....	100
TABLEAU 4. 1: TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE ET ENTHALPIE DE REACTION RESIDUELLE $\Delta H_{RES}$ (MESURES DSC) .....	112
TABLEAU 4. 2: TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE ET ENTHALPIE DE REACTION RESIDUELLE $\Delta H_{RES}$ (MESURES DMA) .....	114
TABLEAU 4. 3: ÉTAT DE L'ART SUR LES PARAMETRES DI-BENEDETTO DES SYSTEMES CYANATE ESTER .....	120
TABLEAU 4. 4: IDENTIFICATION DU PARAMETRE $\lambda$ A PARTIR DES RESULTATS DSC (A) ET DMA (B) .....	122
TABLEAU 4. 5: VARIATION DES CAPACITES CALORIFIQUES ET Tg A DES ETATS D'AVANCEMENT, INITIAL ET PARTIEL.....	126
TABLEAU 4. 6: RECAPITULATIF DES PARAMETRES IDENTIFIES DES MODELES CINETIQUES ET DE VITRIFICATION .....	128
TABLEAU 4. 7: RECAPITULATIF DES PARAMETRES IDENTIFIES DES MODELES CINETIQUES ET DE VITRIFICATION .....	130
TABLEAU 4. 8: MESURE DE Cp DES ECHANTILLONS PT30 ET METHODES DSC ASSOCIEE .....	138
TABLEAU 4. 9: EQUATION LINEAIRE DE Cp EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU DEGRE D'AVANCEMENT .....	139

---

## Introduction générale

L'introduction de pièces en matériaux composites dans les industries aéronautiques ne cesse d'augmenter en raison du gain de poids considérable que ces matériaux peuvent apporter en remplaçant certaines pièces à base d'alliages métalliques et en offrant des propriétés intéressantes rapportées à leur densité [1]. La mise en œuvre des matériaux composites à matrice organique a bel et bien progressé depuis les années 1950. Les composites ont été utilisés initialement pour remplacer des structures secondaires. Avec le développement de nouveaux matériaux composites innovants, en l'occurrence les composites à Hautes Performances HP, (renforcés par les fibres de carbone et aramide), ces matériaux font désormais partie des composants des structures primaires. A titre d'exemple, la structure primaire de l'avion A350 XWB est composée de plus de 53% de matériaux composites, ce qui engendre une diminution du poids à vide de l'avion de près de 20% [2].

Toutefois, à l'heure actuelle, il demeure difficile de réaliser un avion « tout composite » du fait que dans certaines zones de l'avion, typiquement les zones proches du moteur, dites zones tièdes, les pièces doivent fonctionner en continu dans une plage de température entre 200 et 400°C. Or, les composites à matrice organique traditionnels, typiquement les époxy, possèdent une température de fonctionnement qui n'excède pas les 200°C. D'un autre côté, les composites à matrices céramiques sont destinés à des applications opérant dans des plages de températures supérieures à 400°C. Dès lors, afin de combler ce vide situé entre 200 et 400°C, une nouvelle famille de matrices organiques a vu le jour, les thermostables, permettant d'opérer à hautes températures grâce à leur thermostabilité conférée par leur température de transition vitreuse  $T_g$  élevée.

Les premiers polymères thermostables synthétisés sont les résines polyimides par la compagnie Du Pont de Nemours au début des années 1960 [3]. Ces polymères possèdent une excellente stabilité thermique, de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité dimensionnelle et notamment une faible constante diélectrique ce qui explique leur application en électricité et en électronique, en automobile pour leur résistance à l'usure (par exemple, les rondelles de frottement), ou encore dans le domaine aéronautique et aérospatial pour des isolants thermiques [4–6]. D'autres types de résine thermostable ont également été développés (et seront explicités plus tard dans le chapitre état de l'art), tels que la famille de résines thermoplastique Poly (aryl ethers), dont la référence la plus connue est le PEEK, ou encore la famille Polybismaléimides (BMI).

Un intérêt particulier a été accordé à la famille des Cyanates Esters (CEs) dont l'application principale au début des années 60 était le marché de l'électronique (circuits imprimés) et ceci grâce à leur faible constante diélectrique. Cependant, grâce à leur *thermostabilité élevée* et leur *faible reprise d'humidité* ainsi que leur *compatibilité avec les procédés pré-imprégnés*, les chercheurs se sont vite rendu compte que les CEs peuvent présenter un fort potentiel dans le secteur spatial et aéronautique. Les premières applications dans ces domaines ont vu le jour au début des années 1990 [7], principalement dans les armatures des panneaux solaires, les conduits tubulaires d'alimentation

dans les structures satellites, ou bien les radômes ou encore dans certaines structures primaires et secondaires de l'avion (applications explicités dans le chapitre I).

Plus récemment, les chimistes ont amélioré la formulation chimique des matrices CE et ont mis au point des résines de faible viscosité dans le but de les adapter aux procédés par *voie liquide*, typiquement le procédé RTM (Resin Transfer Molding). Le prix compétitif des matrices CE comparé à celui des autres résines (BMIs, ou polyimides PMR) ainsi que leurs propriétés thermomécaniques intéressantes fait de cette famille un matériau de choix dans les applications aéronautiques pour les structures tièdes.

Dans ce contexte, le projet FUI (Fonds Unique Interministériel) ayant pour acronyme TACT (Technologie pour Aérostructures Composites Tièdes) a été retenu en 2015. Il s'intéresse à l'étude de la faisabilité de la mise en œuvre de composites à base de matrice thermostable cyanate ester de type Phénolique Triazine (PT) par procédé RTM en vue de réaliser :

- D'une part, des pièces épaisses en fibres de carbone et cyanate ester (CE) classe 350°C destinées à l'application d'une pièce structurale de mât moteur Airbus (Figure 1.a) afin de pouvoir, à terme, remplacer la pièce actuelle en titane.
- D'autre part, une pièce de type Plenum Liebherr® (figure 1.b), montée sur le pack de conditionnement d'air de l'avion A320. L'enjeu concerne l'optimisation du procédé RTM avec une résine CE classe 250°C et l'étude de vieillissement à haute température.

Le projet est piloté par l'entreprise Nimitech Innovation® (groupe Lauak®) et en partenariat avec TomoAdour, ESIGroup® et l'institut Clément Ader (ICA) ainsi qu'avec Airbus Opérations et Liebherr Aerospace comme utilisateurs finaux.

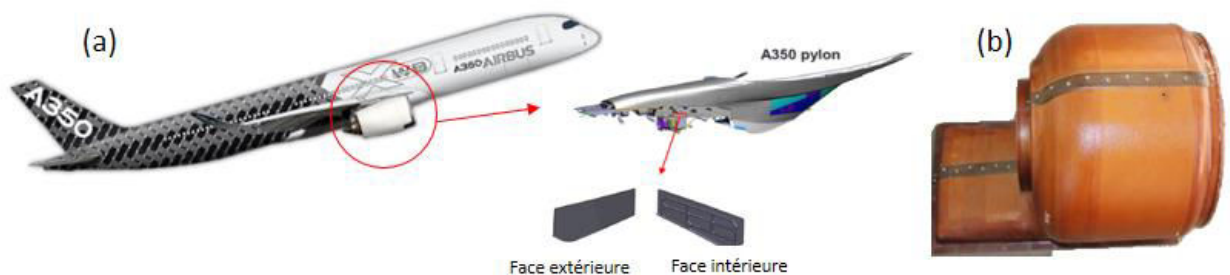


Figure 1: Pièces étudiées dans le cadre du projet TACT (images (a) Airbus®, (b) Nimitech Innovation®)

Un des principaux verrous technologiques liés à la mise en œuvre de composites épais à matrices cyanates esters concerne la phase de cuisson de la matrice. En effet, le processus de polymérisation est un processus exothermique, c'est-à-dire que la réaction des espèces chimiques est accompagnée d'un dégagement de chaleur pouvant engendrer des gradients de température. Ces derniers entraînent l'apparition des contraintes résiduelles qui sont à l'origine de plusieurs vices de fabrication de type retrait de la matrice ou défauts de plis du renfort [8]. Par ailleurs, l'application d'un cycle temps-température non adapté risque d'engendrer une élévation brusque de température, d'entraîner un emballement de réaction et de dégrader la matrice lors de la phase de cuisson conduisant à une altération des propriétés de la pièce finie.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse sachant que les attentes industrielles portent principalement sur la compréhension du comportement physico-thermo-cinétique de la résine Phénolique Triazine Primaset-PT30<sup>®</sup> dans l'objectif de maîtriser le cycle de réticulation de la résine cyanate ester pendant le processus de polymérisation. La thèse a pour objectif de contribuer à l'optimisation du cycle de cuisson du composite à base de fibres de carbone et à matrice cyanate ester. La thèse est réalisée au sein du laboratoire de recherche l'Institut Clément Ader (ICA) sur le site d'IMT Mines Albi, en collaboration avec Nimatech Innovation<sup>®</sup>.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre dresse l'état de l'art sur les résines thermostables, typiquement les cyanates esters, allant de la composition chimique du monomère, des mécanismes réactionnels contribuant à former le réseau tridimensionnel, leur lien avec les principales transformations structurales des matrices organiques, jusqu'aux principaux facteurs susceptibles d'influer sur le processus de polymérisation. Par ailleurs, ce chapitre fait une revue des modèles phénoménologiques de cinétique de polymérisation ainsi que la présentation des phénomènes de vitrification et de gélification afin d'introduire ceux qui vont être retenus dans le cadre de cette thèse.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du matériau de l'étude ainsi que des méthodes expérimentales utilisées pour caractériser le comportement cinétique de polymérisation, le suivi de la vitrification ainsi que la détermination de la masse volumique et l'identification des propriétés thermiques.
- Le troisième chapitre porte sur la compréhension du comportement thermocinétique de polymérisation de la résine PT30 pendant la phase de cuisson. Pour ce faire, une étude de caractérisation est effectuée à l'aide de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) en mode dynamique et isotherme dans une large plage de température de réticulation et de post-réticulation (200°-290°C). Ensuite la modélisation de la cinétique de réaction de la matrice Primaset-PT30<sup>®</sup> est abordée à l'aide des modèles phénoménologiques pour des systèmes à l'état pur et avec ajout d'un catalyseur.



- Le quatrième chapitre comporte deux parties : la première présente les résultats expérimentaux de la vitrification de la résine PT30 en ayant recours à différentes techniques de mesure (Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), Analyse Dynamique Mécanique (DMA) et Analyse Thermo-Mécanique (TMA)). L'étude expérimentale est suivie par la modélisation du changement de température de transition vitreuse à l'aide du modèle de Di-Benedetto. L'intérêt final de cette partie est de mettre en place un diagramme TTT (Temps-Température-Transformation) en mode isotherme et dynamique en se basant sur les travaux de la modélisation cinétique de polymérisation et de vitrification. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés du composite à base de FC/PT30 en se basant sur les résultats de caractérisation de la matrice PT30 par le moyen de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC), de l'Analyse Mécanique Dynamique (DMA) ainsi que les propriétés du renfort FC.

# Nomenclature

## Acronymes

<b>TP</b>	Thermoplastique
<b>TD</b>	Thermodurcissable
<b>HP</b>	(composite) Haute Performance
<b>LRI</b>	Liquid Resin Infusion
<b>RTM</b>	Resin Transfer Molding
<b>FC</b>	Fibres de carbone
<b>Matrices</b>	
<b>CE</b>	Cyanate ester
<b>PT</b>	Phénolique Triazine
<b>DABCy</b>	Dicynate Ester Bisphenol A
<b>TTT</b>	(Diagramme) Temps-Température-Transformation

Généralités	Grandeur	Unité	Signification
	<b>T</b>	°C	Température
	<b>t</b>	s	Temps
	<b>Tg</b>	°C	Température de transition vitreuse
	<b>Tg<sub>0</sub></b>	°C	Température de transition vitreuse du monomère (matrice non réticulée)
	<b>Tg<sub>∞</sub></b>	°C	Température de transition vitreuse du réseau Tri-dimensionnel entièrement réticulé
	<b>Tc</b>	°C	Température de cuisson
	<b>ρ<sub>f,m,c</sub></b>	<b>kg.m<sup>-3</sup></b>	Masse volumique (fibre, matrice, composite)
	<b>V<sub>f,m</sub></b>	%	Fraction volumique (fibre, matrice)

## Cinétique

<b>ΔH<sub>T</sub></b>	<b>J.g<sup>-1</sup></b>	Enthalpie de réaction totale
<b>ΔH<sub>iso</sub></b>	<b>J.g<sup>-1</sup></b>	Enthalpie de réaction isotherme
<b>ΔH<sub>res</sub></b>	<b>J.g<sup>-1</sup></b>	Enthalpie de réaction résiduelle
<b>E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub></b>	<b>J.mol<sup>-1</sup></b>	Energies d'activation
<b>α</b>	-	Degré d'avancement
<b>α<sub>max</sub></b>	-	Degré d'avancement maximal
<b>k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub></b>	<b>s<sup>-1</sup></b>	Constantes de réaction
<b>m,n</b>		Ordres de réaction
<b>R</b>	<b>J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>	Constante des gaz parfait

# Chapitre I

## Etat de l'art

<b>I.1 LES COMPOSITES A MATRICES THERMOSTABLES DANS L'AERONAUTIQUE .....</b>	<b>7</b>
I.1.1 GENERALITES SUR LES COMPOSITES .....	7
I.1.1.1 <i>Les renforts fibreux</i> .....	8
I.1.1.2 <i>Les matrices organiques</i> .....	9
I.1.1.3 <i>Les semi produits : les préimprégnés</i> .....	9
I.1.2 LES PROCEDES D'ELABORATION DE PIECES COMPOSITES THERMODURCISSABLES .....	10
I.1.2.1 <i>Les procédés par voie humide</i> .....	10
I.1.2.2 <i>Les procédés par voie sèche</i> .....	12
I.1.3 LES MATERIAUX AVANCES : LES COMPOSITES HAUTES PERFORMANCES (HP) A MATRICE THERMOSTABLE .....	13
I.1.3.1 <i>Les matrices thermoplastiques thermostables</i> .....	14
I.1.3.2 <i>Les matrices thermodurcissables thermostables</i> .....	15
I.1.3.2.a Les polyimides thermodurcissables.....	16
I.1.3.2.b Les Cyanates Esters (CEs) .....	17
I.1.4 CHOIX DE LA FAMILLE CYANATE ESTER (CE) .....	18
I.1.4.1 <i>Principaux monomères Cyanates Esters commercialisés</i> .....	19
I.1.4.2 <i>Formation du réseau polycyanurates</i> .....	21
I.1.4.3 <i>Exemples de procédés de mise en œuvre des composites à matrice CE</i> .....	22
I.1.4.4 <i>Caractéristiques des résines cyanates ester CE</i> .....	24
I.1.4.4.a Propriétés et applications.....	24
I.1.4.4.b Limites des cyanates ester CEs .....	25
I.1.4.4.c Solutions envisagées.....	26
I.1.5 CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	27
<b>I.2 LES PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES D'UN SYSTEME REACTIF THERMODURCISSABLE LORS DE LA POLYMERISATION .....</b>	<b>28</b>
I.2.1 GENERALITE SUR LES PHENOMENES PRIS EN COMPTE LORS DE L'ELABORATION D'UN COMPOSITE PAR PROCEDE RTM .....	28
I.2.2 MECANISMES REACTIONNELS ET MODELES CINETIQUES DU SYSTEME CYANATE ESTER .....	29
I.2.2.1 <i>Réaction avec l'eau</i> .....	33
I.2.2.2 <i>Dégradation du réseau polycyanurates</i> .....	36
I.2.3 PHENOMENE DE GELIFICATION DES SYSTEMES CYANATES ESTERS .....	38
I.2.3.1 <i>Principe de la gélification</i> .....	38
I.2.3.2 <i>Détermination du point gel par approche théorique des systèmes CEs</i> .....	39
I.2.3.3 <i>Observation du point gel par approche expérimentale</i> .....	39
I.2.3.3.a Quelques méthodes expérimentales permettant la détermination du point gel .....	39
I.2.3.3.b Déviation du point gel des systèmes Cyanates Esters .....	40
I.2.4 PHENOMENE DE VITRIFICATION DES SYSTEMES CYANATES ESTERS.....	41
<b>I.3 CONCLUSION DU CHAPITRE 1 .....</b>	<b>44</b>

## Introduction

Ce chapitre présente l'état de l'art de la mise en œuvre des composites hautes Performances (HP) à matrice thermostable (ou haute température) et leurs applications dans le secteur aéronautique. Ensuite, la bibliographie sera focalisée sur la famille cyanates esters (CEs). Par ailleurs, le chapitre dresse un bilan sur les différents modèles phénoménologiques de la cinétique de polymérisation et de vitrification utilisés dans le cas des systèmes thermodurcissables et qui pourront être adaptés aux systèmes CEs.

## I.1 Les composites à matrices thermostables dans l'aéronautique

### I.1.1 Généralités sur les composites

Le matériau composite est défini comme étant l'association de deux principaux constituants : le renfort permettant d'assurer la tenue mécanique et la matrice assurant la cohésion des renforts ainsi que le transfert des charges entre les fibres.

Les composites sont omniprésents dans différents secteurs allant du secteur aérospatial, aéronautique, automobile jusqu'à l'application médicale et sportive. Selon l'application souhaitée, il est tout à fait envisageable de confectionner un matériau composite « sur mesure » à partir de la combinaison de différents constituants. Le schéma représenté dans la figure 1.1 regroupe les principaux renforts et matrices des matériaux composites en se basant sur les données de la littérature [1,9–11].

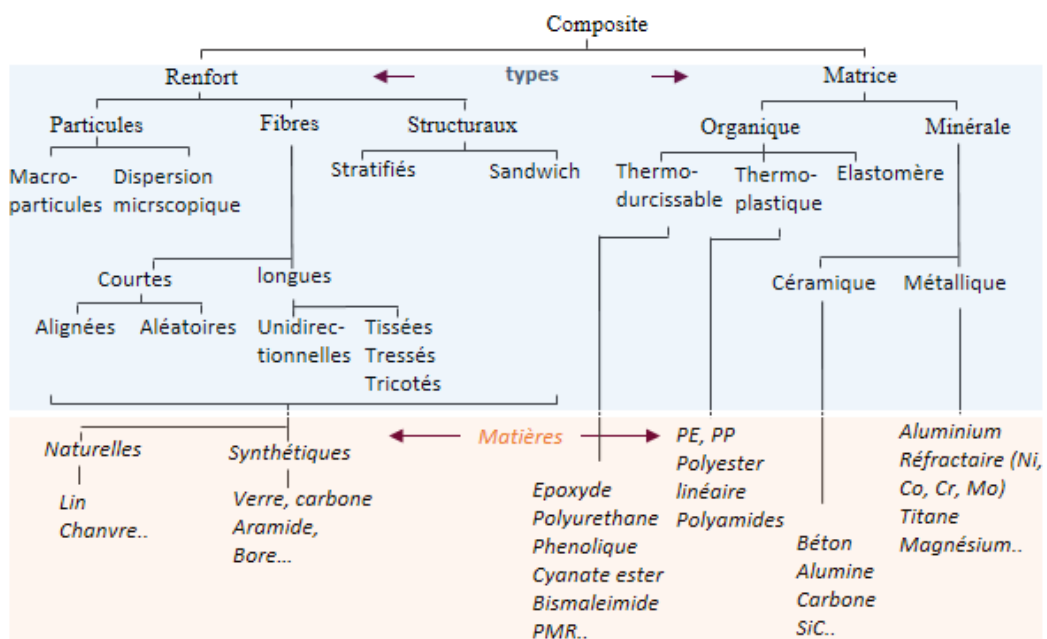


Figure 1. 1: Principaux renforts et matrices des matériaux composites

### I.1.1.1 Les renforts fibreux

Le rôle du renfort est de supporter les efforts mécaniques. Les caractéristiques mécaniques d'un matériau composite dépendent fortement du type d'armature utilisée. De ce fait, il existe plusieurs technologies de fabrication de renforts (figure 1.2) typiquement le tissage offrant la possibilité de différentes armures (toile, sergé et satin), le tricotage renforcé (jersey renforcé biaxialement) et le non tissé (mât de fibres).

Dans le secteur aérospatial, des renforts à base d'unidirectionnel UD (association en parallèle de mèches de fibres), stratifiés (superposition d'UD dans différentes directions) sont souvent utilisés pour résister aux sollicitations mécaniques dans des directions bien spécifiques. D'autres types de renforts tels que l'interlock (tissu lié dans l'épaisseur présentant une bonne résistance au cisaillement inter-laminaire) ou les Non Crimp Fabric NCF (UDs confectionnés) qui incluent différentes orientations de fibres pour reprendre les efforts de cisaillement dans le plan.

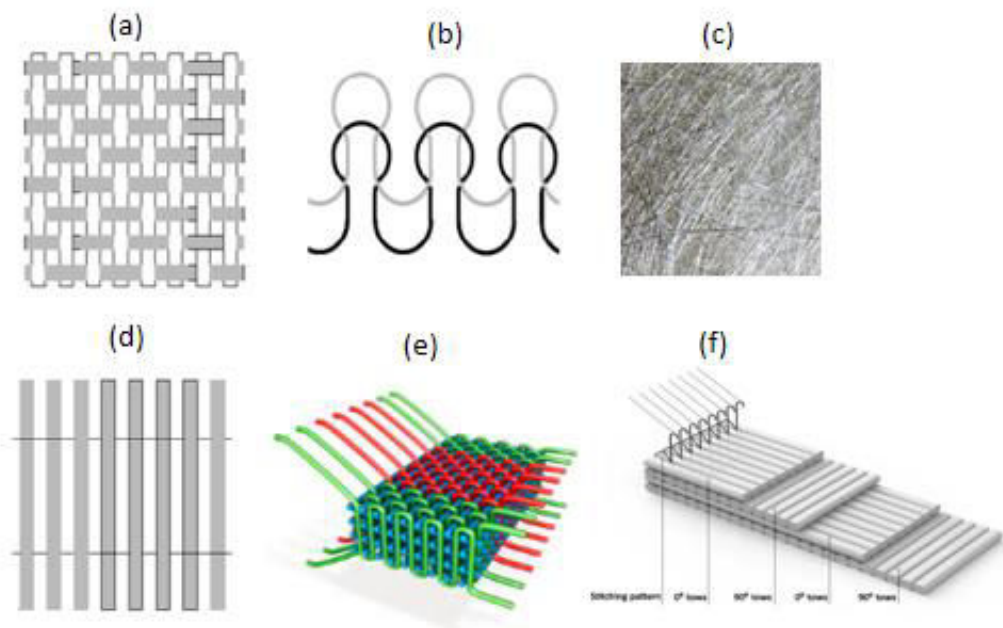


Figure 1. 2: Différents types de renforts : (a) tissu, (b) tricot, (c) mât de fibres, (d) unidirectionnel et (e) Non-crimp Fabric (NCF) [12–14]

### **I.1.1.2 Les matrices organiques**

On distingue trois principales familles de matrices organiques : les élastomères, les thermodurcissables et les thermoplastiques.

- *Les élastomères* : les produits élastomères possèdent un comportement élastique à température ambiante compte tenu de leur valeur de transition vitreuse  $T_g$  négative (à titre d'exemple,  $-108$  et  $-85$  °C pour les Polybutadiènes ainsi  $120$ °C pour les polysiloxanes) [15]. Les élastomères possèdent des propriétés intéressantes, en l'occurrence, leur tenue à la déformation sans rupture et leur résilience élevée qui implique leur capacité importante à absorber les chocs. Ces caractéristiques justifient bien leur application dans le secteur du pneumatique principalement [16].

- *Les matrices thermoplastiques* : La mise en forme des polymères thermoplastiques se fait à l'état visqueux à une température supérieure à sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) dans le cas où sa structure macromoléculaire est totalement amorphe (non organisée) ou bien à une température supérieure à sa température de fusion ( $T_f$ ) pour les polymères ayant une structure semi-cristalline. Un des grands avantages des composites thermoplastiques est principalement leur transformation physique réversible. Par ailleurs, les thermoplastiques ne sont pas stockés à basse température du fait que le polymère n'évolue pas chimiquement au cours du temps [17]. Cependant, l'utilisation des thermoplastiques reste limitée en raison du coût élevé de certains matériaux dits à hautes performances tels que les PAEK (PolyArylEtherCétone), ayant de bonnes propriétés mécaniques mais ne résistant pas en continu à des températures élevées (proches de  $240$ °C) [18].

- *Les matrices thermodurcissables* : il s'agit de polymères dont la structure macromoléculaire est initialement moins dense que celle des thermoplastiques. Sous l'effet de la chaleur, les chaînes moléculaires se lient chimiquement (polymérisent) pour former un réseau tridimensionnel. Cette transformation est irréversible et la rigidité du matériau final est relativement élevée [9]. Selon les usages techniques, les résines époxydes sont les plus utilisées, en particulier, pour les applications structurales dans le secteur aéronautique. Cet intérêt est dû à leur tenue mécanique (dont la fatigue), leur forte adhésion au renfort et leur retrait limité. Par ailleurs, les phénoliques sont un autre exemple de matrice thermodurcissable utilisée dans le secteur aéronautique. Elles sont notamment employées pour leur tenue au feu et leurs bonnes propriétés ablatives (absorption de chaleur, isolation etc). Parmi les exemples d'utilisation représentative se trouvent les pièces intérieures d'avion, ou les pièces rigidimères ablatives de corps de rentrée atmosphérique.

### **I.1.1.3 Les semi produits : les préimprégnés**

Les préimprégnés (appelés aussi prepregs, anglicisme) constituent un seul support contenant à la fois le renfort et la matrice. Ce sont des produits qui se présentent sous forme de stratifils (composé d'un ensemble de fils parallèles assemblés par torsion [19]), rubans et tissus imprégnés de résine (thermodurcissable ou thermoplastique). Les préimprégnés contiennent un taux de fibres élevé entre  $45$  et  $60\%$  [10] ce qui permet d'obtenir des composites à hautes performances mécaniques. De

même, l'utilisation des préimprégnés offre l'avantage d'avoir une mise en œuvre plus fiable et donc des pièces plus homogènes et de meilleure qualité en comparaison à certains composites élaborés à partir d'une mise en œuvre 'séparée' du renfort et de la matrice [20]. Toutefois, les préimprégnés présentent des inconvénients tels qu'une déformabilité réduite, une mise en œuvre de fabrication compliquée, chère et chronophage et une durée de stockage limitée en raison du catalyseur incorporé [21].

## **I.1.2 Les procédés d'élaboration de pièces composites thermodurcissables**

Il existe de nombreuses technologies de réalisation de matériaux composites. Le choix du procédé de fabrication est conditionné par le choix du matériau de base, renfort et matrice, ainsi que par les propriétés alliées à l'environnement d'usage et à la durabilité souhaitée fixées par le cahier des charges. Les composites à matrice organique peuvent être élaborés sous deux principales formes : la première forme est la mise en œuvre '*séparée*' du renfort et de la matrice (monomères ou de prépolymères). C'est le cas des procédés intitulés, *procédés par voie humide*.

Dans ce cas, la matrice doit être dans un état relativement visqueux permettant d'imprégner le renfort perméable très souvent par le biais du vide ou d'une pression réduite. Selon la cadence de fabrication, les procédés de mise en œuvre sont nombreux, typiquement dans le secteur automobile (cadence très élevée) et aéronautique (cadence moyenne à élevée) où une bonne qualité de pièces est exigée.

Par ailleurs, il existe une deuxième forme de mise en œuvre en ayant recours à l'utilisation du semi produit préimprégné. Les procédés associés sont appelés des *procédés par voie sèche* tel que l'enroulement filamentaire ou le procédé de consolidation en autoclave.

### **I.1.2.1 Les procédés par voie humide**

- *Le procédé RTM (Resin Transfer Molding)* : le procédé RTM, appelé également, moulage par injection à basse pression appartient à la famille des procédés LCM (Liquid Composite Molding). Le procédé consiste à injecter une résine à l'état liquide en appliquant une pression dans l'entrefer d'un moule où est placé le renfort préalablement préformé (figure 1.3). Le plus souvent une post-cuisson est réalisée en étuve.

Ce procédé est souvent utilisé dans les secteurs automobile et aéronautique, principalement en raison de la cadence de production ainsi que du coût de l'outillage, relativement faible par rapport à d'autres procédés [22]. En outre le procédé RTM offre également l'avantage de pouvoir réaliser des pièces avec un bon état de surface et des cycles courts de l'ordre de quelques heures [23].

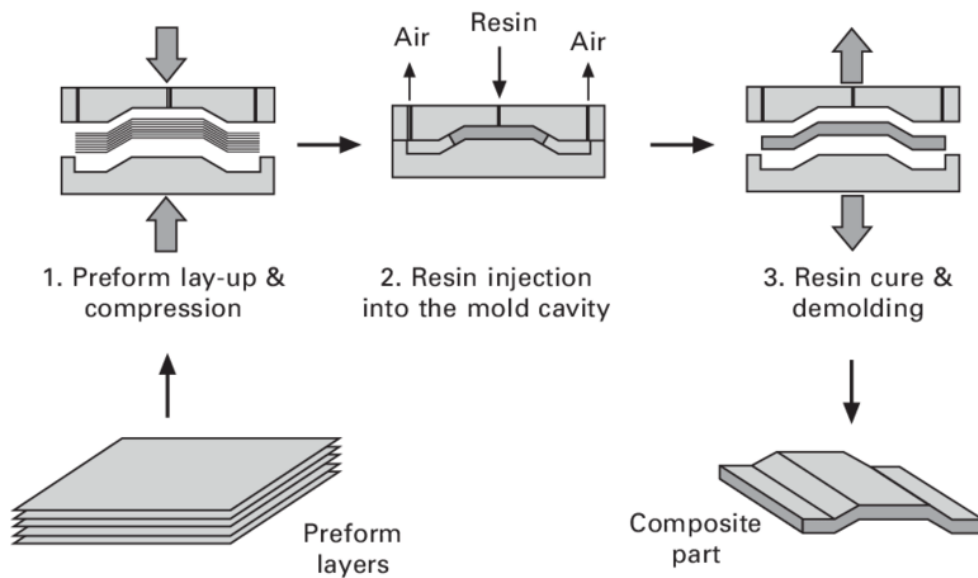


Figure 1.3: Les étapes du procédé RTM [24]

Toutefois, il présente quelques inconvénients, tels que ceux liés au problème d'imprégnation des fibres, conditionnée par l'écoulement de la matrice. Si la matrice possède une viscosité élevée, elle risque de mal imprégner le renfort. Ce défaut pourrait créer des zones sèches (micro- et macroporosités) dans la pièce finale. Les vides créés sont ainsi susceptibles d'altérer la qualité et la tenue mécanique du composite.

Par ailleurs, le temps de cycle de cuisson demeure trop long pour la mise en œuvre de certaines pièces ayant des géométries complexes, tout comme l'aspect modélisation et simulation numérique des étapes d'injection et de cuisson qui ne sont pas assez développées pour contribuer à une optimisation de certains composites à matrices spécifiques comme les matrices thermostables présentant une forte exothermie. Ceci pourrait par conséquent réduire fortement la rentabilité du procédé.

- **Le procédé par infusion :** les procédés d'infusion ont été fortement développés ces dernières années parmi lesquels, on peut citer le LRI (Liquid Resin Infusion), le RFI (Resin Film Infusion) ou aussi le SCRIMP (Seaman's Composite Resin Infusion Molding). Le principe de l'infusion est d'acheminer la résine à travers le renfort sans recours à la pression et sans moule fermé. Pour le SCRIMP, il s'agit d'un seul demi-moule utilisé et d'un sac à vide servant de contre-moule. Une résine est injectée et distribuée en surface. L'intérêt d'utiliser ces méthodes est lié au fait qu'elles demandent généralement un investissement minimal et s'adaptent aux petites et grandes dimensions. Toutefois, le coût des consommables est non négligeable et peut atteindre jusqu'au quart de la matière employée [1].



### I.1.2.2 Les procédés par voie sèche

- **L'enroulement filamentaire** : il existe d'autres types de procédés permettant de réaliser à partir de pré-imprégnés des formes de révolution tel que l'enroulement filamentaire. La méthode consiste à imprégner puis bobiner un ruban ou des mèches de renfort sous une tension constante sur un mandrin (figure 1.4). Ce procédé est généralement intégré dans une chaîne de fabrication en continu permettant l'obtention des formes tubulaires comme les réservoirs, les corps de propulseurs ou encore les enveloppes de fusées [11] .

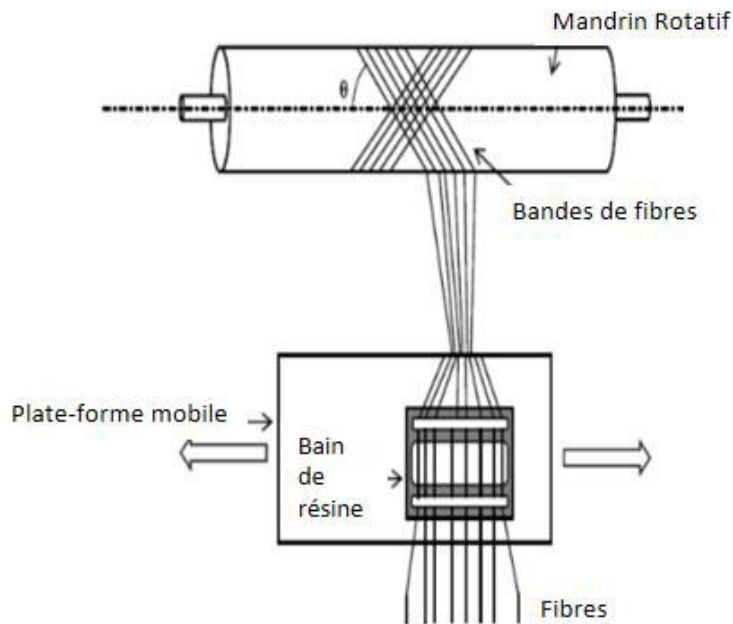


Figure 1.4: Procédé d'enroulement filamentaire [25]

- **Le procédé sous bâche à vide** : le principe du procédé sous vide consiste à déposer des couches du préimprégnés (le drapage) suivi par la couverture de l'ensemble (préforme, contre moule perforé, tissu de pompage) par une membrane souple et étanche dite « sac à vide » (figure 1.5). Un vide de -0.9 bars est appliqué sous la membrane polymère afin d'assurer le compactage de la pièce, éliminer les bulles d'air ainsi que l'excès de résine (absorbé par le tissu de pompage).

La polymérisation de la pièce est effectuée à haute température en étuve ou bien en autoclave, avec surpression de 7 bars ou plus. Afin de palier au problème des gradients thermiques induits par le chauffage en autoclave, d'autres méthodes de chauffage sont possibles tels que le chauffage par rayonnement à l'aide d'ondes électromagnétiques [26], des rayonnements ultraviolets [27] ou encore des ondes infra-rouges [28,29].

En raison du coût élevé du procédé, ce dernier est réservé à des pièces Hautes Performances (HP) avec de faibles cadences, typiquement les éléments structurels en aéronautiques [11].

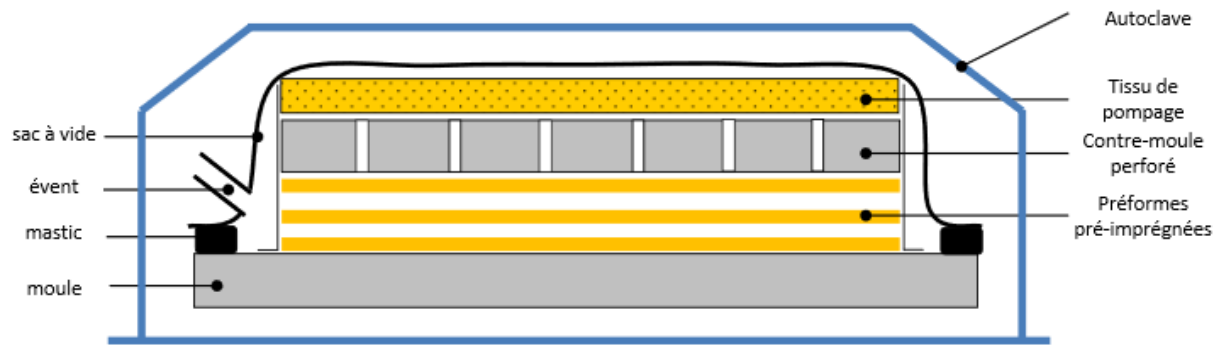


Figure 1.5: Le procédé sous vide (polymérisation en autoclave)[30]

### I.1.3 Les matériaux avancés : les composites Hautes Performances (HP) à matrice thermostable

Dans la littérature, la notion de composite haute performance (HP) est définie dès lors qu'on associe les renforts fibreux synthétiques, verre, carbone ou aramide avec les matrices organiques (TD ou TP). En raison de leurs excellentes propriétés mécaniques combinées à la légèreté de leur structure (par rapport aux pièces métalliques), les matériaux composites ont été longuement confinés dans le secteur aéronautique pour élaborer aussi bien des pièces structurales secondaires (habillage intérieur, volets), que des structures primaires.

La part de marché des composite HP à base de fibres de carbone (par rapport aux composites traditionnels) dans l'aéronautique présente environ 40% en Europe contre 50% aux Etats-Unis [1,31]. Plus particulièrement, il existe une famille de composites, dite famille des composites *tièdes*, appartenant à la catégorie HP. Les composites *tièdes* possèdent une matrice organique ayant une bonne stabilité thermique (grâce à leur température de transition vitreuse  $T_g$  élevée supérieure à 200°C [32]) opérant dans des zones de températures élevées d'où le terme *thermostable* (ou Haute Température, HT).

Les composites à matrices thermostables peuvent résister à des chocs thermiques de courte durée jusqu'à des températures voisinant les 300-400°C. Pour la résistance longue durée (plusieurs milliers d'heures), les températures maximales peuvent varier entre 150°C et 250°C selon les applications [33–35]. En outre, celles-ci requièrent des propriétés physiques et mécaniques suffisantes et adaptées au renfort utilisé telles que la résistance en traction et en compression ainsi qu'une bonne ténacité et un faible coefficient de dilatation thermique (CTE).

Le marché mondial de fabrication et de consommation des polymères thermostables est majoritairement situé aux Etats-Unis (60%), puis 20% en Europe, 10% au Japon et le reste se répartit

entre la Russie et la Chine [36]. L'origine des matrices thermostables remonte à la fin des années 1950 en raison de leur développement répondant principalement aux exigences des industries de l'aérospatiale et de l'électronique [37,38].

Il existe deux principaux critères requis pour pouvoir élaborer un composite à matrice thermostable. Le premier critère concerne la processabilité de la résine, c'est-à-dire sa mise en œuvre dans le sens où il faudrait assurer la facilité de l'écoulement de la résine au moment de l'imprégnation des fibres du composite considéré.

Le deuxième critère est associé à la thermostabilité de la matrice après réticulation. La thermostabilité de la matrice est liée à la température de transition vitreuse  $T_g$  qui est conditionné par la nature chimique de la matrice. En effet la stabilité thermique des thermostables est souvent assurée par intégration des motifs aromatiques (tels que le benzène, les hydrocarbures aromatiques, les composés phénoliques..), des motifs hétérocycliques (composés chimiques dont les chaînes carbonées, cycliques, comporte un ou plusieurs atomes autres que le carbone) ou encore des groupes fluorés. L'introduction de ces éléments permet, certes, d'augmenter la rigidité des réseaux et donc d'assurer la tenue à haute température (jusqu'à 500-600°C pour certains polyimides [39]), mais leur utilisation excessive est toutefois susceptible de diminuer la mobilité des chaînes (et donc d'augmenter la viscosité du prépolymère), ce qui impliquerait un état résineux mal adapté à l'imprégnation.

Ainsi, afin de répondre aux besoins industriels, il est nécessaire de trouver le juste milieu entre ces deux exigences.

Les matrices thermostables peuvent être de nature thermoplastique ou thermodurcissable.

### **I.1.3.1 Les matrices thermoplastiques thermostables**

Les matrices thermoplastiques hautes températures sont composées d'anneaux aromatiques et/ou hétérocycliques permettant de contribuer à la rigidité et la thermostabilité du polymère. La liaison de ces anneaux est assurée par des ponts flexibles (chaînes aliphatiques ou polymères linéaires) permettant de favoriser l'écoulement et donc la mise en œuvre de la matrice. Comparés aux thermodurcissables thermostables, les thermoplastiques hautes-températures possèdent d'une façon générale une meilleure durée de conservation (en anglais, *shelf life*), une résistance à l'impact plus élevée et une sensibilité moindre aux facteurs environnementaux [40,41]. Parmi les matrices thermoplastiques thermostables, on peut citer :

- **La famille des polyimides thermoplastiques** : ce sont les polyimides linéaires (PI) synthétisés en mono-étape telles que la famille polyétherimides PEI (connu sous le nom commercial Ultem®) à travers la polycondensation d'un dianhydride et d'un diisocyanate ester catalysée par l'eau ou en deux étapes (par exemple, le Kapton® [42]) en faisant intervenir un Dianhydride et une diamide permettant la formation d'un acide polyamique. La deuxième étape consiste à chauffer aux

alentours de 300°C en présence de catalyseur pour permettre la cyclisation avec élimination de l'eau et du solvant [5].

Les PIs possèdent une très bonne tenue mécanique (module de flexion et en traction de l'ordre de 3 GPa), une faible sensibilité à l'humidité (absorption d'eau de l'ordre de 0.5-2.5% [43]) ainsi que des propriétés thermiques avec une conductivité thermique de l'ordre de 0.15-0.3 W. m<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup> et une capacité thermique de l'ordre de 1000-1200 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

Toutefois, les PIs nécessitent une température de mise en œuvre élevée voisinant les 370°C-400°C avec un séchage primordial de la résine au-delà de 150°C afin d'éviter la dégradation de la matière. Pour certaines matrices, après une polymérisation complète, ne possèdent pas de T<sub>g∞</sub> du fait que celle-ci interfère avec la dégradation thermique au voisinage de 500°C mais la plupart possèdent une T<sub>g∞</sub> entre 210-270°C [44,45].

- **La famille des Poly (aryl ethers)** : Tout comme les polyimides, cette famille offre une combinaison intéressante de propriétés. La synthèse poly (aryl ethers) peut se faire par plusieurs méthodes parmi lesquelles la substitution nucléophile (résultant de l'attaque d'un site électrophile, déficient en électrons, par un élément riche en électrons [46]) et la substitution électrophile (par exemple, substitution aromatique) [47,48] demeurent les plus communes. Le polymère le plus étudié est le semi-cristallin PEEK (polyetheretherketone).

La température de mise en œuvre est aux alentours de 350°C-420°C. Les groupes aromatiques au sein de la matrice confèrent une température de fusion T<sub>f</sub> élevée (334°C) ce qui permet une tenue en température à 250°C-300°C [49]. D'autres polymères semi-cristallin sont disponibles tels que le PEK (polyetherketone) ou encore le PEKEKK (polyetherketoneetherketoneketone), ayant des températures de transition vitreuse T<sub>g∞</sub> respectivement de l'ordre 165 °C et 173°C ainsi qu'une température de fusion T<sub>f</sub> respectivement de l'ordre de, 365°C et 374°C[40]. On peut également citer les matrices ayant une structure amorphe, typiquement les polyethersulfone (PES) ayant une T<sub>g∞</sub> variant entre 185°C et 220°C [50].

### **I.1.3.2 Les matrices thermodurcissables thermostables**

Les polymères thermodurcissables thermostables sont majoritairement utilisés dans les composites *avancés* comparés aux matrices thermoplastiques thermostables en raison de leur viscosité moins élevée permettant une meilleure processabilité à travers une meilleure imprégnation des fibres [51]. Outre certains (di- et tétra) époxydes considérés comme des matrices thermostables et ayant une T<sub>g∞</sub> de l'ordre de 180°C et une tenue mécanique pouvant aller jusqu'à 165°C, il existe d'autres familles de résines thermodurcissables thermostables.

### 1.1.3.2.a Les polyimides thermodurcissables

Les polyimides sont synthétisés à partir de la réaction des réactifs présentés dans le schéma 1.6. La multiplicité des réactifs disponibles (diamine, réticulant et dianhydride) donnent accès à une grande variété de polyimides thermodurcissables (figure 1.6) : les PMR, les BMIs et les PI tridimensionnels. Les systèmes les plus utilisés en aéronautique sont les systèmes PMR et BMI.

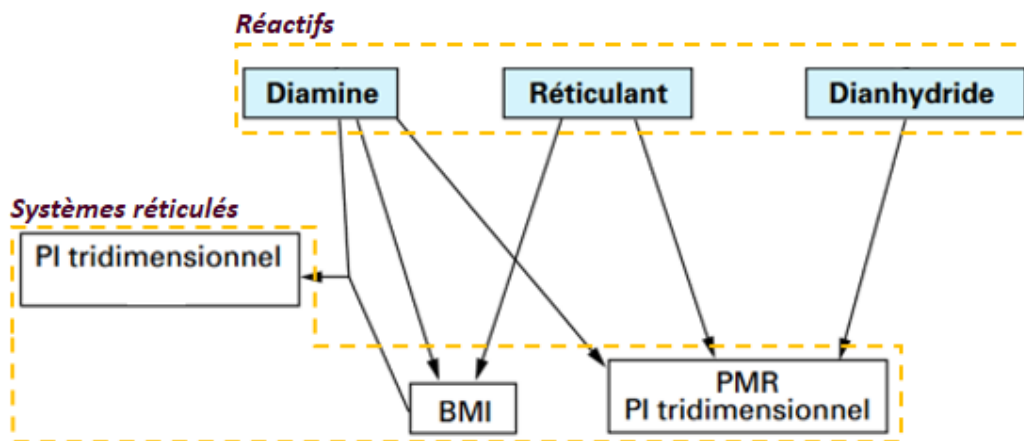


Figure 1.6: schéma de synthèse des polyimides [6]

- **Les polyimides PMR (Polymerization of Monomeric Reactants)**: développés initialement par la NASA [52], ces polymères sont synthétisés à partir de la réaction de trois monomères réactifs en solution comprenant une diamine aromatique, un dianhydride carboxylique et un agent réticulant (monoanhydride, par exemple) [6].

Les applications possibles des composites à base de polyimides PMR sont typiquement situées dans les parties « tièdes du moteur » tels les capots du réacteur et les nacelles. La mise en forme de ces derniers peut être effectuée en ayant recours au moulage par compression à la presse ou à l'autoclave, à l'enroulement filamentaire [53] ou encore par procédé RTM [54].

La référence PMR-15 est la plus répandue [55] en raison de la conservation de ses propriétés mécaniques jusqu'à 288°C environ, de sa facilité de mise en œuvre (tant sous la forme de résine que de préimprégné), et de son coût abordable comparé à d'autres polymères PMR. Néanmoins, sa diamine (MDA) toxique rend sa pérennité incertaine pour certains procédés de transformation de type RTM [56].

Par ailleurs, en raison de leur composition chimique contenant des groupements fluorés, les références tels que AFR-700B et V-CAP-75 ou PMR-II-50 possèdent, certes une  $T_{g\infty}$  élevée excédant les 370°C [57–59], mais ne sont pas compatibles avec le procédé RTM et leur coût reste relativement cher.

- *Les Polybismaléimides (BMI)* : comme indiqué dans le schéma figure 1.6, les BMIs appartiennent à la famille polyimides obtenus par polymérisation de l'oligomère bismaléimide (synthétisé à partir d'un solvant et un anhydride) et de diamine aromatique [60].

La matrice BMI se présente sous deux types, à l'état solide sous forme de poudre solide (pastilles, ou granulés) possédant une température de fusion aux alentours 150 °C ou bien en solution de prépolymère destiné à imprégner le support fibreux.

La famille BMI possède une bonne procédabilité, c'est la raison pour laquelle la matrice est compatible avec différents types de procédés [61], tant pour les procédés par voie humide (injection de la matrice liquide) que les procédés par voie sèche (sous forme de préimprégné) [62].

La famille BMI, associée aux fibres HP offrent plusieurs avantages, principalement une forte stabilité thermique lors d'exposition prolongée à des températures élevées allant jusqu'à 200°C [63] ainsi que d'excellentes propriétés diélectriques [64] .

La température de transition vitreuse des composites à base de BMIs varie entre 350°-425°C. Toutefois, l'inconvénient majeur des matériaux bismaléimides est le fait qu'ils sont très fragiles en raison de la haute densité du réseau tri-dimensionnel.

Ainsi afin d'augmenter leur résistance à la rupture, ils sont mélangés avec d'autres polymères. Par exemple, le mélange à base de BMI/cyanate ester donne d'excellentes propriétés mécaniques sans sacrifier les propriétés thermiques de la matrice BMI [65].

### ***1.1.3.2.b Les Cyanates Esters (CEs)***

La famille cyanate ester est une résine à précurseur phénolique. Elle a été retenue dans le cadre de cette thèse pour ses caractéristiques intéressantes qui répondent aux besoins technologiques du projet. Nous allons donc dans un premier temps justifier le choix de l'utilisation de cette matrice et nous allons ensuite présenter ses caractéristiques plus en détails dans le paragraphe suivant.

### I.1.4 Choix de la famille Cyanate Ester (CE)

La figure 1.7 présente le classement des polymères HP thermostables selon l'allongement à la rupture (%) en abscisse et la température de transition vitreuse  $T_g$  en ordonnée.

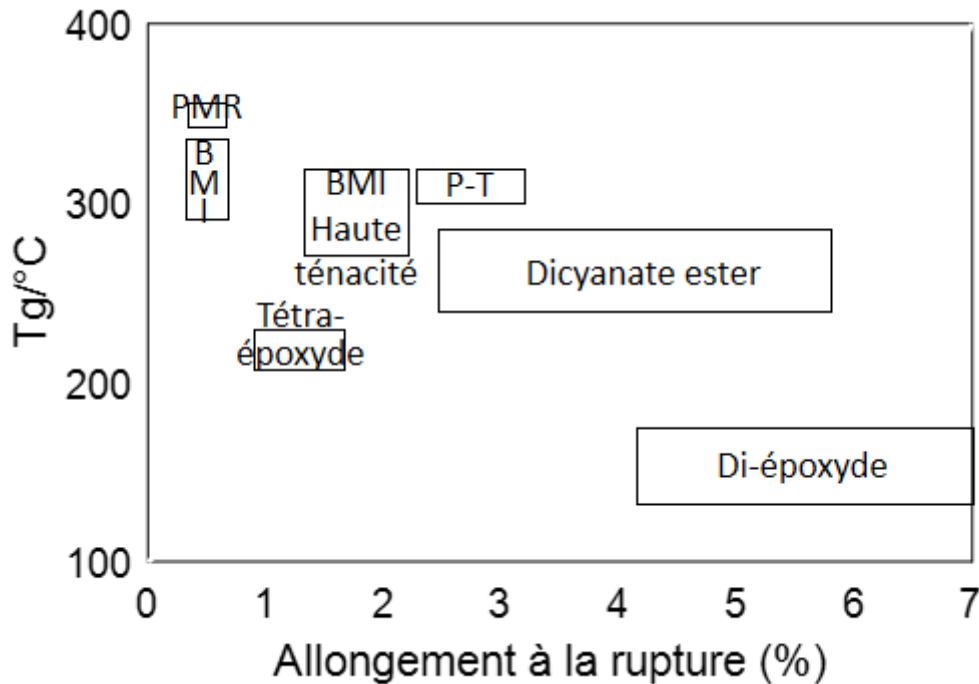


Figure 1. 7: Classement des matrices thermostables thermosensibles [64]

La majorité des composites tièdes mentionnés ci-dessus (PI, PMR, PEEK, etc...), ayant une tenue aux alentours de 250°C, conduisent systématiquement à des matériaux à coût élevé en raison du prix de revient des matières premières et des outillages spécifiques nécessaires à leur mise en œuvre.

Par ailleurs, bien qu'ils possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, l'usage en continu (plusieurs heures) de ces matériaux est limité à 250°C. Malgré leur faible densité voisine de 1.5-1.6 [64], ceci ne permet pas toujours de contrebalancer la bien meilleure tenue en température et le moindre coût de mise en œuvre des alliages légers tels que ceux d'aluminium (densité voisine de 2.7) et de titane (densité voisine de 4.5) [66].

Les composites à matrice céramique sont également utilisés pour leurs propriétés thermiques intéressantes mais ils ne sont pas viables économiquement pour ce niveau de températures de fonctionnement entre 300 et 400°C. Aussi faut-il choisir une matrice tiède possédant un coût équivalent aux époxydes mais ayant une stabilité thermique au moins jusqu'à 350°C.

Cela est rendu possible en ayant recours à une famille de matrices tièdes thermosensibles de type cyanate ester (CE) susceptibles de répondre aux critères cités précédemment. En termes de gamme

de température de tenue en service, les CEs se positionnent entre la gamme haute des composites à matrice organique (CMO) et la gamme basse des composites à matrice céramique (CMC) et des alliages métalliques légers : ils permettent ainsi de combler le vide situé entre 200°C et 400°C. Dans le paragraphe suivant, les caractéristiques des résines cyanates-ester CEs vont être abordées plus en détails.

Des efforts ont été déployés afin de mieux comprendre les résines CEs, typiquement, les dicyanates esters (puisque'il s'agit des premiers types de monomères synthétisés) en termes de mécanismes réactionnels et synthèse de monomères. Parmi les pays qui se sont intéressés à ce sujet (liste non exhaustive), on cite principalement les Etats Unis (Laboratoire Air-Force), l'Allemagne (Institut für Polymerenchemie, teltow-Seehof) [67–69] et La Russie [70–73].

Par ailleurs en France, la recherche menée sur les CEs a été initiée par la DRET (Délégation Générale pour l'Armement, Direction de la Recherche et de la Technologie) entre 1991 et 1995. La DRET a instauré un groupe appelé « Groupe matrice cyanates » qui a pour objectif d'apporter des éléments de réponse concernant l'étude des réactions et les cinétiques des systèmes CEs, précisément les Dicyanates Esters, les propriétés des réseaux polycyanurates et l'approche par modélisation des systèmes industriels. Ce groupe est constitué de quatre équipes de recherche :

- Laboratoire des Matériau Macro-moléculaires basé à L'INSA de Lyon sous la direction du Professeur Pascault,
- Laboratoire de Chimie Organique Physique attaché à l'université de Pau et des Pays de l'Adour sous la direction de Madame Grenier Loustalot
- L'ONERA sous la direction de Monsieur Bloch,
- Centre Commun de Recherche Louis Blériot, sous la direction de Monsieur Dublineau

Tous ces travaux de recherche, réalisés dans le cadre de 6 thèses [74–79], ont contribué à la meilleure compréhension des systèmes CEs ce qui a favorisé le développement de systèmes CEs plus performants en termes de thermo stabilité grâce à leurs température de transition vitreuse  $T_g$  plus élevée (relativement aux Di-cyanates) et de meilleures propriétés mécaniques à l'image des résines Phénolique Triazine (PT), des résines CEs ayant une fonctionnalité supérieure à 2.

#### **I.1.4.1 Principaux monomères Cyanates Esters commercialisés**

Le terme « cyanate ester » désigne à la fois le monomère (prépolymère) et la résine synthétisée [80][18]. Les monomères de type cyanate-ester CE sont des dérivés phénoliques constitués du groupement fonctionnel  $-O-C\equiv N$  (à ne pas confondre avec leurs isomères les isocyanates  $R-N=C=O$ ). Ces monomères (prépolymères), brevetés par Bayer® il y a plus de 30 ans, se sont développés principalement dans les années 80, quand plusieurs compagnies ont commercialisé différents types de monomères et des prépolymères :



**-Les dicyanates esters :** ce sont des monomères bifonctionnels, c'est-à-dire qu'ils comportent deux groupements réactifs –OCN. Ces derniers sont principalement synthétisés à partir de nombreux types de bisphénols distincts (tableau 1.1) et de chlorure de cyanogène dans un milieu basique à basse température (figure 1.8). Le tableau 1.1 présente des exemples des monomères dicyanates-ester les plus utilisés.

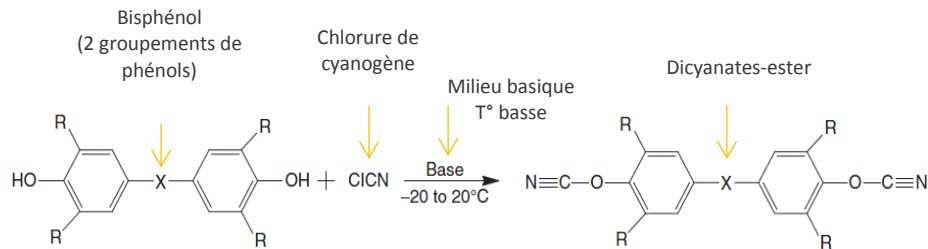
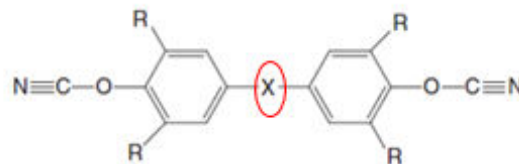


Figure 1.8 : Synthèse d'un monomère Dicyanate-ester [7]



X	Désignation/ Numéro CAS*	Nom commercial	Compagnie	M (g.mol <sup>-1</sup> )
	Bisphenol M Cyanate Ester [127667-44-1]	Arocy XU-366	Ciba	396.49
	Dicyclopentadienylbisphenol Cyanate Ester [135507-71-0]	Arocy XU-71787	Dow	251.32
	Bisphenol A Cyanate Ester [1156-51-0]	Arocy B-10	Ciba	278.31
	Tetramethylbisphenol F Cyanate Ester [101657-77-6]	Arocy M-10	Ciba	306.36
	Bisphenol E Cyanate Ester [47073-92-7]	Arocy L-10	Ciba	264.28
	Hexafluorobisphenol A Cyanate Ester [32728-27-1]	Arocy F-10	Ciba	386.25
	Bisphenol C Cyanate Ester [not assigned]	RD98-228	Ciba	331.16

\* CAS : numéro d'enregistrement auprès de la banque de données de Chemical Abstracts Service (CAS)

Tableau 1. 1: Caractéristiques des monomères Dicyanates-ester [20]

- **Les prépolymères phénolique-triazine (PT)** : appelés également novolaques, ces prépolymères comportent une fonctionnalité,  $f$ , supérieure à 2. Ils sont essentiellement commercialisés par Lonza® sous le nom commercial Primaset® PT15, PT30, PT60 et PT90 [81]. Ces produits possèdent la structure chimique illustrée par la figure 1.9, leur différence réside dans la longueur des chaînes macromoléculaires et donc dans leur masse molaire. Plus l'indice  $n$  est important, plus la masse molaire sera élevée, ce qui explique leur meilleure thermostabilité conditionnée par des températures de transition vitreuse,  $T_g$ , relativement élevée comparé aux Dicyanates-esters. En contrepartie, la masse molaire élevée implique aussi une viscosité élevée des PTs qui pourrait rendre leur processabilité impossible à température ambiante (par exemple, la viscosité de Primaset PT30 est supérieure à 10 Pa.s).

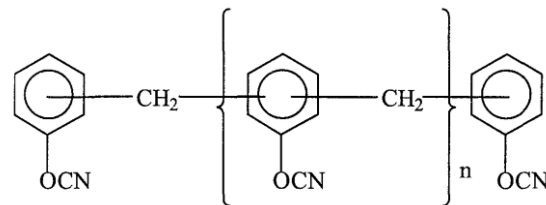


Figure 1.9: Prépolymère Primaset®PT30 [82]

### I.1.4.2 Formation du réseau polycyanurates

Afin d'obtenir la résine CE, la réaction de polymérisation consiste en une cyclotrimérisation faisant intervenir trois fonctions cyanate ester (-OCN) qui donne naissance à un cycle triazine (cyanurate ou s-triazine) [83] sous l'effet de la température. Ces anneaux triazine constituent ainsi des nœuds chimiques de réticulation susceptibles de former un réseau polycyanurates tridimensionnel (figure 1.10).

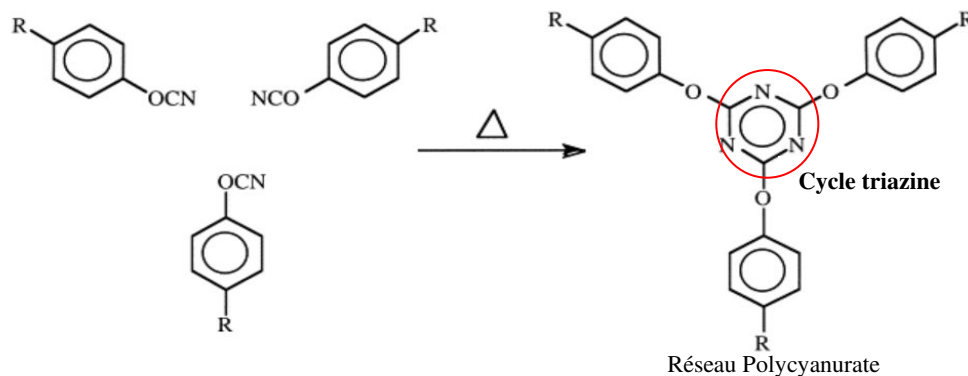


Figure 1.10: Cyclotrimérisation et formation du réseau réticulé [84]

### I.1.4.3 Exemples de procédés de mise en œuvre des composites à matrice CE

Les composites à base de CE peuvent être fabriqués par de nombreux procédés en raison des avantages mentionnés auparavant. Leur facilité de mise en œuvre permet d'opter pour les procédés tels que les préimprégnés, le RTM (Resin Transfer Molding), la pultrusion et l'enroulement filamentaire [85–87]. Un exemple de monomère ayant une bonne processabilité est le Arocy-L10 (dicyanate bisphénol E) ayant une densité égale 1.18 et une viscosité de l'ordre de 140 cP. Ce monomère ajouté à d'autres monomères CE, forment des copolymères dont la viscosité est proche de celle des époxy (figure 1.11) et qui leur permet de s'adapter à un large panel de procédé de mise en œuvre.

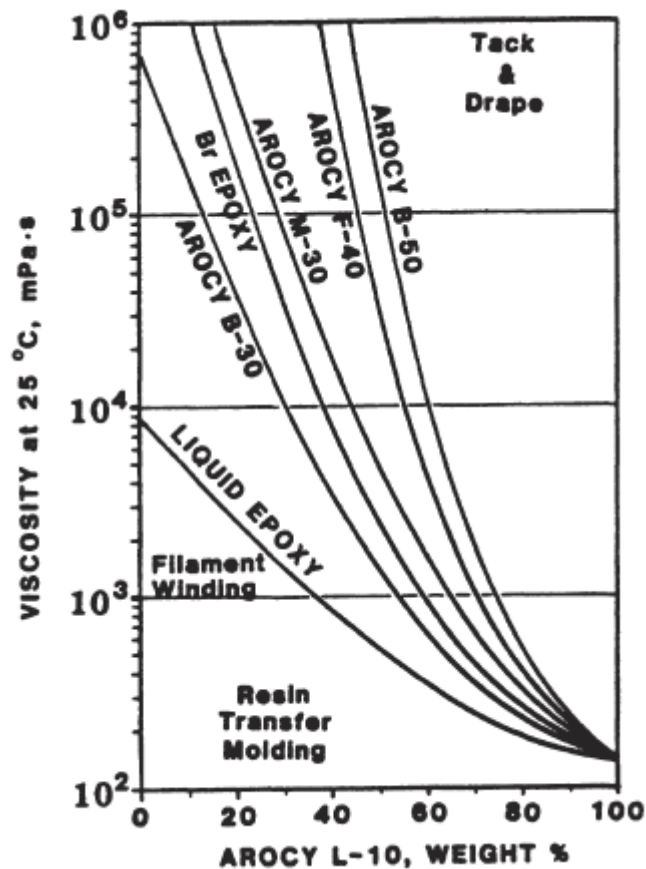


Figure 1. 11: Evolution de la viscosité des copolymères en fonction du taux massique du Arocy ajouté [87]

**-Les préimprégnés à base de CE :** la stratification de plis préimprégnés est le procédé le plus étudié pour ces résines [88]. La technique consiste à draper et chauffer sous pression un semi-produit (fibres, unidirectionnels ou tissus pré-imprégnés). La résine doit de préférence avoir une faible viscosité à température ambiante afin de faciliter l'étape de drapage. Les dicyanates esters typiquement AroCy L-10 (bisphénol E cyanate ester) répondent aux critères mentionnés en raison de leur faible viscosité à température ambiante [89,90]. Quant aux préimprégnés à base PT (phénolique Triazine) ils sont préparés par voie solvant de type éthyle méthyle cétone (MEK) en raison de leur viscosité élevée à température ambiante.

La polymérisation se fait d'une façon générale sous vide en autoclave tout en appliquant une pression (1 MPa environ), suivie d'une post-cuisson afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la pièce finale. Toutefois, compte-tenu de la sensibilité des résines CE à l'humidité, il est conseillé de procéder sous vide et de choisir des fibres ayant une faible rétention en eau. Par ailleurs, le choix de la quantité du solvant est également important si le préimprégné est préparé par voie solution (cas des PTs par exemple).

**-Les procédés par voie liquide :** les technologies telles que la pultrusion ou le RTM sont souvent utilisées dans le secteur industriel en raison de leur forte productivité grâce à un temps de cuisson relativement court. Il est à noter que la viscosité joue un rôle important dans le cas de ce type de procédé, dans la mesure où une faible viscosité facilite l'injection de la résine, assure un bon écoulement et favorise une imprégnation rapide du renfort. Le procédé de type RTM est de plus en plus utilisé pour fabriquer des pièces composites structurales.

Ce procédé requiert l'utilisation de résines de faible viscosité afin d'assurer une mise en œuvre à des pressions et des températures plus faibles et de diminuer ainsi les besoins structuraux des moules [89]. Pour ce type de mise en œuvre, un catalyseur est souvent ajouté afin d'accélérer la réaction de polymérisation. Toutefois, la quantité de catalyseur introduite doit être contrôlée afin d'éviter une surchauffe due aux réactions de cyclopolymérisation généralement exothermiques. Par ailleurs, la cuisson de la résine peut être affectée par la nature des fibres, l'épaisseur du renfort et la nature du moule en termes de diffusion de l'énergie générée au cours de la réticulation.

**-L'enroulement filamentaire :** ce procédé est principalement utilisé pour fabriquer des pièces possédant une géométrie de révolution [91,92]. Les PTs ont par exemple été mis en œuvre par ce procédé à partir de mèches de carbone préimprégnées. Une post-cuisson a été effectuée par la suite en autoclave à basse pression. Ces pièces ont été ensuite comparées à des composites à base de PMR-15 polyimide utilisant le même procédé et ont permis de mettre en évidence une amélioration des caractéristiques mécaniques à température ambiante et à 315°C.

### **I.1.4.4 Caractéristiques des résines cyanates ester CE**

#### ***I.1.4.4.a Propriétés et applications***

Les premières applications des résines CEs étaient principalement destinées au secteur électronique [93] compte-tenu de leur faible permittivité diélectrique relative ( $2.7 < \epsilon < 3.2$ ) induite par la non-polarité des cycles triazine [94]. Outre ses propriétés diélectriques et son faible facteur de dissipation, la stabilité géométrique [95] ainsi que la transparence de la résine aux micro-ondes rend cette matrice intéressante pour la fabrication des radômes.

De par leur faible taux de retrait et au vu de leur température de transition vitreuse  $T_g$  élevée (supérieure à 300°C du fait du réseau tridimensionnel des cycles triazines favorisant une rigidité importante), les matériaux composites à base de CE sont intéressants au niveau de certaines pièces spécifiques au secteur aérospatial (tuyère de fusée) et au secteur aéronautique (plenum) soumises à des températures élevées (300-400°C) [96].

Ces résines sont moins sensibles à l'humidité une fois réticulées [97]. Selon leur structure chimique, les CEs présentent un taux de reprise d'humidité de 0.6-2.5 %, nettement moins important que celui des matrices BMI (rétention d'humidité de l'ordre de 4.0-4.5 %) et des matrices époxydes (3-6 %). Les cyanates-ester sont ainsi utilisées dans les applications satellites en raison de bonnes propriétés mécaniques [97] et de leur faible dilatation hydrique. Leur association avec des renforts en fibres de carbone confère au matériau une résistance importante à la microfissuration, au rayonnement ionisant et aux cycles thermiques.

Les CEs possèdent également un taux de conversion en carbone (taux de carbonisation) élevé, d'environ 65% en masse, permettant ainsi d'élaborer des composites C/C étant donné que la structure poreuse sera plus rapide à densifier par des procédés de type CVI, CDVI [98].

Ainsi, les résines CEs possèdent la facilité de mise en œuvre des matériaux époxydes, les caractéristiques thermiques des BMIs et la résistance au feu des résines phénoliques [99], ce qui les désigne comme des candidates intéressantes pour des secteurs où la haute performance des pièces composites est exigée.

Les tableaux 1.2 et 1.3 présentent les caractéristiques respectivement de la famille CE par rapport aux résines époxy et BMI ainsi que les propriétés mécaniques de composites CE à base de renforts unidirectionnels.

Propriétés	Epoxy*	Dicyanate ester	BMI Haute Température
Résistance à la traction (MPa)	48-90	69-90	35-90
Module de Young (GPa)	3.1-3.8	3.1-3.4	3.4-4.1
déformation à la rupture (%)	1.5-8	2-5	1.5-3
Résistance en flexion (MPa)	110-130	100-130	74-120
Module de flexion (GPa)	3.5-3.6	2.5-3.5	2.1-3.4
G <sub>IC</sub> (J/m <sup>2</sup> )	70-210	70-210	70-105

\* Di- et tetra- époxydes

Tableau 1. 2: propriétés mécaniques des familles Epoxy, dicyanate-ester et les BMIs [62,100,101]

**Table 6.15** Properties of cyanate ester laminates

Resin system	BTCy-1	5575-2	ERL 1939-3	E-905L
Company	BRYTE	BASF	Amoco	BP
Fibre	7781	581	T-300	Celion
	E-glass	quartz	1K fabric	3K 8HS
Cure temperature (°C)	177	177	177	177
<b>Mechanical properties<sup>a</sup></b>				
Tensile strength (MPa)	483	696	616	738
Tensile modulus (GPa)	22	26	65	70
Flexural strength (MPa)	593	793	869	1089
Flexural modulus (GPa)	21	27	55	69
Compression strength (MPa)	441	524	710	786
Compressive modulus (GPa)	21	23	55	70
Short beam shear strength (MPa)	55	81	79	66
CAI (ksi)	–	30 (E-glass)	–	27.4
Reference	[77]	[78]	[79]	[55]

CAI, compressive strength after impact.

<sup>a</sup>All mechanical properties are measured at room temperature.

Tableau 1. 3: Propriétés mécaniques des stratifiés à base de CE[87]

Toutefois, ces résines présentent quelques inconvénients qui vont maintenant être évoqués.

#### 1.1.4.4.b Limites des cyanates ester CEs

Malgré ses nombreux avantages, la famille des CEs n'est pas abondamment utilisée dans le secteur industriel et reste encore à l'heure actuelle cantonnée à des marchés niche (défense, énergie, transport aérien/spatial). Par ailleurs, le comportement de la résine est délicat à maîtriser lors de la réticulation. Ceci est dû à la présence éventuelle d'impuretés de type phénols, eau ou ions métalliques susceptibles de rendre le mélange moins homogène et/ou de jouer le rôle d'amorceur de début de la réaction de polymérisation [102].

Par ailleurs, les travaux de recherche sur la mise en œuvre des CEs manquent encore de réponses fiables aux problématiques posées notamment vis-à-vis de leur sensibilité à l'humidité [103]. Cela conduit à des profils de cuisson difficile à optimiser, à une mise en œuvre compliquée due notamment à la rhéologie de la résine (viscosité trop élevée à température ambiante) et à une variabilité des caractéristiques différentes des pièces finales pour un même procédé de fabrication utilisé [104,105].

Dotés d'une Tg élevée, aussi bien que de propriétés mécaniques élevées, les composites à matrices CE possèdent en contrepartie une faible tenue à l'interface matrice/renfort en raison d'une différence importante entre les coefficients de dilatation thermique CTE des deux constituants. Un exemple représentatif est celui d'un composite à base de fibres de carbone et de BECy (cyanate ester à partir du monomère Bisphénol E dicyanate ester) ayant un CTE important de l'ordre de  $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  comparé à un CTE proche de zéro pour les fibres de carbone. Cet écart important conduit à une faible résistance au cisaillement inter-laminaire et une faible ténacité. Cette dernière s'explique en effet par la rigidité du réseau formé par les anneaux triazines [106].

Par ailleurs, une post-cuisson à des températures élevées est requise pour atteindre des taux de conversion élevés et donc une Tg plus importante, ce qui entraîne un coût élevé pour les équipements utilisés [107]. A titre d'exemple, l'injection d'un mélange de résine (CE/époxy) est effectuée entre la température ambiante et 100°C. Ensuite, la résine est polymérisée à 177°C puis post-cuite à 260°C afin d'atteindre une Tg supérieure à 300°C [94].

Enfin, la durée de stockage de la résine synthétisée diminue lorsque le précurseur monomère possède une masse molaire importante.

Ainsi, les chercheurs ont eu recours à plusieurs solutions afin de pallier à ces problèmes.

#### ***1.1.4.4.c Solutions envisagées***

De nombreuses solutions ont été envisagées afin d'apporter des modifications chimiques au réseau CEs par l'addition de composés à hydrogènes mobiles [76] comme les époxy, les bismaléimides (BMI), les diamines [108] ou par des élastomères et thermoplastiques ou encore des catalyseurs de type métallique. Ces réseaux modifiés permettent l'obtention de propriétés adaptées à diverses applications, notamment une meilleure résistance thermique, aux chocs et à la fissuration. Ci-dessous quelques exemples de mélanges avec les cyanates esters les plus fréquemment étudiés :

- L'ajout d'additifs pour former des réseaux polymères interpénétrés (IPN) : les additifs peuvent être des polymères thermodurcissables tels que l'époxy (diminution du coût de la résine en conservant des caractéristiques similaires au CEs purs) [88,102,109], les BMIs (caractéristiques thermiques élevées) [110,111], ou d'autres type de matrices tels que les céramiques (bonnes propriétés diélectriques) [112], le silicone (joue le rôle de retardateur de flamme et améliore les propriétés mécaniques) [113] ou encore des matrices thermoplastiques [114] ou des élastomères (diminution de la rigidité du réseau réticulé et donc de la fragilité du matériau).

- Des résultats remarquables sont obtenus au niveau de l'amélioration des caractéristiques mécaniques et thermiques de la pièce composite finale lors de l'incorporation de nanocharges tels que les nanotubes de carbone [115], nano particules de silicone [116], l'oligomère polyhedral silsesquioxanes (POSS) [117]. Ces nanoparticules réagissent avec les groupes fonctionnels à l'échelle nanométrique et permettent de modifier chimiquement le réseau réticulé.
- Remplacer certaines jonctions flexibles « checkerboards » [118] pour diminuer la rigidité du réseau triazine tout en conservant une masse molaire, une densité de réseau et un rapport entre les chaînes aliphatiques et les composés aromatiques similaires. Ces jonctions ont pour intérêt de diminuer l'énergie de polymérisation et donc d'atteindre un degré de conversion suffisant à des températures de cuisson moins élevées tout en conservant une Tg importante.
- Finalement, la solution la plus utilisée par les industriels consiste à ajouter des catalyseurs [119], typiquement de nature métallique à base de cuivre, de zinc, de cobalt ou de manganèse. En effet, les catalyseurs réagissent avec les groupements fonctionnels -OCN formant des espèces intermédiaires complexées, lesquelles permettent d'accélérer la réaction de polymérisation. Cela conduit à des taux de conversion importants à des températures de cuisson moins élevées que pour la matrice dépourvue de tout catalyseur. Par ailleurs, les catalyseurs réagissent plus rapidement avec les fonctions CE et ne laissent pas suffisamment de temps pour que les impuretés réagissent avec les groupes fonctionnels. En masquant ainsi cet effet, les profils de cuisson sont moins perturbés et il y a une bonne répétabilité des résultats.

Ces solutions offrent ainsi à la résine CE la possibilité de s'adapter à un large panel de procédés de mise en œuvre des matériaux composites.

### **I.1.5 Conclusion intermédiaire**

Cette partie a porté sur le choix de la résine thermostable (cyanate-ester) qui fera l'objet de ces travaux, son positionnement par rapport aux autres types de polymères thermostables ainsi que sur les procédés de mise en œuvre qui lui sont associés et ses domaines d'application. Plus précisément, nous nous intéressons à l'optimisation de la mise en œuvre des résines CE par un procédé RTM.

D'une façon générale, la modélisation du procédé RTM est divisée en trois sous-modèles : l'écoulement qui peut être quantifié par la viscosité, la cinétique de réticulation de la matrice décrite essentiellement par le degré de conversion  $\alpha$  et les échanges thermiques traduits par l'équation de la chaleur et caractérisés par les grandeurs physiques du type conductivité thermique et capacité calorifique. Dans la partie suivante, nous nous intéressons plus particulièrement aux phénomènes physico-chimiques qui opèrent pendant la phase de réticulation d'un système réactif thermodurcissable, plus précisément de la matrice cyanate ester CE.



## I.2 Les phénomènes physico-chimiques d'un système réactif therm durcissable lors de la polymérisation

### I.2.1 Généralité sur les phénomènes pris en compte lors de l'élaboration d'un composite par procédé RTM

La maîtrise du procédé RTM est nécessaire pour obtenir des pièces composites de bonne qualité et assurer la viabilité du procédé. Cette maîtrise requiert la compréhension fine des phénomènes mis en jeu et leur interaction pendant la mise en œuvre.

Pour rappel, le procédé RTM comporte trois principales étapes : la préparation du renfort (préformage), l'injection de la résine dans le moule permettant l'imprégnation du renfort fibreux et la réticulation du renfort imprégné de résine. S'il est vrai que l'étape de préformage est importante puisqu'elle conditionne les propriétés du renfort, elle peut être considérée comme une étape extérieure au procédé (phase de préparation).

Aussi les étapes d'injection et de cuisson constituent des étapes clés et il est évident que ces dernières interagissent entre elles faisant intervenir trois principales notions (Figure 1.12) : l'écoulement de la résine pendant la phase d'injection et son lien avec la complexité géométrique du renfort, la cinétique de réticulation de la matrice ainsi que les transferts thermiques durant l'injection et la cuisson.

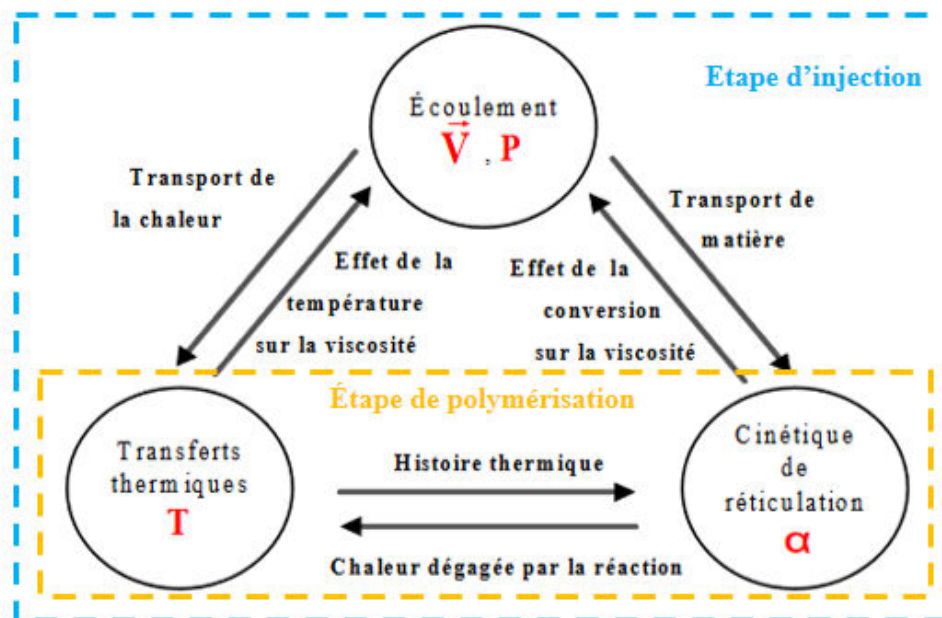


Figure 1.12: Interactions entre l'écoulement, la cinétique de réaction et les transferts thermiques pendant les étapes d'injection et de polymérisation [120]

Afin de maîtriser la complexité de ce procédé, les chercheurs ont décomposé le problème sous forme de modèles interagissant entre eux : la modélisation de l'écoulement, la modélisation de la partie cinétique de réaction ainsi que l'équation de chaleur pour décrire les transferts thermiques.

En France, la modélisation et la simulation du procédé RTM a été abordée à plusieurs reprises notamment pour les matériaux composites à base de matrice époxy-amines. A titre d'exemple, on peut citer ces travaux [121–123] sur la modélisation de l'écoulement ou encore ceux portant sur la problématique de cuisson [23,124].

Toutefois, il existe beaucoup moins de travaux sur la modélisation et la simulation du procédé RTM des composites à matrices Cyanates Esters du fait que leur mise en œuvre par procédé RTM est plus récente comparé aux systèmes époxy-amine. On peut citer la thèse de Georjon (1994) sur l'étape de réticulation des systèmes dicyanates esters [75] ainsi que celle de Leroy (2000) sur la cinétique de réaction et de l'écoulement d'un système dicyanate ester [120].

Il a également été constaté qu'il existait peu de travaux effectués sur les systèmes Triazines Phénoliques, principalement sur l'étape de réticulation étudié par l'équipe de Guenther, laboratoire AirForce [118,125,125–127].

La suite de cette partie présentera dans un premier temps l'état de l'art sur les principales transformations physico-chimiques d'un système réactif thermodurcissable lors de la polymérisation et abordera plus en détails les travaux bibliographiques sur les système CEs.

## **I.2.2 Mécanismes réactionnels et modèles cinétiques du système cyanate ester**

La formation du réseau polycyanurate est assuré par la cyclotrimérisation. Ce processus est en effet un processus de polymérisation procédant par étapes successives indépendantes. Tout d'abord, les groupements fonctionnels réagissent entre eux pour former des dimères ensuite des trimères et ensuite des oligomères plus long engendrant des polymères à chaîne longue.

La modélisation de ce type de réseau peut être effectuée par différentes approches telle que l'approche théorique basée sur le calcul statistique de la distribution des différentes masses molaires moyennes [128,129]. D'autres modèles statistiques ont également étudié l'évolution du réseau tridimensionnel en lien avec la gélification (voir paragraphe I.2.3).

Il existe également l'approche numérique par simulation Monte-Carlo qui a été développée par Gupta et al. dans le cadre de l'étude de l'effet de diffusion chimique de la réaction d'homopolymérisation sur le processus de gélification d'un système réactif [130]. Une autre approche repose sur l'utilisation de modèles dits phénoménologiques. Cette approche est relativement simple du fait qu'elle tient compte seulement des concentrations des espèces réactives. Elle est retenue dans le cadre de cette étude.

La cyclotrimérisation des fonctions cyanates ester fait intervenir trois groupements fonctionnels pour former des cycles triazines. Toutefois, compte-tenu de la nature du système CE (présence d'éventuelles impuretés issues de l'amorçage de la polymérisation à partir du monomère), plusieurs réactions peuvent avoir lieu au cours de la polymérisation (simultanément ou non). Le résidu phénolique (issu de la synthèse du monomère CE) est un exemple d'impureté présent dans le système CE. Il joue un rôle important du fait qu'il amorce la réaction de polymérisation. Il faut noter que la réaction se produit uniquement si des acides, des acides de Lewis ou des bases sont présents initialement [7]. La figure 1.13 représente le mécanisme de réaction proposé par Grigat [131] et repris par Bauer et Alla [74].

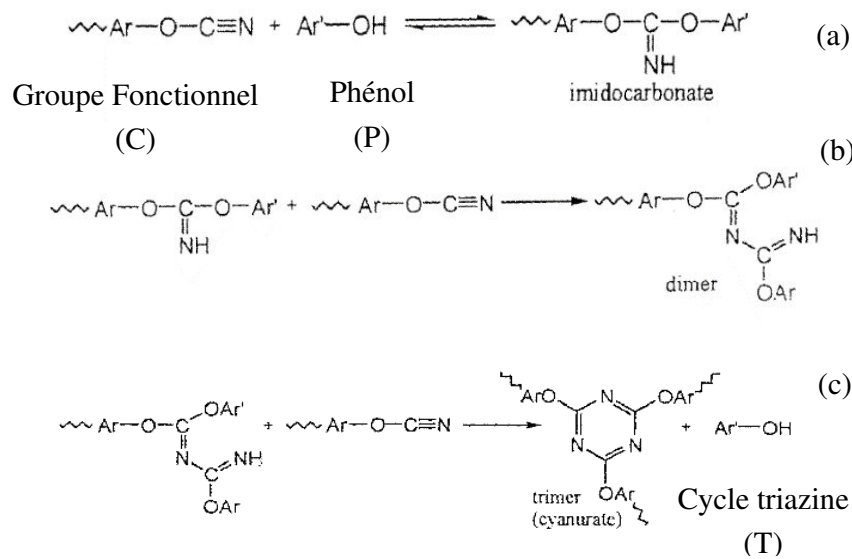


Figure 1.13 : Réaction avec les phénols [132]

Tout d'abord, le phénol réagit avec un groupe  $-\text{OCN}$  pour donner une espèce intermédiaire appelée *imidocarbonate* (a). Ensuite, l'imidocarbonate fait intervenir un groupe  $-\text{OCN}$  conduisant à un dimère (b). Finalement, le dimère réagit à son tour avec une troisième fonction  $-\text{OCN}$  pour former le cycle triazine (c).

Ainsi l'équation de la réaction traduisant la formation du cycle triazine s'écrit de la façon suivante (équation 1.1) :



Avec C : le monomère cyanate ester ( $-\text{OCN}$ ) ; P : phénol ; T : cycle triazine

Les cycles triazines catalysent à leur tour la réaction de polymérisation. Ils jouent donc un rôle autocatalytique [85]. De ce fait l'équation de la vitesse de réaction est (équation 1.2) :

$$-\frac{d[C]}{dt} = k'' [C]^n [T]^m [P]^l \quad \text{Equation 1. 2}$$

Avec [C] : concentration des monomères CE, [P] : concentration du phénol ; [T] : concentration du triazine ;  $k^n$  : constante de réaction ; n, m et l : ordres partiels de réaction

La concentration des monomères CEs ainsi que la concentration du triazine peuvent être exprimés en fonction du degré de conversion  $\alpha$  et de la concentration initiale des fonctions CEs  $[C]_0$  (équation 1.3 et 1.4) :

$$[C] = [C]_0 (1 - \alpha) \quad \text{Equation 1. 3}$$

$$[T] = \frac{1}{3}[C]_0\alpha \quad \text{Equation 1. 4}$$

Par conséquent, l'utilisation des équations 1.3 et 1.4 dans l'équation 1.2 conduit à l'équation 1.5 :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k^n [P]^l \left(\frac{1}{3}\right)^m [C]_0^{m+n-1} \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad \text{Equation 1. 5}$$

La concentration  $[C]_0$  est une constante. Par ailleurs la concentration [P] varie légèrement en fonction du temps mais autour de sa valeur initiale. [P] peut ainsi être considérée comme une constante (mais pas forcément faible). En outre, les intermédiaires de réaction sont supposés faibles. Ceci justifie donc l'application du principe de l'approximation des états quasi stationnaires (AEQS). Cette hypothèse permet de simplifier l'équation cinétique (équation 1.5) dérivée du mécanisme de réaction à caractère complexe par la formule suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2 \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad \text{Equation 1. 6}$$

Avec  $k_2$  est constante et égale à  $[P]^l \left(\frac{1}{3}\right)^m [C]_0^{m+n-1}$ .

L'équation 1.6 décrit ainsi le mécanisme auto-catalytique de la réaction.

Par ailleurs, certains fournisseurs industriels introduisent une faible quantité d'ions métalliques. La figure 1.14 schématise le mécanisme proposé par Simon et Gilham en 1993 [85], en rapport avec ceux-ci :

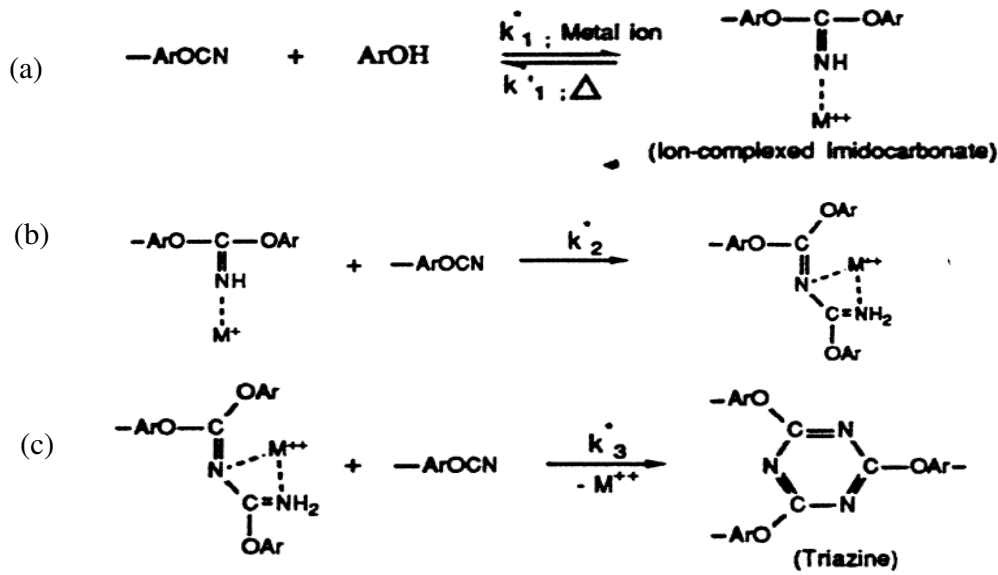


Figure 1.14: Mécanisme de réaction avec un catalyseur métallique [85]

En présence d'ions métalliques (ou d'un catalyseur ajouté volontairement), le phénol réagit avec une fonction -OCN pour donner tout d'abord un imidocarbonate complexé (a) susceptible d'accélérer la réaction [132]. Ensuite, le principe est le même dans le sens où l'espèce (a) réagit avec une deuxième fonction pour conduire à un dimère, qui à son tour, s'associe à un troisième groupement fonctionnel pour former le cycle triazine.

Si la quantité de catalyseur est importante, il convient de négliger le mécanisme auto-catalytique et l'équation de la réaction devient (équation 1.7) :



Avec C : le monomère cyanate ester (-OCN) ; P : phénol ; T : cycle triazine et M : ions métalliques.

Ainsi la vitesse de réaction est exprimée par l'équation (équation 1.8) :

$$-\frac{d[C]}{dt} = k' [C]^n [M]^o [P]^l \quad \text{Equation 1.8}$$

Avec k' : constante de la réaction et l'exposant o : ordre de la réaction. L'équation 1.8 peut également être exprimée en fonction de l'avancement de la réaction (équation 1.9):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k' [M]^o [P]^l \left(\frac{1}{3}\right)^m [C]_0^{n-1} (1-\alpha)^n \quad \text{Equation 1.9}$$

L'équation 9 peut être simplifiée en raison des constantes [C<sub>0</sub>], [P] et [M] (équation 1.10):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha)^n \quad \text{Equation 1. 10}$$

Avec  $k_1 = k'[M]^o[P]^l\left(\frac{1}{3}\right)^m[C]_0^{n-1}$

L'équation 1.10 d'ordre-n décrit généralement la cinétique de réaction générique des polymères thermodurcissables [133]. Par ailleurs, comme pour la majeure partie des systèmes thermodurcissables, les deux mécanismes, catalytique et auto-catalytique coexistent, ce qui mène à l'équation proposée par Kamal et Sourour longuement utilisée pour les résines époxydes et des polyesters insaturés [134] (équation 1.11) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2\alpha^m(1 - \alpha)^n + k_1(1 - \alpha)^n \quad \text{Equation 1. 11}$$

Les constantes k<sub>1</sub> et k<sub>2</sub> suivent une loi d'Arrhenius (équations 1.12 et 1.13) :

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad \text{Equation 1. 12}$$

$$k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad \text{Equation 1. 13}$$

Ainsi, l'étude de l'évolution de la cinétique de réaction au cours du temps requiert la détermination des paramètres m, n, k<sub>1</sub> et k<sub>2</sub>. Toutefois, il est à noter que ces modèles sont de type *phénoménologique*, c'est-à-dire que la cinétique de réaction est décrite principalement en fonction du degré de conversion et du temps sans considérer les espèces chimiques présentes ni certains facteurs extérieurs tels que l'humidité par exemple.

### I.2.2.1 Réaction avec l'eau

Les matrices Cyanates Esters, une fois réticulées, sont connues pour leur faible reprise d'humidité (0.5-2.5%) [135,136] comparées aux résines organiques tels que les époxys (2-6%) et les BMIs (4-4.5%) [137]. Celles-ci présentent, toutefois, une forte sensibilité à l'humidité pendant l'étape de polymérisation qui se traduit par la réaction des monomères CEs avec l'eau.

L'eau peut exister sous forme d'impureté (à l'issue de la synthèse du prépolymère) ou dans un environnement d'élaboration mal maîtrisé. Elle réagit avec les fonctions cyanates (dans un milieu acide) pour former le carbamate. La figure 1.15 schématise la réaction avec l'eau proposée par Shimp [137]. Selon la nature du monomère CE et le type du catalyseur ajouté, les carbamates sont formés à partir de 140°C-180°C [137,138].

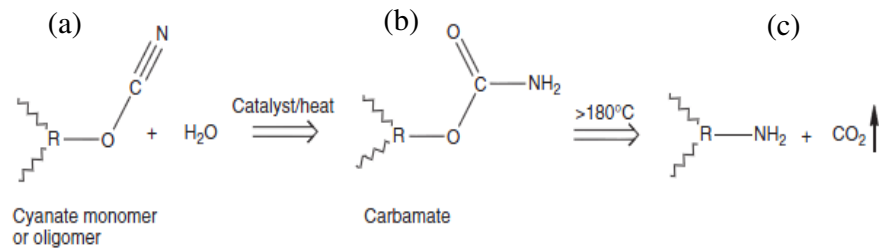


Figure 1.15 : Hydrolyse des carbamates induite par la réaction des monomères CEs avec l'eau [137]

Tout comme les autres matrices organiques, les facteurs suivants sont susceptibles d'influencer (augmenter ou limiter) la sensibilité d'un polymère à l'humidité [139] : la nature du monomère (types de liaisons chimiques, masse molaire), la nature du réseau réticulé (nature des ponts de réticulation, densité du réseau tridimensionnel), le type de renfort, le cycle thermique appliqué ainsi que l'ajout d'autres composants (plastifiants, catalyseurs, mélange avec un autre monomère). A titre d'exemple, le catalyseur métallique de type  $Zn^{2+}$  augmente jusqu'à dix fois plus la sensibilité de la matrice à l'humidité et le risque d'hydrolyse (décomposition chimique sous l'action de l'eau) par rapport aux catalyseurs métalliques tels que les  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , ou  $Cu^{2+}$  [140].

Il convient de noter que, au-delà de  $180^{\circ}C$ , l'hydrolyse du monomère entraîne la décomposition des carbamates qui donne lieu, d'une part, à un dégagement gazeux de dioxyde de carbone  $CO_2$  faisant apparaître des cloques (délaminage pour le matériau composite) à des températures élevées (figure 1.16). D'autre part, des fonctions amines, produits de l'hydrolyse, sont susceptibles de réagir avec les monomères de départ en raison de leur caractère réactif (porteur d'hydrogène mobile). Par conséquent, cette réaction entre en compétition avec la formation des cycles triazine et entraîne donc une chute de  $T_g$  [141,142]. De même, une résine partiellement polymérisée peut également absorber l'humidité.

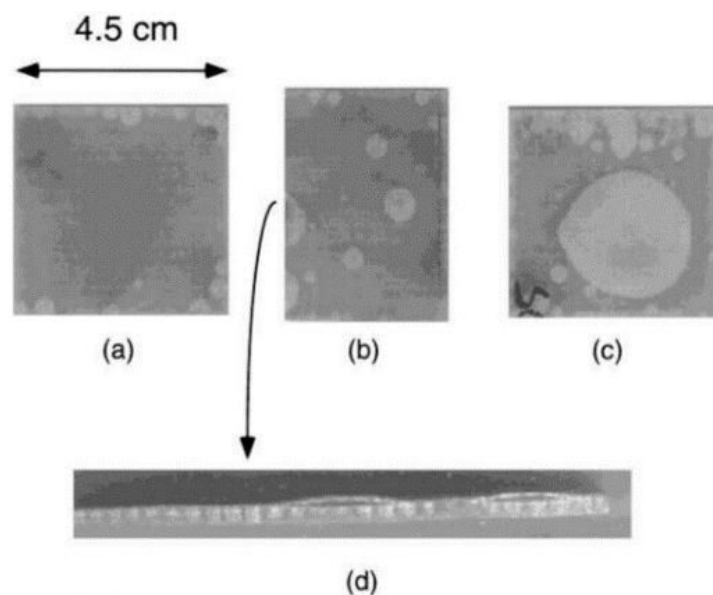


Figure 1.16 : Délaminage du matériau composite [143]

Pascault et al. a étudié l'effet de la présence des carbamate sur les propriétés thermo-cinétique de matrice dicyanate ester bisphénol A (DCBA) [144]. Pour ce faire, le monomère a été mélangé avec différents taux massiques de dicarbamates (variante de carbamate) allant de 0.5% jusqu'à 50%.

Il a conclu que la présence d'un faible taux de carbamates (<4%, quantité trouvée initialement dans une matrice CE crue) est favorable à la cinétique de polymérisation puisque celui-ci joue le rôle de catalyseur. Cet effet est illustré par la figure 1.17 montrant que l'augmentation du taux du dicarbamate entraîne une apparition plus tôt du degré d'avancement. Plus, particulièrement, l'ajout d'un faible taux de dicarbamate (c) sous condition entraine un effet cinétique proche de celui observé pour un système pur sous air (b).

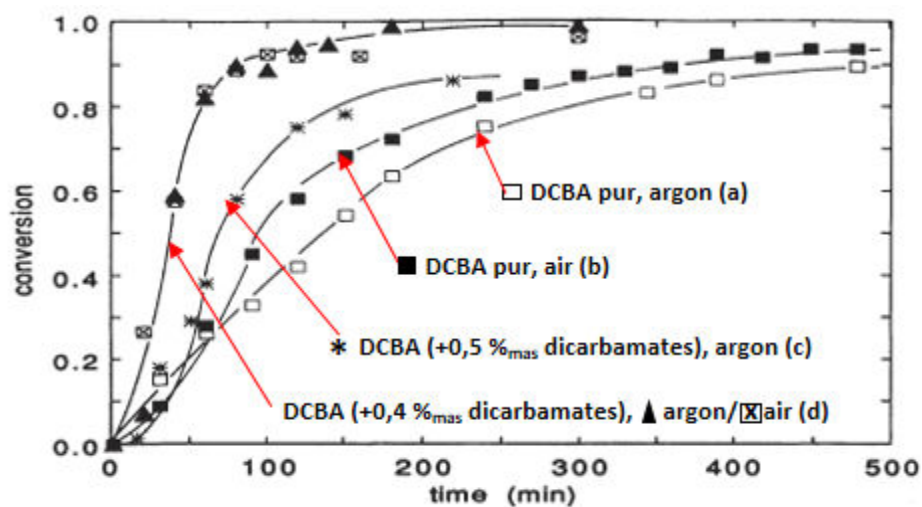


Figure 1. 17 : Evolution du degré d'avancement des systèmes DCBA sans et avec l'ajout des carbamates sous atmosphère inerte (argon et air)

Par ailleurs, Pascault a noté l'influence de la présence des dicarbamates sur la température de transition vitreuse du réseau DCBA entièrement réticulé  $T_{g\infty}$  (figure 1.18.a) et sur la gélification (figure 1.18.b).

En effet, la présence d'une quantité importante des dicarbamates implique une diminution considérable de la  $T_{g\infty}$ . Cette baisse est liée à la réaction des carbamates avec les monomères OCNs formant des chaînes linéaires empêchant la formation du réseau tridimensionnel correctement et implique par conséquent la chute de la densité du réseau réticulé.

Par ailleurs, le degré d'avancement du point gel augmente avec le taux des dicarbamates initialement présent quel que soit l'atmosphère de mesure (air ou argon). Cette augmentation est due à la formation des jonctions linéaires susceptible d'augmenter le degré d'avancement au point gel.



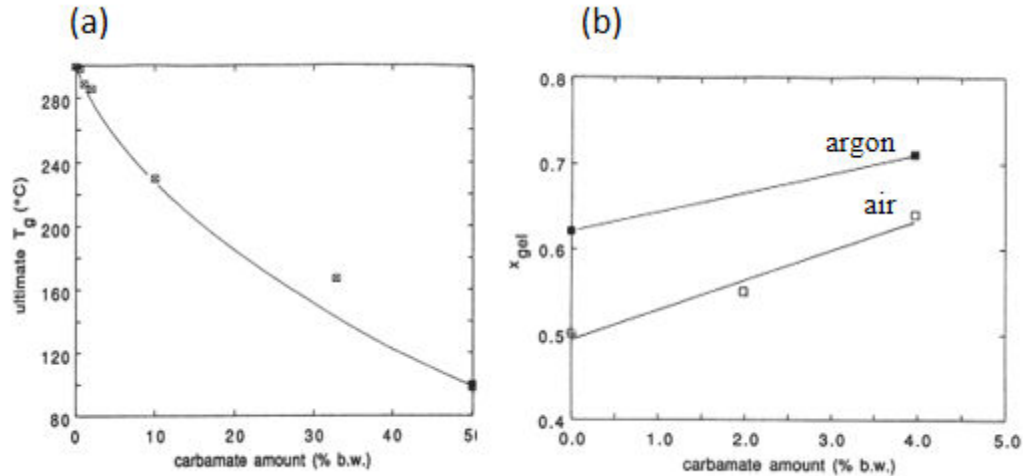


Figure 1.18 : Evolution du degré d'avancement des systèmes DCBA sans et avec l'ajout des carbamates sous atmosphère inerte (argon et air)

Outre l'interaction du système avec des espèces réactives (phénols, amines) pendant la mise en œuvre par RTM, ainsi que sa sensibilité à l'humidité, les résines CE sont susceptibles de subir une dégradation thermique. Ainsi, une vitesse de chauffe trop élevée est susceptible de conduire à des inhomogénéités de réticulation voire à un emballement de la réaction.

### I.2.2.2 Dégradation du réseau polycyanurates

Le mécanisme de dégradation (figure 1.19) par thermo-oxydation (milieu non confiné) du réseau polycyanurates débute par la thermolyse des liaisons éthers –O– (350°C - 420°C) [145], suivie par la décomposition des cycles triazines. Dans des conditions anaérobiques (non oxydantes), la pyrolyse n'a lieu qu'à des températures supérieures ou égales à 450°C via une rupture homolytique (formation de radicaux) des entités hydrocarbures du squelette carboné [84,145,146].

La dégradation du réseau polycyanurates génère, d'une part, des espèces volatiles de type HCN, HOCN, CO<sub>2</sub> et CO (systématique en présence ou en absence d'O<sub>2</sub>) [145]. D'autre part, la pyrolyse du réseau donne lieu à la formation d'un résidu carboné dont le taux de carbonisation dépend essentiellement de la composition des composés aromatiques au sein du squelette carboné. La figure 1.20 représente une étude thermogravimétrique de quelques résines CE (tableau 1.1). Le taux de carbonisation (>60%) est plus important pour les résines PTs (PT30 et XU 371).

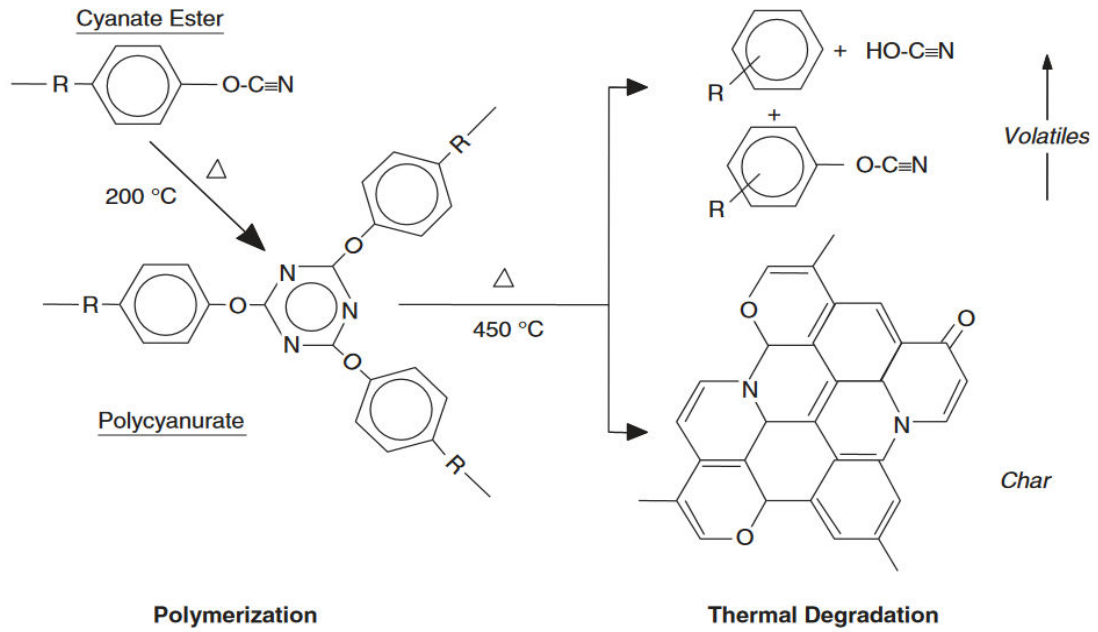


Figure 1.19 : Polymérisation (a) et pyrolyse (b) du réseau polycyanurates [84]

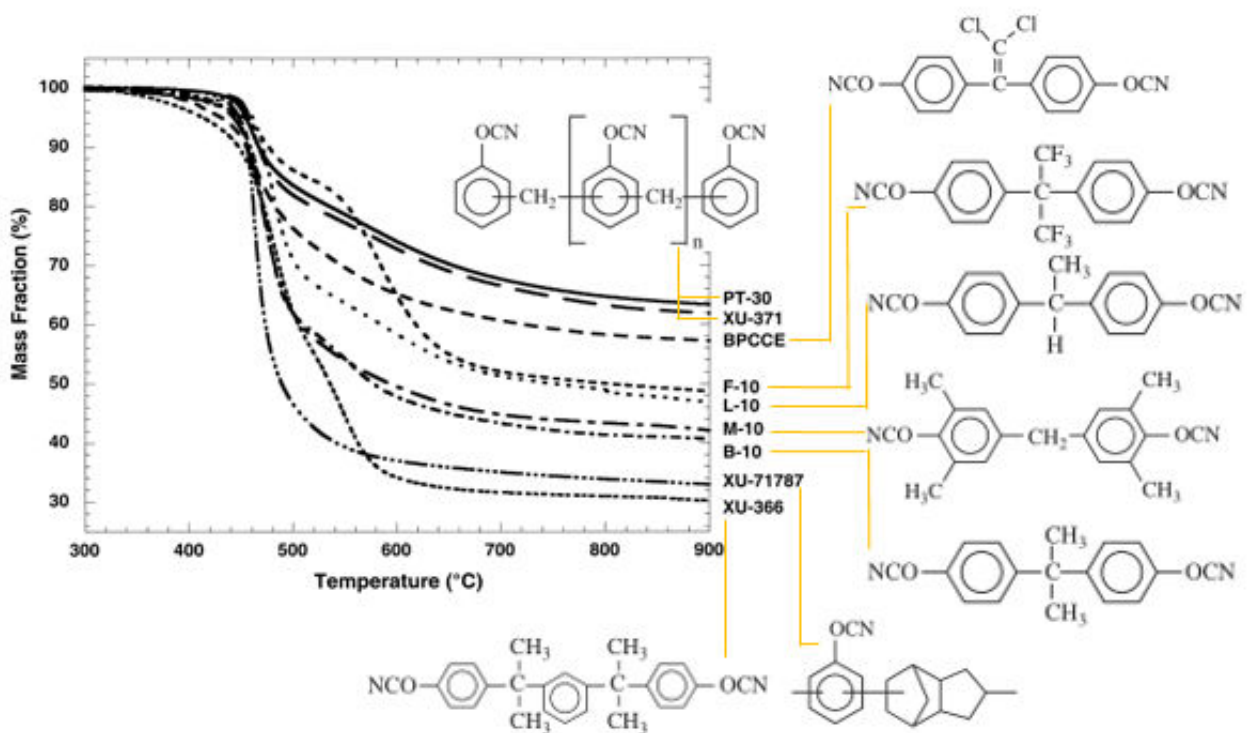


Figure 1.20 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des différentes matrices CE [145]

Ainsi, après avoir présenté les caractéristiques des réseaux polycyanurates à travers l'étude cinétique et les mécanismes de dégradation, la partie suivante portera sur les principaux phénomènes de transformation structurale d'un système réactif, à savoir la gélification et la vitrification.

## I.2.3 Phénomène de gélification des systèmes Cyanates Esters

### I.2.3.1 Principe de la gélification

La gélification intervient pendant le processus de réticulation d'un système thermodurcissable entraînant des modifications importantes aux niveaux des propriétés physico-chimiques. Il est admis que la gélification correspond au stade où ce réseau devient un réseau macromoléculaire infini tout en enfermant de nombreuses chaînes libres (figure 1.21. b) laissant apparaître des molécules de grandes dimensions insolubles appelées microgels.

Le point de gel est détecté quand ces microgels s'agglomèrent pour former un macrogel (figure 1.21. c). Pour déterminer le point de gel, deux approches sont possibles, une approche théorique et une approche expérimentale.

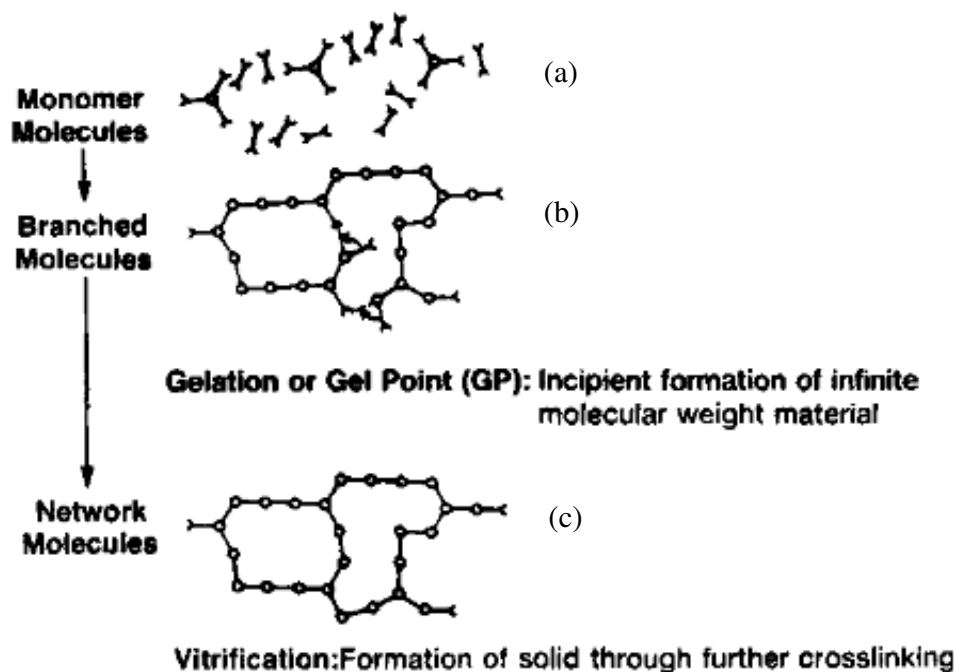


Figure 1.21 : phénomène de gélification [147]

### **I.2.3.2 Détermination du point gel par approche théorique des systèmes CEs**

Les travaux sur l'étude de l'évolution des systèmes CEs en lien avec le phénomène de gélification ont été initialement menés en utilisant une approche théorique qui repose sur des calculs statistiques de la formation du réseau tridimensionnel polycyanurates par approximation du champ moyen [148] ou par théorie de percolation [149] ou par la méthode de calcul informatique Monte Carlo [150]. L'objectif est de déterminer le degré d'avancement (ou conversion) au gel  $\alpha_{gel}$  pour les systèmes CEs [151–154].

Cette approche théorique repose sur plusieurs hypothèses [155]:

- La réaction de cyclotrimérisation est la seule prise en compte,
- Les groupements fonctionnels sont équiréactifs (absence de l'effet de substitution),
- Toutes les réactions sont intermoléculaires, c'est-à-dire, qu'il n'existe pas de formation de « macro-cycles »
- Pas d'effet de diffusion, la réaction est sous contrôle chimique jusqu'au gel

### **I.2.3.3 Observation du point gel par approche expérimentale**

#### ***1.2.3.3.a Quelques méthodes expérimentales permettant la détermination du point gel***

D'un point de vue expérimental, le point gel est associé à l'augmentation brutale de la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  qui tend vers l'infini. Il existe différentes techniques permettant de mesurer directement la masse molaire moyenne en nombre tel que la chromatographie par perméation de gel ou la tonométrie [156]. Toutefois, l'utilisation de cette méthode est possible seulement si la composition chimique exacte du polymère est connue.

Une autre méthode souvent utilisée, indépendante de la composition chimique de la matrice et permettant de repérer la gélification d'un système thermodurcissable, est proposée à partir de mesures *rhéologiques*. En effet, la gélification correspond à la transition de l'état liquide à l'état caoutchoutique où les macromolécules se forment.

Cette transition est marquée par un changement de comportement rhéologique qui se traduit par l'augmentation brusque de la viscosité. La viscosité augmente très rapidement à partir d'un certain temps de réaction et le temps gel est fixé comme le temps au bout duquel la viscosité atteint une valeur fixée par les auteurs, par exemple 50000 Pa.s valeur définie par Chambon et Winter (1986) [157].

Expérimentalement, la viscosité peut être mesurée à l'aide d'un rhéomètre en appliquant une fréquence  $f$  (Hz), une vitesse de déformation  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ). L'appareil permet de déterminer les composantes visqueuse  $G''$  et élastique  $G'$  du module complexe, ainsi que la viscosité complexe  $\eta^*$ . Différents critères sont proposés dans la littérature permettant de définir le temps gel [158–160] :

- Le point d'intersection des composants  $G'$  et  $G''$ ,
- Le point d'inflexion de la courbe représentative de  $G''$ ,
- Le croisement des courbes de la tangente de l'angle de perte  $\delta$  à différentes fréquences de sollicitation

Une fois que la valeur du temps gel est déterminée, il est tout à fait possible de remonter à la valeur de conversion au gel  $\alpha_{gel}$  par moyen de mesure thermique de type DSC en traçant la viscosité en fonction du degré d'avancement.

#### ***1.2.3.3.b Déviation du point gel des systèmes Cyanates Esters***

Pour les systèmes dicyanates, le  $\alpha_{gel}$  théorique a été estimé par la théorie du champ moyen à 0.5 [151]. Or, d'un point de vue expérimental, la valeur de  $\alpha_{gel}$  a fait l'objet de plusieurs controverses : la valeur théorique de  $\alpha_{gel}$  (0.5) pour un mélange de monomère à base de cyanate ester/époxy a été validée uniquement par Bauer et al. en utilisant le moyen de DSC (Analyse calorimétrique différentielle à balayage) et par spectroscopie Infra-Rouge.

En revanche, Gupta et Macosko (tenant compte du phénomène cinétique de diffusion) ainsi que Osei-Owzu et al. ont trouvé une valeur  $\alpha_{gel}$ , de l'ordre de 0.6-0.65 pour le monomère Bisphenol A Dicyanates, déterminée par les méthode de DSC, spectroscopie IR et spectroscopie RMN [161,162]. Gilham et al. ont déterminé une valeur  $\alpha_{gel}$  de 0.64 pour le monomère Bisphenol M dicyanate en ayant recours aux mesures rhéologiques. De même, Georjon et al. ont déterminé la valeur de  $\alpha_{gel}$  expérimentalement pour le système dicyanate Arocy B-10<sup>®</sup> [163] par le moyen de DSC. Il a constaté que la valeur de  $\alpha_{gel}$  déterminée sous air (0.62) était plus élevée comparée à celle évaluée sous argon (0.5) pour un même taux de conversion maximal.

La déviation des valeurs expérimentales par rapport à la valeur théorique a été expliquée par l'équipe de la DRET (Délégation Générale pour l'Armement, Direction de la Recherche et de la Technologie) dans leur rapport synthétique sur les travaux de recherche sur les résines Cyanates ester [155]. En effet, il est vrai que la conversion au gel est indépendante de la température, elle est toutefois sensible à l'atmosphère de mesure. Les mesures menées sous air risquent d'entraîner le non-respect de certaines hypothèses énoncés dans l'approche empirique en raison de la formation probable de réactions secondaires, notamment avec l'humidité, la formation des espèces secondaires autres que les cycles triazines (comme les dimères) ou encore la présence des réactions intramoléculaires susceptibles de pousser la conversion gel jusqu'à 0.75 [155].

En résumé la valeur de la conversion au gel est de l'ordre de 0.5-0.75. A titre de comparaison, cet intervalle de valeurs reste comparable aux valeurs  $\alpha_{gel}$  associées aux systèmes époxy-amines (0.5-0.8).

### I.2.4 Phénomène de vitrification des systèmes Cyanates Esters

La vitrification correspond au passage de l'état liquide ou caoutchoutique (si la gélification a eu lieu lors d'une première étape) à un état vitreux. Cet état est caractérisé par une mobilité réduite des espèces réactives ainsi que par une diminution de la vitesse de réaction.

La figure 1.22 représente un exemple de diagramme temps-température-transformation (TTT) décrivant les différentes transitions d'une résine CE (Arocy-B10®).

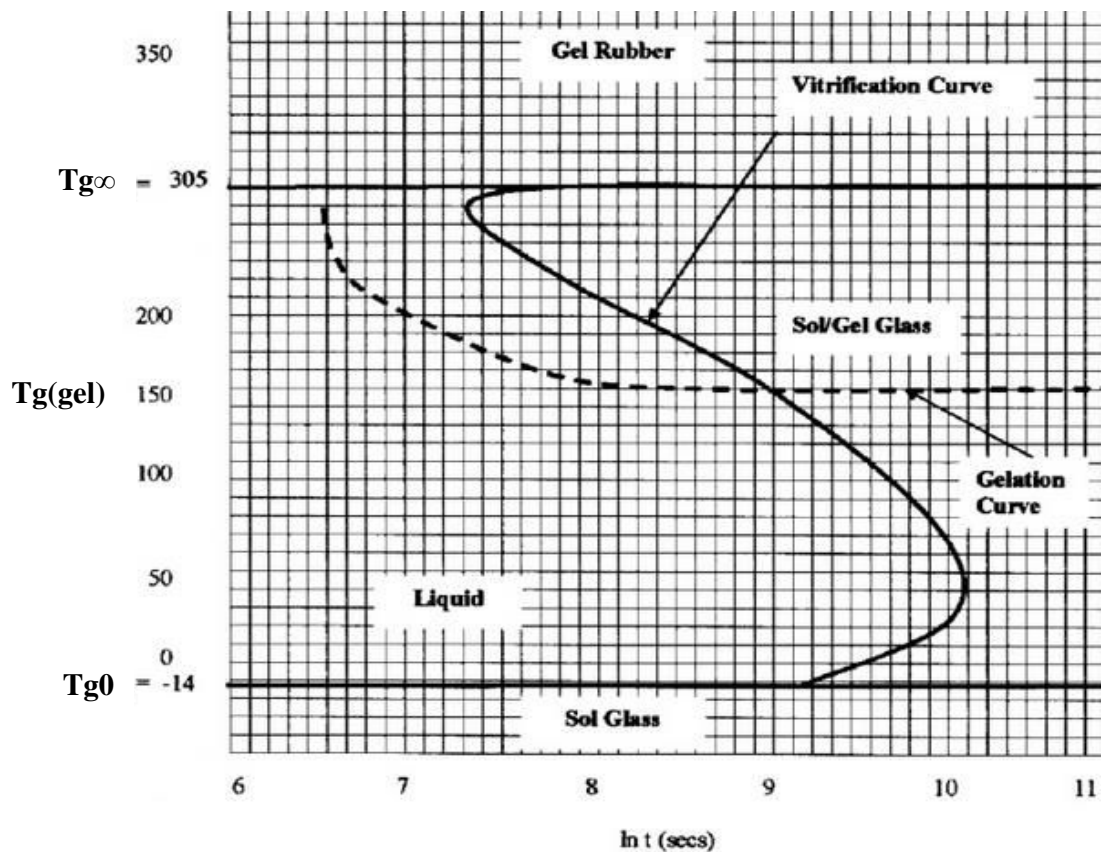


Figure 1.22 : Diagramme TTT (Arocy-B10®) [164]

Ce diagramme permet de connaître l'état du système à différentes températures isothermes. Il existe ainsi trois températures critiques : la  $Tg_0$  (température de transition vitreuse du monomère non réagi), la  $Tg(gel)$  (température de transition vitreuse au point gel) et la  $Tg_\infty$  (température de transition vitreuse du réseau complètement réticulé). Remarquons qu'à  $Tg(gel)$ , les deux phénomènes, la gélification et la vitrification, ont lieu simultanément. Selon la température  $T$ , il existe quatre possibilités d'évolution du système :

- $T < T_{g0}$  : le système demeure à l'état de sol vitreux
- $T_{g0} < T < T_g$  (gel) : le système vitrifie avant de gélifier : il passe d'un état de sol vitreux à un état de sol-gel vitreux. Il n'y a qu'une polymérisation très limitée à cette température.
- $T_g$  (gel)  $< T < T_{g\infty}$  : le système gélifie avant de vitrifier. Une réticulation (partielle ou totale) est possible.
- $T > T_{g\infty}$  : le système réticule. Il gélifie sans jamais vitrifier

Ainsi, la température de transition vitreuse évolue au cours de la réticulation depuis  $T_{g0}$  jusqu'à  $T_{g\infty}$  suivant le degré de polymérisation du système organique. Cette évolution est caractérisée par un facteur appelé taux d'avancement  $\alpha$  (dit également degré de conversion, taux de réaction). Le taux d'avancement est souvent utilisé pour étudier la cinétique des résines. Ces deux paramètres importants sont mesurables et peuvent être déterminés expérimentalement : calorimétrie différentielle à balayage (DSC) modulée, analyse mécanique dynamique (DMA) ou analyse thermomécanique pour la  $T_g$ , et DSC, chromatographie ou spectroscopie infra-rouge pour la conversion.

Il est possible de suivre le processus de vitrification pendant la polymérisation en fonction du degré d'avancement. Du fait que la matrice CE est une matrice thermodurcissable, montrant une seule réaction de polymérisation principale, les modèles de vitrification utilisés dans le cadre d'autres systèmes réactifs, les systèmes époxy-amines peuvent également être appliqués à cette famille de résine. Le tableau 1.4 récapitule les principaux modèles de vitrification (liste non exhaustive).

Modèle	Paramètres	Auteurs
$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\left[\frac{E_x}{E_m} - \frac{F_x}{F_m}\right] x}{1 - \left(1 - \frac{F_x}{F_m}\right) x}$	$\frac{E_x}{E_m}$ = rapport des énergies de réseaux $\frac{F_x}{F_m}$ = rapport des mobilités des segments moléculaires T <sub>g0</sub> : température de transition vitreuse du monomère	Di-Benedetto rapporté par Nielsen (1969) [165]
$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x}$	$\lambda$ : paramètre ajustable, $\lambda = \frac{F_x}{F_m}$ T <sub>g∞</sub> : Température de transition vitreuse du réseau complètement réticulé	Di-Benedetto rapporté par Enns et Gilham (1983)[166]
$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\frac{\Delta C p_{\infty}}{\Delta C p_0} x}{1 - \left(1 - \frac{\Delta C p_{\infty}}{\Delta C p_0}\right) x}$	$\Delta C p_0$ et $\Delta C p_{\infty}$ : variation de capacité calorifique respectivement (état pur et réticulé)	Pascault-Williams(1990) [167]
$T_g = [T_{g\infty} - K_1(1 - x)](1 + K_2 \frac{x}{1-x})$	P: degré d'avancement K <sub>1</sub> et K <sub>2</sub> :constantes	Stutz et al. (1990) [168]
$\ln T_g = \frac{(1 - x) \ln T_{g0} + \frac{\Delta C p_{\infty}}{\Delta C p_0} x \ln T_{g\infty}}{(1 - x) + x \frac{\Delta C p_{\infty}}{\Delta C p_0}}$	$\Delta C p_0$ et $\Delta C p_{\infty}$ : variation de capacité	Venditti et Gilham (1993) [169]

Tableau 1. 4: Modèles de vitrification

L'état de l'art sur la partie vitrification sera plus explicité dans le chapitre IV.



### **I.3 Conclusion du chapitre 1**

A travers ce chapitre, un état de l'art a été réalisé sur les matériaux composites Hautes Performances (HP), typiquement les composites à matrices organiques thermostables permettant de situer le contexte de notre étude et la justification du choix de la famille Cyanate ester (CE) utilisée dans le cadre de ce projet.

La présentation générale de la classe Cyanates esters a porté sur la présentation des principales formulations chimiques existantes sur le marché avec les spécificités de chaque sous famille (di-cyanate et Phénoliques Triazine) ainsi que leur compatibilité avec les procédés de mise en œuvre communément utilisés dans le secteur aéronautique.

Notre attention s'est principalement portée sur le procédé RTM sélectionné comme outil de mise en œuvre des composites à base de Fibres de carbone/Cyanate Ester. La problématique rencontrée lors de la mise en œuvre de ces composites à base matrice CE est la non maîtrise de l'étape de cuisson en raison de l'exothermie élevée des CEs.

Dans le but de répondre à cette problématique qui fera l'objet des chapitres suivants, un état de l'art a été établi (paragraphe 2.) sur la compréhension des principaux phénomènes physico-chimiques intervenant pendant la phase de polymérisation. Les chapitres suivants (chapitres 3 et 4) apporteront des éléments de réponses et contribueront à la compréhension thermo-cinétique du système cyanate ester.



## Chapitre II

# Matériaux et méthodes de caractérisation expérimentales

<b>II.1 MATERIAU COMPOSITE CYANATE ESTER/FIBRES DE CARBONE .....</b>	<b>47</b>
II.1.1 LA MATRICE PHENOLIQUE TRIAZINE PRIMASET-PT30® (PT30).....	47
II.1.2 PREFORME TISSEE EN FIBRES DE CARBONE (FC).....	49
<b>II.2 METHODOLOGIE DE PREPARATION DES COUPELLES DE RESINE PT30 PARTIELLEMENT RETICULEE.....</b>	<b>50</b>
II.2.1 PREPARATION DES COUPELLES DE RESINE .....	50
II.2.2 SUIVI DE LA CUISSON PARTIELLE D'ECHANTILLONS DE RESINE .....	51
II.2.3 DECOUPE DES ECHANTILLONS .....	52
<b>II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA RESINE PT ET DU COMPOSITE PT/FC .....</b>	<b>52</b>
II.3.1 CARACTERISATION EXPERIMENTALE A L'AIDE DE LA DSC.....	54
II.3.1.1 Principe de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	54
II.3.1.2 Protocoles de mesure DSC en mode dynamique .....	56
II.3.1.2.a Protocole mis en place pour la caractérisation de l'enthalpie totale de réaction $\Delta H_T$ .....	56
II.3.1.2.b Protocole de mesure de la température de transition vitreuse $T_g$ .....	57
II.3.1.2.c Protocole de mesure de la chaleur spécifique $C_p$ par DSC .....	59
II.3.1.3 Protocoles de mesure DSC en mode isotherme.....	60
II.3.2 CARACTERISATION EXPERIMENTALE THERMOMECHANIQUE.....	61
II.3.2.1 Mesure thermomécanique par DMA/TMA .....	61
II.3.2.1.a Principe de mesure DMA.....	61
II.3.2.1.b Protocole de mesure de $T_\alpha$ .....	61
II.3.2.1.c Mesure thermomécanique par TMA .....	62
II.3.3 CARACTERISATION DE LA CONDUCTIVITE DE LA RESINE PT30.....	62
II.3.3.1 Caractérisation de la conductivité de PT30 non polymérisée par le moyen de la plaque chaude gardée.....	63
II.3.3.1.a Principe de mesure.....	63
II.3.3.1.b Mise en place du dispositif plaque chaude gardée et protocole de mesure.....	63
II.3.3.2 Caractérisation par hot disk de la conductivité de la résine PT polymérisée .....	64
II.3.3.3 Caractérisation de la diffusivité du composite PT/FC à l'aide de Flash Laser.....	65
II.3.4 DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE PAR LA METHODE DE LA PESEE HYDROSTATIQUE .....	67

## Introduction

Ce chapitre présente le matériau composite étudié dans cette thèse ainsi que les moyens et les méthodes de caractérisation des propriétés, cinétique, physique et thermiques du système PT30 et du composite PT30/FC.

### II.1 Matériau composite cyanate ester/fibres de carbone

Le matériau étudié dans le cadre de la thèse est un composite à base de matrice organique thermostable, cyanate-ester de type phénolique triazine et d'un renfort tissé en mèches de carbone.

#### II.1.1 La matrice Phénolique Triazine Primaset-PT30<sup>®</sup> (PT30)

La résine Primaset-PT30<sup>®</sup> (PT30), (fournisseur Lonza<sup>®</sup>) est une résine organique thermodurcissable thermostable à précurseur phénolique appartenant à la famille Cyanate Ester (CE), plus précisément à la famille phénolique Triazine (PTs).

La figure 2.1.a présente la structure chimique du monomère de masse molaire de 320-420 g.mol<sup>-1</sup> et de masse volumique du monomère de 1.20 g.cm<sup>3</sup> [170]. La résine PT30 a particulièrement intéressé l'équipe de chercheurs de Gunther et al. [171] du laboratoire AirForce (US) en raison de ses remarquables propriétés physico-chimiques, typiquement la température de transition vitreuse (Tg) élevée.

Cette valeur élevée est due à la rigidité du réseau tridimensionnel réticulé appelé polycyanurates (figure 2.1.b). La rigidité de ce réseau est assurée par la nature covalente des liaisons chimiques et également par la densité spatiale élevée des cycles triazine aux énergies de liaison très élevées [118].

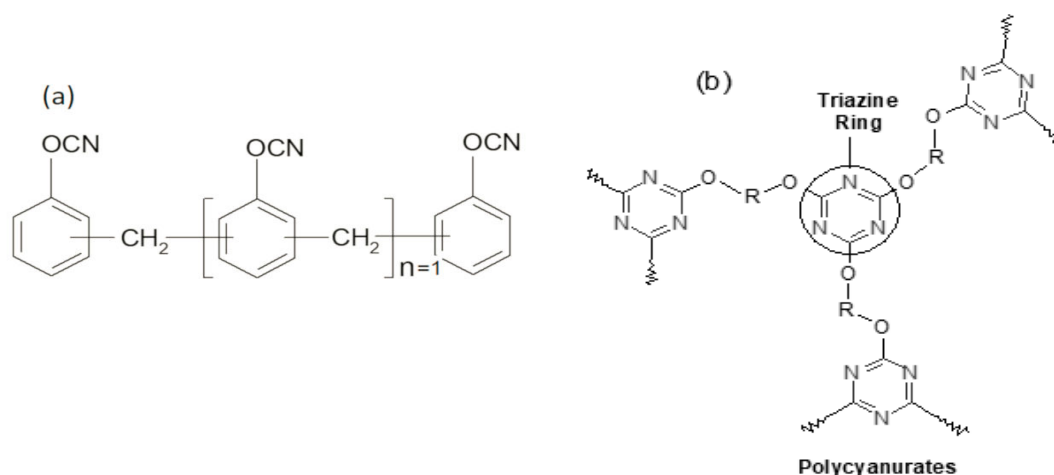


Figure 2. 1: réseau réticulé polycyanurates

Les résines CE possèdent une masse molaire entre 250 et 396 g.mol<sup>-1</sup> [172] pour les matrices Dicyanates et une masse molaire entre 320 et 420 g.mol<sup>-1</sup> [132] pour les phénoliques triazines. Par conséquent, la masse molaire des PTs relativement importante implique une viscosité très élevée à température ambiante à 25°C allant jusqu'à 250 Pa.s [137,173].

Ainsi pour une mise en œuvre par voie liquide (de type RTM par exemple), il est nécessaire de diminuer sa viscosité en augmentant la température jusqu'à 70-80°C pour atteindre des valeurs de processabilité de l'ordre de 100-300 mPa.s.

Outre les propriétés mécaniques et thermiques qui changent pendant le processus de réticulation, la couleur de la résine change également en fonction du degré d'avancement. On distingue 3 couleurs principales (figure 2.2) : une couleur jaune transparente à l'état cru, du jaune ambré après une cuisson partielle à 200°C correspondant à un degré d'avancement de 0.7-0.8 selon la durée de cuisson, et une couleur marron foncé après une post-cuisson.

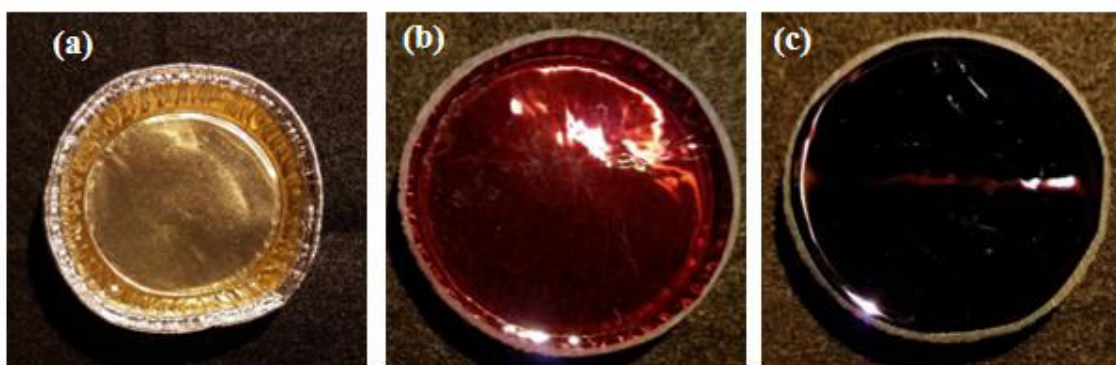


Figure 2. 2 : Changement de la couleur de la résine en fonction de l'état de réticulation, (a) état cru ; (b) partiellement réticulé à 200°C ; (c) post-cuisson

Des informations supplémentaires figurant dans la fiche technique du fournisseur et portant sur les propriétés, physique, thermique et mécanique de la résine PT30 sont rapportées dans le tableau 2.1.

<b>Tg (°C) tanδ par DMA</b>	>405
<b>Température (°C) de début de dégradation (onset ATG)</b>	420
<b>Taux d'humidité (%)</b>	<0.5
<b>Temps de gel à 200°C (min)</b>	30-70
<b>Coefficient de dilatation thermique CTE (10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), [-40..315°C]</b>	28
<b>Module de Young (GPa)</b>	4.07
<b>Déformation à la rupture (%)</b>	1.2-1.5

Tableau 2. 1 : Caractéristiques de la matrice étudiée (données fournisseur version papier) [170]

Par ailleurs, dans le cadre de cette étude, un catalyseur a été ajouté au système cyanate ester PT à différents niveaux de concentration. Par souci de confidentialité, il n'est pas possible de mentionner le type et la référence du catalyseur, ni la quantité ajoutée. Cela fait partie du savoir-faire de l'industriel Nimitech Innovation® (groupe Lauak) qui ne souhaite pas divulguer ces informations. Par conséquent, les niveaux de concentration du catalyseur ajouté au système PT seront désignés par des lettres alphabétiques (explicité dans le chapitre III).

### II.1.2 Préforme tissée en fibres de carbone (FC)

Il s'agit d'un renfort tissé sous le nom commercial HexForce®G0926 (assemblage réalisé par Hexcel composite®) [174], de contexture satin ¼ (figure 2.3), composé de filaments de carbone Tenax® HTA40 de chez Teijin. Les caractéristiques des filaments en termes de masse volumique et de propriétés thermiques sont présentées dans le tableau 2.2.

Propriétés	Masse volumique $\rho_f$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Chaleur spécifique $C_{pr}$ (J.Kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique $\lambda_f$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ),	Coefficient d'expansion CTE (10 <sup>-6</sup> . K <sup>-1</sup> )
Filaments de carbone	1.76	710	10	-0.1

Tableau 2. 2: propriétés des filaments de carbone du renfort HexForce®G0926 [175]

Le renfort tissé présente une contexture satinée qui possède une bonne drapabilité, c'est-à-dire, une capacité à épouser les formes du moule aisément, en comparaison avec les autres contextures tissées de type toile ou sergé du fait qu'elle possède moins de points de liage (entrecroisement entre fils chaînes et trames). C'est un excellent choix si on souhaite réaliser des pièces composites comportant des formes géométriques complexes, typiquement les nervures ou doubles courbures.

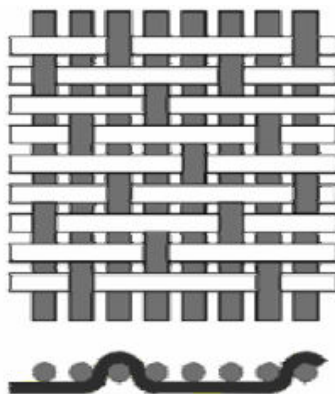


Figure 2. 3: Renfort tissé (armure satin)

## II.2 Méthodologie de préparation des coupelles de résine PT30 partiellement réticulée

### II.2.1 Préparation des coupelles de résine

Cette étape est très importante car la résine PT30 est très sensible à l'humidité et au changement de température. Par ailleurs, il a été constaté que la résine réagit avec certains types de moules en silicone et attaque ses parois (figure 2.4).

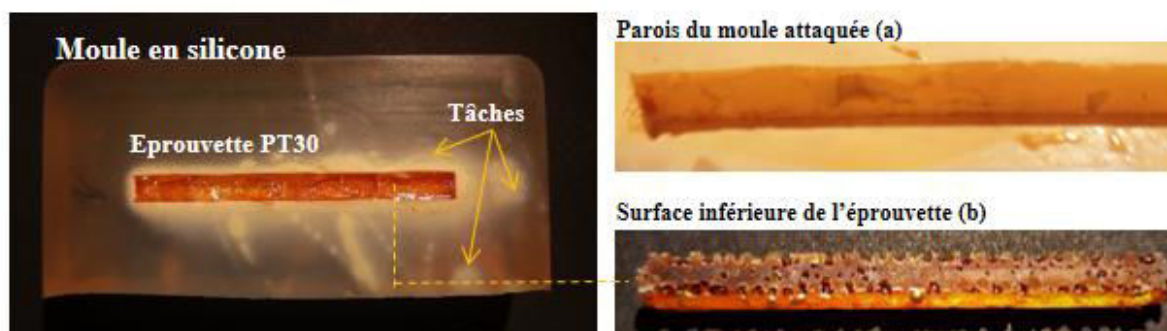


Figure 2. 4 : Réaction de la matrice avec un moule de silicone

La dégradation des parois en silicone se manifeste par l'apparition de tâches blanchâtres ou jaunâtres, suivie par le durcissement de ces dernières. Une quantité non négligeable de 'bulles' se forment. Par ailleurs, pendant la cuisson de l'éprouvette dans ce type de moule. Étant prisonnières, ces bulles d'air se condensent au niveau de la surface inférieure de l'éprouvette (b) jusqu'à la réticulation, rendant l'échantillon très poreux et inutilisable par la suite. De ce fait, il a été décidé d'utiliser des coupelles en aluminium.

Le protocole suivant décrit la préparation de la coupelle de résine : étant congelée à une température de  $-24^{\circ}\text{C}$ , la première étape consiste à décongeler le pot de résine à température ambiante pendant 15 à 30 minutes (selon la taille du pot).

Ensuite, le pot est chauffé à  $60^{\circ}\text{-}80^{\circ}\text{C}$  pour ramollir la résine et se débarrasser des bulles prisonnières dans le contenu du pot. Une fois ramollie, la résine est versée dans des coupelles en aluminium de diamètre de 40 mm.

## II .2.2 Suivi de la cuisson partielle d'échantillons de résine

Avant d'introduire la résine dans le four, celui-ci est préchauffé à 60-80°C pour homogénéiser sa température et ramollir la résine. Afin d'éviter un emballement exothermique de la résine, un suivi en température est assuré en intégrant des thermocouples.

Un premier thermocouple est introduit dans le four permettant de relever sa température afin de pouvoir la comparer à la température de consigne. Un thermocouple est inséré au milieu de chaque coupelle (sans toucher le fond) pour suivre la température dans la résine.

L'ensemble des thermocouples est lié à un boîtier enregistreur Picolog<sup>®</sup>, qui est à son tour branché sur un PC d'acquisition permettant d'enregistrer en temps réel le temps et la température. La figure 2.5 présente un exemple de suivi de la température du four et des coupelles de résine réticulées à différentes durées de cuisson.

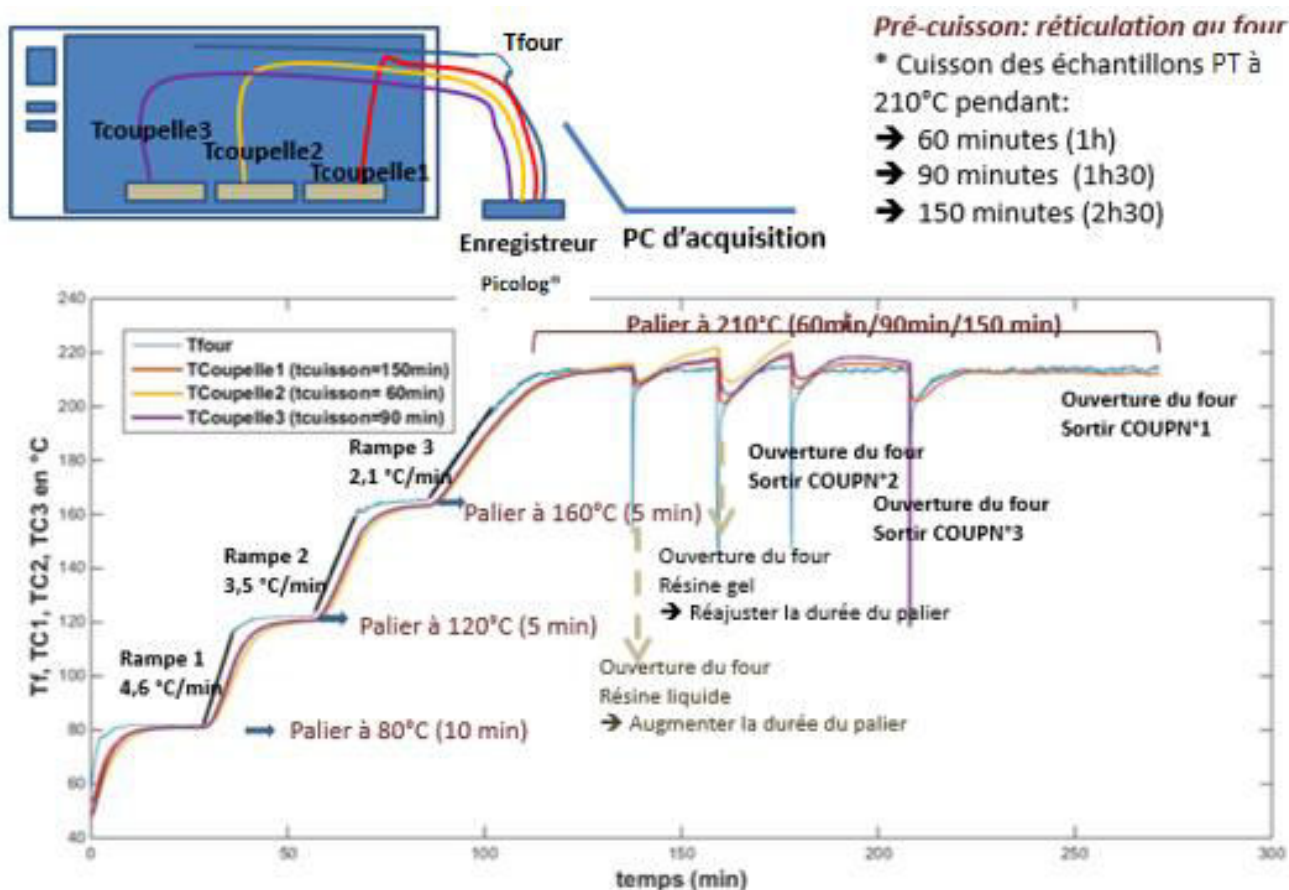


Figure 2. 5: Suivi du cycle de cuisson des coupelles de résine PT

Il est à noter que nous ne pouvons pas programmer de rampe de chauffe pour ce four, c'est pour cette raison qu'il est nécessaire de suivre de près les évolutions de rampe de chauffe pour s'assurer qu'elle n'excède pas  $5,0 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , et éviter le risque d'un emballement de la réaction sous l'effet de sa forte exothermie.



## II .2.3 Découpe des échantillons

Après réticulation, les échantillons de résine sont principalement destinés à des mesures de DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) afin de déterminer le degré d'avancement et la température de transition vitreuse, ainsi qu'à des mesures de DMA (Analyse Mécanique Dynamique) pour déterminer les propriétés mécaniques dynamiques de la résine.

Afin d'obtenir une bonne précision (de l'ordre du millimètre), ainsi qu'une bonne reproductibilité et fiabilité des mesures et résultats en découlant, le contenu de la coupelle est découpé à l'aide d'une scie à fil diamanté sous forme d'échantillons carrés (3 mm \* 3 mm \* 1 mm) (figure 2.6.a) destinés à la DSC et d'autres de forme parallélépipédique de dimensions 38 mm \* 3 mm \* 2.5 mm destinés à la DMA (figure 2.6.b).

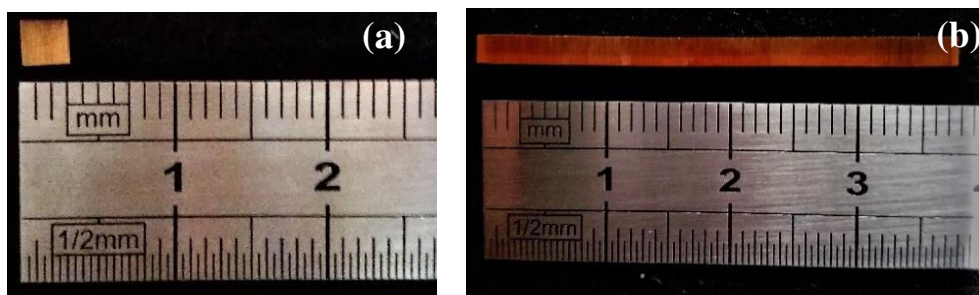


Figure 2. 6: Dimensions des éprouvettes destinées aux mesures : (a) DSC ; (b) DMA

Après avoir vu les différents matériaux utilisés ainsi que la préparation des échantillons avant les mesures expérimentales, le paragraphe suivant porte sur les méthodes de caractérisation expérimentale de la matrice PT et du matériau composite PT/FC ainsi que les différents protocoles mis en place afin de garantir la reproductibilité des essais et de minimiser des erreurs de mesure.

## II.3. Techniques de caractérisation expérimentale de la résine PT et du composite PT/FC

Afin de mieux comprendre la démarche menée pour la caractérisation thermo-physico-chimique de la matrice ainsi que du composite, le schéma de la figure 2.7 classe les méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de la thèse selon le type d'étude :

- **étude thermocinétique** : détermination de l'enthalpie de réaction  $\Delta H$ , de la vitesse de réaction  $\frac{d\alpha}{dt}$  et du degré d'avancement  $\alpha$ ,

- **étude de la vitrification** : suivi de l'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  en fonction de la température  $T$  et du degré d'avancement  $\alpha$ ,
- **étude des propriétés thermophysiques** : identification de la chaleur spécifique  $C_p$ , de la conductivité thermique  $\lambda$  de la diffusivité thermique,  $a$ , et de la masse volumique de la résine  $\rho$ .

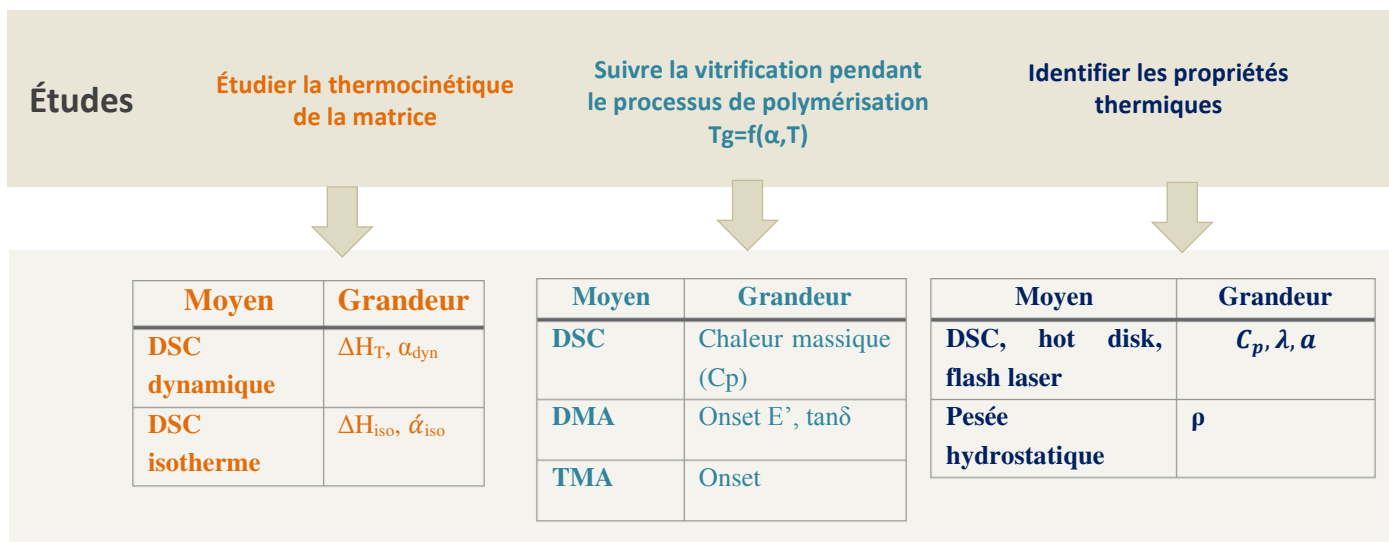


Figure 2. 7: classification des techniques de caractérisation selon le type d'étude

Toutefois, certaines de ces techniques de mesure, typiquement la DSC, interviennent dans les trois études. Afin d'éviter les répétitions, un autre modèle de répartition basé sur les techniques de caractérisation est suggéré dans la partie suivante :

- Premier sous-paragraphe II.3.1 : puisque la technique de mesure par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) est polyvalente et intervient dans les trois études (cinétique, vitrification et propriétés thermophysiques), un premier sous-paragraphe lui est consacré. Par ailleurs, l'annexe A porte sur les essais préliminaires de DSC couplé à l'analyse thermogravimétrique (DSC-ATG) ayant servi à fixer les paramètres nécessaires pour la suite de l'étude cinétique de la résine PT.
- Deuxième sous-paragraphe II.3.2 : il porte sur les techniques de caractérisation thermomécaniques de la température de transition vitreuse  $T_g$ , ainsi que les valeurs de modules de stockage  $E'$ , de perte  $E''$  et la tangente du facteur d'amortissement  $\tan \delta$  à l'aide des méthodes thermomécaniques de DMA et la TMA.
- Troisième sous-paragraphe II.3.3 : il présente les techniques de caractérisation des propriétés thermiques de la résine PT et du composite PT/FC, typiquement la conductivité thermique  $\lambda$  à l'aide de la plaque chaude gardée, et la diffusivité thermique par la méthode de la source transitoire plane (Hot Disk) ainsi que la méthode Flash Laser.

- Quatrième sous-paragraphe II.3.4 : il est dédié à la technique de mesure de la masse volumique de la résine à l'aide la pesée hydrostatique.

## **II.3.1 Caractérisation expérimentale à l'aide de la DSC**

### **II.3.1.1 Principe de la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)**

Il s'agit d'une technique d'analyse thermique qui consiste à chauffer (ou refroidir) un matériau et mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à caractériser et un échantillon de référence. Il existe deux types de DSC : la DSC à flux de chaleur et la DSC par compensation.

- La DSC à flux de chaleur : la cellule de mesure DSC à flux de chaleur comporte un four contenant un emplacement pour le creuset de l'échantillon et un autre pour le creuset de référence. Les deux surfaces sont connectées à des capteurs permettant d'enregistrer la différence de température entre l'échantillon et la référence [176].
- La DSC à compensation de puissance : cette méthode consiste à placer l'échantillon et la référence dans deux fours différents, situés dans la même cellule calorifique. Lors d'un phénomène endo- ou exothermique, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Le maintien d'une température identique dans les deux fours se fait par un générateur de puissance qui fournit de l'énergie par rapport à la référence et c'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température [177,178].

La DSC est un moyen de mesure largement utilisé dans les laboratoires de physico-chimie pour caractériser les matériaux, typiquement les polymères thermoplastiques et thermodurcissables. C'est également une technique de mesure complémentaire aux méthodes chromatographiques et spectroscopiques. L'intérêt majeur d'utiliser la DSC réside dans sa capacité à fournir différentes informations, telles que le suivi de la cinétique de réticulation ou bien la détection de changement de phases dans le matériau étudié.

La DSC possède deux principaux modes de mesure : dynamique et isotherme. Il existe un troisième mode appelé DSC modulée qui consiste à appliquer une rampe de température modulée sinusoïdalement permettant de séparer les événements thermiques à travers la détection des phénomènes réversibles (transition vitreuse, fusion, cristallisation..) et irréversibles (réticulation, etc.) [179,180].

Selon la norme *NF EN ISO 11357-5*, il existe deux types de mesure : le mode dynamique et la méthode isotherme. Selon la norme, la mesure dynamique consiste à appliquer une rampe de chauffe afin de mesurer le flux de chaleur émis par la réaction en fonction de la température (ou du temps). L'intérêt de cette mesure est de déterminer l'enthalpie totale de réaction de la résine PT.

À cet effet, quatre rampes de chauffe ont été choisies dans le cadre de cette étude (1, 2, 5 et 10 °C/min). Toutefois, la réticulation de la résine en outillage RTM requiert une température de cuisson isotherme afin d'éviter les gradients de température et d'assurer une cuisson homogène en tout point de la pièce.

Il est ainsi important d'utiliser la méthode de mesure DSC isotherme afin d'obtenir des résultats représentatifs de l'étape de cuisson de la résine. Par ailleurs, l'avantage de la mesure isotherme est de faire varier un seul paramètre de mesure, le temps (la température est fixée).

Afin de mettre en place les protocoles de mesure DSC, en dynamique et isotherme, et compte tenu de la sensibilité de la résine à la température et à l'humidité, une étude préliminaire a été menée afin, d'une part, de fixer la plage de température de mesure en DSC dynamique qui nous permettra de déterminer les propriétés thermiques de la résine sans pour autant la dégrader. D'autre part, cette étude nous a aussi permis d'observer l'effet des conditions opératoires, en l'occurrence, *l'effet du dégazage* sur les propriétés thermogravimétriques de la résine.

À cet effet, une analyse calorimétrique différentielle à balayage couplée à une analyse thermogravimétrique (TG-DSC) a été effectuée sur des échantillons de la résine PT crue dégazée et non dégazée afin de suivre simultanément le flux de chaleur et la variation de masse de l'échantillon en dynamique et en isotherme (voir Annexe A).

Il a été conclu que pour une faible quantité de résine (quelques mg), il existe une différence minime en termes d'évolution du flux de chaleur et de perte de masse. Nous pouvons donc nous affranchir de l'étape de dégazage des échantillons avant mesure. De même, une perte de masse a été constatée (de l'ordre de 11%) un peu avant le début de la réticulation. ***De ce fait, il a été décidé de choisir des capsules scellées pour les mesures DSC afin de minimiser la perte de masse pendant la mesure dans la cellule de la DSC.*** À l'issue de l'essai, il a été difficile de quantifier la perte de masse en raison de la quantité très faible de l'échantillon (5 mg environ). De même, toutes les capsules scellées étaient en bon état à la fin de l'essai (la capsule demeure scellée et aucun débordement de la résine n'a été constaté). Par conséquent, la masse est supposée constante tout au long de l'essai.

Pour les deux modes de mesure, la préparation des capsules contenant de la résine **PT non polymérisée** est similaire. Elle consiste à décongeler le pot de résine à température ambiante, verser une petite quantité de cette dernière dans une coupelle en aluminium, positionnée par la suite sur une plaque chauffante à 60-80°C. Une fois la résine ramollie, la quantité de 5±0.2 mg est soigneusement prélevée à l'aide d'une pincette pour la placer dans la capsule. La capsule est ensuite scellée puis mise sur le passeur automatique en attente de mesure.

### II.3.1.2 Protocoles de mesure DSC en mode dynamique

Les grandeurs mesurées à l'aide de la DSC en mode dynamique dans le cadre de cette étude sont : l'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$  ainsi que la température de transition vitreuse  $T_g$ . L'ensemble des essais a été effectué à l'aide d'un appareil Netzsch® modèle 200 F3.

#### II.3.1.2.a Protocole mis en place pour la caractérisation de l'enthalpie totale de réaction $\Delta H_T$

Afin d'évaluer le comportement en polymérisation de la résine PT30, un balayage en température est effectué sur la matrice PT *non polymérisée*. Avant de procéder à la mesure des échantillons de résine PT en mode dynamique, un protocole de mesure est mis en place afin de standardiser la procédure d'analyse et de garantir la reproductibilité des essais. Le protocole comporte 4 principales étapes :

- Configuration des paramètres de la machine DSC (étape n°1) : cette étape consiste à choisir le mode de mesure (mode dynamique), la masse de l'échantillon à mesurer (5 +/-0.2 mg) et l'atmosphère inerte, en l'occurrence de l'azote avec un débit de 3 l/h.
- Calibration de la machine DSC (étape n°2) : l'étape consiste à effectuer l'étalonnage (ou calibration) des capteurs en température et en énergie. Le choix des étalons est principalement conditionné par la plage de température de mesure, en l'occurrence de la température ambiante  $T_{amb}$  à 350°C. Le tableau 2.3 présente les caractéristiques des quatre matériaux de référence retenus pour calibrer la DSC à chaque fois que la rampe de chauffe est modifiée et qui sont généralement recommandées pour la mesure d'analyse thermique [181].

Matériau de référence		Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Gamme de température (°C)
Indium	In	156.6	28.6	130..180
Étain	Sn	231.9	60.5	190..260
Bismuth	Bi	271.4	53.1	230..300
Zinc	Zn	419.5	107.5	380..450

Tableau 2. 3: Caractéristiques des étalons utilisés pour la calibration de la DSC

- Passage à « blanc » (étape n°3) : une fois l'équipement DSC calibré, l'étape suivante consiste à faire un essai à « blanc ». Cet essai consiste à appliquer le même cycle thermique utilisé pour le matériau, mais sur une capsule vide. La courbe est utilisée comme ligne de base et sera retranchée de la mesure de l'échantillon de résine. L'intérêt majeur de cette mesure est de s'affranchir de toute perturbation susceptible de fausser la mesure (résidus, vibrations, etc.).

- Mesure de l'échantillon de résine (étape n°4) : la courbe du flux de chaleur déterminée lors du passage à « blanc » est retranchée automatiquement du signal acquis lors de cette étape. Le cycle thermique comporte deux passages de l'échantillon dans la DSC : un premier passage consiste à appliquer une rampe de chauffe pour évaluer l'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$ . Dans cette étude, les rampes de chauffes choisies sont 1, 2, 5 et 10 K.min<sup>-1</sup>. À l'issu du premier passage, l'échantillon est refroidi dans le four DSC. Ensuite, un second passage à la même rampe que le premier passage est effectué pour évaluer l'éventuelle enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{res}$ .

### **II.3.1.2.b Protocole de mesure de la température de transition vitreuse Tg**

Le suivi de la vitrification en fonction du niveau de réticulation de l'échantillon requiert la connaissance de deux informations : la valeur de la *température de transition vitreuse* (Tg) de l'échantillon ainsi que son degré d'avancement  $\alpha_{réagi}$ , c'est-à-dire la quantité des monomères ayant réagi pendant la réticulation partielle de l'échantillon.

Pour ce faire, l'échantillon de résine doit effectuer deux passages sous condition dynamique dans la DSC : le premier passage est nécessaire pour l'évaluation de la valeur de la Tg. La Tg est détectée à travers la variation de la chaleur spécifique Cp. Selon la norme ISO 11357-2, la température de transition vitreuse Tg est déterminée à partir de la demi-amplitude du saut de Cp. Quant au second passage, il permet de remonter à la valeur de  $\alpha_{réagi}$  qui se calcule à partir de l'équation suivante (équation 2.1):

$$\alpha_{réagi} = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_T} \quad \text{Equation 2. 1}$$

Avec :

- $\Delta H_{res}$  : enthalpie de réaction résiduelle calculée en intégrant l'aire sous la courbe du flux de chaleur correspondant au deuxième passage de l'échantillon dans la DSC,
- $\Delta H_T$  : enthalpie de réaction totale de la résine PT30 évaluée à 2°C.min (709 J.g<sup>-1</sup>).

Dans le cadre de cette étude, la température de transition vitreuse Tg de la résine PT30 est évaluée à différents états de réticulation: non polymérisée et partiellement polymérisée.

Pour mieux détecter le saut de Cp, il est nécessaire d'appliquer une rampe de chauffe rapide, en l'occurrence 20°C.min<sup>-1</sup>. Ensuite, l'échantillon est refroidi rapidement puis chauffé à 2°C.min<sup>-1</sup> pour évaluer la cuisson résiduelle. Pour la réticulation partielle des échantillons PT30, nous avons procédé de deux façons :

- Polymérisation n°1 : la première façon consiste à polymériser au four les coupelles contenant de la résine PT30 non polymérisée comme décrit précédemment dans le paragraphe II.2.2. L'avantage de ce type de cuisson est de pouvoir, à partir de la coupelle, découper des échantillons qui seront destinés aux mesures thermiques (DSC) et dynamiques (DMA, TMA), ce qui présente d'un point de vue scientifique un intérêt en termes de comparaison de résultats. En

revanche, l'inconvénient de cette méthode réside dans la non-maîtrise de certains facteurs environnementaux, typiquement l'humidité et l'atmosphère non confinée, mais également la cuisson de la résine qui risque d'être inhomogène en raison d'éventuels gradients de température qui pourraient être générés par le volume important de résine dans la coupelle (5 mm d'épaisseur de résine). Le refroidissement n'est par ailleurs pas maîtrisé puisqu'à la fin du cycle thermique, la coupelle est sortie du four et refroidie à température ambiante. Tous ces aléas pourraient affecter la valeur de la Tg vu que cette grandeur est sensible à l'historique thermique de l'échantillon.

- Polymérisation n°2 : La deuxième façon consiste à effectuer la réticulation partielle in situ en DSC. Les sources d'erreurs évoquées ci-dessus sont ainsi supprimées ce qui permet donc d'obtenir des résultats thermiques plus stables. Toutefois, cette méthode ne permet pas de fournir d'échantillons de grandes dimensions pour la DMA.

L'étude de vitrification est menée au laboratoire Institut Clément Ader (ICA) basé à Albi à l'aide de la DSC Perkin Elmer 8000. Le protocole de mesure de la Tg par DSC pour les échantillons préréticulés (polymérisation n°1) est le suivant :

- les étapes n°1, 2 et 3 décrites précédemment (II.3.1.2.a).

- Cycle thermique pour les échantillons ayant subi la polymérisation n°1 : il consiste à appliquer une rampe de chauffe à 20°C afin d'évaluer la température de transition vitreuse Tg. La température limite de chauffage ne doit pas excéder les 200°C afin d'éviter la poursuite de la réticulation. Ensuite, l'échantillon est refroidi à 20°C.min<sup>-1</sup>. Enfin, une rampe de chauffe à 2°C.min<sup>-1</sup> est appliquée afin d'évaluer l'enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{res}$ .

- Cycle thermique pour les échantillons à polymériser in situ en DSC : ce dernier comporte 3 principales étapes présentées dans la figure 2.8.

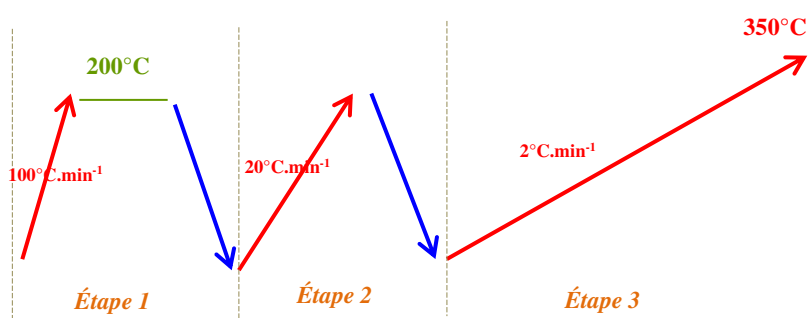


Figure 2. 8: Cycle thermique appliqué en DSC pour réticulation partielle in situ des échantillons (étape 1), évaluation de la Tg (étape 2) et de l'enthalpie résiduelle  $\Delta H_{res}$  (étape 3)

L'étape de pré-cuisson (étape 1) consiste à appliquer une rampe de chauffe rapide jusqu'à atteindre le palier isotherme. Ensuite, la durée du palier isotherme change selon le degré d'avancement à atteindre. Ce degré d'avancement est estimé par le modèle cinétique de polymérisation (présenté dans le chapitre III). Enfin, le refroidissement de l'échantillon est effectué à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

L'étape 2 consiste à appliquer un second chauffage de l'échantillon à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour évaluer la  $T_g$  suivi d'un refroidissement à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'étape 3 est l'évaluation de la chaleur de réaction résiduelle effectuée à  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### ***II.3.1.2.c Protocole de mesure de la chaleur spécifique $C_p$ par DSC***

La chaleur spécifique  $C_p$  (ou capacité thermique massique) fait partie des propriétés thermiques à déterminer pour la résine PT à l'état cru et polymérisé. La  $C_p$  est la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter de 1 K la température d'1 g de matière. Il existe différentes méthodes permettant la détermination du  $C_p$ , on distingue principalement :

- La méthode directe : il s'agit d'effectuer un essai en mode dynamique en appliquant une rampe de chauffe afin d'obtenir la courbe de flux de chaleur. La chaleur spécifique est égale au flux de chaleur divisé par la vitesse de chauffe et la masse de l'échantillon. Cette méthode a l'avantage d'être une mesure rapide. En contrepartie, la mesure de  $C_p$  est peu précise par rapport à la méthode du saphir.
- La méthode du saphir est retenue dans cette étude. Toujours en mode dynamique, le principe de cette méthode repose sur la comparaison du signal DSC de l'échantillon avec un étalon de  $C_p$  connu, soumis au même programme de température. Selon la norme ISO 11357, pour déterminer la courbe de  $C_p$  en fonction de la température d'un matériau, il est nécessaire de réaliser trois mesures : la mesure à blanc (creuset vide), la mesure du saphir et la mesure de l'échantillon.
- La méthode Step Scan<sup>®</sup> : c'est un programme proposé par l'appareil DSC Perkin Elmer et qui est équivalent à celui de la DSC modulée dont le principe consiste à séparer, à travers une variation sinusoïdale de température, dans le flux de chaleur la contribution dépendante de la température et celle qui dépend de la vitesse de changement de température. Le programme Step Scan<sup>®</sup>, applique une montée en température « en escalier » alternant une rampe de chauffe de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et un palier isotherme d'une minute.



### II.3.1.3 Protocoles de mesure DSC en mode isotherme

Le mode isotherme permet de mesurer la vitesse de réaction  $da/dt$ , le degré d'avancement  $\alpha$ , ainsi que l'enthalpie de réaction isotherme  $\Delta H_{iso}$  pour un échantillon exposé à une température constante.

Pour ce faire, une rampe de chauffe très rapide ( $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est appliquée, suivie d'un palier isotherme. La durée du palier dépend du niveau de température à laquelle est effectuée la mesure. La mesure s'arrête quand le signal du flux thermique en fonction du temps devient horizontal. Des essais préliminaires ont été effectués afin de déterminer le temps nécessaire de mesure à programmer pour chaque température isotherme.

Pour les hautes températures, entre  $250^{\circ}\text{C}$  et  $290^{\circ}\text{C}$  pour la résine PT pure, l'essai dure environ entre 30 et 40 minutes. En revanche, pour les basses températures, entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $230^{\circ}\text{C}$ , la mesure dure quelques heures (jusqu'à 6h dans le cas de la résine PT non catalysée).

L'enthalpie de réaction isotherme  $\Delta H_{iso}$  correspond à l'intégration de l'aire sous la courbe du flux de chaleur. Il est à noter que, pendant une réaction isotherme, tous les monomères ne peuvent pas réagir en raison de la gélification du réseau qui opère pendant la mesure rendant la mobilité de ceux-ci très réduite. De ce fait, un deuxième passage effectué en dynamique s'avère nécessaire pour évaluer l'enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{res}$ . Ainsi, l'enthalpie totale de réaction d'un échantillon testé lors d'un mode isotherme  $T_{iso}$  donné correspond à la somme des deux enthalpies de réaction : isotherme et résiduelle (équation 2.2).

$$\Delta H_{T,ech} = \Delta H_{iso} + \Delta H_{res} \quad \text{Equation 2. 2}$$

La vitesse de réaction  $da/dt$  est déterminée en divisant le flux de chaleur par  $\Delta H_{isoT}$ . Enfin, le degré d'avancement  $\alpha$  est calculé en intégrant la courbe du flux de chaleur  $\varphi$  (équation 2.3) :

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_{T,ech}} \int_{t_i}^{t_{iso}} \varphi(t) dt \quad \text{Equation 2. 3}$$

Il est à noter que la façon de calculer le degré d'avancement en mode isotherme est différente de celle utilisée dans l'équation 2.1. Pour éviter toute confusion, le degré d'avancement calculé à l'aide de l'équation 2.1 est désigné par  $\alpha_{réagi}$ . Le choix de l'équation du degré d'avancement (Equation 2.1 ou 2.3) sera justifié dans le chapitre III.

Le degré d'avancement maximal  $\alpha_{max}$  correspond à l'avancée finale de réticulation exprimée à l'aide de l'équation 2.4 :

$$\alpha_{max} = \frac{\Delta H_{iso}}{\Delta H_{T,ech}} \quad \text{Equation 2. 4}$$

## II.3.2 Caractérisation expérimentale thermomécanique

Une autre manière de mesurer la température de transition vitreuse est par l'analyse thermomécanique, en l'occurrence la DMA (analyse mécanique dynamique) ou bien la TMA (analyse thermomécanique).

### II.3.2.1 Mesure thermomécanique par DMA/TMA

#### II.3.2.1.a Principe de mesure DMA

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet d'évaluer les propriétés viscoélastiques en fonction de la température. L'essai consiste à solliciter l'échantillon (traction/compression, flexion simple, flexion trois-points, cisaillement, torsion) en appliquant une force/déformation à une fréquence et une amplitude données. Les résultats donnent accès aux composantes suivantes :

- les modules mécaniques de conservation, en cisaillement ( $G'$ ) et en élongation ( $E'$ ), caractérisant la partie élastique du comportement.
- les modules de pertes correspondants ( $G''$ ,  $E''$ )
- et l'angle de perte  $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$  (ou  $\frac{E''}{E'}$ )

Lors de la sollicitation, un polymère amorphe subit des phénomènes de relaxation, typiquement le mode principal  $\alpha$  lié à la manifestation viscoélastique de la transition vitreuse du matériau et le mode secondaire  $\beta$  plus spécifique aux mouvements localisés de la phase amorphe [182].

Ainsi la détermination de la température de transition vitreuse  $T_g$  revient à déterminer la température de relaxation principale  $T_\alpha$ .

Selon la norme ASTM D7028-07,  $T_\alpha$  peut ainsi être déterminée à partir du début de l'effet sur la courbe du module de conservation (onset  $E'$ ) qui correspond d'une façon générale au pic de la courbe du module de perte ( $E''$ ).

Il est également possible de déterminer le  $T_\alpha$  à partir de la température du pic de  $\tan\delta$ , toutefois sa valeur reste supérieure par rapport aux deux autres méthodes. Dans cette étude, la température liée au mode de relaxation principale est déterminée à partir du onset  $E'$  afin d'obtenir des valeurs proches de celles mesurées par la méthode DSC.

#### II.3.2.1.b Protocole de mesure de $T_\alpha$

Les essais ont été menés à l'aide de l'appareil Perkin Elmer DMA 8000. Les paramètres de configuration de mesures DMA sont les suivants :

- type de sollicitation : en raison de la taille de l'échantillon, le type de sollicitation de type simple encastrement ("single cantilever") en flexion.
- fréquences appliquées: 1 Hz et 10 Hz

- rampe de chauffe : la rampe de chauffe préconisée dans le cadre de cette étude est de  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

- Plage de température : le matériau est chauffé de la température ambiante jusqu'à  $350^{\circ}\text{C}$ . Au-delà de ce niveau, il a été constaté un début de 'ramollissement' de l'échantillon lié au passage à l'état caoutchoutique (dépassement de  $T_{g\infty}$ ).

### II.3.2.1.c Mesure thermomécanique par TMA

L'analyse thermomécanique TMA consiste à appliquer à l'échantillon une charge constante afin d'observer la déformation de ce dernier en fonction de la température. La mesure est standardisée selon les normes ISO 11359, DIN 53752 et ASTM E 1824.

L'appareil mesure la variation dimensionnelle de l'échantillon  $dL$  en  $\mu\text{m}$  en fonction de la température. Il est également possible de calculer le coefficient d'expansion thermique linéaire  $\alpha_L$  (appelé aussi dilatation thermique linéique), la transition vitreuse  $T_g$  et la température de ramollissement. L'appareil TMA 402 F3 Hyperion<sup>®</sup> utilisé dans le cadre de la thèse est représenté par le schéma de la figure 2.9.

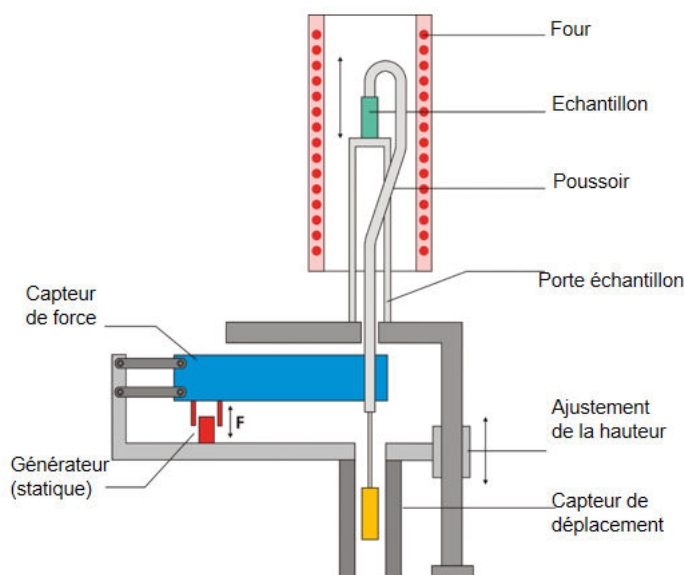


Figure 2. 9 : schéma de la TMA 402 F3 Hyperion

La mesure TMA est effectuée sur un échantillon PT entièrement réticulé (cuisson à  $200^{\circ}\text{C}$  + post cuisson à  $300^{\circ}\text{C}$ ) en forme de cube de dimension  $10\text{ mm}^3$ . Le protocole de mesure consiste à appliquer un effort constant de l'ordre de  $0.2\text{ N}$  et un balayage en température de  $30$  à  $400^{\circ}\text{C}$  à raison de  $2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

## II. 3.3 Caractérisation de la conductivité de la résine PT30

Différents moyens de caractérisation des propriétés thermiques de la résine PT ont été utilisés.

### **II.3.3.1 Caractérisation de la conductivité de PT30 non polymérisée par le moyen de la plaque chaude gardée**

#### ***II.3.3.1.a Principe de mesure***

Selon la norme ISO8302, le principe de la plaque chaude gardée consiste à établir une densité de flux thermique constante à travers l'éprouvette en régime stationnaire et de mesurer la réponse thermique (flux de chaleur traversant l'échantillon et une différence de température) au moyen de thermocouples. L'éprouvette doit posséder une épaisseur faible par rapport à ses dimensions dans le plan et des faces planes et parallèles. La conductivité thermique est alors identifiée en se basant sur la loi de Fourier unidimensionnelle (équation 2.5) :

$$\lambda = \frac{\varphi e}{S} (T_1 - T_2) \quad \text{Equation 2. 5}$$

Avec : e : épaisseur de l'échantillon ; S : surface de l'échantillon ;  $\varphi$  : flux thermique en (W/m<sup>2</sup>)

#### ***II.3.3.1.b Mise en place du dispositif plaque chaude gardée et protocole de mesure***

Dans le cadre de cette étude, un dispositif a été mis en place par « Capacités », filiale de l'université de Nantes, afin de mesurer les propriétés de la résine à l'état liquide. Comme représenté dans la figure 2.10, le dispositif est constitué d'un anneau en silicone, dans lequel est introduite la résine à l'état cru (après chauffage à 60°C pour la ramollir).

L'anneau est pris en sandwich entre deux plaques en mica muscovite, un isolant thermique dont les propriétés thermiques ont été mesurées préalablement. Chacune de ces deux plaques est instrumentée par deux microthermocouples de type K de 125  $\mu\text{m}$  de diamètre, au centre de chacune des faces. Ces capteurs permettent d'estimer le flux thermique unidirectionnel traversant la plaque.

L'ensemble est placé sous les plateaux thermorégulés d'une presse pneumatique et une différence de température est appliquée entre ces plateaux. Afin de limiter les effets de convection dans la résine, la face supérieure est portée à la température la plus élevée. Un thermocouple est ajouté au cœur de la résine pour indiquer l'éventuel début de réticulation de celle-ci. La conductivité de la résine PT à l'état cru est mesurée entre 30°C et 150°C avant le début de réticulation.

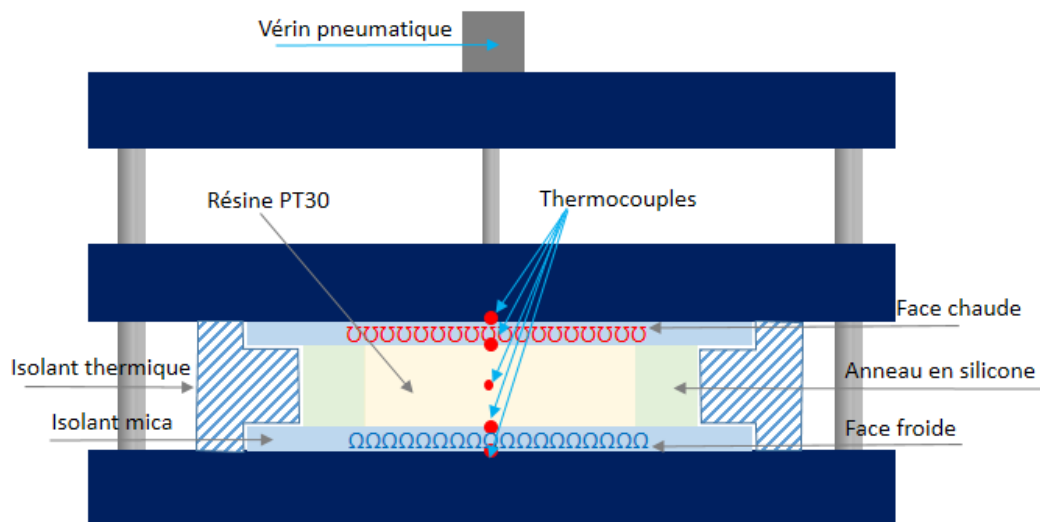


Figure 2. 10 : schéma du dispositif plaque chaude gardée

### II.3.3.2 Caractérisation par hot disk de la conductivité de la résine PT polymérisée

Il s'agit d'une méthode de mesure en régime transitoire permettant d'accéder aux différentes propriétés thermiques d'un matériau : la diffusivité thermique, la conductivité thermique ainsi que la chaleur spécifique. L'appareil hot disk dispose d'une sonde, généralement un circuit en nickel déposé entre deux films de Kapton ou de mica. La sonde est prise en sandwich entre deux éprouvettes de résine réticulées (figure 2.11).

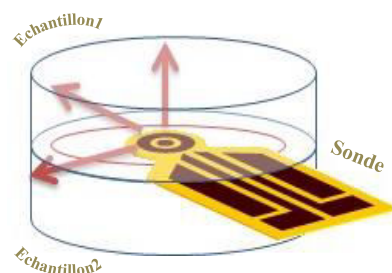


Figure 2. 11 : sonde du hot disk

La sonde joue simultanément le rôle d'un émetteur de chaleur et d'un capteur. En effet, pendant l'essai, la chaleur générée par la sonde fait augmenter la température à la surface des deux échantillons et se dissipe selon les caractéristiques de transfert thermique du matériau mesuré. Ensuite, la même sonde permet d'enregistrer la température en fonction du temps et de calculer a posteriori deux des trois paramètres : conductivité  $\lambda$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), et capacité thermique massique  $C_p$  ( $\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et la diffusivité thermique  $a$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). Deux d'entre eux sont mesurés, le troisième paramètre est déduit à partir de l'équation 2.6 :

$$C_p = \frac{\lambda}{\rho_{\text{résine}} \cdot a} \quad \text{Equation 2. 6}$$

La mesure est effectuée à l'aide de l'analyseur Hot Disk TPS 2500S avec une durée d'acquisition choisie de 40 secondes et une puissance de 20 mW. La précision de l'appareil est de  $\pm 5\%$ .

La préparation des éprouvettes en forme de pastilles cylindriques se fait suivant les étapes suivantes : tout d'abord, la cuisson de la résine est réalisée dans une coupelle en aluminium. Ensuite, afin d'obtenir un bon état de surface, notamment celle qui est en contact avec la sonde, on effectue le polissage de l'éprouvette jusqu'à obtenir un état de surface poli-miroir.

### II.3.3.3 Caractérisation de la diffusivité du composite PT/FC à l'aide de Flash Laser

Le principe de la méthode flash laser consiste à envoyer une brève impulsion énergétique à l'aide d'un laser sur la face avant d'un échantillon cylindrique de faible épaisseur (figure 2.12).

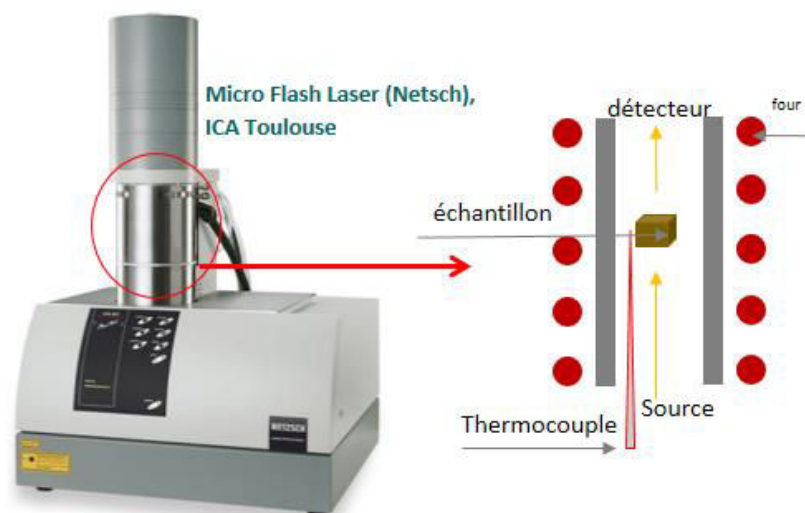


Figure 2. 12 : Flash laser

Les variations de la température de la face arrière sont enregistrées en fonction du temps. Le flash laser permet la mesure de la diffusivité thermique d'échantillons à partir de la relation suivante (équation 2.7) basée sur la méthode de Parker [183].

$$a(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}) \approx 1.38 \frac{e^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad \text{Equation 2.7}$$

La diffusivité thermique,  $a$ , est calculée à partir du temps de demi-pulse,  $t_{1/2}$ , correspondant à la durée requise pour que la chaleur qui traverse l'épaisseur de l'échantillon atteigne la demi-amplitude de la température maximale du signal enregistré en face arrière (figure 2.13) et de l'épaisseur  $e$  de l'échantillon. La conductivité thermique est déduite à partir de la relation ci-dessous (équation 2.8):

$$\lambda(T) = a(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T) \quad \text{Equation 2.8}$$

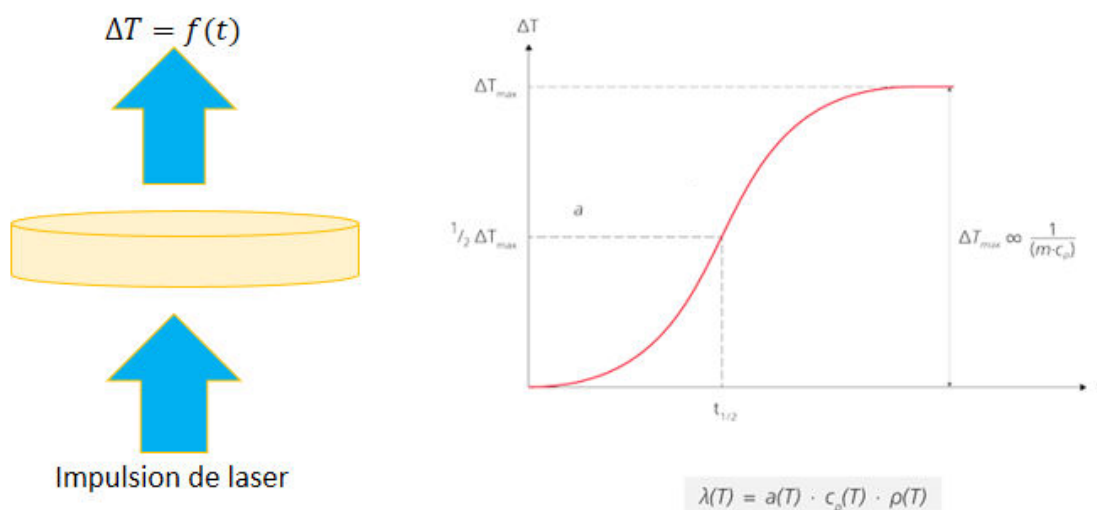


Figure 2.13: Principe du flash laser [184]

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé est le micro flash laser LFA 457 de Netzsch basé à l'Espace Clément Ader (Toulouse). Les essais flash laser sont effectués uniquement sur un composite FC/PT réticulé à 200°C et post cuit à 260°C de géométrie carrée 10\*10mm<sup>2</sup>.

Afin de déterminer l'évolution des propriétés thermiques en fonction de la température, le programme d'analyse consiste à effectuer tous les 25°C (+/- 0.5°C) de 25°C à 350°C, trois tirs de laser espacés d'au moins deux minutes.

### II.3.4 Détermination de la masse volumique par la méthode de la pesée hydrostatique

La pesée hydrostatique est une méthode de détermination de la masse volumique d'un matériau basée sur le théorème d'Archimède qui énonce qu'un solide immergé dans un liquide est soumis à une force appelée poussée hydrostatique. Cette force est équivalente au poids du volume de liquide déplacé par l'échantillon. Ainsi avec une balance hydrostatique permettant d'effectuer aussi bien des pesées dans l'air qu'au sein d'un liquide (figure 2.14), il est possible de déterminer la masse volumique du matériau. Connaissant la masse volumique du liquide, la masse volumique du solide est calculée à partir de l'équation 2.9:

$$\rho = \frac{m_{air}(\rho_{fl}-0.0012)}{0.9983 [m_{air}-m_{fl}]} + 0.0012 \quad \text{Equation 2. 9}$$

Avec:

$m_{air}$ : masse de l'échantillon dans l'air (mg);  $m_{fl}$ : masse de l'échantillon dans le liquide (mg);  $\rho_{fl}$ : masse volumique du liquide ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) et  $0.0012 \text{ g.cm}^{-3}$ : masse volumique de l'air dans les conditions correspondant à une température de  $20^{\circ}\text{C}$  et une pression de  $101,325 \text{ hPa}$ ).

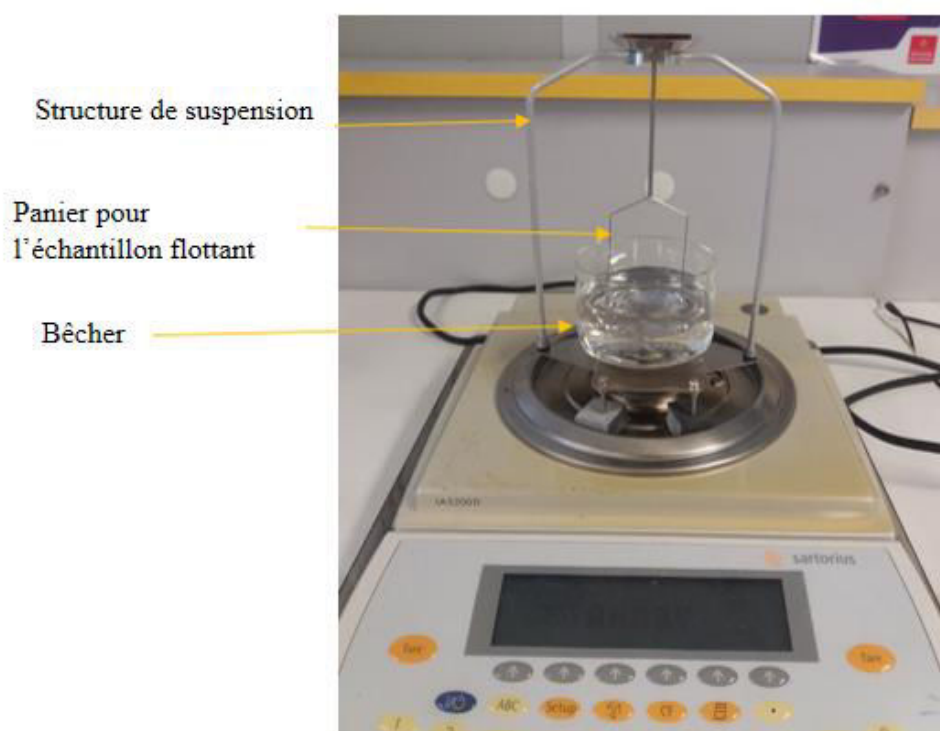


Figure 2. 14 : dispositif de mesure de la masse volumique





## Chapitre III

# Étude cinétique de la cuisson de la résine PT30

## Sommaire

<b>III.1 ETUDE CINETIQUE DE LA RESINE PRIMASET-PT30® (PT30) PURE .....</b>	<b>71</b>
III.1.1 ETUDE DE LA POLYMERISATION GLOBALE DE LA RESINE PT30 PURE PAR DSC DYNAMIQUE.....	71
<i>III.1.1.1 Influence de la rampe de chauffe sur la cinétique de réticulation de la résine PT30 pure .....</i>	<i>71</i>
<i>III.1.1.2 Détermination de l'enthalpie totale de réaction de la résine PT30 pure .....</i>	<i>72</i>
III.1.2 ETUDE CINETIQUE DE POLYMERISATION DE LA RESINE PT30 PURE EN MODE DSC ISOTHERME .....	74
<i>III.1.2.1 Influence de la température sur la cinétique de réticulation de la résine PT30 pure .....</i>	<i>74</i>
<i>III.1.2.2 Evolution du degré d'avancement maximal en fonction de la température.....</i>	<i>79</i>
III.1.3 MODELISATION DE LA CINETIQUE DE POLYMERISATION DU SYSTEME PT30 .....	80
<i>III.1.3.1 Methodologie de modélisation de la cinétique de polymérisation de la résine PT30 .....</i>	<i>80</i>
<i>III.1.3.2 Modélisation cinétique du système PT30 pur à base du modèle de Kamal-Sourour .....</i>	<i>82</i>
<i>III.1.3.3 Identification du jeu moyen de paramètres cinétiques KS de la résine PT30 pure à partir d'essais anisotherme .....</i>	<i>84</i>
III.1.3.3.a Détermination du jeu de paramètre moyen KS du système réactif .....	84
III.1.3.3.b Comparaison des résultats par rapport à la littérature.....	86
<i>III.1.3.4 Validation anisotherme du modèle cinétique Kamal-Sourour .....</i>	<i>88</i>
<i>III.1.3.5 Conclusion intermédiaire .....</i>	<i>88</i>
<b>III.2 ETUDE CINETIQUE DE POLYMERISATION DE LA MATRICE EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR METALLIQUE .....</b>	<b>89</b>
III.2.1 EVOLUTION DU FLUX DE CHALEUR DE LA RESINE PT30 SOUS CONDITION ANISOTHERME EN FONCTION DE DIFFERENTS NIVEAUX DE CATALYSEUR.....	90
III.2.2 ETUDE CINETIQUE DE LA RESINE PT30 CATALYSEE EN MODE ISOTHERME .....	91
<i>III.2.2.1 Influence du catalyseur sur la vitesse de réaction et le degré d'avancement de la résine PT30 catalysée .....</i>	<i>91</i>
<i>III.2.2.2 Évaluation des enthalpies de réaction des systèmes, pur, A et 4A.....</i>	<i>93</i>
<i>III.2.2.3 Modélisation de la cinétique de polymérisation des systèmes A et 4A.....</i>	<i>97</i>
<i>III.2.2.4 Validation anisotherme du modèle cinétique Kamal-Sourour .....</i>	<i>99</i>
<i>III.2.2.5 Effet du taux de catalyseur et de la température isotherme sur la cinétique des systèmes PT30 pur, A et 4A.....</i>	<i>101</i>
<b>III.3 CONCLUSION DU CHAPITRE 3 .....</b>	<b>104</b>

### Introduction

*La phase de cuisson dans le moule RTM est une étape importante lors de la mise en œuvre du matériau composite. La maîtrise de cette étape est basée principalement sur un suivi et un contrôle du processus de réticulation de la matrice ; pour cela un cycle de cuisson adapté doit être proposé afin de permettre l'obtention d'un taux d'avancement optimal tout en évitant les effets indésirables de type exothermie non contrôlée susceptible d'altérer la matrice ou encore une vitrification prématurée susceptible de figer la structure et donc de ralentir la réaction de polymérisation avant d'atteindre un degré de conversion optimal.*

*Par ailleurs, pour répondre à des problématiques de cadence industrielle, un catalyseur est souvent ajouté à la résine afin d'accélérer le processus de polymérisation tout en évitant d'avoir recours à des températures de cuisson élevées ; il s'en suit un gain de temps et de coût significatif. Toutefois, il est important de bien choisir la nature du catalyseur ainsi que la concentration appropriée étant donné leur effet significatif sur le comportement thermocinétique de la résine en matière de cinétique, gélification et vitrification de la résine.*

*De ce fait, ce chapitre est focalisé sur l'étude de la cinétique de polymérisation de la matrice seule, en l'occurrence la résine PT30, sans et avec l'ajout du catalyseur et indépendamment de son interaction avec le renfort fibreux. Pour ce faire, l'étude du comportement thermocinétique de la résine est assurée par le moyen de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à travers une étude dynamique et isotherme. En faisant varier le cycle thermique dans la DSC ainsi que le mode balayage en température, différents phénomènes cinétiques sont observés, typiquement l'enthalpie de réaction et la température de transition vitreuse.*

*De même, l'étude DSC isotherme permettra d'une façon complémentaire de déterminer la vitesse de réaction et le degré d'avancement pour différents systèmes de résine (avec et sans catalyseur). Des modèles cinétiques de polymérisation proposés dans la littérature, de type Kamal-Sourour (KS) et d'ordre  $n$ , seront utilisés afin d'identifier les jeux de paramètres cinétiques à différentes températures isothermes et seront ensuite validés en anisotherme. Enfin, l'étude de l'évolution de la vitrification en fonction de la température et du degré d'avancement sera réalisée à l'aide du modèle de vitrification de Di-Benedetto.*

### III.1 Etude cinétique de la résine Primaset-PT30<sup>®</sup> (PT30) pure

L'étude dynamique DSC est une étape essentielle qui permet d'évaluer l'enthalpie de réaction totale,  $\Delta H_T$ , et donc de renseigner sur l'exothermie de la résine. Par ailleurs, le profil de la courbe permet d'obtenir des informations complémentaires à travers l'analyse des types de pics (exothermique ou endothermique). Le paragraphe suivant porte sur l'étude globale de la résine PT30 et de sa polymérisation à différentes rampes de chauffe.

#### III.1.1 Etude de la polymérisation globale de la résine PT30 pure par DSC dynamique

##### III.1.1.1 Influence de la rampe de chauffe sur la cinétique de réticulation de la résine PT30 pure

Selon la norme *NF EN ISO 11357-5*, l'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$  est déterminée à l'aide de la DSC en mode dynamique en ayant recourt, au minimum, à 3 rampes de chauffe idéalement comprises entre 1 et 20°C.min<sup>-1</sup>. Dans cette étude, les rampes de chauffe choisies vont de 1, 2, 5 à 10 °C.min<sup>-1</sup>. La figure 3.1 représente l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température à différentes rampes de chauffe.

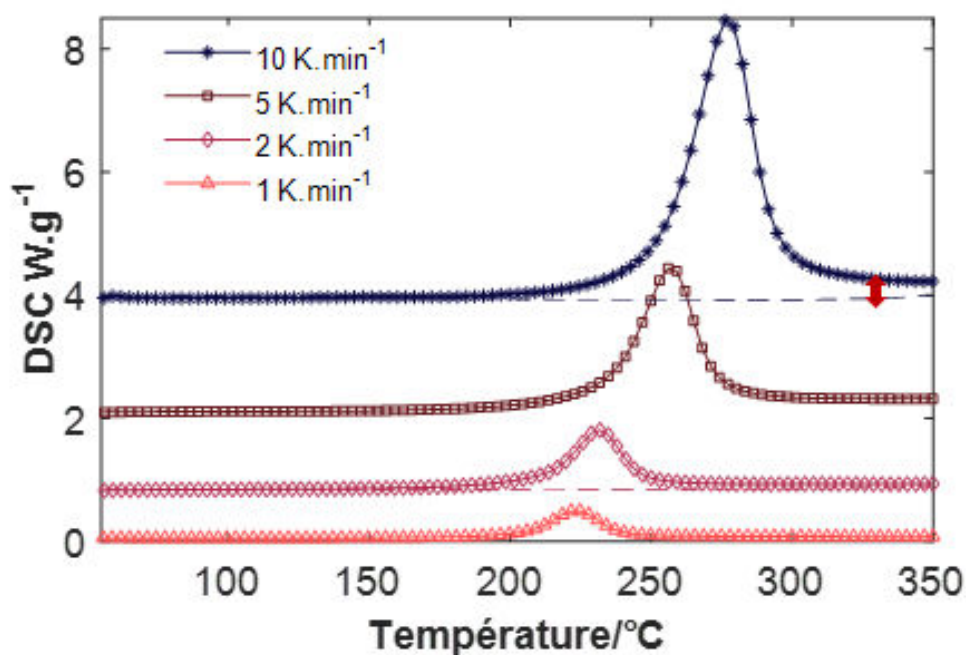


Figure 3. 1: Évolution du flux de chaleur en fonction de la vitesse de chauffe : 1, 2, 5 et 10 °C.min<sup>-1</sup>

Chaque courbe présente un seul pic exothermique qui traduit la réaction principale de réticulation des monomères cyanates esters. Le pic de polymérisation est large et de faible intensité à de faibles vitesses de chauffe et son amplitude augmente avec la vitesse de chauffe et se déplace vers les hautes températures. Ce constat est typique des systèmes thermodurcissables et résulte de l'influence du changement des vitesses de chauffe sur la cinétique de réticulation de ces derniers [178].

Par ailleurs, la courbe ne présente pas une symétrie totale du moment où un changement de la ligne de base est observé: en effet, après le pic exothermique, le signal ne redescend pas tout à fait à la ligne de base zéro (figure 3.1, double flèche rouge).

L'écart entre la courbe et la ligne zéro s'amplifie quand la vitesse de chauffe augmente qui déplace le pic vers les hautes températures. La réaction induit un changement au niveau de la capacité calorifique ( $C_p$ ). Cet écart est un facteur déterminant du choix de la ligne de base utilisée pour intégrer l'aire sous la courbe pour ainsi déterminer l'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$ .

La courbe en tirets (de couleur bleue) à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  ainsi que celle en tirets (de couleur rose) à  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , correspondent au signal obtenu lors du deuxième passage de l'échantillon : le signal est horizontal et traduit une absence de polymérisation résiduelle ce qui signifie que le processus de polymérisation est quasi-total lors du premier passage de l'échantillon. Un résultat identique a été observé dans les travaux de (Chen et al, 2004) [132] et (Gunthner et al, 2011) [118].

### **III.1.1.2 Détermination de l'enthalpie totale de réaction de la résine PT30 pure**

Le tableau 3.1 présente les températures des pics exothermiques ( $T_p$ ) ainsi que les valeurs moyennes (de trois mesures) de l'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$  intégrées par la ligne de base Bézier (proposé par le logiciel DSC de traitement de courbes Proteus<sup>®</sup>). Cette ligne est une tangente aux extrémités horizontales de la courbe et tenant compte du changement de  $C_p$  (figure 3.2).

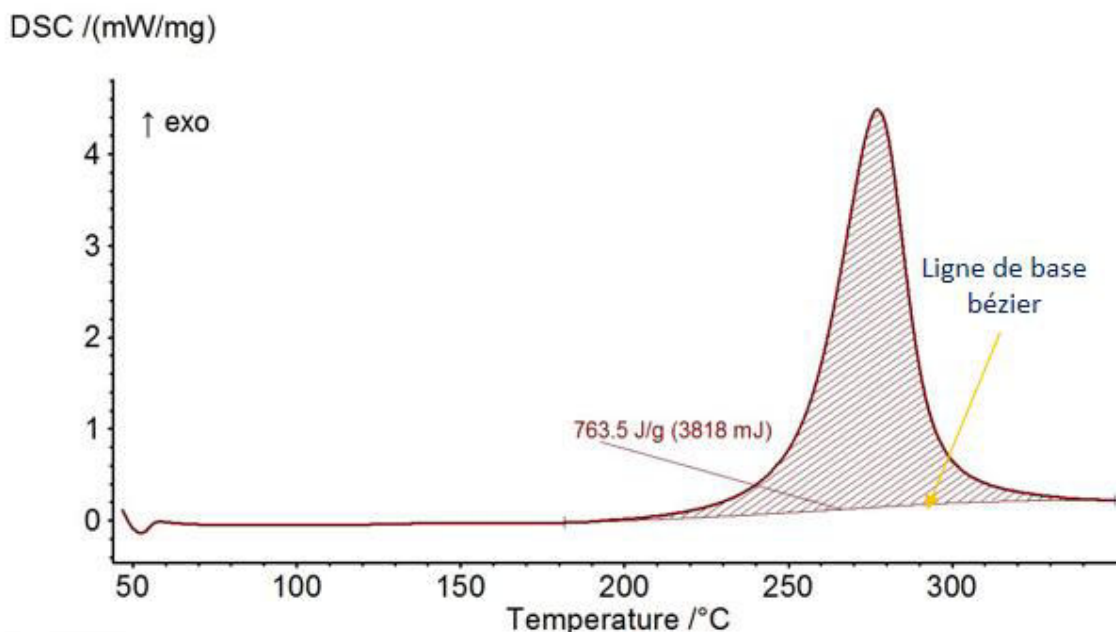


Figure 3. 2 : Intégration de la courbe du flux de chaleur en fonction de la température par le biais de la ligne de base bézier

Rampe $\beta / ^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$	Enthalpie totale $\overline{\Delta H_T} / \text{J}.\text{g}^{-1}$	Tpic $T_p / ^\circ\text{C}$
1	$632 \pm 3.6^*$	$223 \pm 1.9$
2	$709 \pm 24.2$	$231 \pm 0.9$
5	$765 \pm 17.1$	$258 \pm 0.3$
10	$773 \pm 17.7$	$278 \pm 1.1$

\*Écart type

Tableau 3. 1: Valeurs de la température du pic exothermique ( $T_p$ ) et de l'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$  en fonction de la rampe de chauffe (1, 2, 5 et 10  $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ )

La valeur moyenne de  $\Delta H_T$  varie en fonction de la rampe de chauffe, plus la vitesse augmente plus  $\Delta H_T$  est important. Il existe plus que 100 J/g d'écart entre les mesures quand la vitesse croit de 1 et à 10  $^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

Par ailleurs, l'écart type est assez important et ceci pourrait être expliqué par la présence d'autres facteurs connus pour influencer la réaction et la cinétique de cyclotrimérisation tels que la présence de traces d'impuretés de type phénols ou d'humidité. Ainsi les phénols sont des composés organiques possédant l'hydroxyle (-OH) comme groupement fonctionnel.

Ces groupements hydroxyles libèrent des hydrogènes mobiles susceptibles de réagir avec les cyanates si des acides, des acides de Lewis ou des bases sont présents initialement [185]. Selon l'acidité des phénols présents, ils peuvent être incorporés au réseau, ce qui modifie la structure et donc les caractéristiques, thermiques et mécaniques, de la matrice.

Par ailleurs, la présence d'humidité a un réel effet sur la cinétique de réaction puisque les carbamates, produits de la réaction de l'eau avec les cyanates, induisent non seulement la formation de chaînes linéaires qui consomment les groupements –OCNs sans participer à la réticulation du réseau, mais se dégradent par ailleurs aux alentours de 150°C-200°C pour donner de nouveau naissance à des groupements hydroxyles (-OH) ; ceci rend l'exploitation des résultats parfois complexe.

La phase de réticulation dans le procédé RTM s'effectue principalement dans des conditions isothermes, et ceci à travers l'application d'un palier en température pendant une durée de temps donnée. Ainsi, en ayant recourt à la technique de mesure isotherme par DSC, des essais ont été menés sur des échantillons de PT30 pure afin d'étudier le comportement cinétique lors d'une polymérisation en isotherme.

### **III.1.2 Etude cinétique de polymérisation de la résine PT30 pure en mode DSC isotherme**

#### **III.1.2.1 Influence de la température sur la cinétique de réticulation de la résine PT30 pure**

Le choix des températures d'essais est effectué par rapport au cycle de cuisson fournisseur qui préconise un premier palier à 200°C suivi d'une post-cuisson à haute température entre 260°C et 300°C. De ce fait, les essais en mode isotherme sont menés entre 200°C et 290°C.

La figure 3.3 représente l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour différentes températures isothermes. Le profil de la courbe est le même à hautes et basses températures : un signal présentant un seul pic exothermique. Cependant, l'intensité du pic diminue et devient plus large pour les basses températures isothermes.

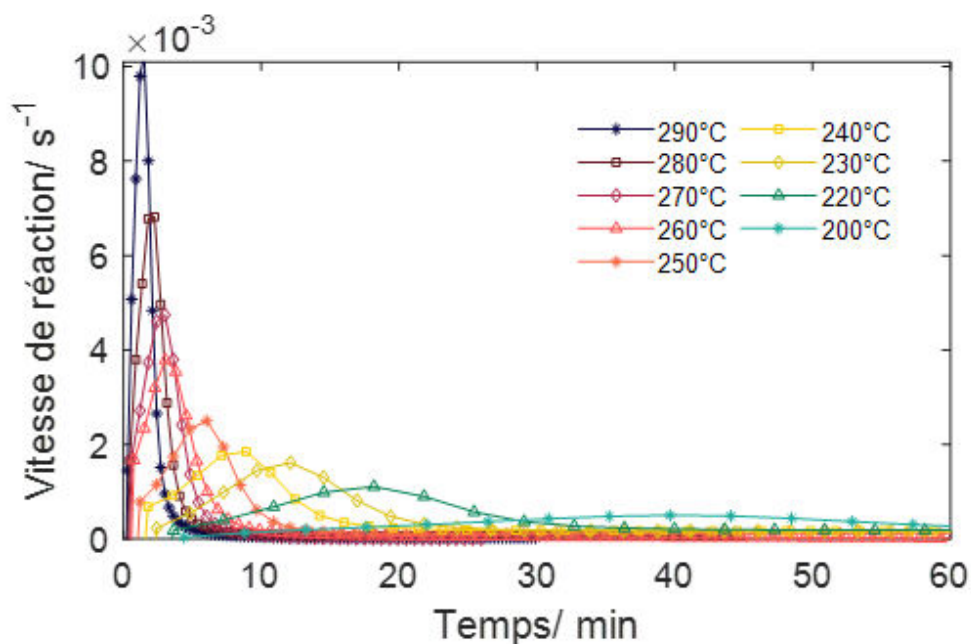


Figure 3.3 : Évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps pour plusieurs températures isothermes

Une dispersion importante a été constatée lors du calcul de l'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$  en anisotherme d'un échantillon à l'autre, et l'enthalpie totale semble dépendre de la vitesse de chauffe. De ce fait, afin de déterminer le degré d'avancement de réaction  $\alpha$  obtenu à la suite de l'ensemble des essais isothermes, il a été décidé d'appliquer un passage en anisotherme afin de déterminer l'enthalpie résiduelle  $\Delta H_{res}$ . Cela permet d'obtenir une valeur du degré d'avancement à partir d'informations obtenues uniquement sur l'échantillon considéré.

Or, vu que les résultats obtenus lors du deuxième passage (courbe en tiret du graphe 3.1) pour des rampes de chauffe de 2 et 10°C.min<sup>-1</sup> montrant que l'ensemble du système est totalement transformé à 350°C, la rampe de chauffe pour évaluer le  $\Delta H_{res}$  est choisie à 10°C.min<sup>-1</sup> dans un souci de gain de temps. La figure 3.4 présente l'évolution du flux de chaleur résiduel en fonction de la température à 10°C.min<sup>-1</sup> pour chaque échantillon.



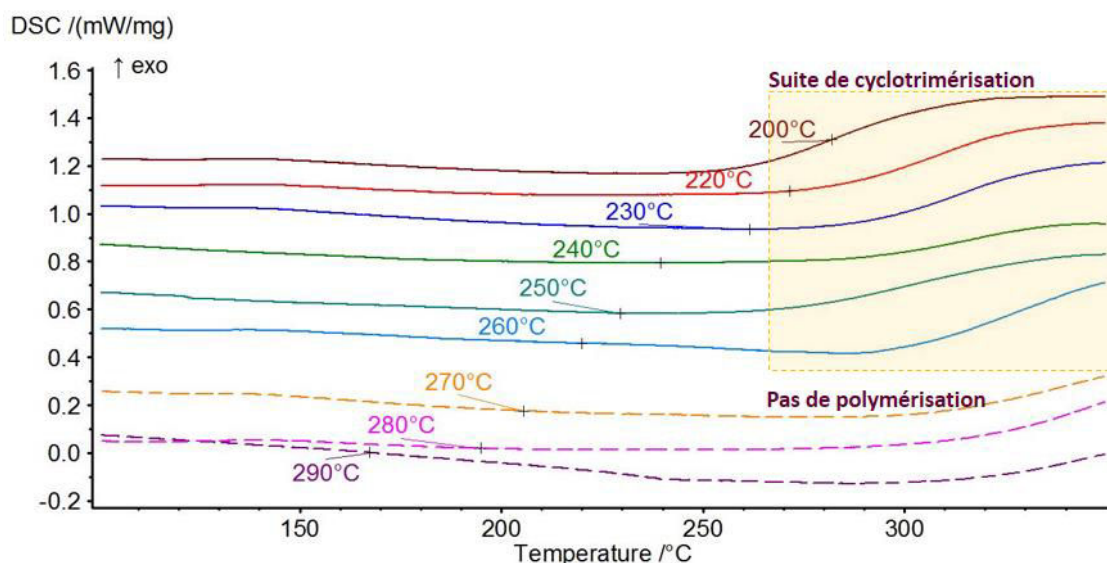


Figure 3. 4 : Flux de chaleur résiduel (2<sup>ème</sup> passage de l'échantillon) à 10°C.min<sup>-1</sup>

Contrairement au premier passage, les résultats du deuxième passage ne présentent pas de pic exothermique marqué. Toutefois, deux types de courbe sont distingués :

- les courbes de flux après cuisson entre 200°C et 260°C : ces courbes présentent un changement de signal (rectangle jaune) qui se décale vers les hautes températures en fonction de la température isotherme. Ce changement est associé à la suite de la réaction de cyclotrimérisation.
- Les courbes de flux après cuisson entre 270°C et 290°C : contrairement à la première famille de courbes, ces courbes résiduelles ne présentent pas de poursuite de polymérisation. Celles-ci sont identiques entre elles. En outre, ces résultats présentent un profil similaire à celles correspondant aux courbes résiduelles observées dans la figure 3.1 (courbes en tirets). Par conséquent, la polymérisation est quasi-totale pour ces échantillons. Toutefois, une légère inflexion du signal apparaît à la fin des trois courbes et au même endroit. Ce phénomène exothermique, non identifié dans le cadre de cette étude, pourrait être lié au début de la dégradation thermique (pyrolyse) [84].

Le calcul des enthalpies, isothermes et résiduelles, est effectué de la manière suivante :

- l'enthalpie de réaction isotherme,  $\Delta H_{iso}$ , est effectuée par intégration de l'aire sous la courbe isotherme en utilisant une ligne de base (lb) tangente à l'extrémité droite du signal. Le choix de lb a été fait en adéquation avec le profil de la courbe. Toutefois, il a été constaté que la valeur de  $\Delta H_{iso}$  varie sensiblement en fonction de la longueur de lb. Afin de s'assurer d'avoir la valeur de  $\Delta H_{iso}$  optimale, un critère de détermination de (lb) est fixé. Ce critère consiste tout d'abord à déterminer la largeur à mi-hauteur (lmh) telle que présentée dans la figure

3.5.a. La longueur  $l_b$  correspond au nombre de fois  $n$  (selon la longueur de la courbe) multiplié par le segment ( $l_{mh}$ ). L'évaluation de l'enthalpie de réaction isotherme  $\Delta H_{iso}$  en fonction de ( $l_b$ ) est explicitée dans l'annexe B.

- L'enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{res}$  quant à elle est calculée à l'aide d'une ligne de base tangente (proposée par le logiciel DSC de traitement de courbes Proteus®) à l'extrémité gauche du signal (figure 3.5, b).

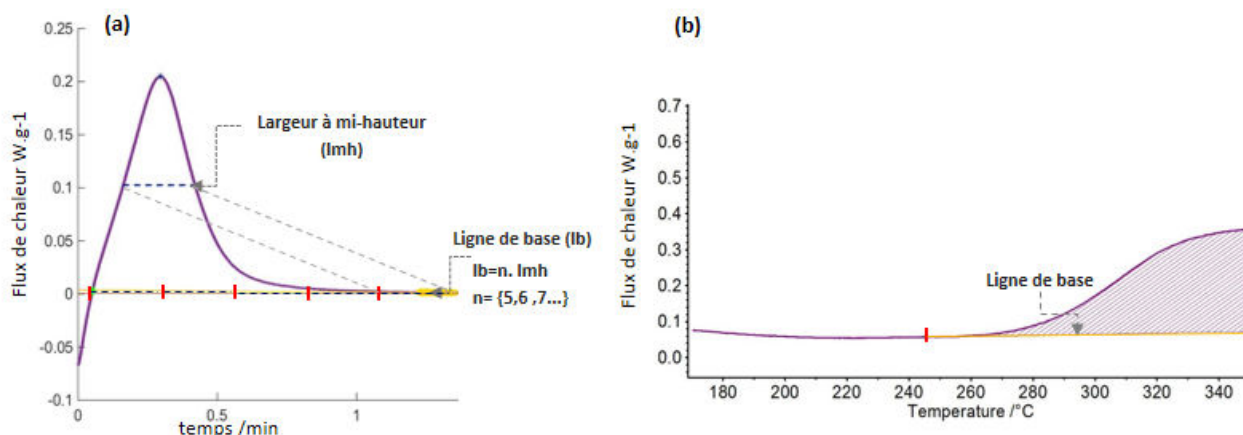


Figure 3. 5 : Choix de ligne de base pour les courbes : (a) isothermes et (b) résiduelles

Le tableau 3.2 présente les valeurs brutes des enthalpies de réaction isotherme  $\Delta H_{iso}$  et résiduelle  $\Delta H_{res}$  (brute) déterminées suite au dépouillement des résultats DSC. Il est à constater que le phénomène exothermique, non identifié, observé à haute température (270-290°C) présente de faibles valeurs d'enthalpie résiduelle (valeurs comprises dans le rectangle jaune) et qui varient légèrement en fonction de la température isotherme.

$T_{iso}, ^\circ C$	290	280	270	260	250	240	230	220	200 <sup>(a)</sup>
$\Delta H_{iso} J.g^{-1}$	758.0	792.0	760.0	750.0	538.0	492.0	515.5	542.0	609±43.0*
	765.0	780.0		600.0	622.0	649.0	542.0		
$\Delta H_{res} (brute), J.g^{-1}$	10.3	22.2	23.5	51.3	98.1	33.7	64.7	75.1	126.6±5.6
<sup>1</sup>	21.8	28.2		75.8	112.9	90.3	109.6		

(b) : 6 mesures

\* Écart type

Tableau 3. 2 : Valeurs moyennes des enthalpies, isothermes et résiduelles à  $T_{iso}$

Afin de s'affranchir de ce phénomène exothermique, il a été décidé de se servir des courbes situées entre 270°C et 290°C comme ligne de base pour les courbes entre 200 et 260°C. Pour ce faire, une des solutions consiste à tracer une ligne de base correspond à la moyenne des trois courbes résiduelles (entre 270°C et 290°) et la retrancher des courbes situées entre 200°C et 260°C.

Or, du fait que le signal est constant au début de l'essai, quelle que soit la température isotherme, la partie modifiée ne concerne donc que la partie présentée dans le cadre jaune (figure 3.4). Par conséquent, pour simplifier le traitement, au lieu de retrancher un signal résiduel à un autre, il est possible de raisonner en termes d'enthalpie de réaction résiduelle.

La méthode retenue dans cette étude consiste à calculer la valeur moyenne de  $\Delta H_{res}$  (brute) des courbes entre 270°C et 290°C (valeurs comprises dans le cadre jaune du tableau 3.2) et de retrancher celle-ci de l'enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{res}$  (brute) de chaque échantillon. Cette moyenne est de l'ordre de 21.2 J.g<sup>-1</sup>.

Le tableau 3.3 présente les valeurs corrigées de  $\Delta H_{res}$ . Ainsi, le degré d'avancement maximal  $\alpha_{max}$  est calculé à l'aide de l'équation 3.1. Il s'agit du rapport de l'enthalpie isotherme  $\Delta H_{iso}$  à l'enthalpie de réaction totale  $\Delta H_{T,ech}$  associée à chaque échantillon.  $\Delta H_{T,ech}$  correspond à la somme de  $\Delta H_{iso}$  et de  $\Delta H_{res}$  (corrigé).

$$\alpha_{max} = \frac{\Delta H_{iso}}{\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}} \quad \text{Equation 3. 1}$$

$T_{iso}, ^\circ\text{C}$	290	280	270	260	250	240	230	220	200 <sup>(b)</sup>
$\Delta H_{res}$ (corrigé)	0.0	0.0	0	30.1	76.1	12.5	43.5	54.0	103.2± 5.6
	0.0	0.0		54.7	91.9	69.1	88.4		
$\Delta H_{T,ech}$ <sup>(a)</sup> , J.g <sup>-1</sup>	758.0	792.0	760.0	780.1	614.9	504.5	558.5	596.0	712.2±43.4
	765.0	780.0		654.7	713.7	718.1	630.4		
$\alpha_{max} = \Delta H_{iso} / \Delta H_{T,ech}$	1.00	1.00	1.00	0.96	0.87	0.98	0.92	0.91	0.86±0.005
	1.00	1.00		0.92	0.87	0.90	0.86		

(a) :  $\Delta H_{T,ech} = \Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$  (corrigé)

(b) : 6 mesures

\* Écart type

Tableau 3. 3 : Valeurs moyennes des enthalpies, isothermes et résiduelles à  $T_{iso}$

### III.1.2.2 Evolution du degré d'avancement maximal en fonction de la température

La figure 3.6 présente l'évolution du degré d'avancement maximal  $\alpha_{\max}$  en fonction de la température de réticulation en conditions isothermes. Il est possible de dégager une dépendance linéaire en fonction de la température de cuisson isotherme avec toutefois un coefficient de corrélation faible, probablement en raison du caractère hétérogène de la résine PT30.

En effet, la courbe présente une faible dispersion autour de 0.86 à 200°C et une faible dispersion autour de 1 au-dessus de 260°C. En revanche, il existe une forte dispersion entre 0.85 et 0.95 dans l'intervalle de température entre 220°C et 260°C. Le phénomène à l'origine de la dispersion semble ne plus être prépondérant à haute température.

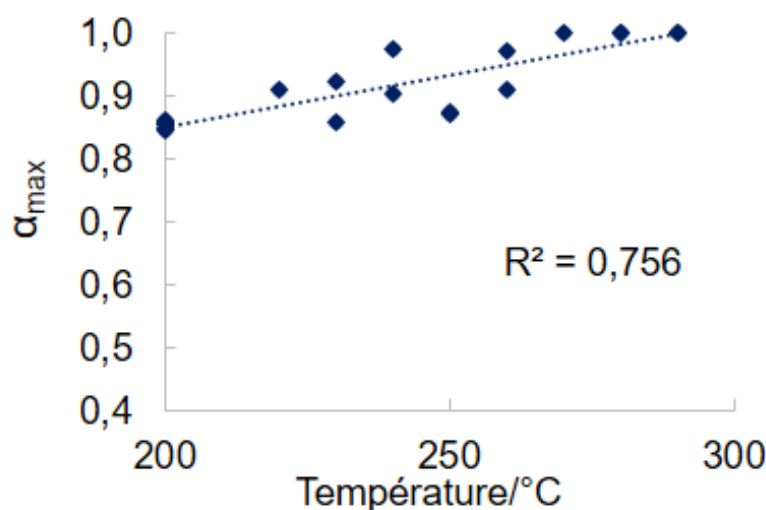


Figure 3. 6 : Évolution du degré d'avancement maximal  $\alpha_{\max}$  du système PT30 pur en fonction de la température

Les courbes expérimentales du degré d'avancement  $\alpha$  sont calculées en intégrant l'aire sous la courbe du flux de chaleur de chaque échantillon tout en tenant compte du degré d'avancement maximal à la fin de l'essai (équation 3.2, équation 2.3 dans le chapitre II)

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_{T,ech}} \int_{t_i}^{t_{iso}} \varphi(t) dt \quad \text{Equation 3. 2}$$

La figure 3.7 présente l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps à différentes températures isothermes. Les courbes présentent une forme sigmoïdale caractéristique d'un mécanisme autocatalytique, ce qui justifie le choix d'un modèle cinétique de type Kamal-Sourour qui va faire l'objet du paragraphe suivant.

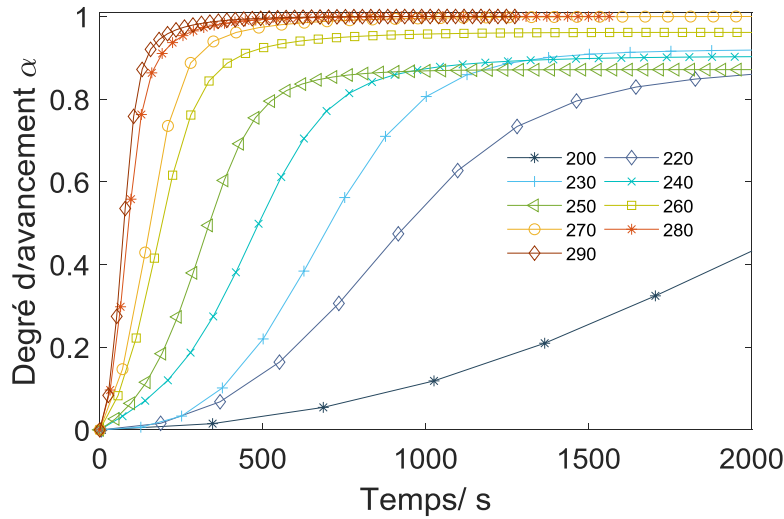


Figure 3. 7 : évolution de  $\alpha_{exp}$  du système PT30 pur en fonction du temps

Ainsi, après avoir caractérisé expérimentalement la cinétique de réticulation en mode isotherme à l'aide de la DSC, le paragraphe suivant porte sur la modélisation de la cinétique de polymérisation de la résine PT30 pure en faisant appel aux valeurs expérimentales de la vitesse de réaction de polymérisation et du degré d'avancement.

### III.1.3 Modélisation de la cinétique de polymérisation du système PT30

Comme discuté dans le chapitre I, en vue de la complexité du mécanisme de polymérisation, une modélisation de la cinétique de polymérisation des systèmes CE à l'aide des modèles phénoménologiques, habituellement utilisés pour les matrices thermodurcissables, semble être satisfaisante pour décrire d'une façon globale la réaction principale de cyclotrimérisation [76,118,132,163,186].

#### III.1.3.1 Méthodologie de modélisation de la cinétique de polymérisation de la résine PT30

Dans le cadre de cette étude, la modélisation de la cinétique de polymérisation en isotherme est réalisée à l'aide du modèle cinétique de Kamal-Sourour (équation 3.3) tenant compte du degré d'avancement maximal  $\alpha_{max}$ .

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m).(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad \text{Equation 3. 3}$$

Avec :  $k_1$  et  $k_2$ , constantes de réaction ;  $m$  et  $n$ , ordres de réaction et  $\alpha_{max}$ , degré d'avancement maximal

Le schéma 3.8 présente la méthodologie d'identification du jeu de paramètres optimal  $[m, n, k_1, k_2]$  propre à chaque courbe isotherme à l'aide de l'algorithme d'optimisation *lsqnonlin*<sup>®</sup> du logiciel Matlab<sup>®</sup> dont le principe repose sur la méthode des moindres carrés et qui consiste à minimiser la somme des écarts entre les résultats expérimentaux et simulés sur le degré d'avancement et la vitesse de réaction.

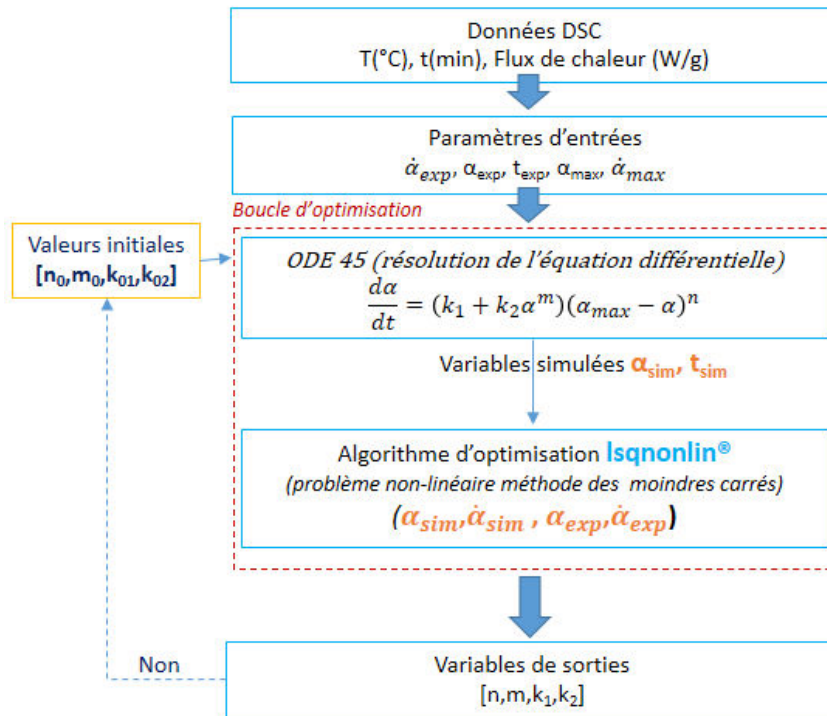


Figure 3. 8 : procédure d'identification des paramètres du modèle KS

Pour ce faire, il convient tout d'abord de déterminer les courbes du degré d'avancement et de la vitesse de réaction expérimentaux, respectivement  $\alpha_{exp}$  et  $\dot{\alpha}_{exp}$  à partir de la courbe DSC associée à chaque mesure isotherme. Ces données servent de données d'entrée pour la boucle d'optimisation et vont être par la suite corrélées aux données simulées.

La boucle d'optimisation contient un sous-programme qui utilise la fonction de résolution ODE 45<sup>®</sup> par la méthode explicite Runge-Kutta. Cette fonction permet ainsi la résolution de l'équation différentielle du modèle de Kamal-Sourour par intégration de la vitesse de réaction afin de générer un vecteur temps ( $t_{sim}$ ) et degré d'avancement  $\alpha_{sim}$  simulés.

L'étape suivante consiste à utiliser l'algorithme d'optimisation *lsqnonlin*<sup>®</sup> qui, par itération, tente de minimiser l'écart entre les données expérimentales et simulées jusqu'à l'obtention du jeu de paramètre KS  $[n, m, k_1, k_2]$  optimal pour chaque courbe.

### III.1.3.2 Modélisation cinétique du système PT30 pur à base du modèle de Kamal-Sourour

Les figures suivantes représentent les données expérimentales et simulées, en termes de vitesse de réaction (figure 3.9) et de degré d'avancement (figure 3.10) pour chacun des essais isothermes précédemment mentionnés à des températures comprises entre 200 et 290°C. Les deux graphes montrent une parfaite corrélation entre le modèle KS (qui tient compte du degré d'avancement maximal) et de l'expérimental.

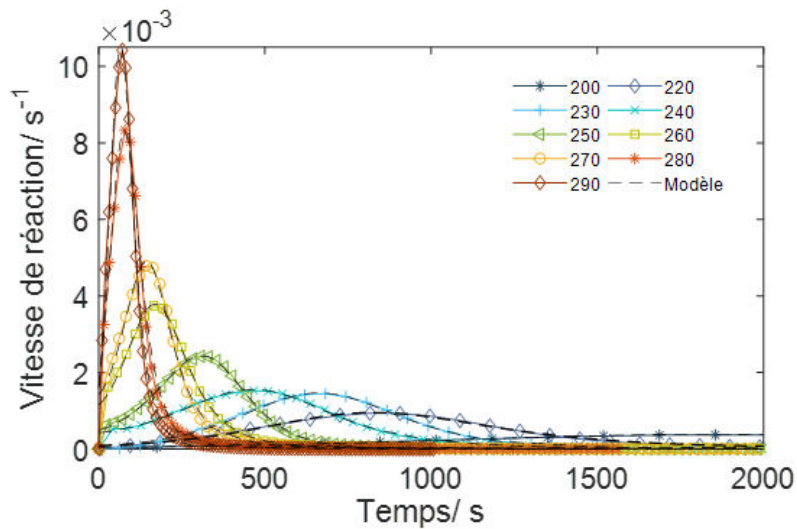


Figure 3. 9 : Évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps à différentes  $T_{iso}$

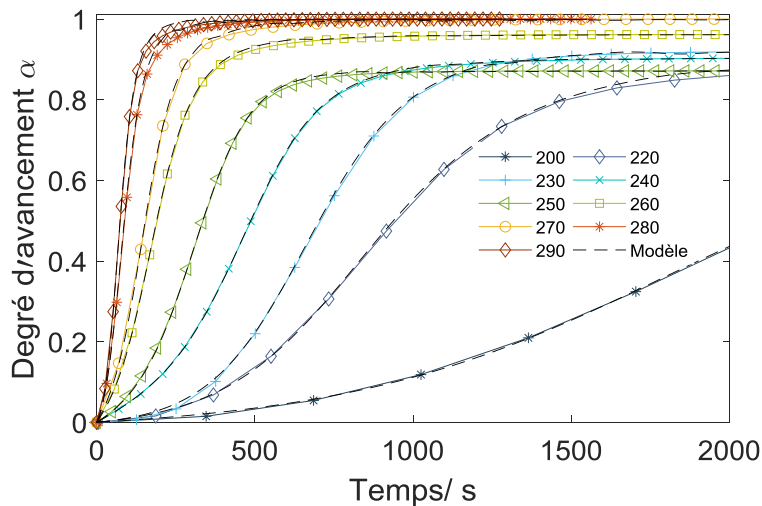


Figure 3. 10 : Évolution du degré d'avancement en fonction du temps à différentes  $T_{iso}$



Le tableau 3.4 regroupe les paramètres du modèle KS identifiés pour chaque échantillon. Les valeurs des ordres de réaction  $n$  et  $m$  ne suivent pas de tendance claire en fonction de la température, mais les deux paramètres possèdent le même ordre de grandeur (entre 0.94 et 1.31) avec une valeur moyenne de  $n$ ,  $\bar{n}$ , légèrement supérieur à la valeur moyenne de  $m$ ,  $\bar{m}$ . La somme de  $m$  et  $n$  donne une idée sur l'ordre global de la réaction. Dans le cas de cette étude, la somme de  $\bar{n}$  et  $\bar{m}$  est de 2.3. Cette valeur est en accord avec la littérature [132,118]. L'ordre de réaction de la PT30 déterminé [Chen, 2003] est de 1.94 [132] et celui déterminé par [Guenther, 2013] est égal à 2.34 [118].

Les constantes de réaction  $k_1$  et  $k_2$  évoluent en fonction de la température. La constante de réaction  $k_2$  associée au mécanisme autocatalytique est toujours supérieure à la constante  $k_1$ , liée au mécanisme catalytique. Ces résultats sont cohérents puisque la nature de la réaction de cyclotrimérisation est régie par la réaction autocatalytique des anneaux triazines en l'absence d'un catalyseur ajouté volontairement.

Paramètres KS [n,m,k <sub>1</sub> ,k <sub>2</sub> ]				
/°C	n	m	k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> )
290	1,21	0.94	1.58 <sup>E-03</sup>	4.24 <sup>E-02</sup>
	1.18	0.92	1.79 <sup>E-03</sup>	3.96 <sup>E-02</sup>
280	1.20	0.90	1.50 <sup>E-03</sup>	3.17 <sup>E-02</sup>
	1.21	1.10	1.62 <sup>E-03</sup>	3.19 <sup>E-02</sup>
270	1.31	1.25	1.43 <sup>E-03</sup>	2.53 <sup>E-02</sup>
260	1.29	1.19	1.21 <sup>E-03</sup>	1.99 <sup>E-02</sup>
	1.09	1.16	0.86 <sup>E-03</sup>	1.92 <sup>E-02</sup>
250	1.09	1.28	5.55 <sup>E-04</sup>	1.32 <sup>E-02</sup>
	1.05	1.17	5.72 <sup>E-04</sup>	1.39 <sup>E-02</sup>
240	1.22	1.22	4.36 <sup>E-04</sup>	0.79 <sup>E-02</sup>
	1.23	1.44	5.02 <sup>E-04</sup>	1.28 <sup>E-02</sup>
230	1.08	1.01	8.57 <sup>E-05</sup>	7.15 <sup>E-03</sup>
	1.21	1.23	1.86 <sup>E-04</sup>	7.66 <sup>E-03</sup>
220	1.25	1.00	8.51 <sup>E-05</sup>	5.3 <sup>E-03</sup>
200	1.27*±0.06	1.00±0.08	4.35 <sup>E-05</sup> ±7.80 <sup>E-06</sup>	1.87 <sup>E-03</sup> ±4.63 <sup>E-04</sup>
<b>Moyenne</b>	$\bar{n}=1.21$	$\bar{m} =1.09$		

(\*): 6 mesures : moyenne ± écart type

Tableau 3. 4 : Paramètres KS identifiés pour chaque échantillon



La figure 3.11 représente la superposition des vitesses de réaction,  $\frac{d\alpha}{dt}$ , expérimentales et simulées, en fonction du degré d'avancement  $\alpha$  à différentes  $T_{iso}$ . Il est à noter que la vitesse de réaction atteint son maximum à 0.5 environ pour les hautes températures ( $\geq 270^\circ\text{C}$ ), tandis que celui-ci apparaît légèrement plus tôt, aux alentours de 0.45, à basse température ( $< 270^\circ\text{C}$ ).

Cette différence laisse supposer que les mécanismes réactionnels mis en jeu évoluent en fonction de la température. Il est difficile de valider cette hypothèse en l'absence d'essais complémentaires de type analyse par spectroscopie Infra-Rouge (IR) permettant de déterminer les espèces chimiques mises en jeu. Néanmoins, en se basant sur la littérature, ceci pourrait être expliqué par l'effet des impuretés jouent un rôle catalytique et qui deviendrait négligeable à haute température.

La plage de conversion dans laquelle apparaît le maximum de degré de réaction est en bon accord avec la littérature (0.4 [Chen,2004], 0.6 [Guenther, 2011] et (0.4-0.5) [Wang, 2012]) [115,118,132].

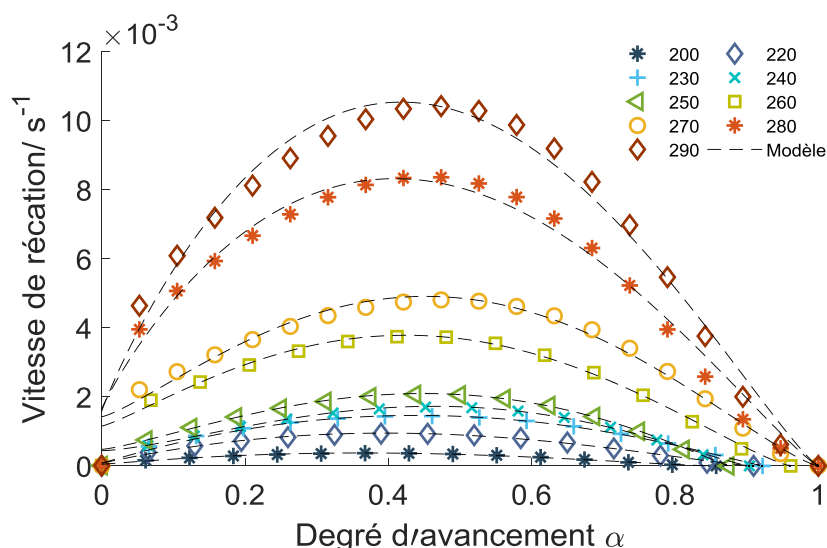


Figure 3. 11 : Évolution de la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement à différentes  $T_{iso}$

### III.1.3.3 Identification du jeu moyen de paramètres cinétiques KS de la résine PT30 pure à partir d'essais anisotherme

#### III.1.3.3.a Détermination du jeu de paramètre moyen KS du système réactif

La modélisation des données expérimentales a donné accès aux paramètres cinétiques KS pour chaque échantillon. Or, l'objectif de la modélisation est de pouvoir identifier les paramètres à n'importe quelle température. Pour ce faire, il est donc nécessaire de déterminer le jeu de paramètres moyen des paramètres KS. Ces paramètres sont les valeurs moyennes des ordres de réaction  $\bar{m}$  et  $\bar{n}$  (indépendantes de la température) ainsi que les paramètres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $E_1$  et  $E_2$  (explicité dans la suite du paragraphe) du système réactif.

Par souci de clarté, les résultats du tableau 3.4 des paramètres KS identifiés pour chaque échantillon sont représentés graphiquement en fonction de la température. La figure 3.12 montre d'une part les ordres de réaction  $m$  et  $n$  en fonction de la température et d'autre part les droites horizontales en référence aux valeurs moyennes des ordres de réaction  $\bar{m}$  et  $\bar{n}$ .

Comme mentionné précédemment,  $m$  et  $n$  ne dépendent pas de la température. Toutefois, il est constaté que  $n$  est supérieur à  $m$  à basse température ( $<220^{\circ}\text{C}$ ) et à haute température ( $>260^{\circ}\text{C}$ ) alors que le comportement est inversé sur l'intervalle entre  $220^{\circ}\text{C}$  et  $260^{\circ}\text{C}$ .

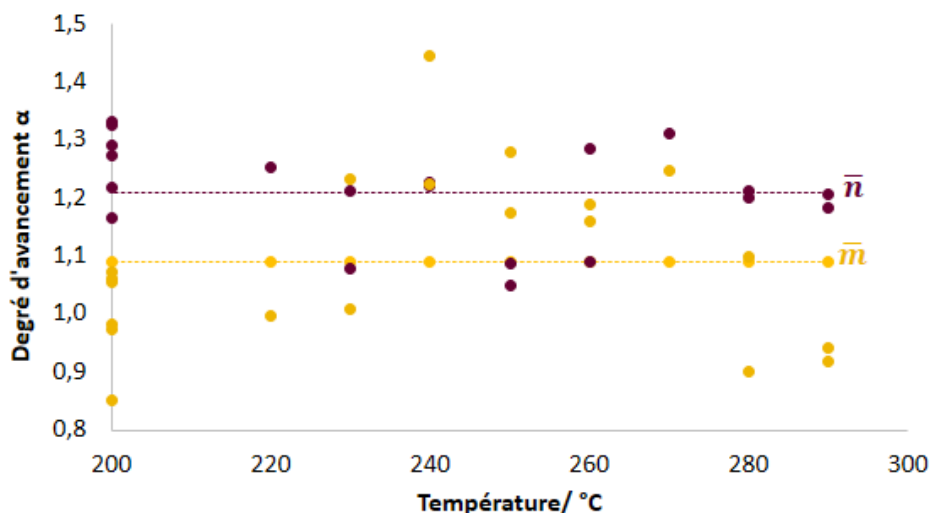


Figure 3. 12 : Évolution des ordres de réaction  $m$  et  $n$  en fonction de la température

La figure 3.13 présente les constantes de réaction  $k_1$  et  $k_2$ . Celles-ci montrent une dépendance linéaire avec la température de type Arrhenius dont les équations sont présentées dans le chapitre I (Equations 1.11 et 1.12).

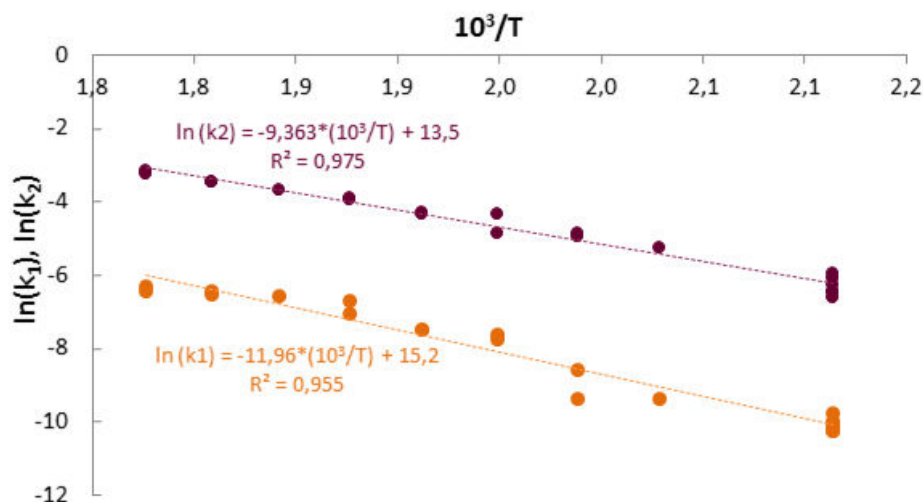


Figure 3. 13 : Évolution des constantes de réaction  $k_1$  et  $k_2$  en fonction de la température

En effet, les paramètres de l'équation d'Arrhenius, à savoir le facteur pré-exponentiel  $A_i$  et l'énergie d'activation  $E_i$ , associés à chaque mécanisme (catalytique et autocatalytique) sont obtenus par identification graphique à partir des droites linéaires tracées dans la figure 3.13. Ainsi, à partir des coefficients directeurs des équations linéaires, les énergies d'activation  $E_1$  (liée au terme catalytique) et  $E_2$  (liée au terme autocatalytique) sont déterminées. Le facteur pré-exponentiel  $A_i$  correspond à l'ordonnée à l'origine.

Le tableau 3.5 récapitule le jeu moyen des paramètres cinétiques KS. Les résultats de  $k_1$  et  $k_2$  présentent un bon coefficient de corrélation  $R^2$ .

Paramètres KS (PT30 pure).	Terme autocatalytique	Terme catalytique
Constantes de réaction, $s^{-1}$	$\ln(k_2) = 9.4 * 10^3 * \frac{1}{T} + 13.5$ $R^2 = 0.975$	$\ln(k_1) = 11.9 * 10^3 * \frac{1}{T} + 15.3$ $R^2 = 0.954$
Energies d'activation, $kJ.mol^{-1}$	$E_2 = 78$	$E_1 = 100$
Facteur $A_i$ , $s^{-1}$	$A_2 = 7.6 * 10^2$	$A_1 = 4.3 * 10^3$
$\bar{m}$	1.09	
$\bar{n}$	1.21	

Tableau 3. 5 : Jeu de paramètres moyen KS du système PT30 pur

### III.1.3.3.b Comparaison des résultats par rapport à la littérature

Les figures 3.14 et 3.15 présentent une comparaison des constantes de réaction déterminées dans ce travail avec celles déterminées par Gunthner et al. ( $k_1$  en rond bleu vide et  $k_2$  en rond bleu plein) et de Chen et al. ( $k_1$  en cercle orange vide et  $k_2$  en cercle orange plein).

Cette comparaison est possible puisque le modèle cinétique de polymérisation de la résine PT30 utilisé est le même pour les trois études : il s'agit du modèle KS. Chen et al. tiennent compte du degré d'avancement maximal  $\alpha_{max}$  alors que Guentner et al. fixent le degré d'avancement à 1 quelle que soit la température de mesure.

En revanche, la méthodologie d'identification de paramètres cinétiques diffère : celle de la thèse repose sur un algorithme d'optimisation développé par Matlab<sup>®</sup> qui repose sur la méthode des moindres carrés, alors que l'identification des paramètres cinétiques pour les deux travaux issus de la littérature repose sur la méthode de Kenny [187]. Toutefois, il est possible de comparer les résultats en termes de constantes de réactions.

La figure 3.14 présente la superposition des constantes de réaction  $k_1$  des différents travaux. La courbe linéaire déterminée dans cette thèse est comprise entre celles rapportées dans la littérature. L'énergie d'activation  $E_1$  (thèse) est de l'ordre de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , Chen a trouvé une valeur plus faible, ce qui laisse penser que la présence du mécanisme catalytique (présence des impuretés, phénols, etc) joue un rôle plus important dans notre étude.

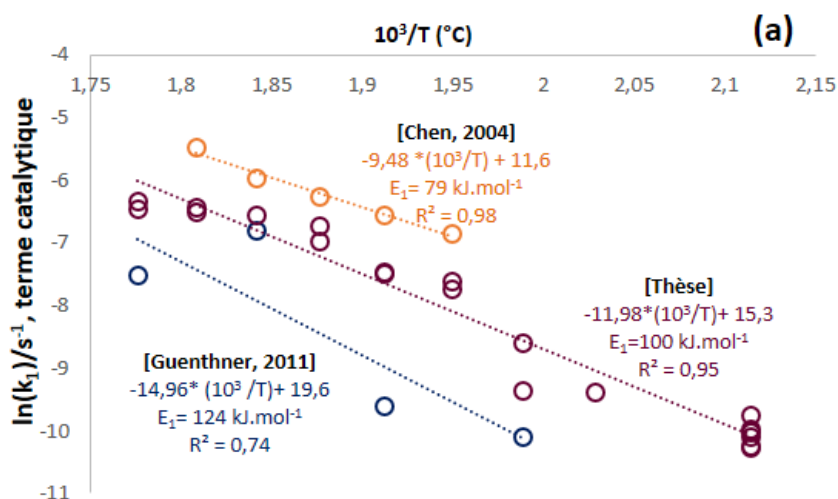


Figure 3. 14 : Constante de réaction  $k_1$  :  $\bullet$  thèse,  $\circ$  Chen et al.,  $\circ$  Guenther et al.

D'autre part, l'évolution de la constante de réaction liée au terme autocatalytique  $k_2$  (figure 3.15) est proche de celle déterminée par Chen et al. [132], mais diffère de celle rapportée par Guenther et al. Concernant les énergies d'activation qui en découlent, la valeur de  $E_2$  ( $78 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est proche de celle de Chen et al. ( $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), mais nettement inférieure à celle déterminée par Guenther ( $125 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

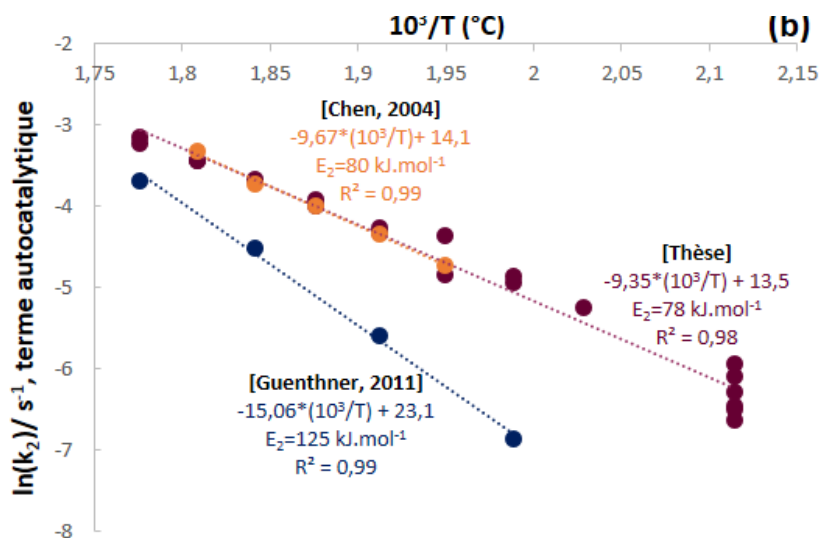


Figure 3. 15 : Constante de réaction  $k_2$  :  $\bullet$  thèse,  $\circ$  Chen et al.,  $\circ$  Guenther et al.

Guenthner attribue cet écart avec les résultats de Chen et al. à la composition de la résine PT30 qui semble contenir moins d'impuretés dans le cadre de son étude. En effet, plus la résine est pure, plus la réaction de cyclotrimérisation est lente [125]. Par conséquent, l'énergie d'activation devient plus importante.

### III.1.3.4 Validation anisotherme du modèle cinétique Kamal-Sourour

Le graphe 3.16 représente les résultats de la simulation du degré d'avancement avec le modèle KS en mode dynamique pour les rampes de chauffe à 1, 2, 5 et 10 °C.min<sup>-1</sup> en utilisant le jeu de paramètres cinétiques rapporté dans le tableau 3.5.

Une bonne corrélation est obtenue entre les valeurs expérimentales et les données du modèle, en particulier pour des rampes entre 2 et 10 °C.min<sup>-1</sup>. Un léger décalage est toutefois obtenu aux basses vitesses, typiquement pour une vitesse de chauffe de 1 °C.min<sup>-1</sup>.

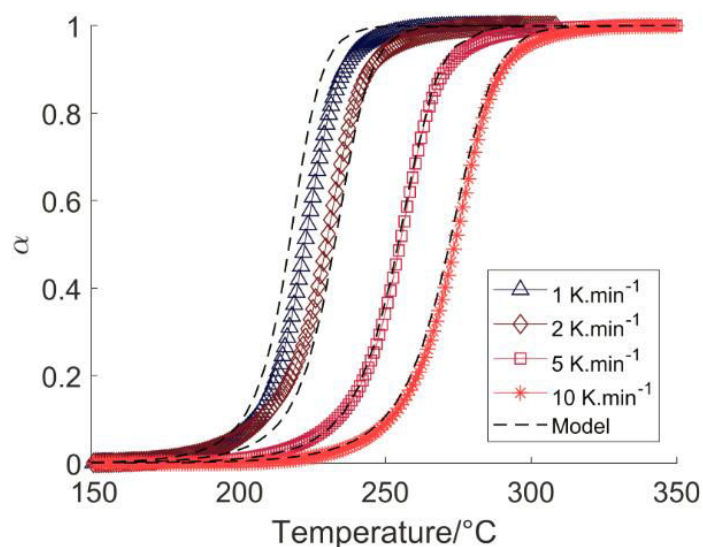


Figure 3. 16 : Validation du modèle cinétique KS en anisotherme à 1, 2, 5 et 10 Kmin<sup>-1</sup>

### III.1.3.5 Conclusion intermédiaire

Afin de mieux comprendre le comportement thermocinétique de la résine PT30 pendant le processus de polymérisation, une étude cinétique a été menée à l'aide de la DSC. La réaction globale de réticulation a été évaluée à différentes vitesses de chauffe (1, 2, 5 et 10 °C.min<sup>-1</sup>).

Il a été constaté que le choix de la rampe de chauffe est déterminant du fait que l'enthalpie totale de réaction en dépend et que choisir une rampe de chauffe lente permet de limiter une trop grande exothermie de la résine et donc sa dégradation pendant le processus de réticulation.

L'étude cinétique de la résine pure en isotherme a ainsi été menée dans le but de modéliser la cinétique de polymérisation du système réactif. Le choix du modèle Kamal-Sourour est en adéquation avec les mécanismes réactionnels qui régissent la réticulation de la résine tant sous le mode isotherme que dynamique.

Plusieurs études ont fait l'objet de la caractérisation thermique des résines CEs en présence d'un catalyseur en faisant varier la nature de ce dernier ainsi que son taux de concentration [76,119,188,189].

En revanche, il existe moins de littérature sur la modélisation cinétique de polymérisation de la matrice CE accélérée. De ce fait, il est intéressant d'appliquer la même démarche sur la résine PT30 accélérée afin d'observer l'influence du catalyseur sur son comportement cinétique. Le paragraphe suivant porte donc sur l'étude et la modélisation de la cinétique de polymérisation de la résine PT30 catalysée.

### III.2 Etude cinétique de polymérisation de la matrice en présence d'un catalyseur métallique

D'une façon similaire, des essais DSC sous conditions dynamiques et isothermes ont été réalisés sur la résine PT30 catalysée. Comme mentionné dans le chapitre II, l'industriel ne souhaite pas renseigner sur le type et la concentration du catalyseur utilisé par souci de confidentialité.

Par conséquent, la lettre A correspond à la plus faible quantité du catalyseur ajouté au système réactif. Pour l'étude en DSC anisotherme, cinq systèmes catalysés sont étudiés contenant cinq niveaux de catalyseur classés par ordre croissant dans le tableau 3.6.

Système catalysé	Quantité de catalyseur	Désignation
1	A	A
2	4*A	4A
3	8*A	8A
4	12*A	12A
5	16* A	16A

Tableau 3. 6 : Systèmes catalysés avec différents niveaux d'accélérateur

### III.2.1 Evolution du flux de chaleur de la résine PT30 sous condition anisotherme en fonction de différents niveaux de catalyseur

Le graphe 3.17 présente l'évolution du *flux de chaleur* massique en fonction de la température pour différentes concentrations de catalyseur et pour une vitesse de chauffe de 10°C/min. Au premier abord, le flux massique se décale vers les basses températures avec l'augmentation de la quantité de catalyseur en raison de l'accélération de la vitesse de réaction des mécanismes réactionnels du système PT30.

Le profil de courbe des systèmes catalysés représente une intensité du pic plus faible comparée à celle de la courbe PT30 pure. A l'exception du système A, les autres courbes révèlent deux pics successifs très rapprochés. Ces deux pics témoignent de la présence des deux mécanismes en compétition, catalytique et autocatalytique.

En revanche, la méthode DSC ne permet pas d'identifier la nature du mécanisme associé à chacun des pics exothermiques.

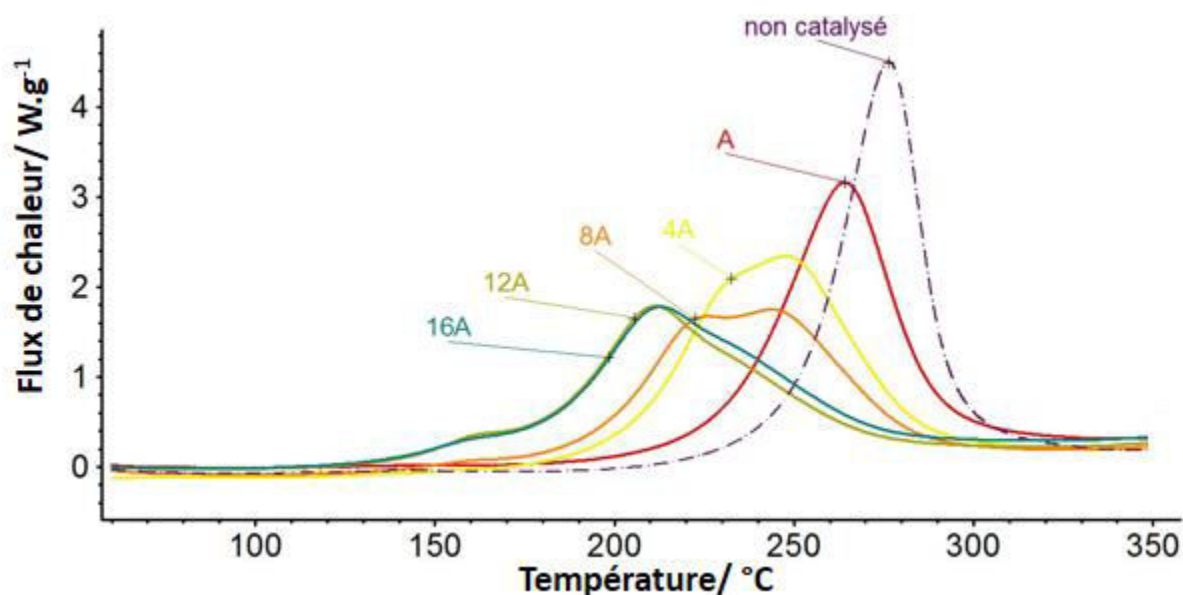


Figure 3. 17 : Évolution du flux massique à 10 °C.min<sup>-1</sup> à différents taux de catalyseur

Par ailleurs, un peu avant le pic exothermique, il existe un léger épaulement apparaissant aux alentours de 150°-180°C dont l'intensité devient plus importante avec l'augmentation du niveau du catalyseur. Selon la littérature, ce phénomène exothermique pourrait être lié soit à la formation des espèces chimiques intermédiaires, les imodocarbonates, ou bien, lié à la formation des espèces catalytiques réactives [119,190]. Ce phénomène étant d'autant plus important que la quantité de catalyseur est élevée, la deuxième hypothèse semble plus pertinente.

Le tableau 3.7 récapitule les valeurs moyennes de l'enthalpie de réaction totale  $\overline{\Delta H_T}$  des systèmes PT30 catalysés évalués à 10°C.min<sup>-1</sup>. On constate que  $\overline{\Delta H_T}$  diminue lorsque le taux de catalyseur augmente, ce qui semble être contraire à l'effet purement cinétique de celui-ci, sauf si le catalyseur favorise un mécanisme au détriment d'un autre.

Toutefois, au regard de la complexité de la réaction de cyclotrimérisation qui s'effectue en plusieurs étapes, il est possible que le processus de réticulation emprunte un chemin réactionnel différent en présence d'un catalyseur d'une part, et de la concentration de ce dernier d'autre part.

Système réactif	Enthalpie totale à 10°C.min <sup>-1</sup> $\overline{\Delta H_T}/ \text{J.g}^{-1}$
A	745.4 ± 4.1
4A	626.4 ± 5.9
8A	671.7 ± 41.0
12A	643.6 ± 49.3
16A	607 ± 24.5

Tableau 3. 7 : Enthalpie totale moyenne de réaction  $\Delta H_T$  du système PT30 en fonction du taux du catalyseur à 10°C. min<sup>-1</sup>

Après avoir observé le comportement global de polymérisation des systèmes catalysés en mode dynamique, le paragraphe suivant porte sur l'étude cinétique de polymérisation en mode isotherme du système A et du système 4A sachant que 4A est la quantité limite préconisée par le fournisseur de la résine.

### III.2.2 Etude cinétique de la résine PT30 catalysée en mode isotherme

D'une manière analogue à l'étude de la cinétique en condition isotherme de la résine PT30 pure, des essais DSC isothermes ont été menés sur des plages de températures adaptées pour chacun des systèmes A et 4A. Par ailleurs, la méthodologie de modélisation ainsi que l'identification des paramètres cinétiques demeurent les mêmes que celles utilisées dans le cas de la PT30 pure (paragraphe I.1.3.1).

#### III.2.2.1 Influence du catalyseur sur la vitesse de réaction et le degré d'avancement de la résine PT30 catalysée

La plage de mesure est fixée en se basant sur les résultats anisothermes. En effet, le pic exothermique du système A apparaît à partir de 250°C et atteint son maximum à 265 °C.



Quant au système 4A, la réaction exothermique apparaît plus tôt, à 200°C environ et atteint le maximum à 250°C. De ce fait, la plage de température de mesure est fixée entre 250°C et 280°C pour le système A, et entre 160°C et 250°C pour le système 4A.

Les figures 3.18 représentent l'évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps des systèmes A et 4A. Par comparaison au système pur (figure 3.9), il est observé que les pics apparaissent plus tôt sous l'effet de l'ajout du catalyseur.

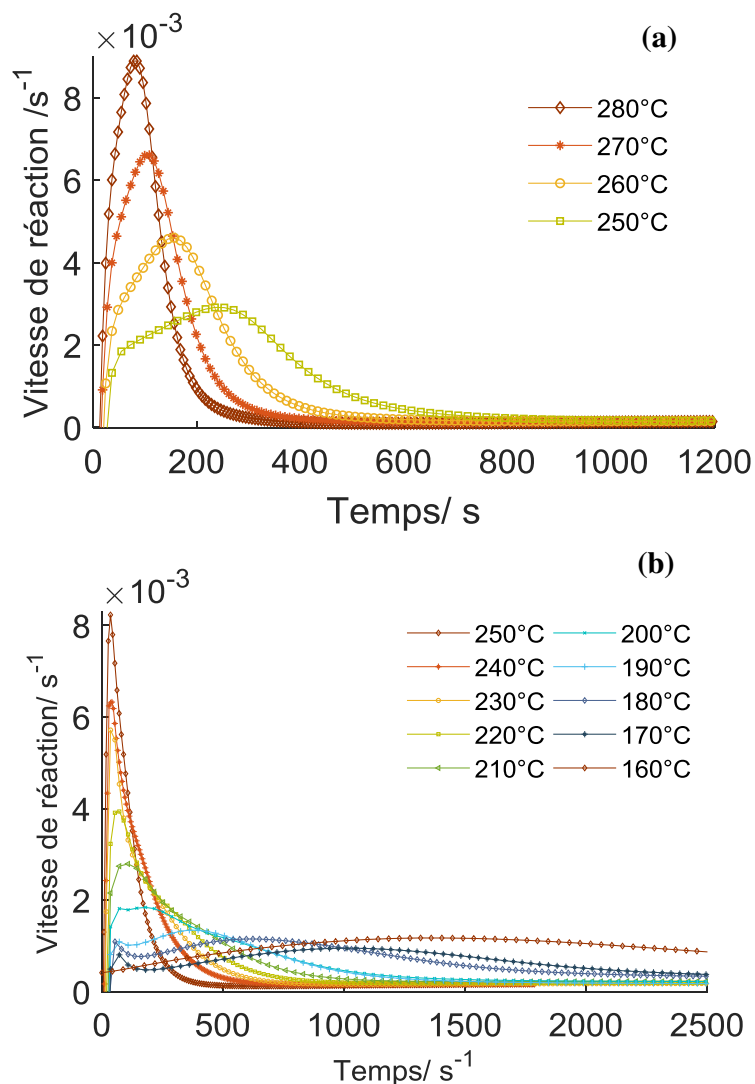


Figure 3. 18 : Évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps à différentes températures: (a) système A, (b) système 4A

Afin de mieux observer l'effet du catalyseur, la figure 3.19 présente la superposition des courbes de vitesse de réaction pour les systèmes, pur, A et 4A évaluées à 250°C. En augmentant la concentration du catalyseur, le pic exothermique apparaît plus tôt de part l'effet d'accélération de la réaction induit par la présence du catalyseur.

Pour le système A, l'ajout du catalyseur modifie légèrement le profil de la courbe comparée à celle de la matrice pure puisque le maximum du pic exothermique possède la même amplitude pour les deux courbes.

Toutefois, l'effet du catalyseur est nettement plus présent dans le cas du système ayant une concentration du catalyseur quatre fois plus élevée comparé au système A. En effet, la forme du pic devient plus aiguë et la valeur maximale du flux de chaleur est environ deux fois plus importante à la température de 250°C.

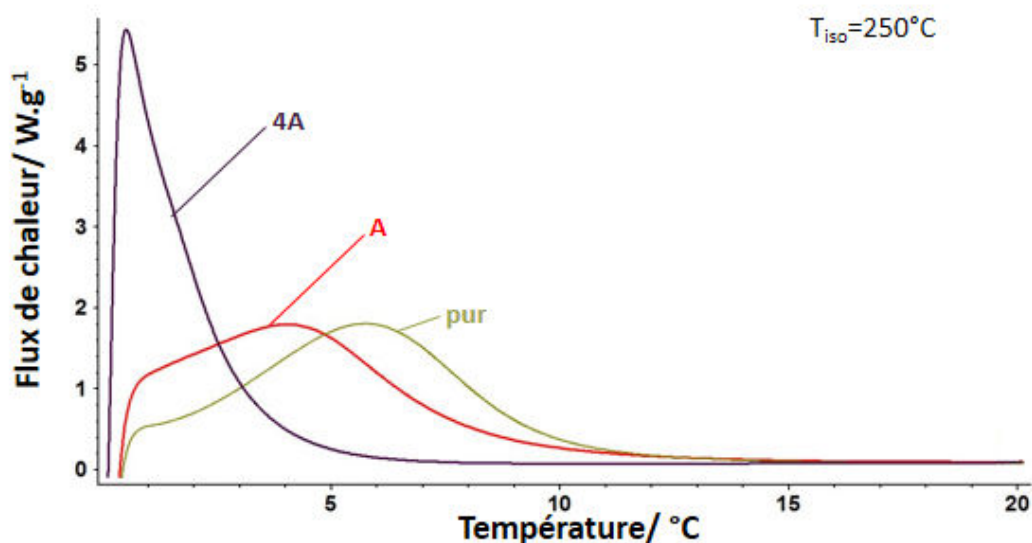


Figure 3. 19 : Flux de chaleur évalué à 250°C : résine pure, système A et système 4A

### III.2.2.2 Évaluation des enthalpies de réaction des systèmes, pur, A et 4A

De la même manière, l'équation 3.2 est utilisée pour calculer le degré d'avancement des systèmes catalysés A et 4A. Pour ce faire, l'enthalpie de réaction isotherme de chaque échantillon est calculée à partir des données expérimentales présentées par la figure 3.18.

Le script Matlab<sup>®</sup> servant à déterminer de la ligne de base pour les courbes isothermes du système pur (paragraphe III.1 .2.1) est également utilisé dans le cas systèmes A et 4A.

Quant à l'enthalpie résiduelle de réaction  $\Delta H_{res}$ , celle-ci est déterminée à partir des courbes de flux de chaleur représentées à la figure 3.20 lors du deuxième passage évalué à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les résiduels du système A de  $250^{\circ}\text{C}$  à  $280^{\circ}\text{C}$  possèdent des profils similaires montrant un changement de signal qui se décale à haute température.

Pour le système 4A, la figure 3.20.b présente deux familles de courbes : la première famille de courbes est située entre  $160^{\circ}\text{C}$  et  $190^{\circ}\text{C}$ . Ces courbes font apparaître un pic exothermique de faible intensité associé à une poursuite polymérisation d'une quantité importante des espèces chimiques n'ayant pas réagi au premier passage ; ceci est lié au fait que les premiers passages ont été effectués à très basse température pour lesquelles des durées plus importantes de cuisson sont requises. La deuxième famille, au-dessus de  $190^{\circ}\text{C}$  présente un changement similaire à celui observé dans le cas de la résine pure et montre la suite de polymérisation.

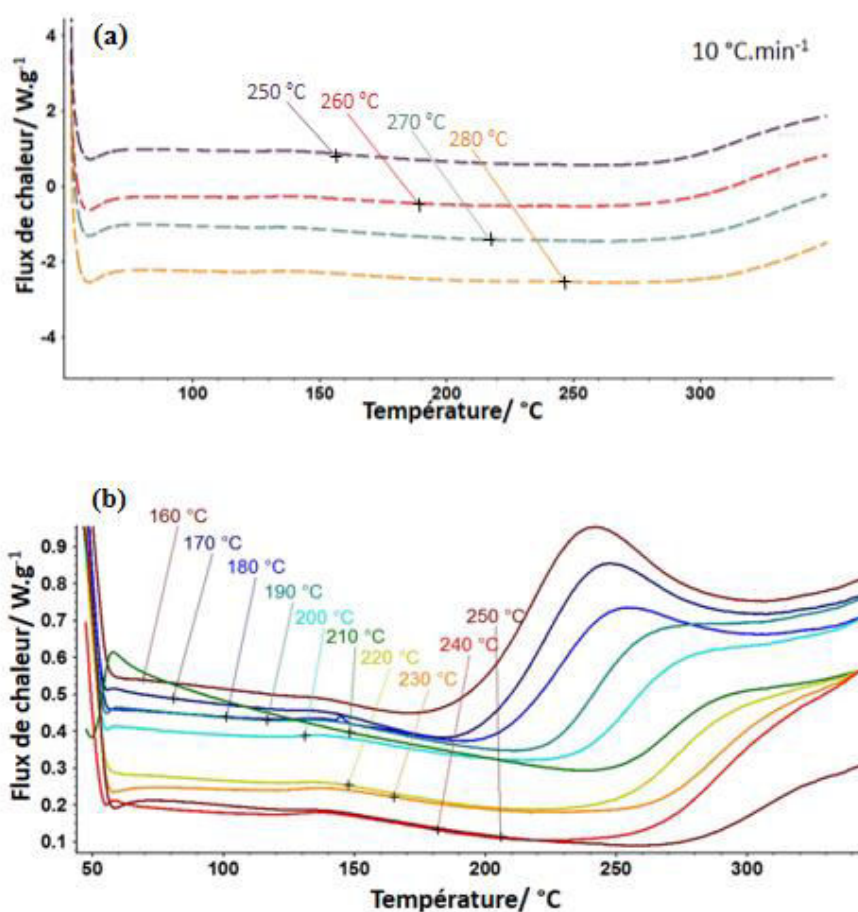


Figure 3. 20 : Flux de chaleur résiduel (deuxième passage) évalué à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  : (a) système A, (b) système 4A

Les valeurs des enthalpies de réaction isothermes  $\Delta H_{iso}$  évaluées pour chaque  $T_{iso}$  pour les systèmes A et le système 4A sont respectivement reportées dans les tableaux 3.8 et 3.9. Tout comme le système pur, le phénomène exothermique non identifié est supposé apparaître dans le cas des systèmes catalysés. Cependant, il est difficile de vérifier si la présence du catalyseur interagit avec celui-ci. Par conséquent, la même valeur moyenne utilisée pour le système non catalysé ( $21.2 \text{ J.g}^{-1}$ ) liée au phénomène exothermique non identifié dans le paragraphe précédent (paragraphe III.1.1) est retranchée de  $\Delta H_{res}$  (brute) des systèmes catalysés.

Pour le système A, les valeurs des  $\Delta H_{T, ech}$  sont plus stables (entre  $701$  et  $738 \text{ J.g}^{-1}$ ) et restent cohérentes par rapport à l'enthalpie totale de réaction évaluée à  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$  ( $745.4 \pm 4.1 \text{ J.g}^{-1}$ ). En revanche, pour le système 4A, les résultats  $\Delta H_{iso}$  entre  $190^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  présentent des valeurs proches de l'enthalpie de réaction totale évaluée en anisotherme ( $626.4 \pm 5.9 \text{ J.g}^{-1}$ ), alors qu'au-dessous de  $190^\circ\text{C}$ , une diminution importante de  $\Delta H_{iso}$  est notée.

$T_{iso} (^\circ\text{C})$	<b>280</b>	<b>270</b>	<b>260</b>	<b>250</b>
$\Delta H_{res}$ (corrigé) ( $\text{J.g}^{-1}$ )	36	41	55	86
$\Delta H_{iso}$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	678	696	657	615
$\Delta H_{T, ech}$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	715	738	712	701

Tableau 3. 8 : *Évaluation des enthalpies de réaction, isotherme et résiduelles pour le système A*

$T_{iso} (^\circ\text{C})$	<b>250</b>	<b>240</b>	<b>230</b>	<b>220</b>	<b>210</b>	<b>200</b>	<b>190</b>	<b>180</b>	<b>170</b>	<b>160</b>
$\Delta H_{res}$ (corrigé) ( $\text{J.g}^{-1}$ )	52	66	67	95	91	132	159	202	272	265
$\Delta H_{iso}$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	526	575	490	501	404	467	594	348	380	189
$\Delta H_{T, ech}$ ( $\text{J.g}^{-1}$ )	578	641	558	596	495	600	752	550	652	455

Tableau 3. 9 : *Évaluation des enthalpies de réaction, isotherme et résiduelle pour le système 4A*

Comme représenté dans la figure 3.21, le degré d'avancement maximal,  $\alpha_{max}$  (calculé à partir de l'équation 2.4) évolue linéairement lorsqu'on augmente la température et le coefficient de corrélation associé  $R^2$  est amélioré en présence du catalyseur qui a probablement masqué l'effet indésirable des impuretés présentes dans la résine et a stabilisé le processus de réticulation. Malgré la présence du catalyseur pour le système 4A (figure 3.21.b), il a été noté qu'en dessous de  $190^\circ\text{C}$ , la vitesse de réaction devient extrêmement lente de sorte que  $\alpha_{max}$  devient très faible et demeure inférieur au seuil de gélification, estimé à  $0.5-0.6$  pour les systèmes CEs.

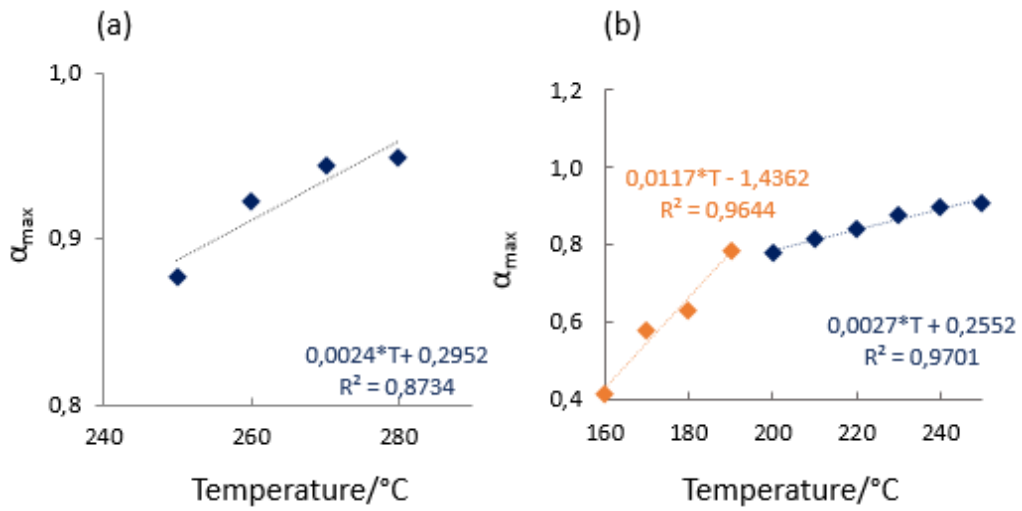


Figure 3. 21 : Degré d'avancement en fonction de la température pour les systèmes A (a) et 4A(b)

Le paragraphe suivant s'intéresse à la modélisation de la cinétique de réticulation des systèmes catalysés.

### III.2.2.3 Modélisation de la cinétique de polymérisation des systèmes A et 4A

Pour le système A (figure 3.22 a et b), les courbes du degré d'avancement présentent un profil sigmoïdal caractéristique d'un processus autocatalytique : l'emploi du modèle de Kamal-Sourour a donc été rendu possible par le biais d'un ajustement pertinent des données expérimentales conduisant à une excellente convergence.

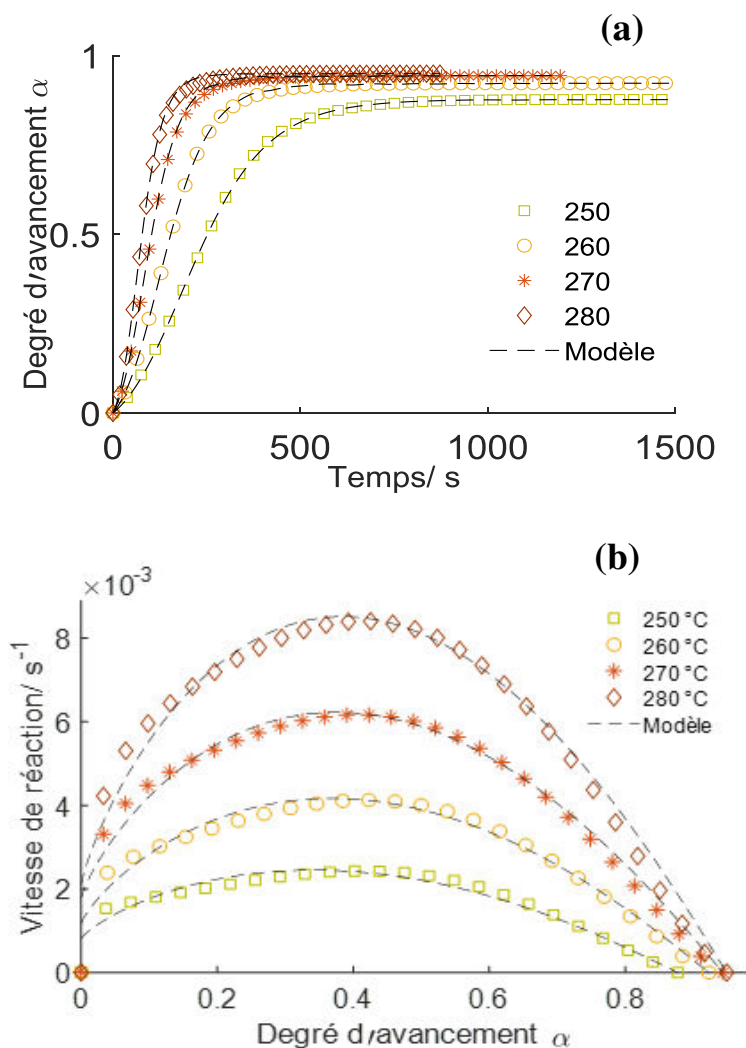


Figure 3. 22 : Modélisation du degré d'avancement (a) et de la vitesse de réaction (b) à l'aide du modèle KS : système A

Toutefois, ceci est moins vrai pour le système 4A. Comme le montre la figure 3.23, le comportement autocatalytique est uniquement visible pour les températures entre 160°C et 190°C, tandis qu'à partir de 200°C, les courbes d'avancement manifestent un comportement différent de celui observé à basse température pour le système 4A, synonyme d'une mauvaise corrélation entre le modèle cinétique de polymérisation KS et les données expérimentales.

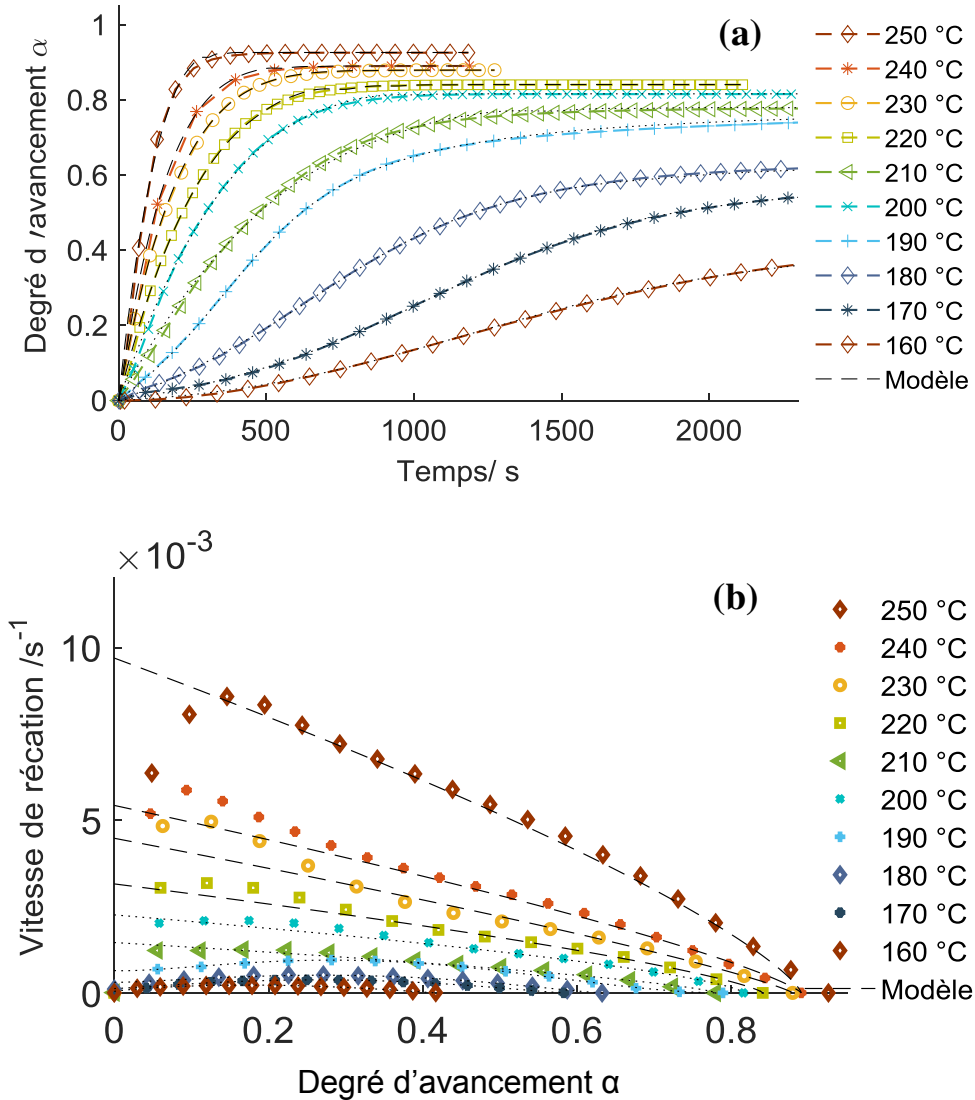


Figure 3. 23 : Modélisation du degré d'avancement et de la vitesse de réaction à l'aide du modèle KS (de 160°C à 190°C) et du modèle d'ordre n (de 200°C à 250°C) : système 4A

De ce fait, la modélisation cinétique de polymérisation a été ajustée pour chacune des températures de mesure, en ayant recours à un modèle d'ordre n à hautes températures et à un modèle cinétique KS pour les basses températures (équation 3.4) :

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{max} - \alpha)^n & \text{si } T \geq 200^\circ\text{C} \\ \frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(\alpha_{max} - \alpha)^n & \text{si } T < 200^\circ\text{C} \end{cases} \quad \text{Equation 3. 4}$$

La figure 3.23.a montre une bonne corrélation entre le modèle et les données expérimentales. Cependant, pour les très hautes températures, en l'occurrence à 250°C, 240°C et 230°C, le modèle cinétique d'ordre n diverge légèrement des courbes expérimentales de vitesse de réaction (figure 23.b) au début de la réaction. Cela tient du fait que lors de l'essai, la température au tout début du palier (à l'issue d'un chauffage rapide à 100°C.min<sup>-1</sup>) n'est pas encore stabilisée. Cette instabilité est susceptible d'influencer la courbe du flux de chaleur à hautes températures puisque celles-ci apparaissent au tout début du palier.

### III.2.2.4 Validation anisotherme du modèle cinétique Kamal-Sourour

Les tableaux 3.10 et 3.11 présentent les jeux moyens des paramètres cinétiques des systèmes A et 4A. En comparant les paramètres cinétiques identifiés du système A par rapport au système PT30 pur, la contribution du terme autocatalytique E<sub>2</sub> est à présent prépondérante et traduit une modification du comportement cinétique induit par l'ajout de catalyseur. De même, les ordres de réaction sont inversés tels que m < n.

Paramètres identifiés	Mécanisme autocatalytique	Mécanisme catalytique
Constantes de réaction, s <sup>-1</sup>	$\ln(k_2) = 11.1 * 10^3 * \frac{1}{T} + 16.6$ $R^2 = 0.995$	$\ln(k_1) = 8,7 * 10^3 * \frac{1}{T} + 9.6$ $R^2 = 0.978$
Energies d'activation, kJ.mol <sup>-1</sup>	E <sub>2</sub> = 92	E <sub>1</sub> = 72
Pre-factor, s <sup>-1</sup>	A <sub>2</sub> = 1.6 * 10 <sup>7</sup>	A <sub>1</sub> = 1.6 * 10 <sup>4</sup>
$\bar{m}$		0.82
$\bar{n}$		1.03

Tableau 3. 10 : jeu moyen des paramètres cinétiques du système A

Concernant le système 4A, on note qu'à basse température, l'énergie d'activation E<sub>2</sub> associée au mécanisme autocatalytique possède une valeur de 72 kJ.mol<sup>-1</sup> proche de celle déterminée pour la résine non catalysée (78 kJ.mol<sup>-1</sup>). Cependant, même s'il est difficile de comparer l'énergie d'activation E déterminée par le modèle d'ordre n aux énergies d'activation E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>, on note que la valeur demeure cohérente par rapport à la littérature pour les systèmes CE (80-120 kJ.mol<sup>-1</sup>) [186].



Paramètres	Kamal-Sourour (KS)		nth-order
Plage de température	$160^{\circ}\text{C} \leq T_{iso} \leq 190^{\circ}\text{C}$		$200^{\circ}\text{C} \leq T_{iso} \leq 250^{\circ}\text{C}$
mecanismes	Autocatalytic	Catalytic	
Constantes de réaction, $\text{s}^{-1}$	$\ln(k_2) = 8.7 * 10^3 * \frac{1}{T} + 14.6$ $R^2 = 0.936$	$\ln(k_1) = 14.9 * 10^3 * \frac{1}{T} + 25.2$ $R^2 = 0.998$	$\ln(k) = 8.3 * 10^3 * \frac{1}{T} + 11.3$ $R^2 = 0.976$
Energies d'activation, $\text{kJ.mol}^{-1}$	$E_2 = 72$	$E_1 = 124$	$E = 69$
Pre-facteurs, $\text{s}^{-1}$	$A_2 = 2.1 * 10^6$	$A_1 = 9.1 * 10^{10}$	$A = 7.8 * 10^4$
$\bar{m}$	1.23		–
$\bar{n}$	1.37		0.78

Tableau 3. 11 : jeu moyen des paramètres cinétiques du système 4A

A l'aide des jeux de paramètres cinétiques, la figure 3.24 présente la superposition des degrés d'avancement en mode anisotherme pour les systèmes PT30 pur, A et 4A. Dans l'ensemble, il existe une bonne corrélation entre le modèle cinétique identifié pour chaque système et les données expérimentales avec un léger décalage du modèle cinétique qui apparaît plus tôt en température pour les systèmes PT30 pur et A.

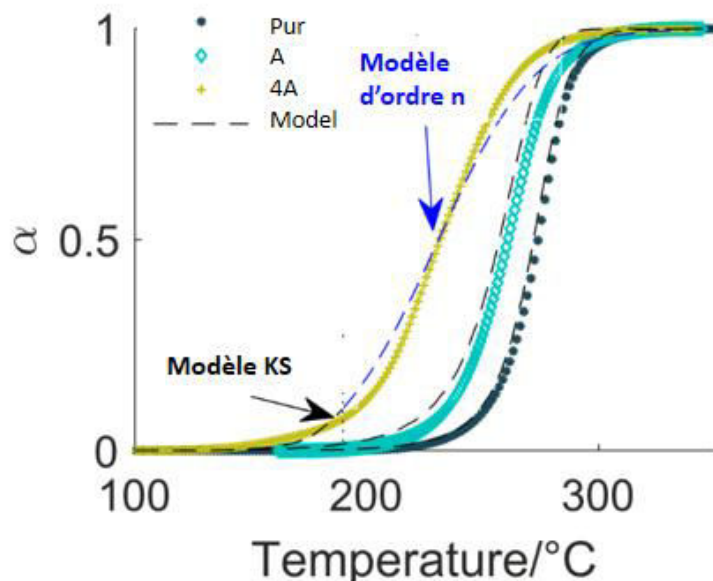


Figure 3. 24 : Validation de la modélisation en anisotherme

Il est évident que le catalyseur affecte la cinétique du système PT30 en fonction du taux ajouté. Le paragraphe suivant porte sur la discussion de l'effet du catalyseur sur les constantes de réaction des trois systèmes PT30 pur, système A et système 4A.

### III.2.2.5 Effet du taux de catalyseur et de la température isotherme sur la cinétique des systèmes PT30 pur, A et 4A

L'effet du catalyseur est purement cinétique. Cet effet a pu être constaté lors de l'étude cinétique en DSC sous conditions dynamiques (déplacement des pics exothermiques des courbes de flux de chaleur massique vers des températures inférieures en augmentant le taux de catalyseur) et isotherme (maximum de vitesse de réaction apparaissant tout au début du palier isotherme).

Toutefois, il a également été observé que l'ajout de catalyseur implique une modification du profil de la courbe du flux de chaleur entraînant l'apparition d'un deuxième pic exothermique synonyme de compétition entre les mécanismes autocatalytiques et catalytique lors du processus de réticulation du système PT30. La modélisation cinétique permet d'aller au-delà de l'analyse analytique des courbes et fournit des informations quantitatives complémentaires sur la cinétique de polymérisation du système PT30.

Pour ce faire, l'évolution des constantes de réaction  $k_1$  et  $k_2$  pour les systèmes PT30 pur, A et 4A, ainsi que l'évolution de la constante de réaction  $k$  pour le système 4A en fonction de la température sont représentées sur la figure 3.25. Afin de simplifier la lecture, les constantes de réaction associées au terme catalytique sont représentées par un motif creux, alors que celles liées au terme autocatalytique sont représentées par un motif plein. Les motifs sont des triangles pour le système A, des cercles pour le système PT30 pur et des carrés pour le système 4A (les carrés ont soit des côtés, soit une diagonale verticale pour indiquer la différence entre les modèles d'identification utilisés dans le cas de ce système).

Pour simplifier la lecture de la figure, celle-ci est divisée selon trois zones de température dans lesquelles les essais isothermes ont été menés. Par ailleurs, les droites de régression linéaire passant par les points  $k_1$  et  $k_2$  du système PT30 ont été recalculées selon les zones de températures, 2 et 3 donnant lieu à un nouveau couple d'énergie [ $E_1$  (pur),  $E_2$  (pur)] associé à chaque zone. Ce travail a pour but de comparer les constantes de réaction et les énergies d'activation des systèmes étudiés :

- zone 1 (Z1) : elle correspond à la plage de températures inférieures à 190°C. Dans cette zone se trouvent les énergies d'activation  $E_1$  (A) et  $E_2$  (A) du système A sur la plage de température entre **160°C et 190°C**.
- zone 2 (Z2) : elle correspond à la plage de température entre **200°C et 250°C**. Il s'agit de la zone d'étude commune au système catalysé 4A et au système PT30 pur. Les énergies d'activation déterminées dans cette plage de température sont :  $E$  (4A) associée au système catalysé 4A ainsi que  $E_1$  (pur) et  $E_2$  (pur) du système PT30 pur pour les températures 200°C-250°C
- Zone 3 (Z3) : elle correspond à la plage de hautes températures d'essais entre **250°C et 290°C**. Il s'agit d'une plage d'étude commune aux systèmes A et PT30 pur. Les énergies

d'activation déterminées dans cette plage de température sont :  $E_1(A)$  et  $E_2(A)$  associées au système catalysé A ainsi que  $E_1$  (pur) et  $E_2$  (pur) du système PT30 pur pour les températures 200°C-250°C.

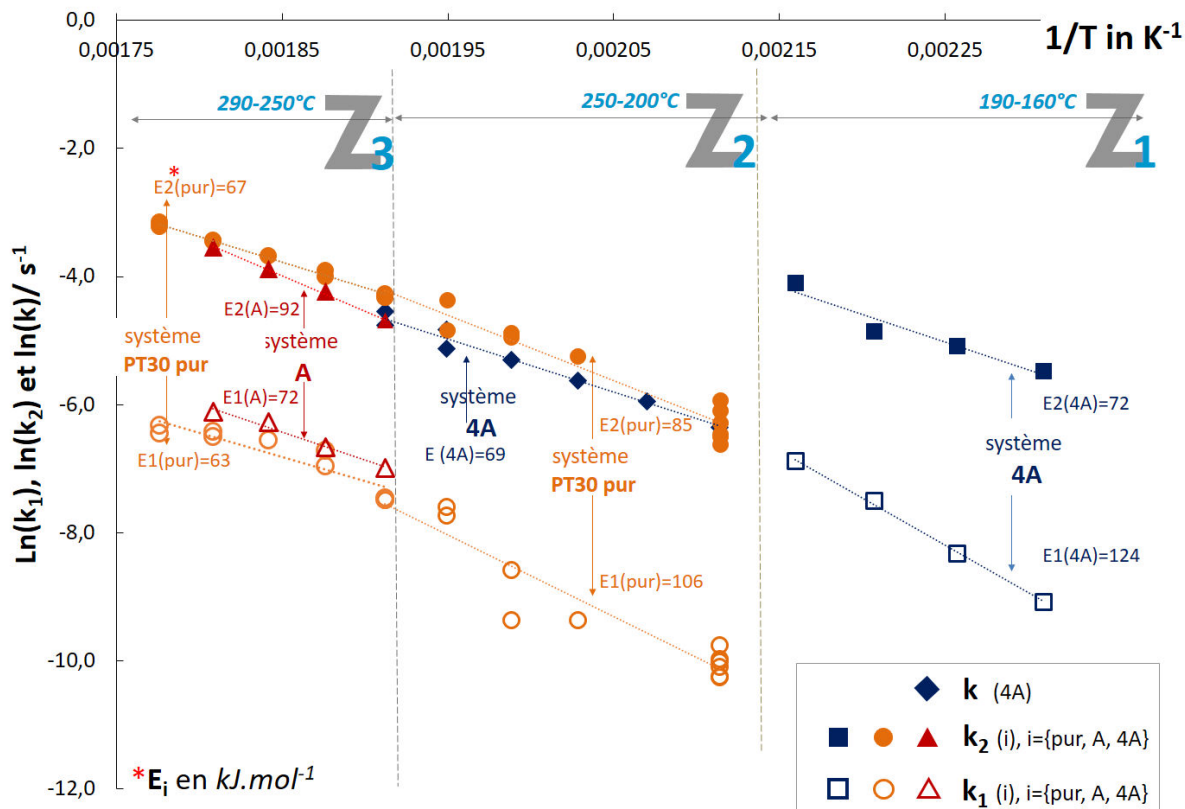


Figure 3. 25 : Superposition des constantes de réaction et énergies d'activation des systèmes PT30 pur, A et 4A

La figure 3.25 montre que le comportement cinétique des systèmes étudiés dans la zone 2 est proche de celui observé dans la zone 3. Tandis que le comportement cinétique du système 4A dans la zone 1 est relativement différent par rapport aux deux autres zones. Par conséquent, la discussion est menée sur les zones 2 et 3 ensemble ensuite sur la zone 1 :

- Zones 2 (PT30 pur et système 4A) et 3 (PT30 pur et système A) : quelle que soit la quantité du catalyseur ajouté (A ou 4A), celle-ci implique un léger décalage des droites de régression linéaires liées aux constantes de réaction catalytique  $k_1$  (A) et auto-catalytique  $k_2$  (A) et  $k$  (4A) par rapport à celles du système PT30. Toutefois, l'évolution des constantes est proche de celles du système PT30 pur.

En effet, l'ajout d'une faible quantité du catalyseur A (zone3) engendre une augmentation logique de l'énergie d'activation liée au terme auto-catalytique  $E_2$  ( $E_2$  (A)=92> $E_2$  (pur)=67 kJ.mol<sup>-1</sup>). Ceci est lié à la présence du catalyseur qui, selon la littérature, accélère les espèces imido-carbonates rentrant à leur tour en compétition avec le mécanisme auto-catalytique [119,190].

D'autre part, l'ajout d'une quantité importante de catalyseur dans le système 4A (taux 4 fois plus élevée que celle du système A) a requis l'utilisation d'un autre modèle cinétique (modèle d'ordre n) indiquant que le comportement cinétique observé est différent de celui observé dans le cas du système A.

En effet, l'utilisation du modèle d'ordre n catalytique appliqué au système 4A dans la zone 2 laisse supposer que l'effet catalytique est négligeable ou masqué par l'effet auto-catalytique sur la plage de température entre 200°C et 250°C. La valeur de l'énergie d'activation  $E$  (4A) associée au système 4A est égale à 69 kJmol<sup>-1</sup>. Celle-ci est plus faible que l'énergie d'activation auto-catalytique associée au système PT30 pur dans la zone 2 ( $E_2=85$  kJ.mol<sup>-1</sup>), mais d'une façon intéressante, elle est similaire à l'énergie  $E_2$  (pur) observée dans la zone 3 (67 kJ.mol<sup>-1</sup>). Il en est déduit que l'ajout d'une quantité importante de catalyseur baisse l'énergie d'activation du système PT30 lui permettant de polymériser à plus basse température.

- Zone 1 (système 4A) : les constantes de réaction  $k_1$  (4A) et  $k_2$  (4A) du système catalysé 4A sont décalées verticalement vers le haut par rapport aux constantes de réaction observées dans les zones 2 et 3. Par conséquent, la constante  $k_1$  (4A) se trouve au même niveau que les constantes autocatalytiques  $k_2$  (pur) du système PT30 non catalysé et  $k_2$  (A) du système A dans les zones 2 et 3.

Certes, la valeur  $E_2$  du système 4A (72 kJ.mol<sup>-1</sup>) demeure dans le même ordre de grandeur que celle du système PT30 pur (85 kJ.mol<sup>-1</sup> dans la zone 2 et 66 kJ.mol<sup>-1</sup> dans la zone 3). Toutefois, l'énergie d'activation  $E_1$  (4A) de l'ordre de 124 kJ.mol<sup>-1</sup>, très élevée, laisse à penser par voie de déduction, que l'effet catalytique intervient d'une façon moins importante à basses températures comparé aux zones 2 et 3 ; ceci peut être dû au facteur température relativement bas ne permettant pas d'activer d'une façon efficace l'effet du catalyseur.

### III.3 Conclusion du chapitre 3

L'étude cinétique a été menée par DSC sous conditions dynamique et isotherme sur des systèmes PT30 pur et catalysés.

A titre de vérification, les résultats en termes d'énergies d'activation  $E_2$  et  $E_1$  du système PT30 pur, ayant des valeurs respectivement de  $78 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  sont en cohérence avec la littérature. Par ailleurs, le modèle cinétique KS a été validé avec succès en dynamique. Il est désormais possible de prédire un cycle thermique comportant des rampes et paliers pour la matrice PT30.

Pour des raisons d'industrialisation futures potentielles, deux niveaux de catalyseur ont été ajoutés à la matrice. Le premier système accéléré, A, contient une faible quantité de catalyseur, alors que le deuxième système, 4A, contient quatre fois la quantité du système A.

L'ajout d'une faible quantité de catalyseur, en l'occurrence A accélère légèrement la cinétique de polymérisation (la courbe d'avancement en dynamique apparaît plus tôt que celle de la PT30 pure), mais ne change pas le profil des courbes de flux de chaleur. Par ailleurs, cet ajout favorise une cuisson relativement homogène puisque la quantité de chaleur dégagée est du même ordre de grandeur quelle que soit la température isotherme entre  $250^\circ$  et  $280^\circ\text{C}$  ( $\Delta H_{\text{isoT}}$  aux alentours de  $745 \text{ J.g}^{-1}$ ).

En revanche, l'ajout d'une quantité 4A de catalyseur change le profil des courbes de flux de chaleur massique et n'améliore pas pour autant la stabilité de l'enthalpie de réaction isotherme  $\Delta H_{\text{isoT}}$ .

La modélisation de la cinétique de polymérisation a permis de comparer les trois systèmes PT30 pure, A et 4A en termes d'enthalpie de réaction totale et isotherme, de constante de réaction et d'énergies d'activation.

Toutefois, l'évolution de la résine pendant le processus de polymérisation n'est pas seulement cinétique, mais également structurale. De ce fait, le chapitre suivant porte sur l'étude de la vitrification de la résine PT30.



## Chapitre IV

# Propriétés thermo-physiques de la résine PT30 et du composite PT30/FC

<b>IV.1 ETUDE DE VITRIFICATION DE LA RESINE PT30 PURE .....</b>	<b>107</b>
IV.1.1 PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	108
IV.1.1.1 Influence du cycle de réticulation sur la Tg déterminée par DSC dynamique .....	108
IV.1.1.2 Conclusion intermédiaire .....	112
IV.1.1.3 Influence du cycle de réticulation sur la Tg déterminée par DMA .....	113
IV.1.1.4 Caractérisation du système PT30 en vue de déterminer la $Tg_{\infty}$ .....	114
IV.1.1.5 Conclusion intermédiaire .....	118
IV.1.2 MODELISATION DE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE DE LA RESINE PRIMASET-PT30® .....	119
IV.1.2.1 Modèle de Di-Benedetto .....	119
IV.1.2.2 Modèle de Hale et al. ....	125
IV.1.2.3 Conclusion intermédiaire .....	127
IV.1.3 DIAGRAMME TTT ISOTHERME ET DYNAMIQUE DE LA RESINE PRIMASET-PT30 .....	128
IV.1.3.1 Conclusion intermédiaire .....	132
<b>IV.2 TRANSFERTS THERMIQUES DANS LES MATERIAUX COMPOSITES LORS DE LA MISE EN ŒUVRE .....</b>	<b>132</b>
IV.2.1 MASSE VOLUMIQUE DE LA RESINE PT30 ET DU COMPOSITE PT30/FC .....	133
IV.2.1.1 Masse volumique de la matrice PT30 .....	133
IV.2.1.2 Masse volumique du composite PT30/FC .....	136
IV.2.2 CAPACITE THERMIQUE MASSIQUE $C_p$ .....	137
IV.2.2.1 Mesure de la capacité thermique massique $C_{p_m}$ de la résine PT30 .....	137
IV.2.2.2 Modélisation de la chaleur spécifique massique $C_{p_c}$ du composite PT30/FC.....	141
IV.2.3 MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE .....	142
IV.2.3.1 Mesure de la conductivité thermique de la matrice PT30 avant et après polymérisation.....	142
IV.2.3.2 Modélisation de la conductivité thermique du composite PT30/FC.....	144
IV.2.3.2.1 Validation du modèle de conductivité thermique transversale.....	147
<b>IV.3 CONCLUSION DU CHAPITRE IV .....</b>	<b>149</b>

## Introduction

*Afin d'obtenir des pièces de qualité, ayant de bonnes propriétés mécaniques, il est nécessaire de maîtriser les aspects thermiques du procédé de mise en forme. Pour ce faire, il convient de procéder de la manière suivante :*

- *Etape 1 : mesure des propriétés thermiques à travers la capacité thermique et la conductivité thermique du matériau considéré. Puisque le matériau composite est constitué de deux phases (renfort fibreux et matrice) ayant des propriétés distinctes, la caractérisation séparée de chaque constituant se révèle nécessaire.*
- *Etape 2 : pour garantir une cuisson homogène au sein du composite, il est important de suivre les gradients de température dans l'épaisseur de la pièce. Pour ce faire, les chercheurs adoptent souvent une approche numérique qui repose sur la résolution de l'équation de la chaleur [191] couplant l'équation des transferts de chaleur par conduction et l'équation décrivant la cinétique de polymérisation. Les transferts couplés sont simulés et les résultats numériques sont confrontés aux données expérimentales.*
- *Etape 3 : Optimisation du procédé par des méthodes inverses performantes.*

*La cinétique de réaction ayant été étudiée dans le chapitre 3, nous nous intéressons dans le chapitre 4 à la première étape du processus d'optimisation du procédé de cuisson, c'est-à-dire, l'étude des propriétés thermo-physiques du matériau composite à base de fibres de carbone et à matrice PT30. Puisque, les propriétés thermiques du renfort en carbone varient peu avec la température, nous nous contentons d'utiliser des valeurs rapportées dans la littérature. Toutefois, les résultats ont montré que la capacité thermique et la conductivité thermique d'une matrice thermodurcissable varient fortement en fonction de la température, mais également en fonction du degré d'avancement de la matrice et de la vitrification. Dans ce sens, le chapitre se divise comme suit :*

- *L'étude de la vitrification de la résine PT30 afin de suivre l'état structural de la matrice et établir le diagramme TTT (Temps-Température-Transformation).*
- *La caractérisation de la masse volumique de la matrice en fonction du taux d'avancement.*
- *La détermination des propriétés thermiques de la résine PT30 (à savoir la capacité thermique et la conductivité thermique) ainsi que celles du composite PT30/FC.*

### IV.1 Etude de vitrification de la résine PT30 pure

Durant la mise en œuvre d'un matériau composite, la matrice subit des transformations structurales pendant l'étape de cuisson, à savoir la gélification et la vitrification. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons uniquement à la dévitrification qui, rappelons-le, correspond à un changement de phase d'un matériau d'un état vitreux et dur à un état mou et caoutchouteux lors du chauffage.



Le phénomène de transition vitreuse s'accompagne d'un changement significatif des propriétés du matériau aussi bien thermiques avec la capacité calorifique ( $C_p$ ) que mécanique avec le module d'élasticité. Dans le cadre de cette étude, nous étudierons l'évolution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en fonction de la température et du taux d'avancement de la matrice PT30 à l'aide de différentes techniques de caractérisation, thermique (DSC) et dynamique (DMA). Ensuite, l'évolution de la température de transition vitreuse sera décrite par le modèle de Di-Benedetto.

### IV.1.1 Présentation des résultats expérimentaux

#### IV.1.1.1 Influence du cycle de réticulation sur la $T_g$ déterminée par DSC dynamique

La détermination de la température de transition vitreuse de la résine PT30 a tout d'abord été déterminée à l'état non polymérisé  $T_{g0}$ . La figure 4.1 présente l'évolution du flux de chaleur de l'échantillon PT30 non polymérisé en fonction de la température à  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le saut de  $C_p$  apparaît entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $10^\circ\text{C}$ . La valeur de  $T_{g0}$  correspondant à la moitié du saut de  $C_p$  est de l'ordre de  $T_{g0} = -12.5 \pm 2^\circ\text{C}$  (moyenne de deux mesures). Cette valeur est légèrement supérieure à celle disponible dans la littérature où  $T_{g0} = -17^\circ\text{C}$  évaluée à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [126]. Cet écart de température peut être expliqué par l'influence de l'augmentation de la vitesse de chauffage qui induit un déplacement de la  $T_g$  vers les hautes températures [178].

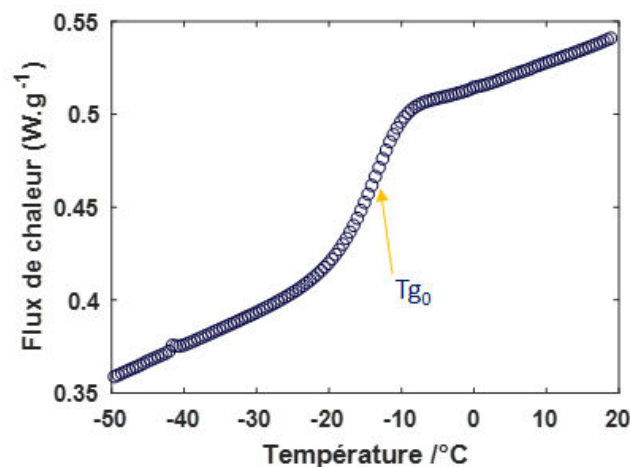


Figure 4. 1: Exemple d'estimation de la durée de cuisson d'un échantillon PT30 polymérisé à  $200^\circ\text{C}$

Comme mentionné dans le chapitre II, la résine PT30 a été polymérisée jusqu'à différents stades de réticulation en jouant soit sur la température du palier ou bien sur la durée de cuisson. Nous avons fait le choix de fixer les paliers de réticulation principalement à  $200^\circ\text{C}$  et à  $210^\circ\text{C}$ , afin d'éviter l'emballement de la résine, et de faire varier la durée de cuisson.

Si le choix de la température 200°C-210°C est effectué par rapport à la première étape de réticulation de la résine PT30 (cycle de cuisson préconisé par le fournisseur Lonza®), la durée de polymérisation est quant à elle fixée de façon à pouvoir balayer d'une façon optimale la gamme du degré d'avancement  $\alpha$ .

Dans ce contexte, la durée de cuisson (pour un degré de polymérisation donné) est estimée à partir de la courbe du degré d'avancement  $\alpha$  simulée par intégration du modèle cinétique de Kamal-Sourour (figure 4.2) dont les paramètres ont été identifiés précédemment dans le paragraphe III.1.3.d.

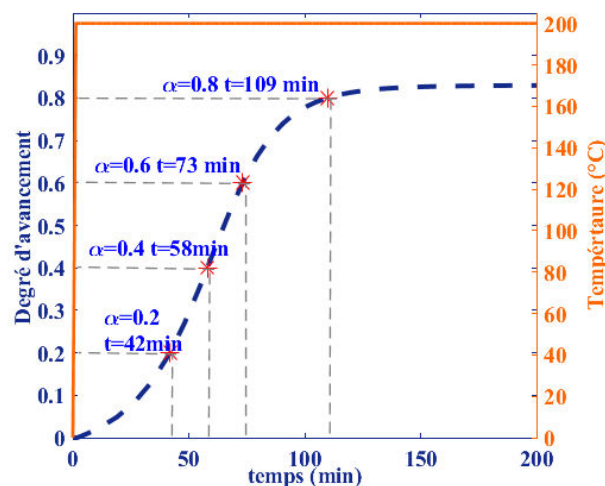


Figure 4. 2: exemple d'estimation de la durée de cuisson d'un échantillon PT30 polymérisé à 200°C

Afin de remonter au degré d'avancement de l'échantillon réticulé  $\alpha_{réagi}$ , ce dernier est calculé en retranchant l'enthalpie résiduelle  $\Delta H_{res}$  de la valeur de l'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$ , le tout rapporté à l'enthalpie de réaction totale  $\Delta H_T$  (équation 4.1):

$$\alpha_{réagi} = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_T} \quad \text{Equation 4. 1}$$

$\Delta H_T$  correspond à l'enthalpie de réaction totale déterminée à 2°C.min<sup>-1</sup> par DSC en mode dynamique (chapitre III, paragraphe III.1.1.1). Pour rappel, la valeur de  $\Delta H_T$  est égale à 709 J.g<sup>-1</sup>.

La figure 4.3 présente la superposition du flux de chaleur à 20°C.min<sup>-1</sup> des échantillons pré-réticulés à 200°C (a) et à 210°C (b) pour différentes durées de réticulation. La Tg est suivie à partir de la détection du saut de Cp.

Pour les échantillons réticulés à 200 °C, la courbe 4.3.a montre un saut de Cp qui se décale en fonction de la température et dont l'intensité diminue en augmentant la durée de cuisson. Pour l'échantillon réticulé pendant 109 minutes, il est impossible de détecter le saut de Cp.

De même, au vu du graphe 4.3.b des échantillons ayant polymérisé à une température isotherme plus élevée (à 210°C), le Cp est bien visible sur l'échantillon réticulé pendant 1 heure mais le signal s'affaiblit considérablement quand la durée de cuisson de l'échantillon PT30 augmente (90, 100 et 100 minutes).

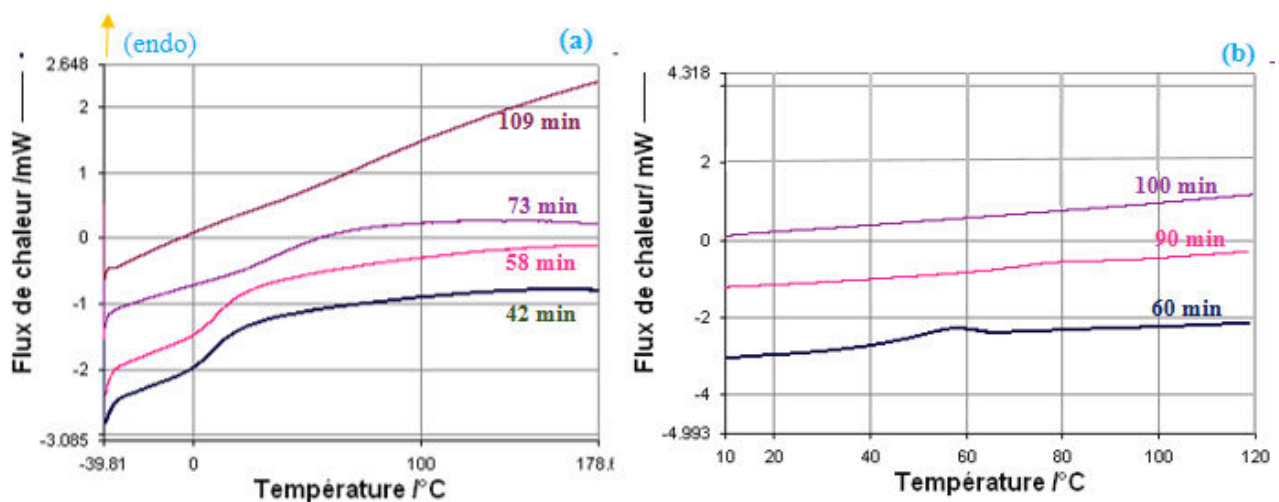


Figure 4. 3: Exemple d'évolution du flux de chaleur en fonction du cycle thermique de l'échantillon PT30 : (a) à 200°C et (b) à 210°C

La difficulté de détection de Cp pourrait être expliquée de deux façons différentes :

- la première serait liée à la nature du réseau réticulé polycyanurate qui possède une densité élevée rendant la mobilité des chaînes macromoléculaires très restreinte, ce qui induit un saut de Cp de faible intensité.
- une seconde raison serait liée au fait que la Tg se décale à hautes températures et dépasse ainsi la température limite de mesure (120°C-200°C). Ainsi, la mesure de Tg par DSC s'avère difficile pour les échantillons ayant un degré d'avancement élevé, d'où la nécessité d'avoir recours à d'autres techniques de mesure, typiquement la DMA ou la TMA.

La figure 4.4 présente l'évolution du flux résiduel à 2°C/min des échantillons partiellement réticulés à 200°C (a) et à 210°C (b). Il est constaté que l'intensité du pic décroît avec l'augmentation du temps de cuisson. Notons qu'il est moins aisé de déterminer l'enthalpie résiduelle  $\Delta H_{res}$  pour les échantillons ayant un degré d'avancement élevé du fait que le pic exothermique devient très faible et se superpose avec le début de la dégradation.

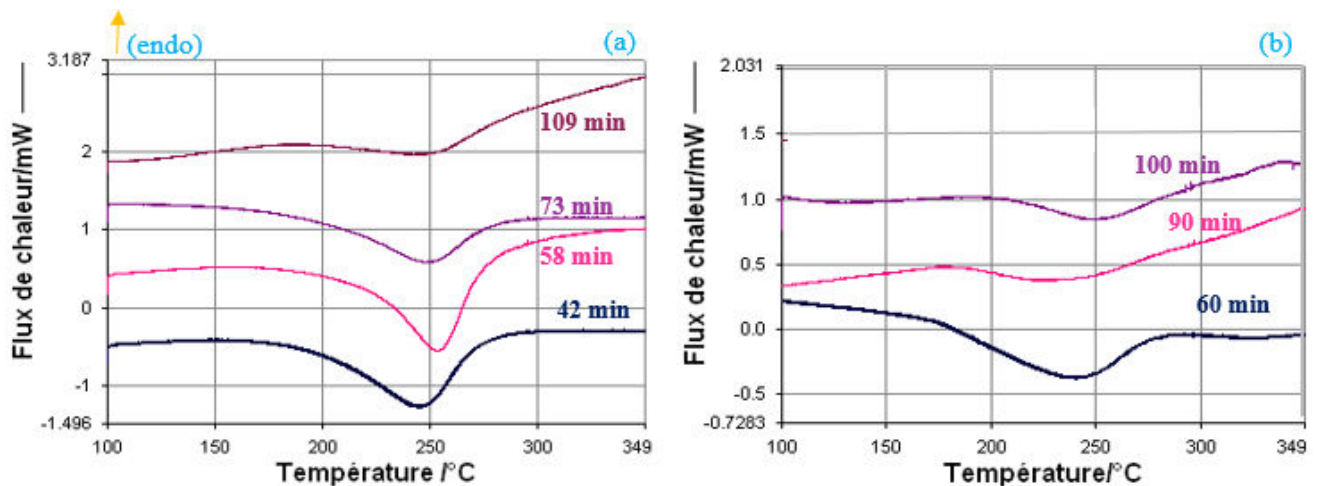


Figure 4. 4 : Evolution des résiduels à  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  des échantillons réticulés : (a) à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant 42, 58, 73 et 109 minutes ; (b) à  $210^{\circ}\text{C}$  pendant 60, 90 et 100 minutes

Le tableau 4.1 regroupe les valeurs de la température de transition vitreuse  $T_g$ , de l'enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{\text{res}}$  et du degré d'avancement  $\alpha_{\text{réagi}}$  des échantillons PT30. Bien que la valeur de  $T_g$  soit sujette à différentes sources d'erreur (positionnement des tangentes, stabilité du signal avant et après le saut), la dispersion sur les mesures semble être acceptable. A titre d'exemple, la valeur moyenne de l'échantillon réticulé à  $210^{\circ}\text{C}$  pendant 60 minutes est de l'ordre de  $55^{\circ}\text{C}$  avec une incertitude de  $4^{\circ}\text{C}$ .

Par ailleurs, pour certaines mesures, la détermination de  $\Delta H_{\text{res}}$  n'a pas été possible. Dans ce cas, afin de pouvoir prendre en compte ces mesures dans la partie modélisation, une valeur moyenne  $\overline{\alpha_{\text{réagi}}}$  résultant des valeurs cumulées du degré d'avancement leur sera attribuée pour chaque cycle considéré. Ainsi,  $\overline{\alpha_{\text{réagi}1}} = 0.75$  est attribué aux échantillons ayant réticulé à  $210^{\circ}\text{C}$  pendant 60 minutes et  $\overline{\alpha_{\text{réagi}2}} = 0.84$  aux échantillons ayant réticulé à  $210^{\circ}\text{C}$  pendant 90 minutes.

Cycle de réticulation [T (°C), t (min)]	Tg (°C)	$\Delta H_{res}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\alpha_{réagi}$ *
[200°C, 42 min]	10,9	297	0,58
[200°C, 58 min]	13,7	297	0,58
[200 °C, 73 min]	47,3	229	0,68
[200°C, 109 min]	97,2	112	0,84
[210°C, 60min]	51,2	179	0,75
	51,4	178	0,75
	54,3	178	0,75
	54,2	181	0,74
	54,8	-	-
	65,8	-	-
[210°C, 90min]	89,7	114	0,84
	90,5	-	-
[210°C, 100min]	170,0	59,18	0,92

$$*\alpha_{réagi} = \frac{(\Delta H_{tot} - \Delta H_{res})}{\Delta H_{tot}}, \Delta H_{tot} (2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}) = 709 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

Tableau 4. 1: Température de transition vitreuse et enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{res}$  (mesures DSC)

#### IV.1.1.2 Conclusion intermédiaire

La méthode de mesure DSC a permis la détermination des valeurs de la Tg pour de faibles degrés d'avancement ou proche de l'état de gélification (0.5-0.75) [129,133]. Toutefois, il a été constaté que plus l'échantillon est réticulé, moins il est aisé de détecter le saut de Cp. Pour cette raison, il est intéressant d'effectuer des essais complémentaires en analyse mécanique dynamique DMA.

### IV.1.1.3 Influence du cycle de réticulation sur la Tg déterminée par DMA

Des essais ont été réalisés à l'aide de la DMA sur les échantillons partiellement réticulés à 210°C pendant 60, 90 et 150 minutes. La figure 4.5 représente l'évolution en fonction de la durée de réticulation des modules mécaniques à 1 et 10 Hz : module de conservation en élévation  $E'$ , l'angle de perte  $\tan \delta$  ainsi que le module de perte  $E''$ . Le balayage en température est réalisé entre la température ambiante et 350°C à raison de 5°C.min<sup>-1</sup>. L'intérêt est plus particulièrement porté sur la température de transition  $T_{\alpha}$ , associée à la température de transition vitreuse  $T_g$ .

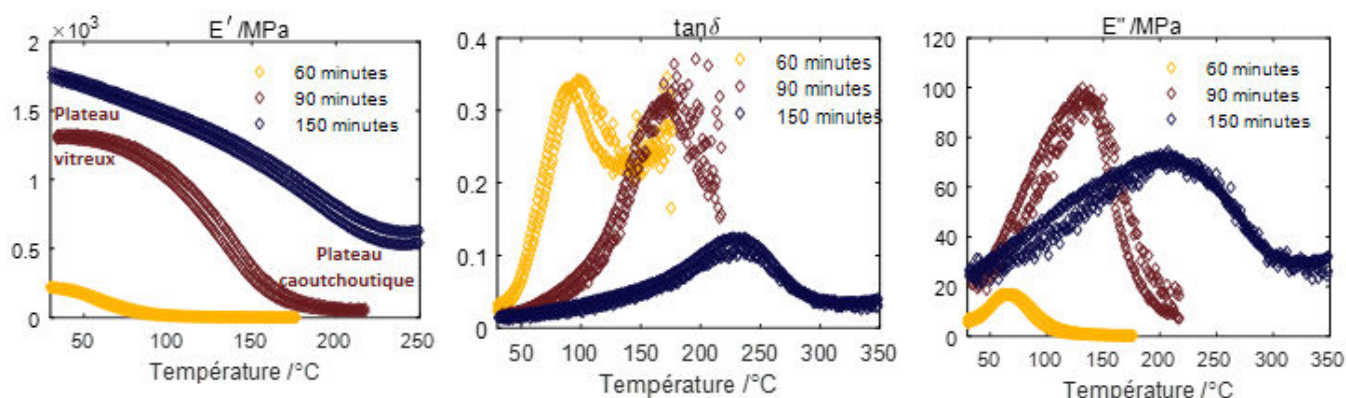


Figure 4. 5 : Evolution des modules mécaniques des échantillons réticulés à 210°C à 1 Hz et 10 Hz : (a) module d'élasticité ( $E'$ ), (b)  $\tan \delta$ , (c) module de perte  $E''$

Concernant le module d'élasticité  $E'$  (Figure 4.5.a), le module initial, correspondant au début de l'essai (état vitreux de l'échantillon), est d'autant plus élevé que la durée de cuisson (nécessaire pour aboutir à l'échantillon de cyanate ester polymérisé) est importante. Par ailleurs, une baisse logique du module est observée pendant la transition  $\alpha$ , passant d'un plateau vitreux à un plateau caoutchoutique.

Quant au module de perte  $E''$ , le maximum du pic se déplace vers les hautes températures avec l'augmentation de la durée de réticulation. Le rapport de ces modules exprimé par  $\tan \delta$ , donne également une information sur la zone de transition  $\alpha$  présentant la même tendance (déplacement du pic vers les hautes températures avec l'augmentation de la durée de réticulation).

Le tableau 4.2 regroupe les valeurs de la température de transition  $\alpha$ ,  $T_{\alpha}$  et de l'enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{res}$  des échantillons PT30 caractérisés par DMA. On note que les valeurs de  $T_{\alpha}$  déterminées au début du seuil (onset en anglais) du module  $E'$  ( $T_{onset}$ ) sont les plus proches comparées aux valeurs de  $T_g$  calorimétrique (déterminée par DSC).

Par ailleurs, il a été constaté que pour les échantillons réticulés pendant 60 et 90 minutes, les essais ont dû s'arrêter avant la fin du programme (respectivement à 175°C et 210°C environ) en raison du ramollissement de l'éprouvette liée à la relaxation du réseau moléculaire lors du chauffage. Cet arrêt a empêché de voir le comportement du matériau au-dessus de la Tg et d'exploiter la courbe pour déduire la température de transition vitreuse Tg<sub>∞</sub>.

durée de cuisson à 210°C	E'		tanδ		E''		ΔHr (J/g)	α <sub>réagi</sub> *
	Tonset, 1Hz	Tonset, 10Hz	T <sub>p</sub> tanδ, 1Hz	T <sub>p</sub> tanδ, 10Hz	T <sub>p</sub> loss, 1Hz	T <sub>p</sub> loss, 10Hz		
60 minutes	45	44	89	98	66	73	164	0,77
	55	57	93	103	65	71		0,77
	43	43	106	106	66	60		0,77
90 minutes	87	95	180	178	128	132	126	0,82
	87	97	167	174	129	137		0,82
150 minutes	133	136	232	231	208	215	72	0,90

$$*\alpha_{réagi} = \frac{(\Delta H_{tot} - \Delta H_{res})}{\Delta H_{tot}}, \Delta H_{tot} (2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}) = 709 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

Tableau 4. 2: Température de transition vitreuse et enthalpie de réaction résiduelle ΔH<sub>res</sub> (mesures DMA)

Pour cette raison, le choix a porté sur l'augmentation de la durée de réticulation d'une part et d'effectuer une post cuisson d'autre part afin de suivre l'évolution des propriétés thermo-mécaniques des échantillons en combinant la caractérisation par le biais de DSC, DMA et TMA.

#### IV.1.1.4 Caractérisation du système PT30 en vue de déterminer la Tg<sub>∞</sub>

Pour la méthode DSC, il a été nécessaire de percer le couvercle de la capsule DSC, faute de quoi, la capsule exploserait dans l'enceinte du four en raison de la pression exercée par le dégagement gazeux lié au début de dégradation thermique de la résine (au-delà de 350°C) [84] [146].

Ainsi, mener l'essai DSC avec une capsule percée est susceptible de décaler le signal légèrement vers les hautes températures. Les figures 4.6 et 4.7 présentent le suivi des propriétés mécaniques et du flux de chaleur du matériau PT30 réticulé à 200°C pendant 3h45 sans post cuisson (figure 4.6) et avec post cuisson à 300°C pendant 2h (figure 4.7).

Du fait que l'échantillon est partiellement réticulé, le thermogramme DMA de la figure 4.6.a affiche trois principaux changements dans l'évolution du module élastique linéaire E' : la zone 1 indique une chute du module élastique E' suite à la relaxation du réseau polycyanurate lors du chauffage. La température de transition vitreuse Tg associée à la transition α est de l'ordre de 120°C.



La courbe du flux de chaleur (4.6.b), quant à elle, affiche un très faible saut de  $C_p$  ( $\Delta C_p=0.005$  J/g.K) dans la plage de température entre 120°C et 160°C (rectangle rouge  $T_{g1}$ ) qui est probablement lié à la transition vitreuse ( $T_{g1}$  proche de 140 °C). L'augmentation de la température entraîne la poursuite de réticulation qui se traduit par l'apparition d'un faible pic exothermique dans la zone 2 de 56 J.g<sup>-1</sup> (4.6.b). Le degré d'avancement de l'échantillon est ainsi évalué à l'aide de l'équation 4.1 et égal à **0.92**.

La formation de nouveaux ponts de réticulation entraîne par conséquent une hausse du module d'élasticité  $E'$  (zone 2). En outre, le graphe TMA (figure 4.6.c) montre le changement de pente de la courbe de dilatation de l'échantillon lié à l'augmentation de la réticulation.

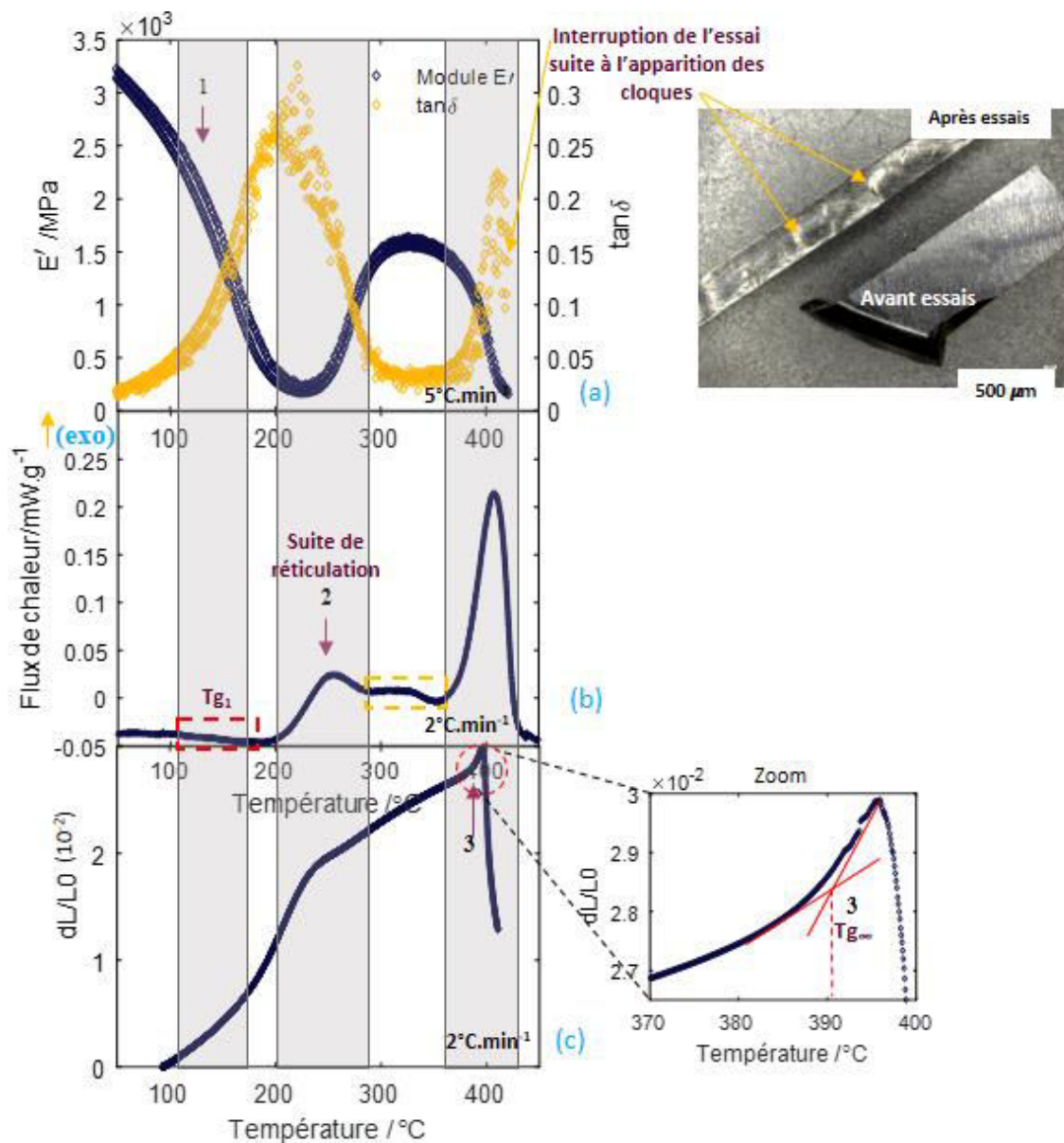


Figure 4. 6 : Thermogrammes de l'échantillon PT30 réticulé à 200°C pendant 3h45 : (a) DMA (1 et 10 Hz) (b) DSC et (c) TMA



Toutefois, à l'issue du pic exothermique, le signal DSC évolue en fonction de la température parallèlement à l'axe des abscisses et montre une inflexion (rectangle orange en tirets) peu avant l'apparition du deuxième pic exothermique.

Enfin, au-delà de 350°C, de nouveau une chute du module élastique  $E'$  est observée qui se produit aux alentours de 390°C (zone 3). Cette chute est accompagnée par une apparition d'un deuxième pic exothermique présenté dans le graphe DSC (figure.6.b). La température du maximum de celui-ci se manifeste à 407 °C ce qui est en accord avec les résultats préliminaires DSC-ATG présentés dans l'annexe A.

Le graphe TMA montre par ailleurs une deuxième inflexion de la courbe (graphe agrandi) peu avant la chute du signal. Ceci est probablement lié à la température de transition vitreuse de l'échantillon après post-cuisson in situ en DMA. La valeur de cette inflexion (déterminée par l'intersection des tangentes telle que présenté dans graphe agrandi), correspond également à celle de «l'onset» du module d'élasticité  $E'$  du même échantillon et est égale à 390°C.

Au-dessus de 400°C, l'essai s'arrête suite à l'apparition des cloques sur la surface de l'éprouvette. L'éprouvette devient ainsi très fragile et cassante. Il est donc difficile de lui appliquer un 2<sup>ème</sup> passage dans la DMA afin de vérifier la réversibilité du module et ainsi confirmer si la chute des propriétés mécaniques est due à la relaxation des chaînes ou bien à la dégradation thermique qui se manifeste par le pic exothermique de la courbe DSC (Figure 4.6.b).

De même, un deuxième échantillon de PT30, ayant subi le même cycle de réticulation partiel (200°C pendant 3h45), a été post cuit à 300°C pendant 2h. La figure 4.7 présente les résultats DMA (figure 4.7.a), DSC (figure 4.7.b) et TMA (figure 4.7.c) de ce dernier. Il est à noter qu'en-dessous de 350°C, l'absence de chute du module d'élasticité  $E'$  (4.7.a) et d'un pic exothermique (4.7.b) montre manifestement que la post cuisson a permis d'achever la cyclotrimérisation.

Par ailleurs, aux alentours de 400°C, un comportement identique à celui constaté en zone 3 de la figure 4.6 de l'éprouvette PT30 partiellement réticulée est observé. Toutefois, au niveau de la courbe TMA, le changement de pente est notable aux alentours de 392°C (bien avant que le signal ne s'arrête).

Si ce changement est lié à la  $T_g$ , il aurait été impossible de l'observer par DSC en raison de son recouvrement avec le pic de dégradation. Marella (2008) a déterminé une valeur similaire de la température de transition vitreuse du système Primaset-PT30<sup>®</sup> entièrement réticulé  $T_{a.∞} = 400°C$  par le biais de la DMA (déterminée à partir de  $\tan\delta$ ) de la résine Primaset-PT30<sup>®</sup> [103].

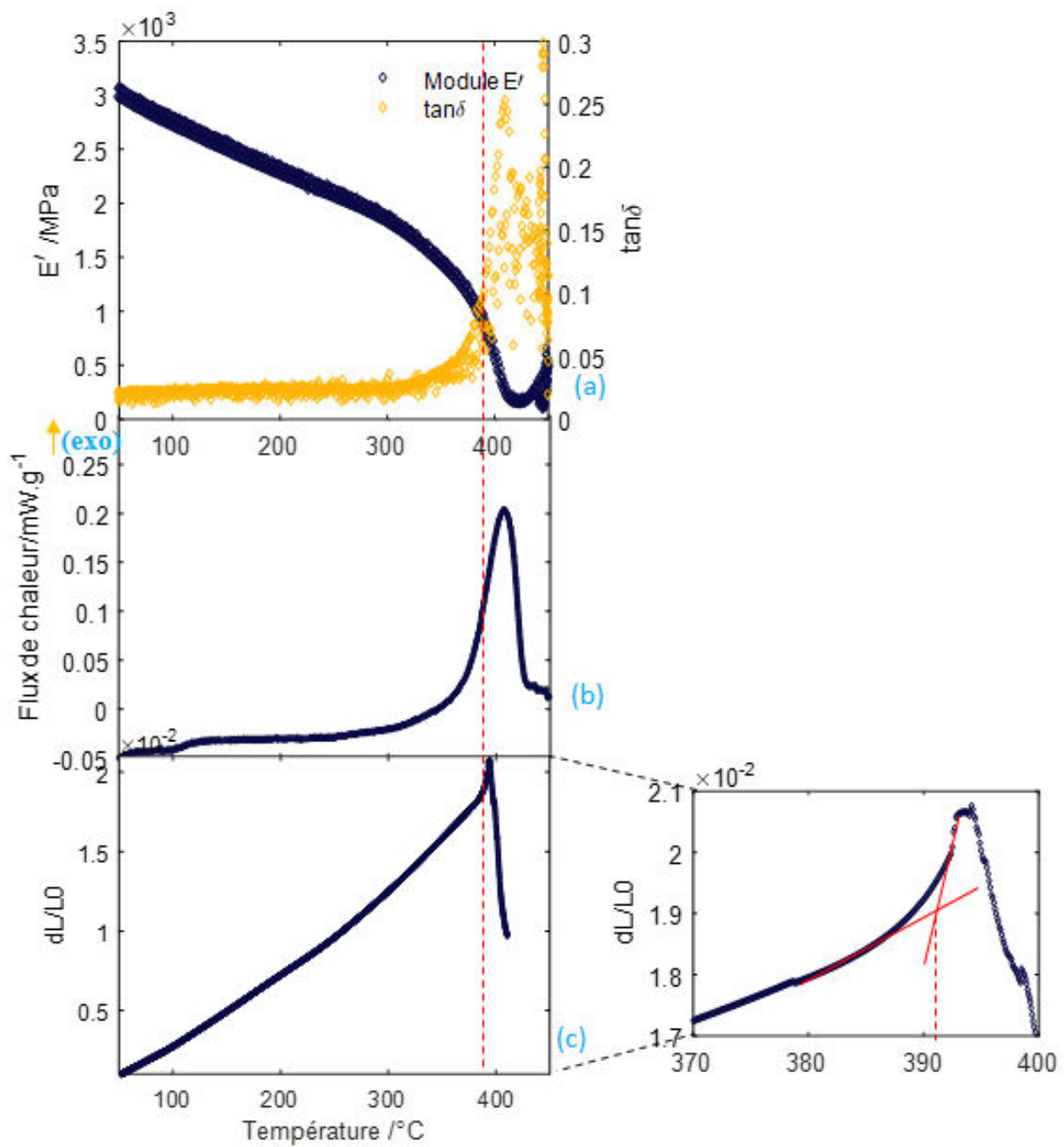


Figure 4. 7: Thermogrammes de l'échantillon PT30 réticulé à 200°C pendant 3h45 et post-cuit à 300°C pendant 2h: (a) DMA (1 et 10 Hz), (b) DSC et (c) TMA

### IV.1.1.5 Conclusion intermédiaire

Les essais complémentaires par le biais de DMA ont permis de suivre l'évolution de la température de transition  $\alpha$ . Il a été constaté que l'augmentation de la durée de cuisson ainsi que la post-cuisson entraîne une élévation des propriétés mécaniques. Cette dernière se manifeste par l'augmentation du module élastique  $E'$  (au début de l'essai) et du décalage vers les hautes températures du facteur de perte (figures 4.6 et 4.7).

Toutefois, si la post-cuisson est nécessaire pour finir la réaction et augmenter la  $T_g$ , il a été constaté que la valeur de transition vitreuse  $T_{g\infty}$  peut interférer avec la dégradation thermique. Ce constat ne concerne pas uniquement la résine thermostable Primaset-PT30<sup>®</sup> mais plus généralement, les résines thermostables ayant un réseau tridimensionnel très rigide.

A titre d'exemple, la résine tricyanate ester 1,1,1-tris (4-cyanatophenyl), connu sous le nom commercial ESR-255 (développée initialement par Shimp [192]), possède un réseau tridimensionnel très rigide en raison de l'absence des liaisons flexibles (de type groupes méthylène) entre les ponts triazines. Cette dernière possède la valeur  $T_{g\infty}$  la plus élevée parmi les résines CE. Sa valeur de  $T_{g\infty}$  évaluée par mesure DMA (à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est supérieure à  $419^\circ\text{C}$  (figure 4.8.a) [193] et estimée à  $558^\circ\text{C}$  à l'aide du modèle Di-Benedetto [127]. Cette valeur dépasse la température de dégradation thermique qui opère aux alentours de  $400^\circ\text{C}$  (figure 4.8.b).

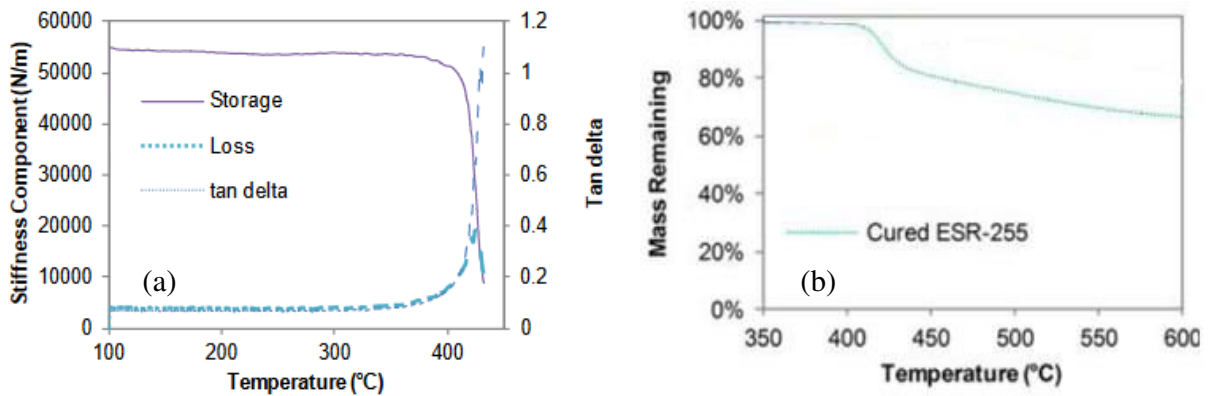


Figure 4. 8: Diagrammes DMA (a) et ATG (b) de la matrice ESR-255 à  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [193]

A l'issue de la détermination de la  $T_g$  du système PT30, le paragraphe suivant s'intéresse à l'étude de l'évolution de la vitrification en fonction du degré d'avancement du système réactif.

## IV.1.2 Modélisation de l'évolution de la température de transition vitreuse de la résine Primaset-PT30®

D'un point de vue pratique, il est important de connaître la Tg car, comparée à la température de mise en œuvre pendant la phase de cuisson, elle permet de fixer l'état physique de la matrice pour un degré d'avancement donné. Le paragraphe I.2.4 du chapitre I a présenté les principaux modèles de vitrification utilisés dans le cas des matrices thermodurcissables. Nous nous intéressons plus particulièrement au modèle Di-Benedetto.

A l'image des systèmes thermodurcissables, typiquement les époxy, et selon la littérature, il est possible d'établir une relation directe entre la Tg et  $\alpha$  quelle que soit la température de réaction. Cette relation est basée sur les hypothèses suivantes [155]:

- Le processus de polymérisation est assuré par une seule réaction principale, la polycyclotrimérisation. [85,93]
- S'il existe d'éventuelles réactions secondaires (avec l'humidité par exemple), la modification structurale induite du réseau tri-dimensionnel n'engendrera pas une diminution notable de la Tg [75].

### IV.1.2.1 Modèle de Di-Benedetto

Parmi les modèles mentionnés dans le chapitre II, nous avons eu recours dans le cadre de cette étude au modèle de Di-Benedetto rapporté par Nielsen (1969) et décrit par l'équation (4.2):

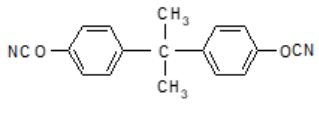
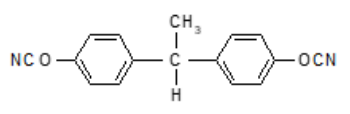
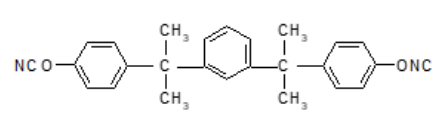
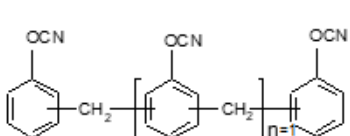
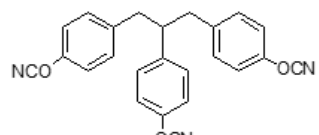
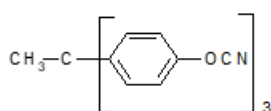
$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha} \quad \text{Equation 4. 2}$$

Avec:  $T_{g\infty}$ : température de transition vitreuse pour un réseau entièrement réticulé correspondant à 100% du degré d'avancement;  $\lambda$ : paramètre ajustable,  $T_{g0}$ : température de transition vitreuse de la résine non réticulée

Pascault et William (1990) ont donné une signification physique au paramètre ajustable  $\lambda$  en se basant sur les travaux de Couchman (1987). Le paramètre  $\lambda$  traduit en effet la mesure de la mobilité des segments moléculaires de la matrice exprimée à travers le rapport entre la variation de la capacité calorifique  $\Delta C_{p\infty}$  (associée à un échantillon entièrement réticulé ayant un degré de conversion égal à 1) et celle du monomère non réagi  $\Delta C_{p0}$  (équation 4.3) :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} \alpha}{1 - (1 - \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}}) \alpha} \quad \text{Equation 4. 3}$$

Le tableau 4.3 regroupe les paramètres de l'équation de Di-Benedetto, à savoir la  $T_{g0}$  et  $T_{g\infty}$  et le paramètre ajustable  $\lambda$  des principaux systèmes di et tricyanates esters. On note que le paramètre ajustable  $\lambda$  des systèmes CEs varie entre 0.23 et 0.6. Cette plage est comparable à celle des systèmes époxy ( $\approx 0.5$ ).

Système CE	Catalysé	$T_{g0}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g\infty}/^{\circ}\text{C}$	$\lambda$	Références
<b>Di-cyanate ester Bisphenol A</b> 	-	-	-	0.3	Simon et Gilham, 1993 [85]
	non	$-48 \pm 1^b$	$292 \pm 2^b$ , $305^c$	0.23	Georjon et al., 1993 [163]
	oui	$-33^b$	$280^b$	0.42	Harismendy et al., 2000 [119]
	oui	$-33^b$	$298^b$	0.47	Mondragon et al., 2004 [194]
<b>Dicyanate ester Bisphenol E</b> 	oui	-60	250	0.26	Leroy et al., 2004 [120]
	oui	$-56.9^b \pm 4.1$ $-51^c$	$276.5^b$ $274.3$	$0.34 \pm 0.2$	Sheng et al., 2008 [195]
<b>Dicyanate ester Bisphenol M</b> 	-	$-26 - (-15)^b$	$198^b -$ $204^b$	0.426	Simon et Gilham, 1993 [93]
<b>Tricyanate ester Primaset PT30®</b> 	non	$-17 \pm 5^b$	$385^b -$ $405^b$	0.35-0.42- 0.6	Guenther et al., 2011 [2,21,22]
<b>Tricyanate ester FlexCy</b> 	non	$-17 \pm 5^b$	$370 \pm 5^b$	$0.36 \pm 0.04$	Guenther et al., 2011 [126]
<b>Tri-cyanate ESR-255</b> 	oui	$-9 \pm 10$	$>419^b -$ $588^c$	$0.32 \pm 0.04$	Guenther et al., 2013 [127]

<sup>a</sup> catalysé

<sup>b</sup> expérimental (DSC)

<sup>c</sup> Identifié par le modèle Di-Benedetto

Tableau 4. 3: Etat de l'art sur les paramètres Di-Benedetto des systèmes cyanate ester

En réalité, il a été démontré que la conversion maximale des systèmes époxy-amine ne peut excéder 0.95-0.96 [196]. Dans cette étude, il est décidé de modéliser séparément les résultats de Tg provenant de la DSC et ceux de la DMA du fait que cette donnée n'a pas la même signification (Tg calorimétrique par la DSC et Tg dynamique par la DMA).

La température de transition vitreuse de la PT30 est décrite à l'aide du modèle de Di-Benedetto en fonction du degré d'avancement  $\alpha$  et de trois paramètres  $Tg_0$ ,  $Tg_\infty$  et  $\lambda$ . Pour les résultats de DSC, seulement le paramètre  $Tg_0$  de valeur  $-12.5^\circ\text{C}$  a pu être déterminé sur les trois paramètres du modèle de Di-Benedetto. Par conséquent, les paramètres  $\lambda_{\text{DSC}}$  et  $Tg_{\infty(\text{DSC})}$  sont les variables de sortie à identifier.

Tandis que, pour les résultats de DMA, seulement  $Tg_\infty$  de valeur  $392^\circ\text{C}$  (onset DMA) a pu être déduit (figure 4.7.c). Concernant ce point expérimental il n'y a pas eu de résiduel observé pour cet échantillon (réticulé à  $200^\circ\text{C}$  pendant 3h45 puis post-réticulé à  $300^\circ\text{C}$  pendant 2h, figure 6.b). De ce fait, en l'absence du résiduel, la valeur du degré d'avancement de cet échantillon est égale à 1. Par conséquent, les paramètres de sortie  $\lambda$  et  $Tg_0$  sont à identifier pour cette méthode mesure.

La régression étant non linéaire, l'identification des paramètres du modèle de Di-Benedetto est effectuée en ayant recours à la fonction `lsqnonlin`<sup>®</sup> du programme Matlab<sup>®</sup>. La fonction `lsqnonlin` repose sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt permettant d'obtenir une solution numérique en minimisant la fonction au travers de la méthode des moindres carrés.

La figure 4.9 représente les graphes de superposition entre le modèle de Di-Benedetto et les données expérimentales de la DSC (figure 4.9.a) et de la DMA (figure 4.9.b) dont les valeurs des points expérimentaux sont rapportées dans le paragraphe précédent (paragraphe IV.1.1).

Comme attendu, les résultats expérimentaux de Tg ne varient pas linéairement en fonction de la conversion. D'autant plus que la Tg augmente rapidement lors des derniers stades de la réaction, ce qui en fait l'indicateur le plus sensible de l'état de réticulation du système [75].

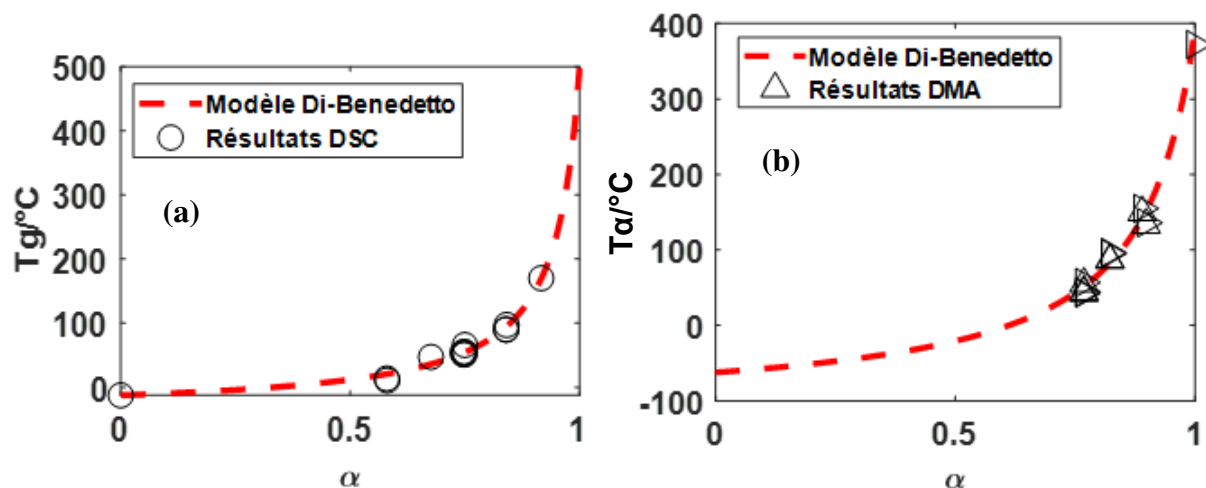


Figure 4. 9: Evolution de  $T_g$  en fonction du taux d'avancement  $\alpha$ , (a) résultats DSC et (b) résultats DMA

Le tableau 4.4 regroupe les valeurs des paramètres d'entrée fixes ainsi que les paramètres de sortie identifiés dans chaque cas, pour les résultats DSC (a) DMA (b).

Pour les résultats DSC, les paramètres identifiés sont : le paramètre  $\lambda_{DSC}$  égal à 0.0504 et la  $T_{g_{\infty}(DB)}$  de 497 °C. La valeur de  $T_{g_{\infty}(DB)}$  est plus élevée que celle déterminée expérimentalement  $T_{g_{\infty}(DMA)}$ . Cet écart d'environ 100 °C peut être expliqué en raison de l'absence de points expérimentaux à des conversions élevés.

Pour les résultats DMA, les paramètres identifiés sont  $T_{g_0(DB)}$  et  $\lambda_{DMA}$ . Le paramètre  $T_{g_0(DB)}$  présente une valeur de -62 °C. Elle est inférieure à celle déterminée expérimentalement (-12.5°C). Comme pour le résultat DSC, cet écart est lié au fait qu'il y a peu de points expérimentaux pour de faibles degrés d'avancement  $\alpha$ . Quant au paramètre  $\lambda_{DMA}$ , l'identification donne une valeur égale à 0.10, environ deux fois supérieure au paramètre  $\lambda_{DSC}$ .

Résultats DSC (a)			Résultats DMA (b)		
Paramètres Di-Benedetto ( $T_{g_0}$ , $T_{g_{\infty}}$ , $\lambda$ )					
$P^*$ . d'entrée	P. identifié		$P^*$ . d'entrée	P. identifié	
$T_{g_0}$ (°C)	$\lambda_{DSC}$	$T_{g_{\infty}(DB)}$ (°C)	$T_{g_{\infty}(DMA)}$ (°C)	$T_{g_0(DB)}$ (°C)	$\lambda_{DMA}$
-12.5	0.05	497	392	-62	0.10

\* $P$  : paramètre

Tableau 4. 4: Identification du paramètre  $\lambda$  à partir des résultats DSC (a) et DMA (b)

Par rapport à la littérature, Guenther et al. [82,125] a mené une étude de modélisation de vitrification du système PT30 pur à l'aide de la DSC modulée. Dans son étude,  $T_{g0}$  et  $T_{g\infty}$  ont été déterminés expérimentalement respectivement par DSC ( $-17^{\circ}\text{C}$ ) et DMA ( $400^{\circ}\text{C}$ , valeur rapportée à partir des travaux de Marella [103]). Ils sont donc choisis comme paramètres d'entrée.

Le paramètre identifié est  $\lambda$  quant à lui estimé (selon l'étude) à 0.35-0.4 [197], 0.42 [126] ou encore 0.6 [198]. La valeur du paramètre  $\lambda_{\text{DSC}}$  déterminée dans cette étude est faible comparé aux valeurs présentées par Guenther et al.

La figure 4.10 présente la superposition de la modélisation Di-Benedetto réalisée par Guenther (en bleu) et celle étudiée dans la thèse à partir des résultats DSC (en noir).

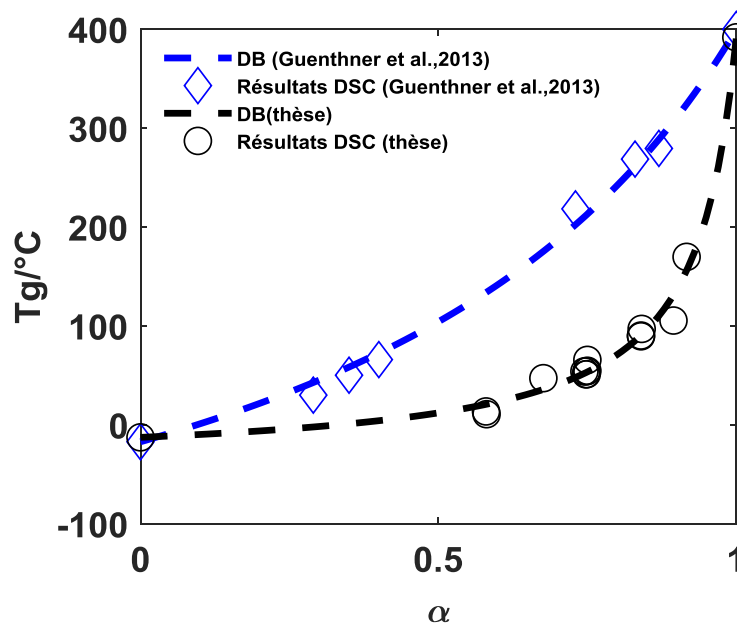


Figure 4. 10: superposition des résultats de la  $T_g$  : Guenther et al. (bleu) [126] ; thèse (noir)

En effet, les points expérimentaux déterminés par Guenther et al. ne sont pas affichés au même endroit que les résultats de la thèse et possèdent des valeurs de  $T_g$  relativement supérieures pour des degrés d'avancement  $\alpha$  entre 0 et 1.

Cet écart est fortement corrélé à la méthode de détermination des données expérimentales de  $T_g$  et de  $\alpha$ . Pour ce faire, le chercheur a eu recours à deux moyens d'essai : la DSC modulée (à partir du « onset » du signal réversible) pour déterminer les valeurs de  $T_g$  et la DSC couplée spectroscopie Infra-Rouge (DSC-IR) afin de déterminer le degré d'avancement  $\alpha$ . Au vu des résultats (DSC-IR), il a conclu que le degré d'avancement  $\alpha$  est aux alentours de 0.95-0.96 et ne peut pas atteindre 1 en raison de la vitrification du matériau à haute température  $>350^{\circ}\text{C}$ .

Ceci pourrait ainsi expliquer l'écart du paramètre  $\lambda$  reporté dans la littérature comparé à celui identifié dans cette étude.



Un autre moyen permettant la détermination du paramètre  $\lambda$  consiste à calculer le rapport entre les capacités calorifiques d'un système entièrement cuit  $\Delta C_{p\infty}$  et celui d'un système à l'état cru ( $\Delta C_{p0}$ ). Dans le cas de la résine PT30, il est très difficile de déterminer le paramètre  $\lambda$  expérimentalement du fait que la courbe DSC de l'échantillon PT30 entièrement réticulé ne présente pas de changement de signal lié au saut de Cp (figure 4.7.b). Par conséquent, la donnée  $\Delta C_{p\infty}$  n'a pas pu être détectée.

Remarque :

Pour l'étude DSC, les valeurs de Tg n'ont pas été détectées pour des degrés de conversion avancés. De ce fait, la valeur de  $T_{g\infty}$  est inconnue pour ces systèmes. Si on fait varier la gamme de température du paramètre d'entrée  $T_{g\infty}$ , il est possible d'étudier l'effet de ce paramètre sur la variable de sortie  $\lambda$ .

Dans la littérature, il est difficile d'attribuer une valeur exacte de la température de transition vitreuse du réseau entièrement réticulé  $T_{g\infty}$  de la matrice PT30. A l'exception de Marella [103] qui a déterminé une valeur expérimentale de  $T_{g\infty}$  de l'ordre de 400°C, la  $T_{g\infty}$  est définie comme étant supérieure à 350°C [81,84,137] dans la littérature.

La figure 4.11.a présente la superposition des courbes modèles en faisant varier la  $T_{g\infty}$  sur une gamme de température de 350°C-400°C et l'évolution du paramètre  $\lambda$  en fonction de la  $T_{g\infty}$ .

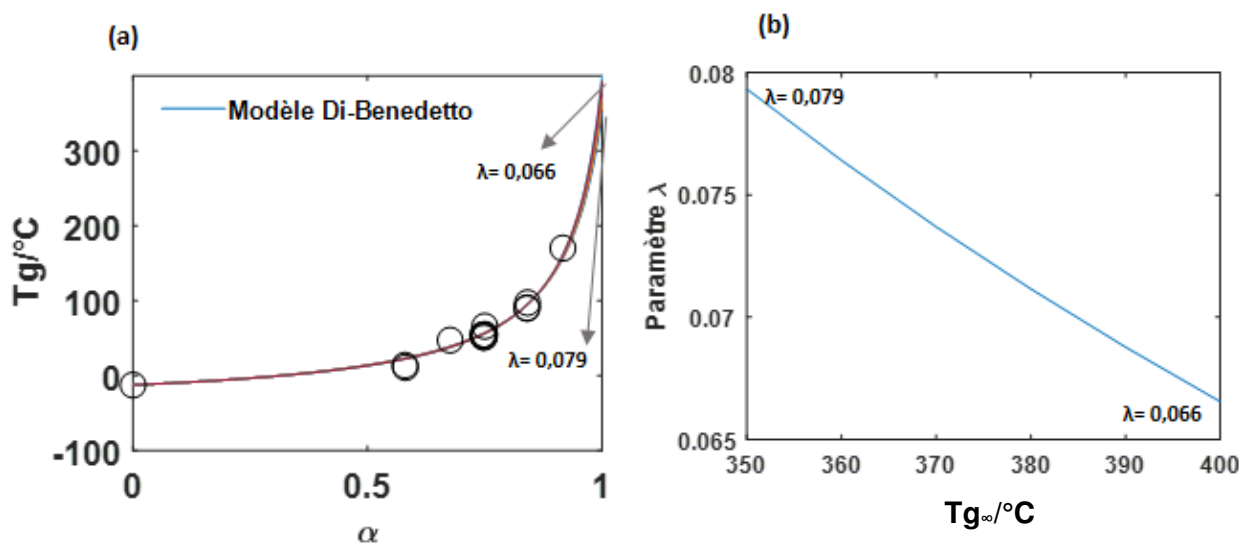


Figure 4. 11 : Effet de  $T_{g\infty} \in [350^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}]$  sur le paramètre identifié  $\lambda$

En effet, lorsque la température  $T_{g\infty}$  varie entre 350°C et 400°C, le paramètre  $\lambda$  diminue de 0.079 à 0.066 (soit une différence de 0.013 qui correspond à un écart de  $T_{g\infty}$  de 50°C. Il en est déduit que le paramètre  $\lambda$  possède une bonne sensibilité et est légèrement impacté par la variation de la  $T_{g\infty}$  entre 350°C et 400°C. Toutefois, le paramètre  $T_{g\infty}$  possède une forte sensibilité vis-à-vis du paramètre  $\lambda$  dans le sens où, pour un même ordre de grandeur de  $\lambda$ ,  $T_g$  peut avoir plusieurs valeurs de températures.

### IV.1.2.2 Modèle de Hale et al.

En réalité, dans le cas de certains polymères thermodurcissables, le degré maximal d'avancement ne peut pas atteindre 1 en raison de l'encombrement stérique provoqué par la rigidité du réseau. Cette rigidité empêche ainsi la réaction des groupes fonctionnels éloignés spatialement. Tel est le cas des systèmes époxy possédant une conversion maximale de l'ordre de 0,95-0,96 [196], ou encore les résines époxy-novolacs présentant un réseau dimensionnel très rigide conduisant à un degré de conversion maximal qui ne peut pas dépasser 0,78 [199].

Pour les cas des résines époxy-novolac, Hale et al. [199] ont proposé de réécrire l'équation de Di-Benedetto en remplaçant la plage de conversion dans laquelle évolue la Tg (entre 0 et 1) par un intervalle de taux d'avancement allant de 0 à un point M possédant une conversion  $\alpha_M$  proche de 1 et une température de transition vitreuse  $T_{gM}$  (équation 4.4)

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{gM} - T_{g0}} = \frac{\lambda' \alpha'}{1 - (1 - \lambda') \alpha'} \quad \text{Equation 4. 4}$$

Avec:  $\lambda' = \frac{\Delta C_{pM}}{\Delta C_{p0}}$  et  $\alpha' = \frac{\alpha}{\alpha_M}$

Puisqu'il existe une relation entre  $\alpha$  et  $\alpha'$ , il est possible d'exprimer le paramètre  $\lambda$  en fonction de  $\lambda'$  et de  $\alpha_M$ . L'objectif par la suite est ainsi de déduire le paramètre  $\lambda$  à travers la relation qui relie ce dernier à  $\lambda'$  et à  $\alpha_M$ .

Pour trouver cette relation  $\lambda = f(\lambda', \alpha_M)$ , on considère un échantillon partiellement réticulé ( $\alpha_M, T_{gM}$ ) la relation de Di-Benedetto (Equation 4.2) est exprimée comme suit (équation 4.5) :

$$\frac{T_{gM} - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \alpha_M}{1 - (1 - \lambda) \alpha_M} \quad \text{Equation 4. 5}$$

Afin de s'affranchir de la valeur de  $T_{g\infty}$ , l'équation 4.6 est obtenue en divisant l'équation 4.2 par l'équation 4.5 :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{gM} - T_{g0}} = \frac{\frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha}}{\frac{\lambda \alpha_M}{1 - (1 - \lambda) \alpha_M}} \quad \text{Equation 4. 6}$$

On constate que le terme de gauche de l'équation 4.4 est égal à celui de l'équation 4.6. Ainsi à partir de l'égalité des termes de droites, le paramètre  $\lambda$  du modèle de Di-Benedetto est déduit en fonction des paramètres déterminés expérimentalement, les variations des capacités calorifiques :  $\Delta C_{p0}$  et  $\Delta C_{pM}$ , ainsi que le degré d'avancement de l'échantillon M,  $\alpha_M$  (équation 4.7) :

$$\lambda = 1 - \frac{1 - \lambda'}{\alpha_M} = 1 - \frac{1 - \frac{\Delta C_{pM}}{\Delta C_{p0}}}{\alpha_M} \quad \text{Equation 4. 7}$$

Afin de déterminer le paramètre  $\lambda$ , il faut choisir un échantillon ayant un degré d'avancement assez élevé (le plus proche de 1). Or, il a été constaté, à travers la présentation des résultats expérimentaux dans le paragraphe précédent (IV.1.1) que la variation de la capacité calorifique devient très faible et difficile à détecter avec l'augmentation du degré d'avancement.

Afin de pallier à ce problème, le choix de l'échantillon réticulé à 210°C pendant 60 minutes est un bon compromis car il possède à la fois un degré de conversion élevé,  $\alpha_M=0.75$  et un  $\Delta C_{pM} = 0.266$  (moyenne de 2 mesures) relativement mesurable et reproductible par rapport aux échantillons réticulés plus longtemps à 210°C ou à 200°C (tableau 4.5).

<b>0</b>		<b>M= Echantillon réticulé à 210 °C pendant 60 minutes</b>	
<b><math>\alpha=0</math></b>		$\alpha_M=0.75$	
<b><math>\Delta C_{p0}</math></b>	<b><math>T_{g0}</math></b>	<b><math>\Delta C_{pM}</math></b>	<b><math>T_{gM}</math></b>
0.438	-14.3	0.298	51.2
0.404	-12.7	0.234	51.4

Tableau 4. 5: Variation des capacités calorifiques et Tg à des états d'avancement, initial et partiel

En se basant sur les données expérimentales du tableau 4.5, il est possible de calculer la valeur  $\lambda'$  :  $\lambda'_{exp} = 0.63$  (rapport des capacités moyennes  $\Delta C_{pM}$  et  $\Delta C_{p0}$ ). En se basant sur l'équation 4.7, le calcul du paramètre  $\lambda$  donne une valeur de 0.54. Or cette valeur est résultante d'un seul cas d'échantillon. Il est ainsi intéressant d'effectuer une identification basée sur tous les points expérimentaux.

Pour ce faire, la modélisation à l'aide du modèle Hale et al. est réalisée en tenant compte des résultats expérimentaux de mesure DSC seulement. Le degré d'avancement de chaque mesure est divisé par  $\alpha_M$  pour remonter à la valeur de  $\alpha'$ .

La figure 4.12 montre une bonne corrélation entre le modèle et les points expérimentaux. L'identification du paramètre  $\lambda'$  conduit à  $\lambda'_{mod}=0.28$ . La valeur expérimentale  $\lambda'_{exp}$  est ainsi plus élevée que la valeur  $\lambda'_{mod}$  identifiée à partir du modèle Hale et al.

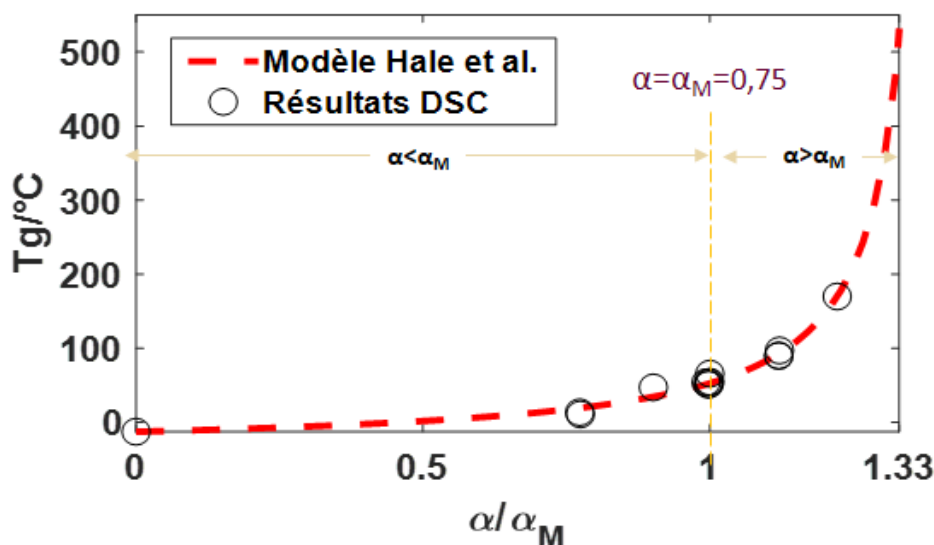


Figure 4. 12 : Modèle Hale et al corrélé aux résultats DSC

A partir de la relation (équation 4.7), la valeur du paramètre Di-Benedetto  $\lambda_{\text{dédiuit}}$  vaut **0,04** en prenant en compte le paramètre  $\lambda'_{\text{mod}}$  et une valeur de  $T_{g\infty\text{Hale}}$  égale à correspondant 525 °C à  $\alpha=1$  (ou  $\alpha_M=1.33$ ).  $\lambda_{\text{dédiuit}}$  est légèrement inférieure à  $\lambda_{\text{DSC}}$ . Toutefois, il est noté que la valeur de  $T_{g\infty\text{Hale}}$  est supérieure à celle identifiée par Di-Benedetto.

#### IV.1.2.3 Conclusion intermédiaire

La modélisation de la température de vitrification à l'aide du modèle Di-Benedetto a permis l'identification des paramètres inconnus pour les résultats DSC et DMA. Il a été constaté que le paramètre  $\lambda$  est peu sensible à la valeur de  $T_{g\infty}$ . Il est susceptible de varier entre 0.066 et 0.079 en fonction de  $T_{g\infty}$  sur une plage de température entre 350°C et 400°C.

Quant à la  $T_{g\infty}$ , il a été constaté que la valeur identifiée par le modèle ( $T_{g\infty(\text{DSC})}= 497^\circ\text{C}$ ) est supérieure à celle déterminée expérimentalement par DMA et TMA ( $T_{g\infty(\text{DMA})}=392^\circ\text{C}$ ) et ceci en raison de l'absence des points expérimentaux pour des degrés d'avancement élevés et aussi d'avoir fait l'hypothèse de  $\alpha=1$  pour un échantillon entièrement réticulé.

Or, des études ont été faites [196] [199] montrant qu'en réalité, les matrices thermodurcissables n'achèvent pas les 100% de réticulation. C'est pourquoi le modèle de Hale et al. a été utilisé prenant en compte un  $\alpha$  qui est proche mais n'est pas égal à 1 ( $\alpha_M=0.75$ ). L'équation 4.7 faisant le lien entre  $\lambda'$ , le paramètre du Hale et al. et celui de Di-Benedetto, permet de vérifier la cohérence du paramètre Di-Benedetto. Toutefois, cette approche n'a pas résolu le problème de  $T_{g\infty}$  qui demeure très difficile à déterminer aussi bien expérimentalement que théoriquement. Tel est d'ailleurs le cas des travaux de Guenther et al. [197] qui s'est basé sur le résultat de  $T_{g\infty}$  déterminé expérimentalement par Marella [103].

Pour pouvoir tracer le diagramme TTT, il est nécessaire de fixer une valeur de  $T_{g\infty}$ . Or, dans cette étude la valeur d'une  $T_{g\infty}$  expérimentale a pu être déterminée,  $T_{g\infty} (TMA/onset\ DMA) = 392^\circ C$ . Puisque cette valeur est en bon accord avec la littérature ( $T_{g\infty} > 380^\circ C - 400^\circ C$ ) [103,170,198], celle-ci est ainsi retenue pour la suite. Le paramètre Di-Benedetto  $\lambda$  identifié associé à cette valeur est égal à **0.068**.

### IV.1.3 Diagramme TTT isotherme et dynamique de la Résine Primaset-PT30

D'un point de vue pratique, le diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) présente un intérêt majeur du fait qu'il permet d'avoir une vue synthétique de l'évolution d'un système réactif en termes de cinétique et de transformation structurale. Dans cette étude, les courbes d'isoconversion seront présentées en se basant sur les résultats du chapitre III ainsi que la courbe de vitrification.

La vitrification a lieu à partir du moment où la température de transition vitreuse  $T_g$  atteint la température de cuisson  $T_c$  ( $T_g = T_c$ ). Les courbes de conversion sont simulées à l'aide du modèle Kamal-Sourour pour différents paliers isothermes.

Ensuite, ces dernières sont injectées dans le modèle de Di-Benedetto afin de déterminer la  $T_g$ . Enfin, la  $T_g$  est tracée en fonction du temps en superposition avec la température en fonction du temps. La détermination du temps de vitrification correspond à l'intersection des deux courbes. Le tableau 4.6 récapitule les paramètres du modèle KS déterminés dans le chapitre III ainsi que les paramètres du modèle de Di-Benedetto. Ces données sont utilisées pour déterminer l'instant de vitrification pour chaque température isotherme.

Kamal-Sourour	Di-Benedetto
$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m) \cdot (\alpha_{max} - \alpha)^n$	$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha}$
$\alpha_{max} = 0.0016 * T + 0.529$	$T_{g0} = -12.57^\circ C^*$ *(DSC)
$K_1(s^{-1}) = 4.3 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{100 \cdot 10^3}{RT}\right)$	$T_{g\infty} = 392^\circ C^{**}$ **(TMA/onset DMA)
$K_1(s^{-1}) = 7.6 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{78 \cdot 10^3}{RT}\right)$	$\lambda = 0.068$
$\bar{m} = 1.09$	
$\bar{n} = 1.21$	

Tableau 4. 6: Récapitulatif des paramètres identifiés des modèles cinétiques et de vitrification

Il est à noter que la méthode de calcul du degré d'avancement utilisée pour identifier les paramètres du modèle KS [ $n$ ,  $m$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ] diffère de celle utilisée pour l'identification du paramètre du modèle Di-Benedetto ( $\lambda$ ).

Ceci est lié au mode de cuisson de la résine. En effet, Pour la modélisation KS, les échantillons ont été polymérisés in-situ dans la DSC. Le degré d'avancement dans ce cas est obtenu à l'aide de l'équation 3.2 (chapitre III) en tenant compte à la fois de l'enthalpie de réaction isotherme (premier passage)  $\Delta H_{iso}$  et de l'enthalpie de réaction résiduelle  $\Delta H_{res}$  (deuxième passage).

Tandis que pour l'étude de vitrification, les échantillons ont été pré-cuits dans le four avant d'effectuer la mesure dans la DSC. Par conséquent, il n'était pas possible de déterminer son  $\Delta H_{iso}$ . Ainsi, le degré d'avancement est identifié autrement à l'aide de l'équation 4.1 en tenant compte uniquement de la  $\Delta H_{res}$ . L'influence de la méthode de calcul de  $\alpha$  sur le résultat final du diagramme TTT n'est pas étudiée dans cette thèse. Toutefois, il serait intéressant d'en faire l'objet d'une étude en perspective.

Une façon de déterminer l'instant de vitrification à une température donnée, consiste à détecter graphiquement l'intersection entre les paliers de températures isothermes et les courbes Tg associées à celles-ci en fonction du temps. La figure 4.13 présente les paliers de températures isothermes (en rouge) allant de 190°C jusqu'à 300°C (plage de température sur laquelle les mesures DSC isothermes ont été effectuées). Les ronds bleus correspondent à l'intersection du palier de température isotherme avec la courbe Tg associée.

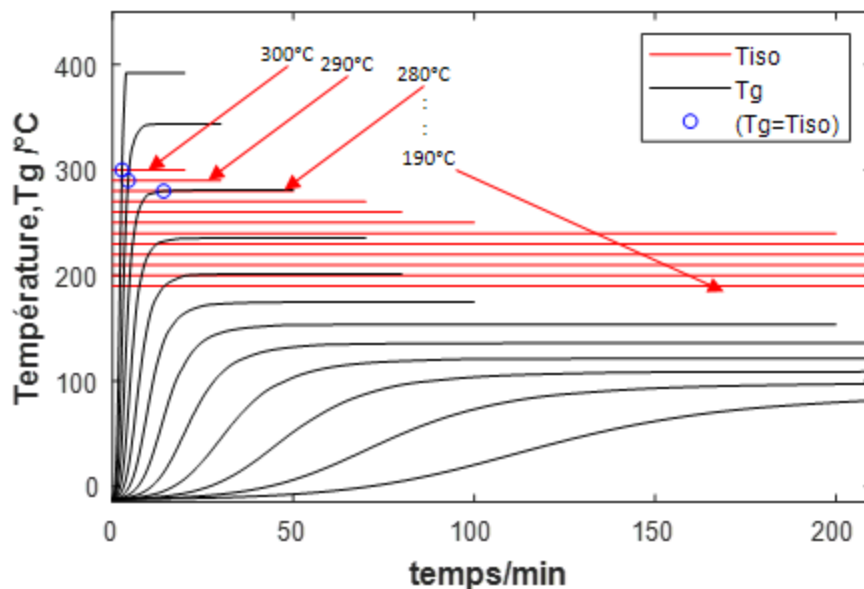


Figure 4. 13: superposition des courbes de Di-Benedetto et des paliers isothermes en fonction du temps

Les résultats montrent deux cas de figure. Dans le premier cas de figure, la courbe Tg est intersectée avec son palier de température isotherme. Or, ce cas concerne seulement les hautes températures,

en l'occurrence à 280°C, 290°C et 300°C. Tandis que le deuxième cas de figure présente les courbes à basses température où l'absence d'intersection avec le palier isotherme signifie que la vitrification n'a pas eu lieu pendant le chauffage.

Cette méthode graphique permet la détermination du « couple » de points ( $T_g$ , moments de vitrification). Ces points vont figurer par la suite sur le diagramme TTT. Le tableau suivant 4.7 présente les points d'intersection obtenus. Plus la température est élevée, plus l'échantillon vitrifie rapidement.

$T_g$ (°C)	Durée (minutes)
280	14
290	4
300	3

Tableau 4. 7: Récapitulatif des paramètres identifiés des modèles cinétiques et de vitrification

La figure 4.14 présente le diagramme TTT des courbes isoconversionnelles pour  $\alpha$  entre 0.1 et 0.9 en fonction du temps. Les points de vitrification sont également présents et montrent bien que la vitrification a lieu à haute température.

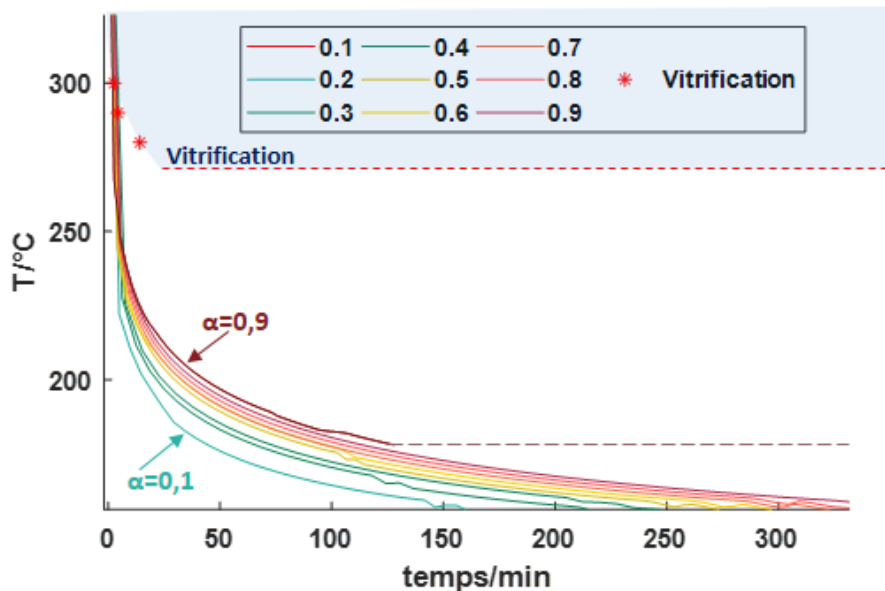


Figure 4. 14: Diagramme TTT isotherme

Par ailleurs, la figure 4.15 présente le diagramme TTT en anisotherme superposé aux rampes de chauffe de 0,1 à 100°C. min<sup>-1</sup>.

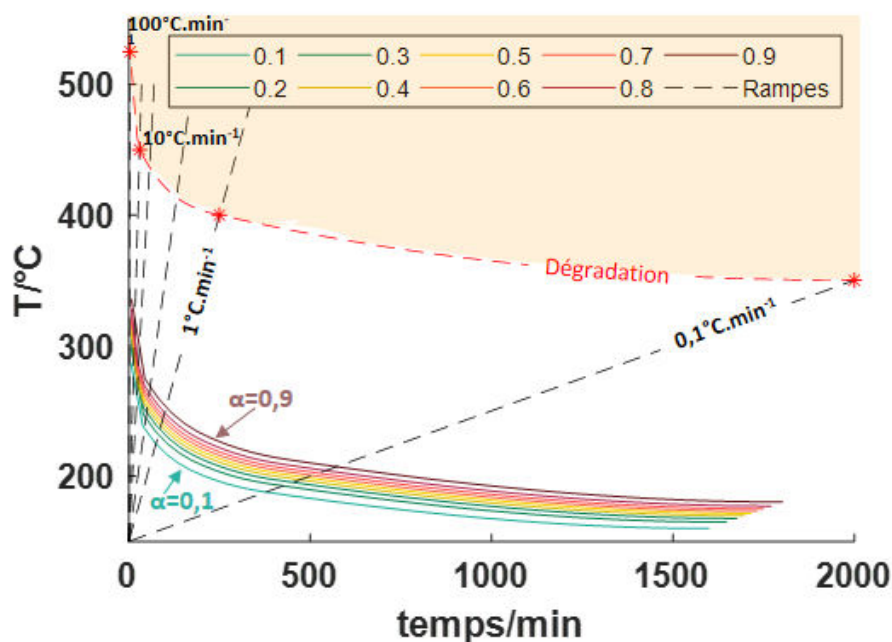


Figure 4. 15: Diagramme TTT dynamique

Par ailleurs, Janković a étudié et modélisé le processus de dégradation du système PT30 en anisotherme par analyse thermogravimétrique (ATG) en appliquant des rampes de chauffe de 0.1 à 100°C.min<sup>-1</sup> [146]. La température de dégradation a été déterminée à l'onset ou à la fin des courbes de perte de masse respectivement  $T_i$  et  $T_f$  (figure 4.16.a) et au pic des courbes dérivées (figure 4.16.b). Les températures de dégradation  $T_i$  sont retenues dans cette étude et représentées dans le diagramme TTT anisotherme (figure 4.15).

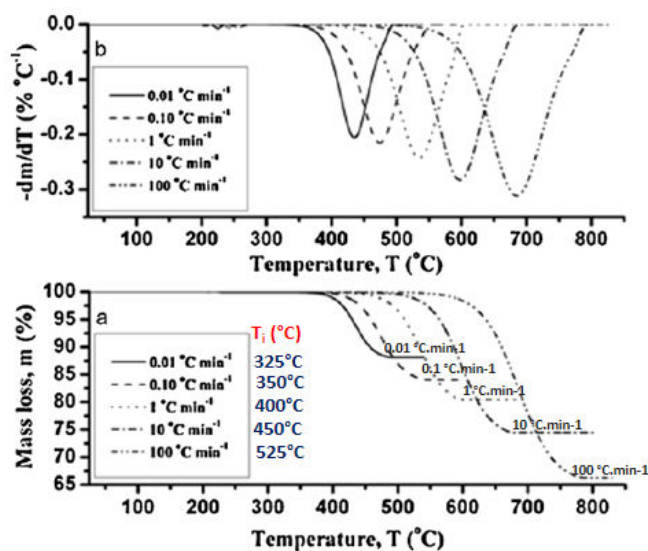


Figure 4. 16: Suivi de la dégradation thermique du système PT30 (courbes ATG) en fonction de la température à différentes rampes de chauffe [146] : (a) ATG, (b) dérivée ATG[146]



### IV.1.3.1 Conclusion intermédiaire

Les résultats de modélisation KS dans le chapitre III ainsi que les résultats du modèle de Di-Benedetto ont permis de tracer le diagramme TTT en mode isotherme et dynamique.

Pour tracer la courbe de vitrification dans le diagramme TTT isotherme, la méthodologie consiste dans un premier temps à calculer le degré d'avancement simulé à l'aide du modèle KS. Une fois calculées, les courbes de degré d'avancement simulées sont injectées dans le modèle de Di-Benedetto afin d'obtenir les courbes de Tg en fonction de ces derniers. Ensuite, afin de déterminer le moment de vitrification opérant à la température isotherme considérée, les points d'intersection sont obtenus graphiquement en traçant les courbes de  $\alpha$  et de Tg en fonction du temps (figure 4.13).

Faire figurer l'évolution de la vitrification dans le diagramme TTT permet de savoir à quel moment et à quelle température s'effectue la transformation physique d'un échantillon. Manifestement, la vitrification ne peut pas avoir lieu lors de cuissons à basse température. D'où la nécessité d'effectuer une post-cuisson afin de vitrifier la matrice pour garantir la stabilité géométrique du matériau.

Il a été également possible de tracer le diagramme TTT en mode dynamique. En se basant sur les données de Janković [146], les résultats de dégradation ont été présentés sur le diagramme montrant que la dégradation n'interfère pas avec le processus de cyclotrimerisation.

## IV.2 Transferts thermiques dans les matériaux composites lors de la mise en œuvre

Le transfert thermique intervient dès lors qu'il existe une différence de température dans un système. Lors de la mise en œuvre des composites à base d'un système réactif thermodurcissable, les transferts thermiques dépendent des températures du système et des outillages et de la transformation thermo-chimique de la matrice.

En effet, au cours de l'étape de cuisson, la réaction de polymérisation est une réaction exothermique qui entraîne un dégagement de chaleur susceptible d'élever la température au cœur du matériau.

La détermination des champs de température nécessite la résolution numérique de l'équation de la chaleur à travers la loi de Fourier décrivant le transfert de la chaleur par conduction et le terme source lié à la réaction exothermique (équation 4.8).

$$\rho_c C p_c \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = \text{div}(\lambda_c(T) \text{grad} T) + \rho_m \Delta H_{tot} V_m \dot{\alpha} \quad \text{Equation 4. 8}$$

La résolution de l'équation requiert de connaître au préalable les propriétés thermiques du composite et la cinétique de polymérisation (explicitée dans le chapitre III).

Cette partie concerne l'étude des caractéristiques thermiques du matériau PT30/FC. Elle est divisée en trois sous-parties :

- L'étude de la masse volumique de la matrice  $\rho_m$  et du composite  $\rho_c$ ,
- La détermination de la chaleur spécifique massique  $C_p$ ,
- La mesure de la conductivité thermique  $\lambda$ .

### IV.2.1 Masse volumique de la résine PT30 et du composite PT30/FC

La mesure de la masse volumique d'un échantillon est effectuée à l'aide de la pesée hydrostatique et son état d'avancement est évalué au moyen de la DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) en appliquant une rampe de chauffe de température ambiante (25°C) à 350°C à raison de 2°C.min<sup>-1</sup>.

Afin de mesurer l'évolution de la masse volumique en fonction du degré d'avancement de la résine PT30, les échantillons mesurés sont les suivants :

- Echantillon de résine PT30 *non polymérisée* pour vérifier la masse volumique mentionnée dans la fiche technique du fournisseur et qui est de 1.2 g.cm<sup>-3</sup>.
- Echantillons de résine PT30 *partiellement polymérisés* dans un four à 210°C pendant les durées de 60, 90 et 150 minutes.
- Echantillons de résine *totalelement polymérisés*, c'est-à-dire, qu'ils ont subi une post-cuisson à 260°C pendant respectivement 6h, 4h et 1h45.
- Echantillon de composite PT30/FC (5 plis) partiellement réticulé (cuisson à 200°C) et totalement réticulé (post-cuisson à 300°C).

Les mesures sont effectuées aussi bien dans l'air qu'au sein d'un liquide choisi, dans cette étude, de l'eau distillée. Selon la température indiquée par le thermomètre pendant la mesure (21.5°C), la masse volumique de l'eau est de 0.99791 g.cm<sup>-3</sup>.

#### IV.2.1.1 Masse volumique de la matrice PT30

La masse volumique de la résine PT30 non polymérisée est de 1.25 g.cm<sup>-3</sup>, une valeur similaire à la valeur de la fiche technique (1.2 g.cm<sup>-3</sup>) [170] ainsi qu'à la valeur indiquée par Chen et al. (1.25 g.cm<sup>-3</sup>) [132]. Cette valeur servira au calcul des propriétés thermiques de la matrice ainsi que du composite.

Les résultats de mesure de la masse volumique sont présentés dans la figure 4.17 en fonction du degré d'avancement (au-delà de la gélification).

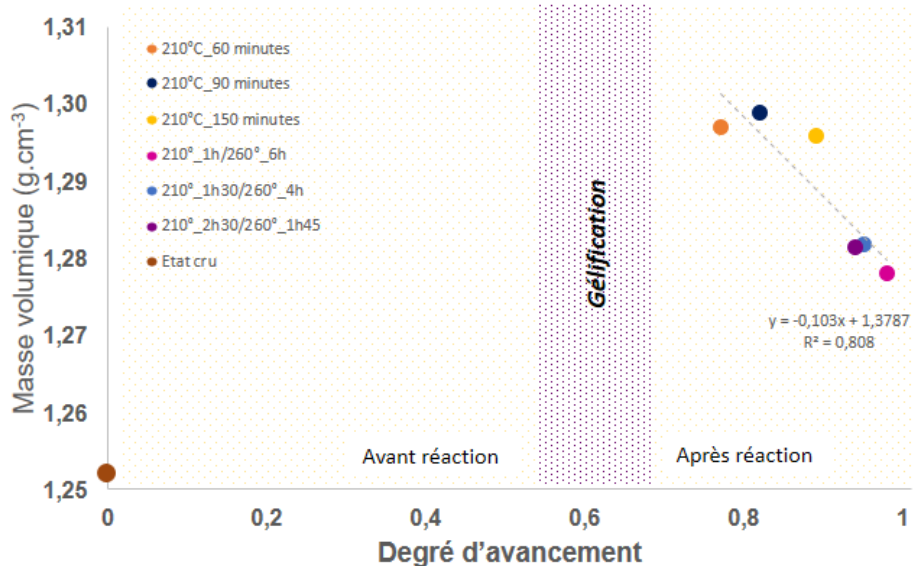


Figure 4. 17 : Evolution de la masse volumique de la matrice PT30 en fonction du degré d'avancement

Il est à constater que les points de mesure décroissent linéairement en fonction du degré d'avancement ce qui justifie le choix de la régression de type linéaire au-delà de la gélification de l'ordre de 0.5-0.75 (chapitre I) selon la littérature (équation 4.9) :

$$\rho_{polymérisé} = -0.103. \alpha + 1.378, 0 \text{ avec ; } \alpha > 0.5-0.75 \quad \text{Equation 4. 9}$$

Ce phénomène a également été observé sur d'autres systèmes cyanates esters tels que le monomère dicyanate ester bisphénol A, BADCy (figures 4.18) ou encore les monomères, dicyanate ester Bisphénol E (connu sous le nom commercial de LECY<sup>®</sup>) et dicyanate ester à base de silicium (SiMCy), (figure 4.19) [200].

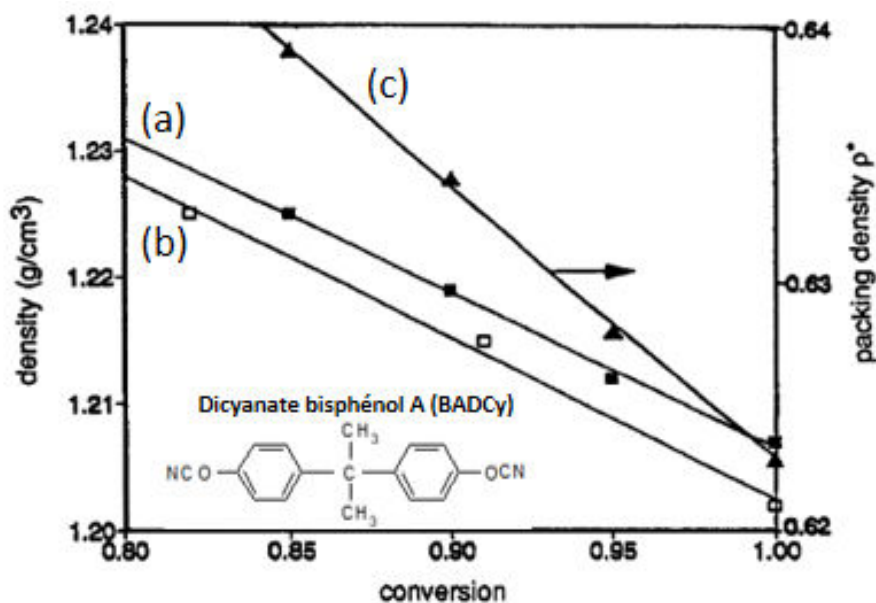


Figure 4. 18 : Evolution de la masse volumique de la matrice DCBA en fonction du degré d'avancement (a) non accélérée ; (b) accéléré (c) compacité de la résine non catalysée [200]

Georjon [75] attribue cette diminution de la masse volumique à l'effet de l'encombrement stérique autour des nœuds de réticulation dû à la taille importante des cycles aromatiques. Cet encombrement empêche les chaînes de se compacter ce qui entraîne la création des "micro-vides".

Par conséquent, l'augmentation de la conversion favorise la création des 'micro-vides' et donc la diminution de la masse volumique. Ce phénomène existe également chez les autres familles de résines thermodurcissables mais il est plus remarquable pour les résines thermostables.

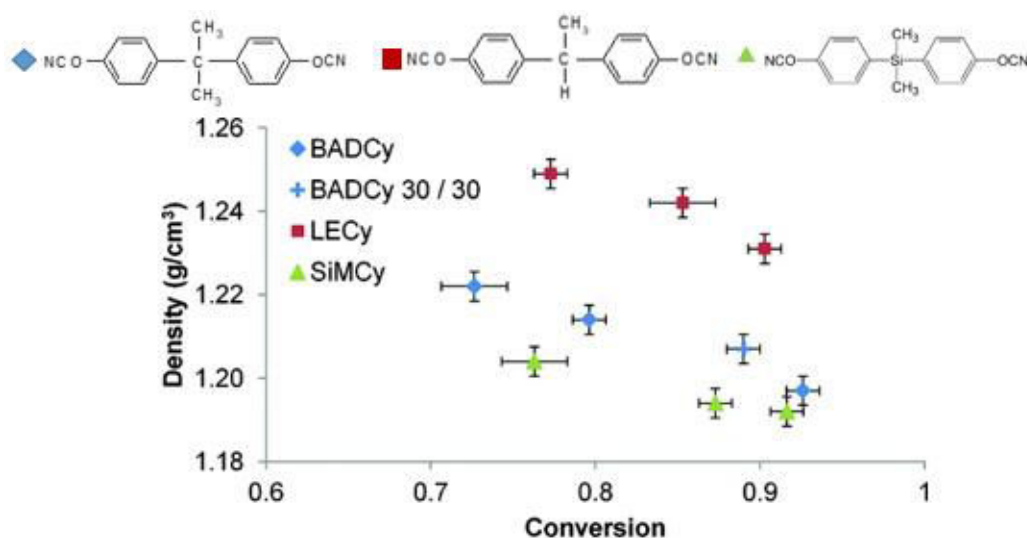


Figure 4. 19 : Evolution de la masse volumique des systèmes di-cyanates esters en fonction du degré d'avancement [201]

Une autre interprétation a été proposée par Guenther et al. à l'égard des matrices thermostables possédant une  $T_g$  très élevée qui dépasse d'une façon importante la température de cuisson. Ce constat est lié à la sensibilité de la température de transition vitreuse  $T_g$  au degré d'avancement dans les stades avancés de la réticulation. Pour mieux illustrer ses propos, Guenther et al. tracent la superposition des courbes de  $T_g$ , du degré d'avancement et du palier isotherme de cuisson en fonction du temps pour le monomère BADCy catalysé (Figure 4.20).

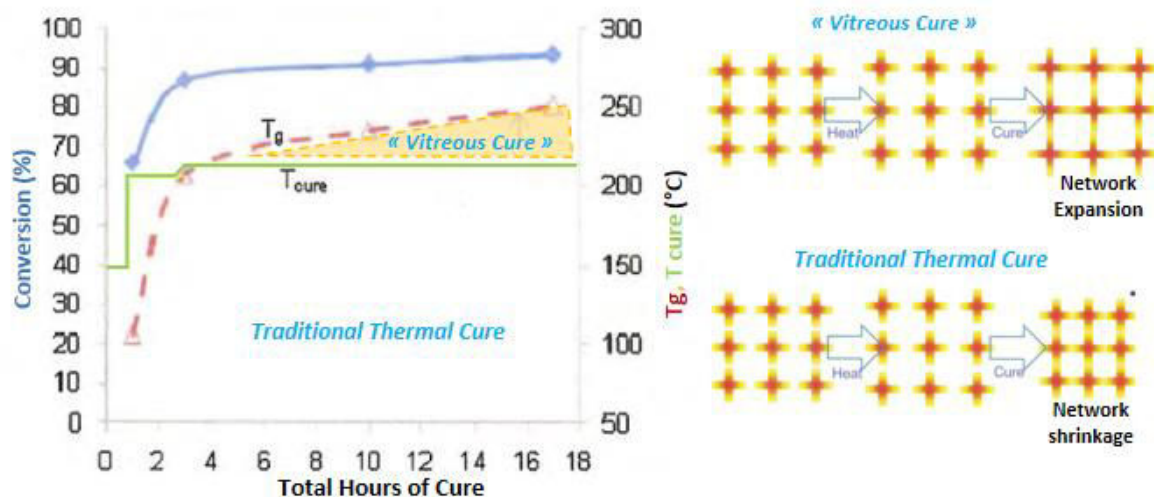


Figure 4. 20 : types de réticulation [201]

En effet, quand la vitrification a lieu dès lors que la  $T_g$  atteint la température de cuisson isotherme  $T_{cure}$ , cette dernière ralentit la vitesse de réaction mais le degré d'avancement continue à augmenter sous l'effet de la réaction contrôlée par la diffusion.

Puisque la  $T_g$  varie sensiblement en fonction de la conversion et s'élève d'une manière linéaire aux derniers stades de cuisson, ceci favorise la « réticulation à l'état vitreux » [171]. Or la réticulation à l'état vitreux est différente de la réticulation à l'état liquide ou caoutchoutique [202]. Cette différence liée à la structure des anneaux triazine conduit à une expansion nette du réseau formé, une diminution de la densité, une augmentation de la ténacité et rend le réseau plus sensible à l'humidité [171].

#### IV.2.1.2 Masse volumique du composite PT30/FC

La masse volumique du composite à base de 5 plis de tissu de carbone et résine PT30 est mesurée. Une très légère variation est notée au niveau de la masse volumique du composite PT30/FC (5 plis) pour l'échantillon partiellement réticulé ( $1,546 \pm 0,004 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et totalement réticulé ( $1,541 \pm 0,008 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Notons que la masse volumique du composite peut de même être déterminée en tenant compte des masses volumiques de la matrice et du renfort, en l'absence de porosités (équation 4.10) :

$$\rho_c = V_f \cdot \rho_f + (1 - V_f) \cdot \rho_m \quad \text{Equation 4.10}$$

La masse volumique de la matrice  $\rho_m$  à l'état polymérisé est calculée à l'aide de l'équation 4.9 pour un degré d'avancement maximal égal à 1. Elle est égale à  $1,28 \text{ g.cm}^{-3}$ . Par ailleurs, la masse volumique des fibres de carbone est de l'ordre de  $1,76 \text{ g.cm}^{-3}$  (présentée dans la fiche technique [175]) et le taux de fibres est estimé à 60% par l'entreprise Nimitech Innovation<sup>®</sup>, Groupe LAUAK (pour des plaques composite à base de résine PT30 et de 5 plis de renfort de carbone de dimensions  $350 \times 300 \times 2 \text{ mm}^3$ ). Le taux des fibres est un taux volumique obtenu par la méthode de l'attaque acide (jusqu'à l'obtention de masse des fibres).

Ainsi, la **masse volumique calculée du composite est égale à  $1.57 \text{ g.cm}^{-3}$** . Cette valeur est comparable à celle déterminée **expérimentalement par la pesée hydrostatique ( $1.54 \text{ g.cm}^{-3}$ )**. Il est logique que la valeur issue de la loi des mélanges soit supérieure à la valeur expérimentale du fait que plusieurs facteurs n'ont pas été pris en compte. A titre d'exemple, le taux volumique de porosité qui est en général de l'ordre 1-2% n'a pas été pris en compte tout comme le degré d'avancement du matériau qui est en réalité différent de 1.

La masse volumique calculée du composite *est retenue* par la suite pour le calcul des propriétés thermiques du composite PT30/FC. Pour le composite partiellement réticulé, son degré d'avancement n'a pas été mesuré dans cette étude, ce qui empêche de remonter au degré d'avancement de sa matrice, car celui-ci est nécessaire pour déterminer la masse volumique de la matrice à l'aide de l'équation 4.9 et de déduire par la suite la masse volumique du composite partiellement réticulé à l'aide de l'équation 4.10.

### IV.2.2 Capacité thermique massique $C_p$

#### IV.2.2.1 Mesure de la capacité thermique massique $C_{p_m}$ de la résine PT30

La capacité thermique massique (ou chaleur spécifique massique)  $C_p$  est une grandeur physique qui caractérise la capacité d'un matériau à absorber la quantité de chaleur et s'échauffer (élévation de sa température). La capacité thermique est définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour élever d'un degré (ou d'un kelvin) la température d'une unité de masse du matériau. Les mesures de  $C_p$  sur la résine PT30 sont effectuées à l'aide de la machine DSC Perkin Elmer<sup>®</sup> 8000 avant et après la réaction de polymérisation à l'aide de la DSC en mode dynamique. Le tableau 4.8 dresse les différents échantillons PT30 testés ainsi que la méthode utilisée pour déterminer le  $C_p$ .

Echantillon PT30	Cycle thermique (pré-cuisson)	Méthode DSC	Cycle thermique DSC/Rampe
(a) Non polymérisé (a)	0	Step Scan TM*	Rampe 2°C.min <sup>-1</sup> , palier 1 minute
(c) Polymérisation partielle (p <sub>2</sub> )	200°C, 3h45	Méthode	Rampe
(d) Polymérisation partielle+ post cuisson (pc)	200°C, 3h45 + 300°C, 2h	Saphir	20°C.min <sup>-1</sup>

\*méthode de DSC modulée brevetée par Pekin Elmer®[203]

Tableau 4. 8: Mesure de Cp des échantillons PT30 et méthodes DSC associée

La figure 4.21 présente la superposition des courbes de Cp en fonction de la température des échantillons PT30: non polymérisé (a), partiellement polymérisé (b) et la courbe de l'échantillon polymérisé ayant subi une post-cuisson (c).

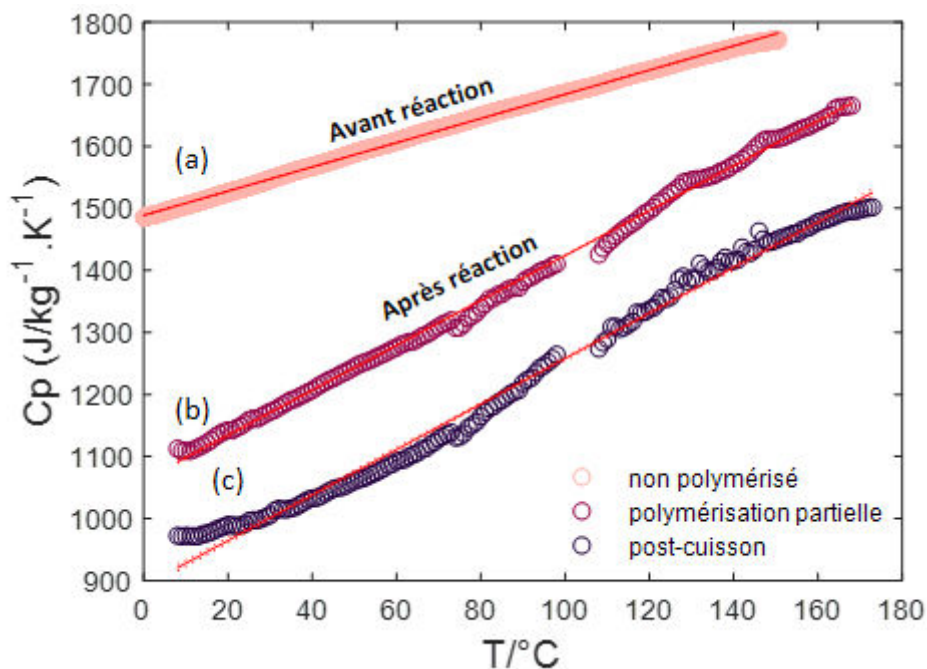


Figure 4. 21 : Capacité thermique massique Cp de la matrice PT30: (a) non polymérisée, (b) polymérisation partielle (p<sub>1</sub>), (d) polymérisation partielle (p<sub>2</sub>) et (c) polymérisation (pc)

Tout d’abord, il est constaté que, quel que soit l’état de polymérisation de l’échantillon (avant ou après réticulation), la courbe de Cp croît linéairement quand la température augmente. Par ailleurs, la réticulation de la résine fait baisser la capacité thermique.

Ce phénomène est également observé chez les autres matrices organiques. Il est en effet lié au changement structural de la matrice à la cohésion des chaînes moléculaires qui devient de plus en plus importante avec l’augmentation de degré d’avancement du système. Plus la cohésion des chaînes est élevée, moins d’énergie il faudrait apporter pour faire croître la température du système.

La loi d’évolution linéaire du Cp est calculée par régression linéaire des courbes de Cp sur la plage de température allant de 25°C à 150-160°C. Le tableau 4.9 récapitule l’ensemble des droites de régression linéaire des trois systèmes (équations 4.11, 4.12 et 4.13). A l’état polymérisé, la pente des courbes (b) et (c) est plus importante que celle observée dans l’état liquide (état cru). En revanche, une fois la matrice réticulée, les deux courbes (b) et (c) évolue d’une façon similaire.

Etat de la matrice	Cp=f(T)/ R <sup>2</sup>
(a)	Cp <sub>a</sub> = 1.95. T + 1488 R <sup>2</sup> = 0.998 (Equation 4. 11)
(b)	Cp <sub>b</sub> = 3.62. T + 1062 R <sup>2</sup> = 0.998 (Equation 4. 12)
(c)	Cp <sub>c</sub> = 3.66. T + 891 R <sup>2</sup> = 0.992 (Equation 4. 13)

Tableau 4. 9: Equation linéaire de Cp en fonction de la température et du degré d’avancement

Il est à noter qu’à température ambiante, la valeur de la chaleur spécifique massique Cp est de l’ordre de 1536 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour le système PT30 non réticulé comparé à 1153 et 983 J. kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> respectivement pour un système partiellement réticulé et complètement réticulé (valeurs calculées à partir des équations 4.13 et 4.14). Ces valeurs sont comparables à celles des systèmes thermodurcissables dont le Cp est de l’ordre de 1500-1600 J. kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à l’état initial et de l’ordre de 950-1200 J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à l’état réticulé [120,124,204–206].

A titre de vérification, le Cp de la matrice post cuite a également été déduit de mesures hot disk (chapitre II, paragraphe II.3.3.2). La chaleur spécifique massique de l’échantillon Cp est obtenue à partir du résultat de la capacité thermique volumique rapporté à la valeur de sa masse volumique ρ<sub>m</sub> (relation 4.14). En faisant l’hypothèse que le degré d’avancement est égal à 1, la masse volumique de la matrice calculée à l’aide de l’équation 4.9 donne une valeur de 1.28 g.cm<sup>-3</sup>.



$$C_p = \frac{\lambda}{\rho_m \cdot a} \quad \text{Equation 4. 14}$$

Le graphe 4.22 compare l'évolution du Cp de l'échantillon post cuit évalué par la méthode du saphir DSC et la méthode Hot Disk ; Le graphe montre une évolution proche comparée au signal DSC. La régression linéaire donnée par l'équation 4.15 donne une pente plus faible que celle obtenue par DSC (équation 4.13).

$$Cp_m(\text{hot disk}) = 2.97 \cdot T + 1031 \quad \text{Equation 4. 15}$$

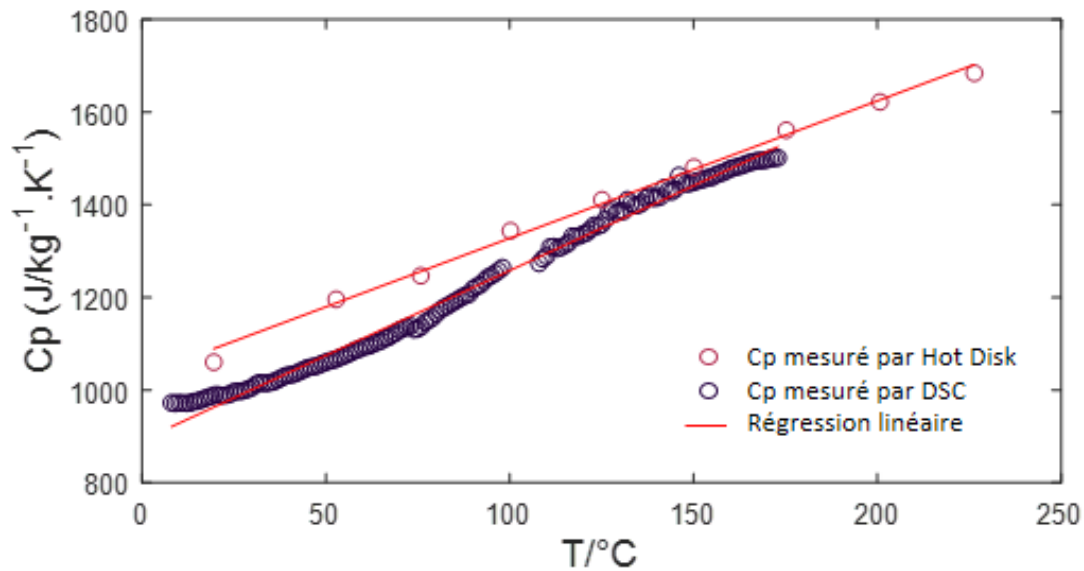


Figure 4. 22 : Evolution de la capacité thermique massique de l'échantillon(c) : mesure DSC et Hot Disk

#### IV.2.2.b Bilan sur les mesures du $Cp_m$

Le Cp de la matrice est exprimé en fonction du degré d'avancement et de la température à partir de la loi des mélanges (équation 4.18).

$$Cp_m(T, \alpha) = \alpha Cp_{cuit}(T) + (1 - \alpha)Cp_{cru}(T) \quad \text{Equation 4. 16}$$

Le  $Cp_{cuit}$  correspond à la chaleur thermique massique de la matrice PT30 entièrement réticulé donné par l'équation 4.13. De même, le  $Cp_{cru}$  est la chaleur thermique massique de la matrice PT30 à l'état cru exprimé à l'aide de l'équation 4.11. La variation du Cp en fonction de la Tg n'est pas prise en compte dans cette étude. La figure 4.23 présente ainsi l'évolution du  $Cp_m$  en fonction de la température et du degré d'avancement.

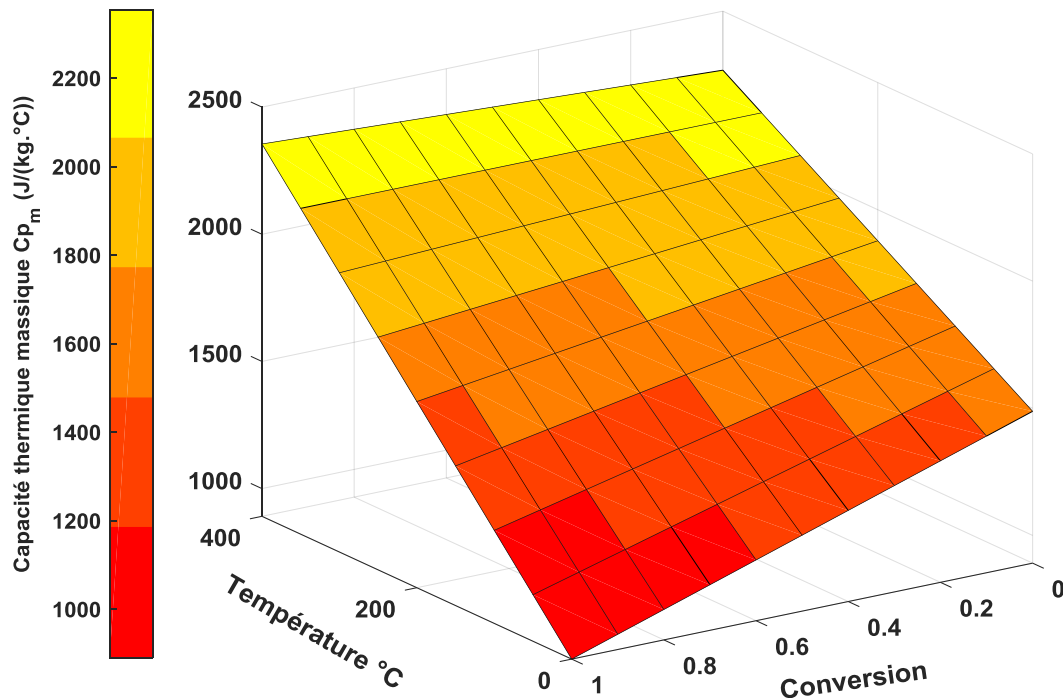


Figure 4. 23: Evolution du Capacité thermique massique du système PT30 en fonction de la température, du degré d'avancement et de la vitrification

#### IV.2.2.2 Modélisation de la chaleur spécifique massique $Cp_c$ du composite PT30/FC

La modélisation de la chaleur spécifique massique du composite ( $Cp_c$ ) PT30/FC est calculée à partir de la loi des mélanges en tenant compte des propriétés de la matrice ( $\rho_m$  et  $Cp_m$ ) et du renfort ( $\rho_f$  et  $Cp_f$ ) ainsi que la masse volumique du composite  $\rho_c$ , le tout pondéré par la fraction volumique de chaque constituant,  $V_f$  (équation 4.20) :

$$\rho_c Cp_c = V_f \cdot \rho_f \cdot Cp_f + (1 - V_f) \cdot \rho_m \cdot Cp_m \quad \text{Equation 4. 17}$$

La chaleur spécifique massique du composite  $Cp_c$  est calculée à partir de l'équation 4.17 en tenant compte des données liées au renfort et à la matrice. Pour le renfort, le taux volumique de fibres est de 60% et les paramètres d'entrées  $\rho_f$  (égal à  $1.76 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $Cp_f$  (égal à  $710 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) sont choisis constants. Concernant les données de la matrice, la masse volumique  $\rho_m$  est supposée constante et

calculée précédemment à l'aide de l'équation 4.9. La chaleur massique de la résine  $C_{p_m}$  est obtenue par l'équation 4.16.

La figure 4.24 présente un graphique 3D de l'évolution de la  $C_{p_c}$  en fonction du degré d'avancement et de la température.

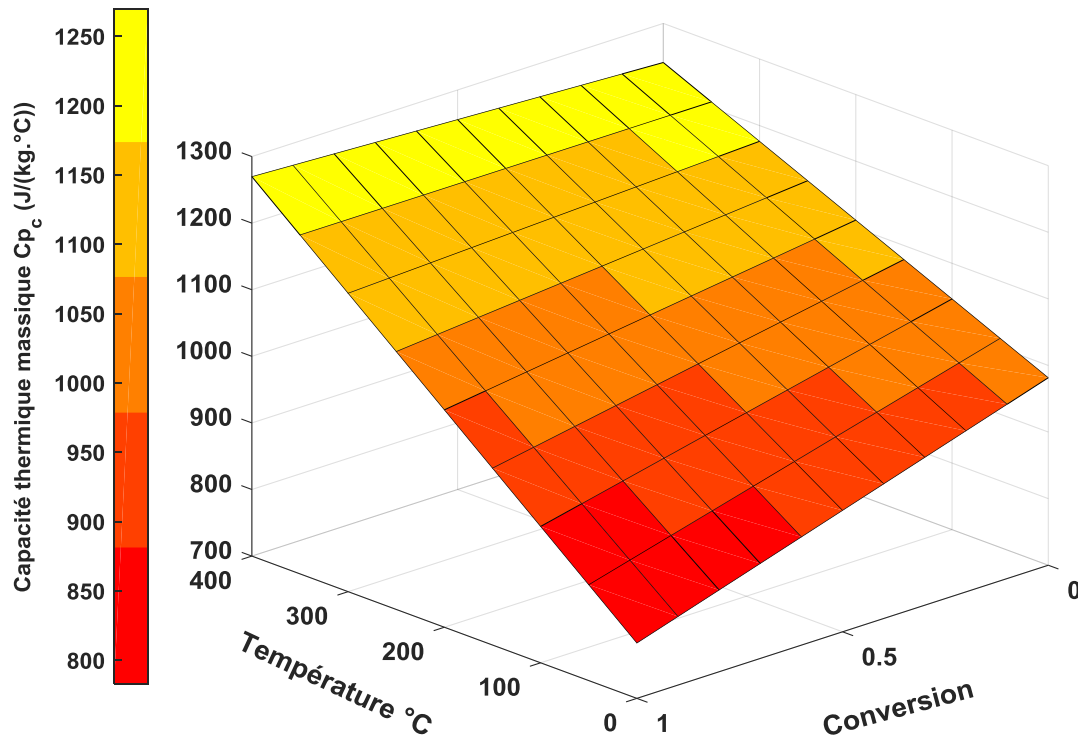


Figure 4. 24 : Evolution de la capacité thermique massique  $C_{p_c}$  du composite PT30/FC en fonction du degré d'avancement et de la température

### IV.2.3 Mesure de la conductivité thermique

#### IV.2.3.1 Mesure de la conductivité thermique de la matrice PT30 avant et après polymérisation

Les mesures de conductivité thermique ont été effectuées avant et après la réaction de polymérisation de la matrice PT30 seule. En raison de l'aspect structural différent de la matrice avant la réaction (état visqueux ou liquide en fonction de la température) et après la réaction (état solide), nous avons eu recours à différents moyens de caractérisation (cf. chapitre II, paragraphe II.3.3) : la plaque chaude gardée de la plateforme thermique de « Capacités » de l'université de Nantes et du Hot disk du laboratoire Rapsodee de l'IMT Mines Albi-Carmaux.

La figure 4.25 montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température avant (a) et après réaction (b). Avant la réaction de polymérisation (figure 4.25.a), la conductivité thermique du monomère PT30 (résine crue) est quasiment constante ( $R^2=0.36$ ). Elle varie très légèrement sur la plage de température de 25°C à 125°C avec une incertitude associée entre 2.5% (sauf pour le palier 150°C, 5%). Au-delà de 150°C, l'échantillon commence à polymériser, ce qui empêche d'atteindre un régime établi.

La valeur moyenne de la conductivité thermique sur cette plage de température est de l'ordre de  $\lambda_{cru} = 0.166 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Cette valeur est proche comparée à un système réactif dicyanate Bisphénol E déterminé par Leroy (2004) dont la valeur est de  $0.155 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [120].

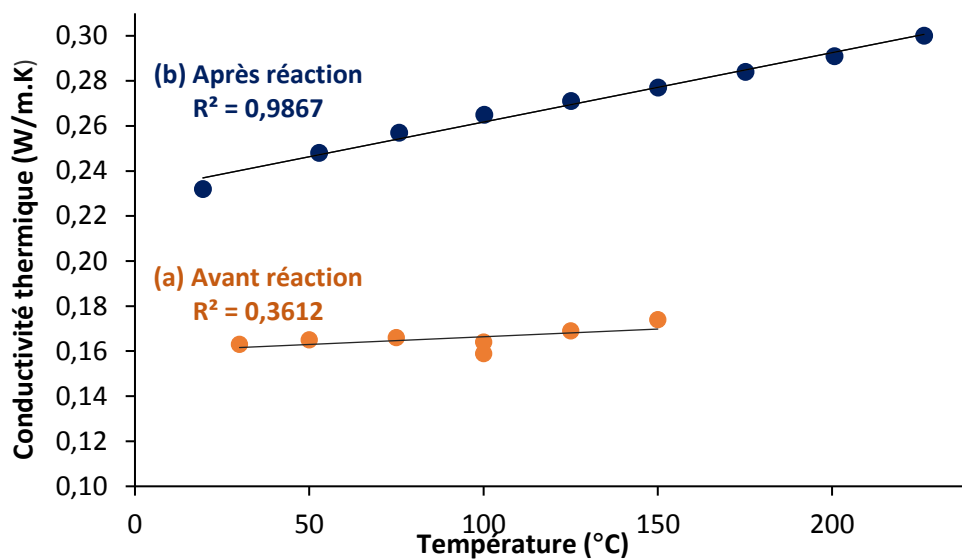


Figure 4. 25 : Evolution de la conductivité thermique de la matrice PT30 avant (a) et après (b) réaction de polymérisation

En revanche, une augmentation monotone de la conductivité thermique en fonction de la température est constatée sur la plage de température allant de 25°C à 225°C pour l'échantillon réticulé. Une approximation linéaire permet de déterminer la loi de variation de la conductivité thermique de la résine PT30 à l'état vitreux (température de mesure inférieure à  $T_g$  du réseau totalement réticulé). Notons qu'il est difficile de déterminer la conductivité du réseau entièrement réticulé au-dessus de la  $T_g$  (au-delà de 392°C) en raison de la limite de l'appareil Hot disk en terme de température de mesure (sonde Kapton pouvant aller jusqu'à 300°C seulement) mais également en raison de la dégradation prématurée susceptible d'interférer avec la mesure (équation 4.18) :

$$\lambda_{m_{cuit}} = 0.0003 \cdot T + 0.2309 \quad \text{Equation 4. 18}$$

En supposant que la transition n'influence pas la conductivité, la conductivité thermique de la matrice PT30  $\lambda_m$  est exprimée en fonction du degré d'avancement et de la température à partir de la loi des mélanges (équation 4.19) :

$$\lambda_m(T, \alpha) = \alpha \lambda_{cuit}(T) + (1 - \alpha)\lambda_{cru}(T)$$

$$\lambda_m(T, \alpha) = \alpha \cdot (0.0003 \cdot T + 0.2309) + (1 - \alpha) \cdot 0.166 \quad \text{Equation 4. 19}$$

### IV.2.3.2 Modélisation de la conductivité thermique du composite PT30/FC

Le modèle de la conductivité thermique dépend non seulement de la matrice mais également de l'architecture du renfort fibreux. Pour un renfort fibreux unidirectionnel UD schématisé par la figure 4.26.

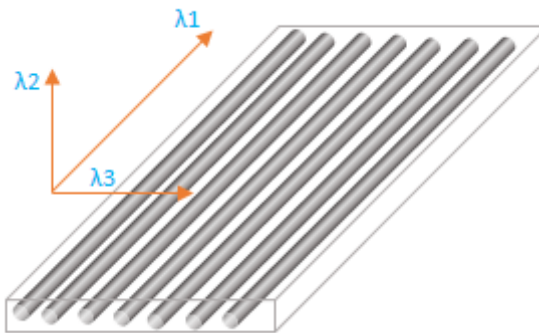


Figure 4. 26 : Schéma d'un renfort unidirectionnel

Les conductivités thermiques du matériau composite, sont principalement la conductivité plane (dans le sens longitudinal des fibres)  $\lambda_1$  et la conductivité thermique transversale  $\lambda_2$ . Celles-ci sont décrites par les équations respectivement 4.20 et 4.21 [23] pour un UD isotrope transverse. Dans le sens longitudinal, les fibres sont supposées toutes parallèles dans la matrice, ce qui permet l'utilisation de la loi des mélanges.

$$\lambda_1 = V_f \lambda_f + (1 - V_f) \lambda_m \quad \text{Equation 4. 20}$$

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda_m \left[ \frac{(1+V_f) \lambda_f + (1-V_f) \lambda_m}{(1-V_f) \lambda_f + (1+V_f) \lambda_m} \right] \quad \text{Equation 4. 21}$$

En réalité, le renfort utilisé dans cette étude est un renfort tissé satin (figure 4.27). Ce renfort tissé est équivalent à 2 plis unidirectionnels, un pli dans le sens trame ( $\theta_1 = 0^\circ$ ) et un autre dans le sens chaîne ( $\theta_2 = 90^\circ$ ). Il existe en effet un modèle de conductivité thermique plane adapté à ce type de renfort qui est explicité ci-dessous.

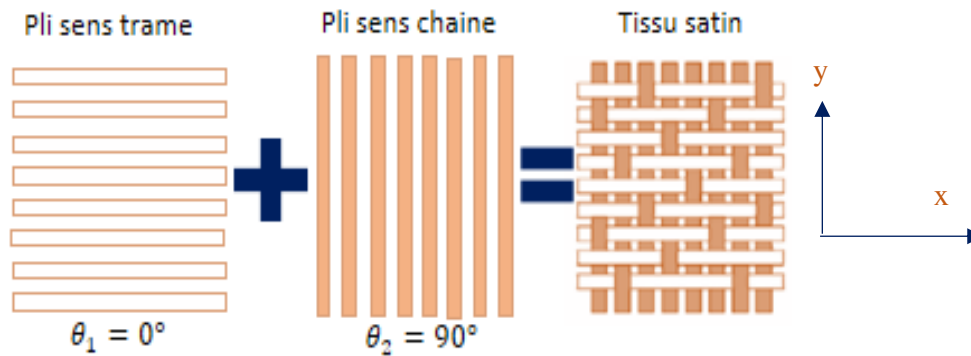


Figure 4. 27 : Schéma d'un renfort tissé

En effet, la conductivité thermique plane du renfort tissé est assimilée à un stratifié de 2 plis, chaque pli possède sa conductivité thermique plane par projection sur l'axe x et y (équation 4.22 et 4.23) :

$$\lambda_{x,i} = \lambda_1 |\cos\theta_i| + \lambda_2 |\sin\theta_i| \quad \text{Equation 4. 22}$$

$$\lambda_{y,i} = \lambda_1 |\sin\theta_i| + \lambda_2 |\cos\theta_i| \quad \text{Equation 4. 23}$$

Villière donne l'expression du modèle de la conductivité thermique d'un stratifié bidirectionnel constitué de  $n_1$  plis orientés à  $\theta_1$  et  $n_2$  plis orientés à l'angle  $\theta_2$  (équation 4.24) :

$$\lambda_{plane}^c = p_{\theta_1} (\lambda_1 |\cos\theta_1| + \lambda_2 |\sin\theta_1|) + p_{\theta_2} (\lambda_1 |\sin\theta_2| + \lambda_2 |\cos\theta_2|) \quad \text{Equation 4. 24}$$

Avec :  $p_{\theta_1} = \frac{n_1}{n_1+n_2}$  et  $p_{\theta_2} = \frac{n_2}{n_1+n_2}$

Dans cette étude, le renfort est composé de 5 couches de satin et chaque couche est composée de 2 plis : un pli dans le sens  $0^\circ$  et un autre dans le sens  $90^\circ$ . Ainsi 10 plis sont obtenus dont 5 plis sont disposés dans chaque sens ( $n_1=5$  et  $n_2=5$ ). Par conséquent,  $p_{\theta_1} = p_{\theta_2} = \frac{1}{2}$ . La conductivité thermique des fibres  $\lambda_f$  est présentée dans la fiche technique (cf, chapitre 2) dont la valeur est de l'ordre de  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Ainsi, à partir des équations 4.22, 4.23 et 4.24, la conductivité thermique plane du composite PT30/FC s'écrit comme suit (équation 4.25).

$$\lambda_{plane}^c = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)$$

$$\lambda_{plane}^c = \frac{1}{2} [V_f \lambda_f + (1 - V_f) \lambda_m + \lambda_m \frac{(1+V_f) \lambda_f + (1-V_f) \lambda_m}{(1-V_f) \lambda_f + (1+V_f) \lambda_m}] \quad \text{Equation 4. 25}$$

Les figures 4.28 et 4.29 présentent l'évolution respectivement de la conductivité plane et transverse en fonction de la température et du degré d'avancement. Tout d'abord, il est constaté que la conductivité thermique plane est plus importante que la conductivité transverse.

Par ailleurs, à température fixe donnée la conductivité thermique augmente avec l'augmentation du degré d'avancement, car comme évoqué précédemment, la cohésion des chaînes moléculaires augmente ce qui facilite la conduction thermique. Enfin, pour un degré d'avancement donné, la conductivité thermique augmente aussi avec la température. Le même comportement a été observé chez les systèmes CEs ou autre type de composite à base de résine [120,124].

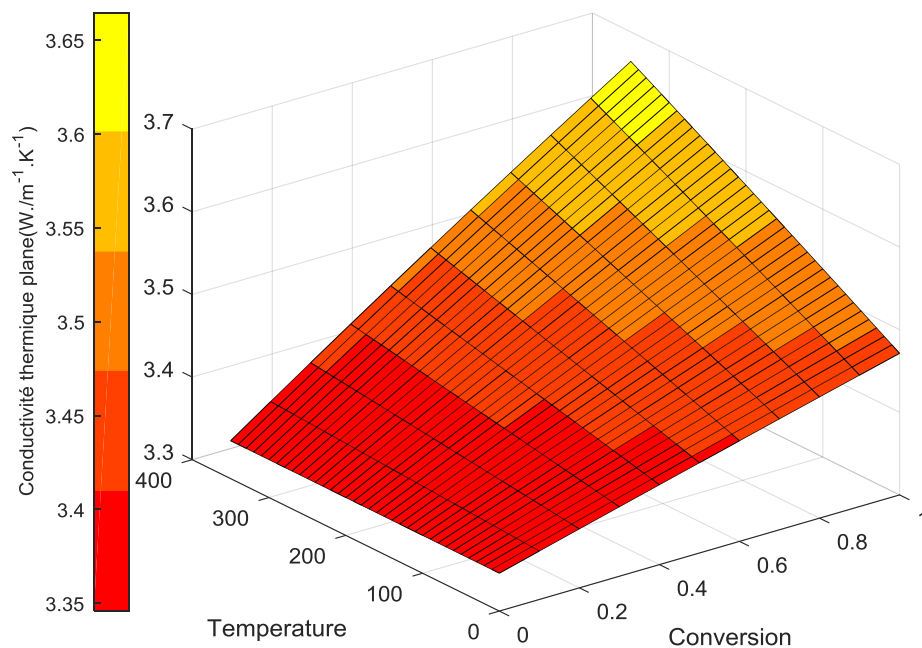


Figure 4. 28 : Conductivité plane du composite PT30/FC en fonction de la température et du degré d'avancement

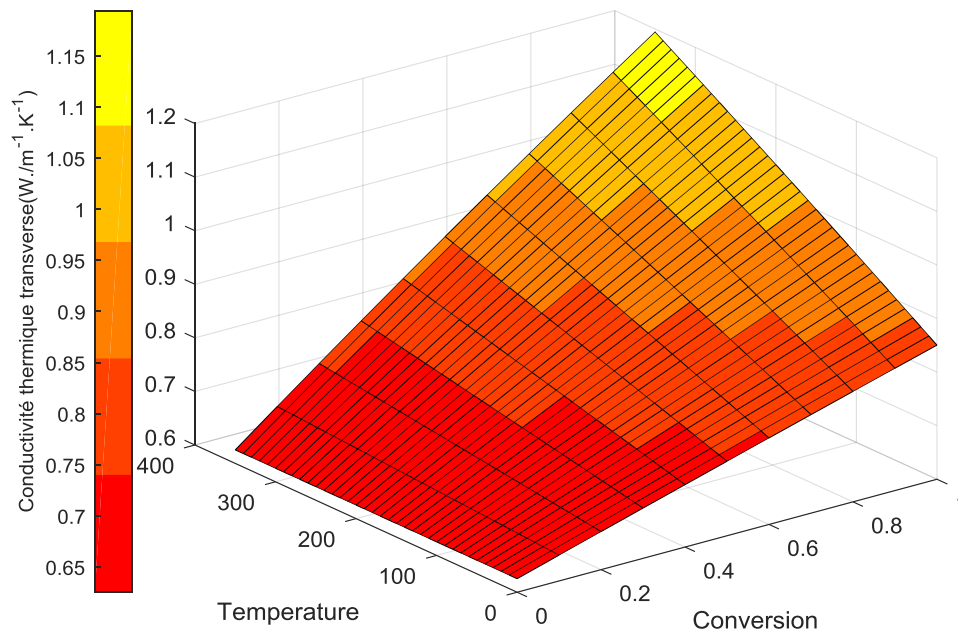


Figure 4. 29 : Conductivité transverse du composite PT30/FC en fonction de la température et du degré d'avancement

#### IV.2.3.2.1 Validation du modèle de conductivité thermique transversale

La conductivité transverse du composite PT30/FC (5 plis) post cuit est mesurée à l'aide de l'appareil Flash Laser de chez Netzsch® sur une plage de température de 0 à 350°C. Le degré d'avancement de l'échantillon n'a pas pu être évalué par DSC. Toutefois, puisque le composite a subi une post-cuisson pendant une durée suffisante à haute température (cycle thermique confidentiel), son degré d'avancement est supposé être proche de 1. Pour simplifier le calcul, le degré d'avancement est fixé à 1.

La conductivité thermique transversale expérimentale est déduite à partir de l'équation 2.8 (chapitre II). Il s'agit de multiplier la diffusivité thermique ( $a$ ) mesurée expérimentalement par la masse volumique du composite  $\rho_c$  et par la chaleur spécifique massique du composite  $Cp_c$ .

Le terme  $\rho_c Cp_c$  est calculé à partir de l'équation 4.17 présentée dans le paragraphe IV .2.2.2. Cette équation tient compte des données fibres ( $V_f, \rho_f, Cp_f$ ) supposées constantes et des données de la matrice ( $\rho_m, Cp_m$ ). La masse volumique de la matrice  $\rho_m$  totalement réticulée est calculée à l'aide de l'équation 4.9 pour  $\alpha_m$  (conversion de la matrice) égal à 1. Ainsi,  $\rho_m$  est égal à 1.28 g.cm<sup>-3</sup>. Par ailleurs, puisque l'essai est effectué sur une plage de température de 0 à 350°C, l'échantillon est à l'état vitreux ( $<T_{g\infty}$ ). Par conséquent, la capacité thermique massique de la matrice est calculée à l'aide de l'équation 4.16 à l'état vitreux pour  $\alpha_m=1$ .



La figure 4.30 superpose le signal expérimental avec les valeurs calculées par le modèle de conductivité transversale (équation 4.21). Une bonne corrélation est constatée jusqu'à 200°C ; au-delà de cette température, le résultat expérimental semble être perturbé et la conductivité décroît quand la température augmente. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'échantillon s'approche de la Tg qui peut engendrer une relaxation du réseau réticulé.

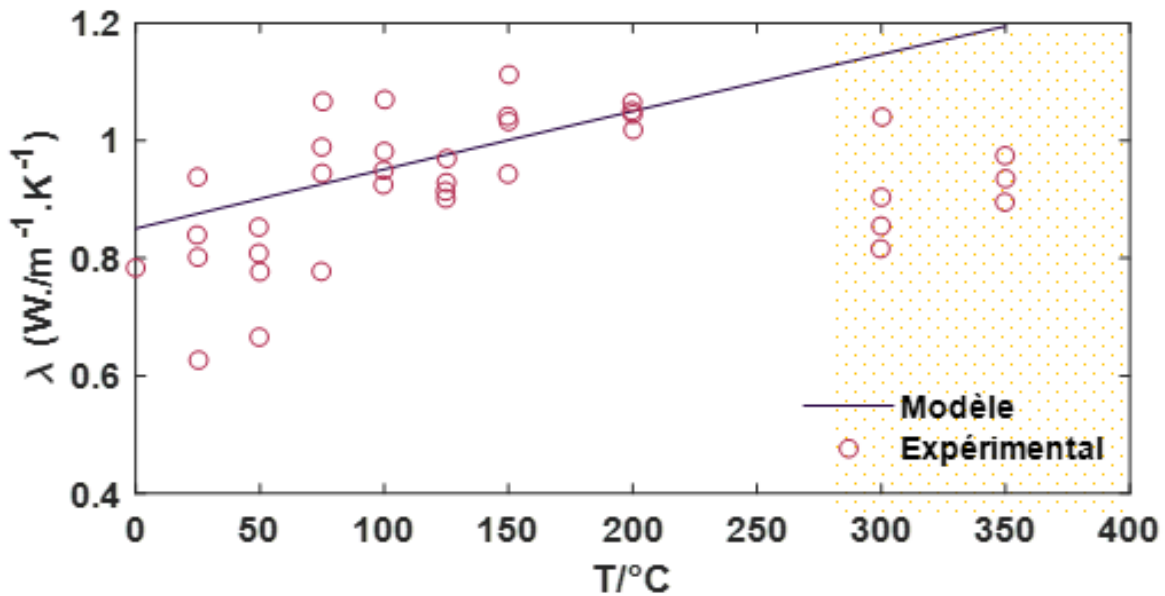


Figure 4. 30 : Evolution de la conductivité thermique transverse en fonction de la température : -  
Modèle ; o données expérimentales

### IV.3 Conclusion du chapitre IV

Le chapitre 4 a comporté deux principales parties :

**La première partie (IV.1)** a porté sur l'étude de la vitrification de la résine PT30 réticulée en prenant en compte la dépendance de la  $T_g$ , principalement, au degré d'avancement de l'échantillon suivi par une étude de modélisation à l'aide des modèles phénoménologiques issus de la littérature, à savoir le modèle de Di-Benedetto, et ceci dans l'optique d'établir les diagramme Temps-Température-Transformation (TTT).

Pour ce faire, une étude de caractérisation a été menée sur des échantillons à l'état cru et précuit à 200°C et à 210 °C en faisant varier la durée de cuisson. Le choix de ces paliers isothermes à basse température est retenu car il a permis de balayer une large gamme de degré d'avancement. Les essais ont été menés à l'aide de la DSC, DMA et TMA.

La méthode de mesure DSC a permis la détermination des valeurs de la  $T_g$  pour de faibles degrés d'avancement ou proche de l'état de gélification (0.5-0.6) [129,133]. Toutefois, il a été constaté que plus l'échantillon est réticulé, moins il est aisé de détecter le saut de  $C_p$ . Par conséquent, les valeurs de la température de transition vitreuse  $T_g$  déterminées par DSC correspondent à un degré d'avancement compris entre 0.6 et 0.9 environ. La méthode DSC seule s'avère insuffisante pour la partie modélisation.

Des essais complémentaires ont ainsi été réalisés par analyse mécanique dynamique DMA et par TMA afin de détecter et d'évaluer la  $T_{g\infty}$  pour des échantillons ayant un degré d'avancement  $\alpha_{\text{réagi}}$  proche de 1 ( $\alpha_{\text{réagi}}$  est considéré proche ou égal à 1 lorsqu'il n'est pas possible de détecter le pic résiduel lors du deuxième passage de l'échantillon dans la DSC). Grâce à l'ensemble des trois méthodes (DSC, DMA, et TMA) complétées par les essais préliminaires ATG (Annexe A), il a été possible de dissocier la valeur de  $T_{g\infty}$  du phénomène de dégradation thermique. ***La  $T_{g\infty}$  déterminée par le moyen de DMA et TMA conduit à une valeur comprise entre 380 et 392°C (selon le moyen de mesure). Cette plage de température est cohérente par rapport à la littérature (400°C, [Marella,2004]) [103] et à la fiche technique ( $T_{g\infty}>350^\circ\text{C}$ ).***

Quant à la modélisation, elle a été effectuée à l'aide du modèle de Di-Benedetto. Le paramètre identifié  $\lambda$  (de l'ordre de 0.068) demeure faible par rapport à la littérature ( $\lambda=0.23-0.6$ ). Ceci pourrait être attribué au fait qu'il n'a pas été possible de détecter les valeurs de  $T_g$  à des stades avancés de cuisson.

***En guise de conclusion, l'étude de vitrification a permis de mieux comprendre le comportement structural de la matrice PT30. Suite à la modélisation à l'aide du modèle Di-Benedetto, il a été déduit que, pendant la cuisson à basse température (200°C-210°C), la réaction de cyclotrimérisation se met en place. Le matériau gélifie mais ne vitrifie pas pendant le chauffage. La résine demeure à l'état de gel, ce qui pourrait expliquer l'instabilité géométrique des plaques composites FC/CE partiellement réticulées réalisées à Nimitech (les plaques 'gondolent' peu***

*après le démoulage RTM si elle se trouvent dans un milieu humide). Il est ainsi primordial d'effectuer une post-cuisson afin que le matériau puisse vitrifier.*

**La deuxième partie du chapitre (IV.2)** a porté sur l'étude des propriétés thermiques de la résine PT30 et du composite à base de fibres de carbone/PT30. Pour ce faire, trois types d'études ont été principalement menées : l'étude de la masse volumique, la chaleur massique  $C_p$  ainsi que la conductivité thermique. L'objectif majeur de cette partie est de déterminer les données thermiques permettant la résolution de l'équation de la chaleur nécessaire à la simulation et à l'optimisation du cycle thermique adapté à une géométrie considérée du matériau composite.

L'étude de la masse volumique a révélé que l'évolution de la masse volumique de la matrice PT30 est sensible à la transformation structurale de la résine. Il existe deux types de cuisson, la cuisson thermique 'classique' et un deuxième type de cuisson dit cuisson « vitreuse » (terme désigné par l'équipe de Guenther et al.) et qui correspond à la phase pendant laquelle la matrice continue à réticuler au-delà de la vitrification. Ce type de cuisson engendre une diminution de la masse volumique conséquence de l'expansion du réseau tri-dimensionnel, laquelle favorise l'augmentation du volume libre ainsi que la création des « micro-vides ». ***C'est la raison pour laquelle il est important de réduire les durées de cuisson à hautes températures (post-cuisson), faute de quoi, le matériau perd sa tenue mécanique et devient plus sensible à l'humidité.***

Par ailleurs, les propriétés thermiques de la matrice ont été déterminées à l'aide de différents moyens de caractérisation (DSC, hot disk, et flash laser). Dans le cadre de cette étude, les propriétés thermiques des fibres de carbone sont supposées constantes et sont issues de la littérature. A l'aide de la loi de mélange, les propriétés thermiques du composite FC/PT30 ont été modélisées. Plus particulièrement, la modélisation de la conductivité thermique transverse a été validée en confrontant le modèle au résultat de conductivité transverse expérimental du composite déterminé par la méthode flash Laser.

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de recherche s'inscrit dans un contexte industriel de développement des matériaux composites à base de résine thermostable cyanate ester CE et de nappes stratifiés de fibres de carbone (CE/FC) conçus par le procédé RTM (Resin Transfer Molding). Ces pièces sont destinées à des applications dans les zones tièdes de l'avion (zones proches du moteur) soumis à ses températures de fonctionnement en continu dans la gamme de 300-400°C.

Afin de répondre à cette exigence industrielle, la pièce composite considérée doit posséder une excellente thermo-stabilité lui permettant de conserver ses propriétés mécaniques à hautes températures. Pour répondre à cette exigence, la thermostabilité du matériau composite est conditionnée par sa température de transition vitreuse  $T_g$  qui doit être suffisamment élevée ( $T_g > 300^\circ\text{C}$ ), ce qui nécessite d'atteindre un degré de réticulation de la matrice le plus élevé possible (le plus proche de 1).

Etant donné que les propriétés de la pièce finie sont fortement corrélées aux paramètres du procédé de mise en œuvre (en l'occurrence le procédé RTM), il s'avère nécessaire de maîtriser l'étape de cuisson du composite. La maîtrise de cette étape implique une meilleure maîtrise du cycle thermique en temps-température adapté à la géométrie de la pièce, c'est-à-dire un cycle thermique permettant d'assurer le processus de polymérisation de la matrice tout en limitant le phénomène de surchauffe lié à l'exothermie ou encore les gradients de température responsables d'une cuisson hétérogène.

Ce verrou technologique a depuis longtemps suscité l'intérêt des acteurs industriels et des chercheurs [23,124,207]. Multiplier les essais réels de mise en œuvre afin de déterminer les paramètres thermiques optimaux garantissant le bon déroulement de l'étape de cuisson s'avère impossible du fait que cela exige des investissements colossaux en termes de coûts (main d'œuvre qualifiée, matières utilisées, consommables) mais également au regard du temps alloué pour la mise en œuvre.

Une solution envisagée permettant de répondre à cette problématique consiste à utiliser la simulation numérique par éléments-finis afin de reproduire numériquement les mêmes conditions de mise en œuvre en outillage RTM et ainsi prédire le cycle thermique adapté. Toutefois le calcul numérique des propriétés thermocinétiques est basé sur la résolution de l'équation de la chaleur. Celle-ci permet de coupler les propriétés thermiques du matériau composite au comportement cinétique de la matrice constituant celui-ci. Cette démarche nécessite alors tout un travail en amont qui consiste à mener une étude fine sur les propriétés thermo-physico-chimiques du matériau composite étudié.

Par conséquent, les objectifs initiaux de la thèse ont porté sur les principaux points suivants :

- La compréhension du comportement thermocinétique de la résine,
- La modélisation des différents phénomènes intervenant durant le processus de polymérisation,
- Et enfin, la prédiction et l'optimisation du cycle de cuisson d'une pièce épaisse du composite PT30/FC.

La compréhension du comportement cinétique du matériau composite passe principalement par l'étude de la cinétique de polymérisation de la matrice qui le constitue. L'étude de ce comportement a été longtemps abordée par les chercheurs essentiellement sur les systèmes di-cyanates esters, typiquement les bisphénol A dicyanate ester ou le bisphénol E du fait que ces résines offrent l'avantage de posséder une faible viscosité et par conséquent une bonne processabilité lors de la mise en œuvre. Bien que les résines triazines (telles que le système PT30) présentent une Tg plus élevée comparée à celle des systèmes di-cyanates et offrent de fait un réel potentiel pour des applications de type les pièces opérant dans les zones tièdes (300°C-400°C), il existe à ce jour un nombre moins important de travaux de recherche dédiés à ce type de matrice.

Ce travail propose ainsi une approche plus complète comportant à la fois la caractérisation expérimentale et la modélisation des phénomènes cinétique et thermiques de la résine commerciale Primaset PT30 puis du matériau composite PT30/FC. De ce fait, le travail s'est divisé en deux parties principales: le chapitre 3 portant sur l'étude de la cinétique du système réactif PT30 sans et avec l'ajout de l'accélérateur métallique. Ensuite, la deuxième partie porte sur l'étude des propriétés thermiques de la résine PT30 puis du matériau composite PT30/FC. Il s'agit de mettre en place une « base de données » comportant les paramètres d'entrées et les modèles nécessaires pour l'intégrer dans l'outil de simulation numérique. Faute de temps, nous n'avons pas pu aborder la dernière partie concernant l'optimisation du cycle de cuisson d'une pièce composite épaisse. Il sera donc intéressant de développer ce point dans les perspectives.

A l'issue de ce travail de recherche voici les principaux résultats retenus :

Tout d'abord, l'étude bibliographique nous a permis d'identifier les principaux mécanismes réactionnels du système CE pendant le processus de polymérisation. Toutes les résines CE suivent le même schéma réactionnel proposé par Grigat et repris par Bauer et Alla [186]. En effet la présence d'espèces phénoliques, résidus de la synthèse du prépolymère, est nécessaire pour amorcer la réaction de polymérisation (appelée réaction de cyclotrimérisation). Il s'agit en effet d'une réaction par polyaddition faisant intervenir trois groupements OCN afin de former les anneaux triazines qui constituent à leur tour des ponts de réticulation du réseau tri-dimensionnel. Il existe tout de même des mécanismes réactionnels intermédiaires de type imido-carbonate produits à l'issue de la réaction d'un groupe fonctionnel avec le phénol. La réaction ne nuit pas au processus de polymérisation dans le cas où la réaction se déroule dans un milieu confiné. Toutefois, en présence de l'humidité, les imido-carbonates réagissent avec les molécules d'eau pour former des

espèces chimiques appelées les carbamates. Si les carbamates restent emprisonnés dans le système réactif, ils sont susceptibles de se dégrader autour de 170-180°C.

L'étude par analyse calorimétrique DSC en mode dynamique a permis d'étudier le comportement global de polymérisation. L'apparition d'un seul pic exothermique principal et similaire à différentes vitesses de chauffe confirme l'existence d'une réaction principale de cyclotrimérisation. Toutefois, comme indiqué dans la littérature, l'effet des impuretés sur le manque de reproductibilité des résultats a bien été mis en évidence.

Plus particulièrement, la résine non catalysée PT30 présente un caractère fortement exothermique, avec une enthalpie de polymérisation élevée comprise dans la gamme 632-773 J.g<sup>-1</sup>. L'effet de la vitesse de chauffe a été mis en évidence sur l'enthalpie de polymérisation. Plus la vitesse de chauffe est importante, plus l'énergie dégagée par la résine augmente. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire de prendre toutes les précautions pendant la mise en œuvre de la résine, à savoir bien effectuer le dégazage (lorsque la quantité de résine est importante dépasse les mg) avant l'injection de la résine dans le moule pour enlever toute trace éventuelle d'humidité et ensuite appliquer une faible rampe de chauffe pour éviter l'auto-échauffement incontrôlé de la résine.

Par ailleurs, une étude en Calorimétrie Différentielle à Balayage a été réalisée sur des systèmes PT30 accélérés par un catalyseur avec deux concentrations. Le premier système réactif (appelé système A) possède une faible quantité de catalyseur de valeur A et le deuxième système (appelé système 4A) possède une quantité d'accélérateur 4 fois plus importante. L'ajout d'une faible quantité de catalyseur accélère légèrement la cinétique de polymérisation mais ne modifie pas le profil des courbes de flux de chaleur massique. En revanche, l'ajout de 4A de catalyseur change le profil des courbes du flux de chaleur massique en faisant apparaître un second pic exothermique synonyme de la présence de deux mécanismes en compétition, le mécanisme auto-catalytique et le mécanisme catalytique.

La modélisation cinétique de polymérisation a permis de comparer les trois systèmes PT30 pur, A et 4A en matière d'enthalpie de réaction, totale et isotherme, des constantes de réaction et des énergies d'activation. Toutefois, l'évolution de la matrice pendant le processus de polymérisation n'est pas seulement cinétique mais également structurale. L'étape suivante porte sur l'étude de vitrification de la résine PT30. En raison de la durée de vie courte des systèmes accélérés A et 4A, l'étude de vitrification est uniquement effectuée sur le système PT30 pur.

Le chapitre 4 a porté sur l'étude des propriétés thermiques de la matrice PT30 à savoir, la masse volumique, la chaleur massique  $C_p$  et la conductivité thermique. La caractérisation a été réalisée à l'aide de différents moyens de mesure (DSC, hot disk, flash laser et pesée hydrostatique). Les résultats ont dans un premier temps montré que la masse volumique varie non seulement en fonction du degré d'avancement mais elle est sensible aux transformations structurales de la matrice, en l'occurrence la vitrification.

Dans un deuxième temps, la modélisation de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique du composite à base de FC/PT30 a été obtenue à l'aide de la loi des mélanges.

De nombreuses perspectives peuvent être envisagées à la suite de ces travaux de thèse autant au niveau de la caractérisation expérimentale qu'au niveau de la modélisation.

Tout d'abord, le mode opératoire des essais doit être amélioré. En effet, le problème de la sensibilité de la résine non réticulée à l'humidité a été évoqué. Afin d'obtenir des résultats plus fiables, il serait rigoureux de dégazer la résine avant toute mesure. Pour la préparation des capsules DSC, le remplissage des capsules devrait de préférence se faire en boîte à gants sous atmosphère inerte de manière à contrôler en continu le taux d'humidité.

Concernant la partie relative à l'étude cinétique, des difficultés ont été rencontrées lors de la détermination de l'enthalpie résiduelle de réaction par la méthode DSC en raison de la très faible intensité du signal résiduel, et du chevauchement partiel de ce dernier avec le début de la dégradation. Cette double particularité/singularité est susceptible de générer d'importantes sources d'erreur lors du calcul du degré d'avancement. De ce fait, il serait intéressant de compléter l'étude DSC avec une étude quantitative complémentaire au moyen de la spectroscopie infrarouge (IR) afin de comparer les degrés d'avancement.

Par ailleurs, la modélisation de la cinétique de polymérisation du système PT30 a été réalisée au moyen du modèle phénoménologique Kamal-Sourour (KS). Le comportement cinétique contrôlé par la diffusion n'a pas été pris en compte après la vitrification en raison de manque de données liées aux transformations structurales, à savoir la gélification et la vitrification. Par conséquent, afin de pouvoir enrichir le modèle KS, il serait nécessaire de réaliser une étude fine de la gélification et de la vitrification à différentes températures isothermes.

La détermination de l'énergie d'activation du système réactif est importante étant donné qu'elle permet de connaître l'énergie nécessaire à apporter au système pour que la réaction ait lieu. Dans le cadre de cette étude, la modélisation KS a permis d'identifier les énergies d'activation des termes auto-catalytique et catalytique à partir des résultats DSC en mode isotherme. Une autre approche permettant de déterminer l'énergie d'activation apparente de la matrice consiste à utiliser l'analyse isoconversionnelle. C'est une approche permettant la modélisation de l'énergie d'activation indépendamment du choix du modèle cinétique.

## Annexe A

# Essais préliminaires dans l'optique d'élaborer un protocole des mesures thermiques à l'aide de DSC

Des essais préliminaires ont été menés à l'aide de la DSC-ATG afin de mieux comprendre la réponse thermique de la résine en mesure dynamique en termes d'énergie dégagée lors du processus de réticulation et/ ou de dégradation thermique qui se manifeste par un pic exothermique ou encore la dégradation qui est détectée par le suivi de la perte de masse.

### *A1. Principe de l'appareil*

L'ATG couplée DSC ou encore TG-DSC, est une mesure simultanée de suivi de perte de masse relative (ATG : Analyse Thermogravimétrique) et de l'évolution du flux de chaleur (DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage) d'un même échantillon en fonction de la température ou du temps sous une atmosphère inerte.

### A2 Préparation des échantillons

Après avoir chauffé la résine PT30 crue, la masse prélevée de la matrice est de 5 +/-2 mg et disposée dans un porte échantillon en platine ouvert (figure A.1). La mesure est directement effectuée à l'issue de la préparation de l'échantillon.



*Figure A. 1 : porte échantillon ouvert en platine*



Pour la mesure de la résine dégazée, une étape supplémentaire a été ajoutée consistant à maintenir la résine PT 30 sous vide. En raison de la viscosité élevée de la résine crue à température ambiante, le dégazage doit être effectué pendant le chauffage de la résine à 60-80°C. Pour ce faire un dispositif de dégazage a été conçu (figure A.2).

La coupelle contenant la résine est disposée dans un récipient. L'air à l'intérieur du récipient est aspiré à l'aide d'un tube lié à une pompe à vide. Afin d'assurer l'étanchéité du dispositif, un ruban en mastic est collé entre le récipient et le plexiglas. Le dégazage s'achève quand il n'existe plus de bulles présentes dans la matrice. Suite à cette étape la quantité de résine requise (5mg +/- 2mg) est prélevée et disposée dans le porte échantillon en platine. Le passage en TG-DSC s'effectue immédiatement afin d'éviter la reprise en humidité de la résine.

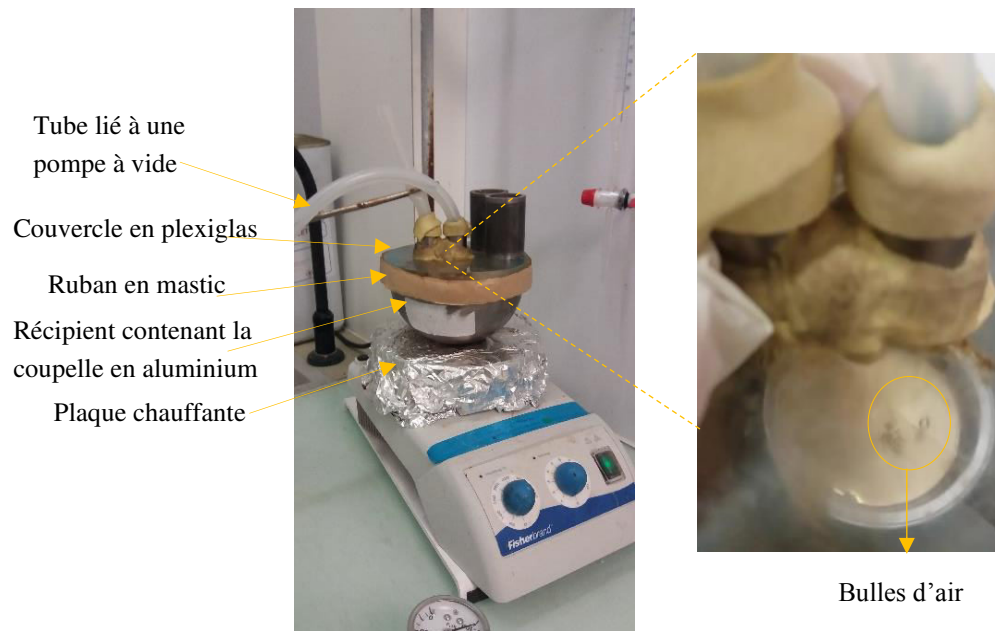


Figure A.2 : dispositif de dégazage de la matrice crue

Trois essais ont été réalisés en étude dynamique, dont un concerne la résine dégazée et ceci, afin d'observer l'influence du dégazage sur la réactivité de la résine PT30.

### A3. Protocole de mesure

L'étude TG-DSC dynamique est menée à l'aide de l'appareil TG-DSC 111 de Setaram. La plage de température appliquée s'étend de la température ambiante jusqu'à 500°C à raison de 2 °C.min<sup>-1</sup> figure A.3 atmosphère inerte en utilisant l'azote avec un débit de 3 l/h . Le palier isotherme de 20 minutes appliqué à température ambiante permet de supprimer l'historique thermique de la résine PT30 crue.

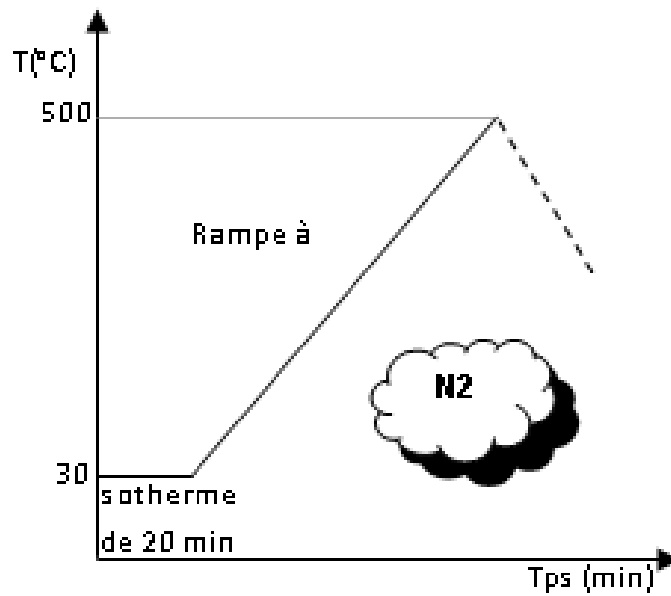


Figure A.3 : Cycle thermique dynamique à 2°C/min

Une première mesure consiste à effectuer un 'blanc' (ou un passage à vide). Il s'agit en effet d'appliquer le même cycle thermique, utilisé pour effectuer la mesure sur l'échantillon PT30, à un creuset vide. Le but de cette mesure est d'établir la ligne de base qui sera retranchée automatiquement de tous les essais suivants dotés du même programme en température afin de s'affranchir des erreurs techniques de l'appareil.

Il est à noter que dans ces mesures, nous ne nous intéressons pas à la détermination de la valeur de l'enthalpie de réaction totale  $H_T$ . Cette grandeur sera évaluée ultérieurement à l'aide des essais DSC mentionnés dans le chapitre 3. Il s'agit uniquement d'une étude qualitative soulignant la variation de la masse et du flux de chaleur en fonction de la température.

#### A4. Influence de la température et des conditions opératoires sur les propriétés thermogravimétriques de la résine

La figure A.4 présente la superposition des courbes de suivi en perte de masse (a) et les courbes de l'évolution du flux de chaleur massique (b) en fonction de la température lors d'une rampe de chauffe de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ . Au premier abord, il est constaté que l'échantillon dégazé et les échantillons non dégazés (M1 et M2) présentent des réponses similaires en termes de courbes d'évolution de masse relative (a) et des courbes de flux de chaleur mesuré par DSC (b)

Le graphe indique deux informations principales : une perte de masse à deux reprises,  $\Delta_{m1}$  et  $\Delta_{m2}$  et deux pics exothermiques.

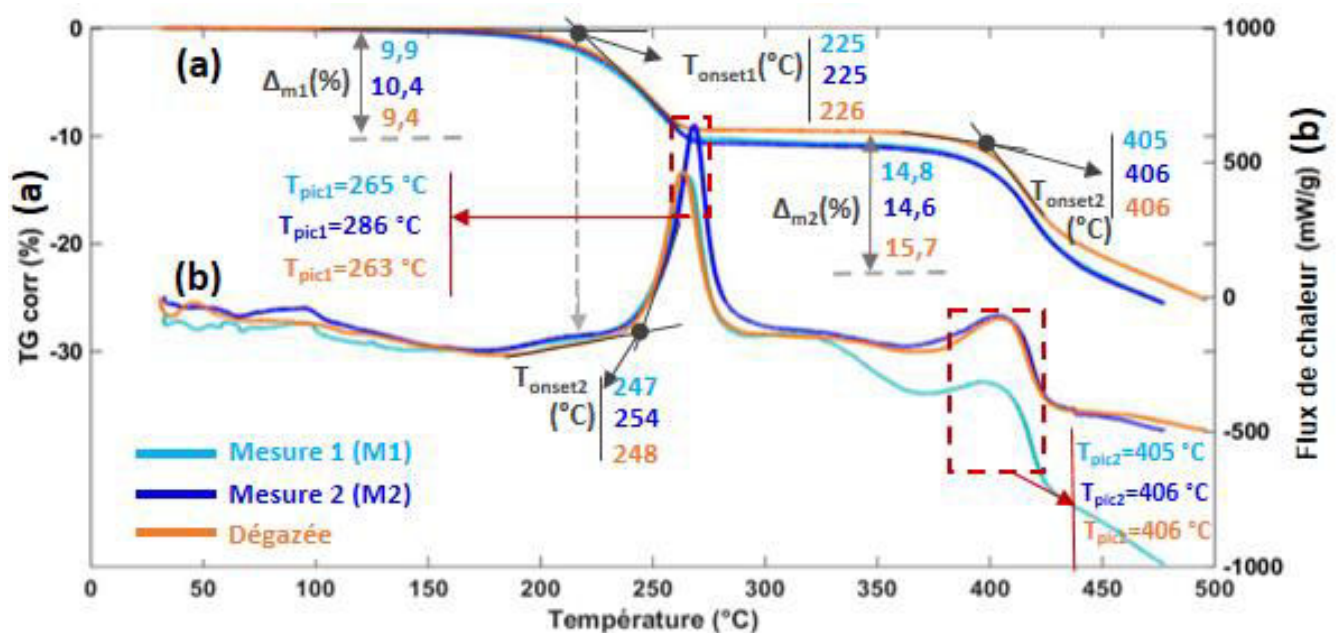


Figure A. 4: Evolution des courbes, thermogravimétrique et flux de chaleur massique en fonction de la température à  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  : résine PT30 crue non dégazée (M1 et M2) et résine dégazée

La première perte de masse apparaît vers  $225^{\circ}\text{C}$ . La valeur de  $\Delta_{m1}$  est de l'ordre de 10% environ. Cette perte de masse est corrélée à l'apparition d'un léger épaulement (plus visible pour les échantillons M1 et M2) juste avant le début du premier pic exothermique. Gomez et al. ont observé le même phénomène avec une perte de masse de l'ordre 20% à  $200^{\circ}\text{C}$  pour une mesure thermogravimétrique à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur un dicyanate ester [188].

Il a expliqué cette perte par la présence de produits instables susceptibles de se décomposer à basse température. Dans notre cas, nous pouvons expliquer l'origine de cette perte par la présence des carbamates, produits issus de la réaction des monomères CE avec l'humidité, qui sous l'effet de l'activation thermique se décomposent et libèrent des espèces volatiles, typiquement, le dioxyde de carbone à partir de  $180^{\circ}\text{C}$  environ (pour le cas des dicyanates) [185].

La deuxième perte de masse opère à haute température à partir de 405°C.  $\Delta_{m2}$  est évaluée à 15% plus importante que  $\Delta_{m1}$

Concernant les courbes de flux de flux de chaleur, outre l'épaulement, le premier pic exothermique apparaît aux alentours de 247-254°C et atteint son maximum vers 265-286 °C environ. Selon la littérature, ce pic est associé à la réaction de cyclotrimérisation [69,163,171,193].

Par ailleurs, un deuxième pic exothermique apparaît aux alentours de 405°C accompagné par une deuxième perte de masse évaluée à 15%. Selon la littérature, le processus de dégradation des réseaux polycyanurates dans un milieu confiné commence généralement à partir de 380°C [118].

*Ainsi, par précaution, le deuxième pic exothermique ne sera pas pris en compte dans le calcul de l'enthalpie totale de réaction et on fixera la limite des essais thermocinétiques à l'aide de DSC à 350°C afin d'éviter la dégradation de l'échantillon et d'assurer la stabilité de la mesure pour la méthode DSC dynamique.*

Par ailleurs, à la lumière des résultats obtenus, il est conclu que le dégazage n'affecte pas considérablement les profils des courbes et donc les mécanismes réactionnels mis en évidence à l'échelle macroscopique et pour de petites quantités de résine. *De ce fait, l'étape de dégazage ne sera pas prise en compte dans cette étude lors de la préparation des échantillons pour l'étude thermocinétique à l'aide de la DSC.*

## Annexe B

## Evaluation de l'enthalpie de réaction isotherme $\Delta H_{iso}$ en fonction de la longueur de la ligne de base (lb)

L'enthalpie de réaction est obtenue par intégration de l'aire sous la courbe. Par conséquent, le choix de la ligne de base est très important. Le logiciel Proteus® de l'appareil DSC Netzsch® diffère différents types de ligne de base : linéaire, bézier (tangente aux deux extrémités de la courbe), horizontale (à droite ou à gauche du pic de réaction), tangentielle etc. Dans cette étude, la ligne de base est désignée par le terme (lb).

Le choix de la ligne de base est conditionné par le profil du signal. Du fait que la mesure isotherme présente un signal parallèle à l'horizontal après le pic de réaction, la ligne de base choisie est la ligne de base tangentielle à droite de la courbe. Toutefois, il a été constaté que la valeur de l'enthalpie de réaction isotherme  $\Delta H_{iso}$  est très sensible à la longueur de (lb) tel que représenté dans la figure A3.1.

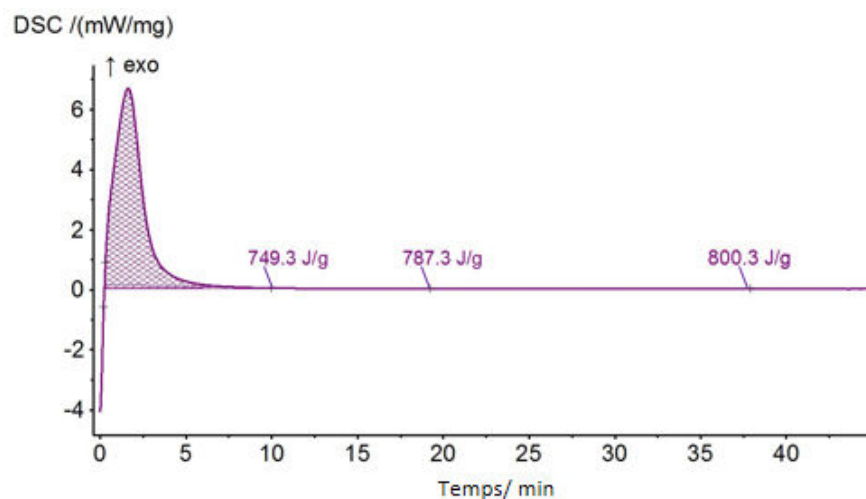


Figure B. 1 : Valeur de l'enthalpie de réaction isotherme  $\Delta H_{iso}$  en fonction de la longueur de ligne de base (lb) : tangente à droite de la courbe

Afin d'étudier la variation de la valeur de  $\Delta H_{iso}$  en fonction de la longueur de la ligne de base, un script matlab<sup>®</sup> a été mis en place et qui permet, tout d'abord, à déterminer la largeur à mi-hauteur ( $l_{mh}$ ) du pic exothermique tel que présenté dans la figure A3.2.

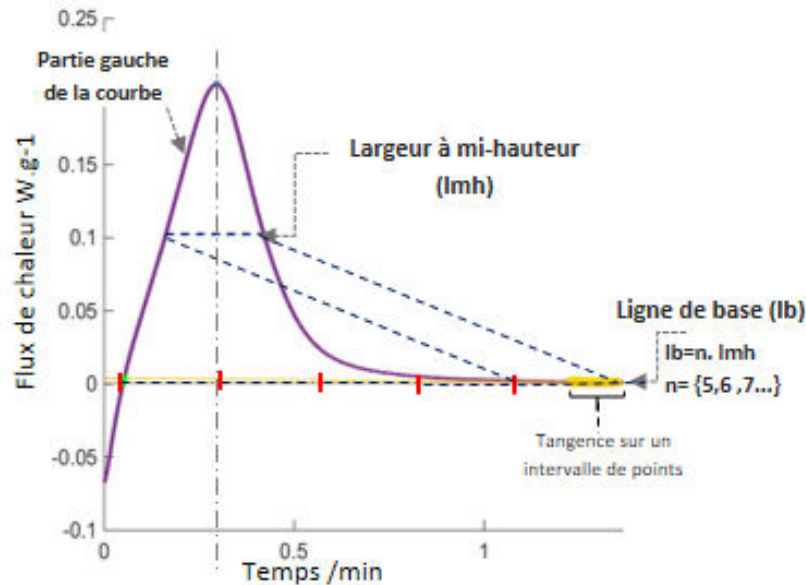


Figure B. 1 : Largeur à mi-hauteur ( $l_{mh}$ ) et ligne de de base ( $l_b$ )

Or, il a été constaté que la partie gauche du pic présente un nombre faible de points d'acquisition (montée rapide du signal en raison de la réaction de polymérisation) ce qui pose souci lors de la détermination de l'extrémité gauche du segment ( $l_{mh}$ ).

Afin d'y remédier une interpolation a été effectuée en ayant recours à la fonction `interp1`<sup>®</sup> [208] sur la partie gauche du signal. La méthode d'interpolation choisie, appelée *pchip*, est une méthode d'interpolation en dérivée continue qui se base sur les splines cubiques d'Hermite [209] qui possède l'avantage de préserver la forme de la courbe sur chaque intervalle.

Une fois le segment ( $l_{mh}$ ) déterminé, l'étape suivante consiste à calculer la longueur de la ligne de base. La ligne de base ( $l_b$ ) est calculée en multipliant  $n$  fois ( $n$  est un nombre entier) par la longueur du segment ( $l_{mh}$ ). Enfin la ligne de base ( $l_b$ ) est tangente à la courbe d'essai sur un intervalle de points expérimentaux.

Les figures A3.3 et A.3.4 présentent l'évolution de  $\Delta H_{iso}$  en fonction de la longueur ( $lb=n*lmh$ ) pour chaque mesure isotherme. Le  $\Delta H_{iso}$  est déterminé graphiquement en traçant la droite tangente à la courbe de  $\Delta H_{iso}$ .

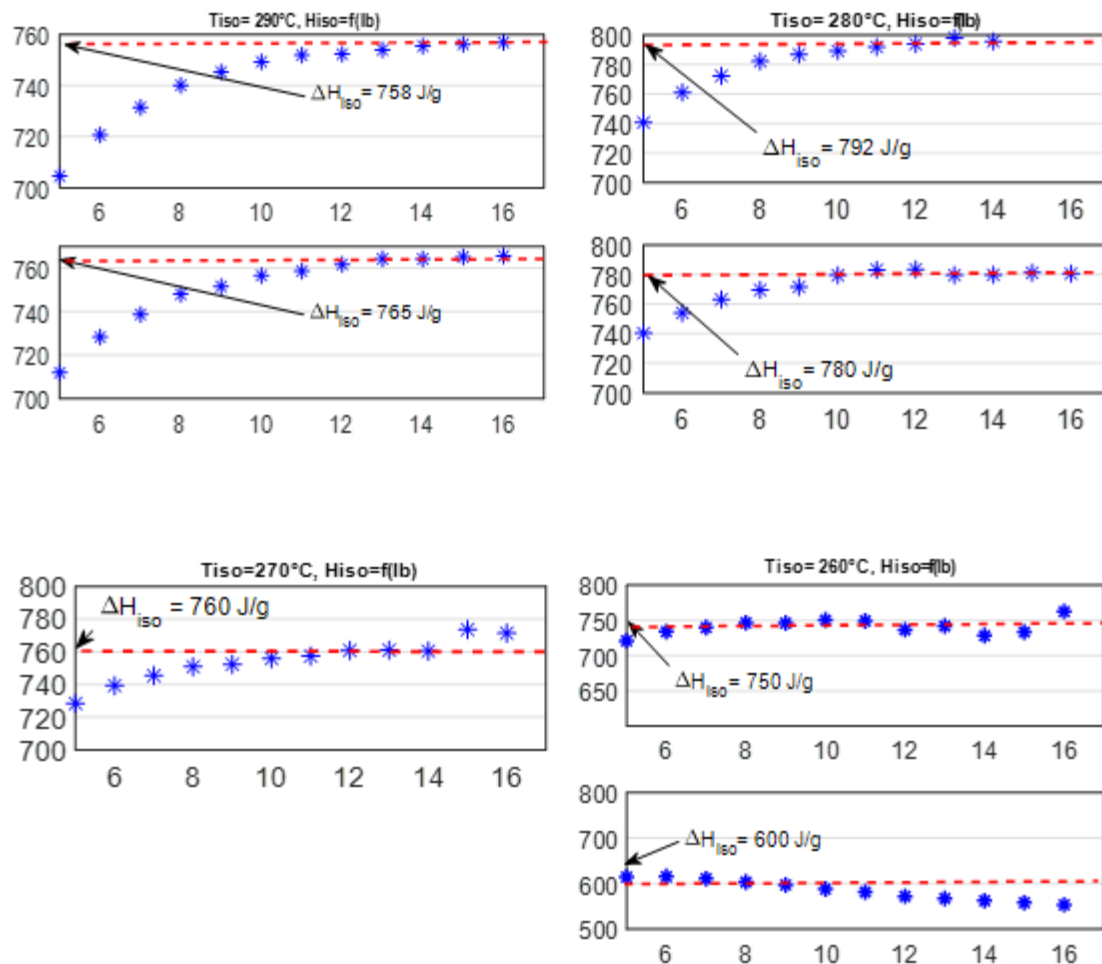


Figure B.3 : Evolution de  $\Delta H_{iso}$  en fonction de la longueur de la ligne de base ( $lb$ ) pour les températures isothermes entre  $290^{\circ}C$  et  $260^{\circ}C$

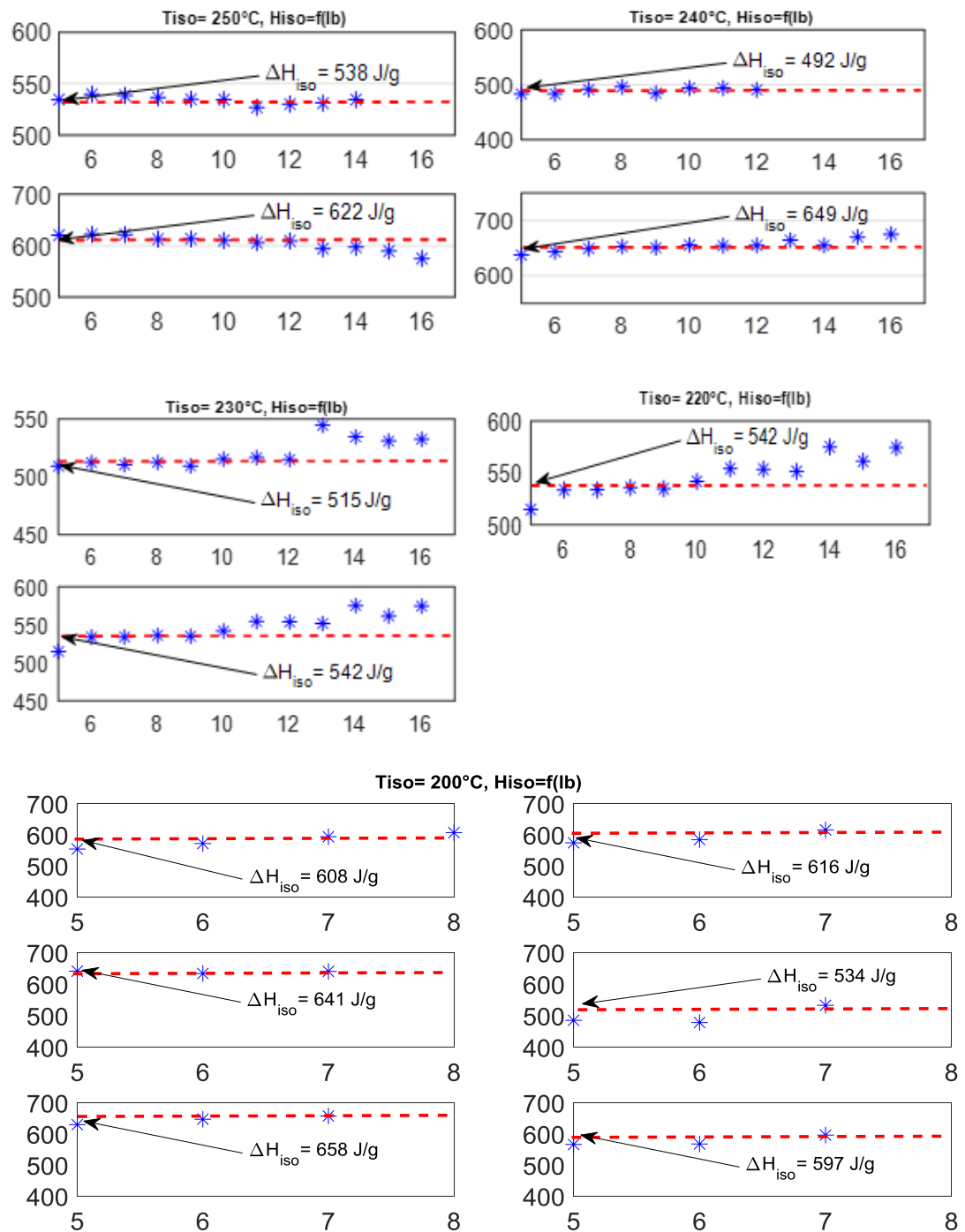


Figure B. 2 : Evolution de  $\Delta H_{iso}$  en fonction de la longueur de la base ( $lb$ ) pour les températures isothermes entre 250°C et 200°C



## Annexe C

## Courbes DSC en mode anisotherme du système PT30 pur et catalysé

La figure C.1 présente les résultats DSC du système PT30 en anisotherme en fonction de la température. Le graphe (a) présente les mesures du système PT30 pur à 1, 2, 5, et 10 °C.min<sup>-1</sup> tandis que le graphe (b) montre la superposition des systèmes catalysés de A à 16 A (3 mesures pour chaque système). A l'exception du système A, la reproductibilité des autres systèmes catalysés est moins bonne. En effet, pour le même taux de catalyseur, il est constaté que l'intensité des deux pics changeait. La variation des profils (pour un même système réactif) pourrait être expliquée par la présence inhomogène du taux de catalyseur dû au prélèvement incontrôlé lors de remplissage des capsules.

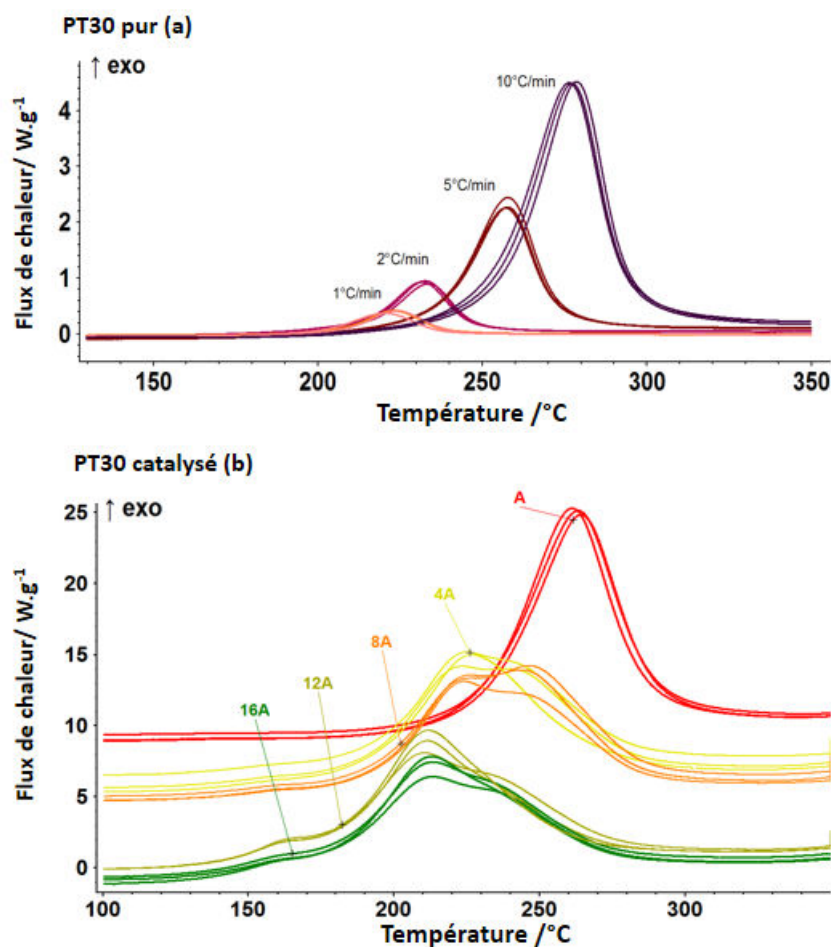


Figure C.1 : Courbes DSC anisothermes en fonction de la température : (a) pur, (b) catalysé

## Références Bibliographiques

- [1] C. Bathias, Matériaux composites, 2e édition, L'Usine nouvelle Dunod, Paris, 2009.
- [2] I.& Technologies, L'A350 XWB, premier Airbus avec plus de 50 % de composites, (2013). <https://www.industrie-techno.com/l-a350-xwb-premier-airbus-avec-plus-de-50-de-composites.23272> (accessed October 22, 2018).
- [3] D. Wilson, H. Stenzenberger, P. Hergenrother, Polyimides, in: Polyimides, Blackie & Son Limited, Glasgow, 1990: p. 297.
- [4] M. Zhang, H. Niu, D. Wu, Polyimide Fibers with High Strength and High Modulus: Preparation, Structures, Properties, and Applications, Macromolecular Rapid Communications. 39 (2018) 1800141. doi:10.1002/marc.201800141.
- [5] O. TALON, Polyimides linéaires (PI), Ref : TIP100WEB - "Plastiques et composites." (2007). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42147210-matieres-thermoplastiques-monographies/download/am3398/polyimides-lineaires-pi.html> (accessed November 2, 2018).
- [6] C. MARAIS, Polyimides PMR, Ref : TIP100WEB - "Plastiques et composites." (1999). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42146210-matieres-thermodurcissables-monographies/download/am3486/polyimides-pmr.html> (accessed November 2, 2018).
- [7] I. Hamerton, Introduction to cyanate ester resins, in: I. Hamerton (Ed.), Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Springer Netherlands, 1994: pp. 1–6. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_1.
- [8] V. Antonucci, M. Giordano, K.-T. Hsiao, S.G. Advani, A methodology to reduce thermal gradients due to the exothermic reactions in composites processing, International Journal of Heat and Mass Transfer. 45 (2002) 1675–1684. doi:10.1016/S0017-9310(01)00266-6.
- [9] Aide-mémoire - Matières plastiques - Dunod/L'Usine Nouvelle, (n.d.). <http://www.dunod.com/sciences-techniques/sciences-techniques-industrielles/materiaux/ouvrages-professionnels/aide-memoire-matieres-plastiques> (accessed May 23, 2016).
- [10] J.-M. Berthelot, Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures / Jean-Marie Berthelot, 5e édition., Éditions Tec & Doc Lavoisier, Londres Paris New-York, 2012.
- [11] D. Gay, Matériaux composites / Daniel Gay, 6e édition, Lavoisier, Paris, 2015.
- [12] fibres de renforcement - Castro Composites, (n.d.). <https://www.castrocompositesshop.com/fr/6-fibres-de-renforcement> (accessed November 4, 2018).
- [13] Research | Kevin R Hart, (n.d.). <http://kevinrhart.com/research/> (accessed November 4, 2018).
- [14] L.M. Ferreira, E. Graciani, F. París, Modelling the waviness of the fibres in non-crimp fabric composites using 3D finite element models with straight tows, Composite Structures. 107 (2014) 79–87. doi:10.1016/j.compstruct.2013.07.038.
- [15] J. CURCHOD, F. ALARCON-LORCA, Elastomères. Généralités, Ref : TIP100WEB - "Plastiques et composites." (1983). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/tiaam-archives-plastiques-et-composites/download/a7700/1/elastomeres-generalites.html> (accessed January 15, 2019).

- [16] F. KATZANEVAS, C. HUETZ DE LEMPS, ELASTOMERES ou CAOUTCHOUCS, (n.d.). <http://www.universalis-edu.com/encyclopedie/elastomeres-caoutchoucs/> (accessed November 4, 2018).
- [17] Q. Bollengier, Conception et réalisation de structures textiles de renfort pour matériaux composites hybrides à géométrie complexe, Technische Universität Dresden, Fakultät Maschinwesen, Institut für Textilmaschinen und textile Hochleistungswerkstofftechnik, Dresde, Allemagne, 2014.
- [18] J. Aucher, Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable, Rouen, INSA, 2009. <http://www.theses.fr/2009ISAM0012> (accessed May 23, 2016).
- [19] É.T. I, Propriétés des matériaux utilisés pour le transport des fluides, Ref : TIP266WEB - "Techniques du bâtiment: le second oeuvre et les lots techniques." (2016). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/43813210-techniques-du-batiment-l-eau-sanitaire/download/tba2511/proprietes-des-materiaux-utilises-pour-le-transport-des-fluides.html> (accessed December 25, 2018).
- [20] P. BERNAY, LES PREIMPREGNES DANS LE NAUTISME, in: Ifremer, Actes de colloques. Ifremer. Brest [ACTES COLLOQ. IFREMER.], Paris, France, 1992. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00000/1068/>.
- [21] La rédaction, Vers une amélioration des matériaux composites pour optimiser le procédé LCM, Techniques de l'Ingénieur. (n.d.). <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/vers-une-amelioration-des-materiaux-composites-pour-optimiser-le-procede-lcm-24541/> (accessed December 25, 2018).
- [22] F. BOINOT, A. GURLIAT, Moulage par injection de résine à basse pression ou procédé RTM, Ref: TIP100WEB - "Plastiques et composites." (1991). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/tiaam-archives-plastiques-et-composites/download/a3728/1/moulage-par-injection-de-resine-a-basse-pression-ou-procede-rtm.html> (accessed November 4, 2018).
- [23] D. Lecointe, Caractérisation et simulation des processus de transferts lors d'injection de résine pour le procédé RTM, Nantes, 1999. <http://www.theses.fr/1999NANT2117> (accessed May 24, 2016).
- [24] Design and Manufacture of Textile Composites - 1st Edition, (n.d.). <https://www.elsevier.com/books/design-and-manufacture-of-textile-composites/long/978-1-85573-744-0> (accessed November 4, 2018).
- [25] F. Mohammed Laid Rejbi, M. Hecini, Etude expérimentale du délaminage en mode I des tubes fabriqués par enroulement filamentaire, Revue Des Composites et Des Matériaux Avancés. 25 (2015) 373–384. doi:10.3166/rcma.25.373-384.
- [26] M. Kwak, P. Robinson, A. Bismarck, R. Wise, Microwave curing of carbon–epoxy composites: Penetration depth and material characterisation, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 75 (2015) 18–27. doi:10.1016/j.compositesa.2015.04.007.
- [27] Material systems for rapid manufacture of composite structures - Kinard - 2000 - Polymer Composites - Wiley Online Library, (n.d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.10245> (accessed November 4, 2018).
- [28] B.-C. Chern, T.J. Moon, J.R. Howell, On-Line Processing of Unidirectional Fiber Composites Using Radiative Heating: II. Radiative Properties, Experimental Validation and Process Parameter Selection, Journal of Composite Materials. 36 (2002) 1935–1965. doi:10.1177/0021998302036016240.
- [29] B.-C. Chern, T.J. Moon, J.R. Howell, Thermal Analysis of In-Situ Curing for Thermoset, Hoop-Wound Structures Using Infrared Heating: Part I—Predictions Assuming Independent Scattering, J. Heat Transfer. 117 (1995) 674–680. doi:10.1115/1.2822629.

- [30] A. Dereims, simulation industrielle des procédés d'élaboration de pièces composites par infusion de résine : couplage fluide / solide poreux très faiblement perméable en grandes déformations, thesis, Saint-Etienne, EMSE, 2013. <http://www.theses.fr/2013EMSE0699> (accessed November 4, 2018).
- [31] Nodal Consultants, DiGITIP, L'industrie française des matériaux composites, (2002). [https://archives.entreprises.gouv.fr/2012/www.industrie.gouv.fr/biblioth/docu/dossiers/sect/pdf/rapfinal\\_long.pdf](https://archives.entreprises.gouv.fr/2012/www.industrie.gouv.fr/biblioth/docu/dossiers/sect/pdf/rapfinal_long.pdf).
- [32] P.M. Hergenrother, New developments in thermally stable polymers, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*. 110 (1991) 481–491. doi:10.1002/recl.19911101202.
- [33] P.M. Hergenrother, Perspectives in the Development of High-Temperature Polymers, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 29 (1990) 1262–1268. doi:10.1002/anie.199012621.
- [34] P.M. Hergenrother, Entwicklungsperspektiven für hochtemperaturbeständige Polymere, *Angewandte Chemie*. 102 (1990) 1302–1309. doi:10.1002/ange.19901021113.
- [35] L. McKeen, 12 - High-Temperature/High-Performance Polymers, in: L. McKeen (Ed.), *The Effect of Sterilization Methods on Plastics and Elastomers (Fourth Edition)*, William Andrew Publishing, 2018: pp. 381–415. doi:10.1016/B978-0-12-814511-1.00012-3.
- [36] C. Marais, Etat de l'art des polymères matriciels pour composites utilisables à 300°C, *ACTUALITES G.F.P. N° 93 (10/02)* 14–16.
- [37] P.M. HERGENROTHER, High Temperature Polymers from Thermally Curable Oligomers, in: *Reactive Oligomers*, American Chemical Society, 1985: pp. 1–16. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1985-0282.ch001> (accessed May 23, 2016).
- [38] J.P. Critchley, G.J. Knight, W.W. Wright, Introduction, in: J.P. Critchley, G.J. Knight, W.W. Wright (Eds.), *Heat-Resistant Polymers: Technologically Useful Materials*, Springer US, Boston, MA, 1983: pp. 1–20. doi:10.1007/978-1-4899-0396-9\_1.
- [39] List of high-temperature polymers grows, (n.d.). <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cen-v048n041.p053> (accessed November 2, 2018).
- [40] High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials, Copyright, 1995 Advisory Board, Foreword, in: *High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials*, American Chemical Society, 1995: pp. i–iv. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1995-0603.fw001> (accessed May 24, 2016).
- [41] *Thermoplastic Aromatic Polymer Composites - 1st Edition*, (n.d.). <https://www.elsevier.com/books/thermoplastic-aromatic-polymer-composites/cogswell/978-0-7506-1086-5> (accessed November 2, 2018).
- [42] Summary of Kapton properties<sup>®</sup>, Dupont<sup>™</sup> brochure, (n.d.). <http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/membranes-and-films/polyimide-films/documents/DEC-Kapton-summary-of-properties.pdf>.
- [43] A.L. Landis, K.S.Y. Lau, 8 - High-Performance Polyimides and Related Thermoset Polymers: Past and Present Development, and Future Research Directions, in: S.H. Goodman (Ed.), *Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Westwood, NJ, 1998: pp. 302–467. doi:10.1016/B978-081551421-3.50011-4.
- [44] R.G. Bryant, Polyimides, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, American Cancer Society, 2006. doi:10.1002/0471238961.1615122520011105.a01.pub2.
- [45] K. Kull, Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes and Polyimides, *Graduate Theses and Dissertations*. (2016). <https://scholarcommons.usf.edu/etd/6530>.
- [46] R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale, C.N. Merriam, Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 5 (1967) 2375–2398. doi:10.1002/pol.1967.150050916.

- [47] M. Ueda, M. Sato, Synthesis of aromatic poly(ether ketones), *Macromolecules*. 20 (1987) 2675–2678. doi:10.1021/ma00177a007.
- [48] H.A. Vogel, Polyarylsulfones, synthesis and properties, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 8 (1970) 2035–2047. doi:10.1002/pol.1970.150080812.
- [49] Margolis, *Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*, CRC Press, 1985.
- [50] S. Béland, 5 - Processing of Advanced Thermoplastic Composites, in: S. Béland (Ed.), *High Performance Thermoplastic Resins and Their Composites*, William Andrew Publishing, Oxford, 1990: pp. 96–124. doi:10.1016/B978-0-8155-1278-3.50008-7.
- [51] N.B. Dahotre, A review of “international Encyclopedia of composites, Volume 1” Edited by Stuart M. Lee, *Materials and Manufacturing Processes*. 10 (1995) 1298–1299. doi:10.1080/10426919508935111.
- [52] P. Delvigs, Lower-curing-Temperature PMR polyimides, *Polymer Composites*. 4 (1983) 150–153. doi:10.1002/pc.750040303.
- [53] N.D. Hoyle, N.J. Stewart, D. Wilson, M. Baschant, H. Merz, S. Sikorski, J. Greenwood, G.D. Small, Development of a Low Toxicity PMR-type Polyimide for Advanced Composite Applications, *High Performance Polymers*. 1 (1989) 285–298. doi:10.1177/095400838900100403.
- [54] K.C. Chuang, LOW-MELT VISCOSITY POLYIMIDE RESINS FOR RESIN TRANSFER MOLDING (RTM) II, *International SAMPE Synopium*, Baltimore. (2007) 10.
- [55] C. Marais, G. Villoutreix, Mise en œuvre et propriétés de la résine polyimide PMR-15, *Matériaux & Techniques*. 84 (1996) 26–30. doi:10.1051/mattech/199684030026.
- [56] J. Lincoln, Environmentally Friendly PMR-15 Replacement with Superior Performance, Performance Polymer Solutions, Inc., 2015. <https://www.serdp-estcp.org/Program-Areas/Weapons-Systems-and-Platforms/Waste-Reduction-and-Treatment-in-DoD-Operations/WP-2442> (accessed November 12, 2018).
- [57] J.D. Russell, J.L. Kardos, Crosslinking characterization of a polyimide: AFR700B, *Polymer Composites*. 18 (1997) 595–612. doi:10.1002/pc.10311.
- [58] D.C. Malarik, R.D. Vannucci, HIGH MOLECULAR WEIGHT FIRST GENERATION PMR POLYIMIDES FOR 343 ° C APPLICATIONS, NASA Technical Memorandum, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio. (1991) 17.
- [59] D. Wilson, Polyimides as resin matrices for advanced composites, in: D. Wilson, H.D. Stenzenberger, P.M. Hergenrother (Eds.), *Polyimides*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1990: pp. 187–226. doi:10.1007/978-94-010-9661-4\_7.
- [60] S.K. Dolui, B.K. Mandal, S. Maiti, Synthesis and characterization of a new bismaleimide resin matrix for composites, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 189 (1991) 51–61. doi:10.1002/apmc.1991.051890105.
- [61] H. Stenzenberger, Sergey Evsyukov, S. Evsyukov, Tim Pohlmann, T. Pohlmann, Bismaleimide composites: unusual processing techniques., in: ResearchGate, Stockholm, Sweden, 2008. [https://www.researchgate.net/publication/307957750\\_Bismaleimide\\_composites\\_unusual\\_processing\\_techniques](https://www.researchgate.net/publication/307957750_Bismaleimide_composites_unusual_processing_techniques) (accessed November 11, 2018).
- [62] L. POUSSARD, Polybismaléimides (BMI), Ref : TIP100WEB - “Plastiques et composites.” (2007). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42146210-matieres-thermodurcissables-monographies/download/am3485/polybismaleimides-bmi.html> (accessed November 10, 2018).
- [63] G. Fischer, High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics, Theses, Université de Lyon, 2015. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01299359> (accessed November 10, 2018).

- [64] C.P.R. Nair, D. Mathew, K.N. Ninan, Cyanate Ester Resins, Recent Developments, in: *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001: pp. 1–99. doi:10.1007/3-540-44473-4\_1.
- [65] A. Ganesan, S. Muthusamy, Mechanical properties of high temperature cyanate ester/BMI blend composites, *Polymer Composites*. 30 (2009) 782–790. doi:10.1002/pc.20619.
- [66] B. Hussey, J. Wilson, Alloy Data, in: B. Hussey, J. Wilson (Eds.), *Light Alloys: Directory and Databook*, Springer US, Boston, MA, 1998: pp. 141–349. doi:10.1007/978-1-4615-5777-7\_3.
- [67] W. Hiller, M. Bauer, R. Ruhmann, Synthese und Charakterisierung von 2-Alkoxy(aroxy)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazinen, *Zeitschrift Für Chemie*. 29 (1989) 172–173. doi:10.1002/zfch.19890290509.
- [68] Randomly branched polycyanurates - modification of the network structure - Bauer - 1993 - *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* - Wiley Online Library, (n.d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.19930760129> (accessed October 23, 2018).
- [69] J. Bauer, L. Höper, M. Bauer, Cyclotrimerization reactivities of mono- and difunctional cyanates, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 199 (1998) 2417–2423. doi:10.1002/(SICI)1521-3935(19981101)199:11<2417::AID-MACP2417>3.0.CO;2-K.
- [70] V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, V.A. Pankratov, A.G. Puchin, L.A. Aslanyan, Synthesis and investigation of aryl dicyanate copolymers, *Polymer Science U.S.S.R.* 17 (1975) 24–30. doi:10.1016/0032-3950(75)90208-7.
- [71] V.V. Korshak, V.A. Pankratov, A.G. Puchin, S.A. Pavlova, I.V. Zhuravleva, V.G. Danilov, S.V. Vinogradova, Effect of the structure of polycyanates prepared by polycyclotrimerization of aryl dicyanates on their thermal stability, *Polymer Science U.S.S.R.* 17 (1975) 554–559. doi:10.1016/0032-3950(75)90122-7.
- [72] B.V. Lebedev, B.M. Aron, Y.G. Kiparisova, I.B. Rabinovich, V.A. Pankratov, S.V. Vinogradova, V.V. Korshak, The thermodynamic characteristics of polycyclotrimerization of 2,2-bis-(4-cyanatophenyl) propane, *Polymer Science U.S.S.R.* 17 (1975) 3097–3103. doi:10.1016/0032-3950(75)90340-8.
- [73] A.K. Bonetskaya, V.V. Ivanov, M.A. Kravchenko, V.A. Pankratov, T.M. Frenkel', V.V. Korshak, S.V. Vinogradova, Polycyclotrimerization of aryldicyanates in the presence of Cr<sup>3+</sup> acetylacetonate, *Polymer Science U.S.S.R.* 22 (1980) 845–862. doi:10.1016/0032-3950(80)90275-0.
- [74] C. Alla, Etude sur modeles des mecanismes de la reaction de polycyclotrimerisation des resines thermodurcissables de type cyanate et modification chimique des reseaux, thesis, Paris 6, 1992. <http://www.theses.fr/1992PA066385> (accessed October 23, 2018).
- [75] O. Georjon, Relations entre la structure et les proprietes de reseaux polymeres synthetises a partir d'un monomere cyanate, Villeurbanne, INSA, 1994. <http://www.theses.fr/1994ISAL0118> (accessed May 23, 2016).
- [76] V. Mirco, Etude de la réaction de polycondensation de dicyanates aromatiques seuls ou en présence d'additifs fonctionnels, Lyon, INSA, 1995. <http://www.theses.fr/1995ISAL0021> (accessed May 23, 2016).
- [77] S. Amon, Etude des relation structures-proprété des réseaux Cyanate/Epoxyde : Modélisation d'une formulation industrielle, thesis, Lyon, INSA, 1995. <http://www.theses.fr/1995ISAL0011> (accessed October 23, 2018).
- [78] J.-P. Degand, Etude de la structure chimique des reseaux issus de la polymerisation de dicyanates aromatiques. Etude de la dynamique moleculaire par rmn 13c haute resolution dans les solides, thesis, Paris 6, 1998. <http://www.theses.fr/1998PA066082> (accessed October 23, 2018).

- [79] C. Dagron-Lartigau, Réactivité à l'état fondu de systèmes cyanate-époxyde, non catalysés et catalysés, thesis, Pau, 1996. <http://www.theses.fr/1996PAUU3001> (accessed October 23, 2018).
- [80] D.A. Gardziella, D.L.A. Pilato, D.A. Knop, Chemical, Physical and Application Technology Parameters of Phenolic Resins, in: Phenolic Resins, Springer Berlin Heidelberg, 2000: pp. 488–513. doi:10.1007/978-3-662-04101-7\_7.
- [81] Primaset® Cyanate Esters, (n.d.). <https://www.lonza.com/products-services/coatings-and-composites/composite-materials/primaset-cyanate-esters.aspx> (accessed October 10, 2018).
- [82] A.J. Guenther, J.T. Reams, K.R. Lamison, S.M. Ramirez, D.D. Swanson, G.R. Yandek, C.M. Sahagun, M.C. Davis, J.M. Mabry, Synergistic Physical Properties of Co-Cured Networks Formed from Di- and Tri-cyanate Esters, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA, 2013. <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA599243> (accessed June 16, 2018).
- [83] A.W. Snow, The synthesis, manufacture and characterization of cyanate ester monomers, in: Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Springer, Dordrecht, 1994: pp. 7–57. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_2.
- [84] M.L. Ramirez, R. Walters, R.E. Lyon, E.P. Savitski, Thermal decomposition of cyanate ester resins, Polymer Degradation and Stability. 78 (2002) 73–82. doi:10.1016/S0141-3910(02)00121-0.
- [85] S.L. Simon, J.K. Gillham, Cure kinetics of a thermosetting liquid dicyanate ester monomer/high-Tg polycyanurate material, J. Appl. Polym. Sci. 47 (1993) 461–485. doi:10.1002/app.1993.070470308.
- [86] R.B. Graver, Cyanate Esters - High Performance Resins, in: R.B. Seymour, G.S. Kirshenbaum (Eds.), High Performance Polymers: Their Origin and Development, Springer Netherlands, 1986: pp. 309–316.
- [87] J.N. Hay, Processing and cure schedules for cyanate ester resins, in: I. Hamerton (Ed.), Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Springer Netherlands, 1994: pp. 151–192. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_6.
- [88] G. Liang, M. Zhang, Enhancement of processability of cyanate ester resin via copolymerization with epoxy resin, J. Appl. Polym. Sci. 85 (2002) 2377–2381. doi:10.1002/app.10872.
- [89] A. Bauer, Injection repair of advanced aircraft composites with a high temperature cyanate ester resin, Graduate Theses and Dissertations. (2013). doi:<https://doi.org/10.31274/etd-180810-3405>.
- [90] W. Lio, Evaluation of bisphenol E cyanate ester for the resin-injection repair of advanced composites, Graduate Theses and Dissertations. (2009). doi:<https://doi.org/10.31274/etd-180810-1606>.
- [91] B.. Frame, CHARACTERIZATION AND PROCESS DEVELOPMENT OF CYANATE ESTER RESIN COMPOSITES, (n.d.). [http://www-eng.lbl.gov/shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Pressure\\_vessels/CE\\_fil\\_wind\\_ORNL\\_study.pdf](http://www-eng.lbl.gov/shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Pressure_vessels/CE_fil_wind_ORNL_study.pdf) (accessed March 8, 2016).
- [92] D.A. Shimp, Technologically driven applications for cyanate ester resins, in: I. Hamerton (Ed.), Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Springer Netherlands, 1994: pp. 282–327. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_10.
- [93] S.L. Simon, J.K. Gillham, Cyanate ester/polycyanurate systems: structure-property relationships, in: Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Springer, Dordrecht, 1994: pp. 87–111. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_4.

- [94] D.A. Shimp, B. Chin, Electrical properties of cyanate ester resins and their significance for applications, in: I. Hamerton (Ed.), *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994: pp. 230–257. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_8.
- [95] I. Hamerton, Properties of unreinforced cyanate ester matrix resins, in: I. Hamerton (Ed.), *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994: pp. 193–229. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_7.
- [96] G.H. Kunigal S Huanchun, DURABILITY OF CARBON/CYANATE ESTER PULTRUDED COMPOSITES IN GAS TURBINE ENVIRONMENT, in: [Http://Www.lccm-Central.Org](http://www.lccm-Central.Org), n.d. [http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM16proceedings/contents/pdf/WedF/WeFA1-01sp\\_shivakumark22049.pdf](http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM16proceedings/contents/pdf/WedF/WeFA1-01sp_shivakumark22049.pdf) (accessed May 23, 2016).
- [97] P.D. Mackenzie, V. Malhotra, Properties of reinforced cyanate ester resins, in: I. Hamerton (Ed.), *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994: pp. 258–281. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_9.
- [98] S. Loud, Society for the Advancement of Material and Process Engineering., Bridging the centuries with SAMPE’s materials and processes technology: Long Beach Convention Center, Long Beach California, May 21-25, 2000, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Covina, CA, 2000. <https://catalog.hathitrust.org/Record/003793973> (accessed November 7, 2018).
- [99] Flame-resistant, low-temperature curing cyanate-based prepreg resins for honeycomb sandwich components with excellent surfaces, n.d. <http://www.google.com/patents/US8242035> (accessed May 23, 2016).
- [100] P. BARDONNET, Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés, Ref : TIP100WEB - “Plastiques et composites.” (1992). </base-documentaire/42146210-matieres-thermodurcissables-monographies/download/a3465/resines-epoxydes-ep.html> (accessed July 26, 2018).
- [101] M. Biron, Chapter 4 - Detailed accounts of thermoset resins for moulding and composite matrices, in: M. Biron (Ed.), *Thermosets and Composites*, Elsevier Science, Oxford, 2004: pp. 183–327. doi:10.1016/B978-185617411-4/50006-1.
- [102] A. Toldy, Á. Szlancsik, B. Szolnoki, Reactive flame retardancy of cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites, *Polymer Degradation and Stability*. 128 (2016) 29–38. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.015.
- [103] V.V. Marella, An Investigation on the Hydrolysis of Polyphenolic Cyanate Esters Using Near-IR Spectroscopy, Drexel University, Drexel University, 2008.
- [104] G. Wang, G. Fu, T. Gao, H. Kuang, R. Wang, F. Yang, W. Jiao, L. Hao, W. Liu, Preparation and characterization of novel film adhesives based on cyanate ester resin for bonding advanced radome, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 68 (2016) 80–86. doi:10.1016/j.ijadhadh.2016.02.004.
- [105] J. Lucas P., A. Venkatramani, Z. Liu, Thermal aging and moisture absorption on mechanical and physical properties of cyanate ester polymers and composites, in: Beijing, China, 2001.
- [106] M. Thunga, M. Akinc, M. Kessler, Tailoring the toughness and CTE of high temperature bisphenol E cyanate ester (BECy) resin, *Express Polymer Letters*. 8 (2014) 336–344. doi:10.3144/expresspolymlett.2014.37.
- [107] Z. Lian, L. Huimin, L. Zhiyu, Mechanism and dynamic thermomechanical analysis of ZIF-61/bisphenol-A cyanate ester(BCE) composites, *Materials Letters*. 175 (2016) 48–51. doi:10.1016/j.matlet.2016.03.116.
- [108] J. Bauer, M. Bauer, Curing of Cyanates with Primary Amines, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 202 (2001) 2213–2220. doi:10.1002/1521-3935(20010701)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B.



- [109] J.D. Sudha, S. Pradhan, H. Viswanath, J. Unnikrishnan, P. Brahmabhatt, M.S. Manju, Studies on the cure parameters of cyanate ester–epoxy blend system through rheological property measurements, *J Therm Anal Calorim.* 115 (2014) 743–750. doi:10.1007/s10973-013-3273-2.
- [110] C.P.R. Nair, T. Francis, Blends of bisphenol A-based cyanate ester and bismaleimide: Cure and thermal characteristics, *Journal of Applied Polymer Science.* 74 (1999) 3365–3375. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19991227)74:14<3365::AID-APP10>3.0.CO;2-M.
- [111] A. Gu, High performance bismaleimide/cyanate ester hybrid polymer networks with excellent dielectric properties, *Composites Science and Technology.* 66 (2006) 1749–1755. doi:10.1016/j.compscitech.2005.11.001.
- [112] Y. Lin, M. Song, C.A. Stone, S.J. Shaw, A comprehensive study on the curing kinetics and network formation of cyanate ester resin/clay nanocomposites, *Thermochimica Acta.* 552 (2013) 77–86. doi:10.1016/j.tca.2012.11.009.
- [113] A.J. Guenther, G.R. Yandek, M.E. Wright, B.J. Petteys, R. Quintana, D. Connor, R.D. Gilardi, D. Marchant, A New Silicon-Containing Bis(Cyanate) Ester Resin with Improved Thermal Oxidation and Moisture Resistance, *NAVAL AIR SYSTEMS COMMAND CHINA LAKE CA*, 2006. <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA468069> (accessed November 9, 2018).
- [114] M. DiBerardino, Toughening mechanisms in a high temperature cyanate ester resin modified with a thermoplastic polyimide, *Theses and Dissertations.* (1993). <https://preserve.lehigh.edu/etd/227>.
- [115] X. Wang, J. Jin, M. Song, Cyanate ester resin/graphene nanocomposite: Curing dynamics and network formation, *European Polymer Journal.* 48 (2012) 1034–1041. doi:10.1016/j.eurpolymj.2012.03.012.
- [116] 吴斌, 张春琪, 单升升, 顾健峰, 夏智峰, 井丰喜, 夏媛娇, High-temperature resistant modified silicon-containing cyanate ester resin and preparation method and use thereof, WO2017076108A1, 2017. <https://patents.google.com/patent/WO2017076108A1/en> (accessed November 8, 2018).
- [117] Y. Lin, J. Jin, M. Song, S.J. Shaw, C.A. Stone, Curing dynamics and network formation of cyanate ester resin/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites, *Polymer.* 52 (2011) 1716–1724. doi:10.1016/j.polymer.2011.02.041.
- [118] A.J. Guenther, M.C. Davis, K.R. Lamison, G.R. Yandek, L.R. Cambrea, T.J. Groshens, L.C. Baldwin, J.M. Mabry, Synthesis, cure kinetics, and physical properties of a new tricyanate ester with enhanced molecular flexibility, *Polymer.* 52 (2011) 3933–3942. doi:10.1016/j.polymer.2011.07.024.
- [119] I. Harismendy, C.M. Gómez, M.D. Río, I. Mondragon, Cure monitoring of catalysed cyanate ester resins, *Polymer International.* 49 (n.d.) 735–742. doi:10.1002/1097-0126(200007)49:7<735::AID-PI446>3.0.CO;2-V.
- [120] E. Leroy, Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM, thesis, Lyon, INSA, 2000. <http://www.theses.fr/2000ISAL0076> (accessed October 9, 2018).
- [121] R. Gantois, Contribution à la modélisation de l'écoulement de résine dans les procédés de moulage des composites par voie liquide, thesis, Toulouse 3, 2012. <http://www.theses.fr/2012TOU30006> (accessed November 11, 2018).
- [122] G. Piaux, Simulation numérique des écoulements aux échelles microscopique et mésoscopique dans le procédé RTM, thesis, Paris, ENMP, 2011. <http://www.theses.fr/2011ENMP0055> (accessed November 4, 2018).
- [123] R. Fournier, Optimisation et modélisation du procédé RTM, thesis, Paris, ENMP, 2003. <http://www.theses.fr/2003ENMP1174> (accessed November 11, 2018).

- [124] C. Paris, Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable, Toulouse, INPT, 2011. <http://www.theses.fr/2011INPT0115> (accessed October 17, 2016).
- [125] A.J. Guenther, K.R. Lamison, M.C. Davis, L.R. Cambrea, G.R. Yandek, J.M. Mabry, Cure Characteristics of Tricyanate Ester High-Temperature Composite Resins, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA PROPULSION DIRECTORATE SPACE AND MISSILE PROPULSION DIV/PROPULSION MATERIALS APPLICATIONS BRANCH, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA PROPULSION DIRECTORATE SPACE AND MISSILE PROPULSION DIV/PROPULSION MATERIALS APPLICATIONS BRANCH, 2011. <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA553713> (accessed June 15, 2018).
- [126] A.J. Guenther, J.T. Reams, K.R. Lamison, S.M. Ramirez, D.D. Swanson, G.R. Yandek, C.M. Sahagun, M.C. Davis, J.M. Mabry, Synergistic Physical Properties of Cured Networks Formed from Di- and Tricyanate Esters, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 8772–8783. doi:10.1021/am402640p.
- [127] A.J. Guenther, J.T. Reams, C.M. Sahagun, M.C. Davis, J.M. Mabry, Post-Vitrification Cure Kinetics of High Temperature Composite Resins: Implications for Characterization and Performance, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA, 2013. <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA596974> (accessed October 1, 2018).
- [128] M. Gordon, Good's theory of cascade processes applied to the statistics of polymer distributions, *Proc. R. Soc. Lond. A*. 268 (1962) 240–256. doi:10.1098/rspa.1962.0136.
- [129] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- [130] A.M. Gupta, R.C. Hendrickson, C.W. Macosko, Monte Carlo description of Af homopolymerization: Diffusional effects, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 2097–2108. doi:10.1063/1.461009.
- [131] E. Grigat, R. Pütter, Synthesis and Reactions of Cyanic Esters, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 206–218. doi:10.1002/anie.196702061.
- [132] C.-C. Chen, T.-M. Don, T.-H. Lin, L.-P. Cheng, A kinetic study on the autocatalytic cure reaction of a cyanate ester resin, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 3067–3079. doi:10.1002/app.20314.
- [133] M. Bauer, J. Bauer, Aspects of the kinetics, modelling and simulation of network build-up during cyanate ester cure, in: *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Springer, Dordrecht, 1994: pp. 58–86. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_3.
- [134] M.R. Kamal, S. Sourour, Kinetics and thermal characterization of thermoset cure, *Polymer Engineering & Science*. 13 (n.d.) 59–64. doi:10.1002/pen.760130110.
- [135] F.C. Campbell, Chapter 3 - Thermoset Resins: The Glue That Holds the Strings Together, in: F.C. Campbell (Ed.), *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, Elsevier Science, Amsterdam, 2004: pp. 63–101. doi:10.1016/B978-185617415-2/50004-6.
- [136] J.J. Licari, D.W. Swanson, Chapter 3 - Chemistry, Formulation, and Properties of Adhesives, in: J.J. Licari, D.W. Swanson (Eds.), *Adhesives Technology for Electronic Applications (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2011: pp. 75–141. doi:10.1016/B978-1-4377-7889-2.10003-8.
- [137] M.R. Kessler, Cyanate Ester Resins Adapted from Cyanate Ester Resins, First Edition., in: *Wiley Encyclopedia of Composites*, American Cancer Society, 2012: pp. 1–15. doi:10.1002/9781118097298.weoc062.
- [138] T.B. Caldwell, C. Jacob, M. Messana, Assessing the sensitivity of cyanate ester composites to carbamate damage, in: *SAMPE 2011, Conference & Exhibition*, SAMPE International Business Office Covina, CA, 2011: p. Caldwell–1.

- [139] K.J. Wong, Moisture absorption characteristics and effects on mechanical behaviour of carbon/epoxy composite : application to bonded patch repairs of composite structures, thesis, Dijon, 2013. <http://www.theses.fr/2013DIJOS031> (accessed November 9, 2018).
- [140] R.J. Zaldivar, Lessons Learned in the Processing of Polycyanurate Resin Composites, AEROSPACE CORP EL SEGUNDO CA LAB OPERATIONS, AEROSPACE CORP EL SEGUNDO CA LAB OPERATIONS, 2002. <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA400774> (accessed June 3, 2018).
- [141] Zaldivar Rafael J., Nokes James P., Identification and evaluation of progressive thermal degradation caused by carbamate formation in cyanate ester resin-based composites, *Polymer Engineering & Science*. 51 (2010) 158–169. doi:10.1002/pen.21748.
- [142] J.A. Throckmorton, G. Feldman, G.R. Palmese, A.J. Guenther, K.R. Lamison, N.D. Redeker, P.N. Ruth, Hydrolytic degradation kinetics of bisphenol E cyanate ester resin and composite, *Polymer Degradation and Stability*. 151 (2018) 1–11. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.009.
- [143] L.J. Kasehagen, I. Haury, C.W. Macosko, D.A. Shimp, Hydrolysis and blistering of cyanate ester networks, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 107–113. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970404)64:1<107::AID-APP9>3.0.CO;2-S.
- [144] J.P. Pascault, J. Galy, F. Méchin, Additives and modifiers for cyanate ester resins, in: I. Hamerton (Ed.), *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994: pp. 112–150. doi:10.1007/978-94-011-1326-7\_5.
- [145] R.E. Lyon, R.N. Walters, S. Gandhi, Combustibility of cyanate ester resins, *Fire Mater.* 30 (2006) 89–106. doi:10.1002/fam.889.
- [146] B. Janković, Thermal degradation process of the cured phenolic triazine thermoset resin (Primaset® PT-30). Part I. Systematic non-isothermal kinetic analysis, *Thermochimica Acta*. 519 (2011) 114–124. doi:10.1016/j.tca.2011.03.014.
- [147] Y.P. Khanna, R. Kumar, S. Das, Phenolic triazine (PT) resins. I. Gelation phenomenon studied by calorimetric, mechanical, and dielectric techniques, *Polymer Engineering & Science*. 29 (1989) 1488–1491. doi:10.1002/pen.760292010.
- [148] T.C. Lubensky, J. Isaacson, Field theory and polymer size distribution for branched polymers, *Journal de Physique*. 42 (1981) 175–188. doi:10.1051/jphys:01981004202017500.
- [149] M. Tokita, Gelation mechanism and percolation, *Food Hydrocolloids*. 3 (1989) 263–274. doi:10.1016/S0268-005X(89)80038-4.
- [150] M. Rottreau, J.C. Gimel, T. Nicolai, D. Durand, Monte Carlo simulation of particle aggregation and gelation: I. Growth, structure and size distribution of the clusters, *Eur Phys J E Soft Matter*. 15 (2004) 133–140. doi:10.1140/epje/i2004-10044-x.
- [151] K. Fukui, T. Yamabe, A theory of gel formation with terfunctional interunit junction, *Journal of Polymer Science*. 45 (1960) 305–312. doi:10.1002/pol.1960.1204514602.
- [152] A.M. Gupta, Kinetic solution for cyclotrimerization of A<sub>2</sub>: polymers of 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane, *Macromolecules*. 24 (1991) 3459–3461. doi:10.1021/ma00011a067.
- [153] V.V. Korshak, V.A. Pankratov, A.A. Ladovskaya, S.V. Vinogradova, Study of gel formation in the polycyclotrimerization reaction as typified by polycyanate synthesis, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 16 (1978) 1697–1707. doi:10.1002/pol.1978.170160721.
- [154] J. Bauer, M. Bauer, Statistical structural model for the gelation behaviour of cyanate-epoxy polyreactions, *Acta Polymerica*. 39 (1988) 548–551. doi:10.1002/actp.1988.010391004.
- [155] G. Gallicher, J. Galy, M.-F. Grenier, F. Méchin, B. Bloch, P. Dublineau, J.-P. Pascault, J.-F. Stohr, Les “résines” cyanate pour des structures composites aéronautiques et spatiales -

- Formation et caractérisation des réseaux polymères, *Matériaux & Techniques*. 84 (1996) 31–50. doi:10.1051/mattech/199684070031.
- [156] J. LESEC, Masses molaires moyennes, Ref : TIP100WEB - “Plastiques et composites.” (1996). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42139210-plastochimie-et-analyse-physico-chimique/download/a3060/masses-molaires-moyennes.html> (accessed November 10, 2018).
- [157] H.H. Winter, F. Chambon, Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point, *Journal of Rheology*. 30 (1986) 367–382. doi:10.1122/1.549853.
- [158] C. Barrere, F.D. Maso, Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 52 (1997) 317–335. doi:10.2516/ogst:1997043.
- [159] M. Ivankovic, L. Incarnato, J.M. Kenny, L. Nicolais, Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system, *Journal of Applied Polymer Science*. 90 (2003) 3012–3019. doi:10.1002/app.12976.
- [160] G. Lelli, A. Terenzi, J.M. Kenny, L. Torre, Modelling of the chemo–rheological behavior of thermosetting polymer nanocomposites, *Polymer Composites*. 30 (2009) 1–12. doi:10.1002/pc.20517.
- [161] A.M. Gupta, C.W. Macosko, Synthesis and characterization of polymers based on the cyanate functional group, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. 45 (1991) 105–115. doi:10.1002/masy.19910450114.
- [162] A. Owusu, Structural, thermal, and rheological characterization of bisphenol A-based cyanate ester resin systems, *Biomedical and Chemical Engineering - Dissertations*. (1992). [https://surface.syr.edu/bce\\_etd/35](https://surface.syr.edu/bce_etd/35).
- [163] O. Georjon, J. Galy, J.-P. Pascault, Isothermal curing of an uncatalyzed dicyanate ester monomer: Kinetics and modeling, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 1441–1452. doi:10.1002/app.1993.070490812.
- [164] S. Ganguli, D. Dean, K. Jordan, G. Price, R. Vaia, Chemorheology of cyanate ester—organically layered silicate nanocomposites, *Polymer*. 44 (2003) 6901–6911. doi:10.1016/j.polymer.2003.08.031.
- [165] L.E. Nielsen, Cross-Linking—Effect on Physical Properties of Polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 3 (1969) 69–103. doi:10.1080/15583726908545897.
- [166] J.B. Enns, J.K. Gillham, Time–temperature–transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 2567–2591. doi:10.1002/app.1983.070280810.
- [167] J.P. Pascault, R.J.J. Williams, Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 28 (1990) 85–95. doi:10.1002/polb.1990.090280107.
- [168] H. Stutz, K.-H. Illers, J. Mertes, A generalized theory for the glass transition temperature of crosslinked and uncrosslinked polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 28 (1990) 1483–1498. doi:10.1002/polb.1990.090280906.
- [169] R.A. Venditti, J.K. Gillham, A relationship between the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) and fractional conversion for thermosetting systems, *Journal of Applied Polymer Science*. 64 (1997) 3–14. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970404)64:1<3::AID-APP1>3.0.CO;2-S.
- [170] Curing of Primaset Resins, Technical Brochure, (2012).
- [171] A. Guenther, K.R. Lamison, J.T. Reams, V. Vij, G.R. Yandek, M.C. Davis, M.E. Wright, L.R. Cambrea, J.M. Mabry, High Temperature Composite Resins: Re-Writing the Rules for Thermosetting Polymers, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA PROPULSION DIRECTORATE, 2011. <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA553743> (accessed August 24, 2018).

- [172] I. Hamerton, Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins- Appendices: commercial cyanate ester monomers, prepolymers, formulated systems and manufacturers' details, (1994). <https://link.springer.com/content/pdf/bbm%3A978-94-011-1326-7%2F1.pdf>.
- [173] I. Hamerton, J.N. Hay, Recent Technological Developments in Cyanate Ester Resins, High Performance Polymers. 10 (1998) 163–174. doi:10.1088/0954-0083/10/2/001.
- [174] Renforts en fibre de carbone | Hexcel, (n.d.). <https://www.hexcel.com/Products/Fabrics-Reinforcements/Carbon-Fiber-Reinforcements> (accessed November 13, 2018).
- [175] Delivery programme and characteristics for Tenax® HTA filament yarn, (2011). <https://www.havel-composites.com/proddocs/HTA%20en%202011-04.pdf>.
- [176] Principe de fonctionnement d'un DSC à flux de chaleur, Netzsch Analyses & Tests. (n.d.). <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/landing-pages/principe-de-fonctionnement-dun-dsc-a-flux-de-chaleur/> (accessed July 13, 2018).
- [177] Calorimétrie différentielle à balayage, Wikipédia. (2018). [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Calorim%C3%A9trie\\_diff%C3%A9rentielle\\_%C3%A0\\_balayage&oldid=149663313](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Calorim%C3%A9trie_diff%C3%A9rentielle_%C3%A0_balayage&oldid=149663313) (accessed January 28, 2019).
- [178] J. GRENET, B. LEGENDRE, Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), (n.d.) 32.
- [179] J. GRENET, B. LEGENDRE, Analyse calorimétrique différentielle à balayage à température modulée (DSC-TM), Ref : TIP630WEB - "Techniques d'analyse." (2011). /base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-thermiques-d-analyse-42384210/analyse-calorimetrique-differentielle-a-balayage-a-temperature-modulee-dsc-tm-p1206/ (accessed July 19, 2018).
- [180] Modulated Temperature DSC and the DSC 8500 : A Step Up in Performance Authors - Semantic Scholar, (n.d.). /paper/Modulated-Temperature-DSC-and-the-DSC-8500-%3A-A-Step-Packer/31421a4e83052e0388cd44cbc3ac86a77a5e7ced (accessed July 19, 2018).
- [181] P. LE PARLOUËR, B. LEGENDRE, Matériaux de référence pour les techniques d'analyse thermique et de calorimétrie et méthodes de mesure calorimétriques, Revue Française de Métrologie. 2005–1 (n.d.) 19–26.
- [182] G. TEYSSÈDRE, C. LACABANNE, Caractérisation des polymères par analyse thermique, Ref : TIP630WEB - "Techniques d'analyse." (1996). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42383210-analyses-de-surface-et-de-materiaux/download/p3770/caracterisation-des-polymeres-par-analyse-thermique.html> (accessed June 8, 2018).
- [183] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, Journal of Applied Physics. 32 (1961) 1679–1684. doi:10.1063/1.1728417.
- [184] Netzsch Analyses & Test, Principe de la méthode LFA, Netzsch Analyses & Tests. (n.d.). <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/landing-pages/principe-de-la-methode-lfa/> (accessed December 21, 2018).
- [185] S. D.A, Moisture effects and their Control in the curing of Polycyanurate Resins, in: 1992: pp. 504–505.
- [186] M. Bauer, J. Bauer, G. Kühn, Kinetics and modelling of thermal polycyclotrimerization of aromatic dicyanates, Acta Polym. 37 (1986) 715–719. doi:10.1002/actp.1986.010371112.
- [187] Kenny José M., Determination of autocatalytic kinetic model parameters describing thermoset cure, Journal of Applied Polymer Science. 51 (2003) 761–764. doi:10.1002/app.1994.070510424.
- [188] C.M. Gómez, I.B. Recalde, I. Mondragon, Kinetic parameters of a cyanate ester resin catalyzed with different proportions of nonylphenol and cobalt acetylacetonate catalyst, European Polymer Journal. 41 (2005) 2734–2741. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.05.005.

- [189] A. Osei-Owusu, G.C. Martin, J.T. Gotro, Analysis of the curing behavior of cyanate ester resin systems, *Polymer Engineering & Science*. 31 (1991) 1604–1609. doi:10.1002/pen.760312208.
- [190] J.M. Barton, I. Hamerton, J.R. Jones, A study of the thermal and dynamic mechanical properties of functionalized aryl cyanate esters and their polymers, *Polym. Int.* 31 (1993) 95–106. doi:10.1002/pi.4990310114.
- [191] C. BINÉTRUY, Physique du moulage des composites avancés : aspects théoriques, Ref : TIP100WEB - “Plastiques et composites.” (2004). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42474210-plasturgie-procedes-specifiques-aux-composites/download/am3718/physique-du-moulage-des-composites-avances-aspects-theoriques.html> (accessed November 6, 2018).
- [192] D.A. Shimp, S.J. Ising, J.R. Christenson, Cyanate Esters -- A New Family of High Temperature Thermosetting Resins. In *High Temperature Polymers and Their Uses*, Society of Plastics Engineers: Cleveland, OH. (1989) pp 127-140.
- [193] A.J. Guenther, M.C. Davis, M.D. Ford, J.T. Reams, T.J. Groshens, L.C. Baldwin, L.M. Lubin, J.M. Mabry, Polycyanurate Networks with Enhanced Segmental Flexibility and Outstanding Thermochemical Stability, *Macromolecules*. 45 (2012) 9707–9718. doi:10.1021/ma302300g.
- [194] I. Mondragon, L. Solar, I.B. Recalde, C.M. Gómez, Cure kinetics of a cobalt catalysed dicyanate ester monomer in air and argon atmospheres from DSC data, *Thermochimica Acta*. 417 (2004) 19–26. doi:10.1016/j.tca.2004.01.011.
- [195] X. Sheng, M. Akinc, M.R. Kessler, Cure kinetics of thermosetting bisphenol E cyanate ester, *J Therm Anal Calorim.* 93 (2008) 77–85. doi:10.1007/s10973-007-8803-3.
- [196] E.F. Oleinik, Epoxy-aromatic amine networks in the glassy state structure and properties, in: K. Dušek (Ed.), *Epoxy Resins and Composites IV*, Springer Berlin Heidelberg, 1986: pp. 49–99.
- [197] Synergistic Physical Properties of Cured Networks Formed from Di- and Tricyanate Esters - ACS Applied Materials & Interfaces (ACS Publications), (n.d.). <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/am402640p> (accessed January 17, 2016).
- [198] A.J. Guenther, K.R. Lamison, M.C. Davis, L.R. Cambrea, G.R. Yandek, J.M. Mabry, Cure Characteristics of Tricyanate Ester High Temperature Composite Resins (PREPRINT), (n.d.) 15.
- [199] A. Hale, C.W. Macosko, H.E. Bair, Glass transition temperature as a function of conversion in thermosetting polymers, *Macromolecules*. 24 (1991) 2610–2621. doi:10.1021/ma00009a072.
- [200] O. Georjon, J. Galy, Effects of crosslink density on the volumetric properties of high Tg polycyanurate networks. Consequences on moisture absorption, *Polymer*. 39 (1998) 339–345. doi:10.1016/S0032-3861(97)00267-X.
- [201] J.T. Reams, A.J. Guenther, K.R. Lamison, V. Vij, L.M. Lubin, J.M. Mabry, Effect of Chemical Structure and Network Formation on Physical Properties of Di(Cyanate Ester) Thermosets, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 527–535. doi:10.1021/am201413t.
- [202] A. Guenther, K.R. Lamison, J.T. Reams, V. Vij, G.R. Yandek, L.R. Cambrea, J.M. Mabry, The Influence of Monomer Chemical Structure on Late-Stage Cure Kinetics of Dicyanate Ester Resins, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA ROCKET PROPULSION DIR, AIR FORCE RESEARCH LAB EDWARDS AFB CA ROCKET PROPULSION DIR, 2011. <http://www.dtic.mil/docs/citations/ADA602985> (accessed August 6, 2018).
- [203] K. Menard, StepScan DSC for Obscured Transitions, (2011). <https://www.perkinelmer.com/lab->

- solutions/resources/docs/APP\_009943\_01\_StephScan\_DSC\_for\_Obscured\_Transitions.pdf.
- [204] R.W. Warfield, M.C. Petree, P. Donovan, The specific heat of thermosetting polymers, *Journal of Applied Chemistry*. 10 (1960) 429–432. doi:10.1002/jctb.5010101010.
- [205] Y. Abou Msallem, Caractérisation thermique et mécanique d'un matériau composite aéronautique pendant le procédé d'élaboration: contribution à l'estimation des contraintes résiduelles, thesis, Nantes, 2008. <http://www.theses.fr/2008NANT2096> (accessed December 13, 2018).
- [206] V. CALARD, C. PEREIRA, A. VAVOULIOTIS, S. FERERO, L. PAMBAGUIAN, H. FELLICITAS, Thermal, electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cyanate ester polymer, in: CNES (Centre National D'études Spatiales), Aix-en-Provence, France, 2009: p. 7. [http://esmat.esa.int/materials\\_news/isme09/pdf/4-New/S6%20-%20Calard.pdf](http://esmat.esa.int/materials_news/isme09/pdf/4-New/S6%20-%20Calard.pdf).
- [207] T. Behzad, M. Sain, Finite element modeling of polymer curing in natural fiber reinforced composites, *Composites Science and Technology*. 67 (2007) 1666–1673. doi:10.1016/j.compscitech.2006.06.021.
- [208] 1-D data interpolation (table lookup) - MATLAB interp1 - MathWorks France, (n.d.). [https://fr.mathworks.com/help/matlab/ref/interp1.html?searchHighlight=interp1&s\\_tid=doc\\_srchtile](https://fr.mathworks.com/help/matlab/ref/interp1.html?searchHighlight=interp1&s_tid=doc_srchtile) (accessed January 10, 2019).
- [209] Piecewise Cubic Hermite Interpolating Polynomial (PCHIP) - MATLAB pchip - MathWorks France, (n.d.). <https://fr.mathworks.com/help/matlab/ref/pchip.html> (accessed January 10, 2019).

# Étude de la mise en œuvre de composites thermostables cyanate-ester pour pièces structurales aéronautiques tièdes

## Résumé

Les pièces situées dans des zones chaudes/tièdes (300-400°C) de l'avion sont actuellement en titane (mât moteur) ou en composite à matrice époxy (plenum). Comment pourrait-on diminuer la masse de ces pièces tout en évitant leur dégradation à hautes températures de fonctionnement ? Le projet TACT (Technologie pour Aérostructures composites Tièdes), porté par Nimatech Innovation® (Groupe LAUAK), propose une solution innovante consistant à mettre en œuvre par voie RTM des pièces structurales tièdes à base de renfort en fibres de carbone (FC) et de matrice Cyanate ester (CE). Le choix de la matrice thermodurcissable CE est justifié par son caractère thermostable, c'est-à-dire sa capacité d'opérer en continu à de hautes températures de fonctionnement (avec une température de transition vitreuse  $T_g > 300^\circ\text{C}$ ). Par ailleurs, elle possède la facilité de mise en œuvre des époxydes du fait qu'elle s'adapte généralement bien aux paramètres du procédé RTM. Toutefois, l'exothermie élevée de la matrice CE lors de la réticulation implique un gradient de température dans la pièce composite et peut ainsi engendrer des problèmes de surchauffe. Les travaux scientifiques menés dans le cadre de cette thèse se focalisent sur la problématique de surchauffe de la résine pendant le processus de polymérisation très exothermique dans le moule RTM. L'objectif serait ainsi de maîtriser le cycle de cuisson du composite afin d'éviter tout problème d'emballement ou de dégradation pendant la réticulation de la matrice. Dès lors, la thèse s'organise de la manière suivante : dans un premier temps, le comportement thermocinétique de la matrice CE (pure et catalysée) est analysé pendant l'étape de réticulation, et ceci dans l'optique de contribuer à l'optimisation de cycle de cuisson lors de la mise en œuvre du composite FC/CE par procédé RTM. Ensuite, les propriétés thermiques (capacité calorifique, conductivité, diffusivité) en fonction du degré d'avancement de la résine CE sont menés afin d'évaluer le gradient thermique régi par l'équation de la chaleur permettant de maîtriser la cuisson de la résine dans l'épaisseur. Par ailleurs, la vitrification de la matrice CE est étudiée par le suivi de la température de transition vitreuse  $T_g$  en fonction de la température et du taux d'avancement à l'aide de différents techniques de mesure (DSC, DMA, TMA). Enfin, une modélisation de la vitrification à l'aide du modèle Di-Benedetto permettra l'estimation de la température de la transition vitreuse  $T_g \infty$  pour le réseau tridimensionnel entièrement réticulé.

**Mots clés** : Matrice thermostable, Cyanates esters (CEs), RTM (Resin Transfer Molding), Modélisation de la cinétique de réaction, Propriétés thermiques FC/CE.

## **Study of thermostable cyanate-ester composite for warm aircraft structural parts**

### **Abstract**

Aeronautical parts which operate in high temperature area (300-400°C) are currently made of titanium (aircraft pylon) or composite materials based on epoxy matrix (plenum). In which extent the weight of these pieces could be reduced as well as avoiding their degradation when operating at these working temperature ranges? TACT project (Technologie pour Aérostructures composites Tièdes), overseen by Nimatech Innovation® (Groupe LAUAK), suggests an innovative solution based on the development of high-performance composite parts reinforced by carbon fibers (CF) and cyanate ester matrix (CE) through RTM process. The CE resin belongs to the class of high-performance thermosetting polymers and is mainly chosen in this project due to its thermal stability when operating at high temperatures (with a glass transition  $T_g > 300^\circ\text{C}$ ), as well as epoxy-like processability. However, the cross-linking reaction exhibits highly exothermic process, resulting in non-linear increase in internal temperature, which may cause a temperature overshoot. The scientific work carried out within this thesis focuses on the problem of overheating of the resin during the highly exothermic polymerization process in the RTM mold. The objective would thus be to control the curing cycle of the composite in order to avoid problems of runaway or degradation during the crosslinking of the matrix. Hence, the thesis is organized as follows: firstly, thermokinetic behavior of CE resin is analyzed during the crosslinking process in order to optimize the curing cycle. Secondly, thermal properties (heat capacity, conductivity, diffusivity) are identified as a function of the conversion degree in order to evaluate the thermal gradient covered by the heat equation making it possible to control the curing along the thickness of the composite. Moreover, the vitrification of the cyanate ester matrix is studied by monitoring the glass transition temperature  $T_g$  as a function of the temperature and conversion degree using different methods (DSC, DMA, TMA). Finally, Di-Benedetto model, a vitrification model, is chosen in order to identify the glass transition temperature  $T_g \infty$  of a full crosslinked resin.

**Keywords**: Thermostable matrix, Cyanates esters (CEs), RTM (Resin Transfer Molding), Cure Kinetics Modelling, Thermal properties of the composite FC/CE.