



HAL
open science

Formulation et mise en oeuvre de composites ” tièdes ” à fibres longues à matrice TP/TD respectueux de la réglementation REACH

Leopold Stampfer

► **To cite this version:**

Leopold Stampfer. Formulation et mise en oeuvre de composites ” tièdes ” à fibres longues à matrice TP/TD respectueux de la réglementation REACH. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2021. Français. NNT : 2021INPT0070 . tel-04171190

HAL Id: tel-04171190

<https://theses.hal.science/tel-04171190>

Submitted on 26 Jul 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. LEOPOLD STAMPFER

le mardi 20 juillet 2021

Titre :

formulation et mise en oeuvre de composites " tièdes " à fibres longues à
matrice TP/TD respectueux de la réglementation REACH

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire Génie de Production de l'ENIT (E.N.I.T-L.G.P.)

Directrice de Thèse :

MME VALERIE NASSIET

Rapporteurs :

M. MAURICE BROGLY, UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

MME AURELIE TAGUET, ECOLE DES MINES D'ALES

Membres du jury :

M. FRÉDÉRIC LACHAUD, ISAE-SUPAERO, Président

M. FREDERIC LEONARDI, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR, Membre

M. JEAN-PIERRE HABAS, UNIVERSITE MONTPELLIER 2, Membre

MME FRANCE CHABERT, ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE TARBES, Invitée

MME VALERIE NASSIET, ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE TARBES, Membre

M. TOUFIK DJILALI, SOCIETE LAUAK INNOVATIVE SOLUTIONS, Invité

Remerciements

C'est avec beaucoup d'émotion que j'écris ces quelques lignes !

J'avais lu précédemment : Une thèse n'est pas un long fleuve tranquille. En effet, mais chaque fleuve débouche dans la mer.

Pour commencer, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury. Merci à M. Frédéric LACHAUD, Professeur des universités à l'institut supérieur de l'aéronautique et de l'espace, pour la présidence de ce jury. Je remercie Mme Aurélie TAGUET, maître de conférences aux Mines Alès et M. Maurice BROGLY, Professeur des universités au laboratoire de photochimie et d'ingénierie macromoléculaires, pour avoir rapporté ce travail avec un œil critique et constructif. Je tiens également à remercier M. Frédéric LEONARDI, maître de conférences à l'institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux, pour votre participation à ce jury. Merci à tous pour cette belle journée, remplie d'échanges scientifiques qui ont permis l'ouverture de nouvelles perspectives sur ces travaux.

Un projet de thèse ne peut être initié sans un soutien financier. Pour cela, je tiens à remercier la société LAUAK INNOVATIVE SOLUTION, pour m'avoir confié ce travail. Au sein de cette entreprise, je tiens à remercier M. Benjamin BONIFACE et M. Toufik DJILALI pour leur encadrement et soutien durant ces travaux. Je remercie également toute l'équipe pour leur intégration ainsi que pour leur bonne humeur.

Ce projet innovant m'a permis de rencontrer M. Jean Pierre HABAS, professeur des universités à l'institut Charles Gerhardt de Montpellier. Je tiens à le remercier pour la collaboration apportée à ce sujet. Mais aussi pour le choix de ses mots lors de la préparation de la soutenance qui m'ont permis de m'épanouir dans cet exercice. Je remercie également Cécile BOUILHAC qui a réalisé la synthèse de l'oligomère de PEEK et qui a permis l'aboutissement du travail réalisé.

Mes pensées vont maintenant pour les membres du laboratoire de génie de production. Je tiens à remercier Mme Tiphaine MERIAN, maître de conférences qui par son encadrement m'a transmis sa rigueur de travail lors des différentes manipulations au laboratoire. Je remercie aussi, Mme France CHABERT, maître de conférences pour son accompagnement. J'adresse maintenant mes remerciements les plus sincères à Mme Valérie NASSIET, professeur des universités, qui a dirigé ce projet de thèse avec justesse. Je vous remercie pour l'opportunité que vous m'avez donnée mais aussi pour votre véritable soutien professionnel et humain durant les temps forts de ce projet. Je n'oublierai jamais cette expérience passée à vos côtés. Il ne faut pas oublier l'équipe de techniciens composée Mme Amandine ABADIE et M. Guillaume MOREL, je vous remercie pour votre patience, votre implication que vous portez à chaque projet. Votre bonne humeur est très agréable au quotidien.

Je tiens maintenant à remercier M. Julien COMBETTES, qui a été en stage sur ce projet. Son implication et sa rigueur lui ont permis de mener sa mission. Merci pour ton travail et ta bonne humeur et bon courage pour la suite.

Il est temps de remercier ma famille. A mes parents, Mme Marie-Claude STAMPFER et M. Marcel STAMPFER, je vous remercie pour vos valeurs, vos croyances et votre amour qui ont fait de moi l'homme que je suis devenu. Merci pour votre soutien durant toutes ces années pour m'avoir poussé et qui ont contribué à mon épanouissement personnel.

A mon frère, M. Matthieu STAMPFER, je te remercie pour ton écoute, tes analyses mais aussi pour ton exemple de combativité à tout épreuve dont je me suis fortement inspiré.

A ma grand-mère, Mme Suzanne STAMPFER, je te remercie pour ton soutien et tes encouragements. Mais aussi pour les moments conviviaux partagés au chalet ! Ce manuscrit tiendra compagnie à celui de ma tante.

A mon parrain et sa femme, Mme Monique DUBOS et M. Henri DUBOS ou devrai-je dire Michel ! Merci d'avoir toujours cru en moi pendant toutes ces années et merci pour votre gentillesse.

Mon père m'a toujours dit que les Amis se faisaient rares, alors j'ai beaucoup de chances !

A M. Julien BONFILS, je te remercie d'avoir toujours été là durant toutes ces années. Pour faire la fête, mais pas seulement... La distance ne nous a jamais séparé.

A M. Yves BRESSON, merci d'avoir partagé tes convictions de vie qui m'ont permis de modifier certaines perceptions de la vie. Merci pour ces moments de partages golfigues et ta bonne humeur. Je remercie également toute ta famille qui m'ont toujours très bien accueilli.

A Mme Line COURET et M. Adrien COURET, merci pour ces moments de partages académiques durant toutes ces années. Nous en avons passé des nuits à réviser mais le jeu en valait la chandelle. Merci pour votre franchise et simplicité qui ont su m'accompagner.

Ne croyez pas que j'ai fait le tour de mes remerciements car il manque maintenant une dernière personne. Une personne que j'ai rencontrée il y a quelques années maintenant. Elle m'a permis de grandir de m'épanouir mais aussi de me battre dans tous les moments de ma vie. Je parle évidemment de Mme Marine BEDOUIN docteur en chirurgie dentaire. Merci d'avoir cru en moi et de ne jamais avoir baissé les bras. Merci pour ta gentillesse, ton amour et ton soutien qui ont permis la réussite de ce projet. Je suis déterminé pour attaquer les suivants.

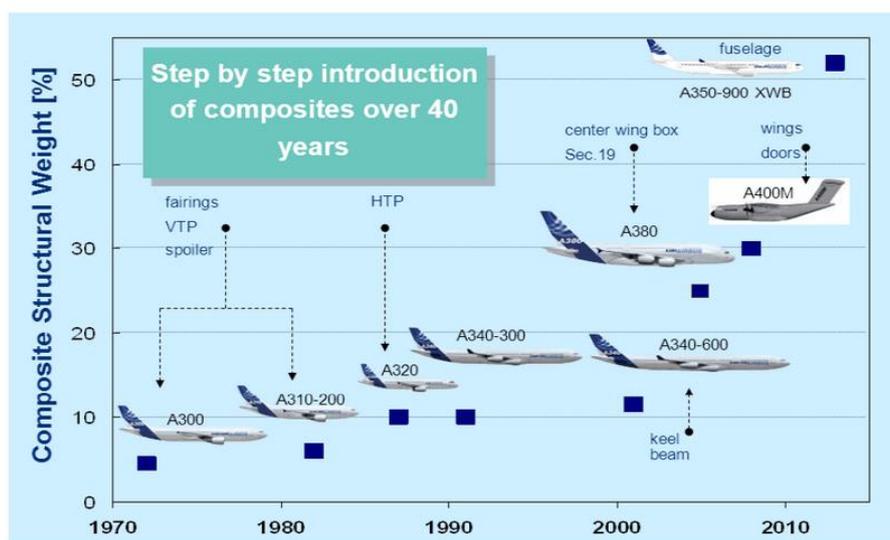
Merci à tous les gens de mon entourage que j'aurais pu oublier et merci pour tout ce que vous avez fait.

Introduction générale

La réalisation d'avion a toujours nécessité le choix de matériaux alliant résistance et légèreté. Le premier appareil a été désigné par Da Vinci mais a été réalisé en 1903 par les frères Wright en utilisant du bois et des toiles. C'est le début d'une conquête de l'air où chaque nouvel appareil développé et chaque vol est une tentative de record pour aller plus vite, plus loin, plus haut.

L'entrepreneur américain Fansler ouvrit la première ligne commerciale en 1914. La compagnie surviva 4 mois en ayant transporté un peu plus de 1200 passagers. Durant la première guerre mondiale, l'aviation devient une nouvelle arme avec le début de la production d'avion de série et l'apparition des premiers pilotes dit professionnel. En 1933, apparut le premier appareil avec une structure en aluminium augmentant la résistance et la légèreté.

La seconde guerre mondiale voit un accroissement des technologies et notamment de la propulsion avec l'apparition des premiers moteurs à réaction. L'environnement de ces moteurs étant plus chaud, les alliages d'aluminium sont remplacés par le titane. Cette évolution permet aux avions de ligne de voler à plus haute altitude et d'éviter les zones de turbulence et ainsi rassurer les passagers. Les vols en haute altitude contraignent les avions à embarquer de nouveaux équipements comme pour la pressurisation de l'habitacle. Les vols vont devenir de plus en plus réguliers avec des distances de plus en plus grandes, ce qui obligent les compagnies à augmenter le confort des appareils. Le choc pétrolier de 1973 incite les constructeurs à réduire la consommation en kérosène. La légèreté devient un critère primordial permettant d'agir sur le nombre de passagers embarqués, le rayon d'action et la réduction de carburant. Cette période marque l'arrivée de la fibre de carbone qui allie résistance à la traction et légèreté. C'est le début des matériaux composites et leur utilisation ne cesse d'augmenter comme le montre la Figure 1.



© EADS 2011

EADS

Figure 1 : Evolution des matériaux composites dans l'aéronautique

Il existe aujourd'hui des appareils comme l'Airbus A350 qui est composé en majeure partie de matériau composite. L'avion A350-900 ULR pour ultra long courrier a réalisé un nouveau record en 2018 en ouvrant une ligne reliant Singapour à New York, soit une distance de 16 700 km et une durée de vol de

18H. C'est grâce à l'utilisation de matériaux composite et à l'allègement des appareils que de telles distances peuvent dorénavant être couvertes.

Les matériaux les plus utilisés restent les composites à fibres de carbone alliées à une matrice therm durcissable époxy dû à leur résistance mécanique mais aussi à leur tenue thermique. Leur faible retrait permet également une production répétée des pièces et une industrialisation à coût réduit.

Deux voies d'amélioration ont été identifiées. La première est d'étendre ces matériaux dans des zones plus chaudes. En effet, aujourd'hui ce type de matériau n'est jamais utilisé dans un environnement voyant plus de 120°C en continue. La seconde voie est d'améliorer la résistance aux chocs des matrices therm durcissables qui empêche leur utilisation dans des milieux extérieurs en alliant des thermoplastiques aux therm durcissables.

Ces travaux s'inscrivent dans un programme de recherche et développement en collaboration avec la société LAUAK Innovative Solutions. Un des axes stratégiques de la société est d'étendre les applications des matériaux composites aux pièces métalliques. On parle de composites « tièdes ». Une des voies possibles est l'utilisation de composites Thermoplastiques à base de polyetherEtherKetone (PEEK) qui présente une bonne stabilité thermique et qui est déjà utilisée pour des applications aéronautiques [1]. Par contre, ce matériau est difficilement compatible avec des procédés de type injection ou RTM. L'axe de travail choisi dans le cadre de cette thèse est la réalisation d'une matrice hybride thermoplastique/therm durcissable permettant une viscosité plus réduite et donc une facilité de mise en œuvre et une réduction des coûts tout en gardant des propriétés thermiques intéressantes. Avec une telle approche, un défi important est la compatibilité du thermoplastique avec le therm durcissable pour éviter une séparation de phases qui se produit généralement avec deux polymères qui ont des structures chimiques distinctes. Une alternative possible consiste à favoriser une réaction chimique entre les chaînes thermoplastiques et therm durcissables. En d'autres termes, les macromolécules thermoplastiques et therm durcissables sont liées entre elles de manière covalente. Les matériaux choisis sont un oligomère PEEK terminé par des groupes hydroxyles- oPEEK qui réagiront avec les cycles oxyranes d'un prépolymère époxy. Dans le cadre de cette étude, cette solution sera éprouvée en comparant les propriétés thermiques et mécaniques des systèmes chargés d'oPEEK à des systèmes chargés de PEEK.

L'ensemble de ce travail de thèse est réalisé au sein de l'équipe Interface et Matériaux Fonctionnels (IMF) du Laboratoire Génie de production (LGP) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (ENIT) en collaboration avec l'équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

Le premier chapitre présente l'état de l'art sur les mélanges de therm durcissables et de thermoplastiques ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques. S'en suit une présentation des mécanismes de renforcement vers une meilleure ténacité. La dernière partie traite de la thermodynamique des mélanges.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des moyens de caractérisation suivi des matériaux de l'étude. Une dernière partie est consacrée à la réalisation des éprouvettes de test. Un procédé pour fabriquer des éprouvettes qui garantit une répartition homogène des charges dans la matrice sera détaillé.

Le troisième chapitre présente la synthèse d'un oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyle ainsi que sa caractérisation. Il est ensuite étudié la réaction d'addition entre l'oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyle et le prépolymère époxy permettant d'obtenir des chaînes thermoplastiques à terminaisons époxy. Une attention particulière a été portée sur les paramètres qui influencent la réaction. Ce

chapitre se termine par l'étude de la cinétique de réticulation du système thermodurcissable epoxy-amine pour différents systèmes chargés de oPEEK.

Dans le quatrième et dernier chapitre, l'adhésion DGEBA/oPEEK est d'abord mise en évidence. Les propriétés en traction, flexion, résistance aux chocs et résilience sont investiguées pour des mélanges thermoplastique/thermodurcissable en faisant varier la proportion de thermoplastique (charge) dans les mélanges. L'objectif est de déterminer les effets des charges ainsi que de leur proportion sur les mécanismes de ruptures de la matrice époxy-amine.

Table des matières

Remerciements	1
Introduction générale.....	3
Chapitre 1 : Etat de l'art	16
Introduction.....	16
1. Les mélanges thermodurcissables et thermoplastiques.....	16
1.1. Miscibilité	16
1.2. La solubilisation	19
1.3. Température de transition vitreuse d'un mélange	19
2. Physico-chimie de l'interface solide/liquide	21
2.1. Tension de surface des liquides	21
2.2. Tension de surface d'un solide	22
2.3. Cas des particules dans un liquide	25
2.3.1. La dispersion des poudres	25
2.3.2. Stabilité des dispersions	26
2.3.3. Agitation pour décoller une particule au fond du contenant	26
2.3.4. Agitation minimale de mise en suspension totale	27
2.3.4.1. Les particules lourdes.....	27
2.3.4.2. Les particules légères	27
2.3.5. Agitation de suspensions homogènes.....	27
2.3.6. Instabilité des poudres	28
2.3.7. Inversion de phase	29
2.3.8. Crémage et sédimentation.....	29
2.3.9. Flocculation	29
2.3.10. Murissement d'Ostwald	29
2.3.11. Coalescence.....	30
3. Renforcement et mécanisme de rupture.....	30
3.1. Présentation de la résilience et des mécanismes de ruptures.....	30
3.1.1. Notion de comportement ductile et fragile	31
3.1.2. Propagation de la fissure d'une matrice époxyde.....	32
3.1.2.1. Effet de la vitesse de sollicitation	33
3.1.2.2. Effet des paramètres matériaux et cuisson.....	34
3.1.2.3. Effet de l'eau	35
3.1.3. Principe du renforcement à la fissuration.....	36
3.1.3.1. Renforcement des matrices thermodurcissables.....	36
3.1.3.2. Rôle des inclusions avant l'apparition de la fissure.....	37

3.1.3.3.	Rôle des inclusions pendant la propagation de la fissure	38
3.1.4.	Stratégies de renforcement des matrices époxy.....	39
3.1.4.1.	Ajout d'élastomères	39
3.1.4.1.1.	Tailles et distribution de taille des particules.....	39
3.1.4.1.2.	Les mécanismes de fissuration.....	40
3.1.4.2.	Ajout de particules rigides.....	41
3.1.4.3.	Ajout de polymère hyperbranché	42
3.1.4.4.	Ajout de thermoplastiques hautes performances	43
	Conclusion	45
Chapitre 2 : Méthodes et matériaux		47
	Introduction.....	47
1.	Techniques expérimentales.....	47
1.1.	Analyse enthalpique différentielle conventionnelle :	47
1.2.	Analyses thermogravimétriques (TGA)	48
1.3.	Analyses rhéologiques.....	49
1.4.	Analyses GPC	52
1.5.	Analyse infrarouge à transformée de Fourier	53
1.6.	Analyse RMN	53
1.7.	Analyse AFM.....	53
1.8.	Observation MEB.....	54
1.9.	Turbiscan	55
1.10.	Essai choc Charpy	56
1.11.	Essai de traction	57
1.12.	Essai de flexion	57
1.1.	Essais facteur d'intensité des contraintes critique KIC	58
2.	Présentation des matériaux	59
2.1.	Le prépolymère époxyde.....	59
2.2.	Le durcisseur.....	62
2.3.	Etude du système thermodurcissable : prépolymère (DER332) et durcisseur (IPDA)	63
2.3.1.	Mécanismes de réticulation entre prépolymère époxyde et durcisseur amine	63
2.3.2.	Gélification du système époxyde	64
2.4.	La poudre de PEEK : Charge inerte.....	65
2.4.1.	Analyse MEB des particules.....	66
2.4.2.	Analyse de la taille des particules par granulométrie laser	67
2.4.3.	Analyse par traitement d'images	68
2.4.4.	Propriété thermique de la poudre de PEEK	69

2.5.	Oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles : charges réactives	71
3.	Réalisation des différents mélanges étudiés.....	72
3.1.	Les proportions dans les différents mélanges.....	72
4.	La sédimentation.....	75
4.1.	Visualisation de la sédimentation par MEB.....	75
4.2.	Détermination de la vitesse de sédimentation pour une particule dans un liquide visqueux 76	
4.2.1.	Bilan des forces.....	76
4.2.2.	Principe fondamental de la statique	78
4.2.3.	Application de la vitesse de sédimentation au cas d'étude	78
4.3.	Visualisation des mouvements des charges de PEEK dans la résine époxyde par Turbiscan	81
4.3.1.	Les mécanismes de déstabilisation des échantillons	82
4.3.2.	Stabilité globale des échantillons	83
5.	Protocole de mise en œuvre	85
5.1.	Procédé mélangeur – le rotomoulage.....	85
5.2.	Vitesse de rotation	86
5.3.	Vérification de la stabilité des particules	88
	Conclusion	89
Chapitre 3 : Réaction chimique entre un oligomère à terminaison OH et un prépolymère époxyde ..		90
	Introduction.....	90
1.	Synthèse et caractérisation chimique et mécanique de l'oligomère à terminaison -OH	90
1.1.	Oligomère de PEEK à terminaison -OH.....	90
1.1.1.	Synthèse du matériau.....	90
1.1.2.	Analyses chimiques	91
1.1.3.	Analyse thermique	92
1.1.4.	Caractérisation MEB.....	94
1.2.	Sulfonation de l'oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles	96
1.2.1.	Analyse chimique.....	96
1.2.2.	Caractérisation SEC.....	99
2.	La réaction chimique d'addition entre l'oligomère à terminaison -OH et le prépolymère époxyde	100
2.1.	Etude de la réaction entre oligomère et prépolymère	101
2.1.1.	Pre-Etude morphologique du mélange réactif.....	101
2.1.2.	Rôle d'un catalyseur triphenylphosphine sur la réaction d'addition	102
2.1.3.	Réaction d'addition entre oPEEK et prépolymère époxy par DSC	103
2.1.3.1.	Influence de la température sur la réaction entre le prépolymère époxy et le oPEEK	103

2.1.3.2.	Influence de la proportion de oPEEK sur la réaction DER332/oPEEK.....	107
2.1.3.3.	Quantification du rendement de la réaction d'addition entre oPEEK et prépolymère époxy	108
3.	La réaction de réticulation	111
3.1.	Mesure enthalpie et du taux de conversion théorique.....	111
3.2.	Réticulation du système thermodurcissable par DSC	112
3.2.1.	Réticulation sans charge ajoutée	112
3.2.2.	Influence de la Réaction d'addition entre oPEEK et prépolymère époxy sur la réticulation du système époxyde.....	114
3.3.	Analyse thermomécanique des systèmes réticulés	119
3.3.1.	Influence de la charge inerte sur la réticulation.....	119
3.3.2.	Influence de la charge réactive sur la réticulation	122
	Conclusion	124
Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation de systèmes TD/TP		125
	Introduction.....	125
1.	Techniques expérimentales.....	125
1.1.	Choc Charpy.....	125
1.1.1.	Sans entaille.....	125
1.1.2.	Avec entaille	125
1.2.	Essais détermination facteur d'intensité des contraintes.....	125
2.	Présentation de la résilience et des mécanismes de ruptures.....	126
2.1.	Analyse des faciès de rupture	126
2.2.	Effet de l'entaille dans une éprouvette.....	127
2.2.1.	Le cas sans entaille	127
2.2.2.	Le cas avec entaille	129
3.	Les différents systèmes étudiés	131
4.	Etude AFM	132
5.	Caractérisation des différents systèmes	134
5.1.	Caractérisation mécanique des systèmes en traction	134
5.2.	Etude flexion.....	136
5.3.	Etude de la résilience	137
5.3.1.	Résilience et ténacité	137
5.3.1.1.	Eprouvettes sans entaille réalisé par coulé dans un moule silicone	137
5.3.1.2.	Eprouvettes avec entaille réalisées par rotomoulage.....	142
	Conclusion	148
Conclusion générale		149

Annexe 2 : Conception d'un outillage et moule.....	153
Dilatation du silicone.....	155
Configuration rondelle belleville.....	156

Tables des figures

Figure 1 : Evolution des matériaux composites dans l'aéronautique	3
Figure 2 Comportement de la Tg d'un mélange [12]	20
Figure 3 : schéma des différentes phases de l'incorporation d'une poudre dans un liquide	25
Figure 4 : schéma des différentes formes d'instabilité pour un système de particules dans un liquide	28
Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un mouton pendule	30
Figure 6 : Courbes théoriques déformation contrainte de polymères à rupture fragile et ductile	31
Figure 7 : Schématisation en géométrie torsion double des courbes caractéristiques des modes de propagation de fissures dans les résines époxy-amine : a) Propagation continue ; b) Propagation discontinue [36].....	32
Figure 8 : Schématisation de la ténacité à rupture en géométrie torsion double en fonction a) de la vitesse de sollicitation et b) de la température ; A= Arrêt; S= Propagation stable [35].	33
Figure 9 : Influence de la vitesse de sollicitation et de la quantité de durcisseur aminé sur la ténacité [38].	33
Figure 10 : Variation de l'énergie de fracture en fonction de la vitesse de sollicitation, avec post cuisson à 160°C [42]	34
Figure 11 : Variation de l'énergie de fracture en fonction de la vitesse de sollicitation, avec post cuisson à 80°C [42]	34
Figure 12 : facteur d'intensité des contraintes en fonction du taux de conversion et de plusieurs durcisseurs [43]	35
Figure 13 : Schéma de la propagation de la fissure dans une matrice TD chargée par des nodules d'élastomères [54].....	36
Figure 14 : Etapes de formation de fissures autour de particules rigides dans une matrice [61]	37
Figure 15 : Schéma des mécanismes de renforcement luttant contre la propagation d'une fissure [62]	38
Figure 16 : Contribution relative des trois phénomènes responsables du renforcement des précurseurs époxyde par un élastomère, en fonction de la température.....	41
Figure 17 : Effet de la taille des particules sur le facteur d'intensité des contraintes ; Repère blanc 55%wt de particules ; Repère blanc 64%wt de particules, trait horizontal résine non chargé [87].....	42
Figure 18 : Principe de mesure d'un essai DSC.....	47
Figure 19 : Graphique explicatif des températures de dégradation	49
Figure 20 : Schéma représentatif de la géométrie cuvette/plan	51
Figure 21 : schéma du montage réalisé en torsion rectangulaire	51
Figure 22 : a) Principe de coupe à l'ultramicrotome ; b) étapes de coupe à sec et à l'eau.....	54
Figure 23 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	55
Figure 24 : Schéma principe de fonctionnement Turbiscan	56
Figure 25 : Schéma des éprouvettes de choc charpy d'après la norme iso 179-1	56
Figure 26 : Schéma d'un mouton pendule pour la réalisation d'essais de choc charpy d'après la norme iso 179-1	57
Figure 27 : schéma d'un essai de flexion 3 points	58
Figure 28 : Schéma des essais de ténacité	59
Figure 29 : Schéma et caractéristiques du prépolymère	60
Figure 30 : Thermogramme DSC du prépolymère DER332 cristallisé et non cristallisé à 10°C/min.....	60
Figure 31 : TGA anisotherme 3°C/min.....	61
Figure 32 : TGA isotherme 180°C 5h	62

Figure 33 : Structure chimique de l'IPDA	62
Figure 34 : Schéma des différentes réactions du système époxy/amine.....	63
Figure 35 : Mesure de la gélification du système DER332_IPDA 3°C/min	65
Figure 36 : Formule chimique du PEEK.....	65
Figure 37 : Observation MEB poudre PEEK 330 pf.....	66
Figure 38 : Observation MEB poudre PEEK 550 pf.....	66
Figure 39 : Observation MEB poudre PEEK 2000 FP	66
Figure 40 : Observation MEB poudre PEEK 450 G.....	67
Figure 41 : Schéma explicatif du rapport de forme.....	68
Figure 42 : Thermogramme DSC de la poudre de PEEK à 10°C/min	70
Figure 43 : Schéma de la réaction d'addition entre le prépolymère époxy et l'oligomère de PEEK.....	71
Figure 44 : Schéma des différents systèmes étudiés	72
Figure 45 : Schéma du montage de la réaction d'addition entre oPEEK et prépolymère époxy.....	73
Figure 46 : Thermogramme DSC isotherme 180°C DER332_oligomère post réaction d'addition.....	74
Figure 47 : Schéma zone de visualisation MEB pour observer la sédimentation	75
Figure 48 : Observation MEB des différentes zones du faciès de rupture du système DER332_IPDA_PEEK 10%.....	75
Figure 49 : Observation MEB des différentes zones du faciès de rupture du système DER332_IPDA_PEEK 30%.....	76
Figure 50 : Schéma du bilan des forces d'une particule dans un fluide	77
Figure 51 : représentation de la vitesse de sédimentation en fonction de la température du système DER332_oPEEK0%	80
Figure 52 : Schéma explicatif des phénomènes observés dans une suspension [140].....	81
Figure 53 : Résultat Turbiscan en transmission et rétrodiffusion du système DER332_PEEK 5%	82
Figure 54 : Résultats normalisés Turbiscan en transmission et rétrodiffusion du système DER332_PEEK5%	83
Figure 55 : Stabilité des systèmes DER332_PEEK en Turbiscan en surface de l'échantillon.....	84
Figure 56 : Stabilité des systèmes DER332_PEEK en Turbiscan au fond de l'échantillon	84
Figure 57 : Schéma d'une particule soumise au vecteur gravité dans le rotomoulage	86
Figure 58 : Fonction affine de la vitesse de sédimentation	87
Figure 59 : Observation MEB des différentes zones de faciès de rupture du système DER332_IPDA_PEEK 10% zoom x500 a) surface de l'éprouvette b) centre de l'éprouvette c) fond de l'éprouvette.....	88
Figure 60 : Schéma chimique de la synthèse du oPEEK	91
Figure 61 : Infrarouge a transformé de Fourier du oPEEK (au-dessus) et du PEEK 90P (au-dessous) .	92
Figure 62 : Thermogramme DSC du oPEEK (au-dessous) et PEEK 90P (au-dessus) à 3°C/min	93
Figure 63 : Analyse thermogravimétrique du oPEEK et du PEEK 90P à 3°C/min	94
Figure 64 : Observation MEB du oPEEK zoom x1000 (au-dessus) zoom x 4000 (au-dessous).....	95
Figure 65 : Distribution des diamètres des particules de oPEEK.....	95
Figure 66 : Schéma de la synthèse du soPEEK par sulfonation du oPEEK	96
Figure 67 : Spectre FTIR du soPEEK	97
Figure 68 : Spectre RMN ¹ H du soPEEK	98
Figure 69 : Représentation du soPEEK	98
Figure 70 : Spectre SEC ¹ H RMN du soPEEK	100
Figure 71 : Schéma de la réaction d'addition entre époxy et oPEEK	101
Figure 72 : Observation à la loupe binoculaire d'un mélange DER332/oPEEK 3% a) t= 0 min b) t=30 min c) t=60 min.....	101

Figure 73 : Thermogramme DSC de la réaction d'addition du système DER332_oPEEK 25% avec et sans catalyseur à 10°C/min	102
Figure 74 : Thermogramme DSC de la réaction d'addition dans le système DER332_oligo 25% à 10°C/min.....	104
Figure 75 : Thermogramme DSC de la réaction d'addition du système DER332_oligo25% avec des rampes en températures comprises entre 3°C/min et 12°C/min	105
Figure 76 : Analyse thermomécanique de la réaction d'addition du système DER332_oligo25% à 5°C/min avec une déformation de 1% et une fréquence de 1 rad/s a) cycle 1 b) cycle 2	106
Figure 77 : Thermogramme DSC à 10°C/min représentant l'évolution de la proportion de l'oligomère	108
Figure 78 : Mesure d'enthalpie de réticulation en fonction du taux de durcisseur dans un mélange DER332/oPEEK 25% avec réaction d'addition à 180°C et 230°C et un mélange DER332/oPEEK 3% avec une réaction d'addition à 230°C ; mesuré par DSC anisotherme à 10°C/min.....	110
Figure 79 : Thermogramme DSC DER332_IPDA à différentes rampes de température	113
Figure 80 : Structure chimique du durcisseur IPDA	113
Figure 81 : Thermogrammes DSC de réticulation par rapport à la proportion de oPEEK , anisotherme 12°C/min.....	114
Figure 82 : Thermogrammes DSC de réticulation par rapport à la proportion de oPEEK exprimé en fonction de la quantité de durcisseur, anisotherme 12°C/min.....	115
Figure 83 : Taux de conversion en fonction de la température et de la proportion de oPEEK dans le mélange.....	116
Figure 84 : Thermogramme DSC isotherme 40°C représentant la réticulation du système DER332/IPDA en proportion stœchiométrique et la réaction d'addition du système DER332/oligo25%	118
Figure 85 : Expression des modules de perte et de stockage en torsion rectangulaire sur un système chargé et non chargé.....	120
Figure 86 : Expression de tan delta en torsion rectangulaire sur un système chargé et non chargé .	121
Figure 87 : Expression des modules de perte et de stockage en torsion rectangulaire sur un système avec charges réactives et non chargé	122
Figure 88 : Expression de tan delta en torsion rectangulaire sur un système chargé et non chargé .	123
Figure 89 : fractographie d'un faciès de rupture d'une résine époxy sollicité en torsion double, a) Propagation en mode stick-slip, b) propagation continue [39]	127
Figure 90 : Images photoélastique d'éprouvettes de PMMA soumis à une sollicitation de flexion 4 points a) uniforme b) avec entaille	127
Figure 91 : Schéma d'une éprouvette sans entaille soumis à une sollicitation de flexion 3 points....	128
Figure 92 : Schéma d'une éprouvette entaillée soumis à la sollicitation de flexion 3 points	129
Figure 93 : Schéma représentatif d'une plaque infinie ayant une fissure de longueur 2a et soumis à un chargement de mode I	130
Figure 94 : Schéma représentatif des différents systèmes étudiés	132
Figure 95 : Images de topographie et de phase obtenues en mode tapping.	132
Figure 96 : Images de topographie et de phase obtenues en mode AM-FM. Taille de la zone : 20 μm^2	133
Figure 97 : Images d'indentation et de rigidité obtenues en mode AM-FM. Taille de la zone 20 μm^2	134
Figure 98 : Courbes en traction de différents systèmes sollicité à 1 mm/s	135
Figure 99 : Courbes représentatives des essais de flexion 3 points sur les différents mélanges étudiés	136
Figure 100 : Micrographies MEB faciès de rupture zoom x500 du système époxy-amine	139

Figure 101 : Micrographies MEB faciès de rupture zoom x500 du système DER/IPDA/PEEK10% a) surface de l'éprouvette b) centre éprouvette c) fond de l'éprouvette ; système DER/IPDA/PEEK30% d) surface de l'éprouvette e) centre éprouvette f) fond de l'éprouvette	140
Figure 102 : Micrographies MEB faciès de rupture zoom x750 DER/IPDA/PEEK10%	141
Figure 103 : Micrographies MEB zoom x200 a) DER/IPDA/0% oPEEK b) DER/IPDA/3% oPEEK c) DER/IPDA/5% oPEEK d) DER/IPDA/10% oPEEK e) DER/IPDA/25% oPEEK.....	144
Figure 104 : Micrographies MEB zoom x1500 mélange DER/IPDA/5% oPEEK.....	145
Figure 105 : Micrographies MEB zoom x1000 mélange DER/IPDA a) topographie b) visualisation ...	145
Figure 106 : Variation de la ténacité à rupture d'un système thermdurcissable/PES en fonction de la température de réticulation, ● 140°C et ○ 180°C [167].....	147
Figure 107 : solution outillage rotomoulage + moule	154
Figure 108 : Photographie du master pour les éprouvettes de Choc Charpy et torsion rectangulaire	154
Figure 109 : schéma représentatif rondelle belleville.....	156
Figure 110 : Courbe du domaine élastique des rondelles belleville	156
Figure 111 : Schéma empilement des rondelles belleville	157
Figure 112 : Schéma de positionnement de l'outillage de rotomoulage	157
Figure 113 : Schéma du système d'asservissement	158

Liste des tableaux

Tableau 1 : Théories sur l'établissement de liaisons ou interaction de deux entités	24
Tableau 2 : Mesures du KIC sur des matrices époxy renforcées par des polymères hyperbranchés fonctionnalisés hydroxyles [89].....	43
Tableau 3 : Mesure du KIC d'époxy fonctionnalisé avec différentes proportions de thermoplastique	43
Tableau 4 : Résultats de la taille des particules	67
Tableau 5 : Résultats de circularité et du rapport de forme	69
Tableau 6 : Résultats DSC de la poudre PEEK 330 pf.....	70
Tableau 7 : Récapitulatif des données d'entrée du système DER332_PEEK.....	78
Tableau 8 : La viscosité en fonction de la température de la DER332	79
Tableau 9 : Vitesse et temps de sédimentation pour une particule dans le prépolymère	80
Tableau 10 : Répartition des particules de PEEK 5% et 10% dans une matrice époxy réticulé par rotomoulage	88
Tableau 11 : enthalpie et Tg des mélanges DER332_oPEEK25% avec et sans catalyseur	103
Tableau 12 : Influence de la température sur la viscosité des mélanges.....	107
Tableau 13 : Résultats d'enthalpie mesuré par DSC	108
Tableau 14 : Pourcentage de fonctions époxydes pouvant réagir avec le oPEEK.....	109
Tableau 15 : Enthalpie de réticulation et Tg en fonction de la proportion de oPEEK dans le mélange	116
Tableau 16 : Résultats d'enthalpie mesuré par DSC	119
Tableau 17 : Comparaison Tg et T α	121
Tableau 18 : Résultats obtenus lors des essais de traction de différents systèmes	135
Tableau 19 : Résultats des essais de flexion 3 points des différents systèmes étudiés.....	136
Tableau 20 : Résultats choc Charpy éprouvette sans entaille.....	138
Tableau 21 : Données fournisseurs VICTREX de résilience pour différents grades de PEEK réalisé en choc IZOD avec entaille à 23°C selon la norme ISO 180/A.....	138
<i>Tableau 22 : résultats des essais de Choc charpy en fonction des différentes proportions</i>	<i>142</i>
<i>Tableau 23 : Résultat du facteur d'intensité des contraintes</i>	<i>143</i>
Tableau 24 : Paramètres système DER332/IPDA	148
Tableau 25 : Taux de conversion théorique	148
Tableau 26 : Cahier des charges de l'outillage rotomoulage et du moule.....	153

Chapitre 1 : Etat de l'art

Introduction

Ce chapitre de l'état de l'art se compose de deux grandes parties. La première porte sur les mélanges thermoplastiques et thermodurcissables. Il sera présenté les paramètres physico-chimiques que l'on obtient dans un mélange ainsi que le principe de renforcement des matrices époxydes par l'ajout d'un thermoplastique.

La deuxième partie concerne les propriétés physico-chimiques à l'interface d'un liquide et d'un solide pour définir les mécanismes mis en jeu et aussi les paramètres permettant la stabilité ou le mouvement des particules dans un liquide.

1. Les mélanges thermodurcissables et thermoplastiques

1.1. Miscibilité

Le mélange de deux polymères peut être homogène ou hétérogène. Dans le premier cas, le mélange forme une unique phase alors, que dans le second il y en a au moins deux. Ce phénomène est appelé la miscibilité. Les mélanges de polymères peuvent être miscibles, partiellement miscibles ou immiscibles.

En effet, lorsqu'on mélange un polymère semi-cristallin noté A avec un polymère amorphe noté B on peut observer 3 cas différents :

- Le mélange est composé d'une unique phase (A+B), les polymères sont donc miscibles.
- Le mélange est composé d'une phase (A) et d'une autre phase (B), les polymères sont donc immiscibles.
- Le mélange est composé d'une phase homogène amorphe (A+B) et d'une phase cristalline (A), les polymères sont partiellement miscibles.

La miscibilité partielle peut provenir d'une phase amorphe et cristalline mais pas seulement, certains mélanges ont des miscibilités variantes en fonction de plusieurs paramètres comme la température ou bien la concentration de chaque entité dans le mélange [2].

Lorsque deux polymères sont immiscibles, on cherche à les compatibiliser en stabilisant la dispersion de la phase A dans la phase B ou inversement. Le mélange peut alors présenter, au niveau macroscopique, une synergie des propriétés sans pour autant avoir une miscibilité au niveau microscopique. Dans le milieu industriel, la compatibilisation est souvent recherchée pour améliorer les propriétés d'un matériau et répondre à un cahier des charges. La compatibilisation peut être réalisée par plusieurs méthodes comme le séquençage, le greffage, les réseaux interpénétrés ou l'introduction d'un agent compatibilisant.

Lorsque deux polymères de nature distincte sont miscibles, ils possèdent des propriétés et une composition homogène dans l'ensemble du matériau [3]. Ce sont des mélanges très intéressants car les interactions entre les deux entités sont très bonnes ; il n'y a pas de structuration particulière et les

propriétés évoluent avec la composition du mélange. Néanmoins, ce phénomène est assez rare et dépend de plusieurs paramètres :

- La composition
- La solubilité des matériaux doit être proche
- L'enthalpie de mélange doit être faible voire négative
- Une masse molaire faible
- La température

Certaines propriétés peuvent être prédites par des lois comme l'a mentionné dans ces travaux J. Furukawa [4] et s'expriment de la manière suivante :

$$C_m = \Phi_a \times C_a + \Phi_b \times C_b$$

Équation 1

Avec :

C_m : caractéristique du mélange

C_a : caractéristique du polymère A

C_b : caractéristique du polymère B

Φ_a : fraction volumique du polymère A

Φ_b : fraction volumique du polymère B

$\Phi_a + \Phi_b = 1$

La prédiction de la miscibilité d'un mélange passe souvent par la thermodynamique qui permet de prédire :

- La miscibilité en fonction des proportions des constituants à une certaine température
- Les propriétés interfaciales aussi nommé adhésion

D'après le second principe de la thermodynamique, la miscibilité d'un mélange est gouvernée par l'énergie de Gibbs de mélange ΔG_m , définie par l'équation :

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

Équation 2

ΔH_m : la variation de l'enthalpie de mélange

ΔS_m : la variation d'entropie de mélange

La stabilité des mélanges est dirigée par la valeur de ΔG_m [5]. La première condition, mais pas suffisante, pour que deux composés soient miscibles, est que ΔG_m soit inférieur à 0. Mais ce cas est rare car il est nécessaire qu'il existe des interactions préférentielles entre les deux polymères comme des liaisons hydrogènes afin de pouvoir lier les chaînes macromoléculaires en un réseau.

Les polymères de nature différente ont plus tendance à se repousser. Il faut essayer de diminuer au maximum ΔG_m . Cela peut s'avérer difficile car l'énergie de Gibbs est directement liée à la structure chimique du mélange [6], [7]. Dans ce cas, il est possible de travailler dans un état de non-stabilité. Il faut répartir la dispersion de la manière la plus homogène et la figer dans cette position.

L'énergie libre des mélanges est généralement estimée à l'aide de la théorie de Flory-Huggins s'exprimant par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = V_r \left(\rho_1 \varphi_1 \ln \left(\frac{\varphi_1}{M_1} \right) + \rho_2 \varphi_2 \ln \left(\frac{\varphi_2}{M_2} \right) \right) + \chi_{12}(T) \varphi_1 \varphi_2$$

Terme entropique Terme enthalpique

Équation 3

Avec :

R = constante des gaz parfaits

T = température (en °K)

V_r = volume de référence, pris comme le plus petit volume molaire du mélange

ρ_i = masse volumique de l'entité i

φ_i = fraction volumique de l'entité i

M_i = masse molaire de l'espèce i

χ₁₂ = paramètre d'interaction entre l'entité 1 et 2

La théorie de Flory-Huggins repose sur plusieurs hypothèses qui sont :

- L'isomolécularité des chaînes du polymère A et B ont une répartition idéale (réseau aléatoire sans volume exclu)
- La fraction volumique est égale à la fraction molaire.
- L'évolution de χ en fonction de la température est constante.

Elle est souvent utilisée pour expliquer les phénomènes de dispersion dans les mélanges de polymères [5], [8], [9].

Une diminution du paramètre d'interaction avec la température correspond à un comportement nommé UCST pour Upper Critical Solution Température. Le cas contraire est un comportement de type LCST pour Lower Critical Solution Temperature.

La plupart des mélanges TP/TD sont ceux dits « initialement miscibles ». Cependant, lorsque le mélange est chauffé, les masses molaires augmentent, ce qui entraîne une diminution du terme entropique de mélange. La conséquence est que l'énergie de Gibbs de mélange diminue au fur et à mesure. On observe donc une séparation de phase.

Lorsque deux entités ne sont pas miscibles, il existe deux méthodes fréquemment utilisées pour les rendre compatibles [10]. La première consiste à utiliser un copolymère préformé, de nature et de structure adaptées, susceptible d'interagir avec les deux entités du mélange. La seconde consiste à former de manière in situ un copolymère par réaction chimique à l'interface des deux entités du mélange.

La composition, la masse molaire, la miscibilité du copolymère avec les constituants du mélange à compatibiliser, la nature du copolymère sont les principaux paramètres influant sur l'efficacité du copolymère.

1.2. La solubilisation

Une mesure quantitative des propriétés cohésives d'une substance est l'énergie cohésive. Lorsqu'elle est exprimée par unité de volume, elle est appelée la densité d'énergie cohésive et est liée à la pression interne. Sa racine carrée est le paramètre de solubilité qui est utilisé pour corrélérer les interactions entre polymères. Trois composantes existent afin de distinguer les interactions de dispersion, polaire et de liaisons hydrogène.

Une méthode utilisée pour évaluer la miscibilité entre deux polymères est celle des paramètres de solubilité [11] :

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\sum i E_{coh,i}}{\sum i V_i}}$$

Équation 4

Avec :

$E_{coh,i}$ = énergie de cohésion du groupement chimique i

V_i = volume molaire du groupement chimique i

Pour les polymères qui ne peuvent pas être vaporisés, la détermination de δ se fait grâce à des mesures qui peuvent être effectuées par gonflement, viscosimétrie, calorimétrie, osmométrie...

Il existe aussi des tables où sont répertoriés les paramètres de solubilité [11] des différents groupements chimiques. Ces valeurs évoluent avec la température mais aussi en fonction du degré de polymérisation dans le cas d'un oligomère.

Ainsi, il est possible d'utiliser cet outil dans le but d'estimer la miscibilité mais une confirmation expérimentale est souhaitable.

1.3. Température de transition vitreuse d'un mélange

La mesure d'une température de transition vitreuse (T_g) peut s'avérer complexe lorsqu'on étudie un mélange de polymères. En effet, la T_g varie selon la composition du mélange mais aussi avec le taux de miscibilité. Ainsi, elle n'a pas le même comportement face à un mélange miscible, partiellement miscible ou immiscible [12] comme illustré dans la Figure 2.

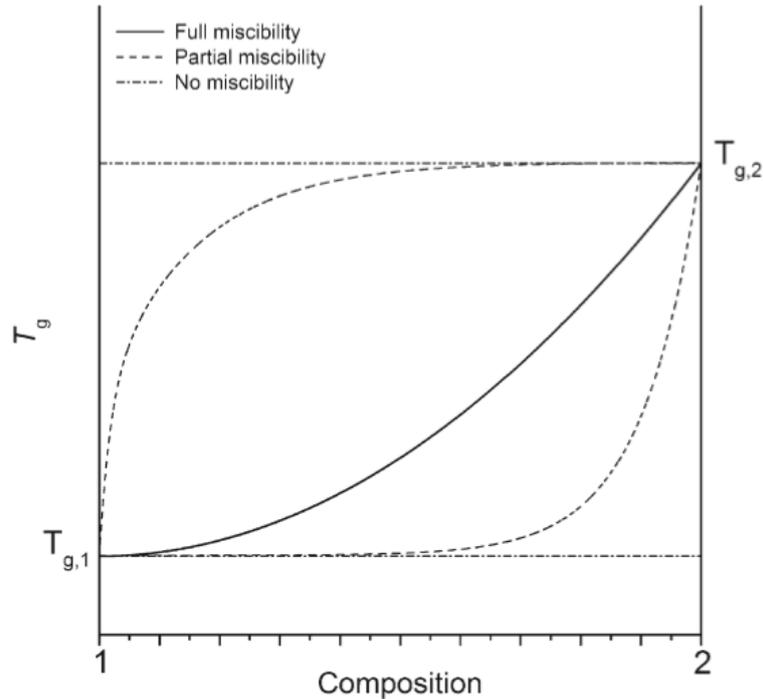


Figure 2 Comportement de la Tg d'un mélange [12]

Dans un mélange totalement miscible, on observe une unique Tg dépendante de la composition du mélange. Cette température aura une valeur comprise entre les Tg des deux entités.

Dans un mélange partiellement miscible mais compatible, on observe deux températures de transition vitreuse qui varient selon la composition du mélange.

Dans un mélange immiscible, on observe deux températures de transition vitreuse qui ne varient pas avec la composition du mélange. Ces températures sont celles de chaque entité.

C'est pourquoi la miscibilité ou immiscibilité d'un mélange déterminera les futures propriétés du matériau. La Tg est le reflet des caractéristiques et des propriétés du système, elle peut permettre de mesurer la compatibilité de deux entités. Beaucoup d'études ont été menées afin de déterminer des modèles permettant d'évaluer la température de transition vitreuse d'un mélange.

La formule, la plus couramment utilisée, est l'équation de FOX [13]. Voici l'équation pour un système à deux entités :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{x_1}{T_{g,1}} + \frac{1-x_1}{T_{g,2}}$$

Équation 5

x_i est le pourcentage en masse du composant i .

$T_{g,i}$ est la température de transition vitreuse du composant i pur.

Une autre équation est celle de Gordon-Taylor [14]:

$$T_g = \frac{x_1 T_{g,1} + k_{GT} (1 - x_1) T_{g,2}}{x_1 + k_{GT} (1 - x_1)}$$

Équation 6

k est une constante qui peut être ajustée selon le mélange.

La loi de Gordon-Taylor fut créée pour être appliquée au cas des copolymères. Elle suppose l'additivité et la continuité des volumes des unités répétitives des chaînes du polymère à la transition vitreuse.

Il y a aussi l'équation de Kwei [15] :

$$T_g = \frac{x_1 T_{g,1} + k_{KW}(1 - x_1) T_{g,2}}{x_1 + k_{KW}(1 - x_1)} + qx_1(1 - x_1)$$

Équation 7

Kwei ajoute un terme quadratique qui est proportionnel au nombre d'interactions dans le mélange et peut être considéré comme la contribution des liaisons hydrogènes à la déviation de T_g par rapport à la loi initiale. Les liaisons hydrogènes rigidifieraient le mélange, conduisant à une augmentation de sa température de transition vitreuse. Le paramètre q serait une mesure de cet effet.

2. Physico-chimie de l'interface solide/liquide

Les interactions physico-chimiques de surface de natures physiques ou chimiques différentes sont essentielles pour de nombreuses applications industrielles telles que l'adhésion et l'enrobage. Elles sont également présentes dans notre quotidien comme lors de solubilisation ou de dilution couramment réalisées en cuisine. De nombreux procédés comme la filtration, la floculation ou bien la dispersion sont influencés par les interactions solides/liquides, essentiellement paramétrées par les tensions interfaciales propres à chacune des phases. La compréhension des phénomènes interfaciaux passe par la caractérisation des propriétés de surface et de son énergie libre de surface.

L'introduction de poudre dans un liquide visqueux induit des changements d'interface. Notamment lorsqu'elle passe de la phase vapeur à la phase liquide. L'étude de solides divisés dans un liquide est très théorique et intègre des modèles bien connus. Cependant, les énergies de surface et les énergies interfaciales sont soumises à de nombreuses hypothèses et approximations.

2.1. Tension de surface des liquides

Les liquides ont une tendance à se contracter pour présenter une surface la plus infime possible. Ainsi, ils atteignent un état d'énergie libre minimale. Au cœur d'un liquide, une molécule est seulement entourée de molécules de même nature. Alors qu'une même molécule présente en surface, c'est-à-dire à l'interface liquide/vapeur sera en contact avec des molécules d'air et des molécules de liquide. L'énergie potentielle de la molécule en surface est plus faible qu'une molécule au cœur d'un liquide.

Le travail nécessaire pour amener une molécule en surface et la séparer des autres molécules qui sont liées par une force de cohésion est appelé la tension de surface. Elle est notée γ_{LV} et s'exprime en N/m.

La force de tension qui agit de manière parallèle à la surface et résiste à son allongement est mise en évidence. Le travail dW fourni pour déplacer le côté mobile soumis à une force f d'une distance dx à une même température est exprimé par l'Équation 8.

$$dW = 2 \times \gamma_L \times dx$$

Avec γ_L , la tension superficielle

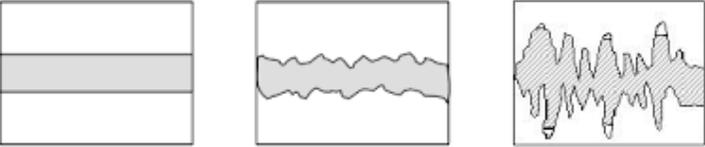
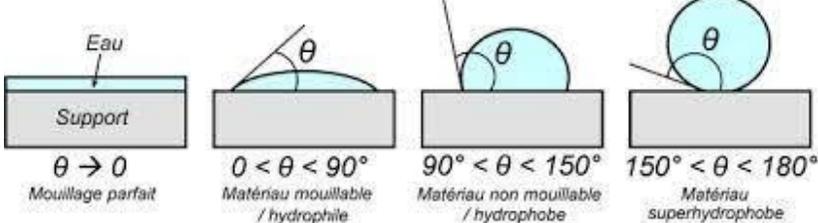
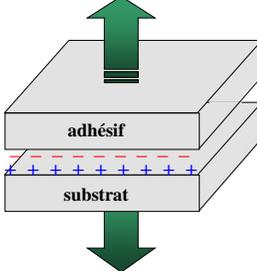
L'obtention de cette tension superficielle d'un liquide peut se faire de deux méthodes, soit par l'ascension capillaire, soit par la lame de Wilhelmy.

2.2. Tension de surface d'un solide

La notion de tension de surface ou énergie de surface peut être définie par l'adhésion et la cohésion ainsi que des forces à l'origine de ces phénomènes.

L'adhésion décrit les phénomènes physico-chimiques de deux matériaux qui sont mis en contact. Cette force est une mesure du degré d'attraction de deux surfaces qui créent une interface plus ou moins stable entre deux solides élastiques ou deux milieux viscoélastiques. A ne pas confondre avec l'adhérence qui est l'énergie nécessaire pour séparer deux entités liées par une surface commune. L'adhésion d'un liquide à la surface d'un solide est exprimée par le phénomène de mouillabilité.

Plusieurs théories permettent d'expliquer l'établissement de liaisons ou d'interactions entre deux entités et sont regroupées dans le Tableau 1 :

Théorie	Auteurs et référence	Principe	Schéma illustratif
Théorie mécanique	Mac Bain et Hopkins [16]	L'augmentation de la surface de contact liée à la rugosité entre le substrat et l'adhésif permet l'augmentation de l'adhérence	 <p>Surfaces trop lisses: pas d'ancrage</p> <p>Rugosité optimale: ancrage efficace</p> <p>Rugosité trop importante: concentration de contraintes dans les cavités restées vides</p>
Théorie chimique	Buchan et Rae [17]	La réaction chimique entre deux surfaces garantie résistance et durabilité par des liaisons covalente à forte énergie.	
Théorie de mouillabilité	Sharpe et Schonhorn [18]	L'adhésion dépend de l'intimité du contact entre l'adhésif et le substrat.	 <p>Eau</p> <p>Support</p> <p>$\theta \rightarrow 0$ Mouillage parfait</p> <p>$0 < \theta < 90^\circ$ Matériau mouillable / hydrophile</p> <p>$90^\circ < \theta < 150^\circ$ Matériau non mouillable / hydrophobe</p> <p>$150^\circ < \theta < 180^\circ$ Matériau superhydrophobe</p>
Théorie électrique	Derjaguin [19]	Il existe un transfert d'électron à l'interface provoquant des forces attractives.	 <p>adhésif</p> <p>substrat</p>

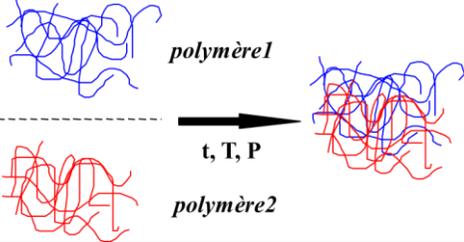
Théorie interdiffusion	Voyuskii [20]	L'inter-diffusion se produit par un enchevêtrement des macromolécules présentes à l'interface	
Théorie des couches de faible cohésion	Bikerman[21]	Dans le cas d'une forte cohésion de l'assemblage, la rupture n'a pas lieu à l'interface mais au voisinage de l'interface. Cette théorie suppose l'existence d'une interphase	

Tableau 1 : Théories sur l'établissement de liaisons ou interaction de deux entités

2.3. Cas des particules dans un liquide

2.3.1. La dispersion des poudres

La dispersion des poudres dans un liquide est un mécanisme connu de la littérature [22], [23] se décomposant en 4 phases décrites par le schéma de la Figure 3.

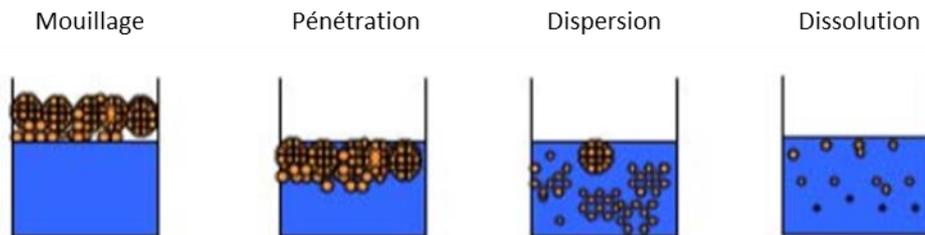


Figure 3 : schéma des différentes phases de l'incorporation d'une poudre dans un liquide

Il est difficile de donner un ordre ainsi que la dominance d'une phase pour un matériau donné [24].

a) Le mouillage

Dans cette phase, le lit de poudre repose à la surface du liquide. Par effet de capillarité, le liquide pénètre la poudre. Ce phénomène est dépendant de deux paramètres qui sont la porosité inter-particulaire et l'adhésion entre solide et liquide. Si les interactions solide/liquide sont supérieures aux interactions solide/solide alors la capillarité aura lieu de manière spontanée.

b) La pénétration

La phase de pénétration est le remplacement de tout l'air présente entre les particules par le liquide. Cette étape est guidée par la masse volumique apparente des particules qui doit être supérieure à la masse volumique du liquide.

c) La dispersion

La phase de dispersion distingue deux cas.

Les agrégats de poudre se manifestent dans le cas des poudres cohésives où sont formées des liaisons mécaniques entre les particules primaires à partir de la rugosité de surface des particules.

Les agglomérats sont une association d'agrégats et de particules primaires qui sont maintenu entre eux par des ponts solides. Durant cette phase le liquide doit casser les liaisons mécanique (agrégats) et dissoudre les ponts (agglomérats) afin d'obtenir une répartition homogène des particules dans le liquide.

d) La dissolution

Cette phase décrit des phénomènes chimiques intervenant dans le cas de particules solubles dans le liquide uniquement. Cette étape ne sera pas étudiée car les poudres utilisées dans cette étude ne sont pas solubles.

2.3.2. Stabilité des dispersions

L'intégration et la répartition d'une poudre dans un liquide se fait généralement sous agitation. De par sa vitesse, elle permettra également d'empêcher la déposition de particules dans le fond du contenant appelé phénomène de sédimentation.

La sédimentation de particules dans un liquide newtonien non soumis à une agitation est décrite par l'équation de Stokes. Pour une unique particule, la vitesse de chute est exprimée par l'Équation 9.

$$v = \frac{(\rho_p - \rho_l)gd^2}{18\eta_l}$$

ρ_p : masse volumique de la particule

d : diamètre des particules

ρ_l : masse volumique du liquide

η_l : viscosité du liquide

g : force de gravité

Équation 9 : Equation de Stokes

Afin d'éviter ce phénomène, le liquide doit être soumis à une turbulence constante qui permet aussi la distribution homogène des particules dans le liquide.

2.3.3. Agitation pour décoller une particule au fond du contenant

Les solides sont généralement plus denses que les liquides. Pour que le décollage d'une particule au fond d'un contenant se fasse, il faut que l'énergie cinétique de la turbulence soit du même ordre de grandeur que l'énergie potentielle des forces de gravité exprimée dans l'Équation 10.

$$\rho_l \frac{v'_{min}}{2} = d_p g |\rho_p - \rho_l|$$

Équation 10 : Equation de l'énergie cinétique en fonction de l'énergie potentielle des forces de gravité

Des travaux ont montré que la vitesse minimale en fond de contenant, v'_{min} est exprimée par l'équation [25].

$$v'_{min} = (\pi ND) 0,088 N_p^{7/18} (D/T)^{3/2}$$

Équation 11

La combinaison des relations précédentes donne la vitesse d'agitation minimale pour le décollage d'une particule dans le fond du contenant et exprimée par l'équation.

$$N_{min} = \frac{5,1}{N_p^{7/18}} \left(\frac{T}{D}\right)^{3/2} \left(\frac{d_p g |\rho_p - \rho_l|}{D^2 \rho_l}\right)^{1/2}$$

Équation 12

2.3.4. Agitation minimale de mise en suspension totale

Une suspension est dite totale lorsqu'aucune particule n'est immobilisée au fond ou en surface du liquide. La densité des particules est un paramètre fondamental qui sépare l'étude en deux cas, une densité plus importante que celle du liquide et une moins importante.

2.3.4.1. Les particules lourdes

Toutes les particules doivent être décollées du fond du contenant par la turbulence. Elle doit également assurer qu'aucune particule ne se dépose au fond. Cette corrélation a été mise en évidence dans les travaux de Zwietering [26] et mise en évidence dans l'équation [27] :

$$N_{Rm} = \Psi \left(\frac{D_T}{D_A} \right)^\alpha \frac{g^{0,45} (\rho_p - \rho_l)^{0,45} \mu_l^{0,1} d_p^{0,2} (W_s)^{0,13}}{(D_A)^{0,85} (\rho_l)^{0,55}}$$

Équation 13

N_{Rm} : vitesse de rotation de l'agitateur

D_T : diamètre de l'agitateur

W_s : rapport poids solide/poids liquide en %

ρ_l : masse volumique du liquide

D_A : diamètre du contenant

μ_l : viscosité du liquide

Ψ et α : constantes dépendante du mobile d'agitation

d_p : diamètre des particules

Dans ses travaux Zwietering prend pour valeur $\Psi = 1,5$ et $\alpha = 1,4$

2.3.4.2. Les particules légères

La tendance opposée aux particules reposant au fond correspond aux particules mouillées mais flottantes. La littérature [28] a déjà étudié la corrélation empirique entre un nombre de Froude et les caractéristiques géométriques du contenant et exprimée par l'équation.

$$(Fr)_{min} = \frac{ND^2}{g} = 0,036 \left(\frac{D}{T} \right)^{3,65} \left(\frac{|\rho_p - \rho_l|}{\rho_l} \right)^{0,42}$$

Équation 14

2.3.5. Agitation de suspensions homogènes

La répartition homogène de la phase solide dans le liquide ne peut être parfaite mais peut tendre à l'être. Le nombre d'Archimède correspond au rapport entre les forces de gravité et les forces résultant au mouvement de la particule. Pour un nombre d'Archimède supérieur à 10, un état de suspension stable ne peut être établi.

$$Ar = \frac{d_p^3 g |\rho_p - \rho_l|}{\rho_l \eta^2}$$

Équation 15

Ce n'est pas le cas des particules micrométriques qui ont un nombre d'Archimède inférieur à 10. De plus, d'autres forces d'interactions existent et sont présentées à la suite de cette partie.

2.3.6. Instabilité des poudres

L'intégration de poudre dans un liquide présente une stabilité sur un temps défini. En effet, les différents mouvements et forces qui agissent sur le système tendent à son instabilité. Toutes les formes d'instabilité sont présentées dans la Figure 4. Dans les systèmes de suspensions colloïdales, particules de tailles allant du nanomètre (10^{-9} m) au micromètre (10^{-6} m), le phénomène de séparation de phase et la formation d'agglomérats apparaît comme une instabilité induite par des effets tels que le mouvement brownien, la cristallisation, la contribution entropique ou encore la réduction des interactions [29]. En effet, lorsque les particules ont été intégrées au liquide et que la turbulence de mélange a cassé les agrégats, la dispersion est considérée comme complète et stable. C'est le cas, si le nombre de particules reste constant au cours du temps. Réellement, le mouvement brownien entraîne de nombreuses collisions qui tendent à réduire le nombre de particules [30].

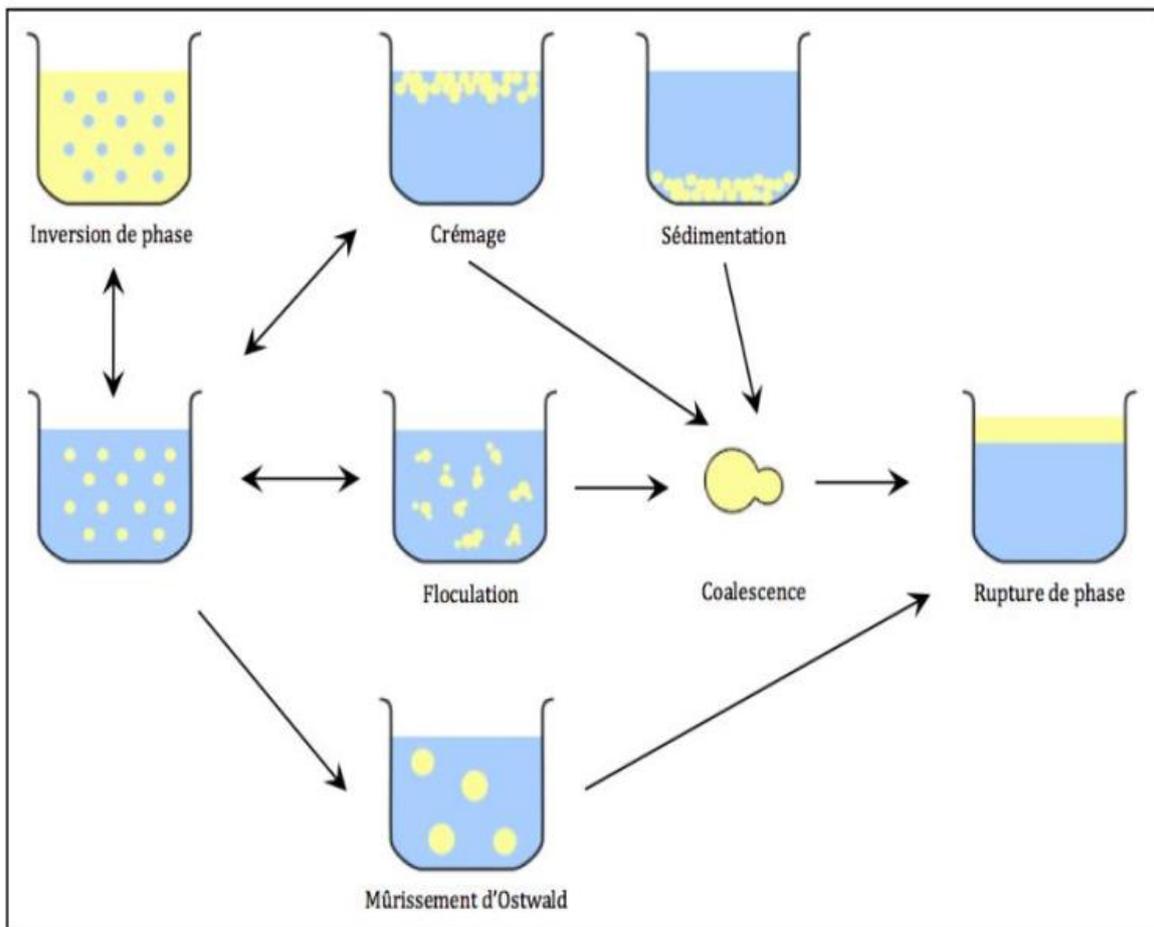


Figure 4 : schéma des différentes formes d'instabilité pour un système de particules dans un liquide

2.3.7. Inversion de phase

Les particules présentes dans le liquide représentent la phase dispersée. Cependant avec l'augmentation de proportion de la phase dispersée, il arrive un seuil pour lequel la phase dispersée devient majoritaire. Il est alors observé une inversion de phase.

2.3.8. Crémage et sédimentation

Le phénomène de crémage est observé lorsque la densité des particules est plus faible que la densité du liquide. La phase dispersée se propage alors vers le haut.

Le phénomène de sédimentation est le phénomène inverse et s'applique sur des particules ayant une densité supérieure à celle du liquide. Les particules migrent alors vers le fond pour constituer un lit de poudre. Ces deux phénomènes sont réversibles par création d'une turbulence suffisamment importante.

2.3.9. Flocculation

Le mouvement brownien entraîne un nombre important de collisions. Il existe des forces d'attraction entre les particules qui accroissent avec la réduction de la distance entre particules. Ainsi deux particules proches peuvent rester en contact. Ce phénomène, appelé la flocculation [31] dépend de la concentration, des propriétés physiques des particules, de la viscosité et de la température du liquide. La tendance d'une poudre à s'agglomérer se mesure en calculant l'énergie d'attraction moléculaire.

2.3.10. Murissement d'Ostwald

Dans un système avec une phase dispersée composé de gouttelettes de différentes tailles, les gouttelettes qui se rencontrent tendent à minimiser leur rapport surface/surface pour diminuer la tension interfaciale. Ainsi les gouttelles de petite taille se diffusent dans les plus grosses pour former de plus grandes gouttelettes. Ce phénomène d'augmentation du rayon des gouttelettes dû à l'effet d'Ostwald a été mis en évidence [32] et résumé dans l'équation suivante :

$$R^3 = \left(\frac{4}{9}\right) D \xi t$$

Équation 16

t : temps

D : coefficient de diffusion des macromolécules des gouttes dans la matrice

ξ : coefficient déterminé par l'équation suivante :

$$\xi = \frac{2\gamma_0}{\Delta C^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial C} \right)}$$

Équation 17

γ_0 : tension interfaciale

ΔC : différence de concentration de la phase dispersée

$\frac{\partial \mu}{\partial C}$: gradient de potentiel chimique en fonction de la concentration

2.3.11. Coalescence

Le phénomène de coalescence est lui aussi irréversible et peut être la conséquence de phénomène tel que le crémage, la sédimentation ou bien la floculation. Les particules ayant formées des agglomérats tendent à n'en former qu'une seule. Ce comportement Newtonien est dissociable en 4 phases :

- Rapprochement des particules les unes des autres ;
- Disparition de la phase majoritaire entre les deux particules ;
- Création d'un pont entre les deux particules ;
- Fusion des deux particules pour n'en former qu'une seule.

Le paramètre dominant de ce phénomène est la fraction volumique de la phase dispersée.

3. Renforcement et mécanisme de rupture

3.1. Présentation de la résilience et des mécanismes de ruptures

Le principe de résilience consiste à rompre, d'un seul coup, une éprouvette entaillée en utilisant un mouton pendule comme illustré en Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un mouton pendule Figure 5.

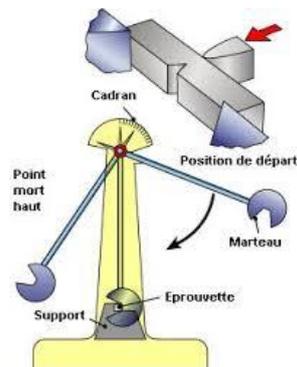


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un mouton pendule

Au début, le marteau est écarté de la verticale à une hauteur correspondant à une énergie de départ W_0 .

La valeur de l'énergie absorbée ou perdue par le mouton pendule est donnée par la formule suivante :

$$U = W_0 - W_1$$

Équation 18

Avec : W_0 = L'énergie potentielle du pendule (marteau) au départ (J)

W_1 = L'énergie potentielle du pendule (marteau) à l'arrivée (J)

U = L'énergie perdue par le marteau au moment de l'impact (J)

La résilience, notée K , est l'énergie exprimée en Joules par cm^2 nécessaire pour rompre l'éprouvette, soit :

$$K = \frac{U}{Se} = \frac{(W_0 - W_1)}{Se}$$

Équation 19

Avec : Se = Section au niveau de l'entaille.

3.1.1. Notion de comportement ductile et fragile

Le comportement d'un matériau lors de sa rupture est décrit soit par un comportement dit fragile soit ductile. Cette qualification binaire peut être énigmatique car le comportement en rupture d'un matériau dépend de nombreux critères comme l'énergie dissipée, l'aspect des faciès de rupture mais aussi le mode de déformation que subit le matériau lors de sa rupture. Dans leur travaux, Ward et Hadley [33] proposent un critère mécanique simplifié défini à partir de courbes contrainte-déformation comme illustré en Figure 6.

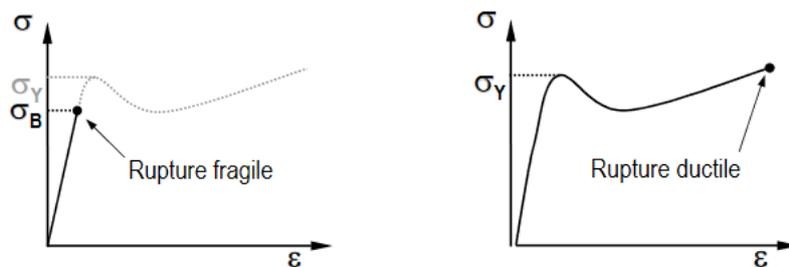


Figure 6 : Courbes théoriques déformation contrainte de polymères à rupture fragile et ductile

Si la rupture du matériau se trouve dans le régime de déformation élastique alors elle est qualifiée de fragile. Dans ce cas, l'énergie dissipée lors de la rupture est faible. La propagation de la fissure est instable avec une déformation restituée en grande partie par l'échantillon. Au contraire, le comportement ductile s'accompagne d'une déformation plastique étendue du matériau avec une énergie dissipée plus importante et la propagation de la fissure est stable.

Il est nécessaire de préciser que le comportement d'une rupture fragile ou ductile ne caractérise pas le matériau. En effet, pour un même matériau, la forme de l'échantillon ou la sollicitation exercée peuvent modifier le comportement à rupture du matériau.

D'autres paramètres comme la température, la déformation ou la présence d'une entaille plus ou moins profonde peuvent également influencer le comportement à rupture du matériau. Cette évolution d'un comportement à rupture fragile à ductile est nommée la transition ductile-fragile.

Même si elle a été créée pour des applications métalliques, l'hypothèse de Ludwig-Davidenkov-Orowan [34] permet d'interpréter cette transition. Elle est présentée comme une compétition entre deux mécanismes de ruptures indépendants.

Une rupture ductile se produit après déformation plastique du matériau alors qu'une rupture fragile résulte de l'ouverture et de la coalescence catastrophique de microfissures. La contrainte associée à une rupture ductile, notée σ_y pour yield stress, est inférieure à la contrainte à rupture fragile, notée σ_b pour brittle strength. Elles sont indépendantes. σ_y varie avec la mobilité des chaînes du polymère et donc diminue avec l'augmentation de la température et la diminution du taux de déformation. Au contraire, σ_b est peu sensible à la température et au taux de déformation, cependant il varie avec la structure et les défauts du matériau.

3.1.2. Propagation de la fissure d'une matrice époxyde

D'après les conditions de sollicitation, la propagation de la fissure d'un système époxyde peut s'effectuer de manière continue et stable ou de manière intermittente et saccadée (stick-slip) comme illustré à la Figure 7. Les travaux de Lemay et al. [35] ont montré que la propagation stick-slip est la conséquence d'un émoussement de la pointe de fissure qui est dû à une déformation plastique locale par cisaillement.

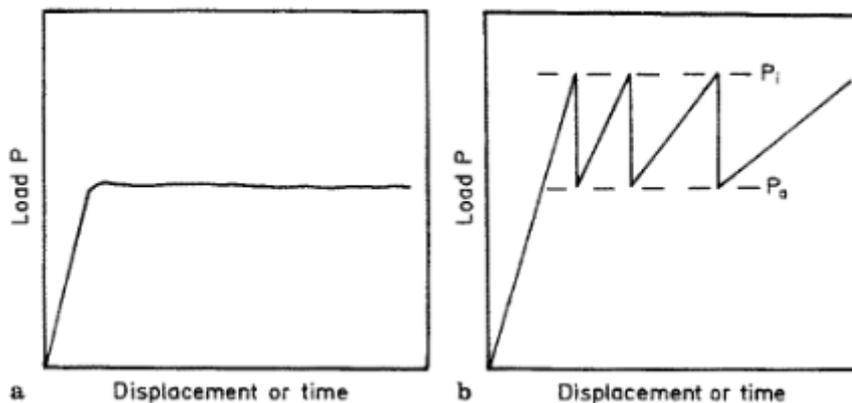


Figure 7 : Schématisation en géométrie torsion double des courbes caractéristiques des modes de propagation de fissures dans les résines époxy-amine : a) Propagation continue ; b) Propagation discontinue [36]

Dans le cas d'une sollicitation réalisée avec un montage à double torsion, cas le plus courant de la littérature des résines époxydes, la complaisance de l'échantillon, qui est le rapport entre la déformation du matériau et la contrainte qui la provoque, augmente de manière linéaire avec la longueur de la fissure [37]. Les forces à l'initiation (P_i) et à l'arrêt (P_a) sont constantes et dépendent seulement des conditions de sollicitation et de la physico-chimie du matériau. Le report des valeurs associées au facteur d'intensité de contrainte critique relative à l'initiation et à l'arrêt de propagation, donne les schémas de la Figure 8, représentatifs des types de propagation de fissure que l'on trouve dans les résines époxy en fonction de la sollicitation.

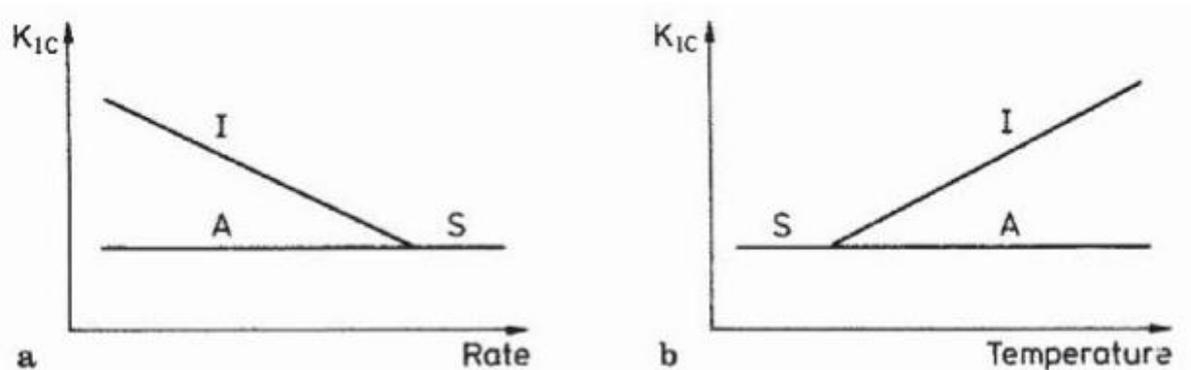


Figure 8 : Schématisation de la ténacité à rupture en géométrie torsion double en fonction a) de la vitesse de sollicitation et b) de la température ; A= Arrêt; S= Propagation stable [35].

Dans le cas d'une propagation stick-slip, l'état initial (I) dépend de la température, de la vitesse de sollicitation et de la masse molaire entre les points de réticulation, M_c . L'état d'arrêt (A) est lui juste sensible à la masse molaire entre les points de réticulation [35].

3.1.2.1. Effet de la vitesse de sollicitation

La vitesse de sollicitation joue un rôle important sur la propagation de la fissure comme illustré à la Figure 9. Des études sur des systèmes époxy amine à différentes proportions stœchiométriques, montrent que lorsque la vitesse de sollicitation augmente alors la propagation de la fissure passe de stick-slip vers une propagation continue [36], [38], [39]. En effet, on note une diminution de l'écart de ténacité entre l'amorçage légendé « initiation » de la fissure et la propagation légendée « arrêt » qui témoigne d'un changement de régime de propagation vers une propagation continue.

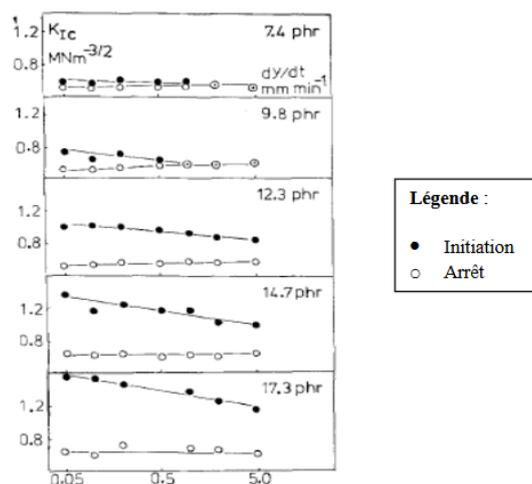


Figure 9 : Influence de la vitesse de sollicitation et de la quantité de durcisseur aminé sur la ténacité [38].

Les proportions du système étudié sont définies en phr (per hundred parts of resin). La proportion stœchiométrique du système est autour des 14 phr. On remarque sur la Figure 9, que l'ampleur du stick-slip augmente avec le taux de durcisseur dans le mélange [40], [41]. Les proportions du mélange ont donc une influence sur le mode de propagation.

3.1.2.2. Effet des paramètres matériaux et cuisson

Il existe de nombreux paramètres agissant sur la restitution d'énergie G_I comme le montre Scoot et al. [42]. La Figure 10 et la Figure 11 présentent le taux de restitution d'énergie en fonction de la vitesse de sollicitation et du rapport stœchiométrique. La comparaison des deux figures permet également de mettre en avant la différence de température de post réticulation.

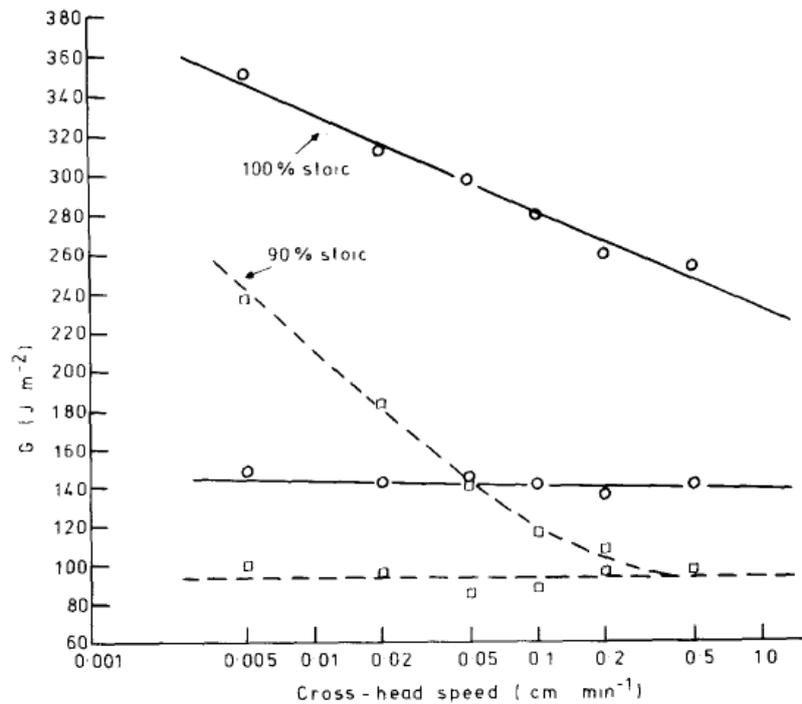


Figure 10 : Variation de l'énergie de fracture en fonction de la vitesse de sollicitation, avec post cuisson à 160°C [42]

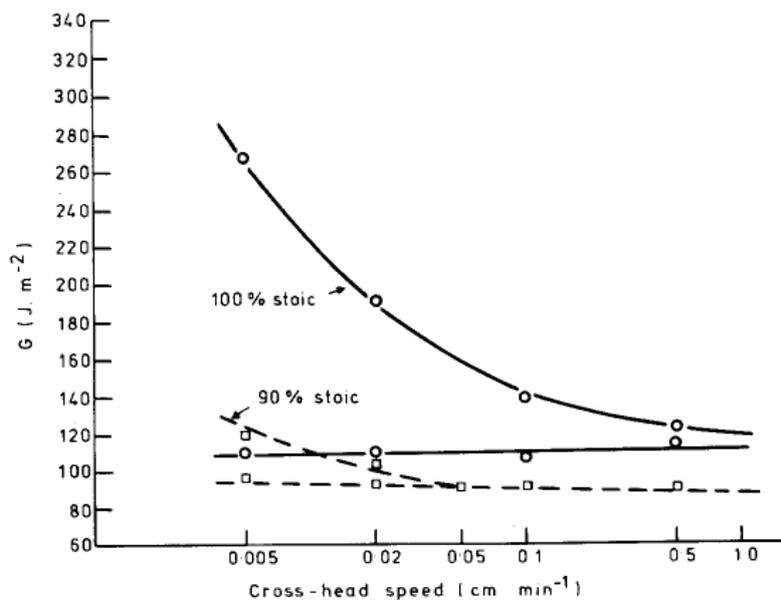


Figure 11 : Variation de l'énergie de fracture en fonction de la vitesse de sollicitation, avec post cuisson à 80°C [42]

Dans la Figure 10 et la Figure 11, les courbes supérieures représentent l'énergie d'initiation G_I et les courbes inférieures représentent l'énergie d'arrêt G_A . Les résultats présentés prouvent que la

propagation de la fissure est extrêmement sensible au programme de cuisson et à la proportion de durcisseur. L'abaissement de proportion de durcisseur ou de la température a pour effet de diminuer G_i et G_A . Cependant, l'énergie d'initiation est plus sensible à ces deux paramètres.

En effet, 10% de la proportion stœchiométrique correspond seulement à un changement de 0,8 % en masse du mélange résine/durcisseur. Il est donc nécessaire d'être précis et méticuleux lors de la préparation des matériaux époxydes pour effectuer des essais de rupture. L'augmentation de la longueur moléculaire du durcisseur augmente très significativement l'énergie d'amorçage mais a peu d'effet sur l'énergie d'arrêt.

Dans leurs travaux Marks et Snelgrove [43] mettent en évidence l'influence du taux de conversion sur le facteur d'intensité des contraintes en fonction du durcisseur utilisé. Les résultats sont présentés à la Figure 12.

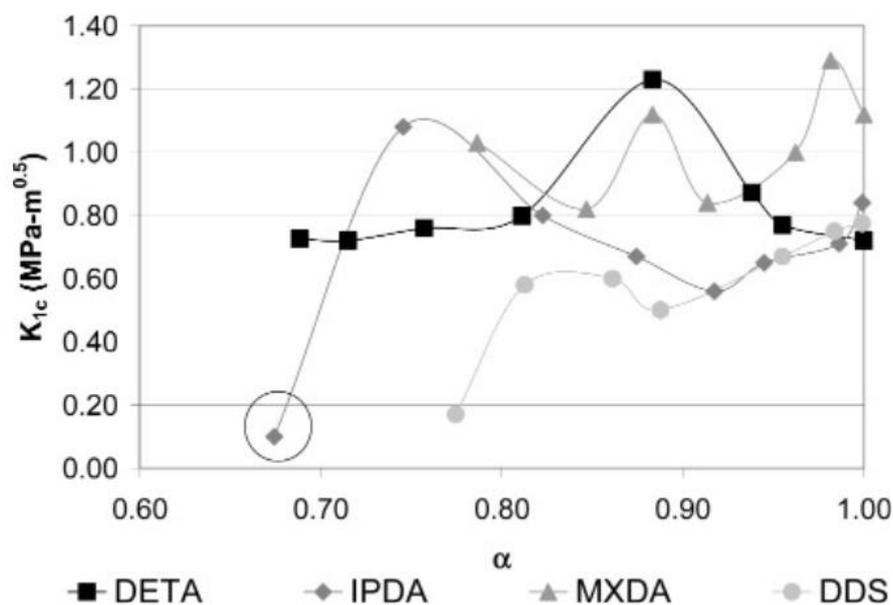


Figure 12 : facteur d'intensité des contraintes en fonction du taux de conversion et de plusieurs durcisseurs [43]

En fonction du durcisseur utilisé, le facteur d'intensité des contraintes (K_{1c}) ne varie pas de la même manière en fonction du taux de conversion. Par exemple le K_{1c} maximal du durcisseur IPDA est pour un taux de conversion de 0,75 alors que pour le DDS, il est obtenu pour un taux de conversion de 1.

3.1.2.3. Effet de l'eau

Un aspect non négligeable dans les systèmes époxy-amine est la présence d'eau. Son absorption est réalisée par liaison hydrogène par des fonctions dans le réseau hydrophiles [44], [45] et par diffusion des molécules d'eau dans le réseau [46], [47]. Ce phénomène d'absorption est amplifié avec l'augmentation de la température [48] et la diminution de la densité de réticulation [46]. La présence d'eau dans un système époxy a un impact direct sur la température de transition vitreuse mais favorise également une propagation de la fissure en mode stick-slip [40], [49], ce qui coïncide avec une plastification de la pointe de fissure par diffusion des molécules d'eau [50].

3.1.3. Principe du renforcement à la fissuration

Le renforcement a pour objectif de prévenir la formation d'une fissure et/ou de s'opposer à sa propagation. Ainsi le système matrice-particules doit être capable de dissiper l'énergie. Lorsque la fissure est formée, le renforcement consiste à ce que l'énergie responsable de sa propagation soit répartie sur un large domaine afin de réduire les contraintes locales. Une des méthodes pour dissiper l'énergie est la déformation plastique du matériau.

3.1.3.1. Renforcement des matrices thermodurcissables

Les premiers mélanges de polymères linéaires incorporés à des matrices thermodurcissables datent de la fin des années 1960. Les premiers à avoir travaillé sur ce type de système sont Riew et Gilham qui avaient pour but le renforcement aux chocs des matrices thermodurcissables époxy en leur ajoutant des élastomères de la famille des poly(butadiène co-acrylonitrile) ou CTBN. Leurs travaux ont démontré que l'ajout de copolymères partiellement miscibles à la matrice permet d'augmenter la résistance aux chocs [51]–[53].

Cette amélioration vient de la modification du champ des contraintes autour des particules d'élastomère et au transfert des efforts entre la matrice et les nodules comme illustré sur la Figure 13.

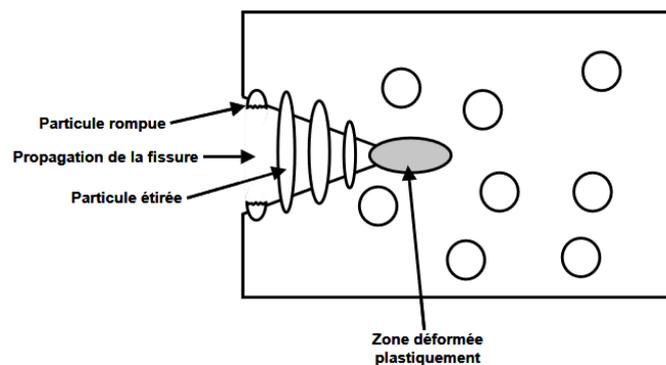


Figure 13 : Schéma de la propagation de la fissure dans une matrice TD chargée par des nodules d'élastomères [54]

Ce système de renforcement est limité car l'ajout d'élastomère dans la matrice a aussi pour effet de diminuer la température de transition vitreuse, réduire le module de Young ou la contrainte à la rupture. C'est pourquoi dans les années 80, l'ajout d'élastomère fut remplacé par l'ajout de thermoplastiques à haute température de transition vitreuse ou semi-cristallin. Ainsi, beaucoup de mélanges ont été étudiés avec les plus courants étant, le polyéthersulfone (PES), polyetherimide (PEI), poly(phénylèneoxyde) (PPO), polyimides (PI) ... Cependant, leur ajout modifie énormément la viscosité du matériau ce qui rend leur processabilité beaucoup plus compliquée et onéreuse [54]–[56].

Des compromis ont été réalisés ces dernières années par l'utilisation de copolymères à blocs incluant une phase élastomère et une phase thermoplastique. L'incorporation de tels matériaux conduit à des améliorations de la tenue aux chocs tout en maintenant la température de transition vitreuse, la tenue mécanique et la processabilité [57]–[60]. Toutes les études présentées font références à des charges ayant une bonne adhésion dans la matrice. Dans notre étude, le thermoplastique PEEK n'est pas

miscible avec les résines époxydes. Il est donc très probable que l'adhésion entre ces deux entités ne soit pas idéale.

La séquence de défaillance d'un composite chargé de particules est représentée sur Figure 14. En supposant une mauvaise liaison entre la charge et la matrice, la charge se détache facilement de la matrice en créant des vides (étape I). Avec une déformation plastique supplémentaire, ces vides se développent dans la direction de la contrainte, formant des trous en forme de creux autour des particules (étape II). Dans l'étape suivante de chargement, le reste de la matrice se déforme dans des conditions de cisaillement jusqu'à ce que les trous précédents se fusionnent et qu'une fracture finale se produise. Le décollement à l'étape I dépend évidemment de la forme de la charge (effet de concentration des contraintes) et de l'adhérence charge-matrice. Les niveaux de déformation aux étapes II et III sont considérablement réduits en augmentant la fraction volumique de charge, V_f , et donc en diminuant la distance interparticulaire. Cela conduit finalement à une transition ductile-fragile. Bien entendu, la capacité d'étirement de la matrice aux étapes II et III est contrôlée à la fois par la distance interparticulaire et par la déformabilité de la matrice.

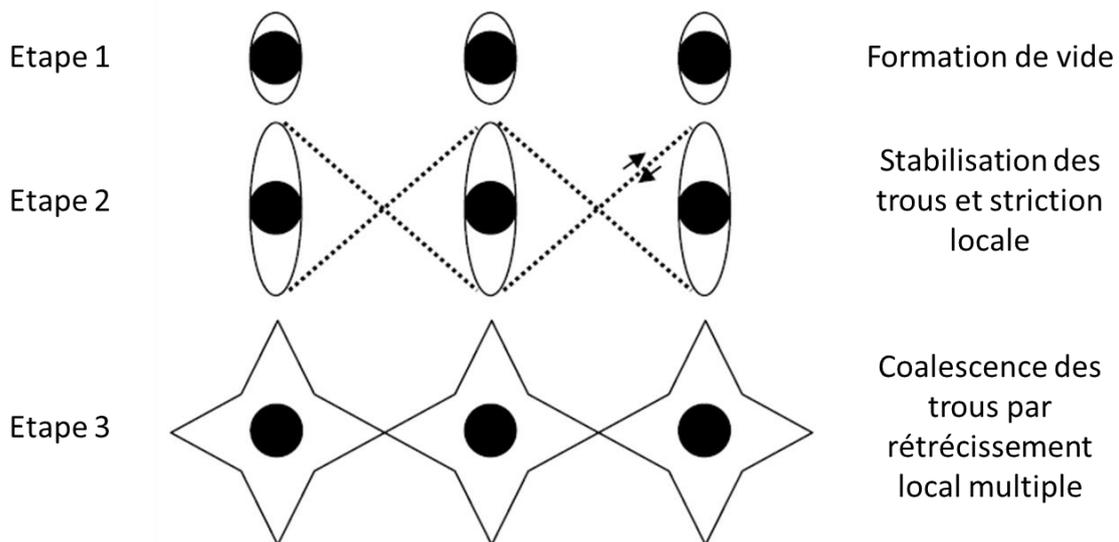


Figure 14 : Etapes de formation de fissures autour de particules rigides dans une matrice [61]

Avec : Se = Section au niveau de l'entaille.

Comme l'a montré la bibliographie, le renforcement des matrices par des particules nécessite une répartition homogène des charges dans la matrice mais aussi une forte adhésion. C'est pourquoi le travail de ce chapitre consistera dans une première partie à étudier la répartition des charges et la rendre le plus homogène possible et dans une seconde partie, à caractériser mécaniquement cette matrice en passant par l'étude de l'adhésion des charges dans la matrice époxyde.

3.1.3.2. Rôle des inclusions avant l'apparition de la fissure

Considérons un matériau soumis à une certaine contrainte et possédant des particules de renforts. Au voisinage d'une particule, le champ des contraintes est modifié [62]. Dans le cas où le module de la particule est inférieur à celui de la matrice, la contrainte est environ deux fois supérieure à l'interface

entre la matrice et la particule que dans la matrice elle-même. En cas de forte liaison entre la particule et la matrice, la tension uniaxiale devient triaxiale. De plus, si la particule est rigide alors la concentration des contraintes se situe au niveau des pôles de la particule.

Lorsque la fraction volumique entre particules augmente, les effets liés aux concentrations des contraintes sont de plus en plus importants et favorisent l'apparition de plan de cisaillement. Lorsqu'un phénomène de cavitation est observé, la zone concernée blanchit, les contraintes diminuent ainsi qu'un accroissement des plans de cisaillement.

3.1.3.3. Rôle des inclusions pendant la propagation de la fissure

Une fois que la propagation de la fissure a commencé plusieurs phénomènes apparaissent selon la nature de la particule mais tous ont un rôle dans la dissipation de l'énergie [62] :

- La surface de rupture se voit augmenté grâce à la rugosité générée par les particules
- La particule peut former un pont élastique avant d'être déchirée. Ce mécanisme est appelé Crack-bridging et est illustré à la Figure 15. Il requiert une excellente adhésion de la particule dans la matrice. Les thermoplastiques les plus tenaces sont les plus efficaces.
- Les particules dispersées dans la matrice font obstacles à la progression de la fissure. Ainsi, la trajectoire de propagation augmente, ce qui a pour effet de diminuer la vitesse de propagation de la fissure. Ce mécanisme est appelé « crack-front pinning » et est illustré à la Figure 15.
- La combinaison composée d'une formation d'une zone plastique et une décohésion des particules entraîne un émoussement qui ralentit la fissure par diminution de la concentration de contraintes. Dans le cas d'une propagation stick-slip, la fissure peut s'arrêter. Ce mécanisme est intitulé « crack blunting »
- Une déviation de la fissure provoque un changement de mode de rupture qui implique une augmentation de la ténacité. Ce mécanisme est appelé « crack deflection »

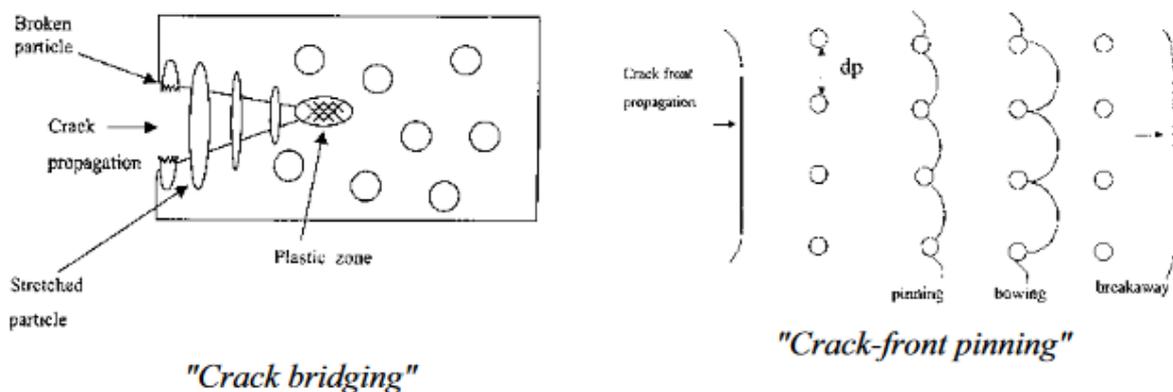


Figure 15 : Schéma des mécanismes de renforcement luttant contre la propagation d'une fissure [62]

3.1.4. Stratégies de renforcement des matrices époxy

De nombreuses solutions ont été étudiées afin d'améliorer la ténacité des systèmes époxy mais tous utilisent l'incorporation d'une phase dans la matrice. La littérature distingue plusieurs agents :

- Les élastomères
- Les particules rigides
- Les polymères hyperbranchés
- Les thermoplastiques hautes performances

3.1.4.1. Ajout d'élastomères

Les premiers mélanges de polymères linéaires incorporés à des matrices thermodurcissables datent de la fin des années 1960. Les premiers à avoir travaillé sur ce type de système sont Riew et Gilham qui avaient pour but le renforcement aux chocs des matrices thermodurcissables époxy en leur ajoutant des élastomères de la famille des poly(butadiène co-acrylonitrile) ou CTBN. Leurs travaux ont démontré que l'ajout de copolymères partiellement miscibles à la matrice permet d'augmenter la résistance aux chocs [51]–[53].

La littérature a montré l'ajout d'un bon nombre d'élastomères aux résines époxydes comme les polysiloxanes, les fluoroélastomères ou encore les élastomères acrylate [63]. Mais les plus fortes améliorations de ténacité ont été obtenus à l'aide de copolymères de butadiène et d'acrylonitrile terminés par des fonctions réactives de type amine (ATBN), carboxyle (CTBN), hydroxyle (HTBN) ou époxyde (ETBN) [64]–[68].

Les concentrations d'élastomères sont généralement comprises entre 3 et 20%. Les paramètres influant sur la ténacité sont bien évidemment la proportion d'élastomères ajoutée au mélange mais aussi la masse molaire des différentes entités, la nature des groupes terminaux et la variation de motifs acrylonitrile. Cette dernière détermine le degré de polarité de l'élastomère et la masse molaire de l'additif qui influent le plus sur la compatibilité du mélange. Un bon moyen pour l'obtention d'une bonne cohésion entre les différents constituants du mélange est que les fonctions terminales de l'élastomère puissent réagir avec le prépolymère. Ainsi, le renforcement du matériau est favorisé. Néanmoins, une trop grande miscibilité de l'élastomère agit comme plastifiant et abaisse la température de transition vitreuse du mélange.

Les différentes études sur le sujet permettent d'affirmer que le CTBN conduit au meilleur renforcement. En particulier, Kinloch et al. [65], [66] ont montré que la ténacité est améliorée lorsque la fraction volumique de la phase CTBN dispersée augmente cela induit également une diminution du module et de la contrainte à la rupture. Dans leur travaux, Bucknall et Partridge ont observé que la miscibilité de la phase caoutchoutique dépend de la nature du prépolymère mais surtout de sa densité de réticulation.

3.1.4.1.1. Tailles et distribution de taille des particules

Dans un mélange contenant des élastomères sous forme liquide, il est difficile de maîtriser la taille des particules ainsi que leur distribution tout en gardant le contrôle des autres paramètres tel que la fraction volumique et les conditions de réticulations optimales.

La plage de tailles de particule idéale semble située entre 0,1 et 5 μm mais très peu de données dans cette plage sont concluantes. Sultan et McGarry [68] ont montré que des particules de 1,2 μm sont plus efficaces que des particules d'un diamètre compris entre 0,02 et 0,03 μm , mais ils n'ont pas pris en compte la fraction volumique. Huang et al. [69] ont mis en évidence une faible ténacité pour des particules très fines (0,025 μm) comparée à des particules ayant un diamètre moyen de 2 μm . Les travaux de Kunz-Douglas et al. [70] et Pearson et Yee [71] trouvent que les particules de 0,1 μm sont plus efficaces que les particules situées entre 40 et 100 μm mais dans les deux cas ils arrivent à cette conclusion en utilisant des grades de matière différents. Il n'est donc pas surprenant de trouver d'autres travaux [72]–[74] déclarant que la taille des particules n'est pas un facteur significatif.

Les effets d'une distribution granulométrique bimodale ont été étudiés et constituent aussi un problème avec des preuves contradictoires. Riew et al. [75] ajoutent du bisphenol-A au système conventionnel DGEBA/piperidine/CTBN afin de créer une distribution de particules bimodales. Bascom et al [76] utilisent une autre méthode en utilisant l'élastomère sous forme liquide et solide. Dans les deux cas, ils montrent que la distribution des particules bimodales améliore la synergie et la ténacité. Toutefois, les études réalisées n'ont pas réussi à maintenir les autres paramètres constants comme la densité de réticulation et la fraction volumique.

Un système contenant 2 types de caoutchouc a été étudié par Pearson et Yee [71]. Le premier contient des particules entre 1 et 2 μm alors que le second a des particules entre 100 et 200 μm mais aucune synergie n'a été trouvée. Plus récemment, Chen et Jan [77] ont affirmé qu'un mélange contenant deux différents CTBN avec une distribution bimodale de particules de 0,2 et 1,4 μm donne lieu à une augmentation en ténacité que chaque CTBN testé séparément.

Kunz et al. [78] affirment qu'une distribution de tailles est plus importante que la fraction volumique des particules. Cependant, aucune comparaison n'a été faite avec un système ayant une distribution granulométrique fine. Wang et al. [79] en utilisant du PBA fonctionnalisé ont constaté qu'une distribution multiple des tailles de particules donnait des meilleurs effets de durcissement. Cependant, pour obtenir cela, ils ont modifié la fonctionnalité du PBA ce qui peut aussi avoir un effet sur la ténacité du matériau.

3.1.4.1.2. Les mécanismes de fissuration

Le renforcement d'une matrice est basé sur les phénomènes de cavitation et les bandes de cisaillement [66], [71]. L'ajout de particules d'élastomères entraîne une augmentation des phénomènes de cavitation mais aussi la présence de zones de déformation plastique. Il a été montré par Chen et al. [80] qu'une bonne interface entre les particules et la matrice favorise le mécanisme de cavitation.

Le renforcement d'une matrice peut être attribué à 3 mécanismes appelés bande de cisaillement (shear yielding), cavitation (voiding) et le pontage de l'élastomère (rubber bridging) qui sont représentés à la Figure 16 [81], [82]

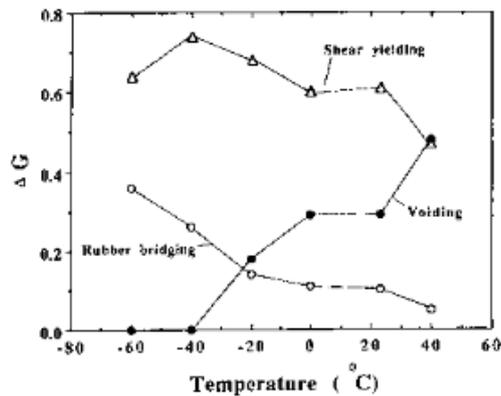


Figure 16 : Contribution relative des trois phénomènes responsables du renforcement des précurseurs époxyde par un élastomère, en fonction de la température

L'utilisation de copolymères a montré de fortes améliorations de la ténacité sans avoir d'influence majeure sur les autres propriétés mécaniques. Cependant, il est observé une diminution de la température de transition vitreuse qui peut être limitante pour certaines applications.

3.1.4.2. Ajout de particules rigides

L'ajout de particules rigides aussi appelées cœur-écorce est obtenu par polymérisation par émulsion et son composé de poly(butylacrylate) (PBuA) au cœur entouré de poly(méthacrylate de méthyle-co-glycidyle méthacrylate) (PMMA-co-PGMA), de l'éthylène diméthacrylate de glycole servant d'agent de réticulation [83]. Ce type de particules, ajouté à un système DGEBA-metaphényldiamine améliore la ténacité du matériau en fonction de la quantité de particules ajoutée ainsi que de leur taille. Le système obtenant la meilleure énergie de rupture (entre 300 et 400 J/m²) était composé de 20% de particules d'une taille de 400 nm [83].

Les travaux de Bécu-Longuet [84] ont obtenu des résultats similaires avec une taille optimale de particule de 460 nm et une fraction volumique de 24% correspondant à un K_{Ic} de 2 MPa.m^{1/2}.

Day et al. [85] utilisent des particules plus complexes qui contiennent un cœur plastique de PMMA réticulé, une écorce d'élastomère PBA réticulé et une couche tertiaire de poly(MMA-co-EA-co-GMA) comprenant 15% de méthacrylate de glycidyle (GMA). Ajoutées à un système DGEBA/diamino-3,5-diéthyltoluène, elles permettent une amélioration de la ténacité supérieure à celle obtenue par l'ajout de CBTN.

Les mécanismes de renforcement avec des particules cœur-écorce sont identiques à ceux rencontrés avec les élastomères [62], [86]. Ce choix de particules donne des résultats notables qui peut cependant être gêné par la formation d'agrégats qui peuvent conduire à des problèmes de mise en œuvre de la résine.

L'ajout de particules sphériques de silice a montré une amélioration significative du facteur d'intensité des contraintes comme montré à la Figure 17.

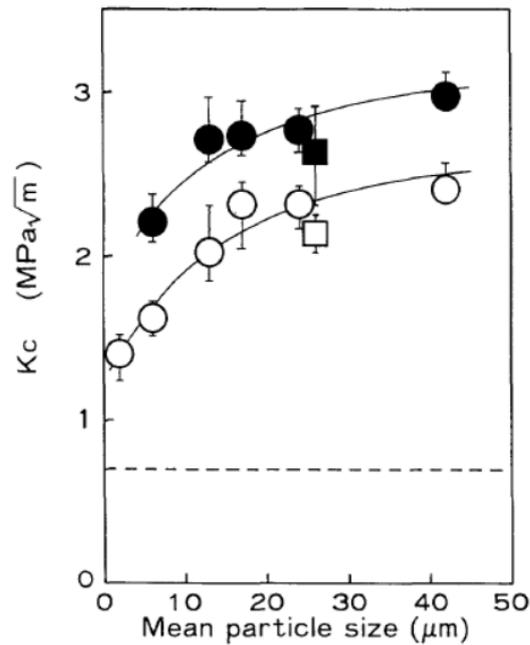


Figure 17 : Effet de la taille des particules sur le facteur d'intensité des contraintes ; Repère blanc 55%wt de particules ; Repère blanc 64%wt de particules, trait horizontal résine non chargé [87]

L'augmentation de la proportion dans le mélange améliore le facteur d'intensité des contraintes. L'observation des courbes montre également que plus la taille des particules est importante et plus le facteur d'intensité des contraintes augmente.

3.1.4.3. Ajout de polymère hyperbranché

Toujours dans le but de renforcer les matrices thermodurcissables, l'ajout de polymères hyperbranchés (HBP) a été étudié [88], [89]. Ils ont l'avantage de maintenir une faible viscosité du mélange ce qui facilite leur mise en œuvre. Malgré leurs nombreux groupes terminaux, la stabilité thermique n'est pas très élevée et leur module est faible, ce qui peut limiter leur utilisation.

Wu et al. [89] ont mis en évidence l'effet de la masse molaire, de la nature des groupes terminaux ainsi que de la concentration de polymères hyperbranchés ajoutée à un système époxyde réticulé à une température de 140°C et 200°C par du DDS. Les mesures de K_{Ic} effectuées sur des systèmes avec des groupements hydroxyles et d'une concentration de 7%wt sont données dans le Tableau 2 :

Thermoplastique ajouté	M _n (g/mol)	Tg (E') (°C)	E' à 25°C (Pa x 10 ⁸)	Fonctionnalité (nb. Équiv. OH)	K _{Ic} (MPa. m ^{1/2})	ΔK _{Ic} (%)
<i>référence</i>	-	157	2.3	-	0.5 +/- 0.1	-
Polyester linéaire	5400	142	2.1	2	0.63 +/- 0.05	+ 26
HBP 2	1750	180	2.2	16	0.42 +/- 0.05	0
HBP 3	3600	140	2	32	0.6 +/- 0.1	+ 20
HBP 4	7300	152	2.5	64	0.7 +/- 0.1	+ 40
HBP 5	14000	160	2.4	128	0.8 +/- 0.1	+ 60

Tableau 2 : Mesures du KIC sur des matrices époxy renforcées par des polymères hyperbranchés fonctionnalisés hydroxyyles [89]

La valeur de la ténacité est légèrement augmentée surtout en prenant en compte les incertitudes. La morphologie des mélanges ne varie ni en fonction de la masse molaire des polymères hyperbranchés ni en fonction de leur structure, excepté pour le HPB 2. Dans ce dernier cas, la taille des nodules mesurée est de 1µm mais aucune amélioration de ténacité n'a été relevée. Pour les autres mélanges la taille des nodules est comprise entre 2 et 3 µm. Dans tous les systèmes étudiés, le mécanisme de cavitation est dominant ce qui traduit une absence de l'adhésion interfaciale.

A l'inverse, Boogh et al. [88] montrent une amélioration importante de la ténacité en ajoutant 5% de HBP fonctionnalisé par des groupements époxy dans un système DGEBF réticulé à 100°C. Des HBP de trois et cinq générations sont construits à partir d'un noyau tétrafonctionnel et d'unités répétitives trifonctionnelles appelés Boltorn ont été également étudiés.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.

Thermoplastique ajouté	Quantité (%)	K _{Ic} (MPa. m ^{1/2})	G _{Ic} (J/m ²)	E (GPa)
<i>référence</i>	0	0.63	120	2.9
HBP le plus réactif	25	0.83	260	2.35
Boltorn* E1	5	1.54	720	2.9
Boltorn E1	10	1.75	1010	2.65
Boltorn E1	15	2.03	1510	2.4
HBP le moins polaire	5	1.34	540	2.9
HBP le moins réactif	5	1.24	470	2.9

Tableau 3 : Mesure du KIC d'époxy fonctionnalisé avec différentes proportions de thermoplastique

Les différences entre leurs études peuvent s'expliquer d'une part par la température de réticulation. En effet, elle a un impact direct sur la taille des particules mais aussi la distance interparticulaire et la densité de réticulation du réseau. D'autre part, le choix des groupements terminaux qui peuvent ainsi réagir avec le prépolymère époxy. Ce qui a pour effet de renforcer l'adhésion interfaciale entre les particules et la matrice.

3.1.4.4. Ajout de thermoplastiques hautes performances

Le système de renforcement par ajout d'élastomères dans la matrice est limité par la diminution de la température de transition vitreuse, la réduction du module de Young mais aussi la contrainte à la rupture. C'est pourquoi dans les années 80, l'ajout d'élastomère fut remplacé par l'ajout de thermoplastiques à haute température de transition vitreuse ou semi-cristallin. Ainsi, beaucoup de mélanges ont été étudiés avec les plus courants étant, le polyéthersulfone (PES), polyetherimide (PEI), poly(phénylèneoxyde) (PPO), polyimides (PI) ... Cependant, leur ajout modifie énormément la viscosité du matériaux ce qui rend leur processabilité beaucoup plus compliquée et onéreuse [54], [55], [90].

Les propriétés physiques de ces matériaux, comme une température de transition vitreuse élevée ainsi qu'un module élevé en font d'excellents candidats pour le renforcement des matrices époxy. La littérature a largement étudié le sujet ces vingt dernières années. Bucknall et al. [91] sont les précurseurs dans ce domaine en ayant ajouté un polyéthersulfone à un prépolymère époxy. La ténacité est améliorée de 30% en ajoutant 40% de polyéthersulfone. Même si les thermoplastiques sont moins efficaces dans ce domaine que les élastomères. La processabilité devient plus complexe car l'importante masse molaire des thermoplastiques augmente de manière significative peut elle aussi être diminuée à cause de l'augmentation de la viscosité.

La méthode couramment utilisée consiste à ajouter le thermoplastique avec le prépolymère époxy qui sont initialement miscibles. En effet, l'époxy DGEBA semble être un excellent solvant pour plusieurs polymères tels que le polyéthersulfone (PES) [91], le polyetherimide [92], [93], l'éther ou l'oxyde de poly(2,6-diméthyl 1,4-phénylène) (PPE ou PPO) [92], [93] et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Lors de la formation du polyépoxyde, la masse molaire augmente et entraîne une diminution de l'entropie de mélange et donc de la séparation de phase du thermoplastique. Ce phénomène de séparation de phase et la morphologie résultante dépend de la fraction massique en thermoplastique incorporée dans le mélange et peut avoir deux principes. Le premier est la décomposition spinodale qui intervient lorsque la concentration en thermoplastique est proche du seuil critique d'inversion de phase [93]. Le second est par nucléation croissante pour des concentrations plus éloignées du seuil critique.

La morphologie obtenue aura un impact direct sur la microstructure du matériau et sur les propriétés physiques et chimiques. La morphologie de ce type de mélange peut être :

- Une phase continue constituée du thermodurcissable ou du thermoplastique qui contient des nodules de l'autre constituant
- Une structure bicontinue

Cette morphologie est contrôlée par la miscibilité initiale du mélange, la vitesse de polymérisation et une éventuelle réaction entre le thermoplastique et le réseau époxyde. L'amélioration de la ténacité de la matrice passe donc par une fraction volumique maximale avant qu'il y ait inversion de phase afin d'obtenir une morphologie co-continue [93], mais aussi par l'adhésion interfaciale et les modifications de l'interface. Dans leur travaux, Girad-Reydet et al. [92] arrivent à augmenter de plus de 50% le facteur d'intensité des contraintes grâce à du PEI modifié et du PPE modifié.

L'ajout de thermoplastique permet donc de modifier les propriétés d'un matériau à condition de maîtriser également les mécanismes physique et chimique à l'interface.

Dans leurs travaux à application médical, Flejszar et Chmielarz [94] résument l'utilisation de méthodes de polymérisation et de divers monomères appliqués pour la modification de surface du PEEK afin d'augmenter sa bioactivité, qui est un facteur critique pour les applications des matériaux biomédicaux.

Les premiers articles (2009, 2010 et 2013) sur la polymérisation par greffage de surface auto-initiée réussie de 2-méthacryloyloxyéthyl phosphorylcholine (MPC) sur PEEK par photo-irradiation ont été publiés par Kyomoto [95]–[97]. Une variété de tests effectués a révélé des améliorations significatives de la mouillabilité à l'eau, des propriétés de friction et de la résistance à l'usure des surfaces PEEK modifiées. De plus, l'impact de la concentration en monomère et du temps d'exposition aux UV sur l'étendue de la couche de PMPC greffée a été étudié. Le résultat a montré que la densité de greffage et l'épaisseur de la couche de polymère peuvent être contrôlées en ajustant la concentration du monomère et la durée d'irradiation [96].

Le PEEK non modifié est un matériau bio-inerte mais hydrophobe. Un changement de mouillabilité est le principal objectif des modifications effectuées. De plus, la formation d'une couche hydrophile à la surface du PEEK conduit à une meilleure résistance à l'usure pour la lubrification aqueuse. En se référant à ces faits, des surfaces en PEEK enrichies en AA ont été préparées par polymérisation initiée par UV [98]. En conséquence, un matériau avec une valeur d'angle de contact inférieure a été obtenu, ce qui indique clairement une augmentation de l'hydrophilie de la surface.

Plus récemment, toujours pour des applications médicales, Zheng et al. [99] ont appliqué une polymérisation par greffage initiée par les ultraviolets en une seule étape pour l'introduction de groupes sulfonate sur la surface du PEEK. L'utilisation d'acide vinylsulfonique sodique (VSA) et d'acide vinylphosphonique (VPA) pour améliorer la bioactivité de la surface PEEK traitée a ouvert une nouvelle voie de modification intensivement appliquée dans les dernières recherches [99]–[101]. Des études in vitro utilisant la lignée d'ostéoblastes MC3T3-E1 ont montré que l'adhésion initiale, l'étalement, la prolifération et la différenciation ostéogénique étaient grandement améliorées après la modification de la surface du PEEK. Comme prouvé dans des études antérieures, par rapport aux surfaces hydrophobes, les surfaces hydrophiles étaient plus favorables à l'adhésion et donc favorise les mélanges avec les thermodurcissables [102].

L'application de l' ATRP- Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome , en français- dans la synthèse de polymères greffées à partir des surfaces planes permet la possibilité d'obtenir des polymères caractérisés par une distribution étroite en masse moléculaire (MWD) et une architecture contrôlée [103]–[118]. De plus, SI-ATRP- surface initiated ATRP- permet la fonctionnalité croissante des brosses en polymère de différentes surfaces [109], [119]–[122] avec un degré élevé de flexibilité synthétique, permettant l'introduction d'une variété de groupes fonctionnels [123]–[125]. Malgré le potentiel élevé du SI-ATRP pour l'amélioration des propriétés de surface du PEEK, seules des recherches limitées ont été menées dans ce domaine.

Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre que la miscibilité d'un mélange a une influence sur les futures propriétés du mélange. Cette miscibilité dépend de la fraction volumique mais aussi de la température, de la masse molaire et des paramètres d'interaction entre les entités. La miscibilité est un état qui est variable au cours de la réticulation d'un mélange.

Le renforcement des matrices époxy peut se faire par l'ajout de thermoplastique. La ténacité dans ce cas dépend de l'adhésion des deux entités mais aussi de la proportion de thermoplastique ajoutée dans le mélange. La ténacité dépend également du cycle de réticulation, du rapport stœchiométrique entre la résine et son durcisseur et du taux de conversion final du mélange.

La ténacité d'une matrice chargée par des particules dépend de la taille des particules de la distance interparticulaire mais aussi de la forme des particules.

Lorsqu'une particule est plongée dans un milieu visqueux, sa stabilité dépend de plusieurs paramètres physiques. En effet la-dite stabilité est influencée par sa masse volumique, sa forme, ses dimensions et la viscosité du liquide.

Ce travail s'organisera autour d'un deuxième chapitre qui présentera les techniques expérimentales utilisées et les matériaux en justifiant leur choix. Un procédé pour fabriquer des éprouvettes qui garantit une répartition homogène des charges dans la matrice sera détaillé.

Le troisième chapitre sera dédié à la synthèse et la caractérisation d'un oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles permettant de se lier chimiquement à un prépolymère époxyde. Il sera ensuite étudié la réaction d'addition permettant d'obtenir des chaînes hybrides thermoplastique/thermodurcissable. Enfin, la réaction de réticulation du système thermodurcissable sera analysée en fonction de la proportion de charges ajoutées aux mélanges.

Le dernier chapitre se focalisera sur la relation entre la structure de plusieurs mélanges et leurs réponses mécaniques en traction, en flexion et résistance au choc.

Chapitre 2 : Méthodes et matériaux

Introduction

Dans cette partie, les différentes techniques expérimentales utilisées seront détaillées. Les principales notions nécessaires à la compréhension des essais réalisés sont introduites facilitant la lecture des chapitres suivants. Il sera également présenté les différents matériaux et leur caractérisation à l'état de réception pour justifier leur choix.

Par la suite, sera présentée la manière de réaliser les mélanges mais aussi la façon de réaliser les éprouvettes. Cette partie est composée de l'étude de mouvements comme le crémage et la sédimentation de particules (charges) dans un fluide liquide visqueux (résine époxy). Cette étude en collaboration avec Julien Combettes (stagiaire de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes) a permis d'adapter un procédé de fabrication en passant par une phase d'optimisation permettant de mettre au point un protocole de réalisation d'éprouvettes chargées avec une répartition des charges homogènes.

1. Techniques expérimentales

1.1. Analyse enthalpique différentielle conventionnelle :

L'analyse enthalpique différentielle conventionnelle ou *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) consiste à soumettre deux creusets à un même programme thermique. Un des creusets contient l'échantillon à analyser et l'autre vide sert de référence comme présenté Figure 18.

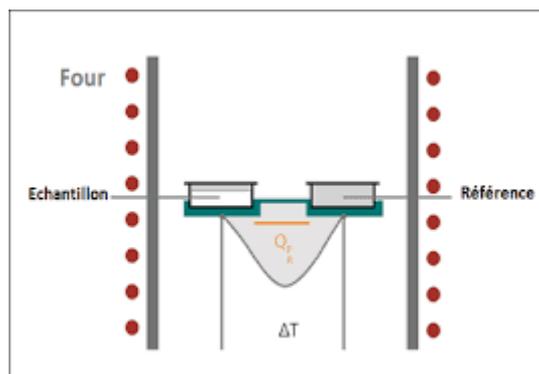


Figure 18 : Principe de mesure d'un essai DSC

L'apport énergétique thermique sur l'échantillon entraîne des transitions thermiques qui génère un écart entre le programme et la température mesurée par le thermocouple. Le principe de la DSC repose sur la mesure de compensations calorifique entre le creuset de référence et le creuset de l'échantillon. Le flux de chaleur, (dH/dt en Watt) dû à la capacité calorifique (C_p en $J/^\circ C$) de l'échantillon, est proportionnel à la vitesse de chauffe (dT/dt en $^\circ C/min$) (CF Equation 20).

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt}$$

Précisons, que la description décrite correspond à une DSC à flux de chaleur, où les deux creusets (référence et échantillon) sont placés dans un même calorimètre et supportés par deux thermocouples.

Dans ces travaux, le matériel utilisé est une DSC TA instruments Q200. Cet appareil permet d'étudier les flux de chaleur émis (exothermique) ou absorbés (endothermique) par un échantillon en fonction du temps ou de la température sous gaz inerte (azote). Ce moyen de caractérisation a permis d'étudier la réticulation du système thermodurcissable chargé ou non mais aussi la réaction d'addition entre un thermoplastique de PEEK réactif et d'un prépolymère époxy. Les échantillons examinés ont une masse comprise entre 5 et 10 mg, et sont insérés dans des coupelles en aluminium refermées par un couvercle percé et scellé mécaniquement.

Pour le cas d'un système thermoplastique époxy/amine, la réaction des cycles oxiranes et des amines primaires et secondaires émet de l'énergie qui est proportionnelle à la quantité de fonctions régissantes du système. Les essais anisothermes permettent d'estimer l'enthalpie de la réaction de réticulation thermique en mesurant l'aire du pic exothermique. La forme du signal permet d'obtenir des informations sur les mécanismes des réactions observées.

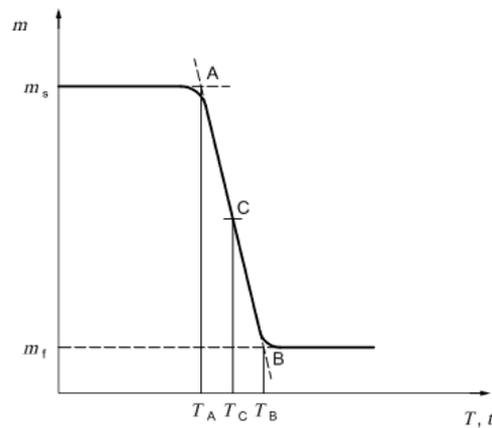
Dans le cas des thermoplastiques, la fusion des cristaux absorbe de l'énergie. La courbe présente alors un pic endothermique dont il est possible d'obtenir le taux de cristallisation en mesurant l'aire du pic comparé à la cristallisation d'un cristal pur.

1.2. Analyses thermogravimétriques (TGA)

Les différents matériaux, à l'état de réception, ont été étudiés par thermogravimétrie avec le matériel TGA1 STARe System du fabricant METTLER TOLEDO. Ce moyen d'analyse consiste à mesurer la variation de masse au cours du temps à une température fixe ou variable sous une atmosphère contrôlée azote ou air. Le but n'étant pas d'étudier le vieillissement en température du prépolymère mais de déterminer sa température de dégradation. Des échantillons, avoisinant les 10 mg, sont placés dans des creusets en oxyde d'aluminium avec un flux d'air de 50 mL/min. L'air utilisé est filtré et séché afin qu'elle ne contienne pas d'humidité résiduelle. La rampe en température utilisée est de 3°C/min.

La température de dégradation a été déterminée par la méthode décrite dans la norme NF EN ISO 11358-1 de septembre 2014.

Pour une perte de masse en une seule étape, les points montrés sur la Figure 19 sont calculés :



Légende

m masse
 T température
 t temps

A point de départ
 B point final
 C point médian

Figure 19 : Graphique explicatif des températures de dégradation

- Le point de départ A est le point d'intersection de la ligne de base de masse initiale et la tangente à la courbe TGA au point de pente maximale.
- Le point final B est le point d'intersection de la ligne de base de masse finale et la tangente à la courbe TGA au point de pente maximale.
- Le point médian C est le point d'intersection de la courbe TGA avec la température à laquelle les deux lignes de base sont équidistantes.

La pente maximale sera déterminée grâce au point d'inflexion déterminé à l'aide de la dérivée première de la courbe étudiée.

Ce moyen de caractérisation a permis la caractérisation thermique du prépolymère époxy ainsi que des différentes charges de PEEK étudié.

1.3. Analyses rhéologiques

La rhéologie est une branche de la mécanique qui étudie les rapports entre la viscosité, la plasticité et l'élasticité de la matière, ainsi que le comportement de celle-ci sous l'action de contraintes ou de déformations, de manière statique ou dynamique avec une fréquence sectionnée. C'est une science qui étudie l'écoulement et les déformations des matériaux.

a. Sollicitation dynamique

L'étude en mode dynamique permet de déterminer les propriétés viscoélastiques d'un polymère en appliquant au matériau une déformation sinusoïdale $\gamma^*(\omega)$ de fréquence angulaire ω :

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}$$

Équation 21

Il est alors possible de mesurer la contrainte sinusoïdale résultante de même pulsation ω que la déformation imposée mais déphasée d'un angle de déphasage ou angle de perte δ :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 e^{-i\omega t + \delta}$$

Le module complexe de torsion $G^*(\omega)$ peut alors s'écrire comme le rapport de la contrainte sur la déformation et d'en déduire ainsi les modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence angulaire :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G e^{i\delta} = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

La partie réelle du module complexe G^* correspond au module G' dit module de conservation ou module élastique qui représente l'énergie emmagasinée de manière réversible dans le matériau, soit sa composante élastique. La partie imaginaire est donnée par le module G'' dit module de perte caractéristique ou module visqueux de l'énergie dissipée dans le matériau soit de sa composante visqueuse. La tangente de l'angle de perte δ est déterminée par le rapport du module de perte sur le module de conservation :

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

Ces mesures en sollicitation dynamiques permettent d'observer, pour le polymère à l'état vitreux, les transitions thermomécaniques grâce à l'évolution des modules G' et G'' et la mesure de la transition α qui représente le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cette transition α intervient à une température T_α d'autant plus élevée que le réseau formé est rigide et dense.

L'appareil utilisé est un rhéomètre à déformation imposée de la marque ARES de la société Rheometric Scientific®.

Selon l'état de la résine, liquide fluide, liquide visqueux ou solide, différentes géométries sont utilisées pour réaliser les essais :

- La géométrie Cuvette/Plan où la résine est cisailée entre deux surfaces solides, l'une fixe, l'autre mobile ;
- La géométrie de Torsion rectangulaire.

b. Géométrie Cuvette/Plan

La géométrie Cuvette/Plan en Figure 20 est également utilisée pour caractériser les résines à l'état liquide. Cette géométrie est adaptée pour des résines « visqueuses » ou solides mous. Cette géométrie est utilisée pour caractériser le prépolymère et les mélanges réalisés non réticulés dans une gamme de température comprise entre 25°C et 250°C pour ne pas dégrader les matériaux. En fonction de la viscosité du système étudié, des plateaux de 25 mm et 40 mm de diamètres sont utilisés associés à un four en céramique.

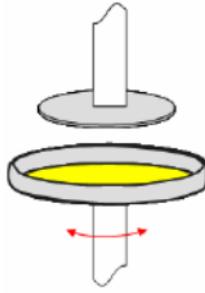


Figure 20 : Schéma représentatif de la géométrie cuvette/plan

Le plateau inférieur, solidaire du moteur du rhéomètre, est soumis à une déformation sinusoïdale γ . Le plateau supérieur, relié à un transducteur, mesure l'amplitude du couple T^* transmis par l'échantillon en réponse à la déformation imposée, ainsi que le déphasage δ entre la contrainte σ^* et la déformation ε . Le module de cisaillement complexe est alors calculé par :

$$G^*(\omega) = \frac{2h}{\pi R^4} \frac{T^*}{\gamma} e^{i\delta}$$

Équation 25

Avec R le diamètre du plateau utilisé, h l'entrefer ou distance entre plateaux et γ l'amplitude de la déformation.

c. Torsion rectangulaire

Les essais en torsion rectangulaire, dont le montage présenté sur la Figure 21, sont effectués sur des échantillons parallélépipèdes solides, rigides de dimensions $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$.

Ces essais sont réalisés sur l'ARES, à déformation contrôlée, associé à un four en céramique. Le moteur impose une déformation sinusoïdale $\gamma^*(\omega)$ au polymère. Tout comme lors de l'essai cuvette/plan, un capteur permet de mesurer le couple de torsion T^* ainsi que le déphasage δ entre la contrainte et la déformation. Le module de cisaillement complexe G^* équivaut dans ce cas à :

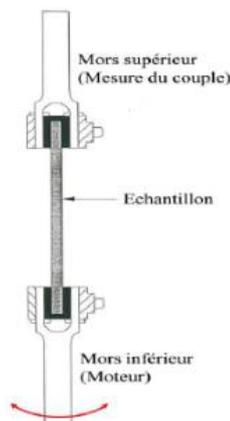


Figure 21 : schéma du montage réalisé en torsion rectangulaire

$$G^*(\omega) = \frac{3}{ab^2(1 - 0,63\frac{b}{a})} \frac{T^*}{\theta} e^{i\delta}$$

Équation 26

Avec a la largeur, b l'épaisseur de l'éprouvette et θ l'angle de torsion unitaire. Cette équation nécessite que le rapport a/b soit supérieur à 3,7. Cette équation est valable dans le domaine de viscoélasticité linéaire avec une proportionnalité constante entre la contrainte et la déformation.

Les essais de rhéologie en dynamique ont permis d'étudier la gélification du système époxy/amine mais aussi la viscosité de différents mélanges en fonction de la température.

Les analyses effectuées en torsion rectangulaire permettent de définir le comportement viscoélastique et l'analyse du réseau des polymères. Dans le cas de nos mélanges, cette technique a permis de mettre en évidence les transitions α correspondant au mouvement coopératif des chaînes, soit la relaxation de l'ensemble du réseau qui est associée à la température de transition vitreuse visible par DSC.

1.4. Analyses GPC

La méthode nommée « Gel Permeation Chromatography » (GPC) est également nommée dans la littérature SEC pour « stéric Exclusion Chromatography » [126]. Cette technique est une chromatographie liquide où une petite quantité de molécules de polymère est dissoute dans un éluant. Elles sont fractionnées en fonction de leur taille. Plus précisément, on parle du volume hydrodynamique des pelotes statiques de leurs chaînes macromoléculaires en solution qui dépend de leur longueur ainsi que de leur masse. Cette technique de séparation des chaînes est basée sur leur capacité de pénétration dans les pores d'un gel de polymère réticulé placé dans une colonne de chromatographie.

Ainsi les chaînes de petites tailles peuvent pénétrer dans les pores du gel et sont donc ralenties alors que les chaînes plus importantes s'écoulent dans les interstices avec le solvant. On a donc en premier lieu, l'élution des chaînes de forte masse molaire.

La concentration du mélange élué en sortie de colonne est réalisée à l'aide d'un réfractomètre. Il faut donc calibrer la colonne pour corréliser la longueur des chaînes et, plus précisément leur masse molaire moyenne à leur temps de rétention dans la colonne.

Il existe deux types de calibration :

- La calibration conventionnelle qui permet de relier le logarithme de la masse molaire des chaînes à leur temps de rétention. Un polymère de référence doit alors être utilisé. Cela engendre des divergences de résultats selon le polymère utilisé.
- La calibration universelle est basée sur la représentation du volume hydrodynamique comme fonction linéaire du produit de la masse molaire des chaînes (M) et de leur viscosité intrinsèque (η) [127]. Cette procédure de calibration est donc indépendante du polymère choisi. Néanmoins, elle demande la mesure de la viscosité intrinsèque dans la colonne de chromatographie à l'aide d'un viscosimètre et en utilisant la relation de Mark-Houwink :

$$\eta = KM^\alpha$$

Équation 27

Avec : M = masse molaire des chaînes de polymère

K et α = constantes

L'éluant utilisé est du N,N-diméthylacétamide (DMAc) (avec 0,1% en poids de LiCl) à un débit de 0,8 mL/min. La manipulation a été calibrée de manière conventionnelle à l'aide d'un poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA). L'appareil utilisé est un PL- GPC 50 équipé d'un échantillonneur automatique Varian modèle 410. Il comprenait aussi un détecteur d'indice de réfraction et d'une pré-colonne PolarGel-M de 8 μm (7,5 x 50 mm) et de deux colonnes PolarGel-M de 8 μm (7,5 x 300 mm) thermostatées à 50°C. La concentration typique de l'échantillon était de 10 mg/mL.

Cette manipulation a permis d'évaluer la taille moléculaire d'un thermoplastique PEEK à terminaison hydroxyle sulfoné.

1.5. Analyse infrarouge à transformée de Fourier

La nature exacte des composés formés aux différents stades de la réaction chimique a été étudiée à l'aide du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Spectrum One de Perkin Elmer. Cet appareil équipé d'un accessoire ATR (Universal Attenuated Total Reflectance) a rendu possible l'enregistrement des spectres d'absorptions chimiques des échantillons par contact direct sur la surface du cristal Zn-Se de l'instrument.

Les expériences ont été réalisées dans la gamme 4000-650 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} en ajoutant 32 scans. Chaque bande d'absorbance étant caractérisée par sa position (nombre d'onde) et son amplitude (absorbance) d'une fonction chimique précise, il a été possible d'interpréter la composition chimique globale des composés synthétisés soit à l'aide d'une table spectrale soit d'un échantillon de référence (tel que le PEEK 90P) pour comparaison directe.

1.6. Analyse RMN

De manière générale, la résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique quantitative dans le cas où les expériences sont enregistrées de façon à respecter les propriétés de relaxation magnétique des noyaux étudiés. Ainsi, l'intégration d'un signal RMN donné est proportionnelle au nombre de noyaux contribuant au signal et permet donc d'accéder à la concentration molaire de l'espèce étudiée.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance fonctionnant à 400 MHz (1 H), à température ambiante dans un solvant DMSO deutéré (DMSO-d₆). Les déplacements chimiques étaient en partie par million (ppm), où (s) signifie singlet, (d) un doublet, (dd) un doublet de doublet, (m) un multiplet et (br) un signal large. Les déplacements chimiques (¹HNMR) ont été référencés au pic de DMSO résiduel à $\delta = 2,50$ ppm.

Dans le cas des polymères, la concentration d'un ou des groupements terminaux est mesurée. A partir de la structure chimique connue, il est possible de calculer la valeur de la masse molaire notée M_n .

1.7. Analyse AFM

Les surfaces observées sont préparées à l'aide d'un ultracryomicrotome LEICA EM UC7. Le principe de coupe est indiqué en Figure 22.

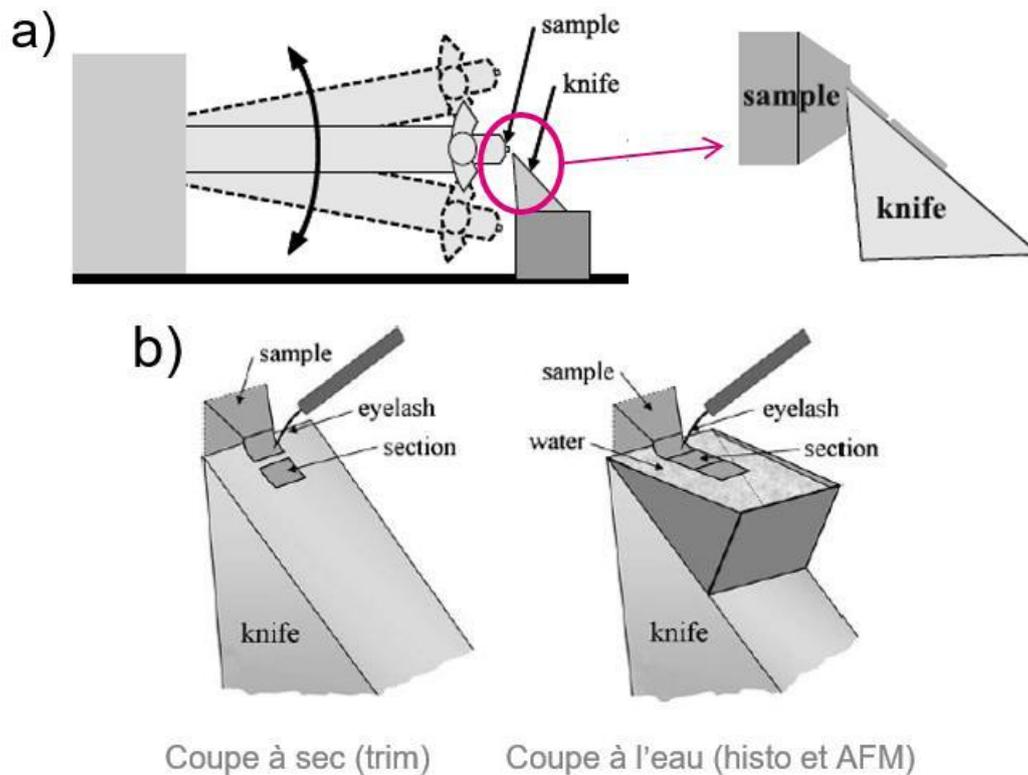


Figure 22 : a) Principe de coupe à l'ultramicrotome ; b) étapes de coupe à sec et à l'eau

La Figure 22 a) montre l'obtention d'une pyramide tronquée au moyen d'un couteau de trim. La Figure 22 b) montre la finition des surfaces qui se réalise en deux étapes de coupe à l'eau. Les coupes ont été réalisées à température ambiante car les températures de transition vitreuse de chaque entité du système sont supérieures à 50°C.

La caractérisation des surfaces par microscopie à force atomique (AFM) a été menée au moyen d'un Asylum MFP-3D Infinity. Une pointe en silicium avec une raideur de 2 N/m et une fréquence de résonance de 70 kHz a été utilisée. Deux types de caractérisation ont été effectués. Le mode « tapping » pour la caractérisation topographique et le mode « AM-FM » pour la caractérisation nanomécanique. Ces caractérisations ont permis la visualisation et la quantification de l'adhésion entre le système époxy/amine et les charges réactives de PEEK.

1.8. Observation MEB

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats composant l'échantillon grâce aux différents grossissements possibles.

Les éléments principaux composant un MEB sont une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine servant à installer l'échantillon, un détecteur

d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement de l'appareil est présenté en Figure 23.

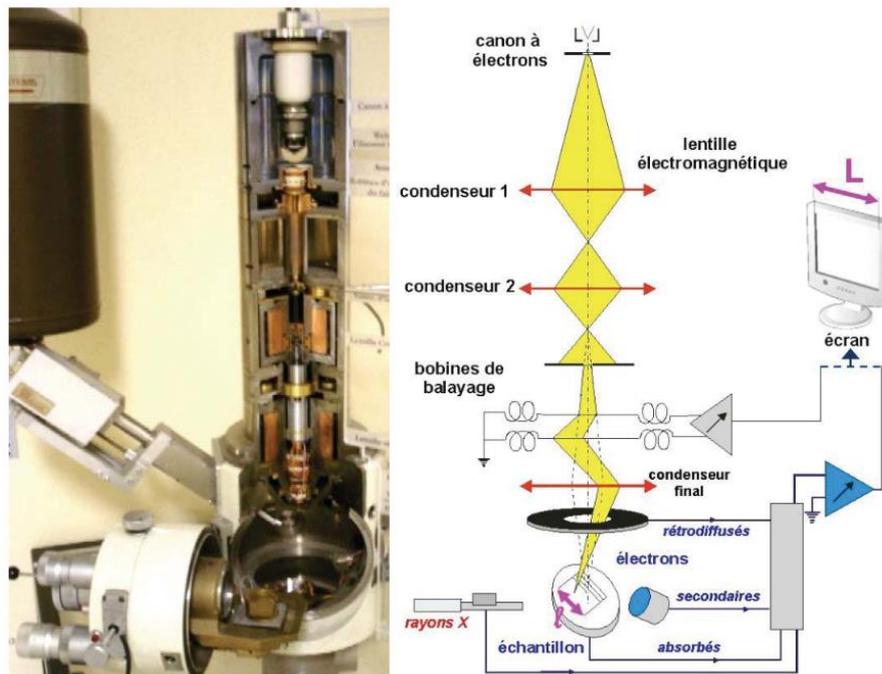


Figure 23 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

L'appareil utilisé est un modèle EVO HD 15 de la marque ZEISS. Les observations ont été réalisées en mode profondeur avec une taille de sonde de 131 pA, une tension de 10 à 15 kV avec une distance de travail de 10mm.

Les observations ont permis de déterminer des tailles de poudres grâce à un traitement des images observées, de visualiser la répartition des charges dans les mélanges et d'analyser les faciès de rupture.

1.9. Turbiscan

Le Turbiscan™ Tower fourni par Formulacion effectue des mesures optiques sur des suspensions par transmission et rétrodiffusion. Une suspension de particules est un régime transitoire. Son suivi permet d'identifier les phénomènes induits et d'évaluer leur état de stabilité. Il est effectué par une onde lumineuse émise par une diode électroluminescente de longueur d'onde $\lambda=850$ nm. Un balayage vertical est effectué sur le système étudié qui est placé dans un tube en verre ne déviant pas l'onde lumineuse et refermé d'un bouchon comme montré Figure 24. Deux capteurs récupèrent le faisceau lumineux tous les 40 μm , l'un est placé à un angle de 0° et récupère les ondes en transmission pendant que l'autre placé à 135° récupère les ondes en rétrodiffusion. Les flux lumineux sont exprimés en pourcentage de la hauteur du tube contenant l'échantillon. L'appareil permet de réaliser des essais en température entre 4 et 80°C et permet d'identifier des colloïdes d'une taille comprise entre 10 nm et 1 mm.

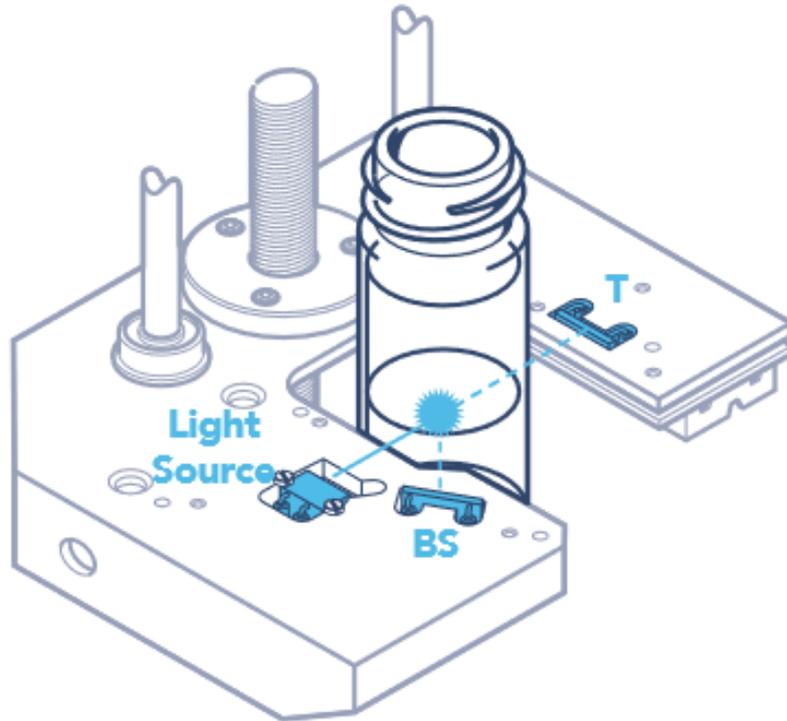


Figure 24 : Schéma principe de fonctionnement Turbiscan

Ces essais ont permis la détection de mouvements des charges dans le prépolymère époxy ainsi que la vitesse de ces mouvements en fonction de la température et donc de la viscosité du mélange.

1.10. Essai choc Charpy

La rupture des différents systèmes est étudiée par des essais de choc Charpy sur des éprouvettes entaillées respectant la norme ISO 179-1 comme montré sur la Figure 25.

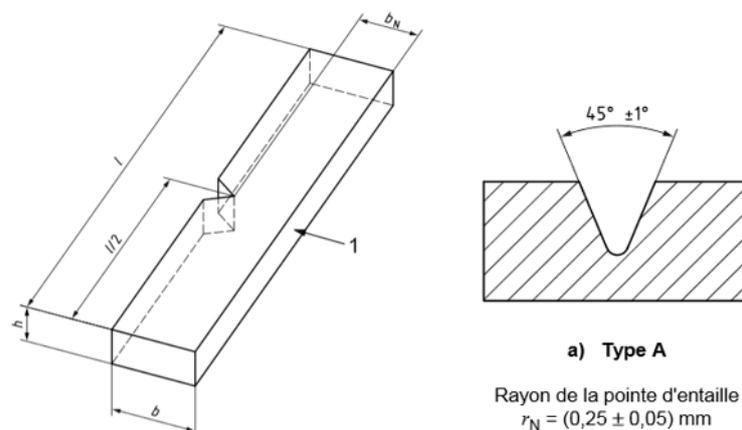


Figure 25 : Schéma des éprouvettes de choc Charpy d'après la norme ISO 179-1

Avec : Longueur (l) = 80 mm \pm 2

Profondeur d'entaille : 2 mm \pm 0,2

Largeur (b) = 10 mm ± 0,2

Angle d'ouverture : 45° ± 1

Epaisseur (h) = 4 mm ± 0,2

Rayon d'entaille : 0,25 mm ± 0,05

1 représente la direction de percussion

Le dimensionnement des éprouvettes est vérifié à l'aide d'un micromètre avant chaque essai. Les entailles sont réalisées post-réticulation à l'aide d'une machine spécifique Variable Speed motorised CNB. La broche permet la fabrication de l'entaille sans affecter les propriétés mécaniques de l'éprouvette et en respectant les dimensions et tolérances demandées par la norme ISO 179-1. Les mesures sont réalisées à température ambiante à l'aide d'un mouton pendule non instrumenté Wolpert comme présenté Figure 26. Chaque lot correspond à 8 éprouvettes testées. L'angle de déclenchement est de 160° et la longueur du pendule est de 220mm. La distance entre appuis est réglable et a été ajustée selon la norme 179-1 à $62 \pm_{0}^{0,5}$ mm.

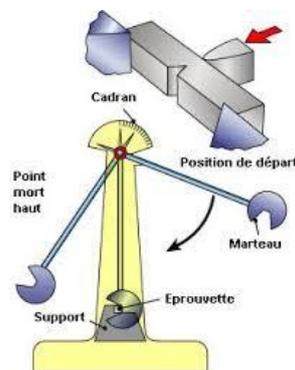


Figure 26 : Schéma d'un mouton pendule pour la réalisation d'essais de choc Charpy d'après la norme iso 179-1

L'exploitation des résultats est délicate car la quantification des mécanismes de rupture correspond à une réponse globale de l'éprouvette et non aux seuls mécanismes locaux de rupture. En effet, l'énergie dissipée par l'amorçage et la propagation de la fissure ne sont pas distinguées de l'énergie élastique restituée par l'éprouvette lors de l'impact.

1.11. Essai de traction

Ces essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes de formes pavé droit de dimensions 50 x 10 x 2 mm³. Le but est de déterminer les différences de comportement entre une résine époxyde et la même résine à laquelle sont ajoutées des charges inertes sous forme de poudre ou réactives sous forme d'oligomère. Chaque lot contient 3 éprouvettes qui sont testées à température ambiante à l'aide d'une machine de traction Instron équipée d'une cellule de force d'une capacité de 5000 N. La vitesse de sollicitation est de 1 mm/min. La mesure de la déformation est réalisée à l'aide d'un extensomètre.

1.12. Essai de flexion

Les essais de flexion traduisent la déformation d'une poutre sous l'action d'une force transversale. Il existe des essais dits « 3 points » et des essais dits « 4 points ». Cela fait référence aux points d'appuis utilisés lors de la sollicitation. Dans notre étude, des essais avec 3 points d'appuis ont été réalisés. C'est un essai mécanique classique. L'éprouvette est positionnée sur deux appuis simples et soumise à une charge appliquée au centre de l'éprouvette par un contact simple comme le montre la Figure 27. La charge est transmise par une machine de traction INSTRON équipée d'une cellule de force 5000 N et une vitesse de 1mm/min.

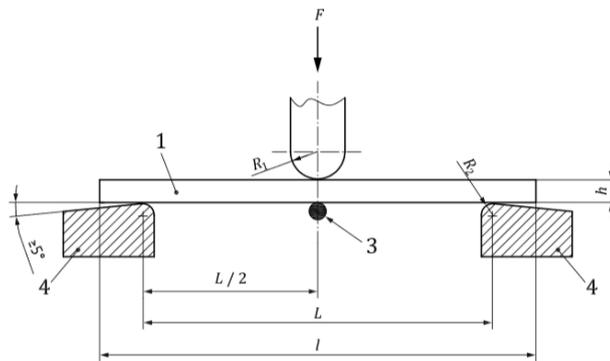


Figure 27 : schéma d'un essai de flexion 3 points

Avec : Charge appliquée (F)

Rayon du poinçon (R_1) = 5,0 mm

Rayon des appuis (R_2) = 2,0 mm

Epaisseur éprouvette (h) = 2,0 mm

Longueur éprouvette (l) = 50 mm

Largeur éprouvette (b) = 10 mm

Distance entre appuis (L) = 16 x h soit 32 mm

Les essais permettront d'obtenir le module en flexion ainsi que la contrainte à rupture subie par le matériau.

1.1. Essais facteur d'intensité des contraintes critique KIC

Contrairement à un essai choc, où la propagation de la fissure est rapide voir instantanée, le principe de cet essai est de soumettre une contrainte lente (1 mm/s). Le facteur d'intensité des contraintes est le moteur de fissuration et peut permettre la prédiction des cinétiques de propagation. Il est calculé à partir d'un essai mécanique linéaire sur un système avec un défaut matérialisé par une fissure soumis à un chargement mécanique externe. Ainsi, la propagation de la fissure est mesurée sans la percussion d'un impact à l'aide d'un montage de flexion 3 points sur une éprouvette entaillée.

La Figure 28 présente le montage de l'essai de ténacité.

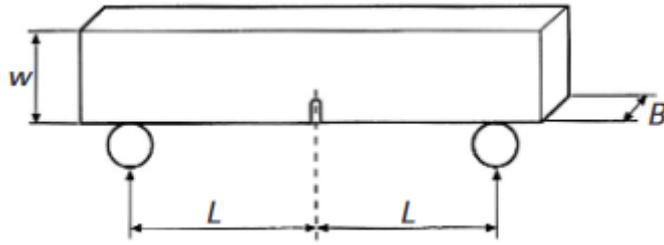


Figure 28 : Schéma des essais de ténacité

La norme ISO 12135 précise que la largeur w doit être deux fois supérieure à l'épaisseur B . La distance entre appuis doit être quatre fois supérieure à la largeur w .

Les essais réalisés ne sont pas normés. En effet, les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes de choc Charpy de dimensions $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$. L'entaille a été réalisée post réticulation de la même manière que les éprouvettes de choc Charpy. La distance entre appuis est de 56mm donc supérieure à ce que préconise la norme. Le facteur d'intensité des contraintes a été calculé à partir de l'équation :

$$K_{Ic} = \frac{S}{w} \frac{F_c}{(Bw)^{0,5}} g_1 \left(\frac{a}{w} \right)$$

Équation 28

$$\text{Avec } g_1 \left(\frac{a}{w} \right) = \frac{3 \left(\frac{a}{w} \right)^{0,5} \left[1,99 - \frac{a}{w} \left(1 - \frac{a}{w} \right) \left(2,15 - 3,93 \frac{a}{w} + 2,7 \frac{a^2}{w^2} \right) \right]}{2 \left(1 + 2 \frac{a}{w} \right) \left(1 - \frac{a}{w} \right)^{1,5}}$$

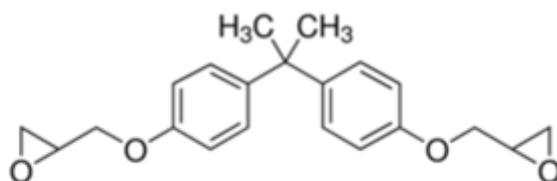
S est la distance entre appuis, w la largeur de l'éprouvette, B son épaisseur, a la longueur de la fissure et F_c la charge critique correspondant à la charge à la rupture.

Les essais réalisés non normés permettront de réaliser une étude comparative entre les systèmes étudiés.

2. Présentation des matériaux

2.1. Le prépolymère époxyde

La partie thermodurcissable est composée d'un prépolymère Diglycidyle Éther de Bisphénol A (DGEBA) fourni par Sigma Aldrich sous la référence D.E.R.TM 332. Il est synthétisé à partir de Bisphénol A et d'épichlorhydrine qui en présence de soude donne l'anion phénolate. Il y a ensuite la substitution nucléophile de l'atome de chlore de l'épichlorhydrine. Les différentes caractéristiques sont résumées dans la Figure 29.



Nom usuel : Diglycidyl Ether Bisphenol A
Désignation chimique : 2,2-Bis(4-(glycidyoxy)phenyl)propane
Référence produit : D.E.R.TM 332
Masse molaire : 340,41 g/mol
Fonctionnalité : 2
Viscosité (25°C) : 4000-6000 mPa.s

Figure 29 : Schéma et caractéristiques du prépolymère

Les transitions thermiques du prépolymère et l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température avec une rampe de 10°C/min ont été mesurées par DSC. Les résultats sont présentés sur la Figure 30. En partant, des températures les plus basses, le thermogramme révèle une température de transition vitreuse à $-19 \pm 2^\circ\text{C}$ qui correspond à la température de transition vitreuse de l'état non réticulé du prépolymère T_{g0} . Un pic endothermique est détecté pour le prépolymère cristallisé à 42°C. En effet, lors de la réception, la DER332 est sous forme liquide et parfois cristallisé. Il arrive qu'une partie du prépolymère soit cristallisée mais invisible à l'œil nu. Il suffit de le placer à 50°C pour obtenir un liquide transparent uniforme.

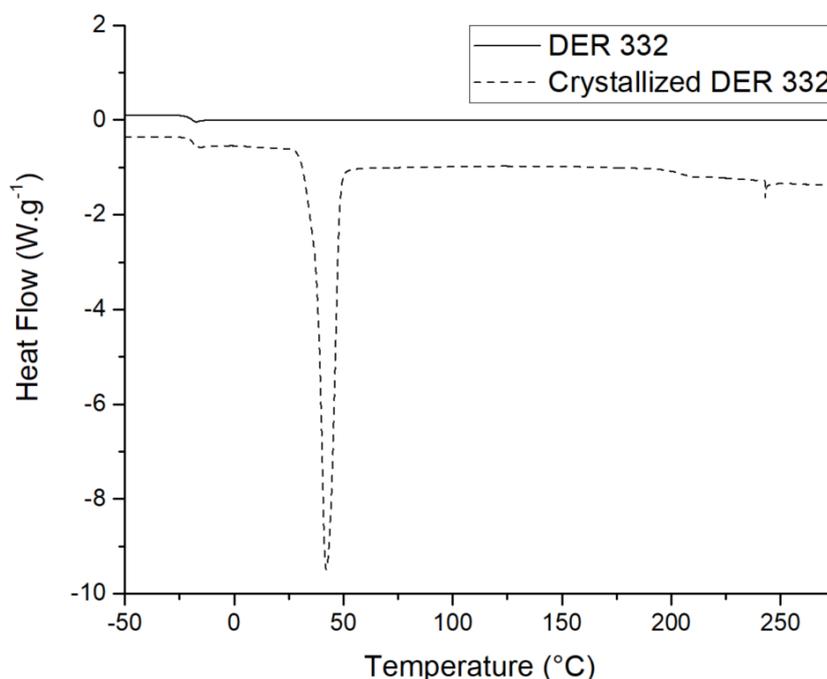


Figure 30 : Thermogramme DSC du prépolymère DER332 cristallisé et non cristallisé à 10°C/min

Le thermogramme ne présente pas de phénomène de dégradation après 250°C sous azote. La température de dégradation du prépolymère non réticulé est un paramètre à maîtriser afin de réaliser la réaction d'addition entre les cycles oxiranes du prépolymère et les terminaisons hydroxyles du thermoplastique PEEK modifié. D'après la littérature [128], cette réaction doit être effectuée à une température minimale de 180°C.

Des essais de TGA à une vitesse de 3°C/min ont été réalisés sous azote et sous air afin de définir la température de dégradation du matériau. Les thermogrammes sont présentés en Figure 31.

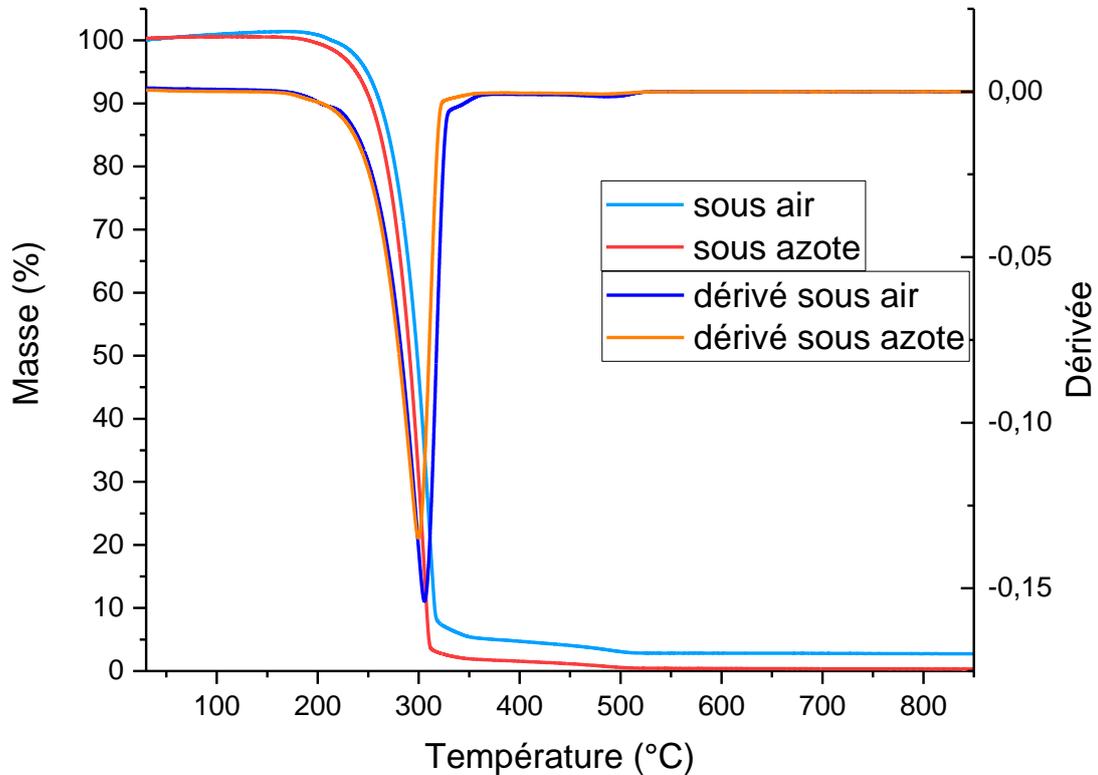


Figure 31 : TGA anisotherme 3°C/min

Les thermogrammes présentent une perte de masse en une seule phase quel que soit le gaz atmosphérique utilisé. Cette phase de dégradation sous air débute à partir de 170°C et obtient sa phase la plus critique à partir de 250°C. Des résultats similaires sont obtenus sous azote.

Avant la dégradation, l'essai réalisé sous air présente une légère prise de masse mais elle n'est pas observée sous atmosphère azotée. Cela correspond donc à une oxydation. Cette prise de masse a une influence sur la température de début de la dégradation.

Afin de conforter, la résistance thermique du prépolymère et correspondre aux conditions de mélange réalisé dans la suite de ces travaux, un essai isotherme sous atmosphère air à 180°C pendant 5h a été réalisé. La Figure 32 présente l'évolution de la perte de masse en fonction du temps d'exposition à 180°C.

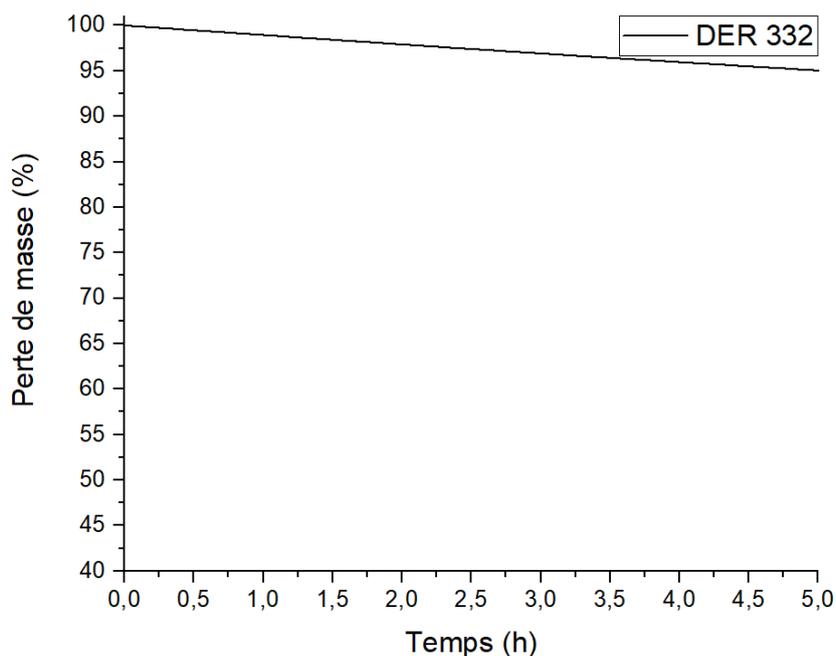


Figure 32 : TGA isotherme 180°C 5h

Le thermogramme présente une perte de masse progressive et linéaire tout au long de l'essai. Au bout de 5 heures le prépolymère a perdu 5% de sa masse initiale 1% en une heure. La tenue thermique est donc suffisante pour réaliser les mélanges sans détériorer le prépolymère une heure à 180°C.

2.2. Le durcisseur

Le choix d'un durcisseur détermine le cycle de réticulation du couple résine/durcisseur qui peut être de quelques secondes à plusieurs jours à des températures allant de 25°C à plus de 250°C. Il détermine aussi le produit final qui peut être un matériau mou avec un allongement important ou rigide et fragile avec des températures de transition vitreuse négatives ou allant jusqu'à 250°C. La rigidité, la fragilité et la température de transition vitreuse augmentent avec la réduction de masse molaire entre nœud dans le réseau de réticulation.

Malgré leur réaction exothermique et leur cuisson à haute température (>150°C), les amines aliphatiques ou cycloaliphatiques sont les plus souvent utilisées car elles offrent des températures de transition vitreuse élevées. L'isophorone diamine (IPDA) est le candidat idéal, il présente une viscosité faible et il est le seul durcisseur cycloaliphatique respectueux de la réglementation REACH. Sa formule chimique est présentée à la Figure 33. Sa fonctionnalité est de 4 grâce aux deux fonctions NH₂ qui permettra d'obtenir un réseau avec le prépolymère sélectionné.

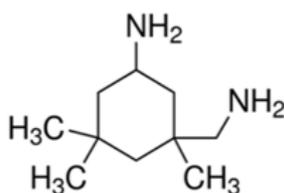


Figure 33 : Structure chimique de l'IPDA

2.3. Etude du système thermodurcissable : prépolymère (DER332) et durcisseur (IPDA)

Cette partie traitera de la réaction de réticulation entre les deux réactifs permettant de former un réseau tridimensionnel grâce à la bifonctionnalité du prépolymère époxy et la tétrafonctionnalité du durcisseur.

2.3.1. Mécanismes de réticulation entre prépolymère époxyde et durcisseur amine

Le mécanisme de réticulation par énergie thermique entre un prépolymère époxyde et un durcisseur amine est bien connu [129] et est présenté en Figure 34. La réaction est une polyaddition qui se divise en deux ou trois étapes. La première est une réaction entre les amines primaires et les cycles oxiranes de la résine qui forment un groupement alcool secondaire et une amine secondaire. Les groupements formés réagissent ensuite avec un cycle oxirane pour former une amine tertiaire et deux alcools secondaires. Ces réactions sont connues pour être auto-catalysées par les groupements hydroxyles présents initialement et créés au cours de la réaction.

Une troisième réaction d'estérification peut avoir lieu entre les cycles oxiranes et groupements hydroxyles. Cette réaction est moins fréquente et intervient seulement pour des fortes températures [130] lorsque la concentration en amine est faible [131], [132]. Les conditions sont donc réunies seulement en fin de réaction de réticulation [133].

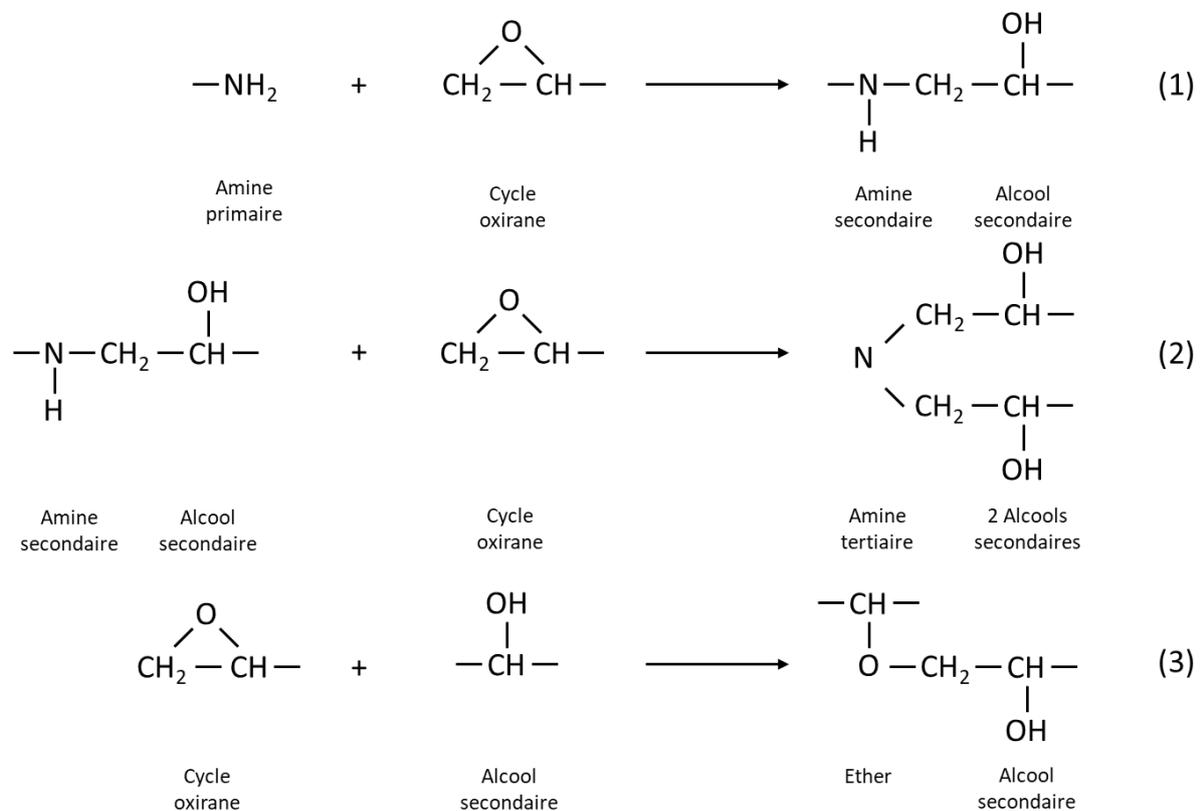


Figure 34 : Schéma des différentes réactions du système époxy/amine

Avec l'augmentation de la température, la réaction de réticulation démarre. La longueur des chaînes moléculaires augmente et la distribution des masses molaires à cette étape est grande. Grâce à l'énergie thermique, le réseau tridimensionnel se forme jusqu'à obtenir un gel viscoélastique où des parties solubles et insolubles coexistent. C'est la gélification qui induit une augmentation de la longueur des chaînes élastiquement actives. La réticulation continue jusqu'au point de conversion où la température de transition vitreuse du réseau en cours de formation devient du même ordre de grandeur que la température de réticulation. C'est la vitrification qui induit une mobilité moléculaire restreinte qui fait chuter la cinétique de réticulation. La réticulation du système est terminée lorsque la totalité des fonctions époxy ont réagi avec le durcisseur.

Dans notre cas, le cycle de réticulation entre le prépolymère époxy (DER 332) et le durcisseur (IPDA) a déjà été étudié et optimisé dans la littérature [134]. Ce cycle présente un premier plateau à 140°C pendant 1 heure et un second plateau à 190°C pendant 9h. Les rampes de chauffage et de refroidissement entre les paliers sont de 2°C/min.

2.3.2. Gélification du système époxyde

La gélification traduit la transformation irréversible d'un état liquide visqueux en un gel viscoélastique. Lorsque ce phénomène apparaît, le système est composé d'une phase solide dispersée dans une phase liquide. Le phénomène de gélification est la formation d'un réseau infini de molécules réticulées. Il se caractérise par une augmentation importante de la viscosité qui tend rapidement vers l'infini. A partir de son apparition, le polymère ne peut plus être mis en forme. Le temps et la température de gélification sont des données primordiales en industrie pour définir la durée de vie du produit mais aussi à intégrer dans le procédé de mise forme.

Dans notre étude, des charges sous forme de particules seront ajoutées. La gélification du système le figurera avec les particules qu'il contient. Il faut donc quantifier la transformation.

Des essais thermomécaniques en géométrie plan/plan ont été réalisés. Un taux de déformation de 10% et une fréquence de 1 rad/s ont été choisis afin de rester dans le domaine linéaire. La rampe en température est de 3°C/min. Les modules G' et G'' sont représentés sur la Figure 35.

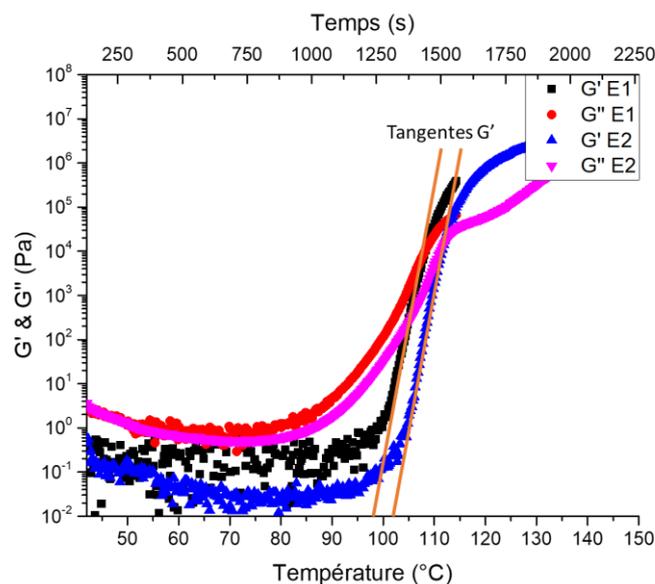


Figure 35 : Mesure de la gélification du système DER332_IPDA 3°C/min

Les modules commencent à augmenter à une température de 75°C. Le croisement des courbes G' et G'' correspond au point de gélification de la résine époxyde. Les tangentes des signaux G' ont permis de déterminer une température de gélification à $100 \pm 3^\circ\text{C}$ qui correspond à un temps de gélification de 1300 ± 50 s soit 21 ± 1 min. Passer cette température et ce temps, le système restera figé.

2.4. La poudre de PEEK : Charge inerte

La dénomination du PEEK, selon la nomenclature universelle, est : poly(oxy-1,4-phénylèneoxy-1,4-phénylène-carbonyl-1,4-phénylène). Sa formule chimique est donnée en Figure 36.

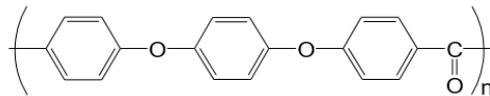


Figure 36 : Formule chimique du PEEK

La synthèse du PEEK fut brevetée en 1963 par Union Carbide. Le PEEK est commercialisé seulement en 1981. Il est obtenu par substitution nucléophile ou par substitution électrophile. Le développement de ce matériau a commencé chez Imperial Chemical Industry (ICI). La production est, de nos jours, assurée par la société Victrex basée en Angleterre et un de ses concurrents Gharda Chemical Ltd implanté en Inde.

Ce matériau a des propriétés physiques intéressantes. Il présente un module de Young de l'ordre de 3,2 GPa et des températures de services pouvant aller jusqu'à 260°C. En effet, le PEEK fait partie des polymères thermostables avec une température de transition vitreuse aux alentours des 150°C et une température de fusion avoisinant les 330°C. Il est utilisé dans les industries de l'aérospatial, l'aéronautique et de l'automobile [135], [136]. De plus, il présente une bonne résistance à la dégradation chimique et biochimique vis-à-vis de la majorité des solvants. Il est seulement soluble dans certains acides concentrés comme l'acide sulfurique, méthane-sulfonique ou l'acide fluorhydrique.

Les excellentes propriétés de ce thermoplastique sont expliquées par la présence de cycles aromatiques dans la chaîne moléculaire comme montré Figure 36.

Dans nos travaux, le PEEK sera une charge inerte qui sera utilisée sous forme de poudre. Lors de son insertion dans la matrice sous forme liquide, la poudre sera en suspension et dispersée, on parle alors de colloïde. Des travaux sur la caractérisation des poudres PEEK commerciales ont été réalisés par Adrian Korycki [137] :

- ZYPEEK® 330 PF, fourni par Jilin Zhongvan High Performance Plastic ;
- ZYPEEK® 550 PF, fourni par Jilin Zhongvan High Performance Plastic ;
- VESTAKEEP® 2000 FP, vendu par Evonik ;
- PEEK 450 G fourni par Victrex ;
- KATESPIRE 880 SFP vendu par Solvay.

Une analyse morphologique est réalisée avec l'acquisition d'images faite au MEB et le traitement d'images est réalisé par le logiciel ImageJ.

2.4.1. Analyse MEB des particules

La morphologie des particules, taille et forme sont mesurées à l'aide du MEB. Pour l'observation, une petite quantité de particules est disposée sur un adhésif. Les images sont présentées en Figure 37, Figure 38, Figure 39 et Figure 40. Le grossissement utilisé pour la colonne de gauche est un zoom x100 et pour la colonne de droite un zoom x400.

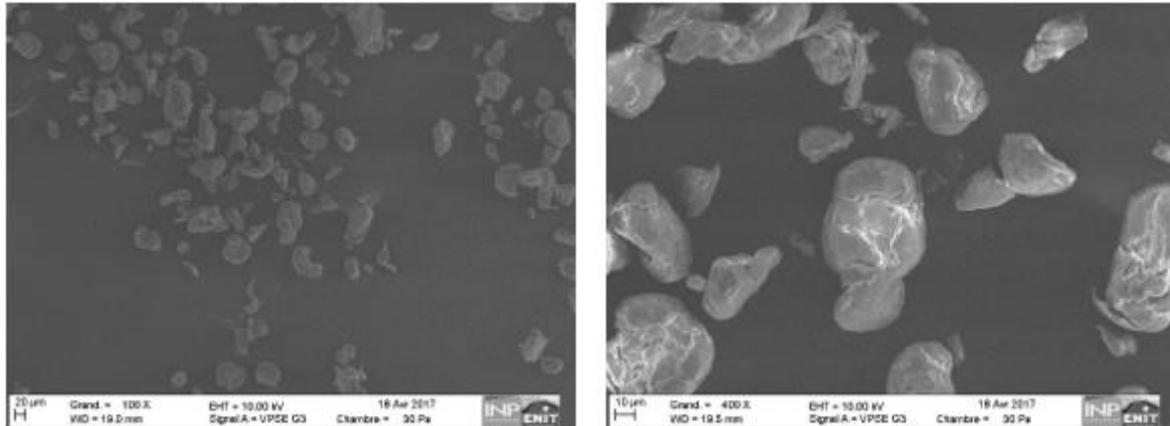


Figure 37 : Observation MEB poudre PEEK 330 pf

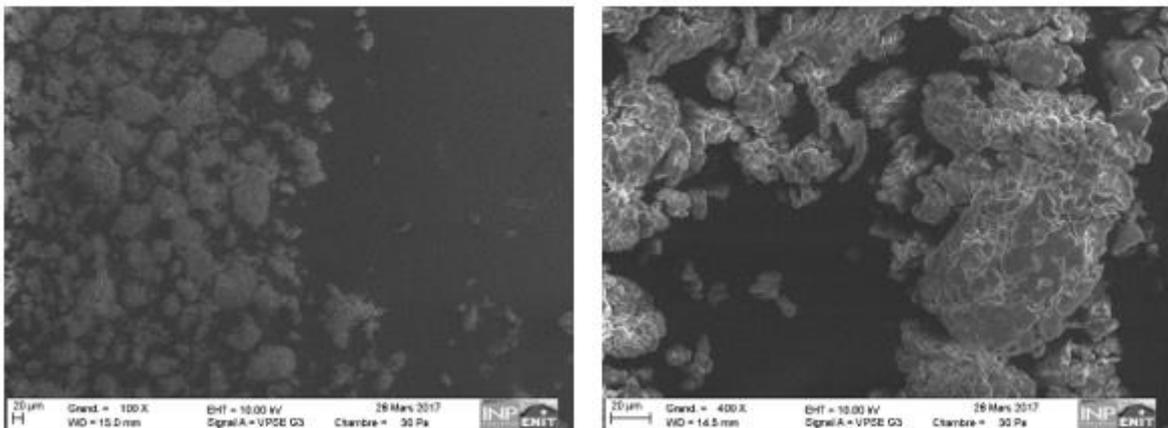


Figure 38 : Observation MEB poudre PEEK 550 pf

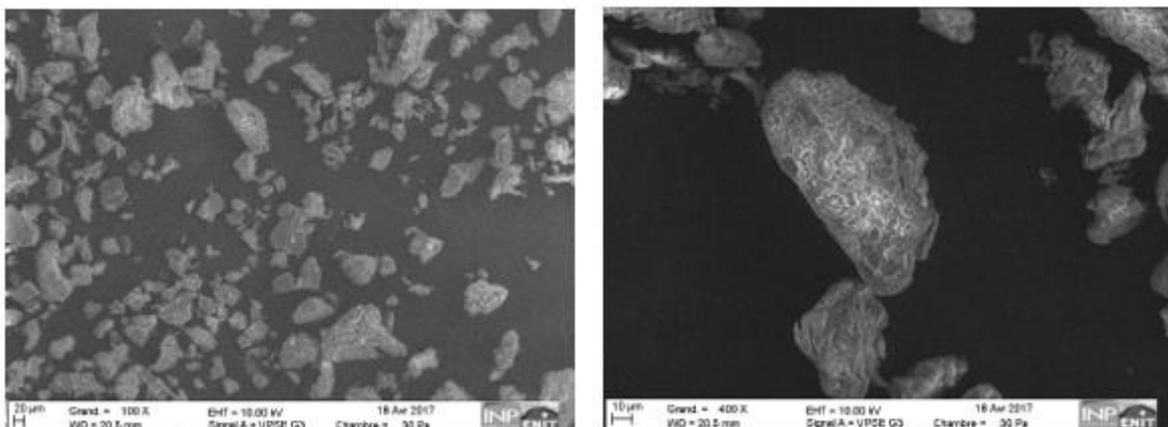


Figure 39 : Observation MEB poudre PEEK 2000 FP

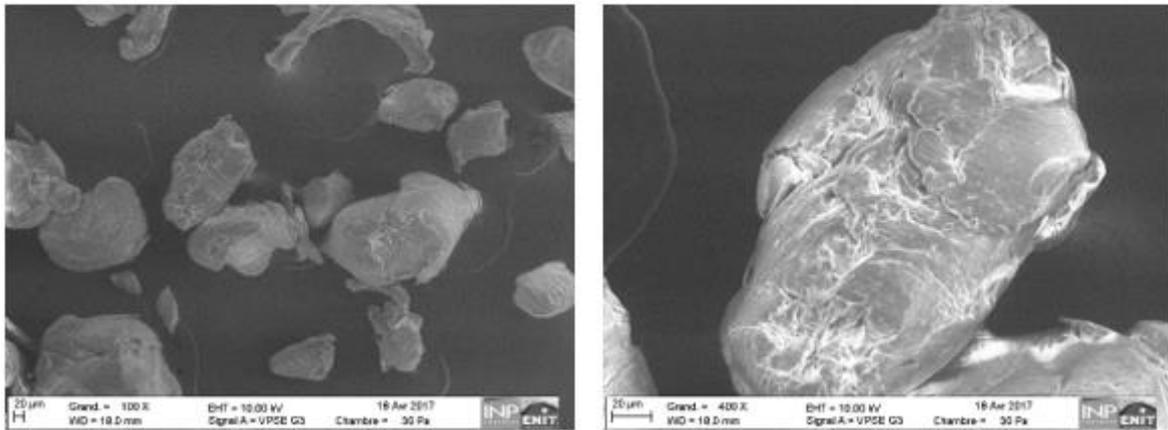


Figure 40 : Observation MEB poudre PEEK 450 G

Les particules de PEEK sont irrégulières avec un diamètre compris entre 10 et 250 μm . Une observation plus fine permet de déterminer que le PEEK 330 PF est plus lisse et sphérique. La référence 450 G est une poudre broyée d'environ 250 μm et ne convient donc pas à notre étude.

Il est intéressant de quantifier la morphologie des particules car la forme et la taille des particules de poudre jouent un rôle essentiel dans la fluidité et la densité de la poudre.

2.4.2. Analyse de la taille des particules par granulométrie laser

La technique de la granulométrie laser permet d'analyser la distribution granulométrique (PSD) en volume d'un grand nombre de particules de taille comprise entre 100 nm et 3000 μm . Le processus a été effectué dans l'eau à l'aide d'un appareil de RHONATEC-3D. Il est bien connu que les poudres fines peuvent s'agréger et le résultat peut en être faussé. Les données de l'analyse sont représentées en nombre de particules dans le Tableau 4. Les valeurs D_{10} , D_{50} , D_{90} sont couramment utilisées pour définir la plage de la taille des particules. La taille D_{50} correspond à la médiane de l'échantillon soit la taille pour laquelle la fonction cumulative est égale à 50%. Il en est de même pour les tailles D_{10} et D_{90} qui correspondent à des valeurs de tailles de la fonction cumulative égale à 10 et 90% respectivement.

Poudre	330PF	550 PF	2000 FP	450 G	880 SFP
D_{10} [μm]	27	26	35	130	24
D_{50} [μm]	50	49	73	272	80
D_{90} [μm]	88	85	152	462	211
$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$	1,22	1,20	1,60	1,22	2,34
D_{90}/D_{10}	3,26	3,27	4,34	3,55	8,79

Tableau 4 : Résultats de la taille des particules

Comme nous l'avons montré sur les micrographies MEB, le PEEK 450G a une taille bien trop importante pour notre étude. Les références 2000 FP et 880 SFP présentent une répartition de tailles très larges 35 à 135 μm et 24 à 211 μm respectivement. Cela peut complexifier les phénomènes responsables du mélangeage en provoquant des mouvements hétérogènes dans les futurs mélanges et ne sont donc pas retenus pour cette étude.

Afin d'arrêter notre choix entre les grades 330PF et 500PF, une étude morphologique a été réalisée par traitement des images MEB.

2.4.3. Analyse par traitement d'images

La forme de la particule est un paramètre qui va influencer sur le mouvement de la dispersion. En effet, la force de frottement d'une particule dans un liquide est exprimée par l'équation de Stokes :

$$k \times v$$

Équation 29

$$k = 6 \times \pi \times \eta_l \times R_p$$

Avec : v = vitesse

η_l = la viscosité du liquide

R_p = le rayon de la particule

Dans cette équation, la particule est considérée comme parfaitement sphérique. Lorsque la particule n'est pas une sphère, le paramètre R_p n'est pas une constante mais dépend de la sphéricité de la particule.

Une forme sphérique et lisse va favoriser l'homogénéité des mouvements de la dispersion. La mesure de l'indice de circularité et le rapport de forme ont été choisis pour caractériser la forme des particules. Cette mesure est réalisée à l'aide du logiciel ImageJ. La circularité est obtenue par l'Équation 30 :

$$\text{circularité} = \frac{4\pi A}{p^2}$$

Équation 30 : Equation de la circularité d'une particule

A : Aire de la particule en μm^2

p : Périmètre de la particule en μm

La circularité d'une particule est une propriété tirée d'un rapport sans dimension caractérisant la ressemblance géométrique entre une particule et un cercle. Ce rapport est compris entre 0 et 1. Plus le rapport se rapproche de 1 et plus la particule est circulaire.

Le rapport de forme est défini comme le rapport entre le diamètre maximal et le diamètre minimal de la particule comme exposé dans le schéma de la Figure 41.

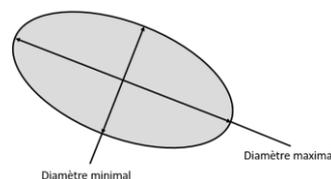


Figure 41 : Schéma explicatif du rapport de forme

Ce diamètre est calculé en utilisant deux droites parallèles tangentes au périmètre de la particule. En les faisant tourner en périphérie de la particule, l'écart entre droite est mesuré. Les valeurs maximales et minimales correspondent à leur diamètre respectif. Ce rapport permet de quantifier l'allongement d'une particule et est présenté par l'Équation 31 :

$$\text{rapport de forme} = \frac{d_{max}}{d_{min}}$$

Équation 31 : Equation du rapport de forme d'une particule

d_{max} : diamètre maximal de la particule en μm

d_{min} : diamètre minimal de la particule en μm

Lorsque le rapport tend vers 1, la particule est sphérique. Plus le rapport est élevé, plus la particule est allongée. Grâce au traitement des images MEB par le logiciel ImageJ, la circularité moyenne des particules et le rapport de forme sont calculés et présentés dans le Tableau 5.

Poudre	330 PF	550 PF
Circularité moyenne	0,41	0,30
Ecart type	0,21	0,14
Rapport de forme	2,03	2,59

Tableau 5 : Résultats de circularité et du rapport de forme

La circularité montre que les particules sont très loin d'être des cercles. Pour imager, la circularité d'un carré est de 0,78. De plus, l'écart type de 20% montre une certaine régularité des résultats qui laisse supposer que toutes les particules sont dans le même cas. Le rapport de forme confirme aussi que le diamètre maximum est 2 fois supérieur au diamètre minimum et donc que les particules sont de forme allongée. Néanmoins, le meilleur candidat reste la référence ZYPEEK® 330 PF fourni par Jilin Zhongvan High Performance Plastic.

2.4.4. Propriété thermique de la poudre de PEEK

Le comportement thermique de la poudre de PEEK doit être connu car la poudre servira de charges inertes et subira le cycle de réticulation du système thermodurcissable. L'étude thermique permettra de définir les différentes transitions du matériau, comme la température de transition vitreuse, la cristallisation, la fusion et la recristallisation du matériau. Une étude DSC sous atmosphère azotée avec une rampe en température de 10°C/min est réalisée entre 25°C et jusqu'à obtention de la fusion totale. Le refroidissement sera également jusqu'à la température initiale dans les mêmes conditions. Ce cycle est représenté à la Figure 42.

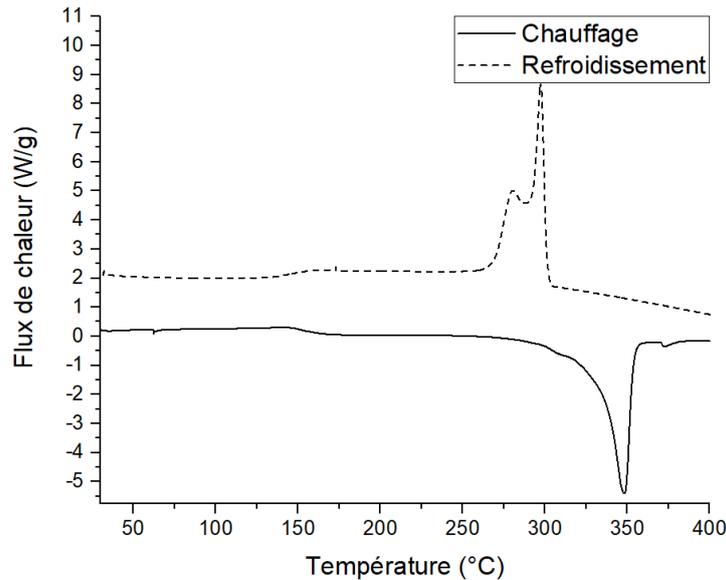


Figure 42 : Thermogramme DSC de la poudre de PEEK à 10°C/min

Le thermogramme représentant la montée en température montre une température de transition vitreuse vers 160°C. Un pic endothermique représentant la fusion du PEEK est visible entre 300 et 360°C. Le pic de fusion est déterminé à 350°C. Le thermogramme en refroidissement présente une température de transition vitreuse équivalente au thermogramme de chauffe et un signal exothermique composé de deux pics, l'un à 300°C et l'autre à 275°C. Ce signal correspond à la cristallisation du PEEK.

La fraction massique de la phase cristalline est calculée à partir de l'enthalpie de fusion à 100% théorique ainsi que de l'enthalpie de fusion mesurée expérimentalement et s'exprime de la manière suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{th}} \times 100\%$$

Équation 32

Avec : X_c = Taux de cristallinité (%)

ΔH_m = Enthalpie de fusion mesuré expérimentalement (J/g)

ΔH_{th} = Enthalpie théorique de fusion de 100% de la phase cristalline (130 J/g) [138]

Cette valeur est communément acceptée car elle est représentative des formes cristallines les plus régulièrement rencontrées dans le cas du PEEK. Les différents résultats concernant la fusion, la cristallisation et les mesures d'enthalpie sont représentées dans le Tableau 6.

Poudre	Température de fusion		Température de cristallisation		Enthalpie de fusion	Taux de cristallisation
	Ti	Tf	Ti	Tf	ΔH_m	X_c
	°C	°C	°C	°C	J/g	%
330 pf	335	360	301	257	103,6	79,7

Tableau 6 : Résultats DSC de la poudre PEEK 330 pf

La poudre de PEEK 330 pf présente une fusion et une cristallisation sur des plages de températures très proches. Le taux de cristallinité est de 79,7% comme beaucoup d'autres poudres de PEEK d'après les travaux d'Adrian Korycki.

Avec de telles propriétés thermiques, il est impossible d'envisager le mélange de la poudre de PEEK à l'état fondu sans dégrader le prépolymère époxy. Cependant, il est possible d'atteindre un état caoutchoutique pour 20 % du PEEK correspondant à sa phase amorphe.

Avec cette plage de température de fusion, il est impossible de mélanger la poudre à l'état fondu avec le prépolymère époxyde sans que ce dernier ne se dégrade. En effet, comme nous l'avons montré précédemment, la température de dégradation du prépolymère est de 220°C.

2.5. Oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles : charges réactives

Dans le but de créer des chaînes moléculaires hybrides thermoplastique/thermodurcissable, il a été choisi de synthétiser un oligomère de PEEK avec des terminaisons hydroxyles (oPEEK) pouvant se lier chimiquement sous l'effet de la température avec les cycles oxiranes du prépolymère époxyde comme représenté sur la Figure 43.

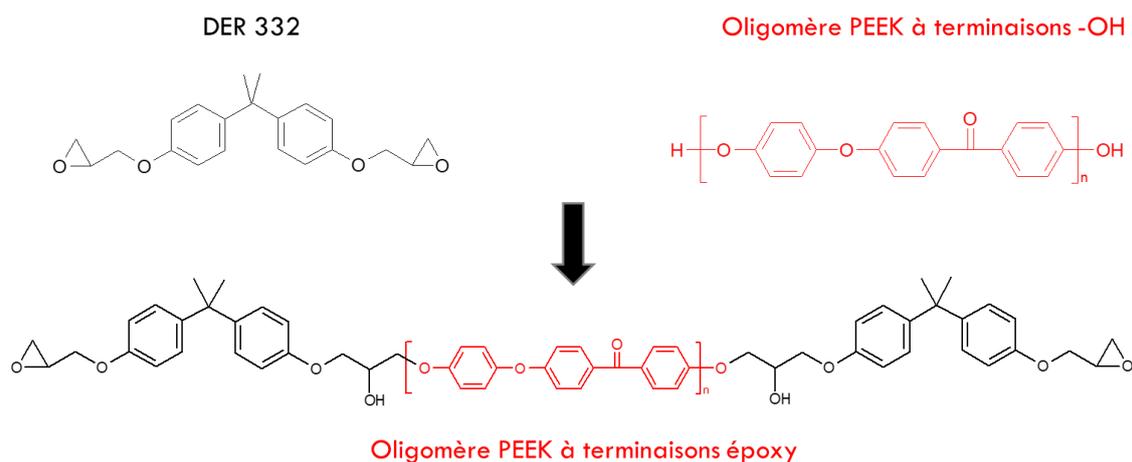


Figure 43 : Schéma de la réaction d'addition entre le prépolymère époxy et l'oligomère de PEEK

Ce type de matériau n'est pas disponible dans le commerce. L'oligomère de PEEK a été réalisé par l'institut Charles Gerhardt Montpellier, selon une procédure déjà décrite dans la littérature [139] mais adaptée à nos réactifs.

En effet, de l'hydroquinone avec une pureté importante (HQ, pureté > 99%), de la 4,4'-difluorobenzophénone (DFBP, pureté > 99%) ont été achetées auprès de TCI Europe et de la N-méthyl-2-pyrrolidone anhydre (NMP), du toluène (anhydre) et du potassium du carbonate (pureté > 99%) ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich. A l'état de réception, le HQ et DFBP ont été séchés pendant 12 h à 70 ° C dans une chambre à vide. Tandis qu'une température plus élevée (120 ° C) était préférable pour obtenir le séchage complet du carbonate de potassium. Ensuite, les produits ont été conservés dans un Schlenk sous atmosphère d'azote avant utilisation.

Un PEEK commercial (grade 90P), obtenu par un don généreux de la société Victrex® (Royaume-Uni) a été utilisé à des fins de comparaison. Selon la fiche technique du fournisseur, ce polymère était

caractérisé par un poids moléculaire moyen en poids M_w et un poids moléculaire moyen en nombre M_n de 59600 et 22300 g/mol, respectivement.

La synthèse et la caractérisation de ce matériau est présenté dans le chapitre 3.

3. Réalisation des différents mélanges étudiés

Dans cette partie, il sera présenté les différents mélanges étudiés mais aussi la manière de les obtenir. Les différents systèmes étudiés dans ses travaux sont regroupés à la Figure 44.

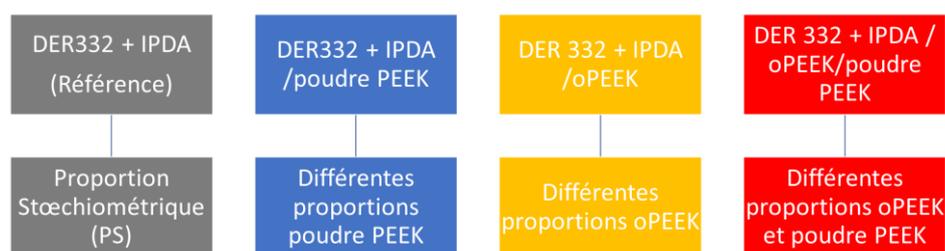


Figure 44 : Schéma des différents systèmes étudiés

3.1. Les proportions dans les différents mélanges

Le premier travail consiste à calculer le rapport stœchiométrique ($r=1$) pour le système prépolymère époxy et durcisseur IPDA à l'aide de l'équation 5.

$$r = \frac{\text{nombre fonctions}_{\text{durcisseur}} \times n_{\text{durcisseur}}}{\text{nombre fonctions}_{\text{époxy}} \times n_{\text{époxy}}}$$

Avec n étant la quantité de matière en mol

Équation 33 : Equation du rapport stœchiométrique du système thermodurcissable

D'après les données fournisseur, la masse molaire de l'époxy et du durcisseur sont de 340,41 et 170 g/mol respectivement. Pour avoir un rapport stœchiométrique il faut donc 4 fois plus de prépolymère que de durcisseur soit un système DER332 80%wt et IPDA 20%wt.

Afin d'être cohérent et de pouvoir comparer les résultats obtenus pour les différents systèmes étudiés, des règles ont été fixées dès le début de ses travaux :

- Les proportions dans les mélanges sont toujours annoncées en proportion massique (%wt).
- La proportion époxy/durcisseur est toujours respectivement 80%wt/20%wt même lorsque le mélange contient des charges réactives consommant des fonctions oxiranes. Ce choix a été réalisé pour deux raisons. La première est que le nombre de chaînes hybrides réalisé dans ces

mélanges est faible. La seconde est qu'il est très difficile de quantifier la consommation exacte de cycles oxiranes.

Toutes les proportions massiques ont été contrôlées à l'aide de balance de précision.

Plusieurs protocoles ont été mis en place pour réaliser cette étude.

Le premier est la réalisation des mélanges lorsqu'on souhaite visualiser la réaction d'addition entre le prépolymère et le oPEEK ou la visualisation du comportement des particules de PEEK 330 pf. Le prépolymère DER332 est chauffé à 50°C pendant 20 minutes afin de s'assurer de sa non-cristallisation. Après refroidissement à température ambiante, une quantité souhaitée de prépolymère est insérée dans une coupelle en aluminium. La proportion de oPEEK ou de PEEK 330 pf souhaitée est ajoutée sous agitation manuelle jusqu'à l'obtention du mélange le plus homogène possible. Le mélange est alors prêt pour la réalisation des essais souhaités.

Le second protocole concerne les mélanges contenant le durcisseur pour l'étude de la réticulation. Comme dans le premier protocole la résine est chauffée à 50°C pendant 20 min. Si le mélange étudié contient du oPEEK, la réaction d'addition est réalisée en ajoutant du prépolymère dans un bécher et en ajoutant la quantité de oPEEK souhaitée. Le bécher est ensuite placé dans une pince permettant de le plonger dans un bain d'huile préalablement chauffé à une température de 180°C à l'aide d'une plaque chauffante. Un agitateur mécanique est installé permettant une agitation constante durant 1 heure à 300 tr/min. Le montage est présenté à la Figure 45.

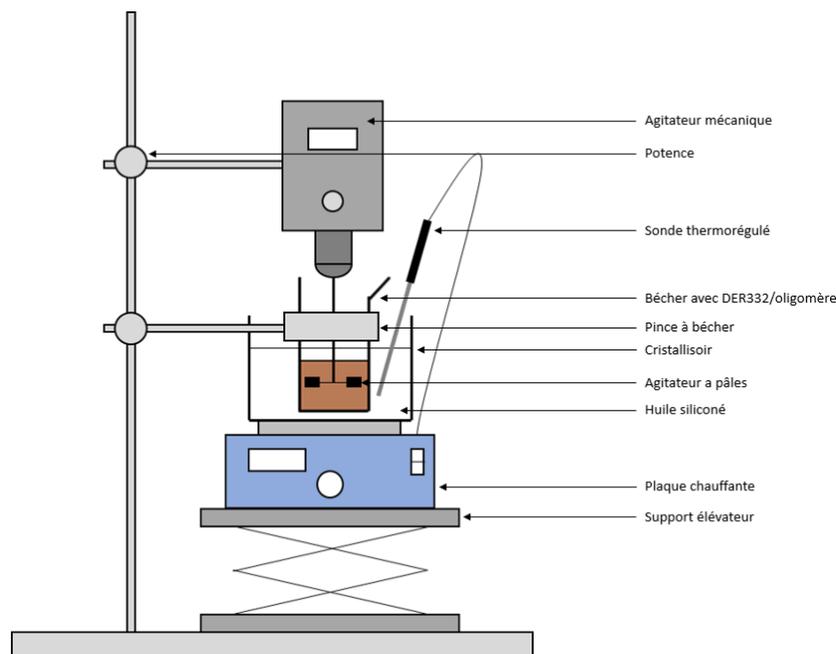


Figure 45 : Schéma du montage de la réaction d'addition entre oPEEK et prépolymère époxy

Le paramètre de temps a été validé par une étude DSC isotherme à 180°C présentée à la Figure 46.

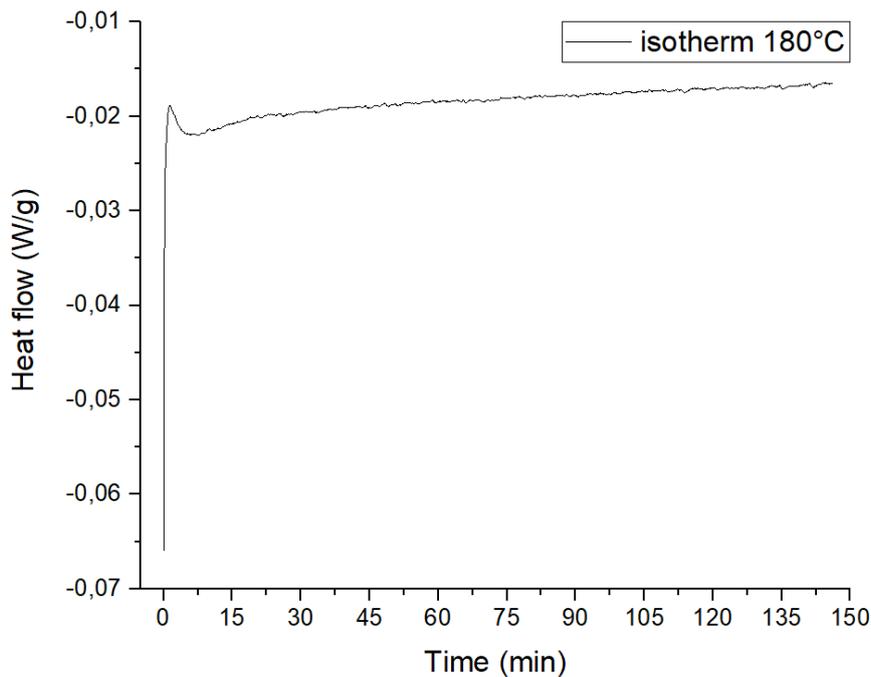


Figure 46 : Thermogramme DSC isotherme 180°C DER332_oligomère post réaction d'addition

Après la stabilisation à la température de 180°C, le thermogramme ne montre aucun signal exothermique. La réaction d'addition avec cet apport énergétique est donc terminée.

Après une heure de réaction, le bécher est sorti du bain d'huile où il refroidit à l'air libre. Une fois le mélange à température ambiante, une quantité est insérée dans une coupelle en aluminium. Une quantité de PEEK 330 pf peut être ajoutée si nécessaire. Ensuite la quantité de durcisseur est ajoutée sans tenir compte de la réaction d'addition. Une agitation manuelle est effectuée jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Le mélange est prêt pour les essais.

Le dernier protocole concerne la réalisation des éprouvettes de choc Charpy ou torsion rectangulaire. Comme pour tous les mélanges, il faut s'assurer de la non-cristallisation du prépolymère. Un contrôle visuel ne suffit pas. Le prépolymère est donc chauffé à 50°C pendant 20 min. Ensuite, dans le cas de mélange avec du oPEEK, la réaction d'addition entre le prépolymère époxy et le oPEEK est réalisée à température à l'aide du montage présenté en Figure 45 dans les mêmes conditions qu'énoncées au paragraphe précédent. Une fois le mélange refroidi à température ambiante, un ajout de PEEK 330 pf peut être réalisé si nécessaire. Le durcisseur est ensuite introduit dans le bécher sous agitation mécanique. Une fois les mélanges réalisés aux différentes proportions massiques souhaitées, les solutions subissent une étape de dégazage à température ambiante. Ensuite, les différents systèmes sont introduits par coulée dans des moules silicones préchauffés à 50°C permettant une légère fluidification du mélange qui se répartira plus facilement dans les empreintes en évitant la création de nouvelles bulles d'air. Les moules en silicone garantissent la géométrie des éprouvettes et facilitent grandement la phase de démoulage. Les éprouvettes sont ensuite introduites dans une étuve et subissent le cycle de réticulation qui est de 1h à 140°C et 9h à 190°C.

Sous l'effet de la température, la viscosité des mélanges diminue facilitant ainsi les mouvements des charges dans les mélanges. Pour garantir une répartition homogène des charges, l'étude de ces mouvements a été étudiée et un procédé a été adapté.

4. La sédimentation

Des particules ajoutées à un fluide visqueux comme une résine époxyde ont des mouvements entraînés par la force de gravité. Lors de la montée en température du cycle de réticulation, la viscosité de la résine époxyde diminue et le mouvement des charges est donc facilité. Cela entraîne des mouvements de particules empêchant une répartition homogène de celles-ci dans la matrice.

4.1. Visualisation de la sédimentation par MEB

La réalisation d'éprouvettes de choc charpy avec le système DER332_IPDA_PEEK 10% de dimension $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ a permis de mettre en avant le phénomène de sédimentation. Pour cela, les faciès de rupture des éprouvettes ont été observés par microscope optique à balayage sur 3 zones avec un zoom x750 comme représenté sur la Figure 47. Cette partie ne traite pas des mécanismes de rupture mais se concentre uniquement sur la répartition de la poudre PEEK dans la matrice.

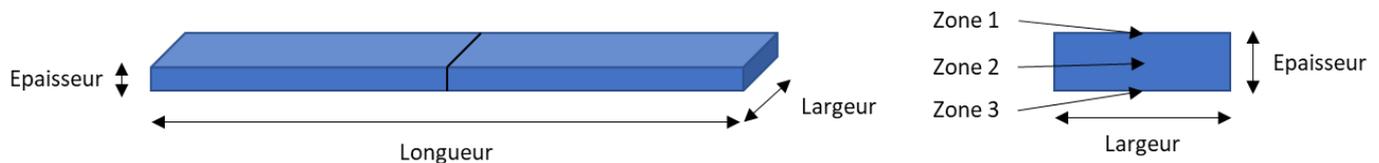


Figure 47 : Schéma zone de visualisation MEB pour observer la sédimentation

Lors du démoulage, un lit de poudre est observé sur le fond des éprouvettes qui est le résultat d'une sédimentation. L'observation des faciès de rupture est donnée sur la Figure 48.

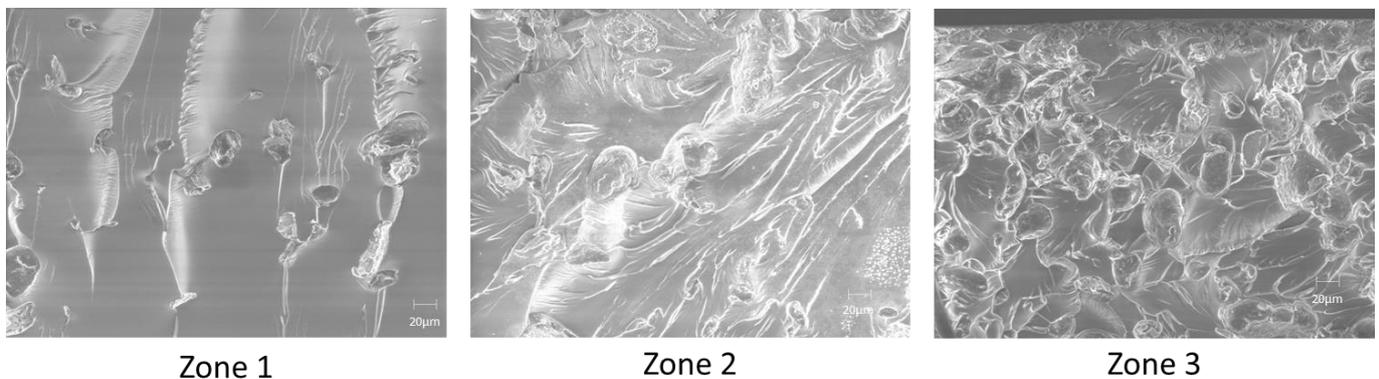


Figure 48 : Observation MEB des différentes zones du faciès de rupture du système DER332_IPDA_PEEK 10%

L'observation MEB de la zone 1 révèle une matrice époxyde avec quelques particules qui ont une taille de l'ordre de $20 \mu\text{m}$. La zone 2 révèle l'apparition d'un nombre plus élevé de particules avec des tailles moyennes plus importantes que celles de la zone 1. La zone 3 montre un nombre très élevé de particules de tailles très variées dont la présence de grosses particules ($>40 \mu\text{m}$).

La comparaison de ces figures montre que le bas de l'éprouvette contient un nombre de particules très important avec des tailles de particules très variées. La partie haute de l'éprouvette montre un nombre de particules faible. De plus, seulement des particules de petites tailles sont visibles. La zone centrale est une transition entre les deux états.

L'observation de ces images permet d'affirmer que les particules de PEEK migrent vers le fond de l'éprouvette lors du cycle de réticulation.

Il est nécessaire de confirmer que ce phénomène est présent pour des mélanges avec un pourcentage de charge plus élevé qui auront également une viscosité plus importante. Des éprouvettes du système DER332_IPDA_PEEK 30% ont été étudiées de la même manière. Les images sont présentées en Figure 49.

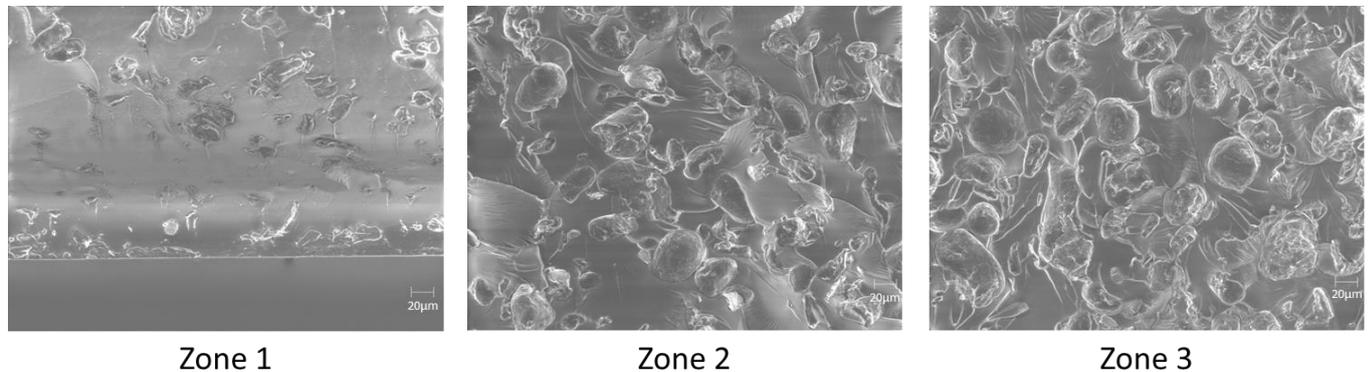


Figure 49 : Observation MEB des différentes zones du faciès de rupture du système DER332_IPDA_PEEK 30%

L'observation du système DER332_IPDA_PEEK 30% est similaire au système étudié précédemment. La zone 1 qui est le haut de l'éprouvette contient très peu de charges et elles sont de petite taille. La zone 2 montre un nombre de charges beaucoup plus important avec des particules de toutes les tailles. La zone 3 ressemble à la zone 2 avec un nombre de particules encore plus élevé.

La comparaison avec le système à 10% de charges est similaire même si la zone intermédiaire présente plus de particules. Il est impossible de conclure si la répartition est différente ou si cela provient du nombre de charges plus important contenu dans le système. Cependant le mouvement des particules vers le fond est toujours présent et très peu de particules sont visibles en surface.

Le phénomène de sédimentation est donc présent quel que soit le système étudié. Sa compréhension ainsi que des paramètres tels que la vitesse et le temps de sédimentation permettront de mettre en place un protocole et un procédé de réalisation des éprouvettes pour homogénéiser la répartition des charges dans la matrice.

4.2. Détermination de la vitesse de sédimentation pour une particule dans un liquide visqueux

4.2.1. Bilan des forces

L'objectif de cette partie est de calculer la vitesse de sédimentation théorique d'une unique particule de rayon R_p considérée parfaitement sphérique de masse volumique ρ_p avec une vitesse initiale $v(0)$ nulle et totalement immergée à l'instant $t=0$ dans un liquide visqueux de masse volumique ρ_l et de viscosité η_l . Le mouvement de la particule est descendant, dans le même sens que le vecteur unitaire \vec{e}_z . Le bilan des forces est représenté en Figure 50.

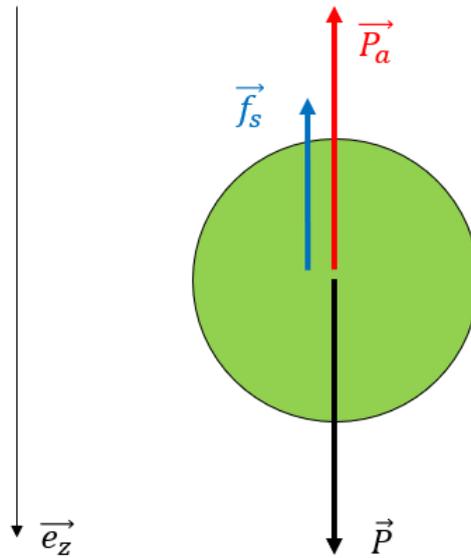


Figure 50 : Schéma du bilan des forces d'une particule dans un fluide

La particule est soumise à plusieurs forces :

- Poids représenté par l'équation 6 :

$$m_p \times g = \rho_p \times V_p \times g$$

Avec : m_p = la masse de la particule ;
 V_p = le volume de la particule ;
 g = l'accélération de la pesanteur ;
 ρ_p = la masse volumique de la particule.

Équation 34 : La force du poids

- Poussée d'Archimède représenté par l'équation 7 :

$$\rho_l \times V_p \times g$$

Avec : ρ_l = la masse volumique du liquide.

Équation 35 : La force de la poussée d'Archimède

La poussée d'Archimède est exprimée en fonction du volume déplacé. Dans ce cas le volume déplacé est égal au volume de la particule car nous considérons que la particule est entièrement immergée à l'état initial.

- Force de Stokes (force de frottement) donné par l'équation 8 :

$$k \times v \text{ avec } k = 6 \times \pi \times \eta_l \times R_p$$

Avec : v = la vitesse ;
 η_l = la viscosité du liquide ;
 R_p = le rayon de la particule.

Équation 36 : La force de Stokes

4.2.2. Principe fondamental de la statique

D'après le principe fondamental de la dynamique, exprimé par l'équation 9 on obtient :

$$\rho_p \times V_p \times \frac{dv}{dt} = (\rho_p \times V_p \times g) - (\rho_l \times V_p \times g) - (k \times v)$$

Équation 37 : Expression du principe fondamental de la dynamique

La poussée d'Archimède ainsi que la force de Stokes deviennent négatives car elles s'opposent au mouvement.

La simplification de l'expression donne l'équation différentielle :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = g(1 - \alpha)$$

Avec : $\alpha = \frac{\rho_l}{\rho_p}$ et $\tau = \frac{\rho_p \times V_p}{k}$

Équation 38 : Equation différentielle d'après le principe fondamental de la dynamique

La résolution de l'équation différentielle est explicitée en détail en annexe 1 et donne l'expression suivante :

$$v(t) = g \times \tau(1 - \alpha)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

Équation 39 : Résolution de l'équation différentielle

4.2.3. Application de la vitesse de sédimentation au cas d'étude

Prenons pour exemple, la vitesse de sédimentation du système DER332_PEEK 5%. L'étude se fera sans ajout de durcisseur pour empêcher toute réticulation du système qui s'oppose à ce phénomène de sédimentation.

Les données d'entrée sont récapitulées dans le

Tableau 7 :

	Symbole	Unité	Valeurs
Masse volumique DER 332	ρ_l	kg/m ³	1,16E+03
Masse volumique PEEK 330 pf	ρ_p	kg/m ³	1,30E+03
Rayon particule	R_p	m	2,50E-05
Accélération de pesanteur	g	m/s ²	9,81E+00
Volume particule	V_p	m ³	6,54E-14

Tableau 7 : Récapitulatif des données d'entrée du système DER332_PEEK

La viscosité de la DER332 avec différentes proportions de PEEK notée η_l dépend de la température. Elle a été étudiée par rhéomètre et les résultats sont exposés dans le Tableau 8 :

	DER332_PEEK 0%	DER332_PEEK 5%	DER332_PEEK 10%	DER332_PEEK 15%
Température (°C)	η_l (mPa.s)	η_l (mPa.s)	η_l (mPa.s)	η_l (mPa.s)
25	6332 ± 85	7110 ± 32	8840 ± 66	9550 ± 54
50	465 ± 5	464 ± 4	587 ± 7	641 ± 3
75	84,0 ± 1	88,1 ± 3	96,8 ± 1	118 ± 1
100	28,6 ± 1	27,6 ± 2	34,2 ± 1	42,7 ± 1
125	15,2 ± 1	16,1 ± 1	17,9 ± 1	23,7 ± 2
140	13,1 ± 2	10,8 ± 1	15,2 ± 2	18,5 ± 2
180	9,9 ± 2	7,22 ± 2	10,2 ± 1	11,9 ± 1

Tableau 8 : La viscosité en fonction de la température de la DER332

La température réduit logiquement la viscosité d'une résine époxyde. Dans notre cas théorique, il s'agit d'une étude avec une seule particule la viscosité qui nous intéresse est donc celle de la résine pure. Les viscosités utiles sont celles inférieures à 75°C car c'est la température où les modules de perte et de stockage du système thermodurcissable commencent à augmenter.

Le facteur variant avec le temps est exprimé par :

$$(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

Équation 40

A l'aide des données des Tableau 7 et Tableau 8, il est possible de définir une valeur τ qui est une constante exprimée en fonction de la viscosité. Celle-ci variant avec la température, la constante τ prend une valeur comprise entre $3,61 \times 10^{-8}$ et $1,82 \times 10^{-5}$.

A l'état initial ($t=1s$), le rapport $(-t/\tau)$ varie entre $-2,77 \times 10^7$ et $-5,5 \times 10^4 \text{ s.kg}^{-1}$ et est donc toujours négatif. Ainsi, l'exponentielle de ce rapport est très proche de 0 déjà à l'état initial. Avec l'augmentation de la variable t , le rapport tend de plus en plus vers 0.

Cela permet de conclure que dans ce cas, la vitesse de sédimentation est quasi-constante au cours du temps et s'exprime de cette manière :

$$v = g \times \tau(1 - \alpha)$$

Équation 41

Les paramètres agissants sur cette vitesse sont donc :

- Le rayon de la particule R_p ; si R_p augmente alors v diminue
- La viscosité du liquide η_l ; si η_l augmente alors v diminue
- La masse volumique du liquide ou de la particule ρ_l et ρ_p ; Si ρ_l ou ρ_p augmente alors v augmente.

La vitesse de sédimentation est représentée sur la Figure 51 en fonction de la température.

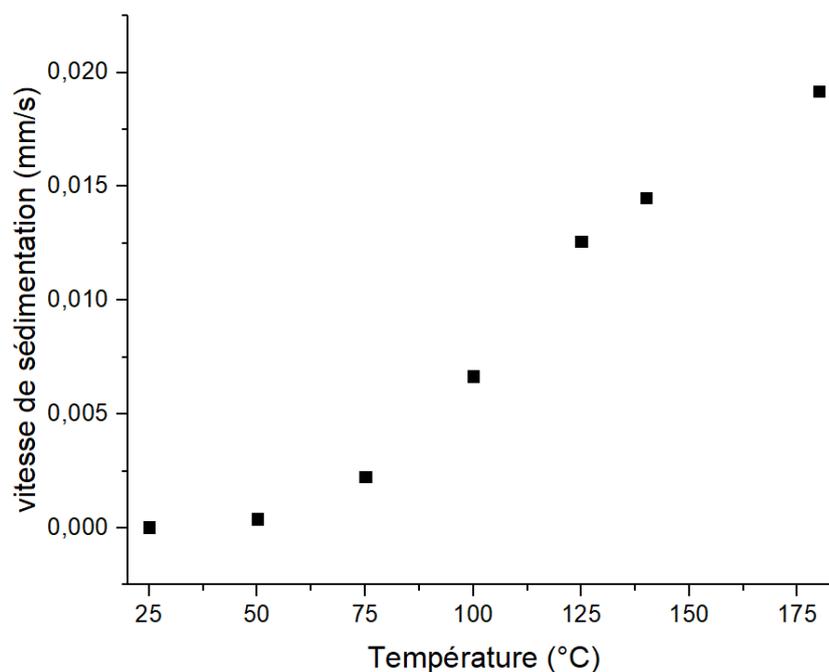


Figure 51 : représentation de la vitesse de sédimentation en fonction de la température du système DER332_oPEEK0%

Le graphique montre que la vitesse de sédimentation augmente fortement lorsque la température passe les 75°C puisque la viscosité chute énormément. Les vitesses de sédimentation ainsi qu'un temps de sédimentation pour une distance de 2 mm représentant l'épaisseur totale d'une éprouvette de torsion rectangulaire ou la moitié d'une éprouvette de choc Charpy sont exprimés dans le Tableau 9.

Température (°C)	Vitesse de sédimentation ($\mu\text{m/s}$)	Temps sédimentation pour d=2mm (min)
25	0,038	874
50	0,41	81
75	2,26	15
100	6,66	5
125	12,6	2,7
140	14,5	2,3
180	19,2	1,7

Tableau 9 : Vitesse et temps de sédimentation pour une particule dans le prépolymère

Ces résultats montrent que la vitesse de sédimentation à 25°C est proche de 0. L'augmentation de la température augmente très rapidement la vitesse de sédimentation. En prenant en compte la gélification du système commençant à 75°C, on peut conclure que le mouvement d'une particule dans le prépolymère est quasiment nul.

Dans le cas réel, il n'y a pas une particule mais plusieurs qui peuvent entrer en collision. C'est pourquoi nous allons réaliser une étude par turbiscan. A contrario, l'ajout de durcisseur abaisse la viscosité du mélange et augmentera donc la vitesse de sédimentation jusqu'à atteindre le point de gélification qui figera le phénomène de sédimentation.

4.3. Visualisation des mouvements des charges de PEEK dans la résine époxyde par Turbiscan

Sous agitation la charge ou poudre de PEEK se mélange au prépolymère pour former une suspension et se répartit de manière dispersée dans le mélange sans pour autant se dissoudre. Cet état est transitoire et instable. L'observation d'une suspension montre différents phénomènes illustrés dans la Figure 52.

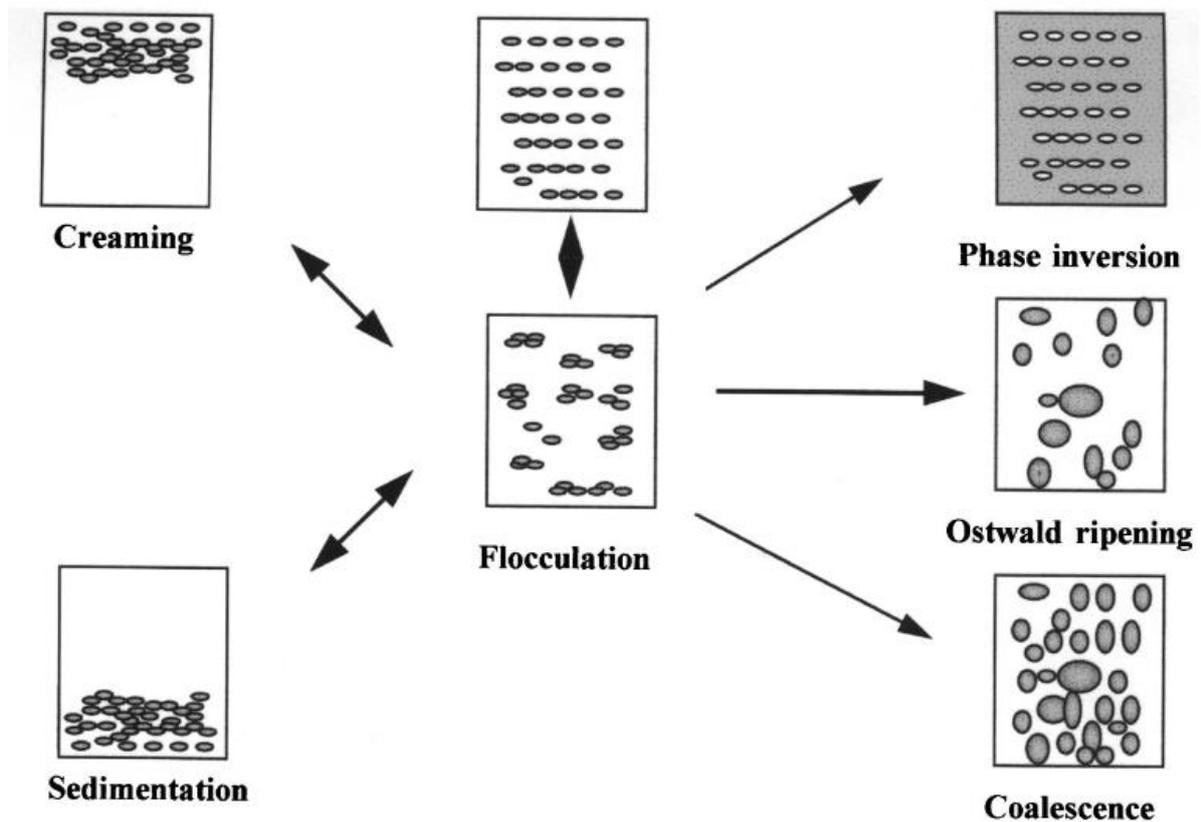


Figure 52 : Schéma explicatif des phénomènes observés dans une suspension [140]

Le premier phénomène visible est le crémage. Il s'agit d'un regroupement des particules colloïdales en surface pour former une couche dense. Il apparaît que la masse volumique des particules est plus faible que la masse volumique du fluide étudié. Dans le cas contraire, une couche se forme au fond de la suspension, il s'agit d'un phénomène de sédimentation.

Les particules d'une suspension peuvent se regrouper entre elles au sein même de la solution. Si les particules réagissent entre elles pour former une plus grosse particule, il s'agit d'un phénomène de floculation. Au contraire, si elles ne réagissent pas entre elles, il s'agit de coalescence.

La méthode Turbiscan nous permet d'accéder à la vitesse de sédimentation d'une manière expérimentale. Les résultats seront comparés à ceux obtenus théoriquement. Cette méthode est appliquée au système DER332/PEEK sans ajout de durcisseur pour éviter les problèmes dus à la réticulation et effectuée à une température de 40°C.

La détection de faisceaux lumineux en transmission et rétrodiffusion acquise par le Turbiscan Tower représente l'état d'une suspension dans un tube. Il permet de détecter très rapidement les 4

phénomènes identifiés dans la Figure 52. La variation de lumière permet de suivre l'évolution des particules en fonction du temps et permet d'identifier la distance parcourue par le front de particules. La sédimentation est un mouvement des particules vers le bas qui se traduit par un lit de particules s'accumulant au fond de l'échantillon. Si l'observation est réalisée sur le haut de l'éprouvette, le terme approprié est clarification.

Les niveaux de rétrodiffusion et de transmission dépendent de 3 paramètres :

- La taille des particules
- La concentration des particules
- L'indice de réfraction

4.3.1. Les mécanismes de déstabilisation des échantillons

Les résultats présentés dans la Figure 53 visualisent la transmission et la rétrodiffusion en fonction de la hauteur de l'échantillon en millimètres au cours du temps. Un échantillon du système DER332_PEEK 5%wt est d'abord introduit dans un bécher pour faciliter le mélangeage puis verser dans le tube en verre du turbiscan. A noter que le prépolymère époxyde est translucide et que la poudre de PEEK est blanche. Le mélange est analysé à une température de 40°C. Les échantillons mélangés à t=0 étant opaques, aucune transmission n'est présente au début de l'analyse mais les particules présentes dans le mélange sont visibles par rétrodiffusion. Chaque courbe correspond à un temps d'analyse, le premier est en bleu et le dernier en rouge.

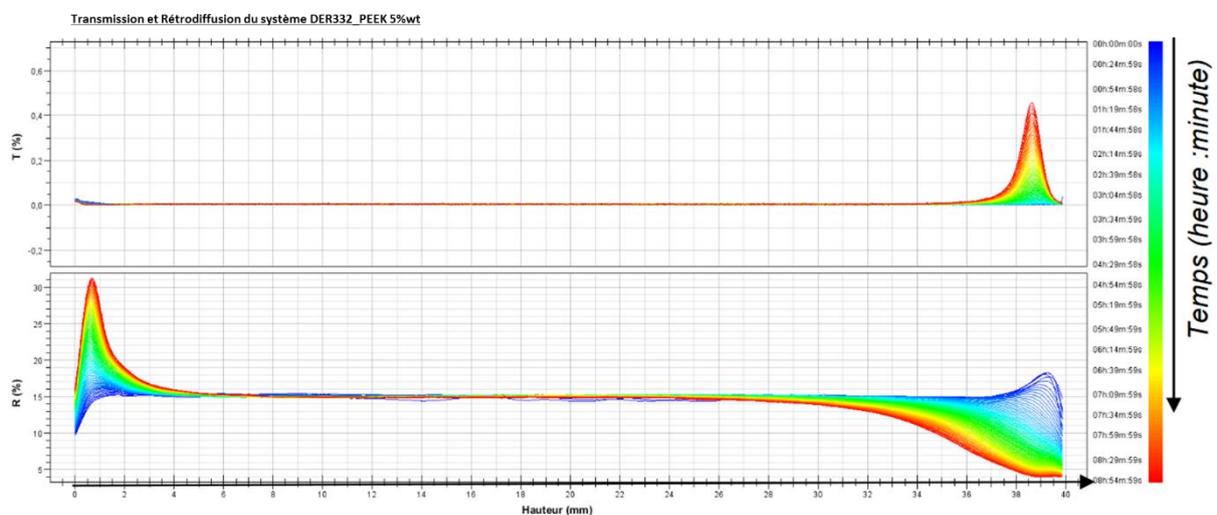


Figure 53 : Résultat Turbiscan en transmission et rétrodiffusion du système DER332_PEEK 5%

L'intensité du signal de rétrodiffusion est directement dépendant de la concentration en particules du mélange étudié. A l'état initial, lorsque les particules sont dispersées de la façon la plus homogène possible, le signal mesuré en rétrodiffusion est de 15%. Cette mesure correspond à l'état stabilisé de notre mélange.

Pour faciliter, la visualisation des mouvements de la dispersion, la ligne de base a été normalisée dans un mode nommé delta représenté sur le graphique de la Figure 54.

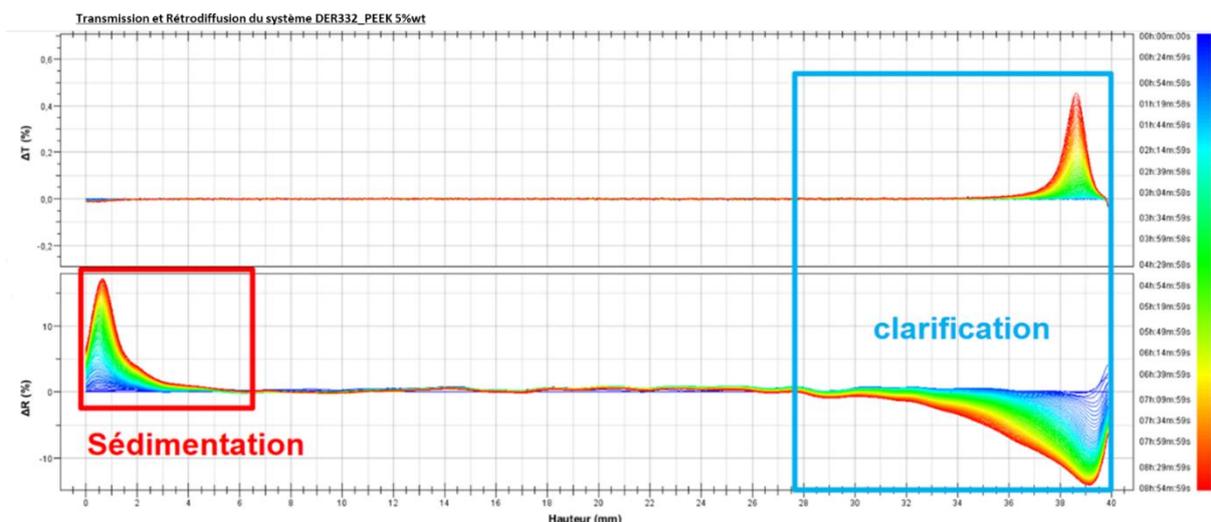


Figure 54 : Résultats normalisés Turbiscan en transmission et rétrodiffusion du système DER332_PEEK5%

Le graphique à $t=0$ montre des signaux plats quelle que soit la hauteur de l'échantillon observé. Avec l'augmentation du temps, un signal positif en transmission est relevé sur la partie haute de l'échantillon. L'effet inverse est observé en rétrodiffusion. Cela correspond à une diminution de l'opacité du mélange. Aucune autre évolution n'est relevée en transmission.

Le graphique en rétrodiffusion présente une augmentation du signal sur la partie basse de l'échantillon qui correspond à une opacification du mélange. Le centre de l'éprouvette montre un régime régulier et constant au cours du temps qui prouve la non-coalescence ou floculation du mélange. La phase visible en haut de l'éprouvette correspond donc à une clarification du mélange. La partie basse subit un phénomène de sédimentation.

Ces essais montrent donc une sédimentation qui augmente en fonction du temps sur le bas de l'échantillon ainsi qu'une clarification qui progresse au cours de temps sur le haut de l'échantillon. Les mêmes observations sont faites sur les systèmes DER332_PEEK 10%wt et DER332_PEEK 15%wt.

4.3.2. Stabilité globale des échantillons

Pour juger de la stabilité globale des produits, il faut prendre en compte l'ensemble des déstabilisations. Le logiciel Turbisoft permet de calculer la courbe de stabilité globale qui prend en compte toutes les variations de rétrodiffusion et de transmission et donc tous les changements de taille des particules et de concentration. Ces valeurs sont moyennisées permettant de mettre en avant la stabilité du mélange grâce à l'analyse rétrodiffusion présentée sur la Figure 55 et Figure 56.

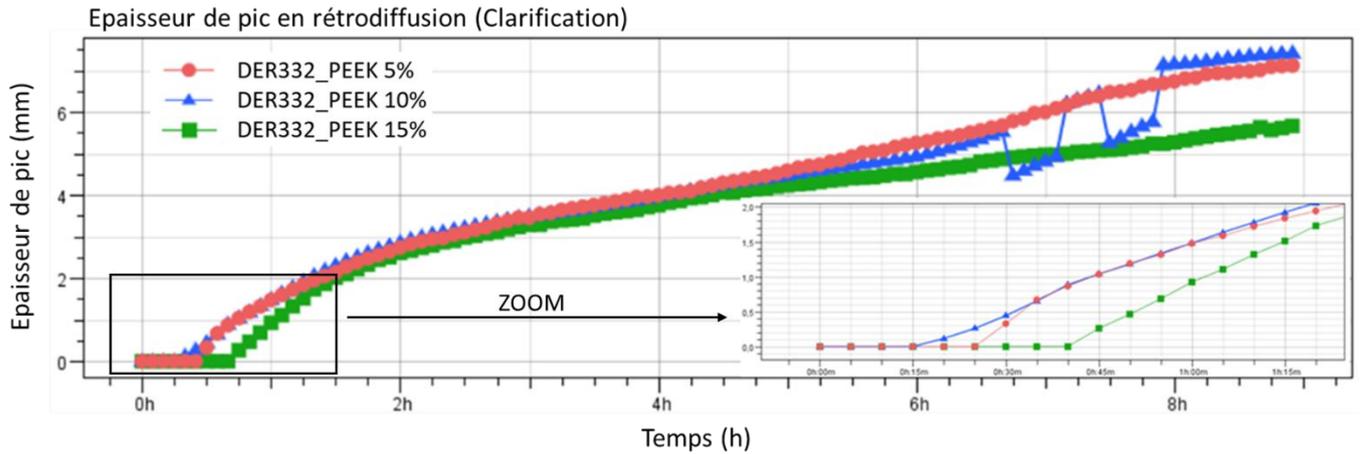


Figure 55 : Stabilité des systèmes DER332_PEEK en Turbiscan en surface de l'échantillon

Le graphique de la Figure 55 montre une stabilité des mélanges au début de l'observation. Une fois le phénomène de clarification commencé, l'épaisseur du pic en rétrodiffusion ne cesse d'augmenter. Cependant l'évolution n'est pas linéaire au cours du temps. En effet, entre 1h et 2h, l'évolution de l'épaisseur est importante (1.5mm) alors qu'après 2h, le phénomène progresse à 1mm/h. Au bout de 8 heures, le phénomène est toujours présent et aucune stabilisation n'est remarquée.

Le zoom sur le début des courbes permet de mettre en évidence que la stabilité des mélanges est comprise entre 15 min pour le système avec 10% de charge et 40 min pour le système à 15% de charge. Pour le système à 5% de charge, le signal est stable pendant les 25 premières minutes. Cependant, une fois le mouvement de la dispersion initié, la vitesse du phénomène est très importante pendant 15 minutes, puis la vitesse ralentit et se stabilise. Les deux autres proportions montrent une vitesse plus faible et régulière durant la première heure. Cela est l'œuvre de deux facteurs liés à la concentration de poudre dans le mélange. Pour le mélange contenant 5% de charge, la viscosité est plus faible ce qui entraîne une vitesse de la dispersion plus importante. De plus, c'est aussi dans ce mélange que le nombre de collisions entre particules est le plus faible et donc il y a moins d'opposition au mouvement des particules.

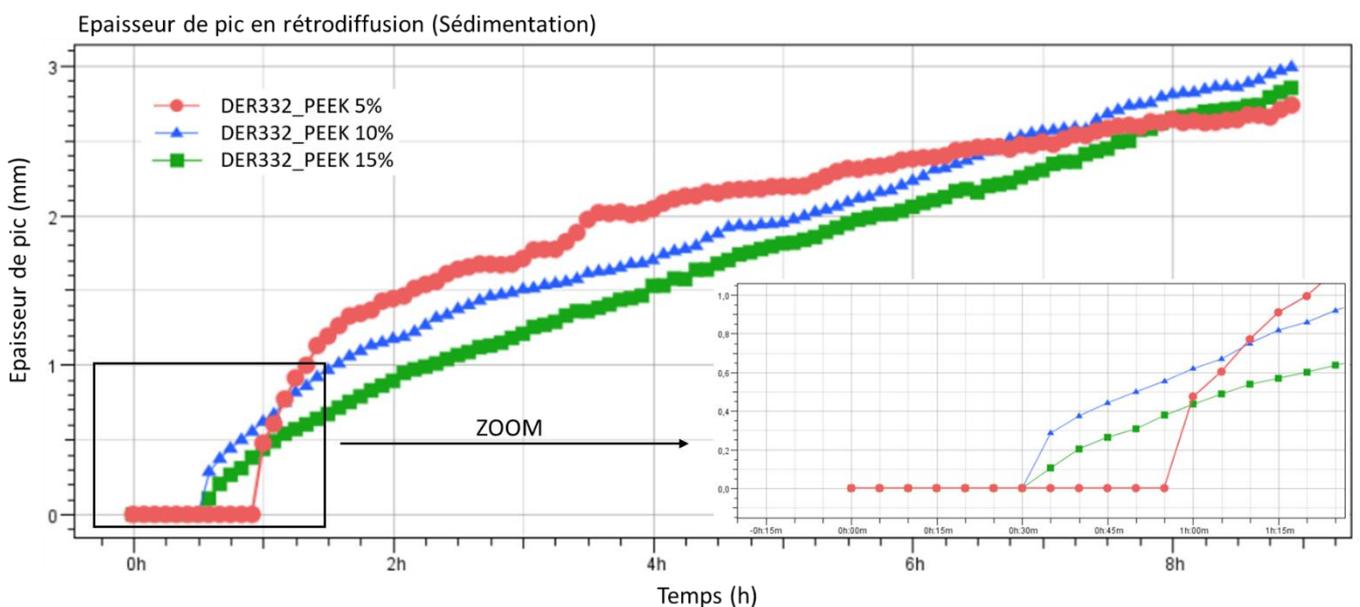


Figure 56 : Stabilité des systèmes DER332_PEEK en Turbiscan au fond de l'échantillon

Le graphique de la Figure 56 montre le fond de l'échantillon et donc le phénomène de sédimentation. Les courbes montrent un mélange stable de 30 min pour les mélanges contenant 10 et 15% de charges et jusqu'à 55 minutes pour le mélange contenant 5% de charges. Comme pour le phénomène de clarification, le mélange avec 5% de charges présente une vitesse plus élevée que les deux autres mélanges.

L'analyse de ces résultats montrent que le mélange DER332_PEEK avec des proportions comprises entre 5 et 15% présentent un phénomène de clarification et sédimentation résultant d'un mouvement des particules vers le bas. Les différentes proportions étudiées présentent une stabilité moyenne de 30 min. Les résultats ont montré que le mélange contenant le moins de charge a les phénomènes de clarification et de sédimentation les plus rapides. Ceci s'explique par la viscosité du mélange qui est plus faible. Passer une heure, la vitesse des phénomènes diminue car la majorité des particules est au fond de l'échantillon et donc déjà immobilisée. Les systèmes 10 et 15% ont des vitesses de phénomène linéaires au cours du temps. Aucun des systèmes étudiés n'a présenté de phase stable au cours des 8 heures d'essais.

Le temps de gélification a été estimé à 21 min entre plateau par rhéologie. Dans ce laps de temps, à la température de 40°C, les essais turbiscan ne montrent aucun mouvement particulière quelque soit le mélange étudié. L'étude théorique avec une seule particule à 50°C montre que la particule aurait parcouru 1,26 mm dans ce laps de temps. La différence entre ces deux études est le nombre de particules dans le mélange qui a pour conséquence d'augmenter la viscosité et d'avoir des interactions particulières. Aux vues, des viscosités identiques entre le système DER332_PEEK 0% et DER332_PEEK 5% à une température de 50°C, il est possible de déduire que les interactions entre particules s'opposent aux mouvements de sédimentation.

Ces résultats nous montrent que la sédimentation est liée à la viscosité du mélange qui dépend de la température et de la proportion de charges dans le mélange.

5. Protocole de mise en œuvre

L'ajout de charges dans le système époxyde a montré un phénomène de sédimentation dépendant de la viscosité du mélange due à la proportion de charges. La réticulation complète du système est faite par un apport d'énergie thermique qui a pour effet de diminuer la viscosité et donc d'accélérer la sédimentation. Cette sédimentation va continuer d'évoluer jusqu'à ce que le système soit figé par la gélification qui apparait au bout de 21 min. Ce temps est minimisé car dans la réalité, il existe des inerties thermiques liées à l'étuve mais aussi de l'épaisseur des éprouvettes. Dans ces conditions, les particules présentes dans le mélange vont sédimenter et se confiner sur la partie basse des éprouvettes.

5.1. Procédé mélangeur – le rotomoulage

Habituellement, pour lutter contre les phénomènes de sédimentation, l'agitation est utilisée. Cependant, l'action de mélanger lors d'une réticulation en température dans une étuve est difficilement réalisable. Un autre principe est de lutter contre la gravité. En effet, sans gravité le phénomène de sédimentation n'est plus présent. Il est impossible de l'annuler mais il est possible de changer son interaction par la rotation du système au cours de sa réticulation.

L'utilisation d'une machine de rotomoulage ne servira pas de mélangeur mais permettra de mettre en rotation le moule contenant les éprouvettes. En effet, le principe représenté en Figure 57 ne sera pas d'éviter le mouvement des particules dans le mélange mais au contraire de les déplacer dans une multitude de directions opposées en modifiant la direction du vecteur gravité qui reviendra à créer un mouvement nul.

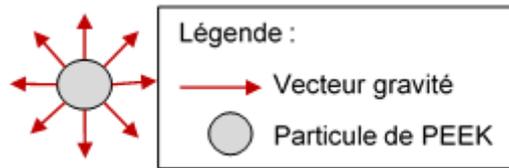


Figure 57 : Schéma d'une particule soumise au vecteur gravité dans le rotomoulage

Une machine de rotomoulage n'est pas destinée à ce genre d'utilisation. Il a donc fallu réaliser :

- La conception d'un moule et d'un contre moule
- Une mise au point, avec la conception d'un système d'asservissement permettant de contrôler la vitesse du moteur ainsi que des temporisations
- Un protocole de réalisation des éprouvettes

Ce travail fut réalisé en collaboration avec Julien COMBETTES qui est élève en 3^{ème} année de l'école nationale d'ingénieurs de Tarbes et est présenté en annexe 2.

5.2. Vitesse de rotation

Les études de sédimentation réalisées sont minimales par rapport à la réalité car le durcisseur qui abaisse la viscosité n'a pas été pris en compte. Dans cette partie, les calculs sont donc maximisés pour se rapprocher de la réalité.

La vitesse du moteur est donc définie par rapport aux études réalisées dans la partie sédimentation théorique sur une unique particule, qui maximisait la vitesse de sédimentation par rapport au turbiscan. La vitesse des particules a été considérée comme proportionnelle à la température comme montré à la Figure 58.

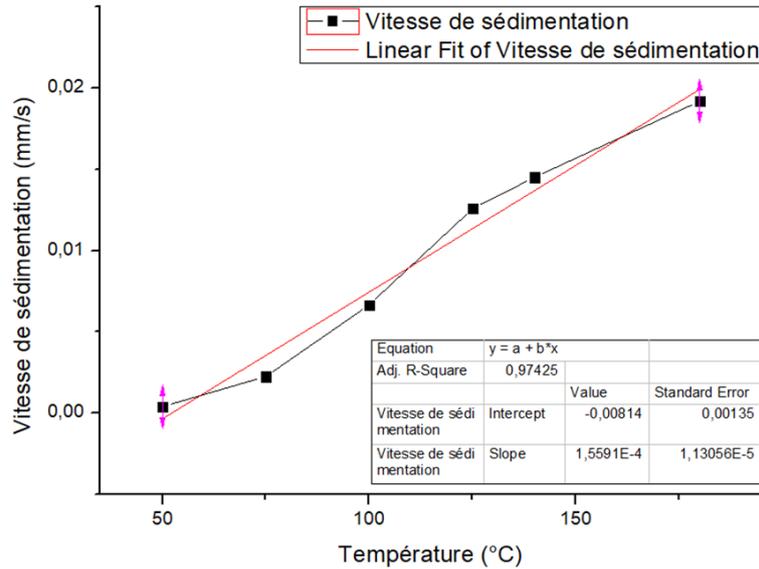


Figure 58 : Fonction affine de la vitesse de sédimentation

Grâce à cette fonction affine de la vitesse de sédimentation, une vitesse maximale en a été déduite à une température de 75°C correspondant au début de la gélification. La vitesse de sédimentation à cette température est de 3,55 µm/s.

Avec l'expertise de la société Formulaction, un critère de stabilité a été défini. La stabilité des particules se traduit par une distance inférieure à 2% de la hauteur de l'échantillon. Dans notre cas, les éprouvettes mesures 2 et 4 mm, le critère de stabilité est donc de 0,01 et 0,08 mm respectivement. Le temps de sédimentation pour parcourir cette distance est donc exprimer par l'équation :

$$t_{75^{\circ}C} = \frac{d}{v} = \frac{0,01 \text{ ou } 0,08}{3,55 \times 10^{-3}} = 2,82 \text{ ou } 25,4 \text{ s.}$$

Équation 42

d : distance (mm)

v : vitesse (mm/s)

Ce temps représente le mouvement acceptable pour une stabilité du système. Il faut donc que le moule passe de la position haute à la position basse dans ce laps de temps. Il doit donc faire 1 tour en 5,64 ou 51 s selon le type d'éprouvettes souhaité ce qui correspond à des vitesses moteur de 10,6 et 1,1 tr/min pour obtenir une stabilité du système pendant la réticulation. Cette rotation est nécessaire entre le début du cycle de réticulation et la gélification du système. Cette dernière est difficile à définir car il existe des inerties thermiques dues à l'étuve, au système de rotomoulage et variables selon le type d'éprouvettes. La rotation du moule se fera pendant la totalité du cycle de réticulation.

5.3. Vérification de la stabilité des particules

Le contrôle de la sédimentation a été effectué par observation de faciès de rupture par MEB. Les éprouvettes observées avec le système DER332_IPDA_PEEK 10%, ont subi des essais de choc Charpy et ont une dimension de 80x10x4 mm³. Les observations sont présentées en Figure 59 d'après les 3 zones définies en Figure 47.

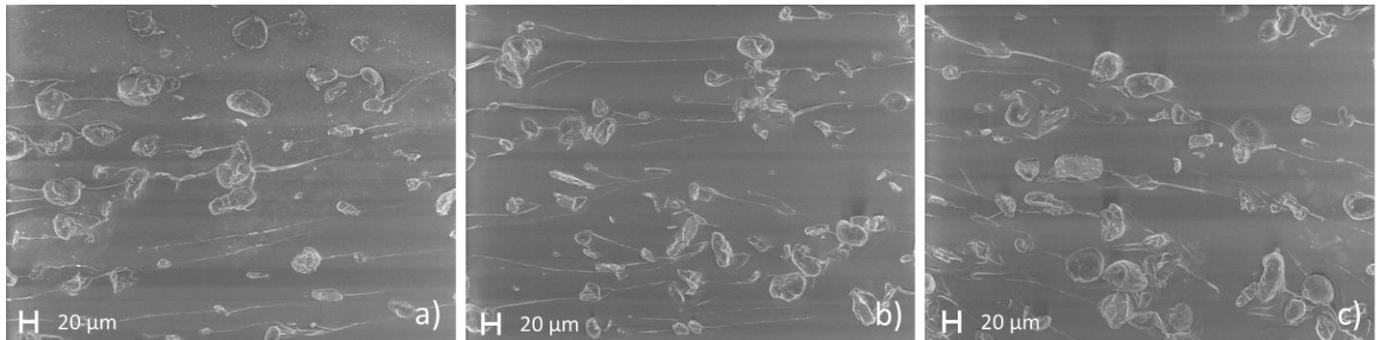


Figure 59 : Observation MEB des différentes zones de faciès de rupture du système DER332_IPDA_PEEK 10% zoom x500 a) surface de l'éprouvette b) centre de l'éprouvette c) fond de l'éprouvette

L'analyse de l'observation MEB est la même pour tous les clichés. Elle montre un nombre de particules équivalent (<10%) selon les zones étudiées et des tailles de particules variées quelle que soit la zone observée. La répartition d'une éprouvette avec 5% et 10% de particules PEEK est donnée dans le Tableau 10. La répartition des particules dans l'épaisseur des éprouvettes est maintenant homogène. Les mouvements de sédimentations précédemment visualisés ne sont pas visibles avec ce nouveau procédé.

	DER/IPDA/PEEK 5%					
Diamètre (µm)	0 à 9,9	10 à 19,9	20 à 29,9	30 à 39,9	40 à 49,9	50 et +
Zone 1	4%	28%	28%	16%	8%	16%
Zone 2	0%	45%	24%	14%	10%	7%
Zone 3	4%	31%	31%	12%	8%	15%

	DER/IPDA/PEEK 10%					
Diamètre (µm)	0 à 9,9	10 à 19,9	20 à 29,9	30 à 39,9	40 à 49,9	50 et +
Zone 1	4%	32%	21%	23%	9%	11%
Zone 2	5%	33%	35%	12%	5%	12%
Zone 3	4%	48%	22%	15%	11%	0%

Tableau 10 : Répartition des particules de PEEK 5% et 10% dans une matrice époxy réticulé par rotomoulage

Une répartition équivalente des particules est observée prouvant la stabilité du système pendant le cycle de réticulation.

Conclusion

Dans ce chapitre, il a été prouvé que le prépolymère époxy DER332 pourrait supporter la réaction d'addition prévu avec l'oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles prévu à 180°C. La température de gélification pour le système thermodurcissable a été identifiée pour une température de 100°C et un temps de 21 min.

L'étude de la morphologie des poudres de PEEK a permis de mettre en évidence que le diamètre moyen était de 50 μm . Cependant, la distribution de la poudre PEEK 330 pf est large avec des diamètres allant de 27 à 88 μm . L'étude de circularité a montré que les particules n'étaient pas sphériques mais plutôt de forme allongée.

L'étude des mouvements des particules a permis de mettre en évidence des mouvements de sédimentation. Les paramètres responsables de ces mouvements sont la viscosité, la température et le temps. La viscosité de l'ensemble des mélanges est fortement impactée par la température.

Il était impossible de mettre en œuvre un système d'agitation lors du cycle de réticulation. Un procédé de rotomoulage a donc été détourné afin de limiter l'effet de la gravité sur les éprouvettes. Grâce à la vitesse de sédimentation définie par Turbiscan en fonction de la température, il a été possible d'asservir la rotation du moteur à la vitesse souhaitée pour limiter les mouvements des particules dans les éprouvettes.

Le chapitre 3 sera dédié dans un premier temps à la réalisation de la synthèse d'un oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles ainsi qu'à sa caractérisation. Dans un deuxième temps, l'étude d'addition entre les cycles oxiranes du prépolymère époxy et les terminaisons hydroxyles de l'oligomère de PEEK sera étudiée. Enfin, il sera étudié la réaction de réticulation du système thermodurcissable avec et sans charges.

Chapitre 3 : Réaction chimique entre un oligomère à terminaison OH et un prépolymère époxyde

Introduction

La création d'une affinité entre un thermoplastique et un thermodurcissable peut se faire de manière physique ou chimique. D'après le caractère non miscible du thermoplastique PEEK, un lien chimique est la solution. Pour cela, il faut que le PEEK soit terminé par des fonctions pouvant réagir avec l'époxy. Un tel produit n'existe pas dans le commerce.

La première partie de ce chapitre traite de la synthèse d'un oligomère de PEEK avec des terminaisons hydroxyles mais aussi de sa caractérisation complexifiée par la mauvaise solubilité du PEEK.

Une deuxième partie porte sur l'étude de la réaction d'addition entre l'oligomère PEEK à terminaisons hydroxyles et le prépolymère époxy. Les paramètres influant la réaction d'addition ont été étudiés.

Pour finir, ce chapitre présente la réaction de réticulation du système thermodurcissable et montre l'influence des charges ajoutées sur cette réticulation.

1. Synthèse et caractérisation chimique et mécanique de l'oligomère à terminaison -OH

1.1. Oligomère de PEEK à terminaison -OH

1.1.1. Synthèse du matériau

La synthèse des oligomères de PEEK à terminaisons -OH (oPEEK) est une procédure en deux étapes présentées en Figure 60. Elles peuvent être résumées comme étant basées sur la réaction de substitution nucléophile de 4,4'-difluorobenzophenone (DFBP) avec de l'hydroquinone (HQ). La masse molaire ciblée est de 5700 g/mol. Elle a été contrôlée à l'aide de l'équation de Carother modifiée. La présence des terminaisons -OH a été assurée par un léger excès de HQ.

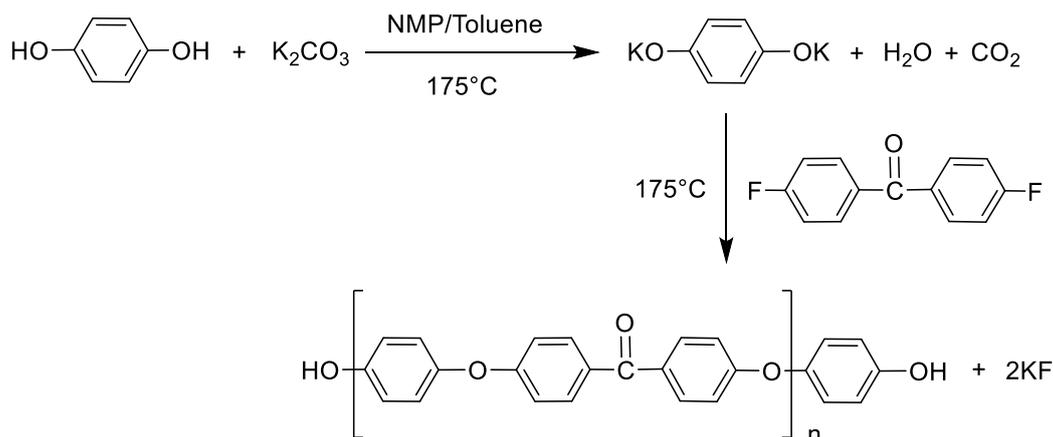


Figure 60 : Schéma chimique de la synthèse du oPEEK

L'oligomère de PEEK a été réalisé par l'institut Charles Gerhardt Montpellier, selon une procédure déjà décrite dans la littérature mais adaptée à nos réactifs[139]. L'équipement nécessaire à cette synthèse est un ballon à fond rond quadri-cols parallèles auquel viennent s'ajouter un agitateur mécanique et un piège Dean-Stark, lui-même équipé d'un condenseur. Le ballon a tout d'abord été soigneusement séché et par conséquent purgé avec de l'azote sec avant l'introduction des produits chimiques.

40g soit 0,24 mol de tert-butylhydroquinone (TBHQ) et 39,9g soit 0,29 mol de carbonate de potassium sont ajoutés à un mélange composé de 340 ml de N-méthyl-2-pyrrolidone anhydre (NMP) et 150 ml de toluène. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 175°C pendant 24h, sous agitation mécanique (100 rpm) et sous une atmosphère inerte créé par le reflux d'azote. La réaction produit de l'eau qui est éliminée du milieu sous forme d'azéotrope avec du toluène à travers le piège Dean-Stark.

La cinétique de la réaction et la consommation des réactifs ont été évaluées par analyses infrarouges à transformée de Fourier effectuées sur des prélèvements de l'eau produite et du milieu réactionnel.

Après 24h, la température du mélange réactionnel est réduite à 100°C. 48,2g soit 0,22 mol de 4,4'-difluorobenzophénone (DFBP) et 100 ml de NMP sont ajoutés dans le ballon de synthèse. Le mélange réactionnel est chauffé de nouveau à 175°C et sous agitation mécanique pendant 24 heures. Des prélèvements réguliers sont effectués pour réaliser des analyses chimiques. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante et versé dans un grand volume d'eau distillée. Le précipité solide a été filtré puis lavé dans du méthanol en excès sous agitation magnétique pendant 7 heures. Après filtration, le substrat brun a été séché dans une enceinte sous vide à une température de 110°C. Le composé obtenu est appelé oligomère de PEEK.

1.1.2. Analyses chimiques

Dans le but de vérifier la composition chimique du oPEEK, une analyse FTIR a été réalisée en comparaison à un grade de PEEK commercial (grade 90P de Victrex). Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 61.

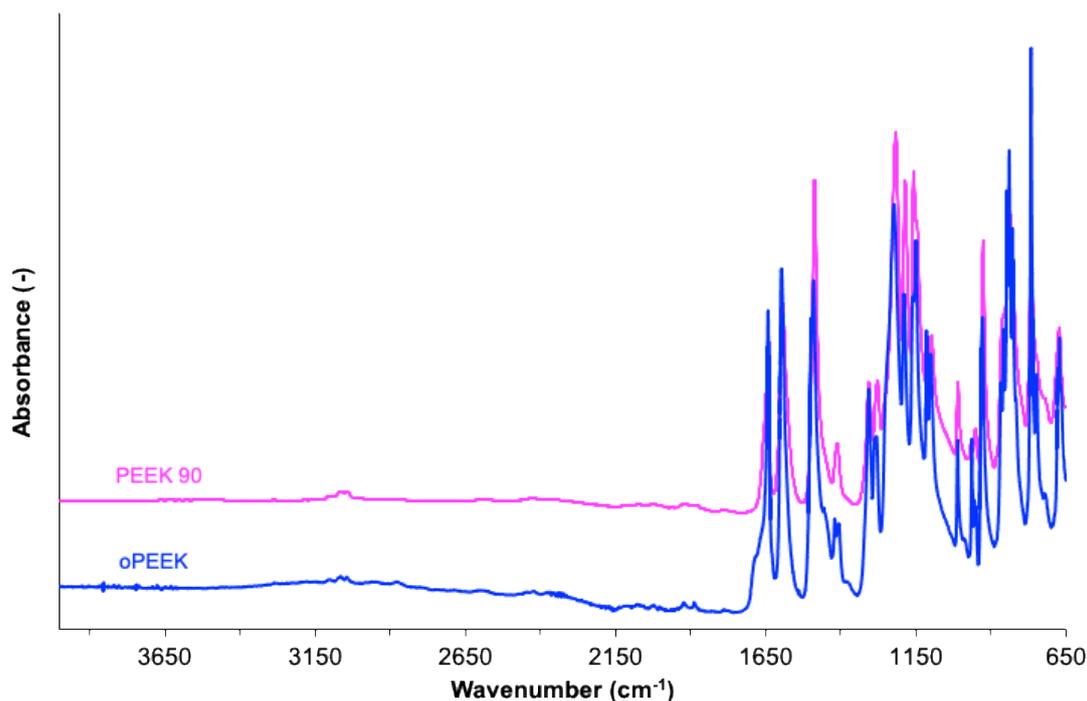


Figure 61 : Infrarouge a transformé de Fourier du oPEEK (au-dessus) et du PEEK 90P (au-dessous)

Comme prévu les deux spectres sont assez similaires et présentent des bandes d'absorption caractéristiques de la même structure chimique. Aucune discrimination n'est possible entre le spectre d'un oligomère et d'un polymère. Les deux spectres montrent une bande d'absorption entre 1450 et 1500 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons C=C des cycles aromatiques. Le signal présent entre 1220 et 1225 cm^{-1} est attribué aux liaisons éther (C-O-C). Les vibrations du carbonyle (C=O) ont été observées dans la plage de 1600 à 1670 cm^{-1} .

Le spectre du oPEEK ne présente pas de bandes caractéristiques des groupes hydroxyles entre 300 et 3500 cm^{-1} . Cette question est probablement due à un possible effet de dilution induit par la longueur de la structure chimique. En d'autres termes, la présence des groupes terminaux hydroxyles souhaités sur l'oligomère ne peut être établie par analyse FTIR.

1.1.3. Analyse thermique

La première preuve de la nature oligomérique du composé précédent pourrait être établie par analyses thermiques. Une analyse DSC de l'oPEEK est comparée au PEEK 90P et présentée à la Figure 62.

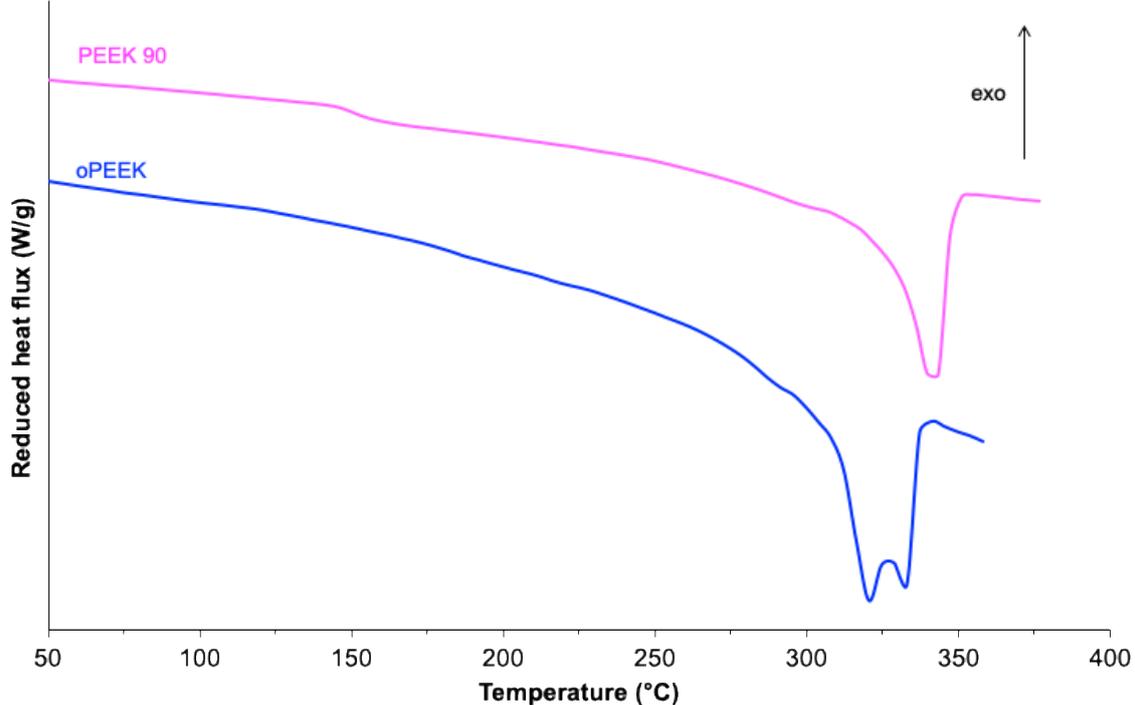


Figure 62 : Thermogramme DSC du oPEEK (au-dessous) et PEEK 90P (au-dessus) à 3°C/min

La discontinuité observée et centrée à 150°C sur la courbe du polymère PEEK 90P permet de déterminer la température de transition vitreuse du polymère commercial ($T_g = 150^\circ\text{C}$). La fusion du polymère est observée par la présence d'un unique pic endothermique étroit et centré à 345°C. Dans le cas du oPEEK, la fusion se produit à des températures plus basses (325°C) et est constituée par la combinaison de deux pics individuels. En effet, l'amorce de la zone endothermique a été relevée vers 250°C. Cette température de fusion réduite confirme le fait que le oPEEK présente une masse molaire moyenne plus petite que celle du polymère PEEK alors que le domaine de température plus grand est représentatif de la présence de cristallites avec une population et des morphologies distinctes [141].

L'enthalpie de fusion ΔH_m pendant le chauffage permet de calculer le taux de cristallinité à partir de l'Équation 43. L'enthalpie de fusion d'un cristal idéal de PEEK est $\Delta H_m^{100\%} = 130 \text{ J/g}$ [138] et $W_{\text{polymère}}$ est le rapport de poids de matrice polymère, dans notre cas il vaut 1.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%} W_{\text{polymère}}} \times 100$$

Équation 43

L'enthalpie de fusion correspond respectivement à $92 \pm 2 \text{ J/g}$ pour le oPEEK et à $45 \pm 3 \text{ J/g}$ pour le PEEK 90P. Ainsi, le taux de cristallinité calculée est respectivement de $71 \pm 1\%$ pour le oPEEK et de $34 \pm 1\%$ pour le PEEK 90P. Le taux de cristallinité plus élevé s'explique par une masse molaire plus faible. En effet, la masse molaire moyenne est 5 fois inférieure à celui du PEEK 90P. Ce haut taux de cristallinité peut expliquer que la T_g ne soit pas détectable par DSC.

La stabilité thermique de oPEEK a été étudiée par TGA sous atmosphère inerte. La Figure 63 présente la comparaison de la masse résiduelle relative en fonction de la température à la fois pour le oPEEK et le PEEK 90P.

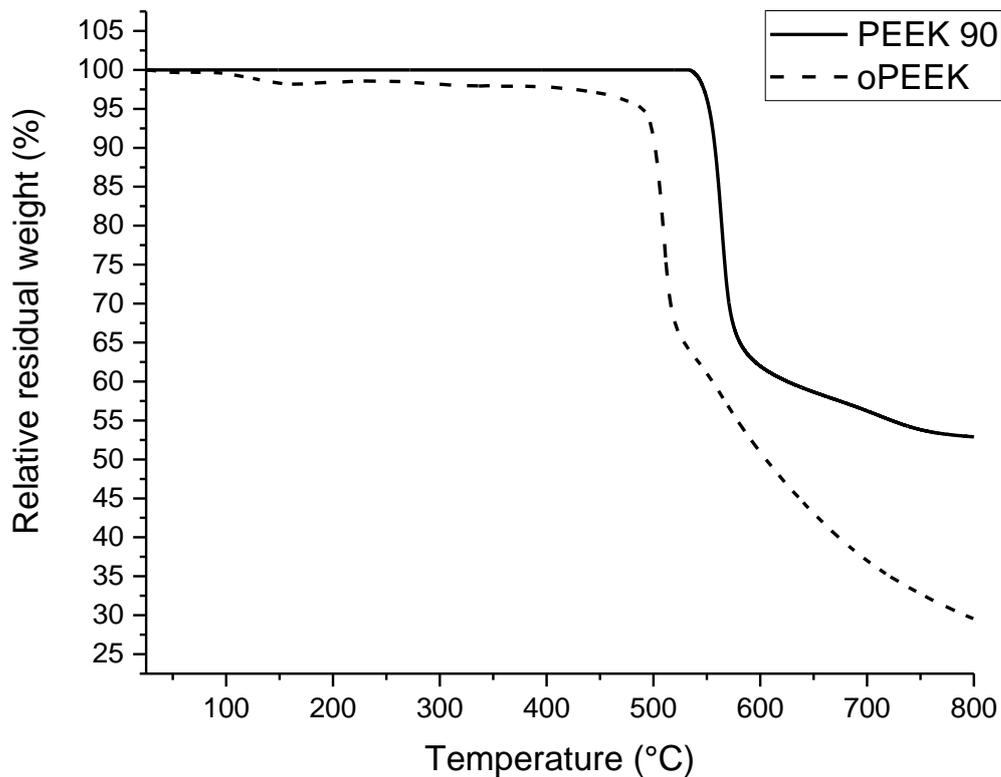


Figure 63 : Analyse thermogravimétrique du oPEEK et du PEEK 90P à 3°C/min

La perte de masse de 2% observée pour le oPEEK entre 100 et 150°C est attribuée à l'évaporation de l'eau absorbée. Cette absorption est facilitée par la présence des groupes terminaux hydroxyles dans la structure de l'oligomère.

A partir des courbes TGA, le début de dégradation est repérable par la baisse du signal de la courbe TGA. La dégradation du oPEEK a été relevée à $496 \pm 3^\circ\text{C}$ contre $545 \pm 3^\circ\text{C}$ pour le PEEK 90P. Cette baisse de la thermostabilité de la part du oPEEK confirme que la masse molaire moyenne du oPEEK est plus basse.

1.1.4. Caractérisation MEB

La poudre d'oligomère est constituée de fines particules comme le montre l'image MEB présentée en Figure 64. La rugosité de la poudre laisse penser à la formation de clusters.

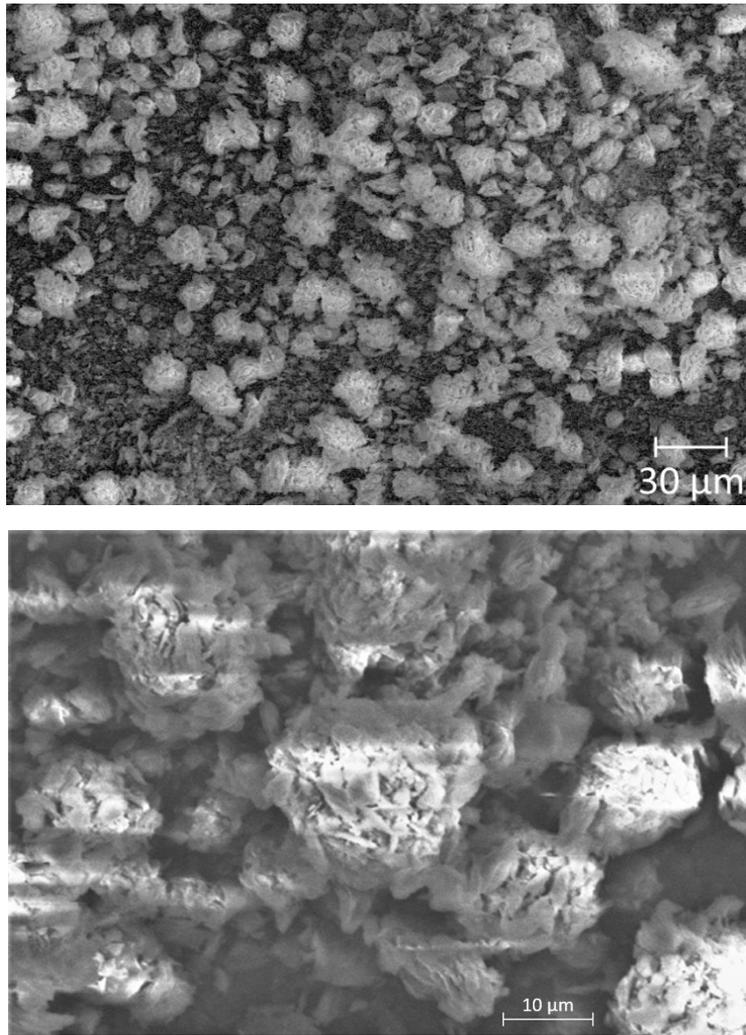


Figure 64 : Observation MEB du oPEEK zoom x1000 (au-dessus) zoom x 4000 (au-dessous)

La distribution granulométrique présentée sur la figure 5 a été déterminée à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image. Cela permet d'identifier le diamètre de chaque de particule présente sur l'image. Cette distribution est assez large avec un diamètre allant de 18 à 48 μm . La plus grande population a un diamètre de 23 μm . Le diamètre moyen de la poudre de oPEEK est de 28,8 μm .

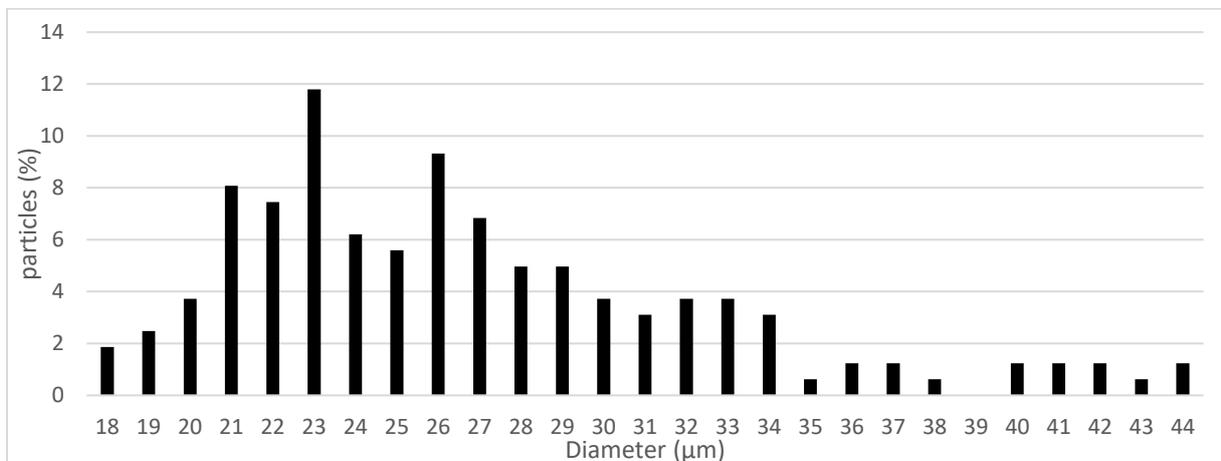


Figure 65 : Distribution des diamètres des particules de oPEEK

Cette répartition granulométrique peut avoir une influence sur la réaction d'addition entre le prépolymère époxy avec le oPEEK. En effet, plus la tailles des particules est importante et plus la surface disponible pour les réactions chimiques est faible. Dans notre cas, où la miscibilité entre l'époxy et le PEEK est mauvaise cela s'opposera à la réaction d'addition entre les deux entités.

Comme observé classiquement avec le polymère PEEK, le oPEEK s'est révélé insoluble dans presque tous les solvants classiquement utilisés en chimie analytique (chloroforme, DMSO ...) à l'exception de certains acides forts comme l'acide sulfurique concentré, rendant impossible sa caractérisation chimique par RMN liquide et sec. Cependant, il est clairement montré dans la littérature que la solubilité de ce type de polymère peut être significativement améliorée après sa sulfonation [142], [143].

1.2. Sulfonation de l'oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles

La sulfonation du oPEEK (soPEEK) a été réalisée en dissolvant 5g d'oligomère dans 200 ml d'acide sulfurique (96%) préalablement inséré dans un ballon à fond rond bicol sous atmosphère inerte. Ensuite, le milieu réactionnel a été chauffé à une température de 50°C sous une forte agitation mécanique (700 rpm) pendant 6 heures comme illustré à Figure 66.

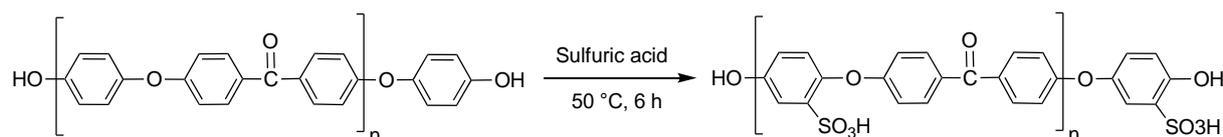


Figure 66 : Schéma de la synthèse du soPEEK par sulfonation du oPEEK

Puis la solution a été versée dans un bain d'eau distillée froide. Le précipité isolé par filtration a été lavé à l'eau pure à deux reprises. Enfin, après une nouvelle filtration, le substrat de couleur brun foncé a été séché pendant 5 heures dans une chambre à vide préalablement réglée à une température de $120\text{ }^\circ\text{C}$. En tant que réaction électrophile, son efficacité dépend des substituants présents sur le cycle aromatique. Ainsi, les unités hydroquinone d'oPEEK (entre les ponts éther) peuvent être sulfonées dans des conditions douces car elles sont doublement activées vers des réactions électrophiles.

1.2.1. Analyse chimique

Il a été démontré que la sulfonation du PEEK est une approche réalisable pour améliorer la solubilité du PEEK dans des solvants largement utilisés [144]. Un degré élevé de sulfonation (DS) peut complètement perturber la population cristallisée de PEEK. Les principales interactions entre les chaînes moléculaires amorphes SPEEK sont alors les forces électrostatiques entre les groupes d'acide sulfonique polaire ($-SO_3H$).

Un DS (degré de solubilité) supérieur à 40% est nécessaire pour permettre la solubilisation du soPEEK dans des solvants polaires tels que le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAc) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) à température ambiante [145], [146]. Il a permis la caractérisation par RMN liquide et SEC.

Le spectre FTIR de soPEEK est présenté à la Figure 67.

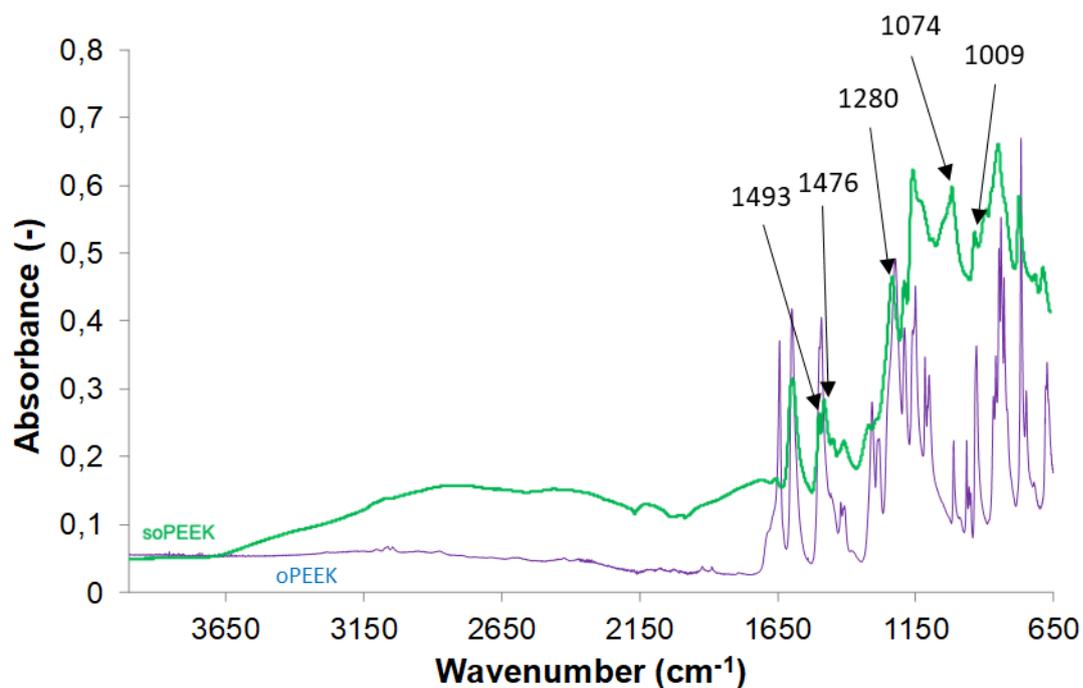


Figure 67 : Spectre FTIR du soPEEK

Le processus de sulfonation a induit des changements importants dans le spectre FTIR du composé d'origine. Plusieurs bandes d'absorbances sont spécifiques des groupes sulfoniques. Par exemple, les bandes centrés à 1009, 1074 et 1280 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations symétriques et asymétriques des groupes acide sulfonique [147], [148].

La bande initialement située à 1490 cm^{-1} dans le spectre oPEEK et représentative de la liaison CC aromatique se scinde en deux pics distincts dans le spectre soPEEK (1476 et 1493 cm^{-1}) en raison du greffage de groupements sulfonés.

Dans nos travaux, le soPEEK obtenu s'est révélé soluble à température ambiante dans le DMAc et le DMSO. Ensuite, sa caractérisation RMN 1H a pu être réalisée et les résultats sont exposés en Figure 68.

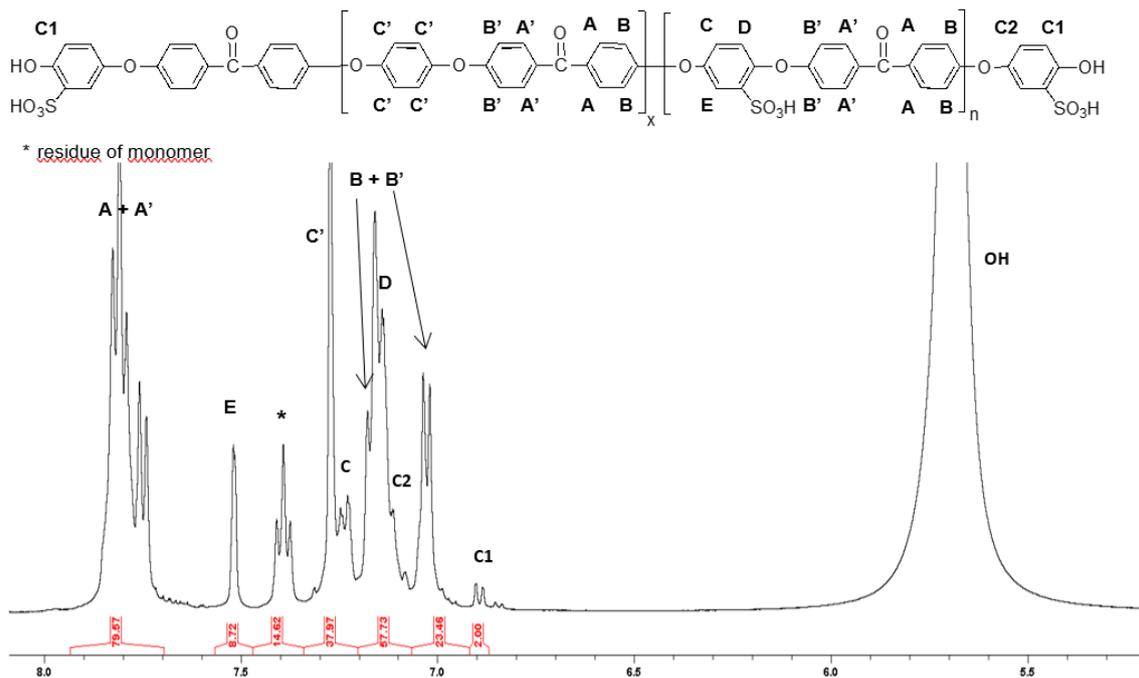


Figure 68 : Spectre RMN ^1H du soPEEK

Le signal associé au proton H^{E} en position β du groupement $-\text{SO}_3\text{H}$ est visible à $\delta = 7,52$ ppm, ce qui implique que la réaction de sulfonation se produit. Ce résultat est confirmé par le doublet à $\delta = 7,01$ ppm décalé vers le haut du champ par la proximité du groupe $-\text{SO}_3\text{H}$ et attribué aux protons H^{B} . De plus, les signaux à $\delta = 7,30 - 7,20$ ppm, attribués aux protons H^{C} et $\text{H}^{\text{C}'}$, correspondent à la présence de cycles hydroquinones non substitués avec des noyaux substitués dans la structure du polymère. Enfin les protons de bout de chaîne $\text{H}^{\text{C}1}$ sont visibles à $\delta \approx 6,90$ ppm. Compte tenu des conditions expérimentales et plus particulièrement de la stœchiométrie des réactifs, il est raisonnable de considérer que le polymère est coiffé en extrémité par un cycle hydroquinone de part et d'autre. Ces derniers étant plus accessibles que ceux à l'intérieur de la structure du polymère, nous avons émis l'hypothèse que les deux anneaux d'extrémités étaient sulfonés. A partir de cette hypothèse, nous avons pu estimer le DS du soPEEK ainsi que son poids moléculaire et donc celui du oPEEK initial. Nous avons considéré que le soPEEK est constitué de deux blocs : un bloc sulfoné n et un bloc non sulfoné x comme montré sur la Figure 69.

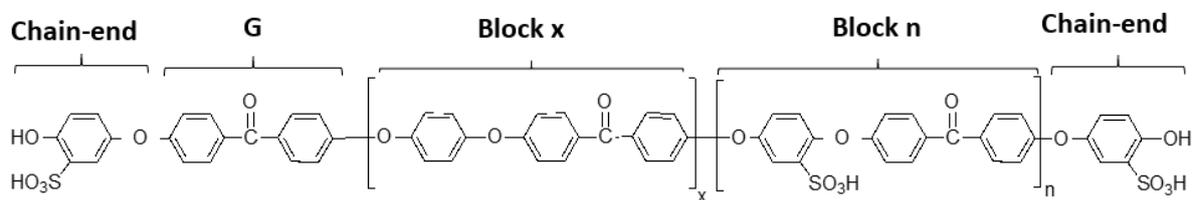


Figure 69 : Représentation du soPEEK

Le degré de polymérisation (DP) du bloc n correspond au nombre de proton H^{E} . Selon le spectre RMN ^1H , $n = 8,72$. Le DP du bloc x peut être déduit de l'intégration du signal correspondant à quatre protons H^{A} et $\text{H}^{\text{A}'}$ dans le domaine spectral $\delta = 7,70 - 7,90$ ppm. Cependant, il est nécessaire de prendre en compte la présence de résidus monomères et le fait que H^{A} et $\text{H}^{\text{A}'}$ sont également présents dans le bloc x . On trouve alors que le DP du bloc x est égal à 7,51.

La valeur du DS a donc été évaluée à 53% selon l'Équation 44.

$$DS = \frac{DP_n}{DP_x + DP_n} \times 100$$

Équation 44

Cette valeur est en accord avec le DS égal à 47% obtenu à partir de l'Équation 45 [149].

$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{I_{H^E}}{\sum I_{H^{A,A',B,B',C,D}}}$$

Équation 45

Avec n : nombre de protons H^E par unité de répétition.

Ensuite, M_n, RMN du soPEEK peuvent être calculée à partir de l'Équation 46.

$$M_{n, \text{NMR}} (\text{soPEEK}) = 2 \times M (\text{chain-end}) + DP_x \times M (\text{block x}) + DP_n \times M (\text{block n}) + M (G)$$

Équation 46

Avec M (extrémité de chaîne) est la masse molaire des extrémités de chaîne de soPEEK (soit 189 g/mol), DP_x et DP_n sont le degré de polymérisation du bloc x (7,51) et du bloc n (8,72), respectivement. M (bloc x) et M (bloc n) se réfèrent à la masse molaire du bloc x (288 g/mol) et du bloc n (368 g/mol). M(G) est la masse molaire associée au groupe nommé G (180 g/mol).

Selon ce calcul, la masse molaire moyenne du soPEEK a été évalué autour de 5900 g/mol.

Il devient ensuite possible d'estimer la masse molaire du oPEEK selon l'Équation 47.

$$M_{n, \text{NMR}} (\text{oPEEK}) = 1 \times M (\text{HQ}) + (DP_x + DP_n + 1) \times M (\text{block x})$$

Équation 47

Avec M (HQ) est la masse molaire de l'unité hydroquinone soit le groupe terminé) (110,11 g/mol). DP_x et DP_n sont le degré de polymérisation de l'ancien bloc x (7,51) et du bloc n (8,72) tandis que M (bloc x) se réfère à la masse molaire du bloc x (soit unité répétitive du oPEEK) (288 g/mol).

Selon l'Équation 47, M_{n, NMR} (oPEEK) = 5070 g/mol. Cette valeur est en bon accord avec le poids moléculaire ciblé basé sur l'équation de Carother (M_{n ciblé} = 5700 g/mol) qui teste que le oPEEK attendu a finalement été obtenu.

Il est à noter que l'hypothèse pour laquelle il n'y aurait qu'un seul groupe terminal hydroquinone sulfoné donnerait un DS = 53%, un poids moléculaire de soPEEK de 2900 g/mol et enfin oPEEK avec M_{n, NMR} égale à 2445 g/mol suivant les mêmes calculs. Ces résultats soutiennent notre première hypothèse sur la sulfonation des deux groupes terminaux.

1.2.2. Caractérisation SEC

Une expérience de chromatographie d'exclusion de taille (SEC) a été réalisée sur le soPEEK pour aller plus loin dans l'évaluation de sa taille moléculaire. L'analyse a été réalisée en utilisant du DMAc comme éluant et les données correspondantes sont présentées à la Figure 70.

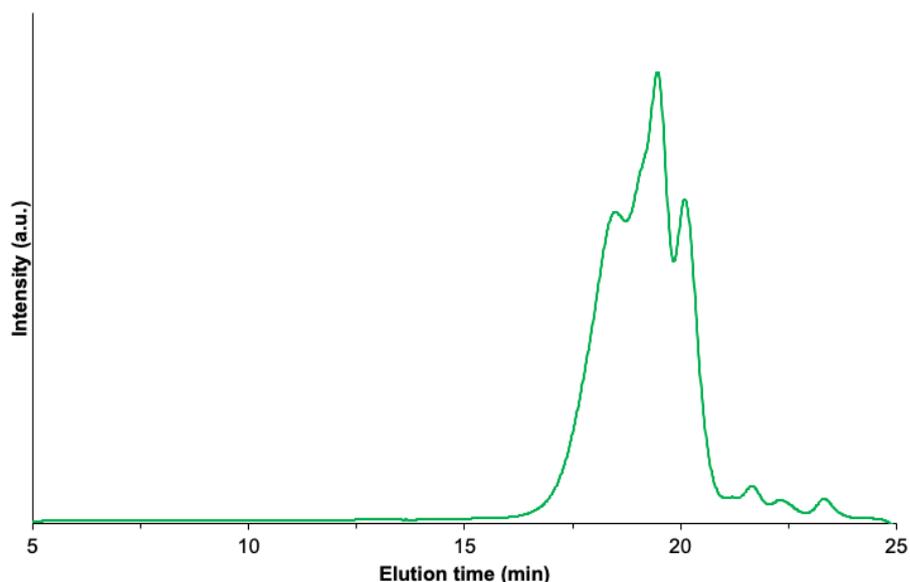


Figure 70 : Spectre SEC ^1H RMN du soPEEK

Cette analyse montre la présence d'un massif qui semble être constitué de trois pics élémentaires. Après étalonnage en utilisant le PMMA comme référence, ils sont attribués à des oligomères caractérisés par une masse molaire de 3700, 7900 et 20000 g/mol respectivement. En raison de la prédominance du pic central, la valeur moyenne du soPEEK est d'environ 7900 g/mol. Cette valeur est légèrement supérieure à celle évaluée par expérience RMN. Mais l'écart entre les valeurs de M_n obtenues à partir des analyses SEC et RMN est plus réduit en retenant que l'oligomère présente deux terminaisons hydroxyles et pas une seule. Une fois de plus, la première hypothèse (soit, la sulfonation de deux groupes terminaux) semble la plus vraisemblable.

2. La réaction chimique d'addition entre l'oligomère à terminaison -OH et le prépolymère époxyde

La réaction générale impliquée pendant le mélange réactif du prépolymère époxy avec le oPEEK, conduisant à la formation d'un PEEK à terminaison époxy, est présenté dans la Figure 71. Les groupes oxiranes de l'époxy réagissent avec les groupes hydroxyle du oPEEK par ouverture du cycle oxirane par réaction d'addition nucléophile.

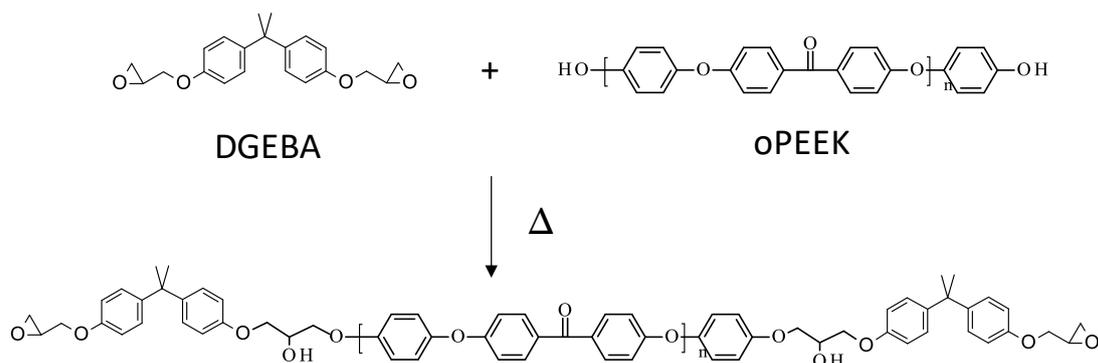


Figure 71 : Schéma de la réaction d'addition entre époxy et oPEEK

2.1. Etude de la réaction entre oligomère et prépolymère

2.1.1. Pre-Etude morphologique du mélange réactif

En préambule de cette étude, nous avons visualisé l'évolution du mélange oPEEK/prépolymère par microscopie optique en suivant le protocole détaillé dans les travaux de *Francis et al.* [128].

L'évolution morphologique du mélange, contenu dans un bécher est maintenue à 180°C sur une plaque chauffante et est observée à l'aide d'une loupe binoculaire. Des clichés du mélange sont pris toutes les 10 minutes pendant 1 heure. Des résultats pour un mélange contenant 3% d'oligomère sont présentés dans la Figure 72.

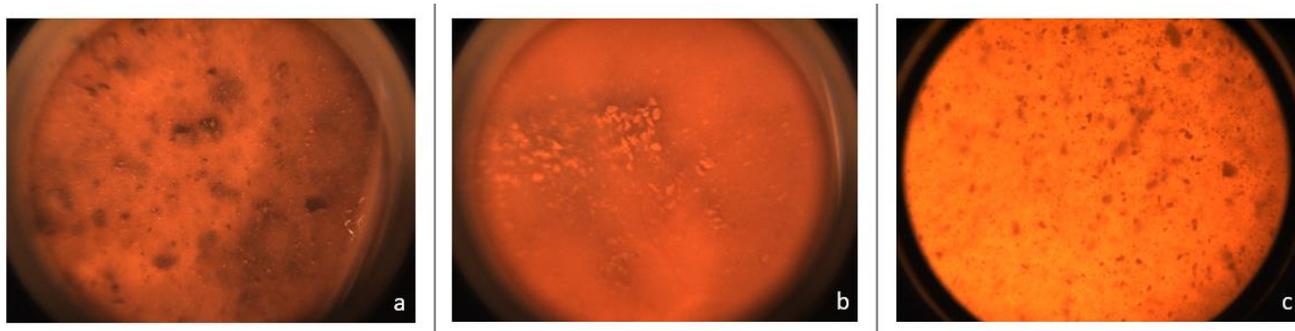


Figure 72 : Observation à la loupe binoculaire d'un mélange DER332/oPEEK 3% a) t= 0 min b) t=30 min c) t=60 min

Comme prévu par l'insolubilité du PEEK, il apparaît une séparation de phase. A l'état initial, le mélange présente des amas importants de poudre de oPEEK. L'action de mélanger améliore la dispersion des particules au cours du temps. Sous l'effet de la température et du mélangeage, la taille des amas diminue progressivement sans les faire disparaître. Le passage de la Tg du oPEEK qui, au maximum serait de 150°C, permet d'augmenter la mobilité de la faible phase amorphe des chaînes de l'oligomère qui représente 29%, pour une meilleure homogénéisation mais, à contrario, vient accélérer la réaction d'addition comme montré par la suite.

La suite de l'étude porte sur l'influence de plusieurs paramètres sur la cinétique de réaction entre oPEEK et prépolymère époxyde.

La réaction chimique entre l'oligomère et le prépolymère ne peut être suivie par IRTF. En effet, lors de l'ouverture des cycles oxiranes par les groupements hydroxyles de l'oligomère une autre fonction OH se crée. Ainsi, des essais DSC ont été réalisés puis complétés par des analyses thermomécaniques.

2.1.2. Rôle d'un catalyseur triphénylphosphine sur la réaction d'addition

Dans leur travaux, Francis et al. [128] montrent que la réaction d'addition peut s'activer et se réaliser sans catalyseur mais que le triphénylphosphine peut catalyser et augmenter le rendement de la réaction. Afin d'appréhender le rôle du triphénylphosphine, une analyse DSC anisotherme sous azote est réalisée. Les systèmes étudiés se composent du prépolymère époxyde DER332 et de 25%wt de oPEEK avec 0,5 phr de catalyseur ou sans catalyseur. Deux rampes successives de température à 10°C/min ont été effectuées par système et sont présentées en Figure 73.

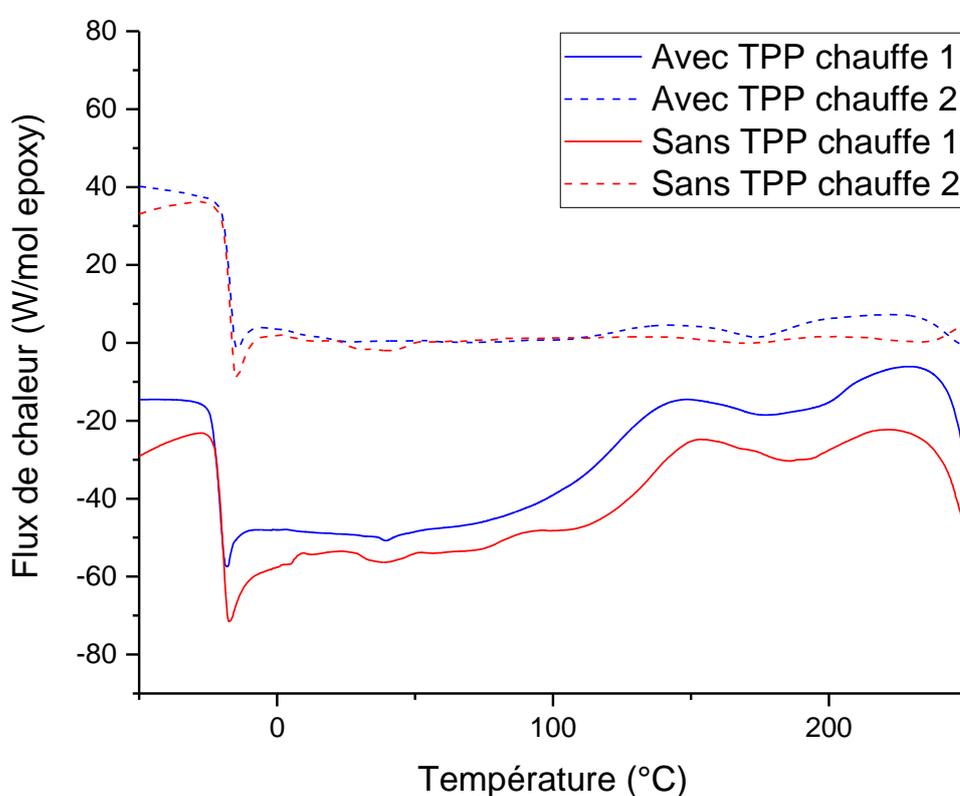


Figure 73 : Thermogramme DSC de la réaction d'addition du système DER332_oPEEK 25% avec et sans catalyseur à 10°C/min

Les thermogrammes ont une forme similaire pour la première et la seconde chauffe. Les enthalpies de réaction ainsi que les températures de transition vitreuse avant et après la première chauffe sont présentées dans le Tableau 11.

		DER332_oPEEK25%	DER332_oPEEK25%_TPP
Enthalpie	kJ/g	26 ± 5	30 ± 3
Tg avant réaction	°C	-21 ± 3	-21 ± 1

Tg après réaction	°C	-17 ± 3	-16 ± 1
-------------------	----	---------	---------

Tableau 11 : enthalpie et Tg des mélanges DER332_oPEEK25% avec et sans catalyseur

Au regard des incertitudes de mesure, les enthalpies de réaction ainsi que les valeurs de Tg sont similaires. Nous avons donc fait le choix, dans la suite de l'étude, de ne pas garder le catalyseur dans la formulation.

2.1.3. Réaction d'addition entre oPEEK et prépolymère époxy par DSC

L'étude de la cinétique de cette réaction d'addition peut être réalisée par analyse DSC en conditions isotherme ou anisotherme. Les essais isothermes ont comme avantage de séparer les variables de temps et de température. Cependant, des imprécisions sont relevées au début des essais lors de la phase de stabilisation de l'appareil en température. Les essais dynamiques sont plus précis pour décrire le début et la fin de réaction.

2.1.3.1. Influence de la température sur la réaction entre le prépolymère époxy et le oPEEK

Le but de cette partie est de déterminer l'influence de la température sur la réaction chimique entre les groupes oxiranes du prépolymère époxy et les terminaisons hydroxyles du oPEEK. Comme précédemment expliqué, la consommation des terminaisons ne peut être suivie par FTIR car la réaction d'addition crée un groupe hydroxyle secondaire.

Afin de visualiser par DSC l'évolution de la température de transition vitreuse du système étudié (75% wt DER332 et 25%wt oPEEK) lors de la réaction d'addition époxy/oPEEK, le mélange a été soumis à des rampes successives de chauffage/refroidissement à 10°C/min entre -50 et 250°C. Les thermogrammes obtenus sont présentés à la Figure 74.

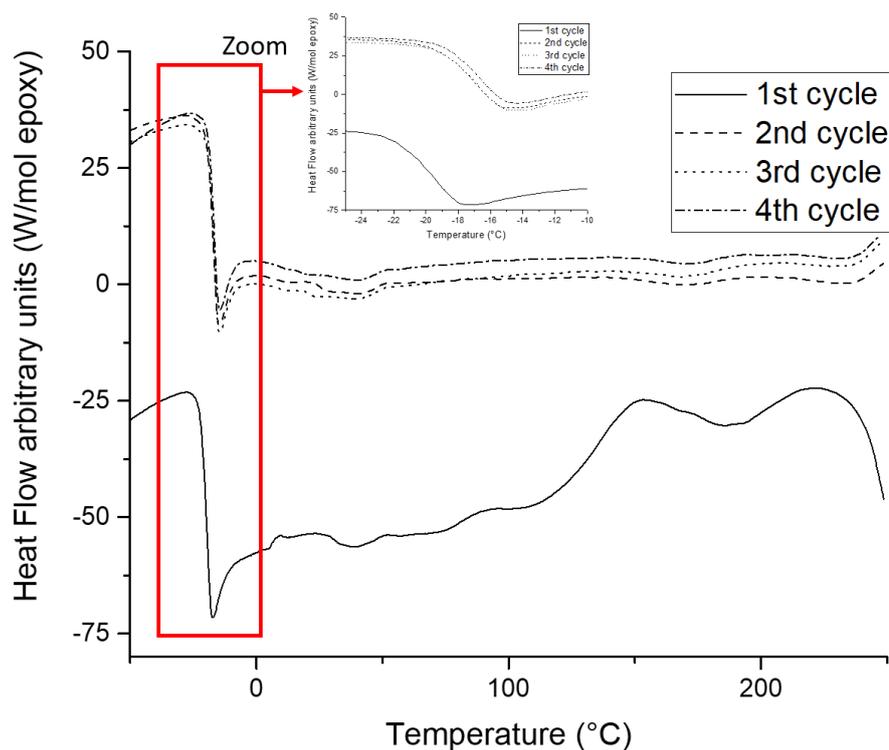


Figure 74 : Thermogramme DSC de la réaction d'addition dans le système DER332_oligo 25% à 10°C/min

Le premier cycle de chauffage a mesuré une Tg_0 à -21°C correspondant à la température de transition vitreuse du prépolymère époxy DER332. Lorsque la température augmente, le thermogramme présente un signal exothermique de faible intensité résultant de la réaction entre le prépolymère et l'oligomère. Cette réaction transforme le mélange initial en un système ayant une masse molaire plus élevée composé de prépolymère époxy isolé, de oPEEK à terminaison époxy et de oPEEK n'ayant pas réagi. Ainsi, la température de transition vitreuse du système se déplace logiquement vers une valeur plus élevée de -16°C par la présence de oPEEK à terminaisons époxy.

L'intensité des pics exothermiques est fortement réduite entre le premier et le deuxième essai, indiquant que la réaction entre les groupes terminaux hydroxyles et les groupes oxiranes est terminée lors du deuxième cycle. Une réponse thermique identique est observée au cours du 3^{ème} et 4^{ème} cycle. Ceci confirme l'achèvement de la réaction ou du moins son degré d'avancement lors de cette deuxième montée en température.

La réaction d'addition qui se produit dans le système (75%wt DER332 et 25%wt oPEEK) a été étudiée par DSC à différentes vitesses de chauffe comprises entre 3°C/min et 12°C/min. Les résultats obtenus après correction de la ligne de base translatée à 0 W/g sont présentés en Figure 75.

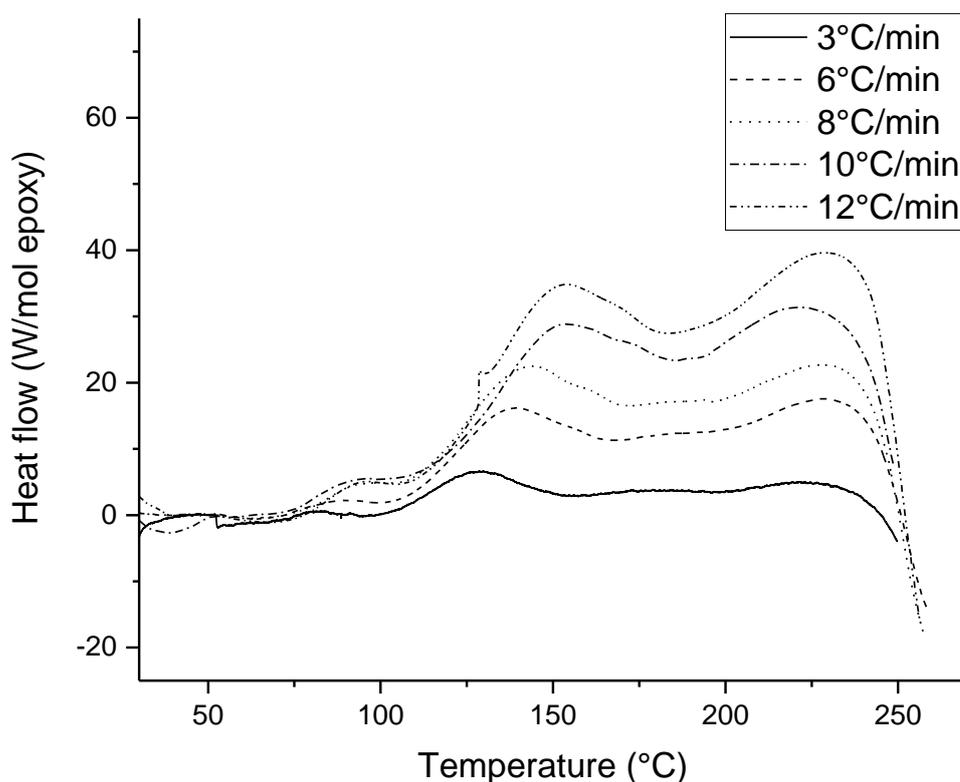


Figure 75 : Thermogramme DSC de la réaction d'addition du système DER332_oligo25% avec des rampes en températures comprises entre 3°C/min et 12°C/min

Trois grands pics exothermiques principaux apparaissent dans les thermogrammes DSC obtenus à différentes vitesses de chauffe.

On peut observer que la position des deux premiers pics est logiquement impactée par la vitesse de chauffe. En effet, au fur et à mesure que la vitesse de chauffe augmente, ils se déplacent vers une température plus élevée de 80 et 128°C à 96 et 155°C à 3°C/min et 12°C/min respectivement. Tandis que le troisième pic semble rester centré autour de 225°C. Il est très probable que le pic de fusion endothermique intense de oPEEK lisse un déplacement potentiel du troisième pic exothermique. Pour des températures inférieures à 120°C, la phase amorphe est dans l'état vitreux. Seules les terminaisons hydroxyles en surface des agrégats de particules de oPEEK pourront réagir avec des cycles oxiranes du prépolymère. L'augmentation de la température va provoquer un changement d'état physique des macromolécules de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La plus grande mobilité des terminaisons OH du oPEEK augmente la probabilité de rencontre entre les terminaisons OH et les cycles oxiranes du prépolymère, justifiant l'apparition du second pic exothermique. La poursuite de la chauffe va faciliter l'atteinte de la température de fusion des courtes chaînes et permettre de continuer la réaction d'addition comme en témoigne le troisième pic. En plus des changements d'état physiques précités et de la polymolécularité du oPEEK, sa bifonctionnalité du oPEEK peut contribuer à expliquer la largeur des fenêtres thermiques pour le deuxième et troisième pics. En effet un premier cycle sera ouvert par l'un des groupes terminaux hydroxyle. Puis le groupement hydroxyle situé de l'autre côté de la chaîne oligomère plus longue ainsi formée réagira à son tour avec un groupement oxirane d'une autre molécule époxy mobilisant plus d'énergie thermique pour assurer cette seconde réaction d'addition.

En complément, une analyse rhéologique à l'aide d'un montage cuvette/plan a donc été réalisée avec le système (75%wt DER332 et 25%wt oPEEK). Deux cycles de chauffage et refroidissement à 5°C/min ont été effectués successivement et les variations du module de stockage G' et du module de perte G'' sont présentées sur la Figure 76.

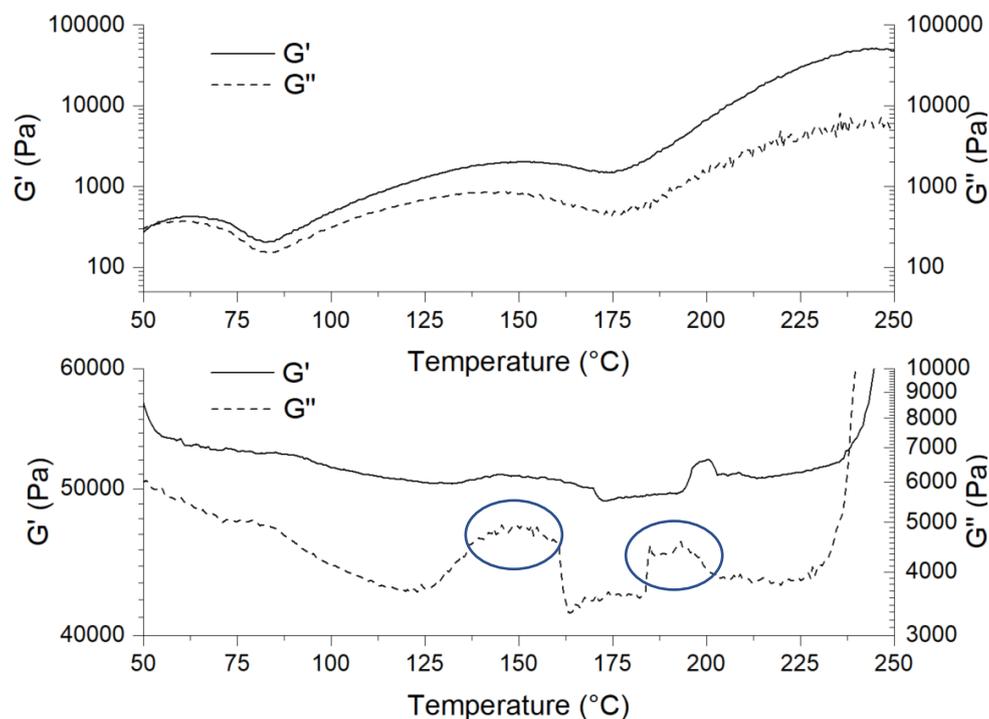


Figure 76 : Analyse thermomécanique de la réaction d'addition du système DER332_oligo25% à 5°C/min avec une déformation de 1% et une fréquence de 1 rad/s a) cycle 1 b) cycle 2

Les trois relaxations mécaniques correspondent aux trois principaux pics exothermiques sur les thermogrammes avec une augmentation continue des modules. Les trois amplitudes de relaxation sont fortement réduites lors du deuxième cycle. Un focus sur l'évolution de G'' permet de mettre en évidence par deux cercles bleus, des relaxations mécaniques sur la Figure 76. D'après la littérature [150], le PEEK est décrit par un « modèle triphasé » : les cristallites, les fractions amorphes mobiles et rigides [151]–[155]. Les auteurs ont trouvé une T_g de 150°C tandis qu'une seconde est relevé à 195°C correspondant à la mobilité de la partie amorphe piégée par la phase cristalline. Ces relaxations peuvent augmenter la mobilité locale et conduire à de nouvelles réactions entre l'oligomère à terminaison hydroxyle et les cycles oxyranes du prépolymère époxy.

La forte augmentation des modules autour de 220°C au second passage peut s'expliquer par le début de la dégradation de l'époxy pour les échantillons de grandes dimensions en raison de la faible conductivité thermique des matériaux polymères. Une meilleure accessibilité aux groupes hydroxyles conduit à une mobilité moléculaire du oPEEK plus élevée. Une telle situation se trouve proche de la température de fusion. On pourrait penser que la synthèse d'oligomère avec des chaînes plus courtes aurait tendance à diminuer fortement sa température de fusion. Néanmoins, Jonas et al. [156] ont prouvé que l'oligomère EEK(EEK)1EE très court avec K pour cétone et E pour éther, présente une température de fusion comprise entre 242 et 252°C proches de la température de dégradation du prépolymère époxy.

2.1.3.2. Influence de la proportion de oPEEK sur la réaction DER332/oPEEK

En préambule, l'influence de la teneur de oPEEK sur la viscosité des mélanges a été étudiée en rhéologie plan/plan pour sept températures comprises entre 25 et 180°C et les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Les valeurs ont été récupérées avant le début de la réaction entre la DER332/oPEEK, ainsi plus la température isotherme est élevée et plus le temps d'expérimentation est court.

Viscosity (mPa.s)							
Temperature (°C)	25	50	75	100	125	140	180
Systems							
DGEBA_oPEEK 0%	6332 ± 85	465 ± 5	84 ± 1	29 ± 1	15 ± 1	13 ± 2	10 ± 2
DGEBA_oPEEK 3%	6803 ± 3	471 ± 3	88 ± 2	29 ± 1	15 ± 1	12 ± 1	9 ± 1
DGEBA_oPEEK 5%	7206 ± 51	452 ± 5	88 ± 1	30 ± 2	15 ± 1	12 ± 1	7 ± 1
DGEBA_oPEEK 10%	8936 ± 88	579 ± 5	98 ± 2	35 ± 2	19 ± 1	14 ± 1	11 ± 2
DGEBA_oPEEK 25%	10918 ± 172	824 ± 15	142 ± 3	54 ± 2	34 ± 2	26 ± 3	13 ± 3

Tableau 12 : Influence de la température sur la viscosité des mélanges

Pour une résine pure, 3, 5, et 10% wt de particules de oPEEK, la différence de viscosité disparaît pour les isothermes au-dessus de 50°C.

L'influence de la teneur de oPEEK sur la réaction entre le prépolymère et le oPEEK a également été étudiée par DSC. Le flux de chaleur a été ramené à la proportion massique d'oligomère présent dans le mélange et les résultats pour les mélanges 3, 5, 10, et 25% en masse de oPEEK sont présentés en Figure 77.

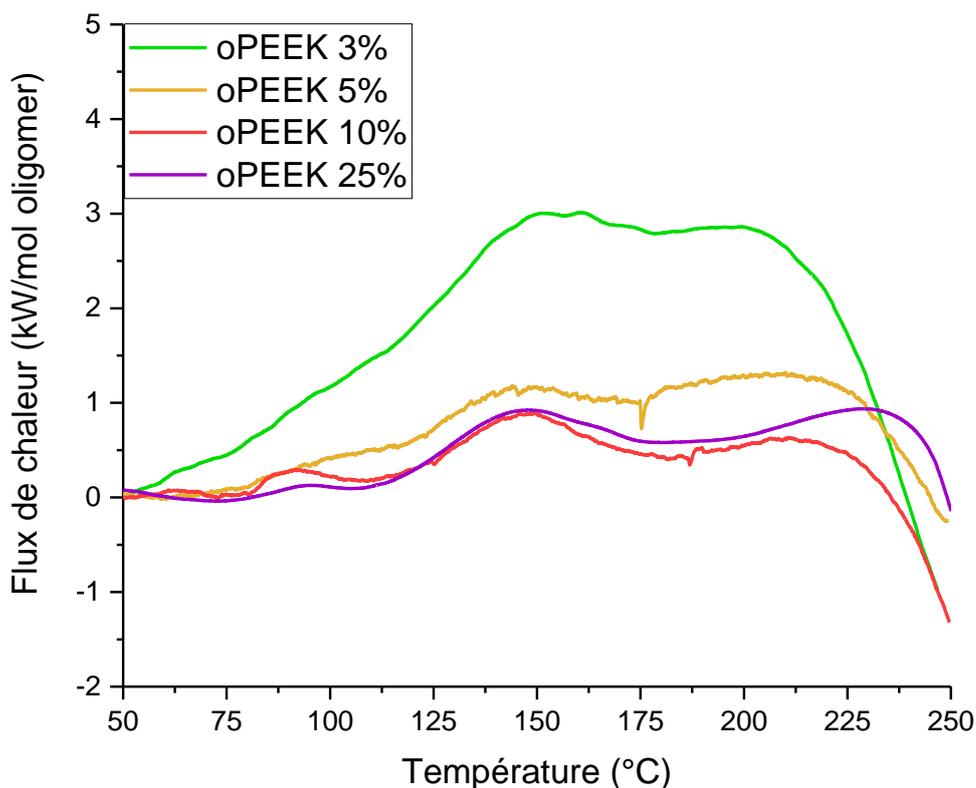


Figure 77 : Thermogramme DSC à 10°C/min représentant l'évolution de la proportion de l'oligomère

Les valeurs d'enthalpie de réaction normalisées par mol de oPEEK sont présentées dans le Tableau 13. L'enthalpie est beaucoup plus importante pour le mélange à 3%wt que pour les autres proportions pour lesquelles l'enthalpie est quasi constante en fonction des écarts types.

Systèmes	Enthalpie (kJ/mol oPEEK)
DER332_oPEEK 3%	576 ± 147
DER332_oPEEK 5%	146 ± 46
DER332_oPEEK 10%	103 ± 30
DER332_oPEEK 25%	103 ± 30

Tableau 13 : Résultats d'enthalpie mesuré par DSC

En clair, un seuil à 3% apparaît. Cette dernière valeur peut être considérée comme la garantie d'un rendement réactionnel élevé lorsque le mélange est exposé à la température. Puisqu'aucune différence de viscosité n'apparaît entre les mélanges avec 3 et 5%wt de oPEEK au-dessus de 50°C et que l'enthalpie de réaction commence à une température supérieure à 50°C pour les mélanges avec 3, 5, 10 et 25% wt de oPEEK, la viscosité n'est pas un paramètre pertinent pour expliquer ce seuil.

2.1.3.3. Quantification du rendement de la réaction d'addition entre oPEEK et prépolymère époxy

L'étude DSC et rhéologique ont montré la réaction entre les terminaisons OH de l'oligomère et les cycles oxyranes du prépolymère époxyde. Cependant, elle n'a pas permis de quantifier la réaction.

D'un point de vue théorique, il est possible de quantifier le nombre de fonctions pouvant réagir pour les différents mélanges étudiés. Pour cela, nous introduisons le ratio « r » correspondant à la proportion molaire de fonctionnalité époxyde et terminaisons OH s'exprimant de la manière suivante :

$$r = \frac{\varphi_{oPEEK} \times n_{oPEEK}}{\varphi_{\text{époxyde}} \times n_{\text{époxyde}}}$$

Équation 48

Avec : φ = fonction chimique réactive

n = quantité de matière en mol

La fonctionnalité de l'oligomère et du prépolymère époxyde sont égales à 2. La masse molaire du prépolymère est de 340,41 g/mol et celle de l'oligomère est de 5070 g/mol. Les résultats pour les différents systèmes sont exposés dans le Tableau 14.

Système	n DER (mol)	n oPEEK (mol)	r (%)
DER332_oPEEK 3%	0,285	0,0006	0,21
DER332_oPEEK 5%	0,279	0,0010	0,35
DER332_oPEEK 10%	0,264	0,0020	0,75
DER332_oPEEK 15%	0,250	0,0030	1,18
DER332_oPEEK 25%	0,220	0,0049	2,24

Tableau 14 : Pourcentage de fonctions époxydes pouvant réagir avec le oPEEK

Ce tableau montre que le mélange contenant le plus de oPEEK ne pourra faire réagir que 2,2% des fonctions époxydes disponibles. Cela provient de la différence importante de masse molaire entre les deux entités. En effet, un mélange avec 3, 5, 10 ou 25% en masse de oPEEK correspond respectivement à environ 482, 283, 134 ou 45 fois plus de molécules de prépolymère par rapport aux chaînes d'oligomère en prenant une valeur $M_{n, oPEEK}$ égale à 5070 g/mol et $M_{n, DER332}$ égale à 340 g/mol.

La quantification du taux de conversion de la réaction entre les terminaisons OH et les cycles époxy est impossible à partir des essais anisothermes précédemment exposés car l'enthalpie maximale représentant 100% de cette réaction est inaccessible. L'approche envisagée est alors de mesurer l'évolution de l'enthalpie de réticulation entre l'époxy et l'amine en fonction du pourcentage d'amine pour des systèmes dans lesquels une première étape de réaction entre l'oligomère et les monomères époxydes précède la réaction de réticulation. L'idée est alors de mesurer l'enthalpie de réaction de réticulation ramenée aux moles d'époxy, sachant que les fonctions époxydes ayant réagi avec l'oligomère ne pourront plus réagir avec le durcisseur.

Les trois systèmes étudiés sont deux systèmes DER332/oPEEK25% avec une réaction d'addition réalisée à 180°C et 230°C ainsi qu'un système DER332/oPEEK3% avec une réaction d'addition à 230°C. Les essais ont été réalisés par DSC anisotherme à 10°C/min sous atmosphère azoté avec un débit de 50 mL/min. Les mesures d'enthalpies obtenues en fonction du taux de durcisseur dans le mélange sont présentées dans la Figure 78.

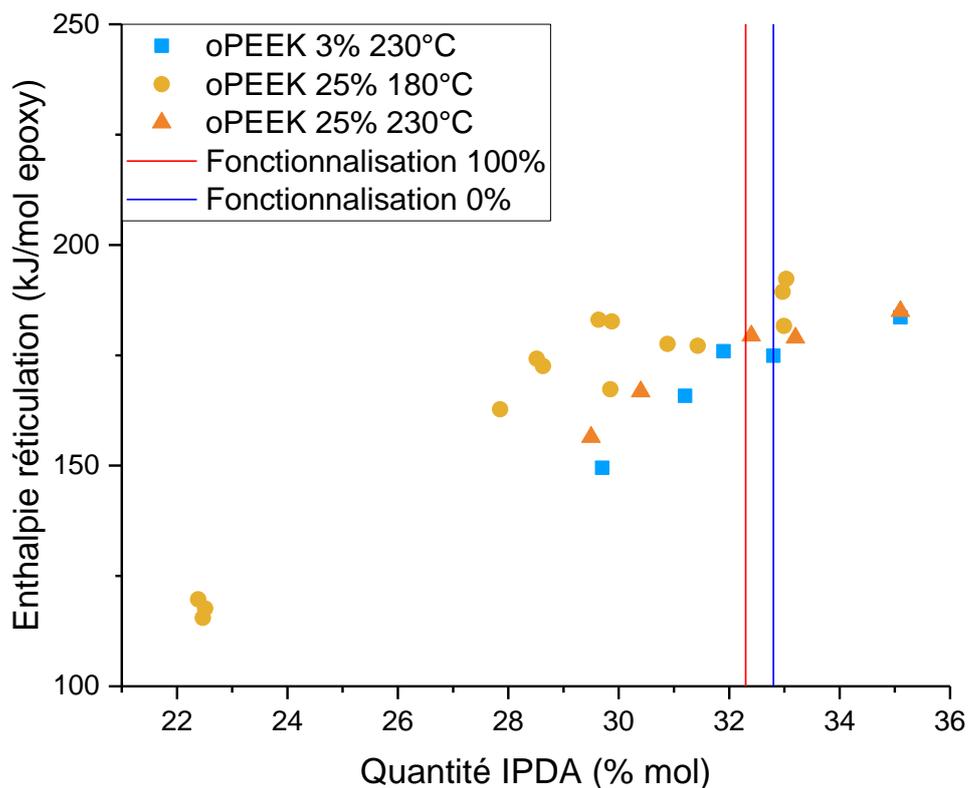


Figure 78 : Mesure d'enthalpie de réticulation en fonction du taux de durcisseur dans un mélange DER332/oPEEK 25% avec réaction d'addition à 180°C et 230°C et un mélange DER332/oPEEK 3% avec une réaction d'addition à 230°C ; mesuré par DSC anisotherme à 10°C/min

Le rapport stœchiométrique entre le prépolymère et le durcisseur varie entre 32,3% et 32,8% molaire selon que l'on prenne en compte ou non la réaction (de 0% à 100%). Ainsi les limites de la réaction d'addition sont représentées par les lignes verticales.

L'enthalpie de réticulation augmente entre 22% et 30% molaire de durcisseur pour les trois mélanges. Passé cette quantité de durcisseur, un palier d'enthalpie est observé. La précision de mesure obtenue ne permet pas de visualiser une évolution entre les lignes verticales. Le taux de la réaction d'addition n'est donc pas mesurable. Ce résultat s'explique par la faible quantité théorique de mol d'oligomère 2,2% pour 97,8% de prépolymère calculé à partir de la RMN pour le mélange contenant 25%wt de oPEEK par exemple.

De plus, l'enthalpie maximum mesurée pour le mélange DER332/oPEEK25% à 180°C est de 192 ± 12 kJ/mol époxy, valeur inférieure au 207 ± 8 kJ/mol époxy du système DER332/IPDA, valeur cohérente avec la bibliographie [157]. Des encombrements stériques limitent probablement la mobilité des chaînes et réduisent la cinétique de réticulation du système époxy/amine.

Les enthalpies de réticulation obtenues pour le mélange DER332/oPEEK25% avec la réaction d'addition à 230°C sont clairement plus faibles que celles obtenues pour une réaction d'addition réalisée à 180°C. Le nombre de cycles epoxy qui ont réagi avec l'amine du durcisseur est donc moindre. L'augmentation de température se solde donc par une consommation accrue des cycles epoxy par les terminaisons hydroxyles témoignant, à nouveau de l'importance du facteur température.

La comparaison des systèmes DER332/oPEEK25% et DER332/oPEEK3% avec une réaction d'addition réalisée à 230°C montre que le système contenant 3% de oPEEK obtient des valeurs d'enthalpie de réticulation sensiblement plus faibles. Dans l'hypothèse d'un taux de réactivité de la réaction d'addition équivalente quelle que soit la proportion d'oligomère, le mélange DER 332/oPEEK25% devrait présenter une enthalpie moindre que le mélange DER 332/oPEEK3% car un plus grand nombre de fonction epoxy serait consommé. La tendance inverse s'explique par une réaction d'addition bien supérieure pour le mélange à 3% d'enthalpie trois à quatre fois supérieure d'après le Tableau 13.

Ces 3 études ont permis de confirmer que la température a une influence sur la réaction d'addition entre l'oligomère et le prépolymère. De plus, les calculs théoriques de la réaction d'addition montrent que même avec 25% de oPEEK dans le mélange le nombre de fonctions associées est de 2,2%. Ce nombre faible ne peut expliquer les écarts d'enthalpies avec le mélange de référence DER332/IPDA. L'ajout d'oligomères dans le mélange gêne très probablement par encombrement stérique la réticulation du système.

3. La réaction de réticulation

3.1. Mesure enthalpie et du taux de conversion théorique

La mesure d'enthalpie (J/g) de la réaction de réticulation obtenue grâce aux essais de DSC anisotherme, permet d'obtenir les paramètres cinétiques ainsi que le taux d'avancement α [39].

La réaction de réticulation est définie par une vitesse et un taux d'avancement qui s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \frac{dH}{dt}$$

Équation 49

Avec : $\frac{dH}{dt}$ = Le flux de chaleur en W/g

ΔH_{tot} = L'enthalpie totale de la réaction de réticulation en J/g

$\frac{d\alpha}{dt}$ = La vitesse de réaction en s⁻¹

α = Le taux de conversion à l'instant t

La fonction notée $f(\alpha)$ représente la quantité de réactant en fonction du taux d'avancement ($d\alpha/dt$) et s'exprime de cette manière :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$$

Équation 50

La constante $K(T)$ dépend du temps et s'exprime de cette façon :

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Équation 51

Le facteur A permet la prise en compte de la fréquence des collisions et des effets de l'encombrement stérique dans le matériau. E_a est l'énergie d'activation apparente en J/mol. R est la constante des gaz parfaits qui est de 8,3144 J/mol/K.

Le taux de réticulation à un instant t peut être déterminé par l'intégration entre 0 et t du flux de chaleur mesuré par DSC :

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt$$

Équation 52

Il est aussi possible de calculer le taux de conversion en effectuant une seconde rampe anisotherme afin d'obtenir l'enthalpie résiduelle de réticulation (ΔH_{res}) :

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_{tot}}$$

Équation 53

3.2. Réticulation du système thermodurcissable par DSC

3.2.1. Réticulation sans charge ajoutée

Notre étude comporte plusieurs mélanges avec des variations de proportion des différents composants. L'utilisation de charges réactives (oPEEK) est soumise à une réaction d'addition avec le prépolymère réalisé à 180°C pendant 1h avant la réalisation de la réticulation. Cette réaction consomme des liaisons oxiranes qui ne seront plus disponibles pour la réaction de réticulation avec le durcisseur IPDA. De plus, la taille des chaînes est augmentée. Ces facteurs peuvent avoir une influence sur le taux maximal de réticulation entre le prépolymère et le durcisseur. Il est donc nécessaire d'étudier la réticulation de l'ensemble des systèmes avec leurs différentes proportions afin de mettre en évidence l'influence de l'oligomère sur la réaction de réticulation.

Les essais DSC ont été réalisés de la température ambiante (25°C) jusqu'à la symétrisation du pic exothermique représentant la réaction de réticulation. Différentes rampes en température ont été réalisées et sont présentées sur la Figure 79.

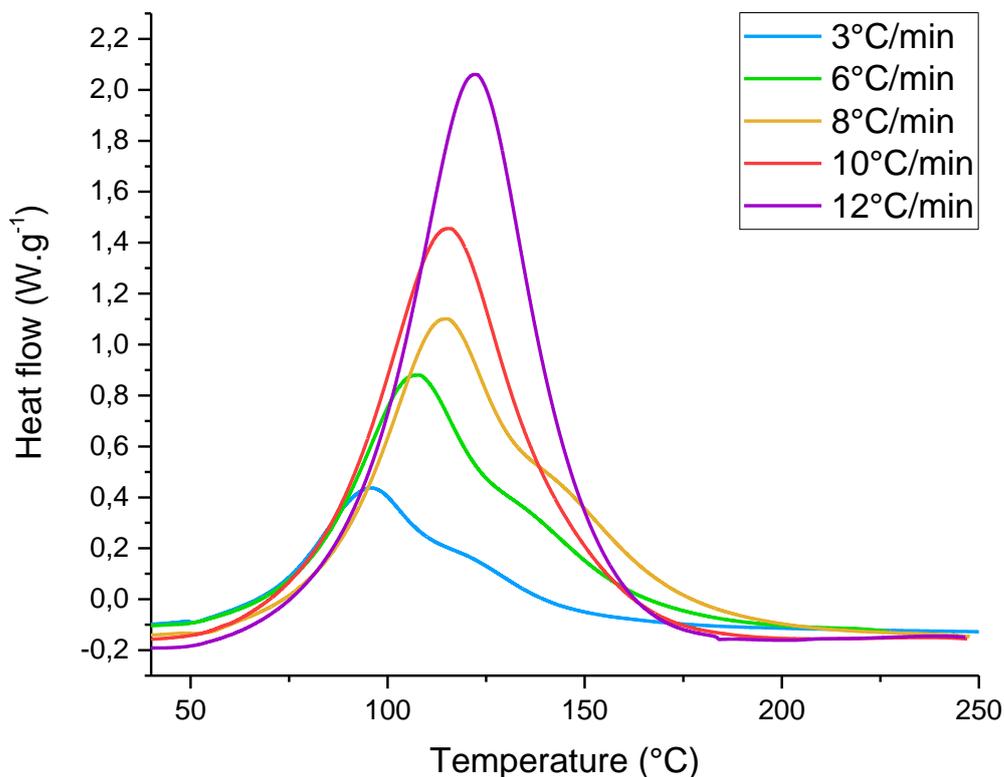


Figure 79 : Thermogramme DSC DER332_IPDA à différentes rampes de température

Le thermogramme présente un pic exothermique débutant à 50°C et terminant autour des 190°C. Ce pic a un maximal compris entre 100 et 125°C selon la rampe. Plus la rampe est importante et plus le pic se décale vers des températures élevées comme attendu. Une inflexion est observable sur la redescente du pic entre 125°C et 140°C pour les rampes inférieures à 8°C/min mais pas pour les rampes avec une vitesse de chauffe élevée.

Cette inflexion est un phénomène connu [158] pour le durcisseur IPDA qui présente une fonction amine cyclique qui est moins réactive par sa proximité avec le cycle, entourée en bleu sur la Figure 80. Le pic principal correspond donc à la fonction NH₂ déportée, entourée en rouge sur la Figure 80 et l'inflexion avec la fonction NH₂ liée au cycle.

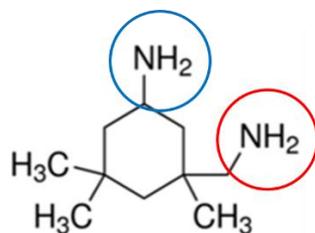


Figure 80 : Structure chimique du durcisseur IPDA

3.2.2. Influence de la Réaction d'addition entre oPEEK et prépolymère époxy sur la réticulation du système époxyde

L'influence de la proportion de oPEEK sur la réticulation de la partie thermodurcissable a été visualisé par DSC. Le rapport de quantité entre le prépolymère et le durcisseur est toujours le même car la consommation (faible) de cycles oxiranes lors de la réaction d'addition entre époxy et oPEEK n'est pas prise en compte comme il a été mentionné dans le chapitre 2.

La première rampe en température à une vitesse de 12°C/min est présentée en Figure 81. Les secondes rampes réalisées ne présentent aucun pic résiduel de réticulation.

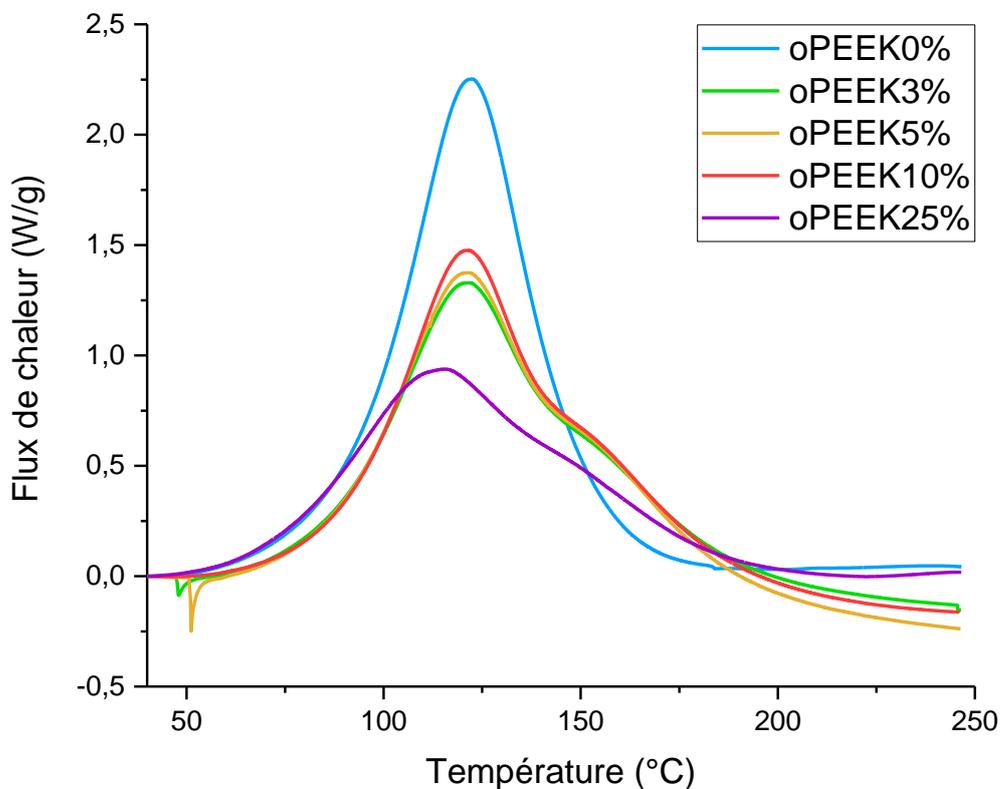


Figure 81 : Thermogrammes DSC de réticulation par rapport à la proportion de oPEEK , anisotherme 12°C/min

Ces courbes montrent la réticulation du système comme il a été présenté précédemment. Cependant, l'ajout de oPEEK provoque une diminution de l'intensité du pic de réticulation et la réticulation totale du système se termine à des températures plus élevées.

Afin de clarifier la mise en évidence de la consommation des fonctionnalités amines, il a été décidé de déterminer l'enthalpie par mole de fonctionnalités amines réagies pour l'ensemble des mélanges étudiés selon l'équation suivante :

$$\Delta H_{\text{amines réagies}} = \frac{\Delta H_{\text{totale}}}{C_{\text{amines totales}}}$$

Équation 54

Avec :

$C_{\text{amines totales}}$ = la concentration d'amines totales présentes dans le système étudié par unité de masse

Cette méthode de calcul est basée sur l'émission de trois hypothèses qui sont :

- Les fonctionnalités amines ont la même réactivité qu'elles soient primaires ou secondaires
- La réaction de réticulation est totale, ce qui signifie que toutes les fonctionnalités amines sont consommées à la fin de la réaction.
- La réaction d'addition entre le oPEEK et le prépolymère est terminée et n'est pas en compétition avec la réaction de réticulation.

En effet, la proportion de durcisseur est le seul paramètre constant entre tous les mélanges et permet donc d'effectuer une analyse uniquement basée sur la réticulation en s'abstenant de la réaction d'addition entre le prépolymère et le oPEEK. Les résultats sont présentés à la Figure 82. Des courbes identiques ont été effectuées à des rampes de 3, 6, 8, 10 et 12°C/min et les valeurs moyennes pour chaque mélange sont présentées dans le Tableau 15 avec les valeurs de Tg optimales. Elles sont calculées après refroidissement de l'échantillon de DSC ayant subi une exothermie de réticulation et qui a été réchauffé à 10°C/min. Ce protocole de chauffe est répété jusqu'à ce que la Tg du système n'évolue plus.

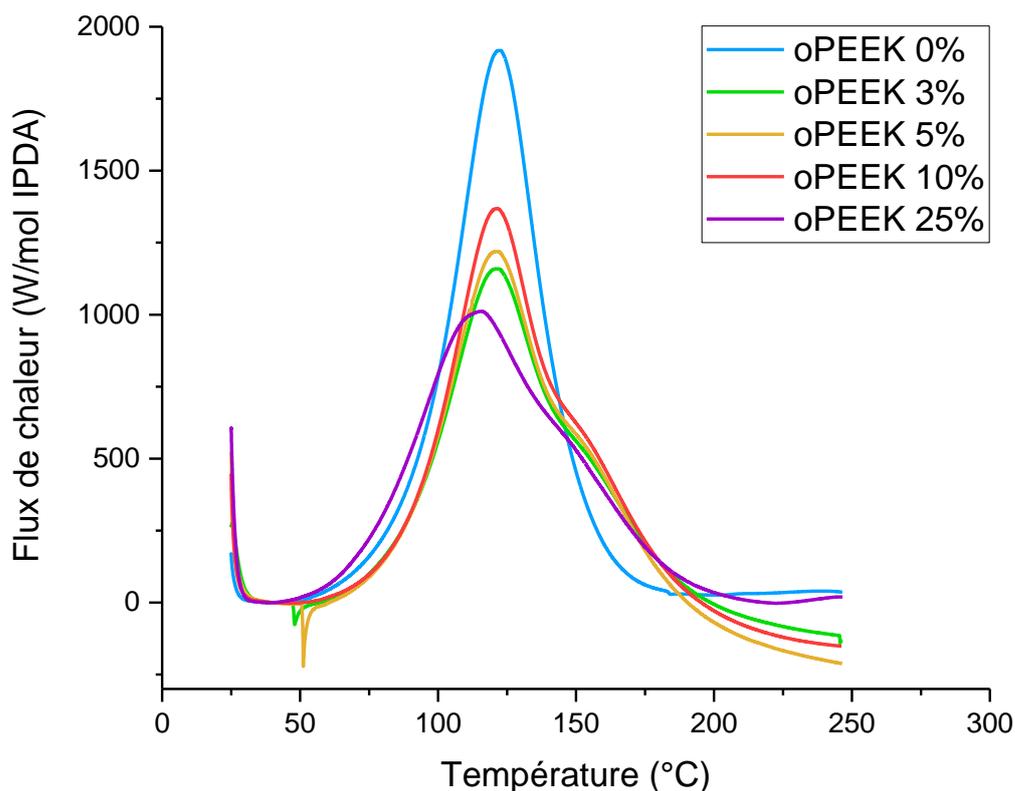


Figure 82 : Thermogrammes DSC de réticulation par rapport à la proportion de oPEEK exprimé en fonction de la quantité de durcisseur, anisotherme 12°C/min

Mélange	Enthalpie (J/mol IPDA)	Tg (°C)
DER_IPDA	414 ± 14	164 ± 4
DER_IPDA_oPEEK3%	397 ± 30	163 ± 2
DER_IPDA_oPEEK5%	418 ± 12	155 ± 11
DER_IPDA_oPEEK10%	415 ± 13	163 ± 3
DER_IPDA_oPEEK25%	365 ± 28	163 ± 2

Tableau 15 : Enthalpie de réticulation et Tg en fonction de la proportion de oPEEK dans le mélange

A partir des essais DSC, les taux de conversion ont été calculés. La Figure 83 présente l'évolution du taux de conversion en fonction de la température pour les différents systèmes étudiés pour une rampe en température de 12°C/min. Le calcul du taux de conversion α a été effectué en utilisant le ΔH_{tot} respectif de chaque courbe afin d'obtenir un taux de conversion complet (égale à 100%) en fin de courbe. L'enthalpie est exprimée en fonction des deux réactifs de réticulation (DER332 et IPDA) sans tenir compte de la proportion de oPEEK intégré au mélange.

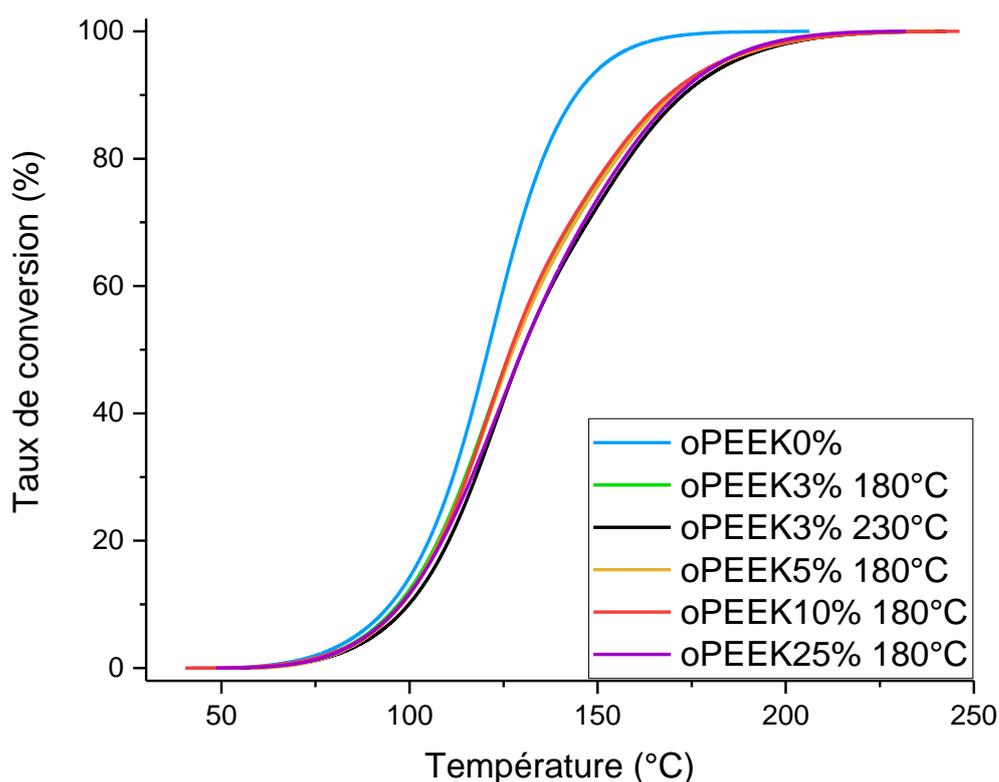


Figure 83 : Taux de conversion en fonction de la température et de la proportion de oPEEK dans le mélange

Ces courbes présentent une allure sigmoïdale avec un départ lent, suivi d'une brusque accélération du taux de conversion avec la température et d'un ralentissement en fin de réaction. Cette allure est caractéristique d'une réaction autocatalytique [61], du fait de la création des fonctionnalités hydroxyles, catalysant la réaction d'addition de l'oxirane et de l'amine. Pour l'ensemble des systèmes,

les courbes se déplacent vers les températures élevées lorsque la rampe en température augmente, ce qui prouve une réaction de réticulation thermiquement activée.

Pour tous les systèmes la température de début d'exothermie est 50°C. En revanche le pic s'étale sur une plage de température plus importante dépassant les 200°C pour les systèmes chargés.

Les valeurs d'enthalpies collectées dans le Tableau 15 sont similaires pour les mélanges contenant 0, 5 et 10% de oPEEK. L'enthalpie du mélange à 3% de oPEEK semble un peu plus faible de 4% mais cette différence est nivelée au regard des incertitudes. Cependant l'enthalpie pour le mélange à 25% de oPEEK est plus faible de 12%.

De plus, on peut lire sur la Figure 83, qu'à 180°C tous les systèmes chargés ont atteint un taux de conversion de 95% assurant que la réaction d'addition ne pourra se poursuivre au-delà de 180°C. Les enthalpies ainsi calculées sont donc exclusivement attribuables à la réticulation.

Il existe deux paramètres pouvant être impliqués dans les différences d'enthalpies obtenus. Le premier est d'ordre chimique et provient de la réaction d'addition entre le prépolymère et le oPEEK. Il a été montré que cette réaction est plus importante pour le mélange contenant 3% de oPEEK et qu'elle décroît avec l'augmentation de la proportion de oPEEK dans le mélange. Comme des liaisons oxiranes ont réagi avec le oPEEK, elles ne sont plus disponibles pour réagir avec le durcisseur IPDA. Cependant il faut reconnaître que l'analyse DSC, à travers le calcul des enthalpies, n'est pas assez sensible pour mettre en lumière cette réaction d'addition avérée pour le système contenant 3% de oPEEK au regard des incertitudes.

Le second paramètre est d'ordre physique et provient de l'encombrement stérique provoqué par l'ajout du oPEEK qui présente des chaînes longues avec une masse molaire moyenne de 5070g/mol soit 15 fois plus importante que le prépolymère. Comme supposé précédemment, ces chaînes longues s'opposent à la rencontre des liaisons entre le prépolymère et le durcisseur. Pour illustrer l'impact de ce paramètre sur la cinétique d'évolution des systèmes, un essai DSC isotherme à 40°C a été réalisé (Figure 84). L'objectif est de démarrer la réticulation du système sans agir sur la réaction d'addition.

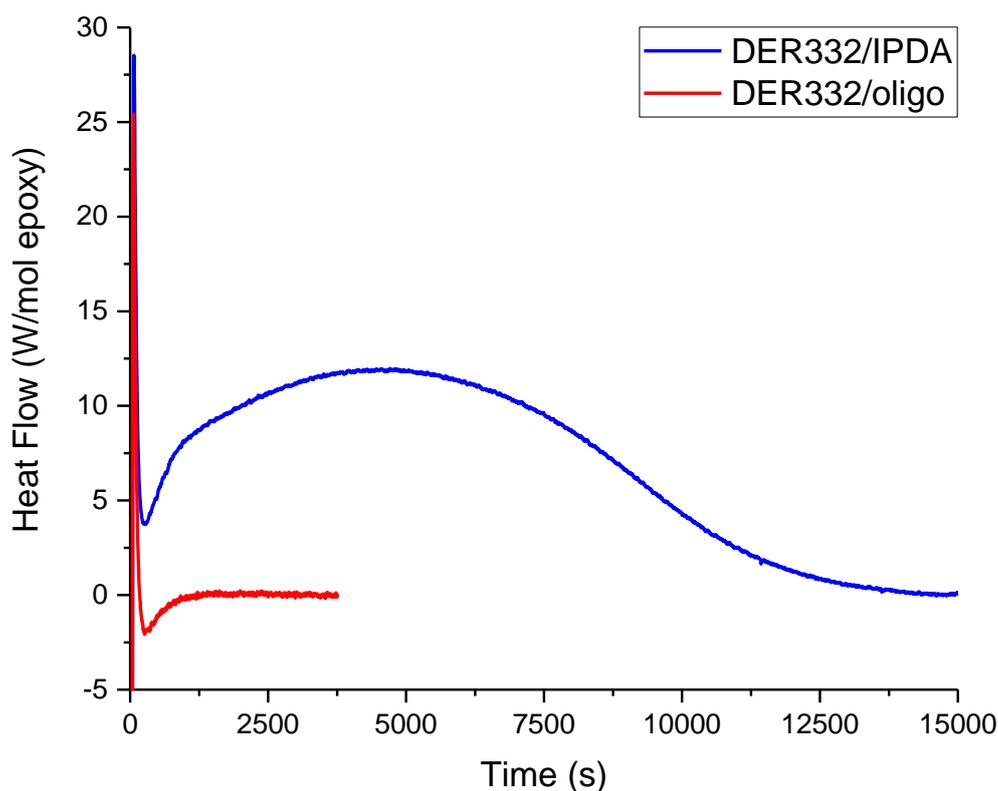


Figure 84 : Thermogramme DSC isotherme 40°C représentant la réticulation du système DER332/IPDA en proportion stœchiométrique et la réaction d'addition du système DER332/oligo25%

En effet, après la stabilisation du signal thermique dans les premières secondes, la réaction d'addition entre l'oligomère et le prépolymère époxyde n'est pas activée à cette température, contrairement à la réticulation qui affiche une enthalpie de $99,1 \pm 7$ kJ/mol d'époxy pour le système DER332/IPDA. Puis, ce même essai DSC isotherme à 40°C a été mené sur un mélange composé du prépolymère époxyde, de l'oligomère à une proportion de 25% en masse d'époxy et du durcisseur aminé, avec réaction d'addition préalablement à 180°C pendant 1h.

La cinétique de réticulation est régie par la compétition entre la réaction chimique et la cinétique de diffusion du moléculaire. Si l'influence de la réaction chimique est majoritaire avant le point de gel, elle entre fortement en compétition avec la cinétique de diffusion au point de gel dû à la forte augmentation de la viscosité.

Nous avons d'abord calculé le taux de conversion du gel théorique prédit par la théorie du champ moyen de Flory-Stockemayer qui est égal à 0,577 [159]. Par expérimentation, le rapport de l'enthalpie obtenue par l'isotherme à 40°C sur l'enthalpie totale de réticulation donne $0,52 \pm 0,05$. Après un cycle isotherme à 40°C jusqu'à la symétrisation du signal de la réaction de réticulation, le système DER332/IPDA est donc à l'état de gel. Ainsi, les temps de diffusion des réactifs doivent apporter une contribution non négligeable à la cinétique de réticulation. Le Tableau 16 rassemble les enthalpies réactionnelles du mélange contenant le prépolymère époxyde et son durcisseur ainsi que l'oligomère fonctionnalisé.

Système	Enthalpie (kJ/mol époxy)
DER332_IPDA	99 ± 10
DER332_IPDA_oPEEK 25%	76 ± 6

Tableau 16 : Résultats d'enthalpie mesuré par DSC

La différence entre les enthalpies de réaction pour atteindre la phase de gélification confirme le rôle de l'encombrement stérique des longues chaînes d'oligomère sur la cinétique de réticulation. Cependant nous pouvons noter sur le Tableau 15 que tous les systèmes après recuit affichent une température de transition vitreuse autour de 165°C.

3.3. Analyse thermomécanique des systèmes réticulés

Le cycle de réticulation du système DER332/IPDA a déjà été optimisé [160]. Pour réaliser les éprouvettes rectangulaires pour l'étude par torsion rectangulaire le protocole est rappelé ci-dessous.

La résine est tout d'abord placée dans une étuve à 50°C pour éviter sa cristallisation qui n'est pas toujours visible à l'œil nu. Les proportions de charges sont ensuite ajoutées. Lorsque le mélange est à température ambiante, la proportion de durcisseur est ajoutée sans tenir compte de la réaction d'addition entre le prépolymère époxy et le oPEEK. Après une agitation assurant l'homogénéité des mélanges, les systèmes sont dégazés pendant 20 minutes pour extraire les éventuelles bulles incorporées pendant la phase d'agitation. Les systèmes sont introduits dans des moules siliconés puis dans un contre moule adapté à une machine de rotomoulage garantissant une répartition homogène des charges. Les éprouvettes subissent un cycle de 1 h à 140°C et 9h à 190°C permettant d'obtenir une Tg de 166°C et sans trace d'oxydation.

3.3.1. Influence de la charge inerte sur la réticulation

La Figure 85 et la Figure 86 regroupent l'analyse thermomécanique par torsion rectangulaire des mélanges DER332/IPDA et DER332/IPDA/PEEK 5%. Des balayages en température à une vitesse de 3°C/min ont été réalisés avec une déformation de 1% et une fréquence de 1Hz. Le Tableau 17 regroupe les mesures de température de transition vitreuse Tg obtenues par DSC et les valeurs de Tg appelées T α obtenues par analyse thermomécanique dynamique pour les systèmes DER332/IPDA, DER332/IPDA/PEEK 5% et , DER332/IPDA/_oPEEK 3% et 25%.

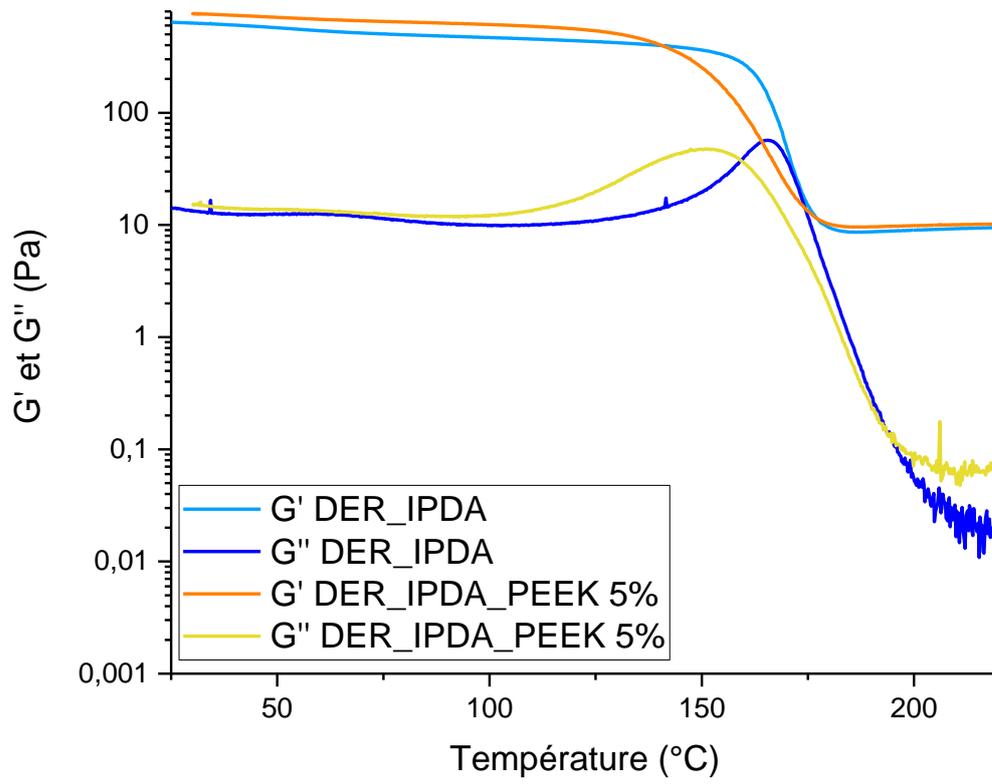


Figure 85 : Expression des modules de perte et de stockage en torsion rectangulaire sur un système chargé et non chargé

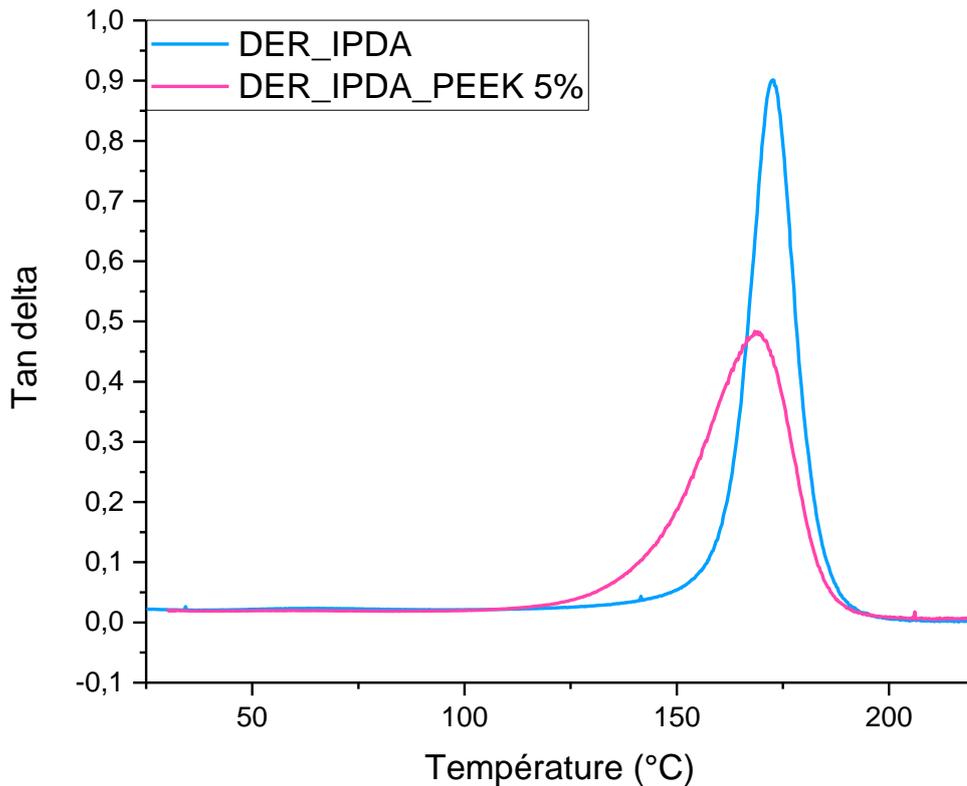


Figure 86 : Expression de tan delta en torsion rectangulaire sur un système chargé et non chargé

Mélange	Tg (°C)	T α (°C)
DER_IPDA	150 \pm 15	164
DER_IPDA_oPEEK3%	155 \pm 2	non mesurable
DER_IPDA_oPEEK25%	116 \pm 2	non mesurable
DER_IPDA_PEEK5%	161 \pm 3	142

Tableau 17 : Comparaison Tg et T α

La température alpha T α , signature rhéologique de la transition vitreuse prise au maximum de G'', est de 165°C pour le système époxy-amine et correspond à sa Tg mesurée par DSC. Ces données confirment bien que le cycle de cuisson –cycle 2- envisagé permet d'optimiser la réticulation du système époxy-amine.

L'analyse thermomécanique sur le mélange à 5% ne révèle pas deux températures de transition alpha T α distinctes due à l'immiscibilité incontestable du PEEK et du système époxy/amine mais une seule autour de 142°C. Sachant que la température de transition vitreuse du PEEK330PF est 155°C, le résultat attendu est une réponse de transition vitreuse entre 155°C et 165°C. Le réseau chargé semble donc sous-réticulé. La réponse thermique par DSC atteste d'une Tg principale à 161°C avec une légère première inflexion à 140°C. En concordance, T α est plus étalée pour le système contenant 5% de charge PEEK 330PF. La largeur de la relaxation alpha peut prouver l'existence d'un réseau réticulé

hétérogène, donc avec des taux de conversion variables dans la masse. Elle peut aussi témoigner de la coexistence d'un réseau réticulé riche en PEEK et un autre pauvre en PEEK. De plus, le module élastique du mélange avec 5% de charges PEEK 330PF est plus élevé que le module vitreux du système époxy /amine, 800 MPa contre 600 MPa à 50%, température à laquelle le PEEK et le système thermodurcissable sont à l'état vitreux. Donc au-delà de l'effet de charge, on peut très probablement avancer que le module vitreux du 330PF est de valeur supérieure au système époxy-amine.

3.3.2. Influence de la charge réactive sur la réticulation

La Figure 87 et la Figure 88 regroupent l'analyse thermomécanique par torsion rectangulaire des mélanges DER_IPDA, DER_IPDA_oPEEK 3% et 25%. Des balayages en température à une vitesse de 3°C/min ont été réalisés avec une déformation de 1% et une fréquence de 1Hz.

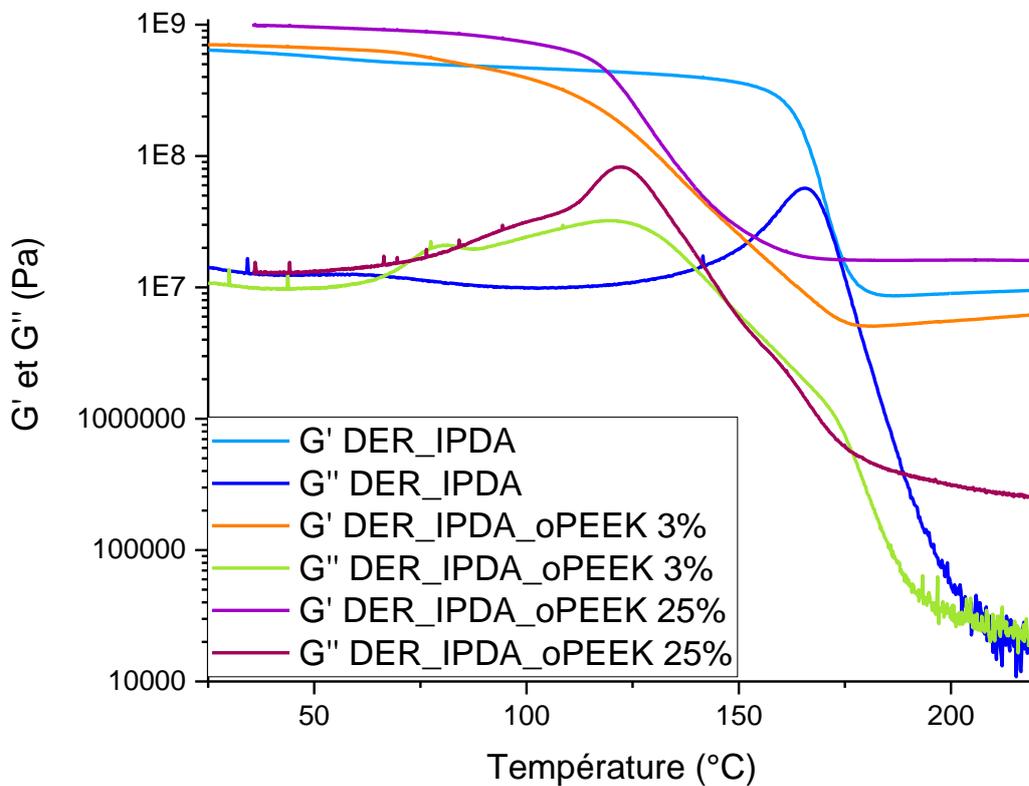


Figure 87 : Expression des modules de perte et de stockage en torsion rectangulaire sur un système avec charges réactives et non chargé

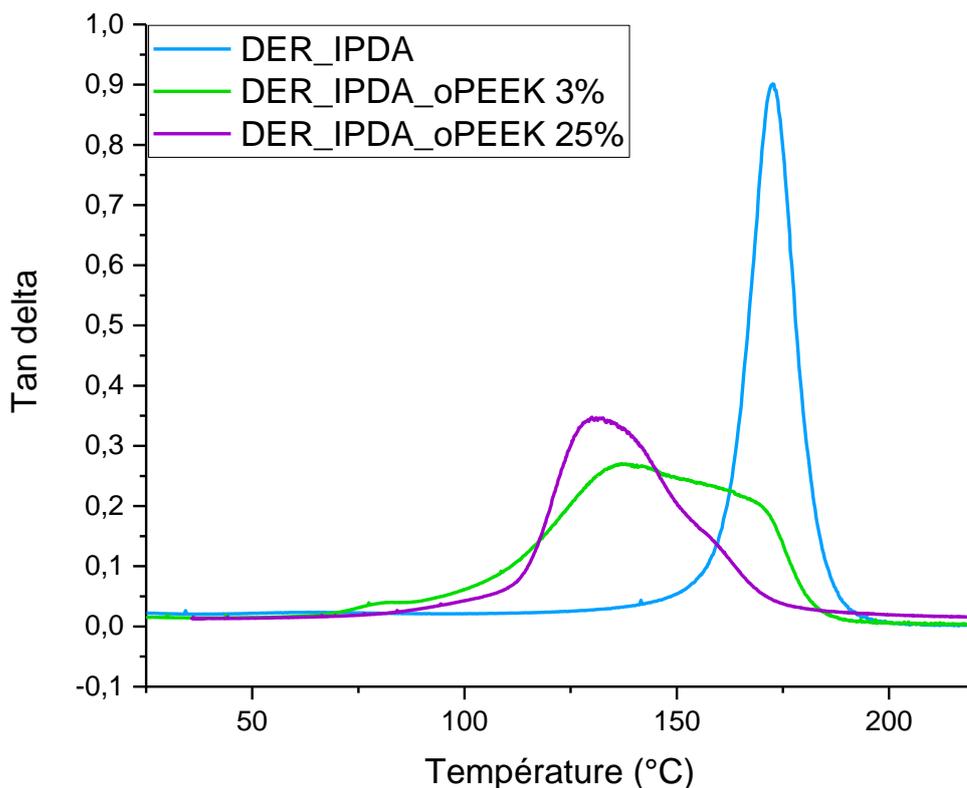


Figure 88 : Expression de tan delta en torsion rectangulaire sur un système chargé et non chargé

En préambule, les températures de transition vitreuse mesurées par DSC des systèmes chargés sont de 155°C et 116°C respectivement pour 3% et 25% de charge d'oPEEK. Il est indéniable que le cycle de cuisson Cycle 2 ne permet pas de parfaire la réticulation des systèmes chargés par des oligomères d'oPEEK. Les courbes thermomécaniques des mélanges contenant du oPEEK présentent deux relaxations alpha contrairement au mélange non réactif avec 5% de poudre de PEEK. Ces différences de mobilité macromoléculaire témoignent d'interactions interfaciales différentes dues à l'existence de liaisons covalentes entre des monomères époxy et des oligomères oPEEK, des ponts hydrogènes intramoléculaires entre oPEEK et intermoléculaires entre oPEEK et monomères époxy. Il n'est pas possible de mesurer des T_{α} . Cependant l'étalement en température de ces relaxations associées aux valeurs de T_g prouvent que la réticulation de ces deux systèmes est hétérogène et incomplète. Notons aussi, pour le mélange à 25% de oPEEK, l'effet de rigidification visible par la forte augmentation des modules élastiques à l'état vitreux et à l'état post- T_g , effet dû à la forte proportion de charges.

Il est possible d'imputer la baisse de T_g du système à 3% de oPEEK à la consommation d'une partie des fonctions époxy par les groupes hydroxyles comme déjà souligné et à l'encombrement stérique des oligomères. Par contre la très forte chute de T_g pour le mélange contenant 25% de oPEEK est essentiellement attribuable à l'encombrement stérique puisque la réaction d'addition est négligeable pour ce mélange.

Conclusion

Nous avons caractérisé un oligomère PEEK à terminaison hydroxyle synthétisé en laboratoire et avons étudié sa réaction d'addition avec une matrice époxy. Plusieurs éléments ont été clairement mis en évidence. Tout d'abord, la présence d'extrémités hydroxyles et le poids moléculaire moyen de l'oligomère ont pu être déterminés via l'étude de son homologue sulfoné. De plus, la faible proportion de groupements OH par oligomère oPEEK (i.e. 2) n'a pas permis l'observation de leur réaction avec les groupements époxy par les techniques chimiques classiques tel que l'IRTF. Néanmoins, une méthodologie physico-chimique basée sur la combinaison d'expériences DSC et thermomécanique s'est montrée efficace pour démontrer l'occurrence de cette réaction. Une heure de réaction à 180°C comme proposé par Francis et al s'est avérée insuffisante pour achever la réaction époxy/oPEEK. Les expériences calorimétriques et rhéologiques ont révélé que cette réaction se déroule en plusieurs étapes thermiques. Le meilleur rendement de réaction a été enregistré avec une proportion pondérale d'oPEEK comprise entre 3% et 5%. Ce résultat peut être justifié en rappelant que la réaction dépend aussi de la qualité de la dispersion mécanique de l'oPEEK dans la matrice DGEBA pour augmenter la surface de contact entre les extrémités hydroxyles et le cycle époxy et ainsi venir contrecarrer l'immiscibilité du PEEK et du système époxy/amine. L'étude révèle également que la viscosité n'est pas un paramètre pertinent pour expliquer une mauvaise dispersion puisqu'elle est quasi constante pour une température supérieure à 50°C. Indéniablement, cette réaction contribue à la qualité apparente de l'interface entre les particules d'oPEEK et la matrice époxy durcie comme le montre l'AFM à la surface de contact entre les entités chimiques réactives.

Dans le but de quantifier et comprendre la réponse mécanique de systèmes hybrides contenant des charges PEEK soit réactives les oPEEK, soit non réactives, des éprouvettes réalisées suivant le protocole détaillé dans le chapitre 2 ont été testées par analyse thermomécanique. Il ressort que le taux d'avancement de la réticulation pour les systèmes contenant du oPEEK est le plus faible suivi des systèmes avec charge de PEEK330PF pour finir sur un taux optimisé pour le système de référence époxy-amine. Ce résultat montre bien le rôle des interactions hydrogènes qui changent l'équilibre des forces lors de la réticulation.

Chapitre 4 : Réalisation et caractérisation de systèmes TD/TP

Introduction

Ce chapitre 4 est dédié à l'étude de l'influence de l'ajout de charge PEEK réactive ou inerte dans une matrice thermodurcissable sur les propriétés mécanique de la matrice. Pour cela, une étude de l'adhésion des charges a été effectuée par AFM puis les différents systèmes ont été sollicités en traction, en flexion 3 points afin de quantifier les modules respectifs. Une analyse plus importante a été réalisée sur la résilience en comparant des essais de choc Charpy avec et sans entaille mais aussi en déterminant le facteur d'intensité des contraintes. L'objectif est de déterminer les effets des charges ainsi que de leur proportion sur les mécanismes de ruptures de la matrice.

1. Techniques expérimentales

1.1. Choc Charpy

1.1.1. Sans entaille

Une première étude a été réalisée sur des éprouvettes ayant une longueur de 80 ± 2 mm, une largeur de $10 \pm 0,2$ mm et une épaisseur de $4 \pm 0,2$ mm. La distance entre les appuis du support d'appareillage est de $62 \pm 0,5$ mm comme mentionné dans la norme iso 179-1. Les éprouvettes ont été réalisées par le procédé de coulé dans un moule en silicone détaillé au chapitre 2, section 3.1.

La réticulation des éprouvettes a été réalisée dans une étuve en respectant le cycle de réticulation présenté au chapitre 2 soit 1h à 140°C et 9h à 190°C.

Les éprouvettes contenant du oPEEK ont subi une première étape d'addition avec le prépolymère à 180°C pendant 1 heure comme expliqué dans le chapitre 2. Chaque lot contient 8 éprouvettes.

1.1.2. Avec entaille

Comme les essais précédents, les éprouvettes ont été réalisées selon la norme iso 179-1. La réticulation s'est faite dans une machine de rotomoulage afin de garantir l'homogénéité des charges dans les différents systèmes comme expliqué dans le chapitre 2. Les éprouvettes contenant des charges d'oligomères ont subi une réaction d'addition avec le prépolymère à 180°C pendant 1 heure, comme expliqué dans le chapitre 2. Après démoulage, les éprouvettes ont été entaillées à l'aide d'une broche spécialisée à cet effet. Une campagne de 8 échantillons par système a été testée.

1.2. Essais détermination facteur d'intensité des contraintes

Dans notre cas, les essais sont réalisés à température ambiante avec des éprouvettes en forme de pavé droit de dimensions, $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ avec une entaille en forme de V de profondeur 2 mm. La distance entre appuis est de 56 mm. Les systèmes chargés ont été réticulés à l'aide d'une machine de rotomoulage, afin de garantir une homogénéité de la répartition des charges. Les systèmes comportant du oPEEK ont subi une réaction d'addition avec le prépolymère pendant une heure à deux températures différentes, 180°C et pour certains à 230°C afin de visualiser l'effet de la température sur le facteur d'intensité des contraintes.

Dans le cas où le rapport de la largeur sur l'épaisseur est compris entre 1 et 4 alors le facteur d'intensité de contrainte K_I s'exprime de la manière suivante :

$$K_I = \frac{S}{w} \frac{F}{(BB_N w)^{0,5}} g_1 \left(\frac{a}{w} \right)$$

Équation 55

$$\text{Avec : } g_1 \left(\frac{a}{w} \right) = \frac{3 \left(\frac{a}{w} \right)^{0,5} \left[1,99 - \frac{a}{w} \left(1 - \frac{a}{w} \right) \left(2,15 - 3,93 \frac{a}{w} + 2,7 \frac{a^2}{w^2} \right) \right]}{2 \left(1 + 2 \frac{a}{w} \right) \left(1 - \frac{a}{w} \right)^{1,5}}$$

S : distance entre appuis (56 mm)

B : épaisseur éprouvette (4 mm)

B_N : épaisseur restante éprouvette dans le cas d'entaille latéral (ce n'est pas notre cas)

W : largeur de l'éprouvette (10 mm)

2. Présentation de la résilience et des mécanismes de ruptures

2.1. Analyse des faciès de rupture

Les différents modes de propagation de la fissure identifiés sur les systèmes époxy sont représentés sur la Figure 89.

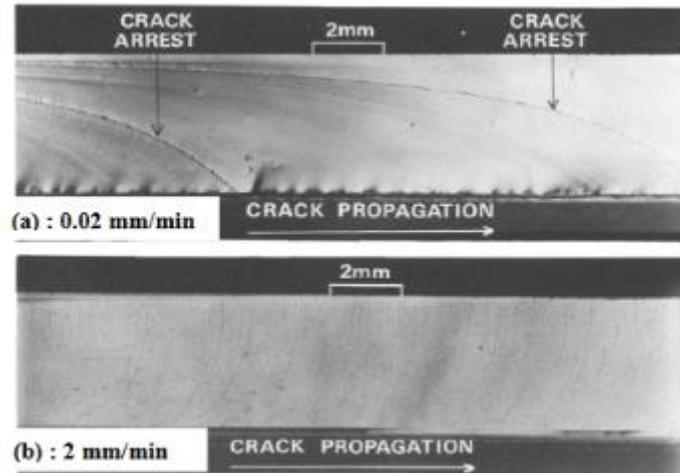


Figure 89 : fractographie d'un faciès de rupture d'une résine époxy sollicitée en torsion double, a) Propagation en mode stick-slip, b) propagation continue [39]

La Figure 89 a) présente une surface de rupture provenant d'un essai avec d'une sollicitation réalisée avec un montage à torsion double à une vitesse de 0,2 mm/min. Elle met en évidence une intermittence de régions lisses et sans aspérités et des lignes rugueuses caractéristiques de réinitialisation de fissure. Le mode de propagation est donc stick-slip. La Figure 89 b) a une vitesse de sollicitation de 2 mm/min. La surface de rupture observée est relativement lisse ce qui résulte d'une propagation de fissure rapide et continue.

2.2. Effet de l'entaille dans une éprouvette

La création d'une entaille dans une éprouvette barreau, a pour conséquence de créer un défaut de forme. Ce défaut entraîne une fragilité qui provient du fait qu'une entaille affecte considérablement la distribution des contraintes lors de l'impact.

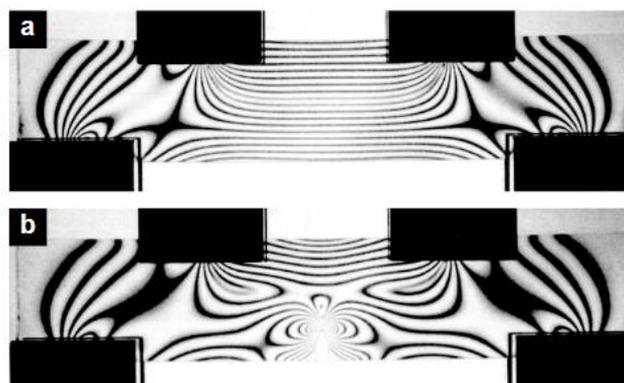


Figure 90 : Images photoélastique d'éprouvettes de PMMA soumis à une sollicitation de flexion 4 points a) uniforme b) avec entaille

2.2.1. Le cas sans entaille

Considérons d'abord le cas d'une éprouvette sans entaille représenté sur la Figure 91. Lorsque l'éprouvette est soumise à une force d'impact que l'on notera F , La contrainte maximale en compression est relevée au voisinage du point d'impact tandis que celle en traction se trouve sur le bord opposé de l'éprouvette. La rupture et la déformation s'amorceront toutes les deux au voisinage de la zone de traction maximale. En ce point, le cas peut être simplifié à de la traction uniaxiale selon l'axe 1 comme montré sur la Figure 91.

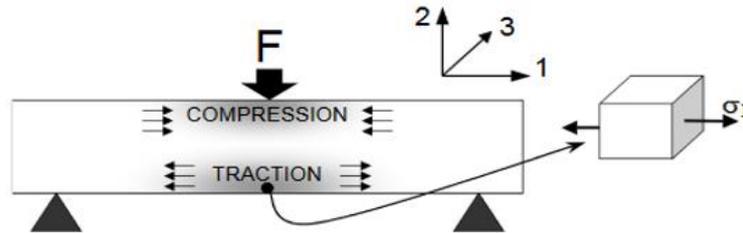


Figure 91 : Schéma d'une éprouvette sans entaille soumise à une sollicitation de flexion 3 points

Ainsi, la contrainte principale de traction σ_1 est liée à la force d'impact F par la relation suivante :

$$F = S \times \sigma_1$$

Équation 56

Avec : S = section de l'éprouvette (m^2)

Selon l'hypothèse de Ludwig-Davidenkov-Orowan, la rupture est fragile si la contrainte maximale en traction, σ_1 , atteint la valeur critique de rupture fragile, σ_b , avant le seuil de plasticité noté σ_y . La force de rupture fragile, F_b , s'écrit alors :

$$F_b = S \times \sigma_b$$

Équation 57

La rupture ductile s'amorce dans le cas où le matériau commence à se déformer plastiquement avant d'avoir atteint la valeur critique de rupture fragile, σ_b . En utilisant le critère de plasticité de Tresca, la déformation plastique s'amorce donc lorsque la contrainte de cisaillement maximale atteint un seuil critique qui s'écrit sous la forme :

$$\text{MAX}(|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_1 - \sigma_3|, |\sigma_2 - \sigma_3|) = \sigma_y$$

Équation 58

Avec : σ_i = la contrainte correspondante à son axe

Dans notre cas, la traction est uniaxiale. Donc seule la composante sur σ_1 est non nulle. La déformation plastique démarre donc lorsque $\sigma_1 = \sigma_y$. Il est alors possible d'exprimer la force de limite d'élasticité, F_y de la façon suivante :

$$F_y = S \times \sigma_y$$

Équation 59

Pour conclure, 2 cas peuvent être distingués :

- La rupture fragile avec $F_b < F_y$ soit $\sigma_b < \sigma_y$
- La rupture ductile avec $F_y < F_b$ soit $\sigma_y < \sigma_b$

2.2.2. Le cas avec entaille

Dans le cas d'une éprouvette entaillée comme représentée sur la Figure 92, la distribution et l'intensité des contraintes sont fortement modifiées comme montré à la Figure 90.

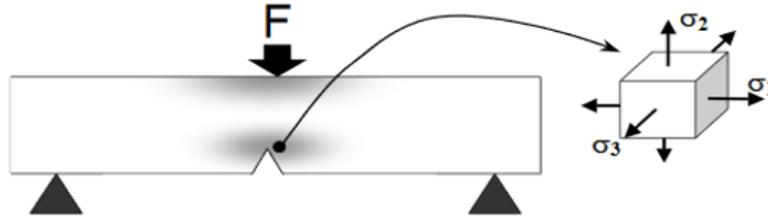


Figure 92 : Schéma d'une éprouvette entaillée soumise à la sollicitation de flexion 3 points

L'étude de l'état des contraintes au voisinage d'une entaille ou fissure est un des problèmes canoniques de la mécanique de la rupture[161], [162].

Considérons le cas d'une fissure présente dans un solide élastique. Les composantes du champ de contrainte au voisinage de la fissure noté σ_{ij} , sont exprimées par l'équation suivante :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_{\alpha}}{\sqrt{2\pi r}} f^{\alpha}_{ij}(\theta)$$

Équation 60

Avec : K_{α} = facteurs d'intensité des contraintes pour les modes de chargement I, II, III. Ils dépendent de la géométrie de l'entaille.

Pour citer un exemple illustré par la Figure 93, le cas d'une figure fine de longueur $2a$ dans une plaque infinie soumise à une charge constante, σ^{∞} , s'ouvrant en mode I, c'est à dire perpendiculaire aux faces de la fissure et K_I , s'écrit :

$$K_I = \sqrt{\pi a} \sigma^{\infty}$$

Équation 61

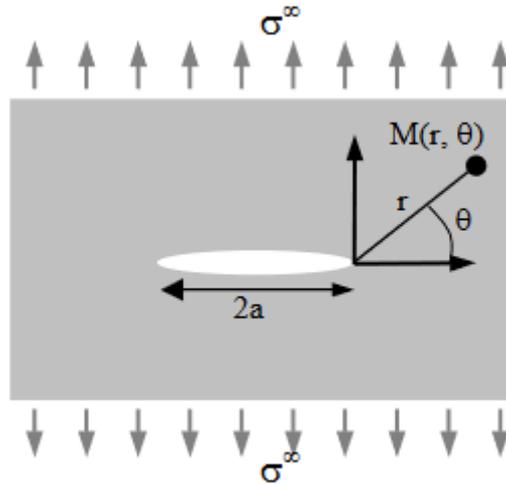


Figure 93 : Schéma représentatif d'une plaque infinie ayant une fissure de longueur $2a$ et soumise à un chargement de mode I

Dans le cas présent, une simplification est admise estimant que la contrainte principale selon l'axe 1, σ_1 , est fortement amplifiée au voisinage de l'entaille et atteint donc une valeur maximale noté σ_1^{max} exprimée par l'équation suivante :

$$\sigma_1^{max} = K_T \times \sigma_1^\infty$$

Équation 62

Avec : σ_1^∞ = contrainte sur la surface opposée à l'entaille exprimé par la relation suivante :

$$F_b = S \times \sigma_1^\infty$$

Équation 63

Dans ce cas, la rupture fragile se produit à la condition que σ_1^{max} atteigne la valeur critique, σ_b , et la force de rupture fragile, $F_b^{entaillé}$, s'expriment de la manière suivante :

$$F_b^{entaillé} = A \cdot \sigma_1^\infty = \frac{A \cdot \sigma_b}{K_T} = \frac{F_b}{K_T}$$

Équation 64

K_T est supérieur à 1, donc $F_b^{entaillé} < F_b$, ce qui signifie qu'un matériau fragile le sera encore plus avec une entaille dû à la concentration de contrainte.

La présence d'une entaille a une incidence sur l'intensité des contraintes mais aussi leur distribution. En effet, autour de l'entaille, les conditions aux limites sont différentes et la contrainte est répartie dans toutes les directions. La sollicitation dans ce cas est donc triaxiale ; cependant, en traction selon l'axe 1, elle reste prépondérante. Les composantes de contrainte s'écrivent :

$$\sigma_2 \approx \sigma_3 \approx \Sigma \sigma_1$$

Équation 65

Avec : Σ = facteur compris entre 0 et 1.

Le critère de plasticité s'écrit alors de la façon suivante :

$$MAX(|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_1 - \sigma_3|, |\sigma_2 - \sigma_3|) = \sigma_y = (1 - \Sigma)\sigma_1$$

Équation 66

Lorsque σ_1^{max} vérifie cette relation, la déformation plastique s'amorce pour une force d'impact, $F_Y^{entaillé}$ s'exprimant par :

$$F_Y^{entaillé} = A \cdot \sigma_1^{\infty} = \frac{A \sigma_1^{max}}{K_T} = \frac{A \sigma_y}{(1 - \Sigma) K_T} = \frac{F_Y}{(1 - \Sigma) K_T}$$

Équation 67

La rupture de l'éprouvette entaillée sera ductile à la condition suivante :

$$F_Y^{entaillé} < F_b^{entaillé}$$

On obtient ainsi :

$$\frac{\sigma_y}{1 - \Sigma} < \sigma_b$$

Équation 68

En conclusion, un matériau se comportant de façon ductile en l'absence d'entaille ($\sigma_y < \sigma_b$) pourra se comporter de deux manières en présence d'entaille :

- Le matériau devient fragile si $\sigma_b < \sigma_y / (1 - \Sigma)$
- Le matériau reste ductile si $\sigma_y / (1 - \Sigma) < \sigma_b$

Ainsi, certains matériaux sont plus sensibles que d'autres à l'effet d'entaille. Ce phénomène est appelé la sensibilité au taux de triaxialité. Orowan [34] a proposé de distinguer 3 types de comportement en rupture :

- $\sigma_b < \sigma_y$: le matériau est fragile
- $\sigma_y < \sigma_b < 3\sigma_y$: le matériau est ductile sans entaille et fragile en présence d'entaille
- $3\sigma_y < \sigma_b$: le matériau est complètement ductile même en présence d'entailles.

3. Les différents systèmes étudiés

Les différents systèmes étudiés avec leurs proportions respectives sont présentés dans la Figure 94. La matrice thermodurcissable composée du prépolymère DER 332 et du durcisseur IPDA sert de référence à l'étude. Ces matériaux ont été présentés précédemment dans le chapitre 2. Un premier mélange est réalisé en ajoutant du PEEK330PF qui est une charge inerte sous forme de poudre. La poudre est présentée dans le chapitre 2. Le second mélange consiste à ajouter du oPEEK réagissant avec le prépolymère. Enfin un système comprenant à la fois de la poudre inerte et réactive est étudié. Nous faisons varier les proportions de chaque entité dans les différents systèmes afin de comprendre leur influence sur les propriétés finales.



Figure 94 : Schéma représentatif des différents systèmes étudiés

Prenons un exemple, pour un mélange DER332_IPDA_oPEEK3%, il y a 3% en masse d'oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles. Une réaction d'addition est réalisée à 180 ou 230°C pendant une heure comme présenté au chapitre 2. Après refroidissement le durcisseur est ajouté pour obtenir une proportion massique DER332/IPDA de 80 et 20% respectivement.

4. Etude AFM

En préambule à l'étude du comportement mécanique des différents systèmes étudiés, une étude par microscopie à force atomique a été réalisée pour visualiser et analyser l'interface entre la matrice époxyde-amine et les charges de oPEEK. La première étape consiste à faire une caractérisation topographique (tapping) sur une surface mesurant 40 x 40 μm^2 . Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 95. La rugosité moyenne quadratique (RMS) mesurée sur cette zone est de 3,2 nm, ce qui prouve que la préparation à l'ultramicrotome est de très bonne qualité.

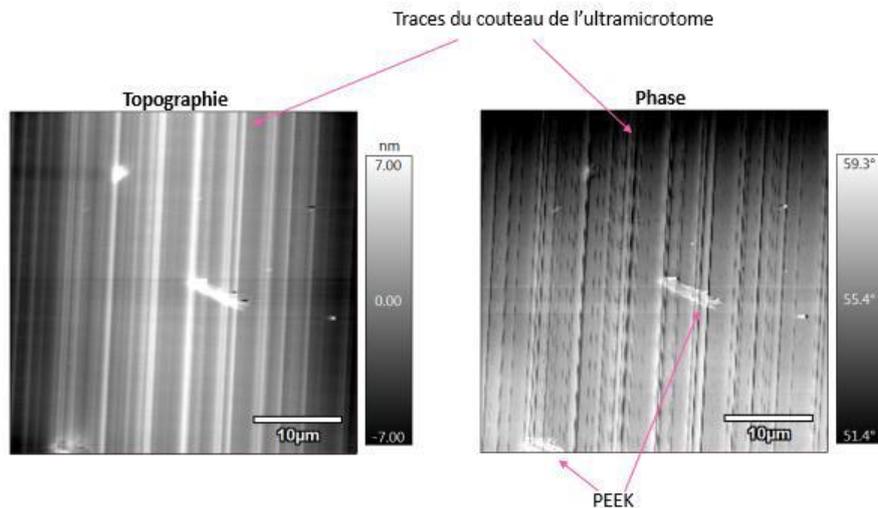


Figure 95 : Images de topographie et de phase obtenues en mode tapping.

Les charges de PEEK ainsi que les traces du couteau AFM sont visibles sur la surface que ce soit en topographie ou en contraste de phase. Des images successives de cet échantillon ont donc été faites sur une zone plus réduite, permettant alors d'avoir une meilleure résolution.

Les Figure 96 montrent les résultats de topographie et de phase ainsi que d'indentation et de rigidité sur une zone de 20x20 μm^2 contenant des charges de oPEEK. Cette caractérisation nanomécanique a

été menée en mode AM-FM. Les profils d'une ligne de scan (indiquée en rouge) traversant les charges de PEEK ont été tracés pour chaque cartographie (topographique, de phase, d'indentation et de rigidité).

L'image de topographie et le profil correspondant montre une valeur maximale de rugosité pour les charges de oPEEK de 8 nm. De plus, l'absence d'espace entre les charges et la matrice indique une bonne adhésion entre les deux constituant du système. L'image de phase est cohérente avec celle de topographie : il n'y a pas de pics ou des chutes de phase à l'interface entre les charges de PEEK et la matrice époxy.

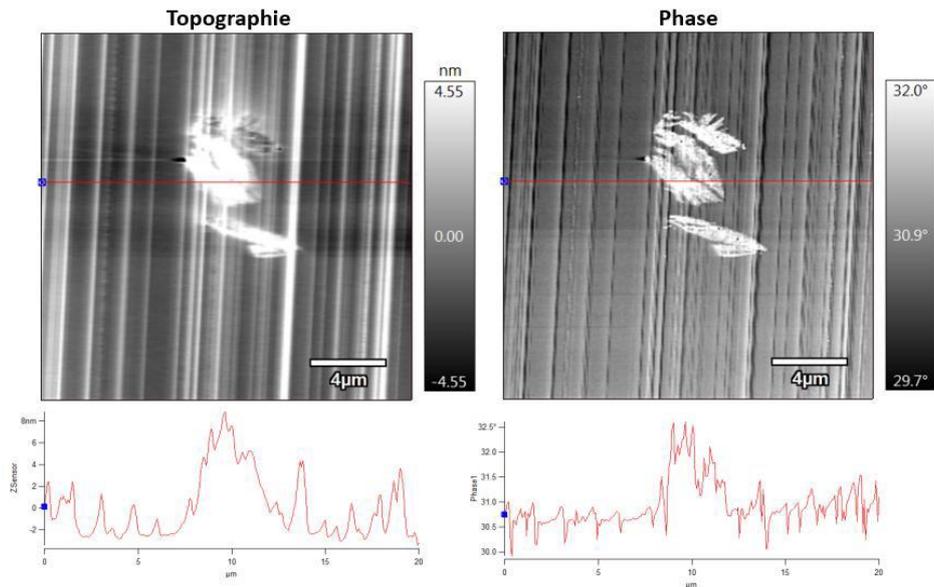


Figure 96 : Images de topographie et de phase obtenues en mode AM-FM. Taille de la zone : $20 \mu\text{m}^2$

La Figure 96 montre un contraste net en indentation et en rigidité entre les charges de oPEEK et la matrice époxy. L'indentation de la pointe est plus faible en correspondance de l'emplacement des charges de oPEEK et celles-ci se révèlent aussi plus rigides que la matrice en termes de module.

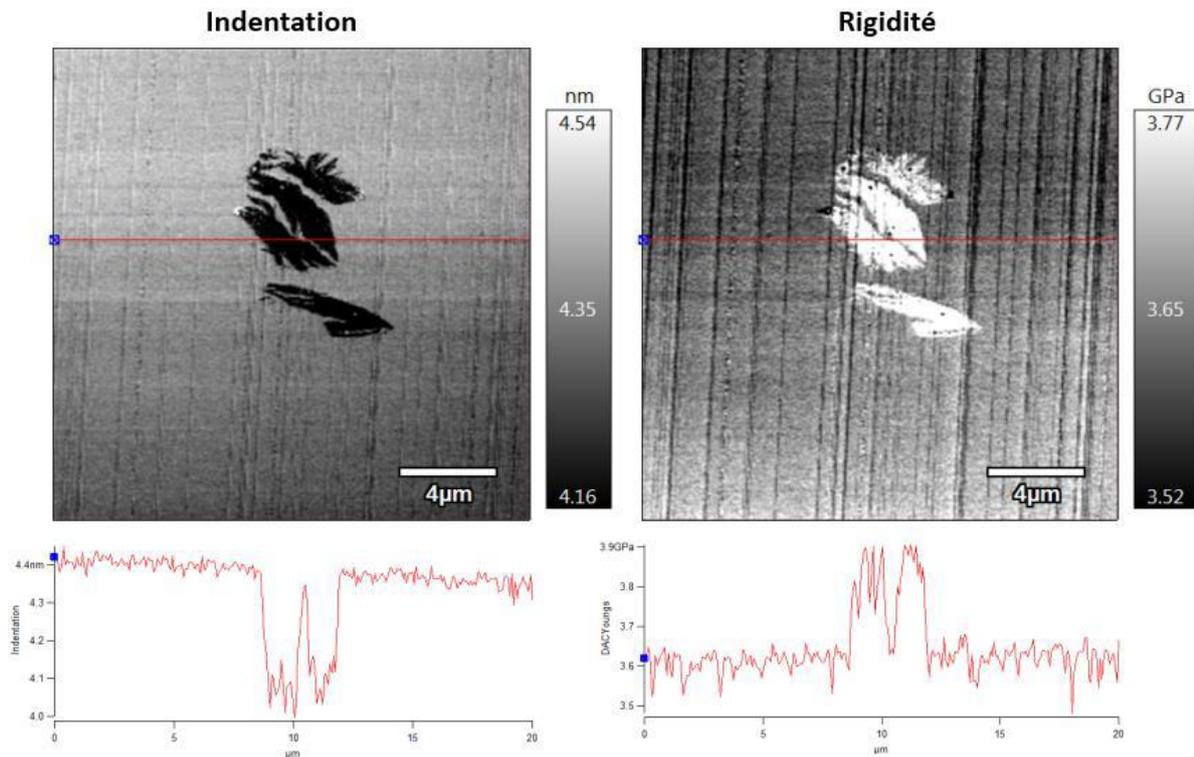


Figure 97 : Images d'indentation et de rigidité obtenues en mode AM-FM. Taille de la zone $20 \mu\text{m}^2$.

Aucun pic d'indentation à l'interface entre les charges et la matrice n'est observé et aucun des modules ne baisse à l'emplacement des interfaces. Ceci est cohérent avec la topographie et les images de phase, confirmant une bonne adhésion à l'interface charge/matrice quand la réaction chimique entre cycle époxyde et terminaison OH est effective, avec des particules plus rigides que la matrice.

5. Caractérisation des différents systèmes

5.1. Caractérisation mécanique des systèmes en traction

Les courbes des différents systèmes sont présentées sur la Figure 98.

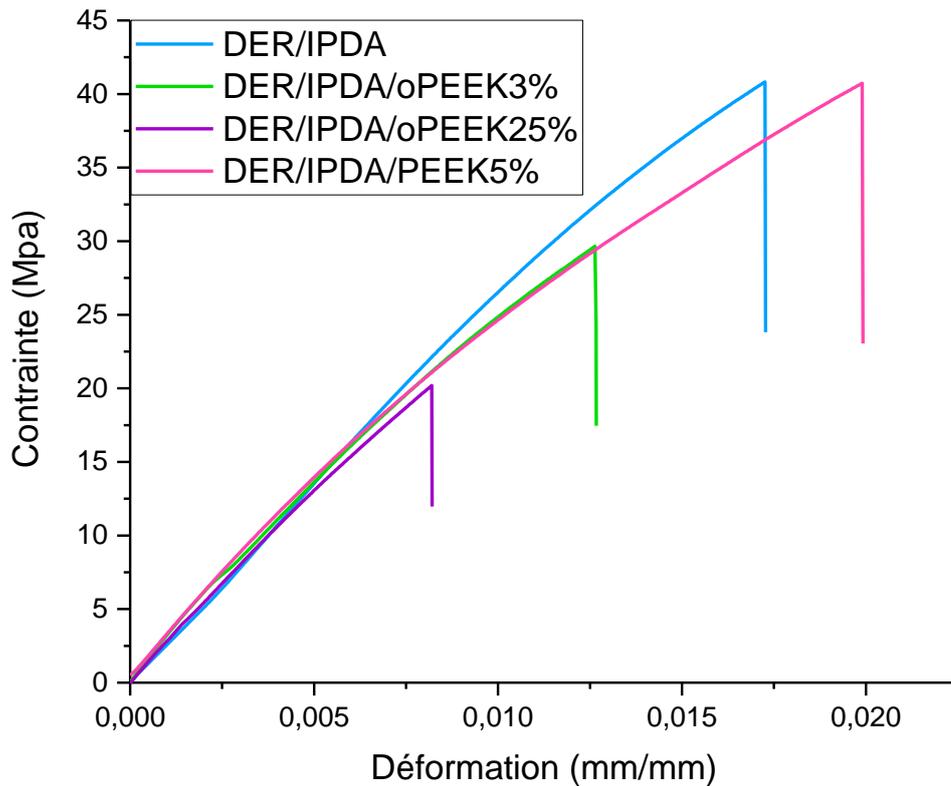


Figure 98 : Courbes en traction de différents systèmes sollicité à 1 mm/s

Globalement le comportement des quatre mélanges est fragile à température ambiante.

Le module d'élasticité de chaque courbe ainsi que la contrainte à rupture et l'allongement à la rupture sont exprimés dans le Tableau 18.

Système étudié	Module élasticité (Mpa)	Contrainte rupture (Mpa)	Allongement à la rupture (%)
DER/IPDA	2590 ± 175	43 ± 12	2,1 ± 0,9
DER/IPDA/oPEEK3%	2339 ± 189	30 ± 3	1,3 ± 0,3
DER/IPDA/oPEEK25%	2796 ± 249	19 ± 2	0,7 ± 0,1
DER/IPDA/PEEK5%	2436 ± 243	42 ± 3	2,5 ± 0,4

Tableau 18 : Résultats obtenus lors des essais de traction de différents systèmes

Au regard des incertitudes, les modules de Young des quatre systèmes sont similaires. Par contre la contrainte à la rupture et le taux d'allongement sont similaires pour les systèmes non chargé et chargé de charge inerte avec une incertitude plus grande pour le non chargé. Les systèmes contenant de l'oligomère présentent des allongements à la rupture et contrainte inférieures, tendance qui s'accroît avec l'ajout de oPEEK.

5.2. Etude flexion

Les courbes contrainte/déformation des essais de flexion 3 points pour l'ensemble des systèmes sont regroupés sur la Figure 99.

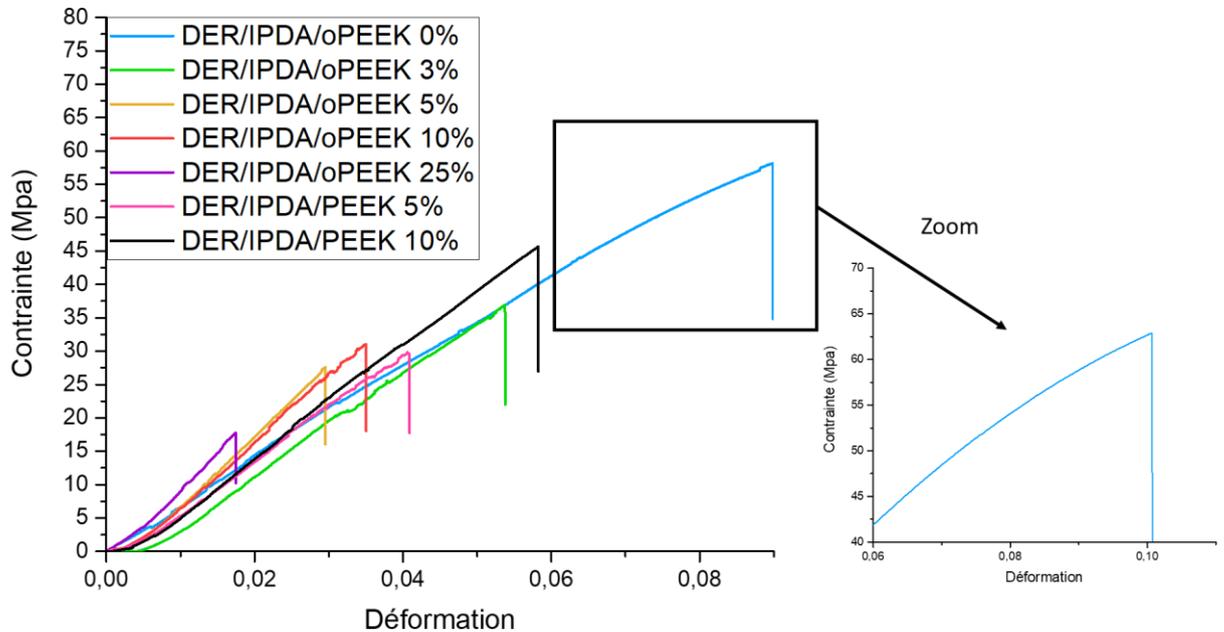


Figure 99 : Courbes représentatives des essais de flexion 3 points sur les différents mélanges étudiés

Le début des courbes présente une inflexion dû à un léger glissement des éprouvettes entre appuis. Passer cette inflexion, les courbes de flexion pour les mélanges, quelques soient les proportions sont linéaires. Les systèmes adoptent donc un comportement élastique. Le zoom sur le système non chargé montre une légère discontinuité qui peut être assimilée à une légère déformation plastique. Les paramètres mécaniques obtenus lors des différents essais de flexion sont regroupés dans le Tableau 19.

Systèmes	Module en flexion (Mpa)	Contrainte max (Mpa)	Allongement à la rupture (%)
DER/IPDA	775 ± 87	60 ± 5	8,6 ± 1,0
DER/IPDA/oPEEK3%	869 ± 131	39 ± 10	3,4 ± 0,1
DER/IPDA/oPEEK5%	1136 ± 184	30 ± 7	3,0 ± 1,0
DER/IPDA/oPEEK10%	1004 ± 258	32 ± 5	0,035 ± 0,0057
DER/IPDA/oPEEK25%	1203 ± 156	18 ± 3	0,018 ± 0,0020
DER/IPDA/PEEK5%	1178 ± 240	59 ± 7	0,058 ± 0,0106
DER/IPDA/PEEK10%	881 ± 68	41 ± 10	0,054 ± 0,0118

Tableau 19 : Résultats des essais de flexion 3 points des différents systèmes étudiés

Pour les systèmes chargés de oPEEK, le module de flexion, supérieur à celui du système non chargé, augmente pour les plus petits pourcentages de charges et se stabilisent. La contrainte et l'allongement

à la rupture des systèmes chargés des systèmes chargés sont plus faibles que pour le système epoxy-amine avec une forte chute pour 25% de oPEEK.

Pour les systèmes chargés de PEEK330PF, le constat sur les valeurs de contrainte et d'allongement est le même avec une moindre variation. De manière globale, les systèmes chargés sont plus rigides comme en témoigne l'augmentation du module et plus fragile comme indiqué par la baisse de la contrainte et de l'allongement à la rupture.

5.3. Etude de la résilience

Le principe de résilience consiste à rompre, d'un seul coup, une éprouvette entaillée en utilisant un mouton pendule.

Au début, le marteau est écarté de la verticale à une hauteur correspondant à une énergie de départ W_0 .

La valeur de l'énergie absorbée ou perdue par le mouton pendule est donnée par la formule suivante :

$$U = W_0 - W_1$$

Équation 69

Avec : W_0 = L'énergie potentielle du pendule (marteau) au départ (J)

W_1 = L'énergie potentielle du pendule (marteau) à l'arrivée (J)

U = L'énergie perdue par le marteau au moment de l'impact (J)

La résilience notée K est l'énergie exprimée en Joules par cm^2 nécessaire pour rompre l'éprouvette. Soit :

$$K = \frac{U}{Se} = \frac{(W_0 - W_1)}{Se}$$

Équation 70

5.3.1. Résilience et ténacité

5.3.1.1. Eprouvettes sans entaille réalisé par coulé dans un moule silicone

Pour cette étude, plusieurs mélanges ont été réalisés. Le premier est le système époxyde de référence DER/IPDA, puis deux systèmes avec deux proportions (10%wt et 30%wt) de poudre PEEK et enfin un dernier comportant un pourcentage similaire d'oligomère de PEEK et de poudre de PEEK (10%wt).

Systèmes	K (kJ/m ²)
DER/IPDA	3,95 ± 1,36

DER/IPDA/PEEK10%	4,13 ± 0,77
DER/IPDA/PEEK30%	4,47 ± 0,83
DER/IPDA/PEEK10%/oPEEK10%	3,23 ± 0,69

Tableau 20 : Résultats choc Charpy éprouvette sans entaille

Les premiers résultats obtenus montrent des résiliences allant de 3,2 kJ/m² à 4,5 kJ/m² selon le système étudié. Ces résultats sont du même ordre de grandeur et sont similaires au vu des écarts type obtenus pour les quatre systèmes. Cependant l'ajout de charges de PEEK semble améliorer la résilience alors que le système DER/IPDA/PEEK10%/oPEEK10% présente une valeur moyenne de résilience plus faible que le système de référence non chargé. Au regard des valeurs de résilience de différents grades de PEEK obtenus dans le commerce d'après la fiche fournisseur et qui sont groupés dans le Tableau 21, l'augmentation de la résilience semble théoriquement la plus probable.

Référence	Fournisseur	Résilience (kJ/m ²)
PEEK 90P	VICTREX	4
PEEK 150P	VICTREX	4,5
PEEK 150PF	VICTREX	4,5
PEEK UF10	VICTREX	4,5
PEEK 150XF	VICTREX	4,5
PEEK 380P	VICTREX	5,5
PEEK 450P	VICTREX	7
PEEK 450PF	VICTREX	7
PEEK 650P	VICTREX	7,5
PEEK 650PF	VICTREX	7,5

Tableau 21 : Données fournisseurs VICTREX de résilience pour différents grades de PEEK réalisé en choc IZOD avec entaille à 23°C selon la norme ISO 180/A

Notons que la résilience du grade 330 PF n'est pas connue.

Le faciès de rupture du système époxyde-amine obtenu par MEB et représenté Figure 100, présente des fissures principales se multipliant en microfissures sur la totalité de l'éprouvette. La propagation de la fissure est donc instable résultant d'un comportement de rupture fragile. Les fissures observées dans la Figure 100 sont intermittentes et saccadées résultant d'un mode de rupture « stick-slip ».

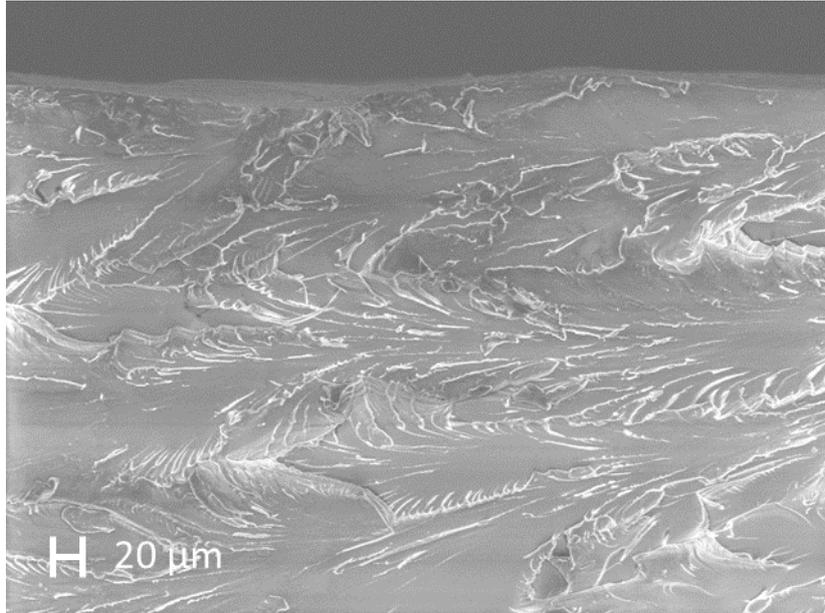


Figure 100 : Micrographies MEB facies de rupture zoom x500 du système époxy-amine

L'observation d'un mélange comportant 10% et 30% de charge de PEEK est présenté à la Figure 101.

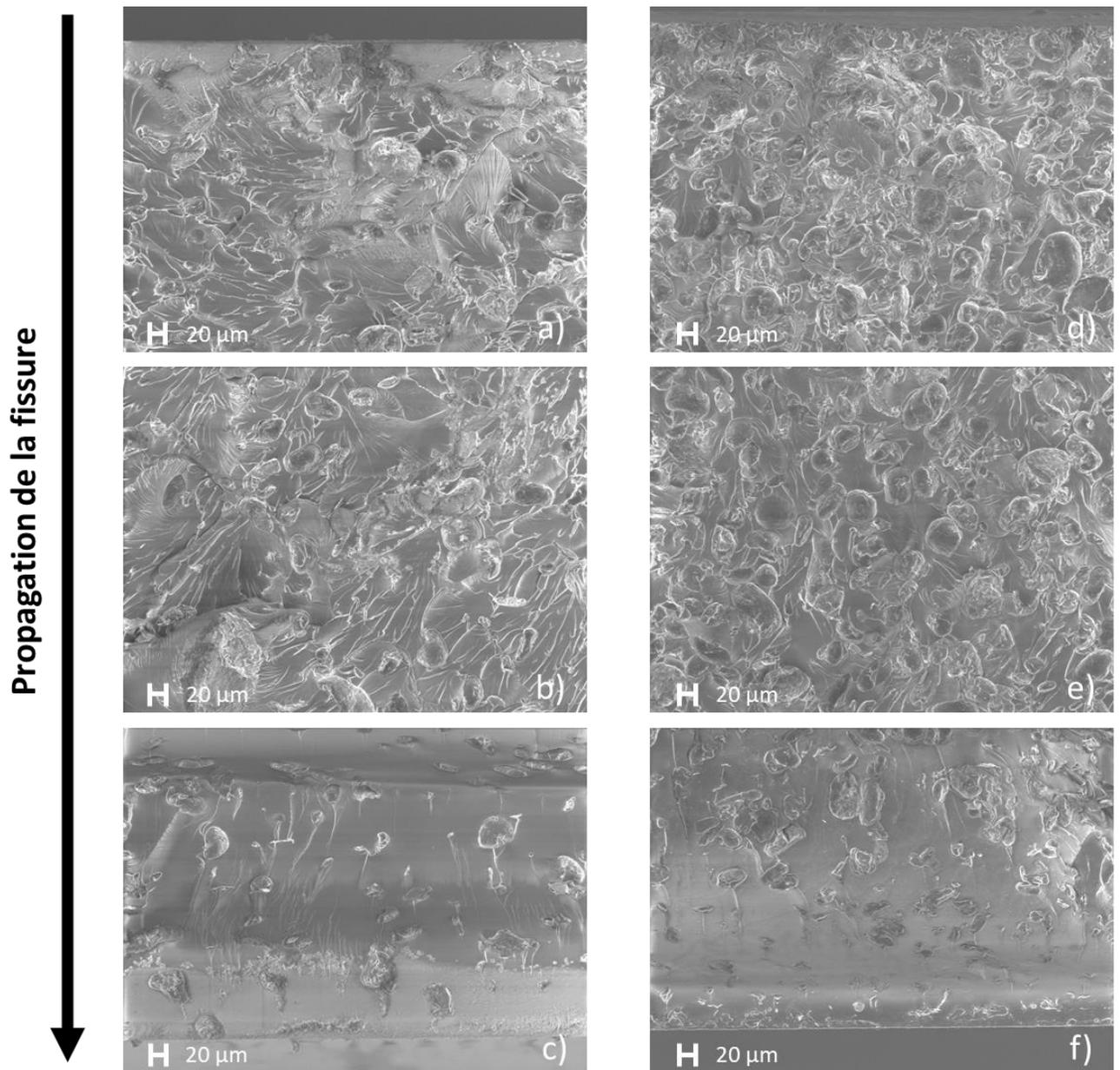


Figure 101 : Micrographies MEB faciès de rupture zoom x500 du système DER/IPDA/PEEK10% a) surface de l'éprouvette b) centre éprouvette c) fond de l'éprouvette ; système DER/IPDA/PEEK30% d) surface de l'éprouvette e) centre éprouvette f) fond de l'éprouvette

Ces observations permettent de visualiser la totalité de l'épaisseur de l'éprouvette, allant de la partie ayant reçu le choc, à la partie en opposition. Il est observé que la répartition des charges dans les éprouvettes n'est pas homogène. En effet, la concentration est plus importante dans la zone recevant le choc. Les faciès de rupture présentent des fissures qui se réduisent en nombre à travers l'épaisseur de l'éprouvette. La Figure 102 montre le systèmes DER/IPDA/PEEK10% à un grossissement plus important (x750) au centre de l'éprouvette afin de visualiser les fissures.

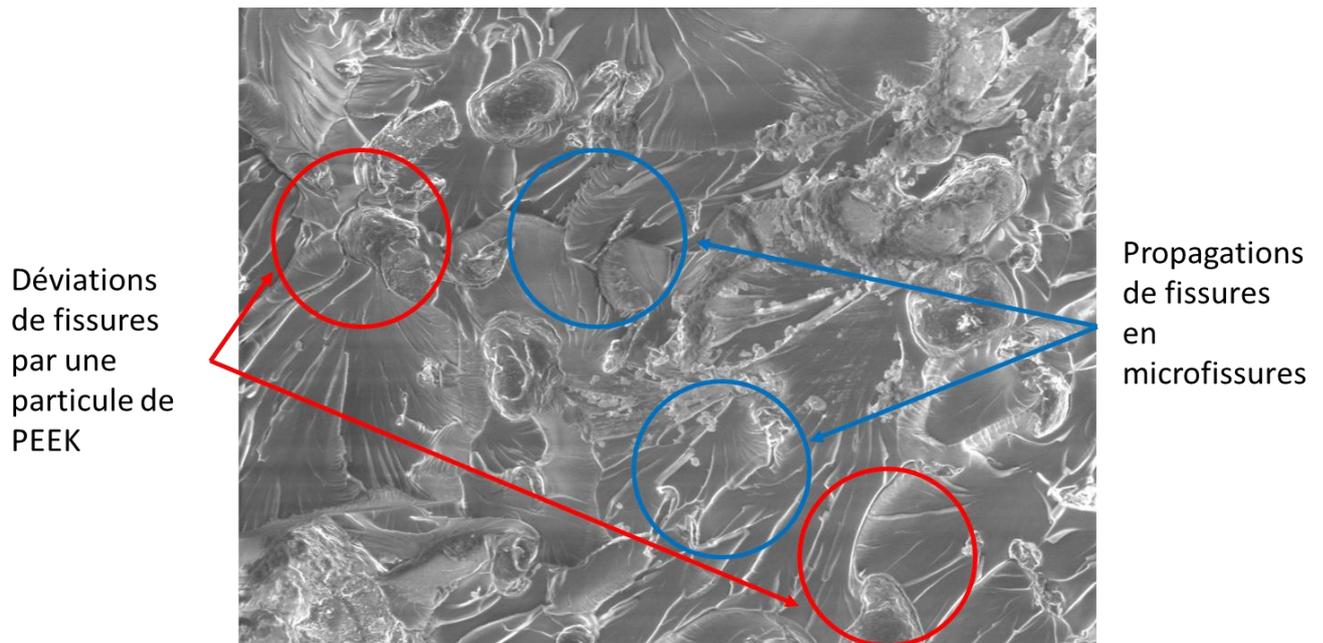


Figure 102 : Micrographies MEB facies de rupture zoom x750 DER/IPDA/PEEK10%

Le faciès de rupture présente des fissures se multipliant en microfissures. Cependant, les fissures sont déviées lorsqu'elles rencontrent une charge de PEEK. La taille et le nombre de fissure est moins important que dans le cas de la résine seul.

La diminution du nombre de fissures à travers l'épaisseur de l'éprouvette prouve que les charges permettent la dissipation de l'énergie de propagation de la fissure et expliquerait l'augmentation de la résilience du matériau avec la proportion de charge. En effet, les déviations de fissure rendent ainsi la trajectoire de rupture plus longue et améliorent la résilience. Cependant, il est clairement visible que la répartition des charges n'est pas homogène. L'éprouvette peut donc être vu de manière biphasique avec une phase contenant une majorité de thermoplastique et une autre de thermodurcissable. Dans ce cas, il est probable que le choc soit fortement amorti par la partie thermoplastique avant de se propager dans la partie thermodurcissable, avec une énergie à dissiper faible puisque le nombre de fissure diminue dans un milieu plus fragile. Il est donc difficile de conclure avec un système non homogène.

Il est donc indispensable d'obtenir des échantillons homogènes afin de conclure sur les modifications de comportement dues à l'ajout de thermoplastique. De plus les écarts type importants prouvent une rupture très aléatoire. Dans le but de les réduire, la suite des essais sera réalisée avec des éprouvettes entaillées.

5.3.1.2. Eprouvettes avec entaille réalisées par rotomoulage

Le Tableau 22 regroupe les résultats d'énergie de rupture obtenus.

Systemes	% PEEK	%oligomère	K (J/m ²)
DER/IPDA	0	0	397 ± 48
DER/IPDA	5	0	150 ± 47
DER/IPDA	10	0	152 ± 58
DER/IPDA	15	0	127 ± 34
DER/IPDA	0	3	179 ± 50
DER/IPDA	0	5	134 ± 27
DER/IPDA	0	10	153 ± 41
DER/IPDA	0	25	129 ± 52
DER/IPDA	5	5	137 ± 27
DER/IPDA	5	10	120 ± 24
DER/IPDA	10	5	97 ± 33

Tableau 22 : résultats des essais de Choc charpy en fonction des différentes proportions

La valeur de résilience des systèmes chargés diminue entre un facteur 10 et un facteur 40. En première explication, cette diminution est due, en partie, à la seule prise en compte de l'énergie de propagation alors qu'un test sans entaille cumule l'énergie d'initiation et de propagation. De plus comme développé précédemment, en présence d'une entaille la sollicitation est triaxiale et fait donc tendre vers un comportement de plus en plus fragile. La seconde différence majeure est que les systèmes contenant du PEEK330PF et du oPEEK sont moins résilients que ne l'est la matrice. Ces résultats sont en opposition avec les travaux de Francis et al [43]. En effet, ils ont montré des améliorations de ténacités d'une matrice époxy avec l'ajout d'oligomère de PEEK avec des terminaisons hydroxyles et des terminaisons fluorine pouvant se lier avec la matrice. Le meilleur résultat est obtenu pour un mélange contenant 5 phr de oPEEK à terminaison hydroxyle qui a un facteur d'intensité des contraintes amélioré de 40% par rapport à la résine époxyde pure. Tous les mélanges n'ont pas une amélioration conséquente de la ténacité. En effet, les mélanges contenant 10 et 15 phr de oPEEK présentent une amélioration de 10% et -10% par rapport à la résine époxyde pure.

Des essais de ténacité ont aussi été réalisés. La ténacité mesure la résistance à la propagation d'une fissure existante. Comme expliqué dans le chapitre 2, la propagation de la fissure est mesurée sans la répercussion d'un impact à l'aide d'un montage de flexion 3 points sur une éprouvette entaillée.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 23.

Système étudié	K_{IC} (kPa. m ^{1/2})
DER_IPDA	196 ±12
DER_IPDA_oPEEK 3% fonctionnalisé 180°C	80 ± 24
DER_IPDA_oPEEK 3% fonctionnalisé 230°C	148 ±22
DER_IPDA_oPEEK 25% fonctionnalisé 180°C	75±22
DER_IPDA_PEEK 5%	136± 20
DER_IPDA_PEEK 25%	112 ± 45

Tableau 23 : Résultat du facteur d'intensité des contraintes

Comme dans le cas des essais choc Charpy, c'est la résine pure qui obtient le meilleur facteur d'intensité de contrainte. La valeur de K_{IC} pour le système non chargé est faible comparativement aux valeurs trouvées dans la littérature de l'ordre de 700/800 kPa.m^{1/2} [43]. N'oublions pas que les dimensions des éprouvettes testées ne répondent pas à la norme et que la distance entre appui est plus importante que la norme. L'ajout de charge inerte sous forme de poudre diminue le K_{IC} et l'écart se creuse en augmentant la proportion de poudre dans le mélange. Il en est de même pour le système contenant l'oligomère oPEEK, plus la proportion augmente et plus le facteur d'intensité des contraintes diminue.

Par contre la différence majeure en comparaison des essais de choc charpy avec entaille est que la diminution de K_{IC} est moindre pour les systèmes contenant des charges inertes PEEK 330PF.

De plus, la température de la réaction d'addition entre les cycles époxy et les terminaisons -OH a une forte influence sur le facteur d'intensité des contraintes. En effet, pour le même mélange contenant 3% de oPEEK, la réaction d'addition à 230°C présente un résultat deux fois plus important que le mélange fonctionnalisé à 180°C. L'apport d'énergie thermique permet d'activer la réaction entre les charges et le prépolymère comme démontré au chapitre 3, assurant une augmentation de la surface d'adhésion qui est un obstacle à la propagation de fissure. D'autres auteurs tels que Les travaux de Yoon et al. [163] ont montré qu'une affinité chimique est essentielle pour que le renforcement soit conséquent.

Afin d'affiner notre analyse, une étude complémentaire de visualisation des faciès de rupture a été effectuée pour comprendre le comportement au choc des différentes matrices en faisant varier la proportion de oPEEK ajoutée dans le mélange et les résultats sont présentés à la Figure 103.

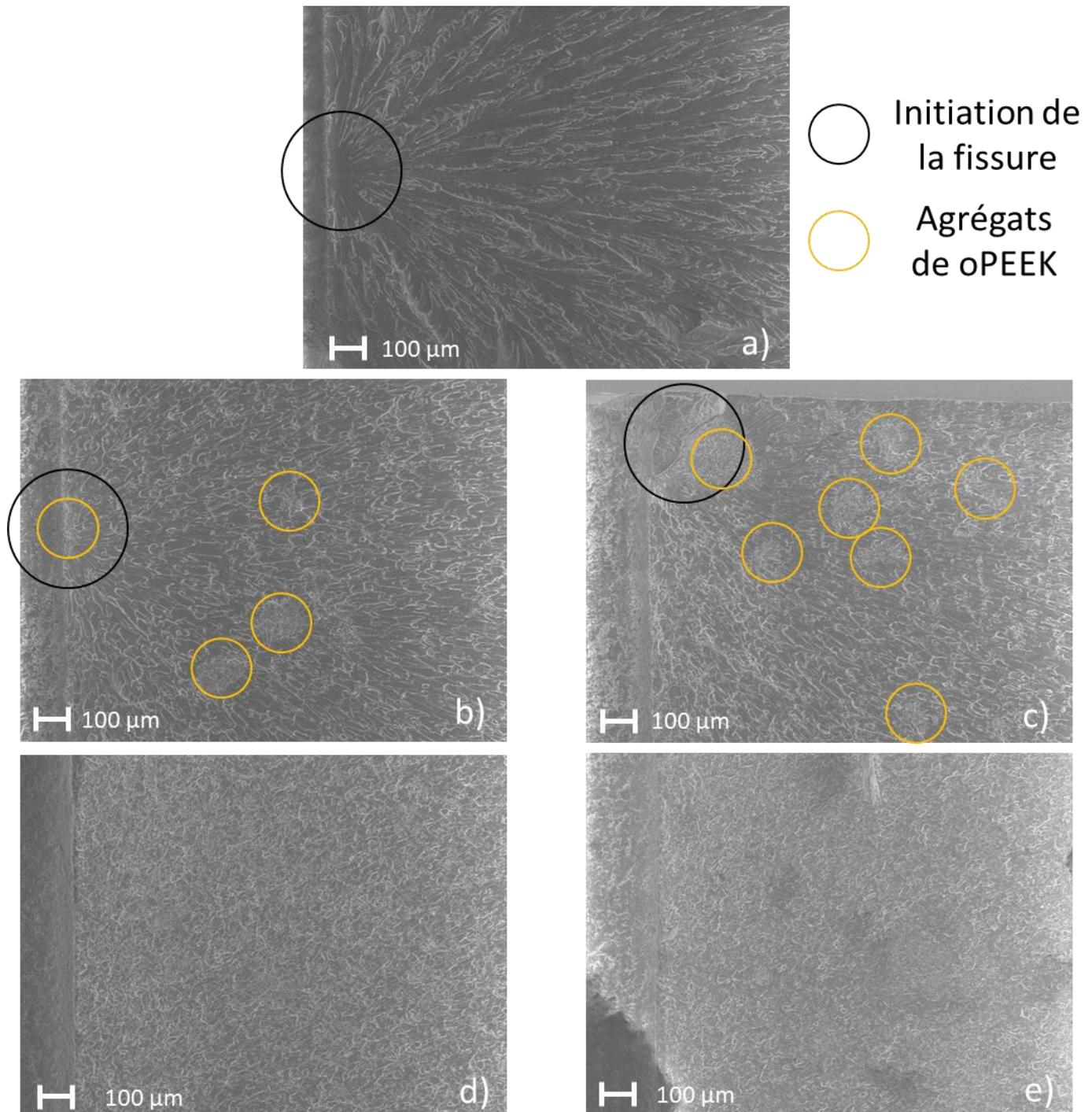


Figure 103 : Micrographies MEB zoom x200 a) DER/IPDA/0% oPEEK b) DER/IPDA/3% oPEEK c) DER/IPDA/5% oPEEK d) DER/IPDA/10% oPEEK e) DER/IPDA/25% oPEEK

Un zoom à plus fort grandissement est montré à la Figure 104 afin d'analyser le comportement de la propagation de la fissure lorsqu'elle rencontre une particule de oPEEK.

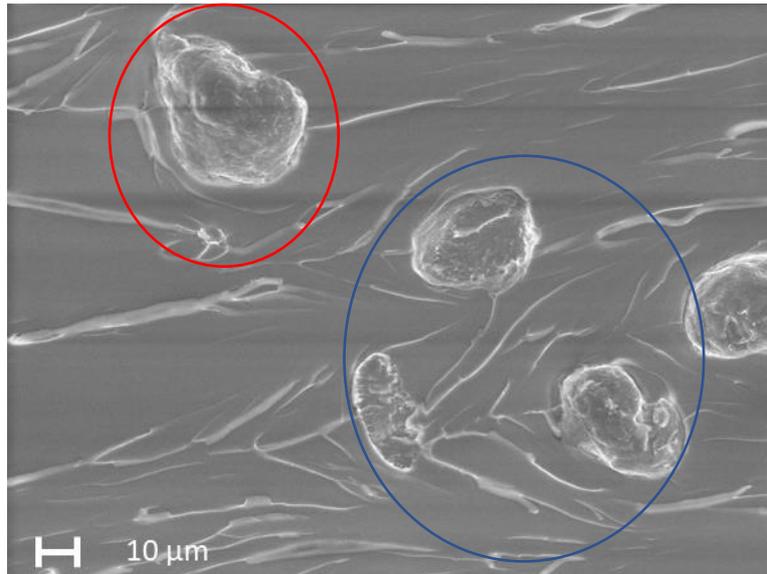


Figure 104 : Micrographies MEB zoom x1500 mélange DER/IPDA/5% oPEEK

L'observation MEB de la résine pure avec un zoom x1000 est présentée en Figure 105 avec son mode topographie.

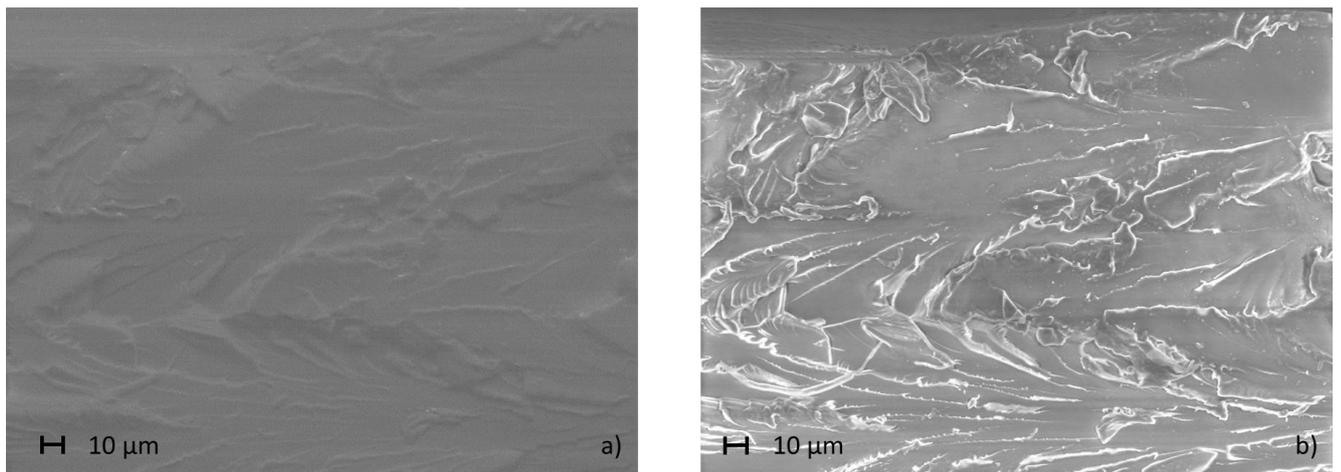


Figure 105 : Micrographies MEB zoom x1000 mélange DER/IPDA a) topographie b) visualisation

La micrographie (Figure 105 a)) en mode topographie montre des zones successives lisses et rugueuses. La propagation des fissures n'est pas uniforme. Les fissures se multiplient puis changent de direction avant qu'une autre fissure apparaisse. Ceci est caractéristique d'un comportement fragile avec une propagation de la fissure en mode stick-slip comme déjà évoqué.

L'initiation de la fissure est observable pour les mélanges contenant 0, 3 et 5% de oPEEK, Figure 103. Elle est matérialisée par une zone lisse de forme relativement circulaire qui montre l'endroit le plus fragile de chaque éprouvette. La propagation des fissures démarre clairement de ce point et se propage dans toutes les directions. Des observations similaires ont été observées avec des résines époxy modifiées avec des particules de silice [164]. Il a été montré que la fissure partait du voisinage des particules et se propageait dans la matrice, voire s'initiait dans la particule pour les particules de silice les plus grosses. Cette zone d'initiation est composée d'un agglomérat de particules de oPEEK pour les échantillons en contenant.

La zone d'initiation permet également de définir le sens de la fissuration qui s'effectue donc à partir de l'entaille, c'est-à-dire de la gauche vers la droite sur nos différents clichés. L'onde créée par le choc se propage en vaguelette autour de la zone d'initiation. Elles sont de formes convexes pour la résine pure et l'ajout de oPEEK modifie la forme en concave. Ce phénomène est validé sur la micrographie de la Figure 104, où les fissures arrivant sur une particule de oPEEK sont déviées. Aucune fissure traversant les particules n'a été observée à cette échelle d'observation.

Les clichés de la Figure 103 s'éclaircissent avec l'augmentation de oPEEK dans le mélange. Cela provient du nombre de fissures qui augmente. De plus, la direction de la propagation du choc est de moins en moins visible avec l'augmentation de la proportion de oPEEK. Cela provient d'une augmentation des changements de trajectoires dû aux particules de oPEEK. Les micrographies présentent également des agglomérats de poudre. Leur nombre augmente avec la proportion de oPEEK dans le mélange. Pour les mélanges contenant 10 et 25 % de oPEEK, les particules sont tellement nombreuses que l'identification d'agglomérats n'est plus réalisable. Dans tous les cas, l'initiation de la fissure sera toujours réalisée dans la zone la plus fragile.

On retrouve des bandes de cisaillement repérées par un cercle bleu sur la Figure 105 et qui correspondent au phénomène de piégeage appelée « crack pinning ». Le « crack pinning » est un mécanisme développé par Lange et Radford [165]. La fissure peut être piégée par les particules grâce à la différence de ténacité entre la matrice et les particules qui induit une concentration de contraintes au niveau des particules. Ainsi les particules sont considérées comme des obstacles que la fissure ne peut traverser. Sous contrainte, la fissure « fléchit » entre les particules.

La présence de particules peut dévier la fissure, à défaut de la piéger comme illustré par la zone encerclée en rouge sur la Figure 105. Ce phénomène est appelé « crack path deflection ». La surface créée est plus importante lorsque la fissure est déviée, ce qui devrait conduire à une augmentation de fissure. Les deux mécanismes identifiés se retrouvent dans le cas de charges rigides et souples. Cependant, comme rappelé dans le chapitre bibliographique, d'autres phénomènes de dissipation existent dans le cas de particules souples et résilientes qui n'apparaissent pas dans nos systèmes. Au regard du très haut taux de cristallinité 71 % et 80% respectivement pour les charges de oPEEK et de PEEK 330PF et en s'appuyant sur les résultats d'indentation (Figure 97) qui prouvent que les particules de oPEEK sont un peu plus rigides que la matrice, les deux types de particules peuvent être considérés à comportement rigide. De plus M. Talbott and al [166] ont montré que le facteur d'intensité des contraintes K_{1C} diminue avec le taux de cristallinité.

Dans le cas, d'ajout de polyethersulfone à terminaisons hydroxyles dissous préalablement dans le prépolymère, Mimura et al. [167] ont mis en évidence la variation de la ténacité en fonction de la proportion de PES dans le mélange mais aussi en fonction de la cuisson réalisée comme montré à la Figure 106. L'explication réside dans la miscibilité du PES avec l'époxy pour certains pourcentages et à certaines températures. Dès lors il apparaît que, suivant le type de morphologie, de nodulaire à bi-continue, la réponse à l'impact varie. L'immiscibilité du PEEK dans l'époxy ne permet pas de modifier la morphologie du mélange. Ce point entérine que les deux types de charge de PEEK agissent comme

des particules rigides dont la répartition dans le mélange est nodulaire. Une observation similaire est constatée dans les travaux de Rossetti et al. [168]

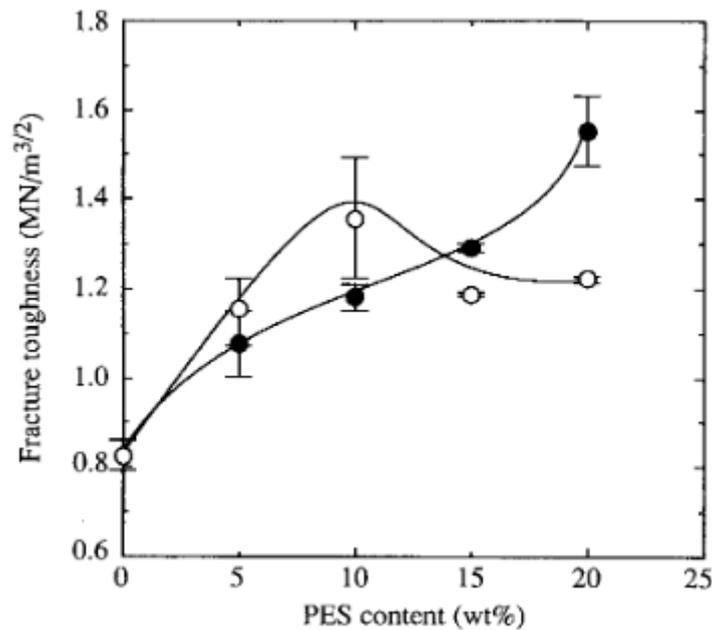


Figure 106 : Variation de la ténacité à rupture d'un système thermodurcissable/PES en fonction de la température de réticulation, ● 140°C et ○ 180°C [167]

Contrairement aux résultats expérimentaux de Francis et al [155] qui montrent que la réaction d'addition entre le système DGEBA/DDS et des oPEEK changent très peu les valeurs des modules élastiques, des contraintes et allongement à la rupture, nos systèmes accusent des baisses de contraintes et d'allongement à la rupture avec une augmentation des modules. La chute de résilience peut s'expliquer en partie par cette fragilisation par rigidification.

Sur l'ensemble des micrographies, le phénomène prédominant est le « crack-pinning ». Ce mécanisme est d'intensité d'autant plus forte que la différence de ténacité entre la matrice et les particules est grande. Comme indiqué dans le chapitre 2, le PEEK 330PF est plus cristallin que les oligomères oPEEK avec des taux de cristallinité respectifs de 80% et 71%. R.A Chivers et al [169] ont montré que K_{1c} diminuait quand le taux de cristallinité augmentait. On émet donc l'hypothèse que la différence de ténacité peut être faible entre le système époxy-amine et les charges impliquant un mécanisme de crack-pinning peu énergétique.

Un point essentiel à retenir est aussi la sous-réticulation des systèmes contenant des oligomères oPEEK et à moindre importance pour le système DER332/IPDA/PEEK5% suivant le cycle de réticulation. En effet, nous avons déjà commenté la chute des T_g au chapitre 3 et une probable hétérogénéité de réticulation. Les taux de conversion pour les différents systèmes sont calculés à partir de l'équation de Di Benedetto qui les relie à la T_g .

$$\frac{T_g - T_g(0)}{T_g(\infty) - T_g(0)} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha}$$

Équation 71

Avec T_g correspond à l'état de réticulation au taux de conversion α , $T_g(0)$ correspond à la T_g non réticulé, $T_g(\infty)$ correspond à la T_g du système entièrement réticulé et le ratio λ entre les valeurs de

ΔC_p après et avant réticulation. Pour le système DER332/IPDA les valeurs des différents paramètres de l'équation sont regroupées dans le Tableau 24

Système	$T_g(0)$	$\Delta C_p(0)$	$T_g(\infty)$	$\Delta C_p(\infty)$	λ
DER332/IPDA	-37	0,64	171	0,25	0,39

Tableau 24 : Paramètres système DER332/IPDA

Les taux de conversion théoriques pour les différents systèmes sont regroupés dans le Tableau 25.

Système	α (%)
DER332/IPDA	1
DER332/IPDA/oPEEK3%	98
DER332/IPDA/oPEEK25%	89
DER332/IPDA/PEEK5%	95

Tableau 25 : Taux de conversion théorique

M.J. Marks et al. [43] ont montré que K_{1C} varie avec le taux de conversion d'un système DER332-amine en passant par des extremums dont la valeur varie avec le type d'amine. Un focus sur le couple DER332/IPDA montre que la valeur de K_{1C} est minimale pour un taux de conversion autour de 92%. Une moins bonne résilience et donc une plus faible valeur de K_{1C} pour les systèmes chargés de oPEEK s'explique en partie par le taux de conversion. Cette interprétation est corroborée par la plus haute valeur de K_{1C} pour le système DER332/IPDA/PEEK33OSP. En effet il faut plus d'énergie pour rompre les liens de réticulation dans un réseau plus dense (Tableau 26).

Conclusion

Mesurer un niveau de résilience dépend grandement de l'essai utilisé, de la forme de l'éprouvette ainsi que de la présence d'une entaille ou pas. L'ensemble de ces paramètres de test peuvent faire basculer un comportement de ductile à fragile pour une vitesse de test donnée. Un autre point essentiel est la morphologie de mélange. Dans notre cas et pour les fractions massiques de PEEK ou oPEEK étudiées, la morphologie présente des nodules de charges de PEEK et oPEEK dans une matrice époxy-amine. Il est alors essentiel de s'assurer de la répartition la plus homogène possible d'agrégats de particules dans l'épaisseur de l'éprouvette. Ce passage d'une répartition hétérogène, voire bicouche à une répartition plus uniforme a conduit à une chute de la résilience de l'ensemble des systèmes étudiés comparativement au système de référence époxy-amine. La réaction d'addition entre les oligomères oPEEK et les prépolymères époxy est effective mais relativement faible et de nombreuses particules ne sont donc pas liées à la matrice créant ainsi des fragilités. De plus, le haut taux de cristallinité des oPEEK et des PEEK33OPF en font des polymères rigides et donc moins résilients. La notion de flexibilité dans le réseau n'est donc pas atteinte. Il a été montré que l'ajout de charge entraîne un encombrement stérique empêchant la réticulation complète des différents systèmes. La grande sensibilité de la ténacité au taux d'avancement de la réaction peut expliquer, au moins en partie la baisse de la résilience des systèmes chargés.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte industriel de la société LAUAK Innovative Solutions. Leur axe de travail principal est d'étendre l'utilisation des matériaux composites pour des applications aéronautiques. Pour cela, ils ont développé un procédé permettant la mise en œuvre de composites tièdes. Des travaux précédents de thèse ont été menés sur les résines phénoliques et leur utilisation à haute température, et sur la mise en forme de composites carbone/PEEK. Ce dernier présente une stabilité thermique intéressante, une bonne résilience mais sa haute viscosité ne permet pas de le mettre en forme par procédé injection ou RTM.

La convergence de ses connaissances a amené la réflexion de réaliser une matrice hybride entre thermoplastique et thermodurcissable avec l'objectif d'obtenir une viscosité faible et une facilité de mise en œuvre tout en gardant de hautes propriétés thermiques et mécaniques.

La collaboration avec l'institut Charles Gerhardt Montpellier a permis de synthétiser un oligomère de PEEK à terminaisons hydroxyles (oPEEK). Sa nature chimique a été confirmée par infrarouge par comparaison avec un produit PEEK du commerce. Sa difficulté de solubilité a complexifié sa phase de caractérisation. Il a fallu sulfoner le matériau afin de pouvoir le rendre soluble et le caractériser par RMN afin d'obtenir sa masse molaire moyenne (5070 g/mol) et distribution massique. La polymolécularité large des oligomères synthétisés mesurées par SEC est répartie en 3 groupes centrés sur 3700, 7900 et 20 000 g/mol. Malgré une masse molaire réduite pour un PEEK, l'oligomère présente une température de fusion importante à 325°C. La cristallinité du matériau a été évaluée à 71%. La phase amorphe du matériau est donc faible (29%) et peut expliquer la non-visualisation de la température de transition vitreuse. L'oligomère à terminaisons hydroxyles se présente sous forme de poudre solide avec un diamètre moyen de 38µm et une distribution large allant de 18 à 48 µm.

La réaction d'addition entre l'oligomère à terminaisons hydroxyles et le prépolymère époxy a permis de créer des chaînes hybrides de PEEK à terminaisons époxy. Cependant, le oPEEK n'est pas entièrement soluble dans l'époxy. Un maintien de la température à 180°C comme préconisé par Bejoy Francis dans ses travaux sur des mélanges de systèmes époxy-amine et d'oligomère oPEEK, ne permet pas de faire évoluer la morphologie du mélange dictée par séparation de phase. L'étude menée par calorimétrie et analyse thermomécanique a permis de montrer que la réaction n'est pas complète à 180°C. Une augmentation de la température sans risque de dégrader les monomères époxy ne peut permettre de parfaire la réaction qui aurait pu être plus avancée si la température de fusion des oPEEK était atteinte. Dans le cas d'une réaction d'addition totale, les chaînes hybrides ne représenteraient que 0,21 et 2,24 % des chaînes pour des mélanges contenant respectivement 3 et 25 % en masse de oPEEK. Ce faible résultat provient de la différence de masse molaire entre le prépolymère et le oPEEK qui est respectivement de 340 et 5070 g/mol. Le fait de réduire la masse molaire du oPEEK n'est pas forcément recommandé car son taux de cristallinité risque d'augmenter et la réaction sera gênée par les cristallites. Un axe d'amélioration serait d'obtenir une dispersion plus fine des poudres de oPEEK par tamisage mécanique. Comme la réaction d'addition touche un nombre faible de chaînes, il n'a pas été possible de quantifier cette réaction. Cependant, il a été montré que le système contenant 3% de oPEEK avait un meilleur rendement que les autres très probablement dû à une meilleure dispersion des charges de oPEEK compte tenu de la faible proportion. Il a aussi été prouvé qu'en augmentant la température de la réaction d'addition, le nombre de fonctions oxiranes réagissant avec le oPEEK augmentait. Il est aussi intéressant de noter que la viscosité du système DER332/oPEEK3% vaut 471 mPa.s, viscosité compatible avec la mise en œuvre par RTM, sachant que l'ajout du durcisseur IPDA diminuera la viscosité de l'ensemble.

La réaction de réticulation de la partie thermodurcissable a été étudiée en fonction de la proportion de charges oPEEK dans le mélange. L'étude par DSC a montré qu'il était possible d'atteindre une Tg équivalente pour tous les systèmes mais avec un apport énergétique plus important. Cependant les enthalpies de réticulations diffèrent selon les mélanges et deux paramètres ont été identifiés. Le premier est chimique et concerne la réaction d'addition qui consomme des cycles oxiranes et ne sont donc plus disponibles pour réagir avec l'amine. Le second est un paramètre physique qui correspond à l'encombrement stérique provoqué par les chaînes de thermoplastiques qui ont une masse molaire 15 fois supérieure au prépolymère époxyde.

La réalisation d'éprouvettes de torsion rectangulaire suivant un cycle de cuisson optimisé pour le système de référence époxy-amine, a permis de mettre en évidence un manque de réticulation pour les éprouvettes chargées. Les éprouvettes contenant du oPEEK sont plus impactées que les éprouvettes contenant du PEEK 330 pf. Les courbes thermomécaniques pour les systèmes contenant du oPEEK présentent une double relaxation α contre une seule pour le système chargé avec du PEEK 330pf. Ces différences de mobilité macromoléculaire témoignent d'interactions interfaciales différentes résultant des liaisons covalentes créées entre les monomères époxy et des oPEEK et de ponts hydrogènes intra et intermoléculaires. L'étalement des relaxations en température associées aux valeurs de Tg prouvent une réticulation hétérogène et incomplète qui est provoquée par l'encombrement stérique.

La caractérisation AFM a validé l'adhésion entre la matrice thermodurcissable et le oPEEK lorsque la réaction entre les deux éléments avait eu lieu. Il a été remarqué également que la rigidité de l'oligomère était légèrement supérieure à celle de la matrice.

Le module Young relevé en traction est similaire pour l'ensemble des systèmes. Par contre, la contrainte et l'allongement à la rupture sont plus faibles pour les systèmes contenant du oPEEK et diminue avec l'augmentation de sa proportion. Le comportement en flexion montre que l'ajout de charges inertes- PEEK330PF- ou réactives-oPEEK- rigidifie et fragilise la matrice, ce qui se traduit par l'augmentation du module et la diminution de la contrainte et l'allongement à rupture.

Dans le cas de la résilience et de la ténacité, le constat est le même. L'ajout de charges PEEK 330 PF et/ou d'oPEEK diminue d'autant plus la résilience et la ténacité que la proportion de thermoplastique augmente. Cependant, en augmentant la température de 180°C à 230°C lors de la réaction d'addition entre le prépolymère et le oPEEK, la ténacité est deux fois plus importante mais reste inférieure à celle de la résine pure. L'apport d'énergie thermique permet d'augmenter la réaction et d'addition et se traduit par une augmentation de la surface d'adhésion qui est un obstacle à la propagation de la fissure.

Un facteur expliquant la moindre performance des systèmes chargés comparativement au système de référence époxy-amine est la sensibilité de la ténacité au taux d'avancement de la réaction. Une hypothèse est aussi que l'écart de ténacité entre la matrice et les charges est trop faible pour générer beaucoup de dissipation viscoélastique par bande de cisaillement durant le « crack pinning ».

Il serait intéressant de tester d'autres prépolymères époxy avec une température de dégradation plus importante qui permettront d'augmenter la réaction d'addition avec l'oligomère de PEEK. La surface d'adhésion serait augmentée et permettrait une amélioration des propriétés de ténacité.

Un autre point serait de travailler sur l'amorphisation de l'oligomère de PEEK qui aurait une double conséquence. La première serait de faciliter la réaction d'addition. En effet en augmentant la phase amorphe, la mobilité des chaînes au-dessus de la température de transition vitreuse sera augmentée et permettra de faire réagir un nombre plus important de terminaisons hydroxyles. La seconde

conséquence serait de diminuer la rigidité du oPEEK. Dans les deux cas la ténacité des systèmes chargés serait augmentée. Une piste possible est de synthétiser des oligomères oPEEK de masse molaire plus faible. L'idée serait que la réaction d'addition « déstructurerait » plus facilement la phase cristalline. Le contrepoint est le risque d'un taux de cristallinité plus élevé.

Annexe 1 : Résolution de l'équation différentielle :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = g(1 - \alpha)$$

1) Solution homogène de l'équation différentielle sans second membre

La résolution de l'équation différentielle sans second membre s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = 0$$

D'où :

$$\frac{\frac{dv}{dt}}{v} = -\frac{1}{\tau}$$

Soit :

$$\ln(v) = -\frac{t}{\tau} + K$$

La solution de l'équation différentielle sans second membre s'exprime donc de la manière suivante :

$$v(t) = Ce^{-\frac{t}{\tau}}$$

2) Solution particulière de l'équation différentielle avec second membre

La résolution de l'équation différentielle avec second membre s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} = g(1 - \alpha)$$

Le second membre étant une constante, la solution particulière en sera une également, d'où l'expression suivante :

$$v(t) = K$$

La dérivée de la vitesse par rapport au temps est donc nulle :

$$\frac{dv}{dt} = 0$$

Le remplacement de ces termes dans l'équation différentielle donne :

$$\frac{K}{\tau} = g(1 - \alpha)$$

L'isolation de K donne l'expression suivante :

$$K = g \times \tau(1 - \alpha)$$

La vitesse peut donc s'exprimer de cette manière :

$$v(t) = g \times \tau(1 - \alpha)$$

3) Solution générale

La solution générale de l'équation différentielle s'exprime comme la somme de la solution sans second membre avec la solution avec second membre qui s'écrit de cette manière :

$$v(t) = C e^{-\frac{t}{\tau}} + g \times \tau(1 - \alpha)$$

La détermination de la constante C se fait à la condition t=0 où la vitesse de la particule est nulle. La vitesse de sédimentation s'exprime alors de cette manière :

$$v(0) = C + g \times \tau(1 - \alpha) = 0$$

En isolant la constante C, l'expression s'écrit alors :

$$C = -g \times \tau(1 - \alpha)$$

La solution générale de l'équation différentielle s'exprime donc de cette manière :

$$v(t) = g \times \tau(1 - \alpha)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

Annexe 2 : Conception d'un outillage et moule

La conception de l'outillage et de son moule est déterminante dans la réalisation des éprouvettes. La solution a été réalisée en collaboration avec Julien COMBETTES qui est stagiaire en 3^{ème} année à l'école nationale d'ingénieurs de Tarbes (ENIT). Son travail a permis de concevoir, réaliser et optimiser une solution dans le but de pouvoir réaliser des éprouvettes de choc charpy, traction et de torsion rectangulaire.

Le Tableau 26 récapitule les fonctions que doit remplir le futur outillage et moule.

Tableau 26 : Cahier des charges de l'outillage rotomoulage et du moule

Fonctions	Critères
Fonction principale : Réaliser des éprouvettes TD/TP	Système simple et rapide à monter
Fonction complémentaire 1 : Respecter les normes des éprouvettes	Eviter la sédimentation
	Assurer la géométrie des éprouvettes
	Assurer le démoulage des éprouvettes sans endommagement
Fonction complémentaire 2 : S'adapter à la machine de rotomoulage existante	Assurer le dégazage du matériau
	Montage équilibré dans l'encombrement disponible
Fonction complémentaire 4 : Assurer la sécurité de l'opérateur	Equipement adéquate pour la manipulation de polymère thermodurcissable et thermoplastique

Le Laboratoire Génie de Production (LGP) possède une machine de rotomoulage qui a un usage pédagogique. La solution envisagée devra s'adapter à la machine existante afin de limiter les coûts pour réaliser des éprouvettes et garantir l'exploitation des résultats.

La solution envisagée est présentée à la Figure 107.

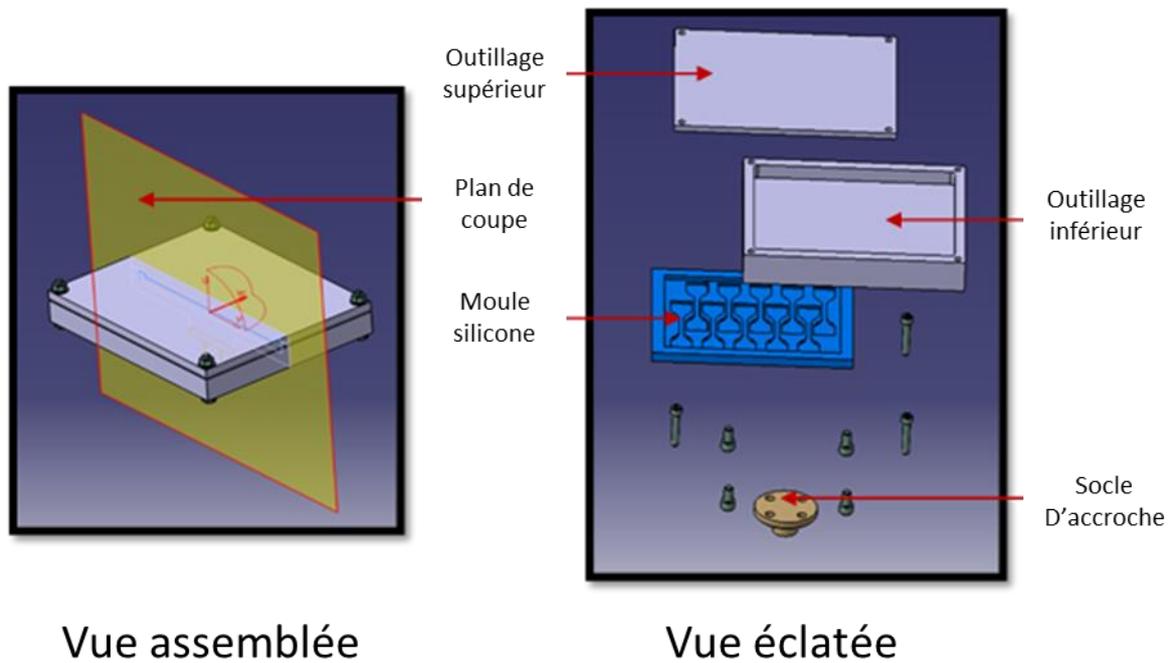


Figure 107 : solution outillage rotomoulage + moule

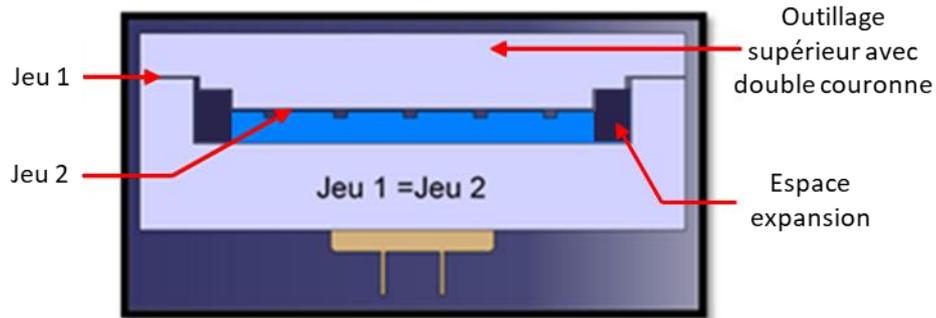
L'outillage est réalisé en aluminium par usinage en deux parties que l'on nommera supérieure et inférieure. La masse sera contrôlée ce qui assurera que le centre d'inertie du montage se trouvera sur l'axe moteur et n'endommagera pas les paliers servant au guidage de la rotation de l'axe moteur. Le moule permettant la réalisation des éprouvettes sera réalisé en silicone. Le silicone garantit la tenue en température, le respect de la géométrie des éprouvettes mais aussi la fonction de démouler les éprouvettes facilement sans les endommager. Le moule sera réalisé par moulage à partir de masters présentés en Figure 108.



Figure 108 : Photographie du master pour les éprouvettes de Choc Charpy et torsion rectangulaire

Les masters ont été usinés par la société LAUAK INNOVATIVE SOLUTION dans une résine usinable. Enfin, l'outillage s'adaptera à la machine de rotomoulage existante grâce au socle d'encreage.

Un plan de coupe de l'outillage a été réalisé afin de voir l'ensemble des pièces assemblés est présenté en figure XX



Des jeux permettent à l'utilisateur d'exercer une pression sur le silicone qui garantit l'appui de l'outillage supérieur sur le silicone. Ainsi, la matière est confinée dans les empreintes du moule silicone et ne peut s'évacuer. Les espaces prévues sur les côtés permettent l'expansion du silicone. Cette expansion est importante (9mm) et les efforts engendrés aussi. Les calculs sont présentés en annexe 3 ainsi que l'utilisation de rondelles Belleville et de leur configuration.

Annexe 3 : Calcul de l'effort engendré par dilatation du silicone

Le serrage de l'ensemble sera assuré par 4 vis associées à des rondelles élastiques. Durant le procédé de réticulation, le silicone va se dilater de manière importante. De plus, c'est un matériau dit incompressible. L'effort dû à la dilatation sera donc réparti sur les 4 vis maintenant l'ensemble de l'outillage.

Dilatation du silicone

Le silicone utilisé est de référence RTV 3428 A fourni par Gaches chimie. Son module de Young est $E = 1 \text{ MPa}$ avec un coefficient de dilatation thermique $\alpha = 5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Le moule a une épaisseur de $e = 10 \text{ mm}$ et une surface $S = 39201 \text{ mm}^2$.

La longueur d'expansion du silicone est déterminée par l'équation :

$$\Delta L = \alpha \times \Delta T \times L_0$$

ΔL : longueur expansion

α : coefficient de dilatation thermique

ΔT : delta température du silicone

L_0 : longueur initiale

La longueur d'expansion du silicone est donc de 9mm sur l'épaisseur. La contrainte engendrée est calculée avec l'Équation 72 :

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \times \frac{\Delta L}{L_0} \Leftrightarrow F = E \times S \times \frac{\Delta L}{L_0}$$

F : force

S : surface

E : module Young

Équation 72 : equation de la contrainte

L'expansion du silicone entraine une contrainte de 3430 N entre 25°C et 190°C répartie sur 4 vis, soit 858 N par appuis.

Configuration rondelle belleville

Afin de garantir un couple de serrage tout au long de la réticulation quel que soit la température, les vis sont associées à des rondelles élastiques aussi appelé rondelles belleville présentées en Figure 109.

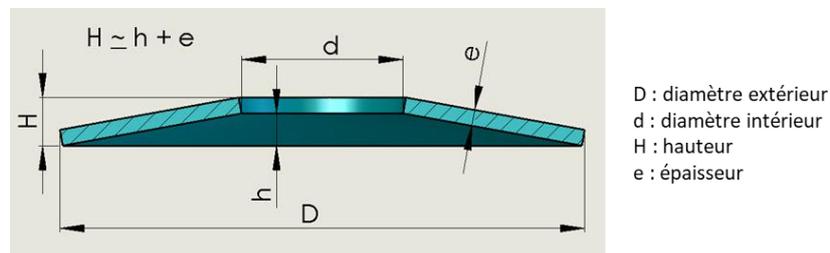


Figure 109 : schéma représentatif rondelle belleville

L'effort engendré par la dilatation du silicone entrainera la déformation des rondelles qui agiront comme un ressort. Les rondelles sont en acier inoxydable A2 ayant un module de Young $E = 190\,000$ MPa et le coefficient de poisson $\mu = 0,27$. Le domaine élastique des rondelles est présenté en Figure 110. La pression exercée sur le moule en silicone sera alors constante durant tout le procédé.

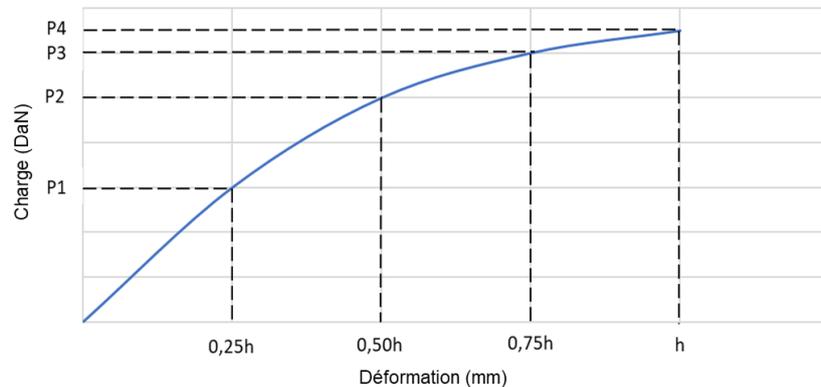


Figure 110 : Courbe du domaine élastique des rondelles belleville

Pour ne pas déformer les rondelles de manière plastique, la fiche technique conseille de travailler en dessous de la déformation $0,75xh$. Il faut donc que la rondelle résiste à l'effort engendré et supporte la course de déplacement. Pour augmenter les propriétés d'une rondelle, un ensemble peut être mis en place en opposition ou en superposition comme présenté dans la Figure 111.



Figure 111 : Schéma empilement des rondelles belleville

Ainsi, la course ou la résistance à la charge est augmentées. Le calcul de α est présenté à l'équation :

$$\alpha = \frac{1}{\pi} \times \frac{\left(\frac{\delta-1}{\delta}\right)^2}{\frac{\delta+1}{\delta-1} \frac{2}{\ln \delta}} = 3,8623 \text{ avec } \delta = \frac{D}{d} = \frac{18}{8,4} = 2,143$$

On peut donc calculer :

$$P_1 = \frac{4 \times E \times e^3 \times h_{p_1}}{(1 - \mu^2) \times \alpha \times D^2} = 449N$$

Et en déduire que :

$$\begin{aligned} P_1 &= 449N \\ P_2 &= 898N \\ P_3 &= 1347N \\ P_4 &= 1797N \end{aligned}$$

L'effort subit par chaque appui correspond donc à une déformation de P_2 soit 50% de h . Une rondelle suffit à résister à l'effort engendré par l'expansion du silicone. Cependant, une rondelle à une course de 0,2 mm et le déplacement du silicone est de 1 mm. Pour contrer ce phénomène, il faut mettre 5 rondelles en opposition ce qui permettra d'augmenter la course du ressort.

Annexe 4 : Asservissement du rotomoulage

Le moteur actuellement utilisé sur la machine de rotomoulage ne permet pas d'obtenir la vitesse de rotation du moule souhaitée. En effet, sa vitesse minimale est trop importante par rapport au calcul théorique effectué. Il serait possible de modifier la démultiplication en modifiant les engrenages mais cela engendrera des modifications mécaniques du système importantes. La solution la plus rapide et la moins coûteuse est d'asservir le moteur pour le forcer à faire des temporisations dans des positions souhaitées, elle est présentée dans la Figure 112.

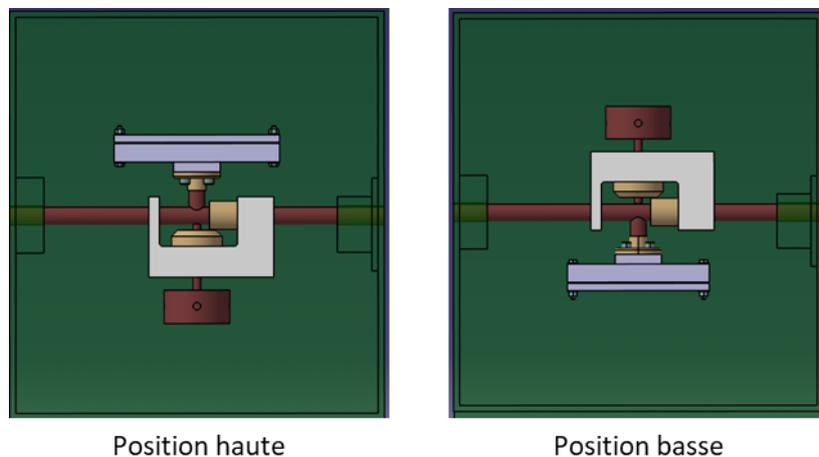


Figure 112 : Schéma de positionnement de l'outillage de rotomoulage

Le problème de répartition des charges dans la matrice époxyde se trouve dans l'épaisseur des éprouvettes. Ce phénomène a arbitré le choix des positions choisies.

Le système permettant l'asservissement du moteur est présenté en Figure 113.

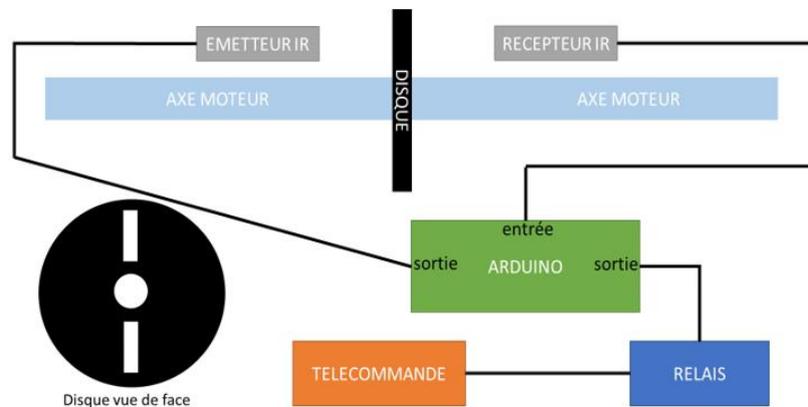


Figure 113 : Schéma du système d'asservissement

Le pilotage de l'asservissement sera assuré par une carte Arduino. L'identification des positions se fera grâce à un disque doublement perforé fixé à l'axe moteur. Le signalement de la position sera assuré par un émetteur infrarouge qui envoie des ondes à un récepteur. La communication entre les deux se fera par les trous présents sur le disque. Le récepteur enverra l'information à la carte Arduino qui via un relai stoppera le moteur pour une temporisation souhaitée. Le temps de communication entre chaque élément est de l'ordre de la milliseconde qui assure donc la précision du système.

Référence bibliographique :

- [1] L. Martineau, « Mise en forme de composites carbone/PEEK dans le domaine caoutchoutique », thèse, Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux, 2018.
- [2] O. Olabis, *Polymer-Polymer Miscibility*. Elsevier, 2012.
- [3] M. T. Demeuse, *High Temperature Polymer Blends*. Elsevier Science, 2014.
- [4] J. Furukawa, « Blend rules for homogenous and heterogenous systems », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, n° 1, p. 187-191, janv. 1994.
- [5] F. S. Bates, « Polymer-Polymer Phase Behavior », *Science*, vol. 251, n° 4996, p. 898-905, févr. 1991.
- [6] C. A. Fleisher, J. T. Koberstein, V. Krukons, et P. A. Wetmore, « The Effect of End Groups on Thermodynamics of Immiscible Polymer Blends. 1. Interfacial Tension », *Macromolecules*, vol. 26, p. 4172-4178, 1993.
- [7] H.-J. Cantow et O. Schulz, « Effect of chemical and configurational sequence distribution on the miscibility of polymer blends », *Polym. Bull.*, vol. 15, n° 6, p. 539-545, juin 1986.
- [8] H. W. Kammer, J. Kressler, et C. Kummerloewe, « Phase behavior of polymer blends — Effects of thermodynamics and rheology », in *Polymer Characteristics*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1993, p. 31-85.

- [9] T. Hino, S. M. Lambert, D. S. Soane, et J. M. Prausnitz, « Miscibilities in binary copolymer systems », *Polymer*, vol. 34, n° 22, p. 4756-4761, janv. 1993.
- [10] « Strategies for compatibilization of polymer blends - ScienceDirect ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670097000543>. [Consulté le: 28-mars-2020].
- [11] D. W. van Krevelen et K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier, 2009.
- [12] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, et A. Vassilikou-Dova, « Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers », *Mater. Lett.*, vol. 62, n° 17-18, p. 3152-3155, juin 2008.
- [13] T. G. FOX, « Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Poly-mer System », *Bull Am Phys Soc*, vol. 1, p. 123, 1956.
- [14] M. Gordon et J. S. Taylor, « Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers », *J. Appl. Chem.*, vol. 2, n° 9, p. 493-500, sept. 1952.
- [15] T. K. Kwei, « The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures », *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 22, n° 6, p. 307-313, juin 1984.
- [16] J. W. McBain et D. G. Hopkins, « On adhesives and adhesive action », *J. Phys. Chem.*, vol. 29, n° 2, p. 188-204, 1925.
- [17] S. Buchan et W. D. Rae, « Chemical Nature of the Rubber-To-Brass Bond », *Rubber Chem. Technol.*, vol. 19, n° 4, p. 968-986, déc. 1946.
- [18] H. Schonhorn et L. H. Sharpe, « Surface tension of molten polypropylene », *J. Polym. Sci. [B]*, vol. 3, n° 3, p. 235-237, mars 1965.
- [19] B. V. Derjaguin et V. P. Smilga, « Electronic Theory of Adhesion », *J. Appl. Phys.*, vol. 38, n° 12, p. 4609-4616, nov. 1967.
- [20] S. S. Voyutskii et V. L. Vakula, « The role of diffusion phenomena in polymer-to-polymer adhesion », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, n° 2, p. 475-491, mars 1963.
- [21] J. J. Bikerman, « CAUSES OF POOR ADHESION: WEAK BOUNDARY LAYERS », 01-mai-2002. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie51403a010>.
- [22] B. Freudig, S. Hoge Kamp, et H. Schubert, « Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 38, n° 4-6, p. 525-532, sept. 1999.
- [23] T. F. Tadros, « Industrial applications of dispersions », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 46, p. 1-47, déc. 1993.
- [24] P. M. Heertjes et W. C. Witvoet, « Some aspects of the Wetting of powders », *Powder Technol.*, vol. 3, n° 1, p. 339-343, oct. 1969.
- [25] « Theoretical prediction of the minimum stirrer speed in mechanically agitated suspensions », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 37, n° 6, p. 503-510, nov. 1998.
- [26] « Suspending of solid particles in liquid by agitators - ScienceDirect ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009250958850319>. [Consulté le: 25-mars-2020].
- [27] « Réacteurs chimiques (Les) - EUZEN Jean-Paul - TRAMBOUZE Pierre - WAUQUIER Jean-Pierre ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.editionstechnip.com/fr/catalogue-detail/480/reacteurs-chimiques-les.html>. [Consulté le: 25-mars-2020].
- [28] « The influence of suspended solid material on the gas-liquid mass transfer in stirred gas-liquid contactors », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 32, n° 5, p. 563-566, janv. 1977.
- [29] « Aggregate formation in colloidal dispersions », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 131, n° 1-3, p. 193-201, janv. 1998.
- [30] « Adhesion and aggregation of fine particles », *Powder Technol.*, vol. 121, n° 2-3, p. 223-229, nov. 2001.
- [31] « The dispersion of powders in liquids — an introduction », *Powder Technol.*, vol. 17, n° 2, p. 157-162, juill. 1977.

- [32] D. W. Park et R. J. Roe, « Effect of added block copolymer on the phase-separation kinetics of a polymer blend. 2. Optical microscopic observations », 01-mai-2002. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00019a018>.
- [33] I. M. Ward et D. W. Hadley, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. 19930000.
- [34] E. Orowan, « Fracture and strength of solids », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 12, n° 1, p. 185–232, janv. 1949.
- [35] J. D. LeMay et F. N. Kelley, « Structure and ultimate properties of epoxy resins », in *Epoxy Resins and Composites III*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1986, p. 115-148.
- [36] A. J. Kinloch, « Mechanics and mechanisms of fracture of thermosetting epoxy polymers », in *Epoxy Resins and Composites I*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1985, p. 45-67.
- [37] D. C. Phillips, J. M. Scott, et M. Jones, « Crack propagation in an amine-cured epoxide resin », *J. Mater. Sci.*, vol. 13, n° 2, p. 311-322, févr. 1978.
- [38] S. Yamini et R. J. Young, « “Effect of environment on stability of cracking in brittle polymers” », *J. Mater. Sci.*, vol. 13, n° 10, p. 2287-2289, oct. 1978.
- [39] S. Yamini et R. J. Young, « Crack propagation in and fractography of epoxy resins », *J. Mater. Sci.*, vol. 14, n° 7, p. 1609-1618, juill. 1979.
- [40] R. J. Young et P. W. R. Beaumont, « Crack propagation and arrest in epoxy resins », *J. Mater. Sci.*, vol. 11, n° 4, p. 776-779, avr. 1976.
- [41] R. . Gledhill, A. J. KINLOCH, S. Yamini, et R. J. Young, « Relationship between mechanical properties of and crack propagation in epoxy resin adhesives », *Polymer*, vol. 19, n° 5, p. 574-582, mai 1978.
- [42] J. M. Scott, G. M. Wells, et D. C. Phillips, « Low temperature crack propagation in an epoxide resin », *J. Mater. Sci.*, vol. 15, n° 6, p. 1436-1448, juin 1980.
- [43] M. J. Marks et R. V. Snelgrove, « Effect of Conversion on the Structure–Property Relationships of Amine-Cured Epoxy Thermosets », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, n° 4, p. 921-926, avr. 2009.
- [44] R. J. Morgan, J. E. O’neal, et D. L. Fanter, « The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies », *J. Mater. Sci.*, vol. 15, n° 3, p. 751-764, mars 1980.
- [45] A. Sabra, T. M. Lam, J. P. Pascault, M. F. Grenier-Loustalot, et P. Grenier, « Characterization and behaviour of epoxy-based diaminodiphenylsulphone networks », *Polymer*, vol. 28, n° 6, p. 1030-1036, mai 1987.
- [46] R. J. Varley, J. H. Hodgkin, et G. P. Simon, « Toughening of trifunctional epoxy system. V. Structure–property relationships of neat resin », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, n° 2, p. 237-248, juill. 2000.
- [47] S. Luo, J. Leisen, et C. P. Wong, « Study on mobility of water and polymer chain in epoxy and its influence on adhesion », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, n° 1, p. 1-8, juill. 2002.
- [48] L. El-Sa’ad, M. I. Darby, et B. Yates, « Moisture absorption by epoxy resins: The reverse thermal effect », *J. Mater. Sci.*, vol. 25, n° 8, p. 3577-3582, août 1990.
- [49] B. De’Nève et M. E. R. Shanahan, « Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra », *Polymer*, vol. 34, n° 24, p. 5099-5105, déc. 1993.
- [50] V.-T. Truong, « Relation between the micromechanics of the crack tip and the fracture toughness of crosslinked epoxy », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 8, n° 4, p. 442-444, avr. 1989.
- [51] C. K. Riew, « Rubber-toughened plastics », *Adv. Chem. Ser. USA*, 1989.
- [52] C. K. Riew et J. K. Gillham, *Rubber-modified thermoset resins*. American Chemical Society, 1984.
- [53] D. Chen, J. P. Pascault, R. J. Bertsch, R. S. Drake, et A. R. Siebert, « Synthesis, characterization, and properties of reactive liquid rubbers based on butadiene–acrylonitrile copolymers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, n° 11, p. 1959-1970, 1994.
- [54] T. Pascal, R. Mercier, et B. Sillion, « New semi-interpenetrating polymeric networks from linear polyimides and thermosetting bismaleimides: 2. Mechanical and thermal properties of the blends », *Polymer*, vol. 31, n° 1, p. 78-83, janv. 1990.
- [55] E. Girard-Reydet, J. P. Pascault, et H. R. Brown, « Splat: A Nonequilibrium Morphology on the Way to a Microemulsion | Macromolecules ». [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ma002241x>. [Consulté le: 30-août-2020].

- [56] S. Ritzenthaler, F. Court, E. Girard-Reydet, L. Leibler, et J. P. Pascault, « ABC Triblock Copolymers/Epoxy–Diamine Blends. 2. Parameters Controlling the Morphologies and Properties | *Macromolecules* ». [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma0211075>. [Consulté le: 30-août-2020].
- [57] V. Rebizant *et al.*, « Chemistry and Mechanical Properties of Epoxy-Based Thermosets Reinforced by Reactive and Nonreactive SBMX Block Copolymers », *Macromolecules*, vol. 37, n° 21, p. 8017-8027, oct. 2004.
- [58] J. M. Dean, R. B. Grubbs, W. Saad, R. F. Cook, et F. S. Bates, « Mechanical properties of block copolymer vesicle and micelle modified epoxies », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 41, n° 20, p. 2444-2456, oct. 2003.
- [59] J. Wu, Y. S. Thio, et F. S. Bates, « Structure and properties of PBO–PEO diblock copolymer modified epoxy », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, n° 15, p. 1950-1965, août 2005.
- [60] D. Arencón et J. I. Velasco, « Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites », *Materials*, vol. 2, n° 4, p. 2046-2094, déc. 2009.
- [61] T. M. H. Nguyen, « Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique », phdthesis, Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [62] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, et R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. CRC Press, 2002.
- [63] D. Ratna, A. K. Banthia, et P. C. Deb, « Toughening of epoxy resin using acrylate-based liquid rubbers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, n° 4, p. 716-723, oct. 2000.
- [64] N. Chikhi, S. Fellahi, et M. Bakar, « Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber », *Eur. Polym. J.*, vol. 38, n° 2, p. 251-264, févr. 2002.
- [65] A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, et D. L. Hunston, « Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies », *Polymer*, vol. 24, n° 10, p. 1341-1354, oct. 1983.
- [66] A. J. Kinloch, S. J. Shaw, et D. L. Hunston, « Deformation and fracture behaviour of a rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria », *Polymer*, vol. 24, n° 10, p. 1355-1363, oct. 1983.
- [67] C. B. Bucknall et I. K. Partridge, « Phase separation in crosslinked resins containing polymeric modifiers », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, n° 1, p. 54-62, janv. 1986.
- [68] J. N. Sultan et F. J. McGarry, « Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 13, n° 1, p. 29-34, janv. 1973.
- [69] Y. Huang, A. J. Kinloch, R. J. Bertsch, et A. R. Siebert, « Particle—Matrix Interfacial Bonding », in *Toughened Plastics I*, vol. 233, 0 vol., American Chemical Society, 1993, p. 189-210.
- [70] S. Kunz-Douglass, P. W. R. Beaumont, et M. F. Ashby, « A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites », *J. Mater. Sci.*, vol. 15, n° 5, p. 1109-1123, mai 1980.
- [71] R. A. Pearson et A. F. Yee, « Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies », *J. Mater. Sci.*, vol. 26, n° 14, p. 3828-3844, juill. 1991.
- [72] C. B. Bucknall et T. Yoshii, « Relationship between structure and mechanical properties in rubber-toughened epoxy resins », *Br. Polym. J.*, vol. 10, n° 1, p. 53-59, mars 1978.
- [73] A. F. Yee et R. A. Pearson, « Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 7, p. 2462-2474, juill. 1986.
- [74] D. Verchere, J. P. Pascault, H. Sautereau, S. M. Moschiar, C. C. Riccardi, et R. J. J. Williams, « Rubber-Modified epoxies. IV. Influence of morphology on mechanical properties », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, n° 2, p. 293-304, juill. 1991.
- [75] C. K. Riew, A. R. Siebert, et E. H. Rowe, « Compositions containing epoxy resin, chain extender, functionally terminated elastomer and curing agent », 20-déc-1971.
- [76] W. D. Bascom, R. Y. Ting, R. J. Moulton, C. K. Riew, et A. R. Siebert, « The fracture of an epoxy polymer containing elastomeric modifiers », *J. Mater. Sci.*, vol. 16, p. 2657-2664, 1981.
- [77] T. K. Chen et Y. H. Jan, « Fracture mechanism of toughened epoxy resin with bimodal rubber-particle size distribution », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, n° 1, p. 111-121, janv. 1992.
- [78] S. C. Kunz, J. A. Sayre, et R. A. Assink, « Morphology and toughness characterization of epoxy resins modified with amine and carboxyl terminated rubbers », *Polymer*, vol. 23, n° 13, p. 1897-1906, déc. 1982.

- [79] H.-B. Wang, S.-J. Li, et J.-Y. Ye, « Photosynthesis and application of polyfunctional poly(n-butyl acrylate) elastomers for use in epoxy resin toughening », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 44, n° 5, p. 789-797, févr. 1992.
- [80] T. K. Chen et Y. H. Jan, « Toughening mechanism for a rubber-toughened epoxy resin with rubber/matrix interfacial modification », *J. Mater. Sci.*, vol. 26, n° 21, p. 5848-5858, nov. 1991.
- [81] W. J. Cantwell et H. H. Kausch, « Fracture behaviour of epoxy resins », in *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Springer, Dordrecht, 1993, p. 144-174.
- [82] Y. Huang et A. J. KINLOCH, « The role of plastic void growth in the fracture of rubber-toughened epoxy polymers », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, p. 484-487, 1992.
- [83] K.-F. Lin et Y.-D. Shieh, « Core-shell particles designed for toughening the epoxy resins. II. Core-shell-particle-toughened epoxy resins », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 70, n° 12, p. 2313-2322, déc. 1998.
- [84] L. Bécu-Longuet, A. Bonnet, C. Pichot, H. Sautereau, et A. Maazouz, « Epoxy networks toughened by core-shell particles: Influence of the particle structure and size on the rheological and mechanical properties », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 72, n° 6, p. 849-858, mai 1999.
- [85] R. J. Day, P. A. Lovell, et A. A. Wazzan, « Thermal and mechanical characterization of epoxy resins toughened using preformed particles », *Polym. Int.*, vol. 50, n° 8, p. 849-857, août 2001.
- [86] H.-J. Sue, « Craze-like damage in a core-shell rubber-modified epoxy system », *J. Mater. Sci.*, vol. 27, n° 11, p. 3098-3107, juin 1992.
- [87] Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo, et T. Matsumoto, « Effect of particle size on the fracture toughness of epoxy resin filled with spherical silica », *Polymer*, vol. 33, n° 16, p. 3415-3426, janv. 1992.
- [88] L. Boogh, B. Pettersson, et J.-A. E. Manson, « Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins », *Polymer*, vol. 40, n° 9, p. 2249-2261, avr. 1999.
- [89] H. Wu, J. Xu, Y. Liu, et P. Heiden, « Investigation of readily processable thermoplastic-toughened thermosets. V. Epoxy resin toughened with hyperbranched polyester », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 72, n° 2, p. 151-163, avr. 1999.
- [90] D. R. Paul, *Polymer Blends Volume 1*. Elsevier, 2012.
- [91] C. B. Bucknall et I. K. Partridge, « Phase separation in epoxy resins containing polyethersulphone », *Polymer*, vol. 24, n° 5, p. 639-644, mai 1983.
- [92] E. Girard-Reydet, H. Sautereau, et J. P. Pascault, « Use of block copolymers to control the morphologies and properties of thermoplastic/thermoset blends », *Polymer*, vol. 40, n° 7, p. 1677-1687, mars 1999.
- [93] E. Girard-Reydet *et al.*, « Reaction-induced phase separation mechanisms in modified thermosets », *Polymer*, vol. 39, n° 11, p. 2269-2279, janv. 1998.
- [94] M. Flejszar et P. Chmielarz, « Surface Modifications of Poly(Ether Ether Ketone) via Polymerization Methods—Current Status and Future Prospects », *Materials*, vol. 13, n° 4, p. 999, janv. 2020.
- [95] M. Kyomoto et K. Ishihara, « Self-Initiated Surface Graft Polymerization of 2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine on Poly(ether ether ketone) by Photoirradiation », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, n° 3, p. 537-542, mars 2009.
- [96] M. Kyomoto et K. Ishihara, « Self-initiated surface grafting with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) on poly(ether-ether-ketone) », *Biomaterials*, vol. 31, n° 6, p. 1017-1024, févr. 2010.
- [97] M. Kyomoto, T. Moro, S. Yamane, M. Hashimoto, Y. Takatori, et K. Ishihara, « Poly(ether-ether-ketone) orthopedic bearing surface modified by self-initiated surface grafting of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) », *Biomaterials*, vol. 34, n° 32, p. 7829-7839, oct. 2013.
- [98] X. Zhao, D. Xiong, K. Wang, et N. Wang, « Improved biotribological properties of PEEK by photo-induced graft polymerization of acrylic acid », *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 75, p. 777-783, juin 2017.
- [99] Y. Zheng, L. Liu, Y. Ma, L. Xiao, et Y. Liu, « Enhanced Osteoblasts Responses to Surface-Sulfonated Polyetheretherketone via a Single-Step Ultraviolet-Initiated Graft Polymerization », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, n° 31, p. 10403-10410, août 2018.

- [100] L. Liu, Y. Zheng, Q. Zhang, L. Yu, Z. Hu, et Y. Liu, « Surface phosphonation treatment shows dose-dependent enhancement of the bioactivity of polyetheretherketone », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 52, p. 30076-30086, sept. 2019.
- [101] Y. Zheng, L. Liu, Q. Zhang, et Y. Liu, « Enhanced osteogenic activity of phosphorylated polyetheretherketone via surface-initiated grafting polymerization of vinylphosphonic acid », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 173, p. 591-598, janv. 2019.
- [102] H. Wang, F. Meng, H. Zhu, et X. Liu, « Enhanced osteoblast responses to poly ether ether ketone surface modified by water plasma immersion ion implantation », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 117, p. 89-97, mai 2014.
- [103] K. Matyjaszewski, « Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives », *Macromolecules*, vol. 45, n° 10, p. 4015-4039, mai 2012.
- [104] K. Matyjaszewski et N. V. Tsarevsky, « Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 18, p. 6513-6533, mai 2014.
- [105] X. Pan, M. Fantin, F. Yuan, et K. Matyjaszewski, « Externally controlled atom transfer radical polymerization », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n° 14, p. 5457-5490, 2018.
- [106] I. Zaborniak et P. Chmielarz, « Ultrasound-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) », *Materials*, vol. 12, n° 21, p. 3600, janv. 2019.
- [107] S. Park, P. Chmielarz, A. Gennaro, et K. Matyjaszewski, « Simplified Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization using a Sacrificial Anode », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 8, p. 2388-2392, févr. 2015.
- [108] K. Matyjaszewski, « Atom Transfer Radical Polymerization: From Mechanisms to Applications », *Isr. J. Chem.*, vol. 52, n° 3-4, p. 206-220, avr. 2012.
- [109] I. Zaborniak et P. Chmielarz, « Temporally Controlled Ultrasonication-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 220, n° 17, p. 1900285, sept. 2019.
- [110] P. Chmielarz, « Synthesis of cationic star polymers by simplified electrochemically mediated ATRP - ProQuest ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.proquest.com/docview/1906058854?pq-origsite=gscholar&fromopenview=true>.
- [111] R. Bussels, C. Bergman-Göttgens, J. Meuldijk, et C. Koning, « Multiblock copolymers synthesized in aqueous dispersions using multifunctional RAFT agents - ScienceDirect ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386105006026?casa_token=bSqtTqTd b9AAAAAA:or-HJLZxbNs8f9vJu8yVm7Yxx13smielv-pfjV-p18_p-lezxF7Pghn75d3C2LkbDxOsHska. [Consulté le: 04-oct-2021].
- [112] P. Chmielarz *et al.*, « Synthesis of Nanoparticle Copolymer Brushes via Surface-Initiated seATRP », *Macromolecules*, vol. 50, n° 11, p. 4151-4159, juin 2017.
- [113] P. Chmielarz et S. Andrzej, « Ultralow ppm seATRP synthesis of PEO-b-PBA copolymers », *J. Polym. Res.*, févr. 2017.
- [114] P. Chmielarz, « Synthesis of multiarm star block copolymers via simplified electrochemically mediated ATRP », *Chem. Pap.*, vol. 71, n° 1, p. 161-170, janv. 2017.
- [115] E. Turan et T. Caykara, « Construction of hydroxyl-terminated poly(N-isopropylacrylamide) brushes on silicon wafer via surface-initiated atom transfer radical polymerization », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 48, n° 17, p. 3880-3887, sept. 2010.
- [116] X. Li *et al.*, « Block Copolymer Modified Surfaces for Conjugation of Biomacromolecules with Control of Quantity and Activity », *Langmuir*, vol. 29, n° 4, p. 1122-1128, janv. 2013.
- [117] P. Chmielarz, P. Kryszewski, Z. Wang, Y. Wang, et K. Matyjaszewski, « Synthesis of Well-Defined Polymer Brushes from Silicon Wafers via Surface-Initiated seATRP », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 218, n° 11, p. 1700106, juin 2017.
- [118] Y. Wei, J. Zhang, X. Feng, et D. Liu, « Bioactive zwitterionic polymer brushes grafted from silicon wafers via SI-ATRP for enhancement of antifouling properties and endothelial cell selectivity », *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 28, n° 18, p. 2101-2116, déc. 2017.

- [119] M. Ejaz, Y. Tsujii, et T. Fukuda, « Controlled grafting of a well-defined polymer on a porous glass filter by surface-initiated atom transfer radical polymerization - ScienceDirect ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101001926?casa_token=5CVmKQNb6_IAAAAA:gPoKg_irvnaekULecD3Vd7BjieDL0pGyNk0sNz1gw0Rt8BXu-dfAhgPC1HcH26KDav1qX_LNbA. [Consulté le: 06-oct-2021].
- [120] M. Chen, W. H. Briscoe, S. P. Armes, H. Cohen, et J. Klein, « Robust, Biomimetic Polymer Brush Layers Grown Directly from a Planar Mica Surface », *ChemPhysChem*, vol. 8, n° 9, p. 1303-1306, juin 2007.
- [121] R. Gong, S. Maclaughlin, et Z. Shiping, « Surface modification of active metals through atom transfer radical polymerization grafting of acrylics », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 21, p. 6802-6809, août 2008.
- [122] B. T. Cheesman *et al.*, « Polyelectrolyte brush pH-response at the silica–aqueous solution interface: a kinetic and equilibrium investigation », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 34, p. 14502-14510, 2013.
- [123] C. M. Hui *et al.*, « Surface-Initiated Polymerization as an Enabling Tool for Multifunctional (Nano-)Engineered Hybrid Materials », *Chem. Mater.*, vol. 26, n° 1, p. 745-762, janv. 2014.
- [124] J. Qiu, Y. Zhang, Y. Shen, Y. Zhang, H. Zhang, et J. Liu, « Hydrophilic modification of microporous polysulfone membrane via surface-initiated atom transfer radical polymerization of acrylamide », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 10, p. 3274-3280, mars 2010.
- [125] Y. Yang *et al.*, « Metal-Free Photoinduced Electron Transfer–Atom Transfer Radical Polymerization Integrated with Bioinspired Polydopamine Chemistry as a Green Strategy for Surface Engineering of Magnetic Nanoparticles », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 15, p. 13637-13646, avr. 2017.
- [126] S. R. Holding et E. Meehan, *Molecular Weight Characterisation of Synthetic Polymers*. iSmithers Rapra Publishing, 1995.
- [127] R. A. Sanayei, K. F. O’Driscoll, et A. Rudin, « Single-Parameter Universal Calibration Curve », in *Chromatography of Polymers*, vol. 521, 0 vol., American Chemical Society, 1993, p. 103-112.
- [128] B. Francis, S. Thomas, J. Jose, R. Ramaswamy, et V. Lakshmana Rao, « Hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: miscibility, morphology and mechanical properties », *Polymer*, vol. 46, n° 26, p. 12372-12385, déc. 2005.
- [129] F.-L. Jin, X. Li, et S.-J. Park, « Synthesis and application of epoxy resins: A review », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, p. 1-11, sept. 2015.
- [130] R. Mezzenga, L. Boogh, J.-A. E. Månson, et B. Pettersson, « Effects of the Branching Architecture on the Reactivity of Epoxy–Amine Groups », *Macromolecules*, vol. 33, n° 12, p. 4373-4379, juin 2000.
- [131] W. H. Jo et K. J. Ko, « The effects of physical aging on the thermal and mechanical properties of an epoxy polymer », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, n° 4, p. 239-244, févr. 1991.
- [132] C. L. Sherman, R. C. Zeigler, N. E. Verghese, et M. J. Marks, « Structure–property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification », *Polymer*, vol. 49, n° 5, p. 1164-1172, mars 2008.
- [133] J. Mijovic et J. Wijaya, « Reaction Kinetics of Epoxy/Amine Model Systems. The Effect of Electrophilicity of Amine Molecule », *Macromolecules*, vol. 27, p. 7589-7600, 1994.
- [134] O. Sindt, J. Perez, et J. F. Gerard, « Molecular architecture-mechanical behaviour relationships in epoxy networks », *Polymer*, vol. 37, n° 14, p. 2989-2997, juill. 1996.
- [135] J. Bishopp, « Adhesives for Aerospace Structures », p. 301-344, janv. 2011.
- [136] B. C. Meyer, C. V. Katsiropoulos, et S. G. Pantelakis, « Hot forming behavior of non-crimp fabric peek/c thermoplastic composites », *Compos. Struct.*, vol. 90, n° 2, p. 225-232, sept. 2009.
- [137] A. Korycki, « Study of the selective laser sintering process applied to polyetheretherketone: materials properties and effect of process parameters », <http://www.theses.fr>, 09-mars-2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/s168591>.

- [138] D. J. Blundell et B. N. Osborn, « The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone) », *Polymer*, vol. 24, n° 8, p. 953-958, août 1983.
- [139] B. Francis, S. Thomas, G. V. Asari, R. Ramaswamy, S. Jose, et V. L. Rao, « Synthesis of hydroxyl-terminated poly(ether ether ketone) with pendent tert-butyl groups and its use as a toughener for epoxy resins », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, n° 3, p. 541-556, févr. 2006.
- [140] B. Abismaïl, J. . Canselier, A. . Wilhelm, H. Delmas, et C. Gourdon, « Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 6, n° 1-2, p. 75-83, mars 1999.
- [141] C. Bas, P. Battesti, et N. D. Albérola, « Crystallization and melting behaviors of poly(aryletheretherketone) (PEEK) on origin of double melting peaks », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, n° 13, p. 1745-1757, sept. 1994.
- [142] Y. Inan, H. Dogan, E. Unveren, et E. Eker, « Sulfonated PEEK and fluorinated polymer based blends for fuel cell applications: Investigation of the effect of type and molecular weight of the fluorinated polymers on the membrane's properties », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 21, p. 12038-12053, nov. 2010.
- [143] S. Sonpingkam et D. Pattavarakorn, « Mechanical Properties of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Nanocomposite Membranes », *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 5, n° 2, avr. 2014.
- [144] R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, et X. Feng, « Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, n° 11, p. 2651-2660, déc. 2001.
- [145] C. Bailly, D. J. Williams, F. E. Karasz, et W. J. MacKnight, « The sodium salts of sulphonated poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): Preparation and characterization », *Polymer*, vol. 28, n° 6, p. 1009-1016, mai 1987.
- [146] X. Jin, M. T. Bishop, T. S. Ellis, et F. E. Karasz, « A sulphonated poly(aryl ether ketone) », *Br. Polym. J.*, vol. 17, n° 1, p. 4-10, mars 1985.
- [147] L. J. Bellamy, « Advances in infrared group frequencies », 1968.
- [148] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons, 2004.
- [149] S. M. . Zaidi, S. . Mikhailenko, G. . Robertson, M. . Guiver, et S. Kaliaguine, « Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications », *J. Membr. Sci.*, vol. 173, n° 1, p. 17-34, juill. 2000.
- [150] A. Leonardi, E. Dantras, J. Dandurand, et C. Lacabanne, « Dielectric relaxations in PEEK by combined dynamic dielectric spectroscopy and thermally stimulated current », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, n° 1, p. 807-814, janv. 2013.
- [151] H. Lee et K. Neville, *Handbook of epoxy resins*. New York: McGraw-Hill, 1967.
- [152] T. Djilali, V. Nassiet, et B. Hassoune-Rhabbour, « Graft Interpenetrating Continuous Epoxy-Polysiloxane Polymeric Network », *Key Engineering Materials*, 2010. [En ligne]. Disponible sur: /KEM.446.111.
- [153] E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, C. Tran, G. L. Wilkes, et J. E. McGrath, « Siloxane-modified epoxy resins », in *Epoxy Resins and Composites I*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1985, p. 79-109.
- [154] V. Sauvant et J. L. Halary, « Improvement of the performance of epoxy-amine thermosets by antiplasticizer-induced nano-scale phase separation during cure », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 62, n° 4, p. 481-486, mars 2002.
- [155] B. Francis, R. Ramaswamy, V. L. Rao, et S. Thomas, « Toughening of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A Epoxy Resin Using Poly (Ether Ether Ketone) with Pendent Ditert-Butyl Groups », *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 55, n° 9, p. 681-702, sept. 2006.
- [156] A. Jonas, R. Legras, R. Scherrenberg, et H. Reynaers, « PEEK Oligomers: A model for the Polymer Physical Behavior. 2. Structure and Thermal Behavior of Linear Monodisperse Oligomers », *Macromolecules*, n° 26, p. 526-538, 1993.
- [157] O. Zabihi, M. Aghaie, H. Aghaie, K. Zare, et Y. Saghapour, « Description of phenomenological process during thermal formation of an epoxy system in presence of metal nanoparticles using advanced kinetics analysis », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 117, n° 1, p. 53-61, juill. 2014.

- [158] L. C. Over, E. Grau, S. Grelier, M. A. R. Meier, et H. Cramail, « Synthesis and Characterization of Epoxy Thermosetting Polymers from Glycidylated Organosolv Lignin and Bisphenol A », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 218, n° 4, p. 1600411, févr. 2017.
- [159] M. L. Huang et J. G. Williams, « Mechanisms of solidification of Epoxy-Amine Resins During Cure », *Macromolecules*, vol. 27, n° 25, p. 7423-7428, 1994.
- [160] M. Aufray, *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. Lyon, INSA, 2005.
- [161] A. Zaoui, A. Pineau, et D. François, « Comportement Mécanique des Matériaux, Tome: Elasticité Et Plasticité, Ed », *Hermès*, forthcoming.
- [162] K. B. Broberg, *Cracks and Fracture*. Elsevier, 1999.
- [163] T. H. Yoon, D. B. Priddy Jr., G. D. Lyle, et J. E. McGrath, « Mechanical and morphological investigations of reactive polysulfone toughened epoxy networks », *Macromol. Symp.*, vol. 98, n° 1, p. 673-686, juill. 1995.
- [164] Y. Nakamura, M. Yamaguchi, M. Okubo, et T. Matsumoto, « Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 45, n° 7, p. 1281-1289, 1992.
- [165] F. F. Lange et K. C. Radford, « Fracture energy of an epoxy composite system », *J. Mater. Sci.*, vol. 6, n° 9, p. 1197-1203, sept. 1971.
- [166] M. F. Talbott, G. S. Springer, et L. A. Berglund, « The Effects of Crystallinity on the Mechanical Properties of PEEK Polymer and Graphite Fiber Reinforced PEEK », *J. Compos. Mater.*, vol. 21, n° 11, p. 1056-1081, nov. 1987.
- [167] K. Mimura, H. Ito, et H. Fujioka, « Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins », *Polymer*, vol. 41, n° 12, p. 4451-4459, juin 2000.
- [168] Y. Rosetti, P. Alcouffe, J.-P. Pascault, J.-F. Gérard, et F. Lortie, « Polyether Sulfone-Based Epoxy Toughening: From Micro- to Nano-Phase Separation via PES End-Chain Modification and Process Engineering », *Materials*, vol. 11, n° 10, p. 1960, oct. 2018.
- [169] R. A. Chivers et D. R. Moore, « The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-ether-ketone) resin », *Polymer*, vol. 35, n° 1, p. 110-116, janv. 1994.