



HAL
open science

De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH

Samira El Gazzani

► To cite this version:

Samira El Gazzani. De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2016. Français. NNT : 2016INPT0099 . tel-04259521

HAL Id: tel-04259521

<https://theses.hal.science/tel-04259521>

Submitted on 26 Oct 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 (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme SAMIRA EL GAZZANI

le jeudi 10 novembre 2016

Titre :

De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

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

Directeur(s) de Thèse :

MME VALERIE NASSIET

M. JEAN-PIERRE HABAS

Rapporteurs :

M. JANNICK DUCHET-RUMEAU, INSA LYON

M. MICHEL DUMON, UNIVERSITE DE BORDEAUX

Membre(s) du jury :

M. JEAN-CHARLES BENEZET, ENSTIMA ALES, Président

M. ERIC DANTRAS, UNIVERSITE PAUL SABATIER, Membre

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

Mme VALERIE NASSIET, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

A ma famille

« Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées. Nous ne devrions pas laisser croire que tout progrès scientifique peut être réduit à des mécanismes, des machines, des rouages, quand bien même de tels mécanismes ont eux aussi leur beauté. Je ne crois pas non plus que l'esprit d'aventure risque de disparaître dans notre monde. Si je vois quelque chose de vital autour de moi, c'est précisément cet esprit d'aventure, qui semble qui me paraît indéracinable et s'apparente à la curiosité. Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? Telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles. »

Marie Curie

Remerciements

Ce manuscrit signe le passage de la ligne d'arrivée du marathon qu'est le doctorat. Je ne serais pas arrivée au bout sans l'aide et le soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier dans les lignes qui suivent.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'équipe Interfaces et Matériaux Fonctionnels, du Laboratoire Génie de Production de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs Tarbes. Il est le fruit d'une convention CIFRE tripartite entre l'industriel Roxel France, le Laboratoire Génie de Production de Tarbes et l'Agence Nationale Recherche et Technologie. Je tiens à remercier Monsieur Nicolas Rumeau, Chef du département Matériaux et Procédés de Roxel France, de m'avoir accordé sa confiance au commencement de cette thèse et Monsieur Jean-Yves Fourquet, directeur du Laboratoire Génie de Production, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je remercie Monsieur Jean-Charles Benezet, Enseignant chercheur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Alès, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et d'examiner le présent manuscrit. Je remercie également Madame Jannick Duchet-Rumeau, Professeur à l'INSA de Lyon et Monsieur Michel Dumon, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour avoir évalué mon travail et accepté d'en être les rapporteurs. J'adresse également mes remerciements à Monsieur Eric Dantras, Maître de conférences à l'Université Paul Sabatier, pour avoir accepté la charge d'examineur.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame Valérie Nassiet, Professeur à l'ENIT. Merci pour le suivi, ainsi que pour les conseils avisés et l'expertise scientifique partagés qui font de ce manuscrit ce qu'il est. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Pierre Habas, co-directeur de ma thèse, pour les idées pertinentes qui nous ont permis d'orienter nos travaux.

Je souhaite remercier chaleureusement Monsieur Christian Freydier, Responsable du Laboratoire Matériaux du site Bourges-Le Subdray de Roxel. Merci pour le suivi, l'aide constante, la confiance et la bonne ambiance instaurée. J'exprime aussi mes sincères remerciements aux membres du personnel du Subdray, pour leur accueil au début de ces travaux, particulièrement à Sylvie, Karen, Caroline, Laurent et Yvon. Merci à Madame Marie-Line Faure pour avoir approuvé et facilité mon intégration.

J'exprime toute ma sympathie à l'ensemble du personnel du LGP et tiens à remercier les secrétaires, Eliane, Marie et Cécile, qui, malgré les interruptions incessantes, sont toujours disposées à fournir leur aide, avec le sourire en prime. Merci à Tiphaine, Christian, Olivier, Miguel, Julie, Amandine et Guillaume, ainsi qu'à mes stagiaires Aline, Adrian et Lucas pour leur participation et l'aide technique apportée. Je remercie également toute l'équipe de Nimitech pour leur disponibilité et leur efficacité.

Je voudrais aussi remercier tous les doctorants, anciens et nouveaux, qui m'ont accompagnés de près ou de loin, et souhaite à chacun le meilleur. Merci particulièrement à mes copines Paula, Yasmina et Karima pour les bon moments partagés autour du repas et surtout du thé! Une spéciale à Karima, présente jusqu'au bout et grâce à qui la fin a été plus facile.

Merci à mes amis pour leur soutien, spécialement à Saloua et Naziha, toujours présentes et motivantes.

Enfin, je remercie bien évidemment ma famille. Merci à mes parents, envers qui je ne pourrais jamais assez exprimer ma reconnaissance, merci à mes frères, sœur, beau-frère et belles-sœurs, pour leurs encouragements, merci à ma belle-famille pour le soutien permanent et merci à mon mari, Mohamed, qui, par son soutien sans faille, a su me donner la force d'aller au bout. Merci pour tout.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
I. PRÉSENTATION DU CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE	5
1. Contexte générale de l'étude/ Problématique	5
1.1. Contexte industriel et technologique	5
1.2. Les composants du Roxalte®.....	6
1.2.1. Les résines phénoliques : historique, propriétés et applications.....	6
1.2.2. L'agent gonflant : l'Expancel®.....	7
1.2.3. La fibre de basalte.....	8
1.2.3.1. Propriétés des fibres de basalte.....	9
1.2.3.2. Traitement de surface.....	11
1.3. Le procédé de mise en œuvre du Roxalte® [1].....	12
1.4. Problématique.....	14
2. Mise en œuvre des polymères alvéolaires.....	15
2.1. Formation des mousses ou expansion.....	16
2.1.1. Aspect fondamental.....	16
2.1.2. Agents gonflants.....	19
2.1.3. Procédés de mise en œuvre	22
2.1.3.1. Techniques de moussage des polymères thermodurcissables.....	22
2.1.3.2. Procédés de mise en œuvre des mousses thermoplastiques.....	23
2.2. Formation de polymère alvéolaire par extraction de phase dans un mélange diphasique.....	27
2.3. Elaboration de polymère alvéolaire par ajout de microsphères creuses (« mousse » syntactique).....	27
3. Bilan et sélection d'espèces polymères	27
II. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA RÉSINE PHÉNOLIQUE, DE L'AGENT D'EXPANSION, ET DU ROXALTE®	32
Introduction.....	33

1.	Caractérisation physico-chimique de la résine phénolique	33
1.1.	Analyse IRTF de la résine phénolique.....	33
1.2.	Analyse DSC de la résine phénolique.....	38
1.3.	Analyse rhéologique de la résine phénolique (plateaux parallèles).....	39
1.4.	Analyse TGA de la résine phénolique	40
1.5.	Analyse thermomécanique de la résine phénolique (torsion rectangulaire).....	42
2.	Caractérisation physico-chimique de l'Expancel®	45
2.1.	Généralités	45
2.2.	Analyse IRTF de l'Expancel®.....	46
2.3.	Analyse DSC de l'Expancel®	48
2.4.	Analyse TGA de l'Expancel®	50
2.5.	Analyse thermomécanique de l'Expancel® (torsion rectangulaire).....	51
2.6.	Analyses morphologiques de l'Expancel®	52
3.	Caractérisation physico-chimique du Roxalte®	53
3.1.	Analyse DSC du Roxalte®	53
3.2.	Analyse TGA du Roxalte®	54
3.3.	Analyse thermomécanique du Roxalte® (torsion rectangulaire).....	55
	Conclusion.....	57
III.	DU CHOIX DES PRODUITS À LA MISE EN ŒUVRE DU FEUTRE EXPANSÉ À BASE D'ÉPOXY	
	Introduction.....	60
1.	Description et choix des matériaux.....	61
1.1.	Généralités sur les systèmes époxydes.....	61
1.1.1.	Les prépolymères époxydes.....	61
1.1.2.	Les durcisseurs amines	62
1.1.3.	Le mécanisme de polymérisation.....	63
1.1.4.	Réseaux polyépoxydes	64
1.1.5.	Dégradation thermique des systèmes époxydes à haute température de transition vitreuse	66

1.2. Relation structure/propriété.....	68
1.2.1. Tenue en température	68
1.2.2. Flexibilisation et viscosité.....	69
1.3. Choix des systèmes époxydes-durcisseurs.....	70
2. Caractérisations physico-chimiques du système époxyde.....	72
2.1. Etude du système TETM/ DDS	73
2.1.1. Analyse calorimétrique des composants purs	73
2.1.2. Détermination de l'intervalle de température de la réticulation	74
2.1.3. Suivi de la réticulation en mode dynamique.....	75
2.2. Optimisation du cycle de réticulation du système TETM/DDS.....	82
2.3. Analyse thermogravimétrique (TGA)	85
3. Mise en œuvre et caractérisation de la mousse époxy.....	86
3.1. Choix et analyse de l'Expancel®.....	86
3.1.1. Choix de l'Expancel®.....	86
3.1.2. Analyse de l'Expancel®	88
3.1.2.1. Données fournisseurs et bibliographiques.....	88
3.1.2.2. Analyse IRTF de l'Expancel® 950 DU 80	89
3.1.2.3. Analyses TGA de l'Expancel® 950 DU 80	90
3.1.2.4. Analyse DSC de l'Expancel® 950 DU 80	94
3.1.2.5. Analyse thermomécanique.....	97
3.2. Optimisation du moussage	98
3.2.1. Etude de l'expansion de l'Expancel® 950	99
3.2.2. Etude de la gélification du système époxy par mesure des temps de gel.....	101
3.2.3. Corrélation des résultats.....	102
3.3. Mise en œuvre et analyse des mousses	104
3.3.1. Mise en œuvre des mousses et observation au MEB	104
3.3.2. Détermination de la température de transition vitreuse des mousses TETM/DDS+Expancel® 950.....	108

3.3.3. Détermination de la température de dégradation des mousses TETM/DDS+Expancel® 950	111
4. Mise en œuvre et caractérisation du composite.....	113
4.1. Etude du système TETM/DDS avec ajout de diluant réactifs.....	113
4.2. Choix du solvant et détermination de la quantité nécessaire pour l'imprégnation du feutre	116
4.3. Mise en œuvre du composite.....	119
4.4. Caractérisation du composite.....	121
Conclusions.....	123
 IV. ETUDE DE L'EXPANSION ET MISE EN ŒUVRE DE MOUSSES ÉPOXY AVEC LE BICARBONATE DE SODIUM	125
Introduction.....	126
1. Mise en œuvre et optimisation des mousses avec le bicarbonate de sodium.....	128
1.1. Etude du bicarbonate de sodium : TGA/DSC	128
1.2. Détermination de la température de moussage idéale avec le système [TETM/DDS+BS]	130
1.2.1. Mesure du temps de décomposition du BS par analyse thermogravimétrique (TGA) en mode isotherme	131
1.2.2. Corrélation des temps de décomposition du BS et des temps de gel du système [TETM/DDS]	132
1.2.3. Comparaison des analyses DSC des mélanges [TETM/DDS] et [TETM/DDS+BS] en mode isotherme	134
1.3. Introduction d'un second système époxy : [TETM/IPDA] et suivis cinétiques des réactions	144
1.3.1. Analyses et comparaisons des réactions de réticulation des systèmes époxy et de décomposition du BS en mode dynamique	145
1.3.2. Suivi cinétique de la réaction de réticulation dans le mélange [TETM/DDS+BS] et comparaison avec le système [TETM/DDS]	150
1.3.3. Suivi cinétique de la réaction de réticulation dans le mélange [TETM/IPDA+BS] et comparaison avec le système [TETM/IPDA]	157
1.4. Détermination de la Tg des mousses des mélanges [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS] ..	163
1.4.1. Détermination de la Tg de la mousse du mélange [TETM/DDS+BS]	163

1.4.2. Comparaison des Tg du système [TETM/IPDA] et de la mousse [TETM/IPDA+BS]	166
2. Etude de l'influence de différents paramètres sur la morphologie des mousses	169
2.1. Influence du taux d'agent gonflant	170
2.2. Influence des fibres	174
2.3. Influence de la pression.....	179
Conclusion.....	181
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	185
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	191
ANNEXE: TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	206

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites connaissent un essor depuis plusieurs années et sont utilisés dans de nombreux domaines, aussi bien pour des objets de la vie quotidienne que pour des applications de hautes technicités. Ces matériaux sont modelables et permettent de répondre, en fonction des matériaux utilisés, à des besoins spécifiques. La légèreté est souvent un critère déterminant, en particulier dans le domaine aéronautique. L'élaboration de matériaux poreux permet également de gagner en légèreté, tout en améliorant les propriétés d'absorption de chocs et d'isolation. La matrice est responsable de la répartition des efforts sur l'ensemble du renfort et également de la tenue en température du composite. Elle joue donc un rôle central et ces propriétés physico-chimiques vont être les garants de la durabilité du composite.

L'entreprise Roxel a développé un matériau composite, composé d'un feutre de basalte imprégné d'une résine phénolique et expansé grâce à l'ajout d'un agent gonflant : le Roxalte®. La résine phénolique est impactée par le règlement européen REACH, acronyme de Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals, en vigueur depuis 2007. Ce règlement vise à mieux protéger la santé humaine et l'environnement, en incitant les fabricants et utilisateurs à la substitution des matières les plus dangereuses. La résine phénolique est composée de phénol et de formaldéhyde, substances chimiques suspectées d'être mutagène et cancérigène respectivement. L'objectif principal de nos travaux est donc de substituer la résine phénolique dans le Roxalte®. Notre démarche va consister à éviter l'utilisation de produits chimiques qui pourraient présenter un danger pour les opérateurs et utilisateurs du matériau final. D'autre part, le caractère alvéolaire du Roxalte® étant primordial, la compréhension et la maîtrise de l'étape d'expansion sont nécessaires.

Ainsi notre manuscrit se décline en quatre chapitres :

Le premier chapitre permettra de présenter le matériau Roxalte® et de poser les premiers jalons de ce travail de thèse, en étudiant le phénomène de moussage et en orientant notre recherche vers une famille de polymère de substitution.

Le deuxième chapitre sera ciblé sur la caractérisation physico-chimique du Roxalte® et de ses composants : la résine phénolique et l'agent d'expansion Expancel®. Des températures caractéristiques, telles que la température de transition vitreuse et la température de dégradation des matériaux seront déterminées, dans le but de rétrécir notre champ de possibilité et sélectionner un produit en particulier.

Dans le chapitre III sera développée la solution de remplacement au Roxalte® pouvant être utilisée directement. Un intérêt particulier sera porté à la recherche des propriétés, chimiques et thermomécaniques, de la résine de substitution : un système époxyde de haute tenue en température.

Ce système réticulant à plus haute température que la résine phénolique, un grade d'Expancel® adapté sera sélectionné et étudié. Le cycle de réticulation du système époxyde sera optimisé et une méthodologie d'optimisation de l'étape d'expansion sera proposée.

Enfin, le dernier chapitre sera une exploration du moussage avec un second agent gonflant : le bicarbonate de sodium. Il sera question, dans cette partie, d'étudier l'expansion du matériau, en nous intéressant à la dualité exothermique/endothémique du procédé : exothermie de la réticulation du système époxyde et endothermie du dégagement gazeux accompagnant la décomposition du bicarbonate de sodium. Les cinétiques de réaction de polymérisation de deux systèmes époxydes seront étudiées et comparées à la cinétique de décomposition du bicarbonate de sodium. Nous étudierons également l'influence de différents paramètres sur la morphologie des mousses, tels que le taux d'agent gonflant, la présence de fibres de basalte et la pression.

I. PRESENTATION DU CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

1. Contexte générale de l'étude/ Problématique

1.1. Contexte industriel et technologique

Ces travaux s'inscrivent dans une large démarche visant à développer de nouveaux matériaux composites alliant tenue en température et légèreté, menée par l'entreprise Roxel, leader dans le domaine de la propulsion tactique. Dans le cadre d'une diversification de son activité et d'une ouverture vers le domaine aéronautique, Roxel a breveté un matériau composite innovant : le Roxalte® [1]. Ce dernier est un matériau composite expansé et rigide, composé de trois principaux éléments : un feutre de basalte, une résine phénolique et un agent gonflant. Le Roxalte® est un matériau à plusieurs finalités, à l'étude pour des applications diverses telles que des trappes de visites pour avion ou des kits de protection thermique dans le domaine du ferroviaire. Sa structure particulière, représentée figure I-1, le classe dans la gamme des matériaux composites mais également des matériaux alvéolaires.

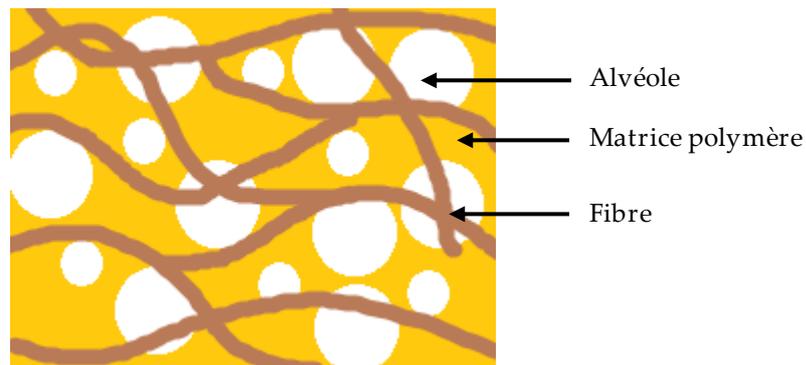


Figure I-1 : Représentation schématique du Roxalte®

Nous rappelons que les matériaux composites sont constitués par le mélange immiscible mais compatible d'une matrice et d'un renfort. Le rôle du renfort est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts. La matrice quant à elle, assure la cohésion entre les renforts de manière à répartir la sollicitation mécanique. Les composites à fibres regroupent une large gamme de produits : du composite à fibres courtes noyées dans la matrice au composite stratifié à l'architecture complexe élaborée à partir de tissus de fibres (Fig. I-2).

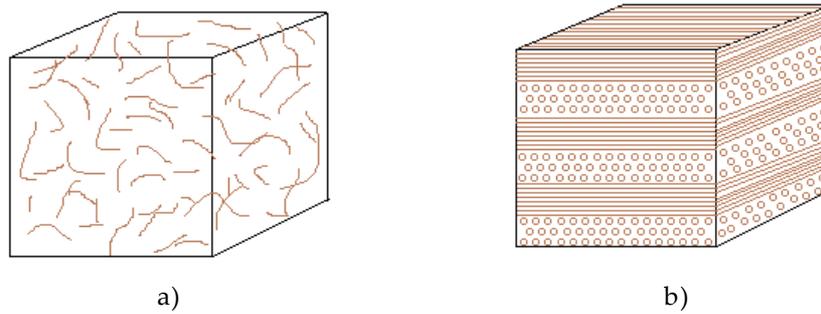


Figure I-2 : Exemples de matériaux composite à fibres courtes a) et stratifié b)

Entre ces deux structures, il existe d'innombrables configurations possibles, selon que les fibres soient tissées ou non tissées. Les tissus, tels que les UniDirectionnels (UD) ou les 2D, permettent grâce à une orientation définie des fibres, de répondre à des sollicitations mécaniques dans des directions données. Les textiles non tissés, appelées également « mat » ou feutre, sont composées de fibres enchevêtrées non orientées. Ces derniers vont surtout être utilisés pour des applications non structurelles.

1.2. Les composants du Roxalte®

1.2.1. Les résines phénoliques : historique, propriétés et applications

Au début du 19ème siècle, le Dr Leo Hendrik Baekeland (1863-1944), un chimiste américain d'origine belge, développe la Bakelite, une résine phénolique qui fut une des premières matières thermodurcissables fabriquées à partir de molécules pétrochimiques. L'invention de cette résine phénolique, aussi appelée phénoplaste ou résine phénol-formol du fait de ses deux principaux composants, permit l'émergence de l'industrie des matières polymères parfois improprement qualifiées de "plastiques" (car la réaction phénol-formol produit un réseau polymère tridimensionnel par élévation de la température). Baekeland a étudié et breveté de nombreuses applications issues du mélange phénol/formaldéhyde.

En milieu acide, le phénol et le formaldéhyde réagissent pour former un enchainement macromoléculaire linéaire dans lequel les phénols sont reliés entre eux par des ponts méthylènes en position ortho. C'est une réaction de condensation avec élimination de molécules d'eau. Par réactions successives, une chaîne linéaire de masses élevée est formée. A ce stade, et sans l'ajout d'un agent de condensation ou de réticulation, ce produit est soluble dans de nombreux solvants organique et est thermoplastique. C'est en ajoutant un agent de condensation tel que l'hexaméthylène tétramine et par chauffage prolongé à 130 °C que Baekeland transforma la résine, qui forma alors des liaisons en para, en une matière infusible, insoluble et réticulée. Ces produits de condensation acide sont dénommés

Novolacs et sont caractérisés par un rapport molaire formaldéhyde/phénol inférieur à 1 (compris entre 0,5 et 0,8).

En milieu basique, trois phases successives ont été distinguées par Baekeland [2]:

- Phase A : Il y a formation d'un produit liquide, pâteux, soluble et fusible. Ce produit est nommé Résol.
- Phase B : Le produit se transforme sous l'action de la chaleur. Il y a formation d'un produit de condensation intermédiaire, insoluble, infusible, mais susceptible de se ramollir. Ce produit est appelé Résitol.
- Phase C : De nouveau sous l'action de la chaleur, il se forme un produit dur, insoluble, infusible, résistant aux acides et présentant une excellente résistance aux températures élevées (jusqu'à 300 °C). Ce produit final est appelé Résite.

Le produit évolue de la phase A à la phase C progressivement, sous l'effet de la chaleur. Le produit final est alors constitué de pores, dues à l'exothermicité de la réaction provoquant l'évaporation des molécules d'eau produites par condensation. Ces produits sont obtenus avec un rapport molaire formaldéhyde/ phénol supérieur à 1,5.

Les différentes formes du produit (liquide, en solution, pâteuse, solide) permettent de l'utiliser pour un grand nombre d'applications. Par exemple, les produits liquides étaient utilisés comme vernis, les « gels » (phase B) étaient moulés puis soumis à un traitement de température et de pression, appelé « bakélisation », pour la fabrication de diverses pièces telles que des boutons, des boules de billards ou encore des pièces pour l'industrie électrique.

Ses propriétés intéressantes (isolation électrique, résistance aux acides, résistance à la chaleur, capacité à accepter les charges), sa facilité de mise en œuvre et son coût bon marché, ont fait de la bakélite un produit polyvalent et très répandu au 20^{ème} siècle.

Dans le domaine des composites, les résines phénoliques sont utilisées dans les applications nécessitant d'excellentes propriétés de tenue au feu : une fois réticulés, ce sont des produits extinguisables et qui produisent très peu de fumées. Nous pouvons citer l'exemple du domaine des transports aériens dont les critères imposés aux matériaux sont très exigeants, notamment dans les zones pressurés (en cabine).

1.2.2. L'agent gonflant : l'Expancel®

Expancel® est une marque déposée par Akzonobel qui désigne des microsphères expansibles. Ces microsphères sont composées d'une enveloppe polymère renfermant un gaz. Le polymère encapsulant est en fait un copolymère. Sous l'effet de la température, l'enveloppe thermoplastique se ramollit et le gaz se dilate, provoquant l'expansion des billes. Il existe un large éventail de produit, selon le type de polymère et le gaz, généralement un alcane, permettant de couvrir une gamme de température d'expansion importante, allant d'environ 80 °C à 200 °C [3]. Afin de contenir l'hydrocarbure, un monomère avec des propriétés de barrière aux gaz, tel que l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile, est souvent utilisé [4].

Le brevet de l'Expancel® nous renseigne sur le mode de fabrication des sphères expansibles qui est la polymérisation en suspension [5] (Fig. I-3). Deux phases sont en présence : une phase dite organique contenant les monomères, l'agent gonflant et l'amorceur et une phase dite aqueuse contenant l'eau et l'agent dispersant. Une agitation mécanique associée à une montée en température permet l'obtention d'une dispersion de gouttelettes et la polymérisation des monomères par polymérisation radicalaire. L'agent gonflant se retrouve encapsulé à l'intérieur du thermoplastique grâce à la différence de polarité entre les trois éléments (polarité eau > polarité polymère > polarité agent gonflant).

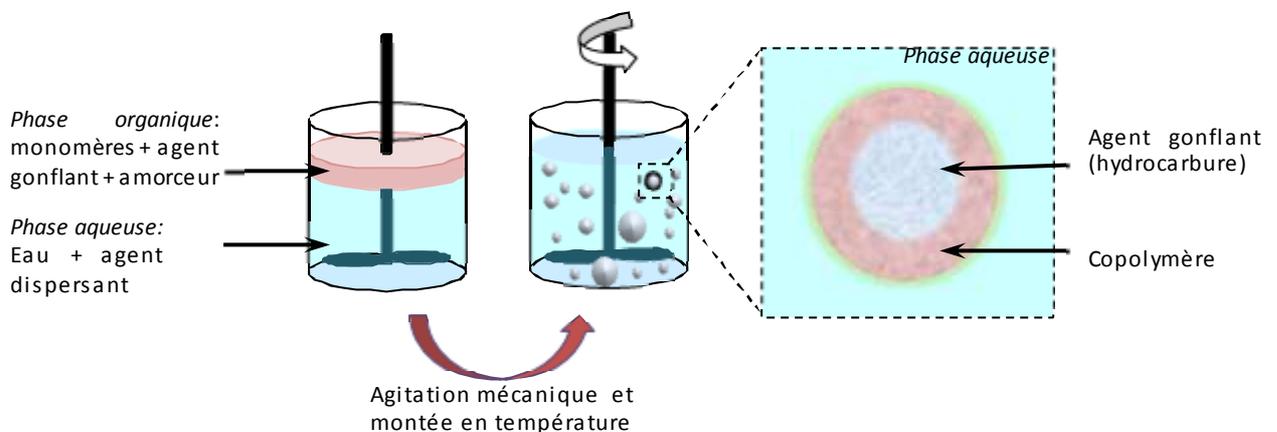


Figure I-3 : Schéma du procédé de fabrication de l'Expancel®

1.2.3. La fibre de basalte

La matière première à l'origine des fibres de basalte est la roche volcanique du même nom. Le basalte est un matériau naturel issu de lave refroidie rapidement. Il est composé de plagioclases (50 %) de pyroxènes (25 à 40 %) et d'olivine (10 à 25 %). La mise en œuvre des fibres a été initiée par l'union soviétique en 1953-1954, au sein de l'Institut de Recherche sur le plastique et le verre de Moscou. Elle se déroule en deux principales étapes. La roche est dans un premier temps fondue vers 1500 °C, puis

tirées pour créer les fibres. La composition chimique de la fibre dépend de la composition de la roche dont elle est issue.

Composant	Pourcentage massique Basalte	Pourcentage massique Verre E
SiO ₂	51.6-57.5	52-56
Al ₂ O ₃	16.9-18.2	12-16
CaO	5.2-7.8	16-25
MgO	1.3-3.7	0-5
B ₂ O ₃	-	5-10
Na ₂ O	2.5-6.4	0.8
K ₂ O	0.8-4.5	0.2-0.8
Fe ₂ O ₃	4.0-9.5	≤0.3

Tableau I-1 : Composition chimique des fibres de basalte et de verre E [6]

En outre, sa composition évoque celle du verre, avec la silice et l'alumine comme principaux composants (tableau I-1). Les deux matières diffèrent par la teneur et la nature des oxydes métalliques présents. Comparativement à la fibre de verre, sa production serait toutefois consommatrice de moins d'énergie et ne nécessiterait pas d'additifs, d'où un coût moins élevé [7], [8].

1.2.3.1. Propriétés des fibres de basalte

Les variations de proportions des différents éléments, observées d'un produit à l'autre, peuvent induire des différences de stabilité chimique et de propriétés physiques notamment thermiques et mécaniques [9]. Cependant, des études précédemment réalisées permettent d'avoir une vue d'ensemble des propriétés de la fibre de basalte :

- Propriétés mécaniques :

Le tableau I-2 rassemble quelques caractéristiques mécaniques des fibres de basalte, de verre et de carbone.

	Type de fibre				
	Basalte	Verre E	Verre S	Carbone (haute résistance)	Carbone (haut module)
Résistance à la traction (MPa)	4100 - 4840	3100 - 3800	4020 - 4650	3500	2500 - 4000
Module d'Young (GPa)	89	72.4	85.5	240	350-650
Elongation à la rupture (%)	3.1	4.7	5.6	1.25	0.5
Densité (g/cm ³)	2.8	2.6	2.5	1.75	1.95

Tableau I-2: Comparaison des propriétés mécaniques des fibres de basalte, de verre et de carbone [10]

Ces données suggèrent que les fibres de basalte ont un comportement mécanique se rapprochant davantage des fibres de verre.

- Propriétés thermiques :

La fibre de basalte peut être utilisée sur une large gamme de température : de -200 °C à 600-800 °C et jusqu'à 1050 °C en pointe [7], [8], [11]–[13]. De plus, la présence de micro porosités dans la fibre lui confère une faible conductivité thermique (0.031-0.038 W/m/K). Ces propriétés font que ce matériau est utilisé comme isolant thermique et barrière anti-feu [7], [10].

- Propriétés chimiques :

La résistance chimique des fibres de basalte a été étudiée la première fois par Ramachandran et al. [14] qui ont conclu que les fibres possédaient une résistance excellente en milieu basique mais faible en milieu acide même si ce dernier constat peut être nuancé par les données de recherches plus récentes [15]. Dans les environnements corrosifs, il a été démontré que la fibre de basalte résiste mieux que la fibre de verre, d'après une étude réalisée par Nasir et al. [16].

- Toxicité:

L'utilisation grandissante des fibres de basalte nécessite d'aborder la question d'éventuels risques pour la santé. En effet, le parallèle avec l'amiante est souvent réalisé. Fibre minérale d'origine naturelle, l'amiante a été massivement utilisée pendant plus d'un siècle, à cause de ses propriétés techniques intéressantes (résistance au feu et aux produits chimiques, isolant thermique, électrique et phonique et pouvoir absorbant) liées à un faible coût. Interdit en France depuis 1997 et devenu problème de santé publique, le risque majeur de l'amiante réside dans l'inhalation de ses fibres, très fines et fragiles, pouvant se déposer dans les poumons et provoquer ainsi des troubles respiratoires et des cancers. De manière générale, L'INRS indique que les fibres ayant un diamètre inférieur à 3,5 microns peuvent être inhalées et atteindre les alvéoles pulmonaires [17]. Les fibres peuvent également être éliminées par l'organisme, mais cela dépend de plusieurs facteurs (composition chimique, dimensions, propriétés de surface, état de santé de la personne...). On parle alors de biopersistance. C'est donc l'association de ces deux facteurs, de dimension et de biopersistance, qui engendre des risques pulmonaires. Parmi les fibres classées cancérigène de catégorie 1B ou 2 au titre du règlement CLP (voir § I-1.4), il y a les fibres céramiques réfractaire, certaines laines minérales d'isolation ou plus récemment certaines fibres de verre. Les fibres de basalte ne font pas l'objet d'une classification. Quelques études existent et tendent à démontrer que la fibre de basalte n'est pas cancérigène ou toxique du fait de sa morphologie et de ses propriétés de surface [18]–[20]. En effet, Kogan et al. [18]

ont réalisé une étude sur des rats, en leur faisant inhaler de l'air contenant de l'amiante ou des fibres de basalte. Alors que les rats ayant inhalé de l'amiante sont morts après une dose 2.7 g/kg (par référence à la masse de l'animal), ceux ayant été en contact avec des fibres de basalte ont survécu, même après une dose de 10 g/kg. McConnell et al. [19] sont également parvenus aux mêmes conclusions.

1.2.3.2. Traitement de surface

Après leur mise en forme, les fibres subissent un traitement de surface ou ensimage. Le rôle de l'ensimage est d'améliorer l'adhérence entre la fibre et la matrice polymère. De nombreux auteurs se sont penchés sur l'adhésion fibre/matrice et ont montré qu'elle joue un rôle prépondérant sur les propriétés mécaniques mais également chimique d'un composite [21], [22]. Concernant les propriétés mécaniques, l'impact sera surtout vérifiée pour les composites stratifiés, car une meilleure adhésion améliore la résistance au cisaillement interlaminaire, à la délamination et à la fatigue [22]. En termes de propriétés chimiques, la qualité de l'adhésion influe sur la résistance à la corrosion du composite en limitant la réaction des oxydes alcalins présents à la surface de la fibre avec les molécules d'eau [22], [23].

Dans le cas des fibres utilisées ici, l'adhésion fibre/matrice est chimique. En effet, des liaisons chimiques peuvent se former à l'interface entre la fibre et la résine, notamment grâce aux agents de couplage organosilane. Cet agent de couplage fait la liaison entre la fibre et la matrice organique, suivant un mécanisme décrit sur la figure I-4. Cette méthode est utilisée pour les matrices thermodurcissables, où les groupes organiques R peuvent se lier chimiquement avec les macromolécules présentent dans la résine.

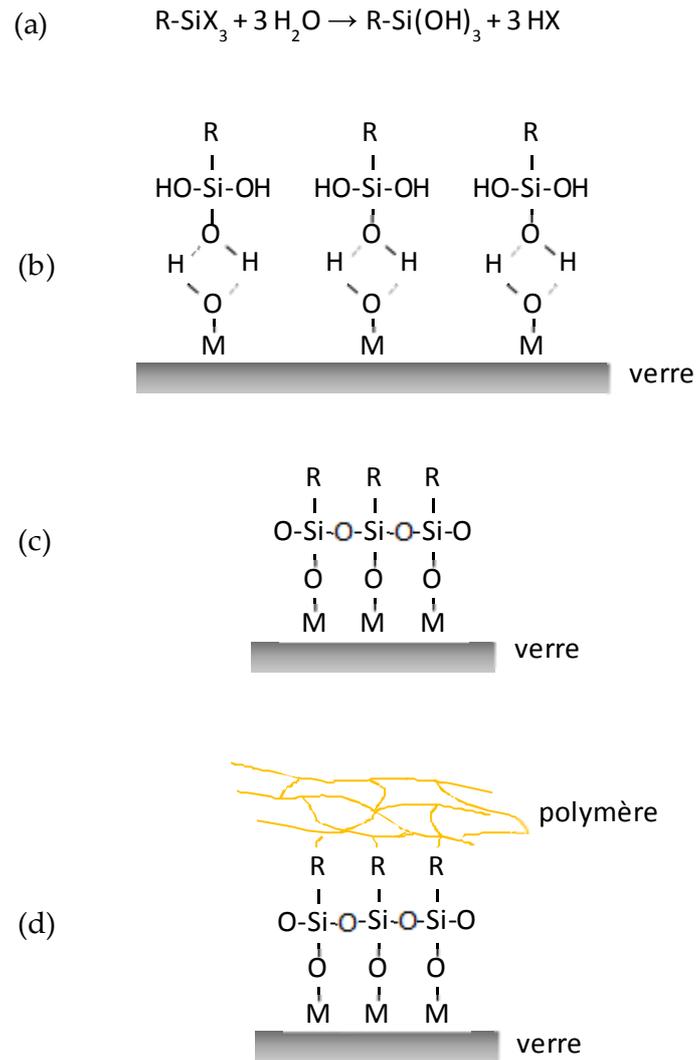


Figure I-4: Réaction d'un agent de couplage à l'interface fibre de verre-polymère : (a) hydrolyse de l'agent de couplage avec formation de silanols ; (b) formation de lien hydrogène entre le silanol et la surface de verre ; (c) formation d'un lien chimique à la surface de la fibre et (d) avec le polymère ; R représente un radical fonctionnel et M un cation métallique, d'après [24].

1.3. Le procédé de mise en œuvre du Roxalte® [1]

Le feutre est imprégné via un procédé d'aspersion/calandrage, par le mélange Eau/ Résine/Agent d'expansion (Expancel®). L'eau sert de solvant et permet de diminuer la viscosité du mélange, qui doit être comprise entre 100 et 300 mPa.s pour permettre une bonne imprégnation. Le tout est maintenu à une température de 30°C. Le feutre imprégné est ensuite séché à l'étuve afin d'éliminer l'eau. La dernière étape consiste à le mettre sous presse, à une température de 140°C pendant 15 minutes, afin de permettre l'expansion de l'agent d'expansion et la réticulation de la résine et ainsi maîtriser l'épaisseur finale du matériau (Fig. I-5).

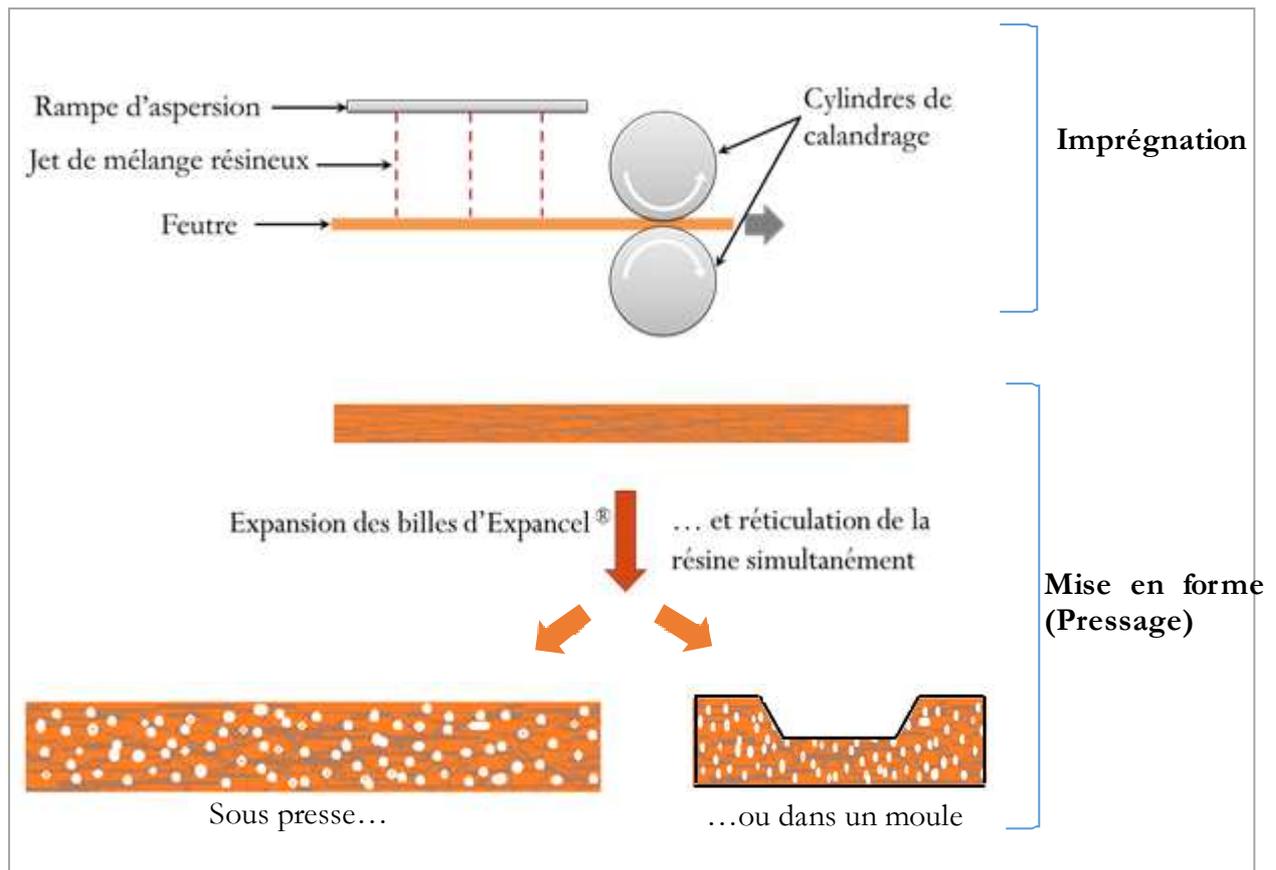


Figure I-5: Schéma simplifié du procédé de fabrication du Roxalte®

D'autres formes ont été réalisées, notamment pour la fabrication de trappes de visite (Fig. I-6). Le point important ici est la facilité de mise en œuvre : l'obtention en une étape d'un composite à épaisseurs différentes et contrôlées.



Figure I-6: Trappe de visite en Roxalte

Une configuration avec l'ajout d'une « peau » sur la surface supérieure et/ou inférieure est envisagée par Roxel, afin d'augmenter la résistance à l'impact. Cette peau serait mise en œuvre par infusion de tissus, puis disposé sur le feutre imprégnée pour une réticulation de l'ensemble.

1.4. Problématique

Le problème se pose vis-à-vis de l'utilisation de la résine phénolique, impactée par le règlement REACH à cause des substances chimiques qui la composent. Le règlement REACH, acronyme de Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals, en vigueur depuis 2007, vise à améliorer les connaissances sur les substances chimiques et à mieux maîtriser les risques pour l'Homme et son environnement. Les producteurs et importateurs de substances chimiques sont soumis à une procédure d'enregistrement des substances auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA). Les autorités européennes et nationales doivent, quant à elles, concentrer leurs efforts pour contrôler et évaluer les substances les plus préoccupantes, telles que les CMR (*Cancérogène, Mutagène, toxique pour la Reproduction*), les substances PBT (*Persistante, Bioaccumulable et Toxique*) ou vPvB (*très (very) persistante et très (very) bioaccumulable*), et les perturbateurs endocriniens. Certaines substances sont ainsi soumises à autorisation ou à restriction, ce qui incite les fabricants et utilisateurs à la substitution des matières les plus dangereuses. Le règlement CLP (Classification, Labelling, Packaging), de la classification à l'étiquetage des substances chimiques, permet de communiquer envers les utilisateurs sur la nocivité des produits. Concernant les substances CMR, trois catégories ont été mises en place : la catégorie 1a (où la relation de cause à effet entre l'exposition à la substance chimique et l'apparition de symptômes est avérée), la catégorie 1b (où il existe de fortes présomptions sur la relation de cause à effet) et la catégorie 2 (où les preuves ou les effets sont insuffisants pour la classification dans la catégorie 1b). Les polymères ne font pas partie du périmètre du règlement REACH, ils ne sont donc pas directement concernés par la procédure d'enregistrement auprès de l'ECHA, contrairement au phénol et au formaldéhyde, principaux composés chimiques à la base des résines phénoliques. En effet, le phénol et le formaldéhyde sont respectivement classés mutagène et cancérogène de catégorie 2. La résine phénolique, considérée comme un mélange, est étiquetée mutagène de catégorie 2 car sa teneur en phénol libre, comprise entre 1 et 3%, est supérieure à 1% en masse. Notre démarche va alors consister à éviter l'utilisation de produits chimiques qui pourraient présenter un danger pour les opérateurs et utilisateurs du matériau final. Cela inclue donc les substances classées CMR, PBT et vPvB et les perturbateurs endocriniens.

La valeur ajoutée du Roxalte® repose sur sa structure alvéolaire renforcée de fibre. Sa mise en œuvre est possible grâce à un procédé relativement simple qui permet l'expansion d'un feutre et la réalisation de mousses renforcées de forme adaptable par moulage. A cause de son caractère nocif, nous devons remplacer la résine phénolique et choisir une résine de substitution qui jouera le rôle de matrice dans le Roxalte®. Pour cela, nous nous baserons sur les propriétés thermomécaniques de la résine phénolique et plus précisément sur sa température de transition vitreuse (Tg). Cette

température fournit une information sur le domaine de température où le polymère, après polymérisation, est rigide. En effet, en dessous de la T_g les molécules ont une mobilité réduite, et au-delà de la T_g , elles bénéficient d'une plus grande mobilité [25]. Ces changements au niveau macromoléculaire engendrent des évolutions dans la réponse mécanique.

D'autre part, nous nous interrogeons sur les phénomènes physiques et chimiques qui rendent possible la réalisation de ce matériau expansé. Nous voulons répondre à la question : Comment cela fonctionne ? De cette manière, outre la substitution de la résine phénolique nous pourrions fournir à Roxel les clés de compréhension de la mise en œuvre du Roxalte® afin qu'il puisse le décliner sous différentes formes, en fonction de différentes applications visées. Une étude des différents procédés de mise en œuvre des matériaux alvéolaires s'impose alors.

Cela nous permettra aussi de cibler le type de polymère que nous allons choisir. Tout en sachant que l'on privilégie une solution de remplacement applicable sans modification majeure du procédé de fabrication, qui pourra être rapidement adaptable aux moyens de productions.

2. Mise en œuvre des polymères alvéolaires

Les définitions des termes utilisés dans la suite du manuscrit sont issues des Techniques de l'Ingénieur [26]. Un alvéole est une petite cavité élémentaire entourée complètement ou partiellement par une paroi de polymère. Une mousse décrit un polymère alvéolaire dont les alvéoles sont produits par l'expansion d'un gaz produit par une réaction chimique ou un processus physique. Les polymères alvéolaires englobent donc les mousses ainsi que tout autre matériau alvéolaire non obtenu par expansion.

Les matériaux alvéolaires sont composés de deux phases : l'une gazeuse et l'autre solide. Les propriétés du matériau alvéolaire vont dépendre de la nature de la phase solide (type de polymère) et des caractéristiques des alvéoles (ouverts ou fermés, taille, distribution, répartition aléatoire ou ordonnée). Un exemple de matériau alvéolaire, à structure cellulaire polyédrique, avec alvéoles fermés, ouverts ou mixtes, est présenté sur la figure I-7. La réduction de la masse de ce genre de structure, comparativement au même matériau massif (sans alvéoles) est considérable. Cette évolution de matière s'accompagne d'un changement plus ou moins prononcé des propriétés mécaniques (module d'Young).

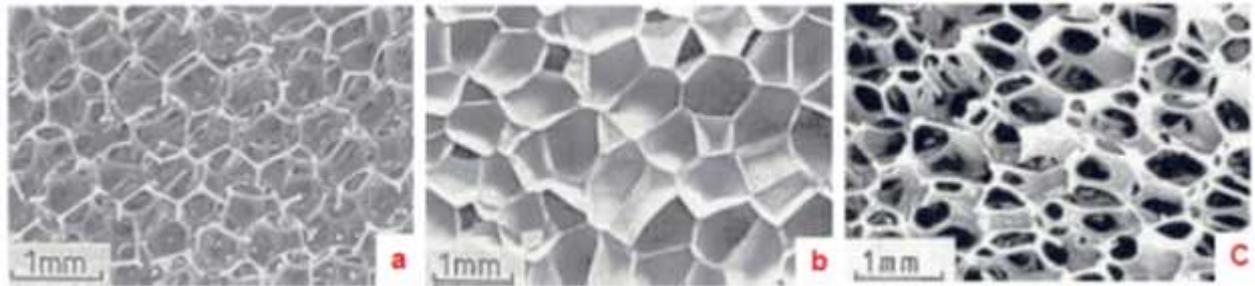


Figure I-7 : Trois structures alvéolaires différentes a) polyuréthane à alvéoles ouverts, b) polyéthylène à alvéoles fermés, c) polyéther à alvéoles ouverts et fermés [27], [28]

Dans cette partie, nous commencerons par nous intéresser aux procédés de fabrication des mousses puis nous décrirons les différentes méthodes permettant l'obtention de polymères alvéolaires non expansés. Puisque le procédé utilisé implique une étape d'expansion, nous détaillerons donc d'avantage les procédés de moussage

2.1. Formation des mousses ou expansion

2.1.1. Aspect fondamental

Le phénomène d'expansion repose sur trois étapes majeures : i) la nucléation, ii) la croissance, iii) la stabilisation.

i) La nucléation

La nucléation est la formation d'une cellule élémentaire. Celle-ci est générée grâce à une instabilité thermodynamique au sein d'un mélange polymère/gaz. Le gaz peut-être issu de la dégradation d'une substance chimique, on parle alors d'agent gonflant chimique, ou de l'évaporation d'un liquide, on parle dans ce cas d'agent gonflant physique. La nucléation peut-être de deux types : homogène ou hétérogène. Lorsque le gaz est dissout dans un polymère homogène, la nucléation est dite homogène. Lorsqu'une seconde phase est présente et que la nucléation s'opère à l'interface des deux phases, la nucléation est dite hétérogène. Les additifs, le polymère non fondu ainsi que les fibres peuvent tenir lieu de seconde phase. Dans le modèle classique Becker-Döring, le taux de nucléation, noté N , est défini comme le nombre de cellules créées par unité de temps et de volume [29]–[31]. Dans le cas d'une nucléation homogène, son expression est la suivante (éq. I-1 et I-2) :

$$N_{hom} = C_0 f_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_{hom}^*}{kT}\right) \quad \text{Équation I-1}$$

$$\text{où } \Delta G_{hom}^* = \left(\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta P^2}\right) \quad \text{Équation I-2}$$

Avec :

C_0 : Concentration de gaz dissous dans le polymère,

f_0 : Facteur cinétique pré-exponentiel,
 k : Constante de Boltzmann,
 T : Température,
 ΔG^*_{hom} : Enthalpie libre nécessaire à la formation d'une nucléation homogène,
 γ : Energie de surface de l'interface polymère/ cellule,
 ΔP : Différence de pression entre l'intérieur de la cellule et l'extérieur (polymère).

D'après les équations I-1 et I-2, le taux de nucléation dépend notamment de la température, de la concentration en gaz dissous dans le polymère et de la pression. Ce sont ces paramètres qui seront optimisés lors de la mise en œuvre. D'autre part, la tension de surface peut-être réduite par l'ajout d'un additif. Ce qui aura pour conséquence directe de diminuer l'énergie nécessaire à la formation d'une cellule de gaz. Ceci est modélisé par l'équation I-3 qui exprime le taux de nucléation dans le cas d'une nucléation hétérogène [29]:

$$N_{\text{het}} = C_1 f_1 \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{\text{het}}}{kT}\right) \quad \text{Équation I-3}$$

$$\text{où } \Delta G^*_{\text{het}} = \left(\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta P^2}\right) f(\theta) \quad \text{et} \quad f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2$$

Avec :

C_1 : Concentration de site de nucléation hétérogène,
 f_1 : Facteur cinétique pré-exponentiel
 ΔG^*_{het} : Enthalpie libre nécessaire à la formation d'une nucléation hétérogène
 θ : angle de contact de l'interface polymère/2nde phase/gaz.

Dans cette seconde expression, l'enthalpie libre ΔG^*_{het} dépend de l'angle de contact interfacial polymère/2nde phase/gaz, représenté sur la figure I-8. L'angle θ est compris entre 0 et π . Plus θ est petit, plus la mouillabilité est importante. La fonction $f(\theta)$ croit strictement de 0 à 1 sur l'intervalle $]0;\pi[$. Donc plus la mouillabilité sera importante, plus l'énergie nécessaire à la formation d'une nucléation hétérogène ΔG^*_{het} sera faible.

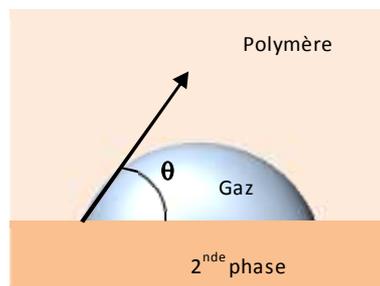


Figure I-8 : Angle de contact de l'interface polymère/2nde phase/gaz

Cela signifie qu'en présence de deux phases dans le matériau, la nucléation hétérogène sera préférée à la nucléation homogène étant donné sa plus faible barrière d'énergie. Cette seconde phase peut donc agir comme agent de nucléation.

ii) L'expansion

Si l'on considère une cellule de gaz élémentaire sphérique dans le milieu extérieur qui est le polymère, la loi de Laplace-Young nous donne la relation d'équilibre reliant le rayon de la bulle r à la différence de pression ΔP et à la tension superficielle γ [32], [28] :

$$r = 2\gamma / \Delta P \quad \text{Équation I-4}$$

L'expansion des bulles se fait grâce à la différence de pression mais aussi par diffusion du gaz dissout dans le polymère vers les cellules. Le processus de diffusion est généralement exprimé selon les lois de diffusion de la matière de Fick [33], dont la loi fondamentale de la diffusion des molécules. Cette loi postule que le flux de diffusion J est proportionnel au gradient de concentration C_g (éq. I-5) :

$$J = -D\nabla C_g \quad \text{Équation I-5}$$

où D est le coefficient de diffusion du gaz. On note que le flux de diffusion est d'autant plus important que la diffusivité du gaz et sa concentration l'est également.

D'autre part, le phénomène de coalescence peut également survenir : lorsque deux bulles sont adjacentes, elles vont avoir tendance à fusionner afin de minimiser l'énergie totale (qui est le produit entre la tension superficielle et la surface totale) en diminuant la surface de l'interface bulle/polymère [32], [34], [35].

Selon les données de la littérature [36], [33], les paramètres les plus significatifs contrôlant la vitesse d'expansion d'une cellule dans un liquide sont i) la diffusivité du gaz, ii) la concentration de l'agent gonflant, iii) la viscosité du mélange et iv) le caractère newtonien du polymère. Leur influence sur la taille des pores est résumée sur la figure I-9. Nous avons déjà évoqué les effets de la diffusivité du gaz et de la concentration en agent gonflant à travers la loi de Fick : plus ces paramètres seront importants, plus la diffusion sera grande et plus la croissance des cellules sera rapide. L'augmentation de la viscosité du mélange freine l'expansion car cela rend plus difficile la diffusion du gaz. Quant au dernier paramètre, la vitesse d'expansion d'un gaz sera plus élevée au sein d'une matrice polymère dotée d'un caractère rhéofluidifiant par rapport à une matrice dite "newtonien" dont la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement.

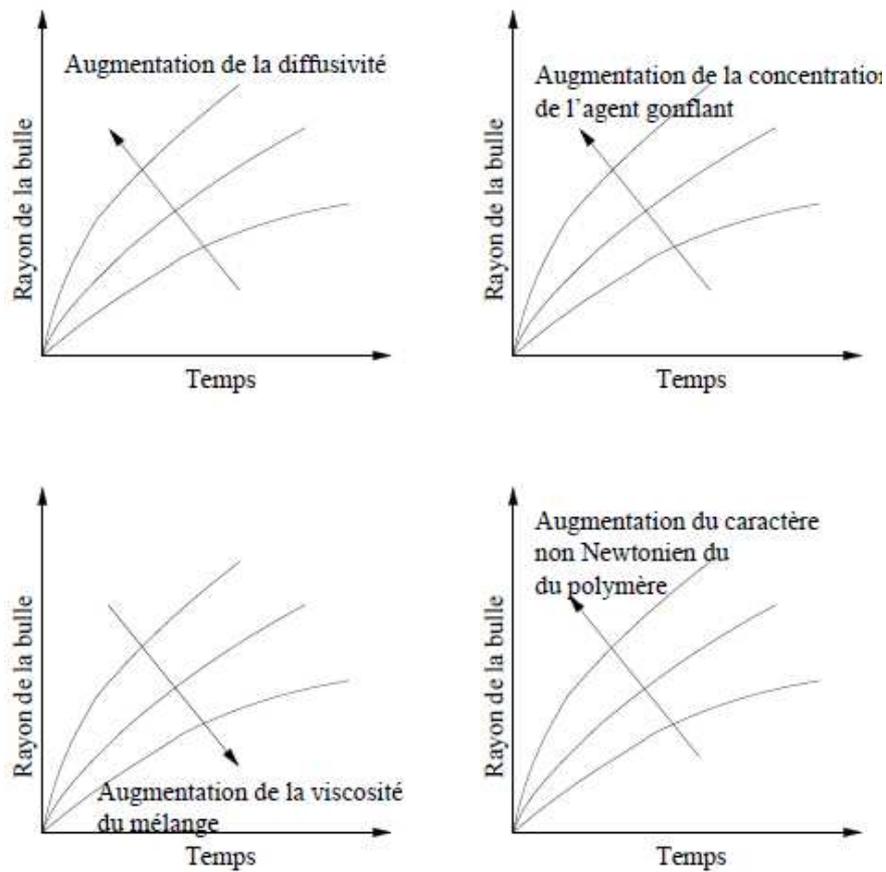


Figure I-9 : Vue schématique des effets des paramètres les plus influents sur l'expansion d'une cellule dans un polymère fondu : diffusivité et concentration de l'agent gonflant, viscosité du mélange, caractère non Newtonien du polymère.

iii) La stabilisation

La stabilisation des cellules s'opère lorsque la viscosité du mélange est telle que le gaz ne peut plus se diffuser. Cet état peut être atteint par refroidissement, pour les thermoplastiques, ou par réticulation, pour les thermodurcissables.

2.1.2. Agents gonflants

Avant de développer les procédés de mise en œuvre, nous nous sommes intéressés aux différents agents gonflants chimiques et physiques utilisés.

- Agents gonflants chimiques

L'expansion chimique repose sur la dégradation chimique d'un composé dont l'un des produits de dégradation est un gaz. Les agents gonflants chimiques permettent l'obtention de mousses à partir de pratiquement toutes les familles de polymères. Ces agents sont incorporés dans le polymère et sous l'action de la chaleur, ils se décomposent en libérant du gaz. Ce gaz reste « emprisonné » dans le polymère jusqu'à la fixation de l'état physique, par refroidissement pour les thermoplastiques et par la réticulation pour les thermodurcissables.

Des substances organiques (ex : azodicarbonamide) et inorganiques (ex : bicarbonate de sodium) sont utilisées. Ils sont généralement classés en deux groupes, selon qu'ils se décomposent suivant une réaction endothermique ou exothermique. Il existe aussi des combinaisons d'agents gonflants exothermiques et endothermiques. Dans le tableau I-3 sont présentés une liste non exhaustive des principaux agents gonflants chimiques exothermiques et endothermiques.

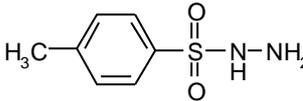
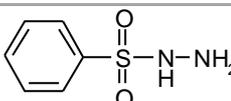
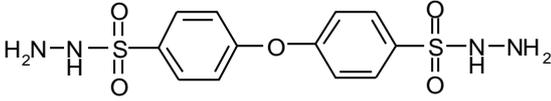
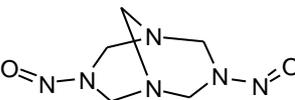
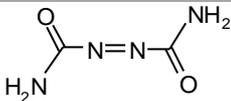
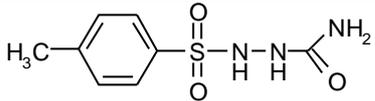
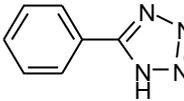
	Description	Structure chimique	Température de décomposition (°C)
Exothermique	Toluenesulfonylhydrazide (TSH)		120-145
	Benzenesulfonylhydrazide (BSH)		145
	Oxy-bis-benzenesulfonylhydrazide (OBSH)		140-160
	Dinitrosopentamethylene tetramine (DNPT)		200
	Azodicarbonamide (ADC)		205-215
	Toluenesulfonylsemicarbazide (TSS)		215-235
	5-Phenyltetrazole (5 PT)		240-250
Endothermique	Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	100-150

Tableau I-3: Principaux agents gonflants chimiques exothermiques et endothermiques [37]

L'azodicarbonamide (ADC) est l'agent gonflant chimique le plus employé. En 2001, il représentait environ 85% de la consommation en Europe occidentale [37]. En décembre 2012, l'agence européenne des produits chimiques (ECHA), a identifié l'azodicarbonamide comme *substance extrêmement préoccupante* du fait de sa classification comme sensibilisant respiratoire [38]. En juin 2016, la commission n'avait pas encore rendu sa décision définitive pour inclure cette substance dans l'annexe

XIV du règlement REACH (liste des substances soumises à autorisation). L'ADC se décompose en libérant du diazote (65 %), du monoxyde de carbone (32 %) et d'autres gaz tels que l'ammoniac et le dioxyde de carbone (3 %) [37]. Il est utilisé pour l'expansion de la plupart des polymères thermoplastiques et des élastomères et est compatible avec un large choix de procédés de fabrication. Cependant, l'ammoniac libéré lors de sa décomposition exclut son utilisation pour les polymères sensibles à l'ammoniac tels que le polycarbonate et les polyesters thermoplastiques. Les hydrazides (le TSH, le BSH et l'OBSH) sont principalement utilisés pour des procédés basse température, dans l'industrie des élastomères. Le DNPT est un agent gonflant relativement peu coûteux mais dont l'utilisation a fortement diminué pour cause de toxicité et d'odeurs résiduelles. Le TSS et le 5-PT sont des agents gonflants haute température, utilisés dans la mise en œuvre de thermoplastiques. Le TSS est surtout utilisé pour la fabrication de mousse d'ABS (acrylonitrile butadiène styrène), de polystyrène choc et de polypropylène par injection moulage. Le 5-PT est compatible avec les polymères sensibles à l'ammoniac car le seul gaz libéré est le diazote. Le bicarbonate de sodium (NaHCO_3), se décompose endothermiquement vers 100 °C en se convertissant en carbonate de sodium et en libérant du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. D'autres agents gonflants endothermiques sont utilisés tels que les dérivés d'acides citriques [39] et le carbonate de zinc [37].

L'agent gonflant doit être adapté au comportement rhéologique de la résine ainsi qu'aux températures de mise en œuvre ou de transformation pour se décomposer correctement. Le polymère doit se trouver à l'état fondu pour un thermoplastique, ou liquide pour un thermodurcissable, lorsque l'agent gonflant se décompose. Ensuite, leur caractère endothermique ou exothermique aura des effets sur la structure microscopique des mousses thermoplastiques. En effet, si le polymère est thermoplastique, une réaction de décomposition endothermique, en refroidissant le milieu, aura tendance à augmenter sa viscosité, inversement avec un agent gonflant exothermique, qui aura tendance à diminuer la viscosité du milieu [40]. Pour Guan et al. [41], la réaction de décomposition exothermique joue un rôle positif dans l'élaboration des microporosités : la chaleur dégagée accélère la décomposition et augmente la concentration de gaz, conduisant à une densité de cellule plus importante et une taille des pores plus faible.

Avec un polymère thermodurcissable, il est plus compliqué de dresser un lien direct entre la nature de l'agent gonflant et la morphologie des mousses sachant que la réticulation est une réaction exothermique. L'étude se fait alors au cas par cas, car d'autres paramètres sont à prendre en compte, tels que le degré d'avancement de la réticulation lorsque le moussage se produit.

- Agents gonflants physiques

Les agents gonflants dits physiques sont habituellement des liquides organiques à faible température d'ébullition, tels que le pentane ou les hydrochlorofluorocarbures (HCFC). Ils produisent un gaz par un mécanisme physique tel que l'évaporation ou la désorption à haute température. Le principe est d'introduire un liquide dans un mélange polymère, qui en passant de l'état liquide à l'état gazeux à une certaine température, entraîne la formation d'alvéole à l'intérieur du polymère. Cependant, les HCFC ont un impact non négligeable sur la couche d'ozone et sont de puissants gaz à effet de serre, conduisant à leur interdiction à partir de 2030, tandis que les hydrocarbures sont hautement inflammables ce qui limite leur utilisation pour des raisons de sécurité. De ce fait, ces liquides sont de plus en plus délaissés pour des gaz inertes tels que le dioxyde de carbone et l'azote. Les procédés reposent alors soit sur l'absorption de gaz par le polymère sous haute pression, soit sur l'injection de gaz dans la matière plastique pendant sa transformation. Ces procédés sont détaillés par la suite.

2.1.3. Procédés de mise en œuvre

Les procédés de mise en œuvre de mousse polymère diffèrent pour les thermoplastiques et les thermodurcissables. De fait, ce ne sont que des adaptations de procédés déjà existants pour la mise en forme des polymères seuls. Pour les polymères thermodurcissables, la mise en œuvre est surtout focalisée sur la chimie du polymère puisque la fixation de la matière est donc l'arrêt de l'expansion est commandé par la réticulation de la résine [31]. Pour les thermoplastiques, les procédés d'extrusion et d'injection/moulage sont utilisés.

2.1.3.1. Techniques de moussage des polymères thermodurcissables

Nous allons citer quelques exemples de mousses thermodurcissables issus de la littérature.

Wang *et al.* [42], ont mis en œuvre des mousses en utilisant des microsphères expansibles et une résine époxy (DGEBA). La mise en œuvre s'est déroulée en deux étapes : une première cuisson a été réalisée sur le mélange époxy/durcisseur/agent gonflant afin d'augmenter la viscosité en démarrant la réaction de réticulation ; une seconde cuisson à plus haute température a permis l'expansion des microsphères ainsi que la réticulation complète de la résine. Leur but était d'optimiser la distribution en taille des pores. Ils sont alors arrivés à la conclusion que le degré de réticulation de la résine et la température d'expansion étaient deux paramètres importants influant sur la taille des pores, leur distribution et la densité de la mousse. D'autres auteurs ont mis en évidence le nécessaire contrôle de la réticulation dans l'obtention de mousses époxy [31], [40], [43]–[46]. Les agents gonflants étaient du bicarbonate de sodium [40], [43], de l'azodicarbonamide [44] ou un liquide volatil [45].

Parfois, l'agent gonflant est impliquée dans la réaction de réticulation du polymère. L'exemple le plus connu est celui de la réaction entre l'isocyanate et l'eau, qui génère du CO₂ lors de la mise en œuvre des mousses polyuréthane. Dogan et Kusefoglu [47] ont étudié la réaction entre l'acide malonique et de l'huile de soja époxydée : l'acide malonique réagit avec le groupement époxy et produit du CO₂ par décarboxylation. Le CO₂ ainsi généré est responsable du moussage. Mais la réaction de réticulation est lente et les propriétés ultimes du matériau très limitées. Stefani *et al.* [48] ont mis en œuvre des mousses époxy par ajout de polysiloxane. Ils ont émis le postulat que le durcisseur amine réagissait avec le polysiloxane en produisant du dihydrogène. L'utilisation du polysiloxane comme agent gonflant induit une double fonction de l'amine : d'une part comme co-réactif avec le polysiloxane pour la production de dihydrogène gazeux, d'autre part comme durcisseur en réagissant avec l'époxy pour former la matrice. Ces deux réactions suivent des cinétiques différentes, ce qui complique le contrôle du moussage.

Une autre méthode repose sur l'incorporation de gaz par battage mécanique. Des mousses de tannins ont ainsi été mise en œuvre, grâce à l'ajout d'albumine dans le mélange réactionnel, jouant le rôle de co-réactif et d'agent tensioactif [49], [50].

2.1.3.2. Procédés de mise en œuvre des mousses thermoplastiques

- Extrusion et injection moulage de mousses polymères par ajout d'agent gonflant chimique

Des extrudeuses standards sont utilisées pour l'expansion par ajout d'agents gonflant chimiques. L'agent gonflant est introduit dans l'appareil en même temps que le polymère (Fig. I-10). L'agent gonflant se décompose ensuite dans l'extrudeuse, sous pression, prévenant ainsi toute expansion prématurée. Un gradient de température est établi afin d'amorcer la décomposition dans la dernière zone de l'extrudeuse. En sortie de filière, la chute de la pression provoque l'expansion des cellules. Lorsque le taux d'expansion désiré est atteint, l'extrudat expansé est refroidi, prenant ainsi sa forme finale. Ce procédé classique est qualifié d'expansion libre.

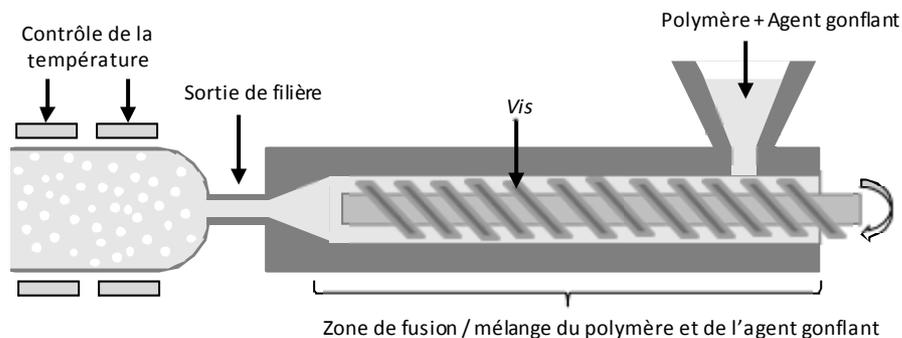


Figure I-10 : Expansion par dégradation d'un agent gonflant chimique adapté au procédé d'extrusion

Un procédé Celuka (Fig. I-11) est une variante du procédé classique précédemment décrit. La décomposition de l'agent gonflant s'opère de manière identique. Dans la filière, le mélange polymère - gaz prend la forme du produit final. La filière d'extrusion comporte une torpille centrale orientant l'écoulement de l'extrudat vers les périphéries. L'espace vide laissé au sein de l'extrudat favorise l'expansion. Simultanément, la surface de l'extrudat est rapidement refroidie, créant ainsi une mousse à peau intégrale.

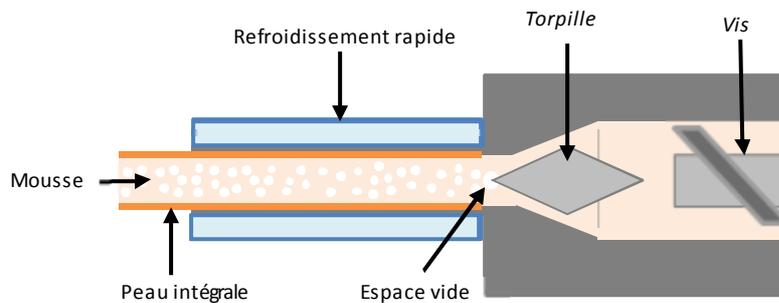


Figure I-11 : Procédé d'extrusion de mousse Celuka

Concernant le procédé d'injection moulage, d'autres paramètres sont à prendre en compte tels que la pression d'injection et la température du moule. Plus la pression d'injection est élevée, plus la taille finale des pores sera petite, avec une distribution uniforme [36]. Une température basse de la paroi du moule provoquerait des hétérogénéités en freinant l'expansion des bulles dans son voisinage.

Huang *et al.* [51], ont fabriqué des fibres creuses poreuses en polysulfone (PSU) par extrusion et en utilisant le procédé d'expansion par dégradation chimique d'un agent gonflant. Deux types d'agent gonflant ont été testés : l'azodicarbonamide (ADC) et le 5-phenyltetrazole (5-PT). Les températures de mise en œuvre appliquées variaient selon la zone dans l'extrudeuse de 310 à 340 °C et de 320 à 350 °C respectivement avec l'ADC et le 5-PT. Des mousses dont la taille de pore était de 15 à 20 µm ont été fabriquées. Une différence de structure a été mise en évidence selon l'agent gonflant utilisé : l'azodicarbonamide a généré des cellules plus fines que le 5-PT.

- Extrusion et injection moulage de mousses polymères par injection de gaz

Pour les procédés utilisant l'expansion de gaz inerte ou de fluide supercritique, l'injection est réalisée dans le polymère fondu (Fig. I-13). Dans le procédé Mucell®, le fluide supercritique (CO₂ ou N₂) et le polymère forme une solution qui est injectée dans un moule. Un fluide supercritique est un fluide chauffé au-delà de sa température critique et comprimé au-delà de sa pression critique. A l'état supercritique, un fluide a des propriétés physiques intermédiaires entre le liquide et le gaz. En effet, un fluide supercritique agira comme un solvant, tel un liquide, mais sa tension de surface étant beaucoup moins importante que celle d'un liquide, il pourra se diffuser beaucoup plus facilement

dans un matériau, tel un gaz. Par exemple, le dioxyde de carbone se trouve à l'état de fluide supercritique lorsque la température et la pression sont respectivement supérieures à 31 °C et 7,4 MPa (Fig. I-12).

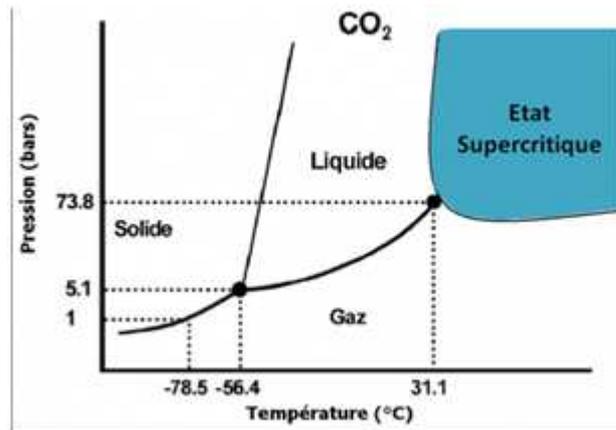


Figure I-12 : Diagramme de phase du CO₂

La chute de la pression génère la nucléation des cellules, de manière homogène et en grand nombre de sites. L'expansion des cellules est contrôlée par action sur les profils de température et de pression, permettant d'obtenir des cellules de l'ordre de 5 à 50 µm avec des réductions de densité de l'ordre de 10 à 95 % [52].

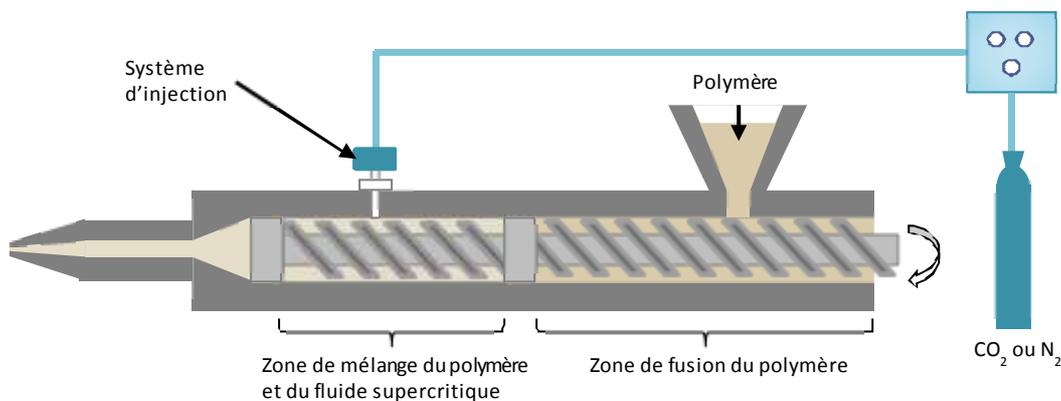


Figure I-13 : Expansion par injection de gaz adapté au procédé d'extrusion ou d'injection/moulage

Ce procédé découle d'un procédé connu sous le nom de « *batch process* », que l'on peut traduire par fabrication par lots, qui a été développés pour la première fois par Martini-Vvedensky et Suh au début des années 80 [53]. Il s'agit d'un procédé de fabrication de mousses à porosités fermées, utilisant des gaz inertes. Ces mousses étaient caractérisées par des pores de tailles comprises entre 2 et 25 µm et des densités cellulaires de 10⁹ à 10¹⁵ cellules par cm³. Le procédé se déroulait en deux étapes (Fig. I-14). Lors de la première étape, le polymère était saturé par un gaz non réactif tel que le dioxyde de carbone, le diazote ou l'argon, à température ambiante et à pression modérée (entre 2 et 6 MPa). Lors de la seconde étape, l'échantillon était introduit dans un bain d'huile chauffé, permettant d'atteindre

la température de transition vitreuse du polymère. La soudaine instabilité thermodynamique, engendrée par l'augmentation de la température et la baisse de pression, entraînait la formation de cellules uniformément réparties [30], [54]. Une cellule se définit comme un volume de gaz entouré d'une certaine quantité de liquide [55]. Les cellules pouvaient croître en volume jusqu'à atteindre la taille désirée et une baisse rapide de la température permettait de stopper le phénomène en figeant le matériau. Ce procédé nécessite l'utilisation d'un réservoir sous pression afin d'atteindre une pression propice à la saturation du polymère. L'exemple décrit dans cette invention est celui du polystyrène, saturé par le diazote, à une pression de 2,4 MPa pendant une durée de 48h pour que la saturation soit complète. Une variante de ce procédé, utilisant le CO₂ à l'état supercritique, a été développé par Cha et Suh et a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 1992 [56].

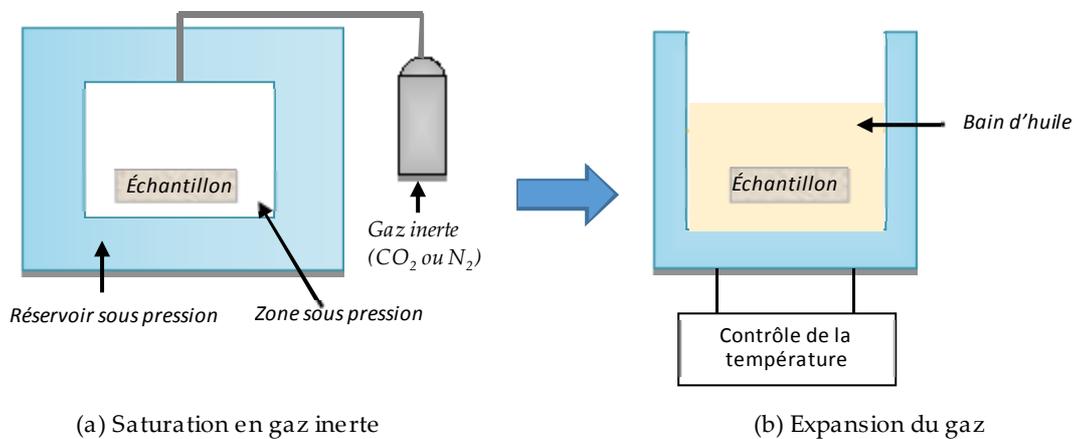


Figure I-14 : Schéma du procédé de fabrication de mousse microcellulaire par batch process

Dans l'exemple décrit dans cette invention, le matériau (PVC) était saturé en CO₂ supercritique, à une température de 43 °C et à une pression d'environ 41 MPa (6000 psi). Le temps de saturation, ici de 5 minutes, dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Le matériau subissait ensuite une rapide chute de la pression, permettant la nucléation et l'accroissement des cellules. Contrairement à la méthode précédente, la nucléation est contrôlée par le changement de pression, et non par l'augmentation de la température du système. La taille des pores ainsi obtenues est inférieure à 2 microns et la densité de cellules sont comprises entre 10⁹ et 10¹⁵ cellules/cm³.

Les procédés de fabrication de mousse par *batch process* et ensuite par extrusion/injection ont été appliqués avec succès sur de nombreux polymères thermoplastique de grande distribution tels que le polystyrène [57], le PMMA [58], [59], le polypropylène [60], le PVC [35], le [61], le polycarbonate [62], [63], et également des thermoplastiques de hautes performances tels que le polyethersulfone et le polyphenylsulfone [54], [64], le polyetherimide [64].

2.2. Formation de polymère alvéolaire par extraction de phase dans un mélange diphasique

Cette méthode consiste à introduire dans le polymère des éléments dits « porogènes » tels que des éléments solubles ou thermo-dégradables. Ces éléments sont dispersés dans la matrice polymère et sont ensuite soit extraits par voie solvant, soit dégradés thermiquement. Nous pouvons citer l'exemple de l'incorporation d'un polymère thermoplastique thermodégradable dispersé dans une matrice thermodurcissable. Cette méthode, développée par de nombreux auteurs [65]–[67], repose sur une séparation de phase s'opérant durant la phase de densification du réseau. D'autres études portent sur l'utilisation de gabarits (ou *templates*) permettant d'obtenir une structure poreuse organisée pouvant aller jusqu'à l'ordre du nanomètre [65], [68], [69]. Ces gabarits sont extraits après polymérisation, par dissolution ou calcination.

2.3. Elaboration de polymère alvéolaire par ajout de microsphères creuses (« mousse » syntactique)

La structure alvéolaire des matériaux dits *syntactique* est obtenue par l'incorporation de microsphères creuses dans le polymère fondu. Ces microsphères sont le plus souvent en verre, grâce à leur relative solidité et leur facilité de mise en œuvre [31]. Il existe également des microsphères à base de polymères [70], de carbone [71], de céramique et de métaux [72]. Le principal avantage à leur utilisation, outre une réduction de la densité, est le contrôle de la taille des billes. Celle-ci peut varier de 5 μm à 300 μm [31].

3. Bilan et sélection d'espèces polymères

Notre étude de l'état de l'art des procédés de moussage polymère a visé à introduire les nombreuses techniques permettant l'obtention de polymères alvéolaires. L'expansion permet, à partir d'un feutre donné, d'obtenir des matériaux de différentes épaisseurs et donc de différentes densités, en faisant varier la teneur en agent gonflant. Tandis que l'ajout de microsphères poreuses ou la formation de polymère alvéolaire par extraction de phase ne permettent pas de jouer sur l'épaisseur finale du matériau mais seulement sur sa proportion volumique d'alvéole. Pour cette raison, ces deux derniers procédés n'intéressent pas Roxel dans le cadre du Roxalte®.

D'autre part, nous avons mis en évidence que tous les polymères peuvent former une mousse à priori [31]. Cependant, les procédés de mise en œuvre des mousses thermoplastiques nécessitent des moyens supplémentaires, tels que des réservoirs sous pression ou des machines à extrusion, qui

maintiennent les mélanges polymère/gaz sous pression, étape préalable à l'expansion par chute de la pression. De ce fait, les polymères thermoplastiques ne seront pas retenus, dans l'optique de proposer une solution adaptable aux moyens de production présents.

Nous nous focaliserons donc sur les mousses de polymères thermodurcissables. Les exemples que nous avons cités montrent que la mise en œuvre de mousse repose sur le contrôle de la réaction de réticulation. Il s'agit également de maîtriser l'action de l'agent gonflant afin de faire correspondre les deux phénomènes et que l'expansion se produise. Nous avons vu qu'il existait différents agents gonflants. Il serait donc intéressant d'étudier la mise en œuvre de mousses avec un moyen différent de l'Expancel®. Cela toujours dans l'idée de fournir les clés de compréhension générale de l'expansion, l'Expancel® étant un agent gonflant particulier, et également de proposer une solution alternative à son utilisation. La maîtrise du procédé exclu l'utilisation d'un agent gonflant qui serait partie prenante de la réticulation. Les agents gonflants physiques étant problématiques (gaz à effet de serre, inflammabilité) nous avons porté notre choix vers un agent gonflant chimique. Parmi les agents gonflants cités, nous pouvons d'ores et déjà exclure les composés dont la nocivité est avérée ou suspectée, soient l'azodicarbonamide et le DNPT. Parmi les autres composés, le bicarbonate de sodium, s'avère être une solution intéressante grâce à l'innocuité du produit en soi ainsi que du résidu après décomposition, le carbonate de sodium, qui est un composé inerte. Ce choix sera confirmé en fonction du domaine de température de réticulation de la résine sélectionnée.

Le Roxalte® est la version initiale d'un matériau composite qui se veut plurivalent. A cause du caractère nocif de la résine phénolique, l'impératif premier est de lui trouver un substitut non impacté par Reach. Dans ce but, le principal critère de sélection est la température de transition vitreuse, qui doit se rapprocher de celle de la résine phénolique. Le grade industriel étant peu décrit, nous ne connaissons pas sa valeur et la caractériserons ainsi dans le chapitre suivant. D'autre part, notre démarche consiste à fournir à l'industriel une méthodologie permettant l'obtention d'un matériau composite expansé, pour différentes applications. Ainsi, nous avons choisi de nous orienter vers une famille de polymère à la chimie connue et maîtrisée et contenant une large gamme de choix, permettant de couvrir le plus d'applications possibles. L'idée est de maîtriser le procédé avec le substitut sélectionné et pouvoir le réadapter de manière relativement simple à une autre molécule possédant la même chimie et faisant état de propriétés thermomécaniques différentes. La famille sélectionnée devra contenir des molécules faisant état de Tg supérieure à 200 °C afin de couvrir des applications « haute température ».

Dans le domaine des matériaux composites, les résines thermodurcissables les plus répandues sont les polyesters insaturés, les vinylester, les époxy et les polyimides. L'utilisation des polyesters insaturés

se limite à des applications dont la température est inférieure à 140 °C [73]. De plus les groupements ester présent dans leur chaîne les rendent sensibles à l'hydrolyse, leur conférant une faible résistance au vieillissement humide [74]. Les résines vinylesters, aussi appelé époxyvinylester, présentent également des fonctions ester et sont donc également sensible à l'hydrolyse. Cependant, elles en contiennent en proportion moindre. Les polyimides sont quant à eux destinés à des applications pour de très hautes températures de service. La figure I-15 permet de visualiser les Tg qui peuvent être atteintes par ses familles de polymères.

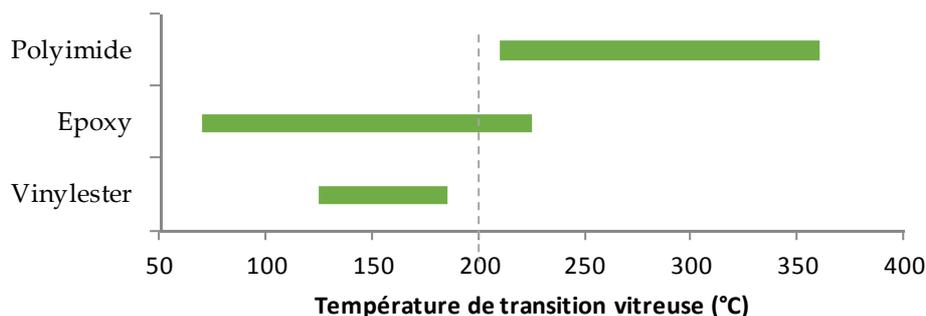


Figure I-15 : Température de transition vitreuse des résines thermodurcissables [75]

Les résines époxy sont celles permettant de couvrir aussi bien des applications haute température ($T_g > 200$ °C) que des applications moins exigeantes en termes de Tg. Ces résines sont issues d'une réaction de polyaddition entre un prépolymère époxy et un durcisseur, généralement une amine ou un anhydride d'acide. Or, il existe un grand nombre de molécules prépolymères contenant des groupements époxydes et également de très nombreux candidats de type durcisseur. Toutes ces molécules ont des structures chimiques variées (aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques), ce qui explique le large éventail de Tg accessibles.. En effet, la Tg d'une résine est liée à sa structure moléculaire. Par exemple, la présence de groupes aromatiques augmente la résistance thermique. De plus, une fois réticulée, les groupements hydroxyles présents dans leur chaîne améliorent leur pouvoir mouillant, favorisant leur adhésion avec des fibres et les ponts éthers leur confèrent une bonne résistance à l'hydrolyse (Fig. I-16). D'autre part, comme la réaction de polymérisation est une polyaddition, le retrait post-cuisson est minime. L'absence de retrait post-cuisson et la faible absorption d'eau assurent une stabilité dimensionnelle à ce type de résine. Les résines epoxy-vinylester et époxy sont issus des même prépolymères époxy, ce qui tend à les rapprocher, cependant, elles réagissent suivant des réactions différentes. Les résines epoxy-vinylester résultent de la polycondensation d'un acide carboxylique (acrylique ou méthacrylique) sur une résine époxyde donnant le prépolymère vinylester qui est réticulé par un monomère vinylique copolymérisable, le styrène [74]. Ces résines présentent cependant un retrait important et surtout n'atteignent pas d'aussi hautes valeurs de Tg que les résines époxydes.

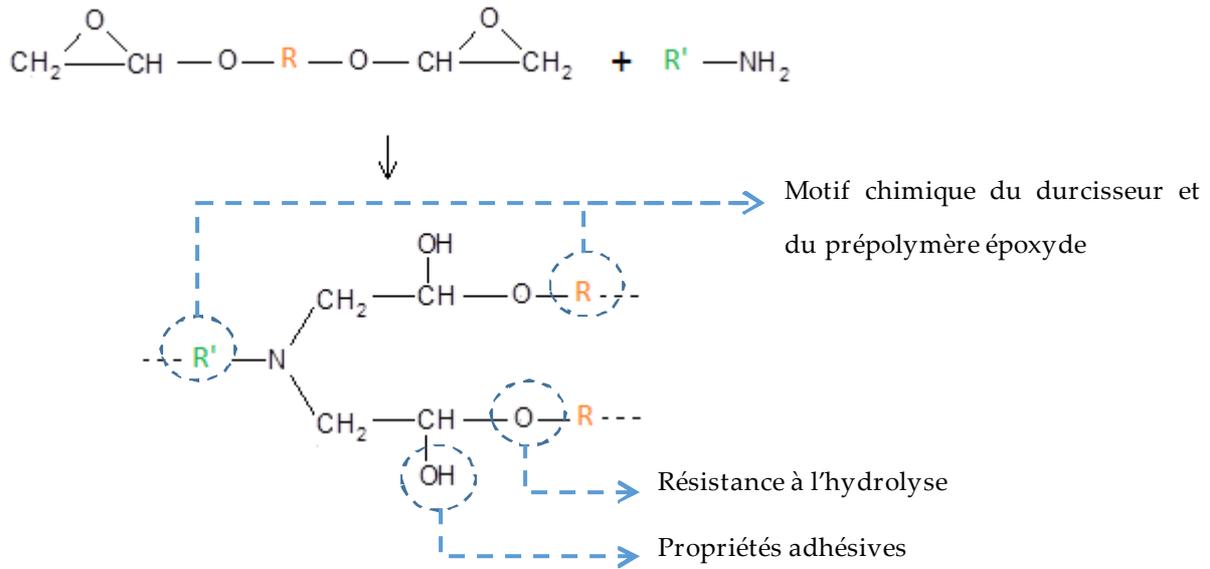


Figure I-16 : Réaction de polyaddition entre un prépolymère époxy et un durcisseur amine et relation structure-propriétés

Les résines époxydes répondent au critère de diversité et sont adaptées à la mise en œuvre de composites. C'est donc cette famille de polymère que nous sélectionnons. Les durcisseurs anhydrides donneraient des résines plus sensibles à l'hydrolyse et moins performantes mécaniquement à haute température que les résines époxyde-amine les plus performantes [76]. Pour ces raisons, nous avons orienté notre choix vers les durcisseurs amines. Nous étudierons les résines époxydes plus précisément dans le chapitre III. Avant cela, dans le chapitre II, nous allons caractériser la résine phénolique afin de déterminer sa température de transition vitreuse et pouvoir sélectionner un couple prépolymère époxy/durcisseur adapté pour lui succéder. Ce second chapitre sera le chapitre de la caractérisation des composants du Roxalte® dans sa forme initiale, soient la résine phénolique et l'Expancel®. Nous pourrons ainsi mieux comprendre le fonctionnement de l'Expancel® afin de pouvoir maîtriser ce type d'agent gonflant particulier avant d'envisager la qualification d'un autre agent d'expansion.

II. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA RESINE PHENOLIQUE, DE L'AGENT D'EXPANSION, ET DU ROXALTE®

Introduction

Le chapitre précédent a permis de présenter le matériau Roxalte® et de poser les premiers jalons de ce travail de thèse, en étudiant le phénomène de moussage et en orientant notre recherche vers les résines époxydes/amine. Ce chapitre est une analyse complète du Roxalte® et de ses composants dans sa version initiale : la résine phénolique (PF 1535) et l'Expancel® (642 WU 40). Les fibres de Basalte ont déjà fait l'objet d'une expertise par Roxel et ne seront pas étudiées ici. Ces caractérisations physico-chimiques ont pour but de déterminer la température de transition vitreuse de la résine phénolique afin de cibler notre sélection de résine époxyde et d'identifier les phénomènes liés au processus d'expansion de l'Expancel® afin de maîtriser l'étape d'expansion dans le procédé de mise en œuvre du Roxalte®.

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées afin de caractériser au mieux la résine phénolique (PF 1535), l'Expancel® (642 WU 40) et le Roxalte®. Le lecteur pourra se référer à l'annexe 1 pour la présentation des techniques expérimentales.

1. Caractérisation physico-chimique de la résine phénolique

La résine phénolique PF1535 est de type résol. Les résols sont obtenues par polycondensation en milieu alcalin ($\text{pH} \geq 8$), sous l'action de la chaleur, lorsque le milieu réactionnel contient plus d'une mole de formaldéhyde pour une mole de phénol. Elles se présentent sous forme liquide. Les formules chimiques du phénol et du formaldéhyde sont présentées ci-dessous (Fig. II-1) :

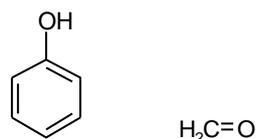


Figure II-1: Formule chimique du phénol (à gauche) et du formaldéhyde (à droite)

La fiche technique du produit nous informe que la résine se trouve en solution aqueuse et que la préparation contient du méthanol

1.1. Analyse IRTF de la résine phénolique

Une première analyse par spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IRTF) de la résine à l'état liquide est réalisée dans le but d'identifier les principales bandes d'absorption (Fig. II-2 et Tableau II-1).

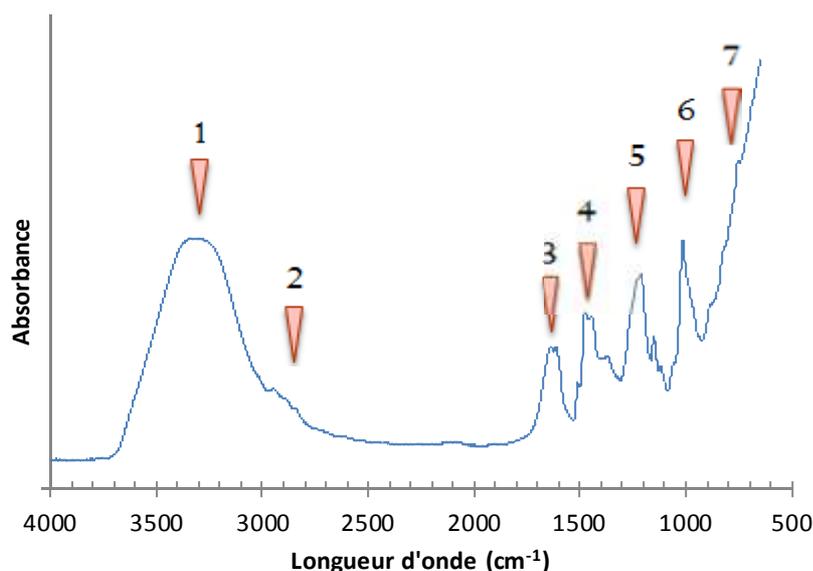


Figure II-2: Spectre IRTF de la résine phénolique non réticulée

Cette attribution est conforme à celle proposée dans la littérature [77]. Ce spectre met en évidence la présence de cycles aromatiques, de phénol, de formaldéhyde et du groupement $-CH_2OH$.

Numéro	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
1	3000-3600	$\nu(OH)$	Phénolique et $-CH_2OH$
2	2930-2860	$\nu(CH_2)$	Aliphatique
3	1610-1500	$\nu(C=C)$	Cycle aromatique
	1650	$\nu(C=O)$	Formaldéhyde
4	1480	$\delta(C-C)$	Aromatique
5	1240	$\nu(C-O)$	Phénolique
6	1010	$\nu(C-O)$	$-CH_2OH$
7	760	$\delta(CH)$	Cycle aromatique (mono et di-substitués)

Tableau II-1: Attribution des principales bandes d'absorption (ν = élongation et δ =déformation)

Une résine phénolique de type résol est un mélange d'hydroxyméthyle phénol, d'oligomères et de phénol et formaldéhyde résiduels. La réaction de polymérisation de la résine phénolique se déroule en

deux étapes [78]: addition de formaldéhyde et de phénol (étape 1) et polycondensation (étape 2) (Fig. II-3). L'étape 3 étant le réseau tridimensionnel final dans un cas idéal.

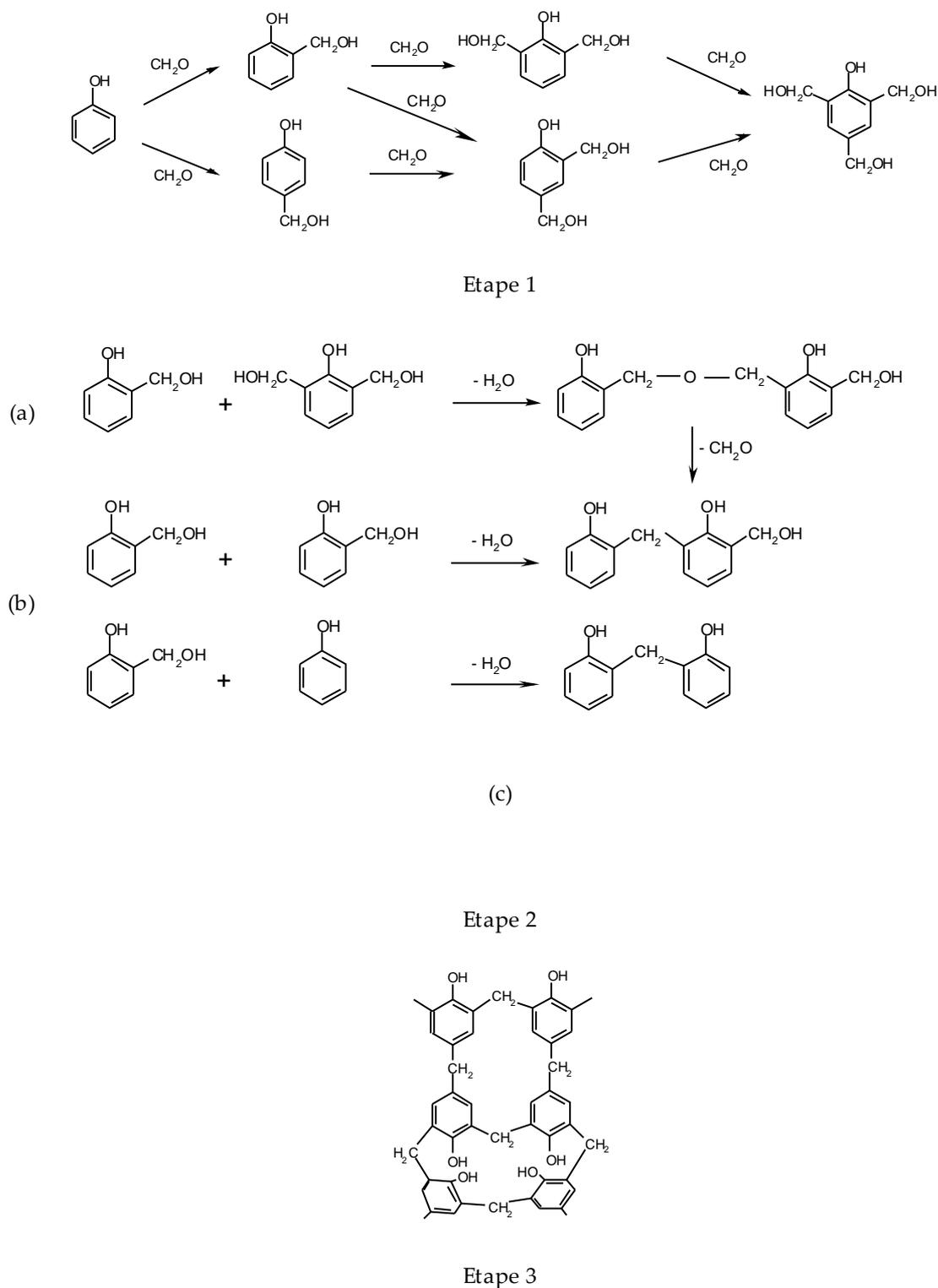


Figure II-3: Schéma réactionnel d'une résine phénolique

Afin de valider ce schéma réactionnel, des analyses IRTF sont effectués à différentes durées de chauffe (2, 5, 10, 15 et 60 min) à 140 °C (Fig. II-4). Cette température est la température de cuisson du Roxalte®,

ce qui nous permet d'affirmer que la résine polymérise à cette température, ce qui sera confirmé par analyse DSC dans la partie suivante. En procédant de cette manière, nous pouvons suivre l'évolution de la réticulation à travers l'apparition ou la disparition de pic d'absorbance, synonyme de l'apparition ou la disparition de liaisons chimiques.

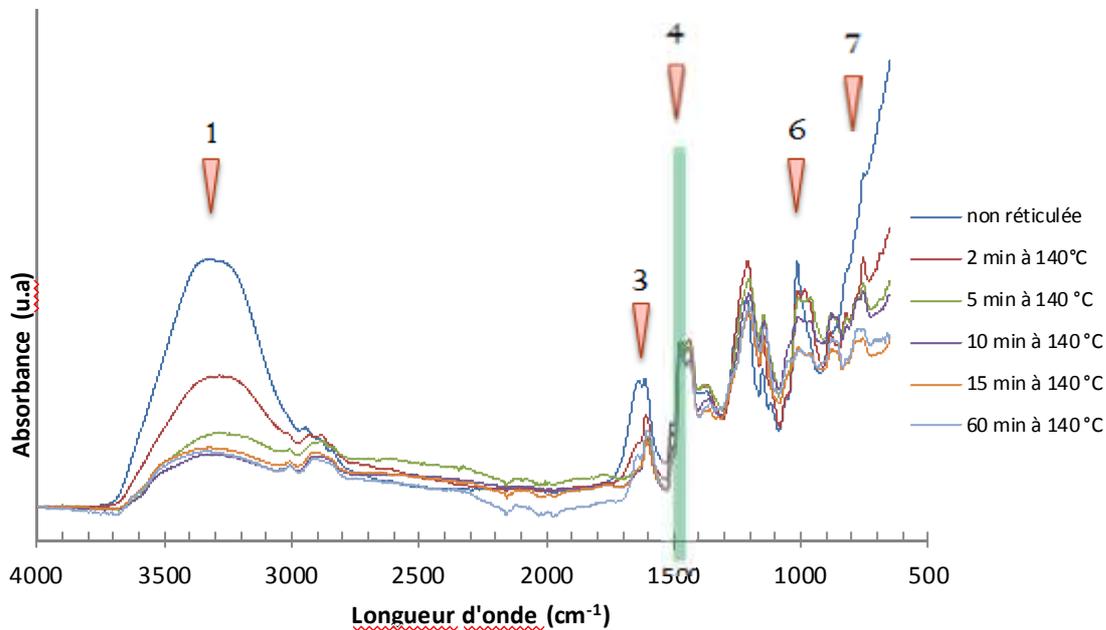


Figure II-4: Superposition des différents spectres obtenus pour différentes durées de réticulation

La liaison C-C du cycle aromatique (pic n°4 à 1480 cm^{-1}) ne participe à aucune réaction durant la polymérisation [79], la normalisation des spectres est donc effectuée à partir de ce pic d'absorbance.

Certaines bandes d'absorbances diminuent plus la durée de cuisson augmente: c'est le cas des pics 1, 3, 6 et 7. Le pic n°1 traduit la diminution des liaisons OH. Le groupement OH du phénol ne participant pas à la réaction d'après le schéma réactionnel, il s'agit donc de la diminution des groupements $-\text{CH}_2\text{OH}$ lors de l'étape 2 de polycondensation (voir figure II-3).

Le pic n°3 est attribué à deux types de liaisons très proches en termes de longueur d'onde : la liaison C=C du cycle aromatique vers 1610 cm^{-1} et la liaison C=O du formaldéhyde vers 1650 cm^{-1} (Fig. II-5). Ce qui peut apparaître comme la diminution de la liaison C=C et en fait dû au « chevauchement » de ces deux pics. En effet, seule la liaison C=O du formaldéhyde diminue lors de la réaction.

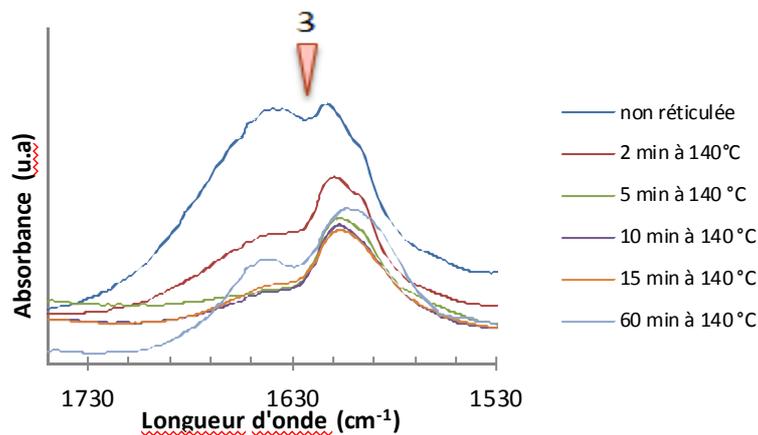


Figure II-5: Superposition des différents spectres obtenus pour différentes durées de réticulation (Zoom 1)

Le pic n°6 traduit la diminution des liaisons C-O du groupement -CH₂OH (étape 2). Un pic apparaît vers 980 cm⁻¹ sur les spectres représentatifs des échantillons ayant subi une cuisson (Fig. II-6). Il y a « déplacement » du pic n°6 puis disparition du pic traduisant le changement d'environnement de la liaison C-O appartenant au groupement -CH₂OH puis au pont éther C-O-C (étape 2a). Entre 720 et 900 cm⁻¹, le déplacement du pic n°7 traduit le changement de fonctionnalité du cycle aromatique (mono, di- puis tri-substitués) (étape 1 et 2).

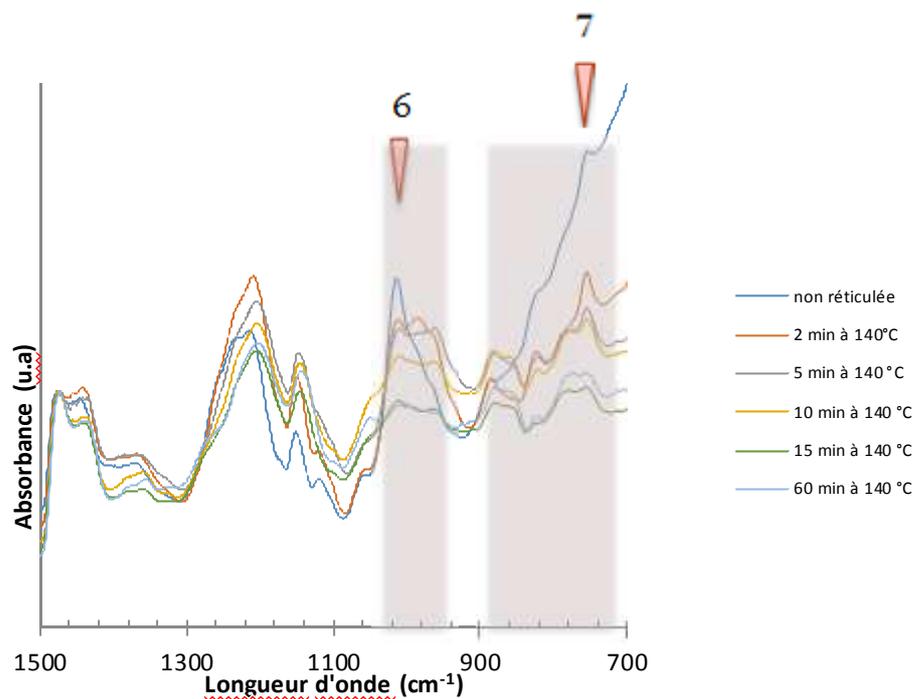


Figure II-6: Superposition des différents spectres obtenus pour différentes durées de réticulation (Zoom 2)

L'identification des bandes chimiques concernées par la réticulation permet de valider le schéma réactionnel proposé sur la figure II-3. La bande représentative des liaisons -OH peut servir d'échelle comparative pour suivre l'évolution de la réticulation.

1.2. Analyse DSC de la résine phénolique

Différentes analyses DSC ont été réalisées sur la résine phénolique. Une première analyse de la résine liquide en l'état est réalisée. Elle met en évidence un pic endothermique apparaissant dès 50 °C. Un tirage sous vide de la résine liquide avant essai permet de faire disparaître ce pic sur le graphique (Fig. II-7). Nous pouvons en déduire que le pic endothermique représente la vaporisation du méthanol ($T_{\text{vap}}=65\text{ °C}$) ainsi que de l'eau contenus dans la préparation. Sur la courbe représentative de la résine ayant subi un tirage sous vide, un pic endothermique apparaît alors dès 100 °C : ce dernier est très certainement représentatif de l'évaporation de l'eau produite par la réaction de polycondensation. Nous pouvons penser que l'amplitude de ces pics endothermiques masque celle des pics exothermiques inhérents à la réaction de polymérisation (zone entourée).

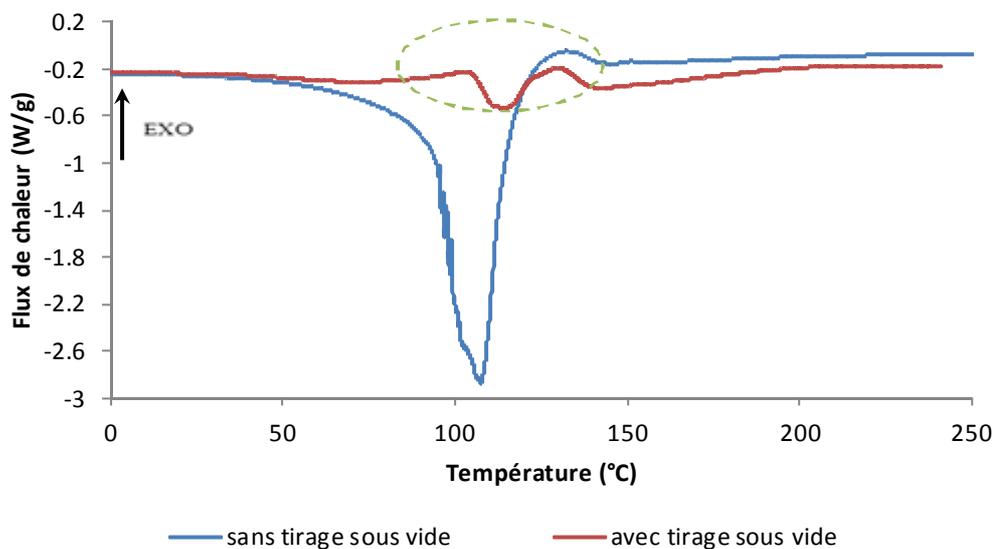


Figure II-7: DSC de la résine phénolique liquide avec et sans tirage sous vide (5 °C/min)

Les essais précédents ont été réalisés sur des capsules percées, ce qui permet aux produits volatiles d'être éliminés. Pour rechercher le domaine associé à la réticulation, nous avons alors repris nos expériences en utilisant des capsules hermétiques après tirage sous vide afin de limiter la concentration des produits volatiles dans la capsule. Ce choix a pour but de limiter les phénomènes d'évaporation précédemment décrits pour ne retenir que le signal afférent à la réticulation. Les résultats présentés ci-après ont validé cette option technique (Fig. II-8).

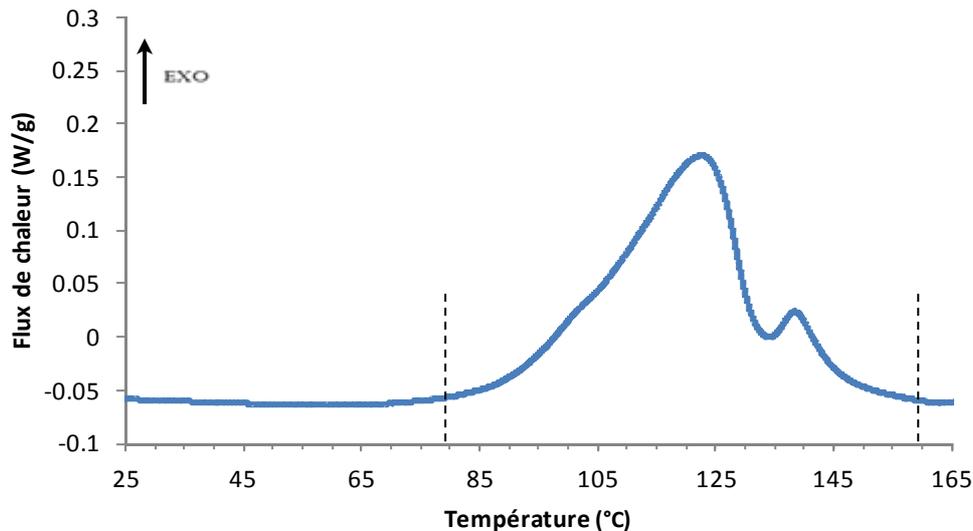


Figure II-8 : DSC de la résine phénolique après tirage vide (capsule non percée) (2 °C/min)

En effet, le thermogramme met en évidence deux pics exothermiques correspondant aux deux étapes de polymérisation de la résine phénolique (addition et polycondensation) [80]. Le domaine thermique associé à la réticulation s'étend de 80 °C à 160 °C.

La conduite d'une deuxième analyse consécutive sur le même échantillon n'a pas permis de mesurer la Tg par cette méthode. En effet aucune discontinuité n'était visible sur la courbe lors d'un second passage.

Les analyses DSC ont permis de mettre en évidence les deux étapes de polymérisation et d'estimer les températures de début et fin de réticulation. De plus, la présence de produits volatils initialement présents dans la formulation ou produits par la réaction de réticulation a pu être démontrée. Cependant la Tg est non détectable par cette méthode.

1.3. Analyse rhéologique de la résine phénolique (plateaux parallèles)

Une analyse rhéologique de la résine phénolique à l'état liquide a été réalisée afin de suivre l'évolution de la viscosité en fonction de la température (Fig. II-9).

- De 20 °C à 55 °C la diminution de la viscosité est le résultat d'une fluidification thermiquement activée classique : aucune réaction chimique n'a lieu.

- À 55 °C, l'augmentation de la viscosité correspond au début d'évaporation du méthanol, augmentant la concentration des espèces réactives. La diminution qui suit est à nouveau due à l'augmentation de la température.
- Dès 80 °C, la forte augmentation de la viscosité est significative du durcissement de la résine, autrement dit de la création du réseau polymère tridimensionnel.

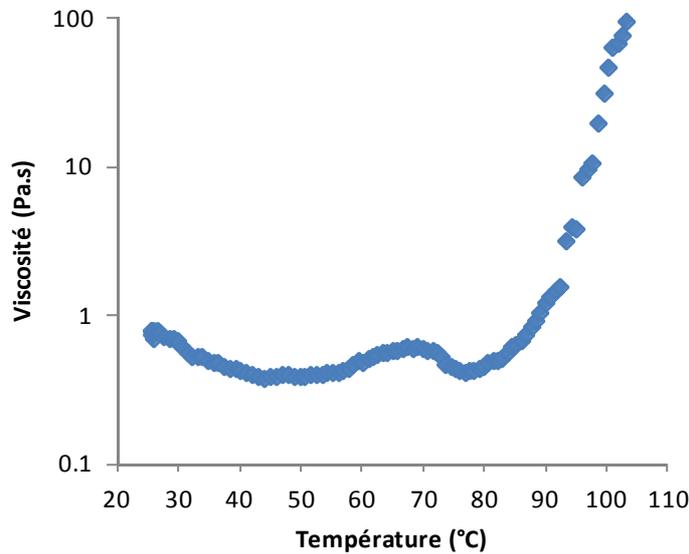


Figure II-9: Viscosité de la résine phénolique en fonction de la température (2 °C/min)

L'analyse rhéologique de la résine phénolique liquide confirme les résultats de la DSC : début de la réticulation à 80 °C après une fenêtre de travail propice à l'imprégnation.

1.4. Analyse TGA de la résine phénolique

Des analyses thermogravimétriques de la résine phénolique ont été réalisées avant polymérisation. Elles mettent en évidence trois pertes de masse (Fig. II-10) : la première étant due aux produits volatils contenus dans la formulation ; la seconde, moins marquée, serait due à une réaction d'oxydation au niveau des ponts méthylène accompagnée de perte de molécule d'eau et formation de char, qui se dégrade complètement lors de la troisième étape de dégradation [81]–[83].

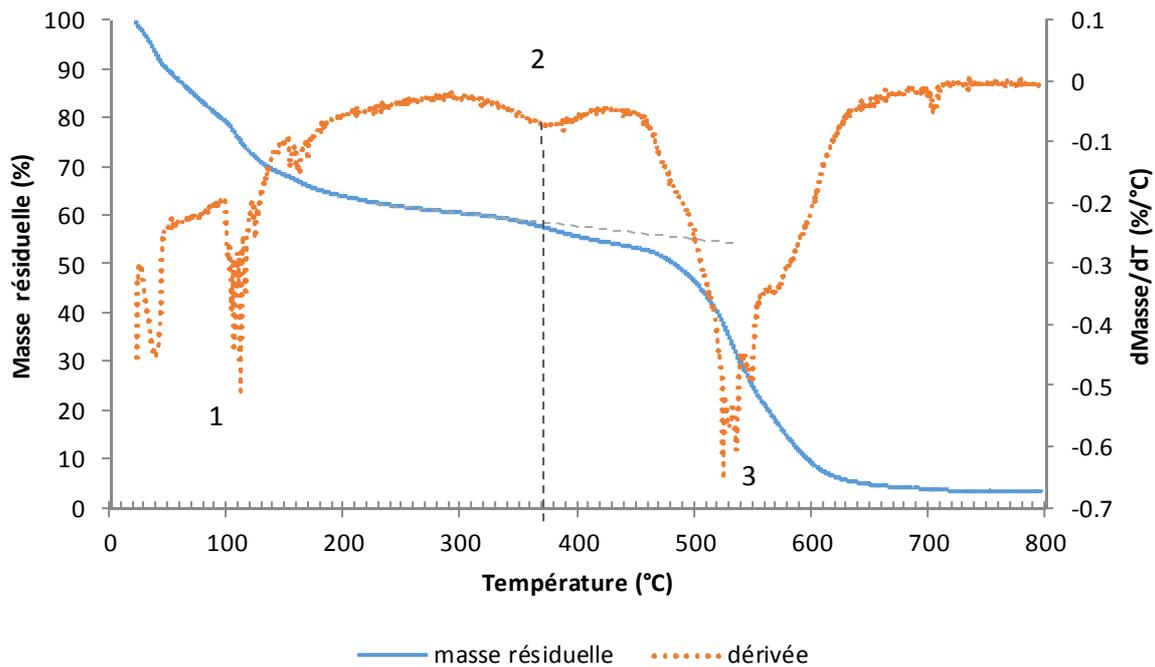


Figure II-10: TGA de la résine phénolique sous air (10 °C/min)

La température de début de dégradation est ainsi mesurée à 370 °C pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min, au point où la tangente à la courbe et la courbe divergent. De la même manière, différentes vitesses de chauffes ont été testées (Fig. II-11).

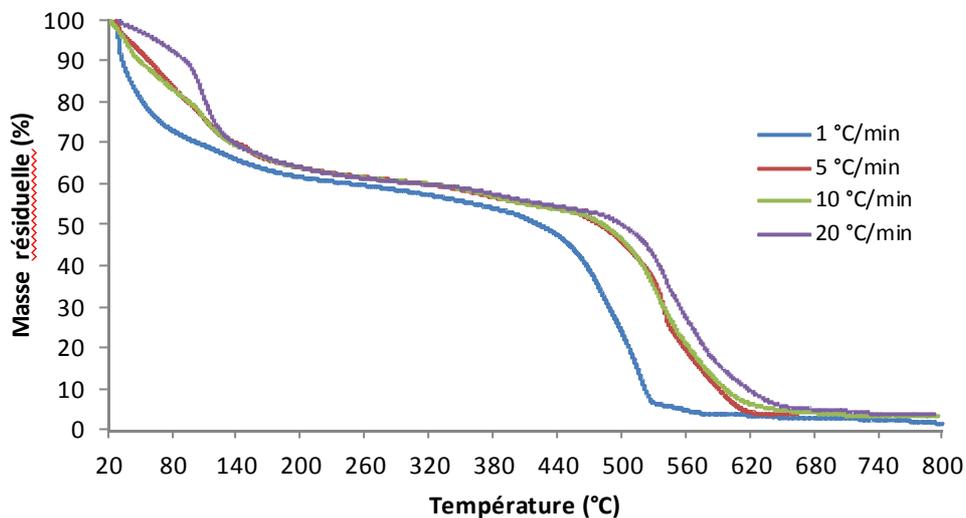


Figure II-11: TGA de la résine avant réticulation à différentes rampes en température (sous air)

Cette série de rampes en température a permis d'étudier la dégradation de la résine en différenciant les aspects cinétiques de ceux purement thermiques. En effet, une rampe de température de 10 °C/min couramment utilisée en TGA « oublie » totalement le caractère cinétique de la dégradation et peut ainsi conduire à une surestimation exagérée de la thermostabilité d'une matière. La température de

dégradation est ainsi mesurée de la même façon pour les différentes vitesses de chauffe. La température de dégradation à $v=0$ °C/min, mesurée par extrapolation, est retenue (Fig. II-12) comme vraie température de dégradation (séjour infini). La température de début de dégradation de la résine phénolique est ainsi de 338 ± 3 °C. Cette méthode sera utilisée dans la suite des essais tout au long de ce manuscrit pour déterminer une température de dégradation.

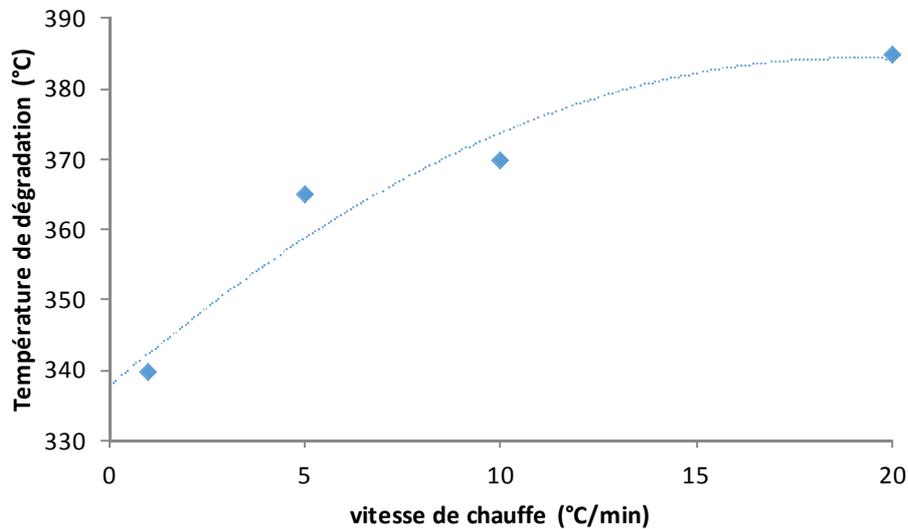


Figure II-12: Evolution de la température de dégradation en fonction de la rampe en température

1.5. Analyse thermomécanique de la résine phénolique (torsion rectangulaire)

La T_g de la résine phénolique étant non détectable par DSC, nous avons tenté d'obtenir des échantillons exploitables pour réaliser des essais de torsion rectangulaire. Des premiers essais réalisés avec le cycle de fabrication du Roxalte® (15 minutes à 140 °C) ont mené à des échantillons très poreux (Fig. II-13a). Nous avons trouvé dans la littérature un cycle de cuisson permettant d'obtenir des échantillons non poreux [84] (Fig II-13b). Il s'agit de soumettre la résine à un palier de 36 h à une température de 70 °C, suivi de 15 minutes à 140 °C. Le premier palier permet l'évacuation de l'eau et du méthanol contenus dans la solution, ainsi que de l'eau produite lors de la réaction de polycondensation. Le second palier permet à la résine de polymériser selon le cycle appliqué lors de la mise en œuvre du Roxalte®.



Figure II-13 : Résine phénolique réticulée ; sans pallier préalable (a) ; avec pallier préalable à 70 °C (b).

L'échantillon ainsi réalisé a été découpé puis poli afin d'obtenir des éprouvettes pour les essais en torsion rectangulaire. La pulsation ω a été fixée à 1 rad/s et la déformation à 0,1%.

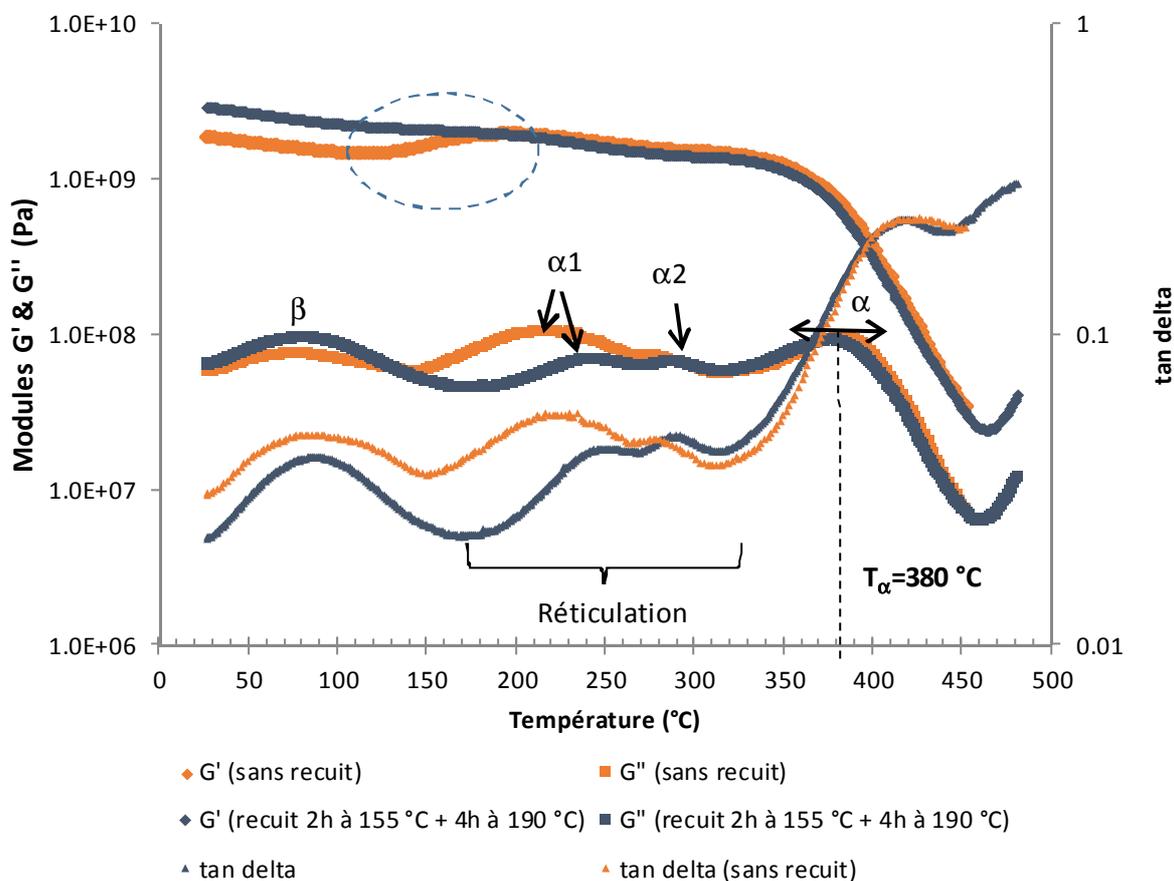


Figure II-14 : Torsion rectangulaire de la résine phénolique réticulée selon le cycle 1 (36 h à 70 °C + 15 min à 140 °C) et après recuit de 2h à 155°C+ 4h à 190°C; ($\gamma=0,1\%$; $\omega=1$ rad/s ; 3 °C/min)

Quatre pics de relaxations secondaires sont observés aux maxima de la courbes du module G'' après application du cycle 1 [85]: β , α_1 , α_2 et α . L'augmentation du module G' (zone entourée) est le signe d'une augmentation de la rigidité qui est dû à la poursuite de la polymérisation. En effet la remontée du module se produit pour des températures supérieures à 140°C, plus haute température subie par le matériau dans le cycle 1. Par conséquent, l'énergie thermique apportée est à nouveau suffisante pour

réamorcer la cinétique de réticulation. L'analyse thermomécanique effectuée sur un échantillon ayant subi un recuit de 2h à 155°C+ 4h à 190°C confirme ces analyses. En effet le module G' dans le plateau vitreux ne présente plus d'augmentation. La relaxation secondaire est présente sur la même gamme de température avec ou sans recuit. La forte atténuation de α_1 et son décalage vers α_2 qui lui-même se décale vers α témoigne de la poursuite de la polymérisation permettant d'assimiler α_1 et α_2 à la signature rhéologique de températures de transition vitreuse. La polymérisation se poursuit durant l'essai, jusqu'à la relaxation principale α , qui est suivie d'une chute du module élastique et qui apparaît comme la signature d'une température de transition vitreuse notée T_α .

Une analyse par DSC (Fig. II-15) d'un échantillon cuit selon le même cycle entérine ces interprétations. La plage de température couvrant les manifestations rhéologiques α_1 et α_2 se trouvent comprises dans les deux pics exothermiques lors du premier passage. Cependant ces pics résiduels de réaction vont jusqu'à 395 °C et n'apparaissent pas lors du second passage alors qu'un recuit à 2h à 155 °C suivi de 4h à 190 °C laisse apparaître les deux relaxations α_1 et α_2 , signe que la réaction n'est pas terminée. Des recuits à des températures supérieures à 310°C, température maximale de la relaxation α_2 ont conduit à l'oxydation du matériau.

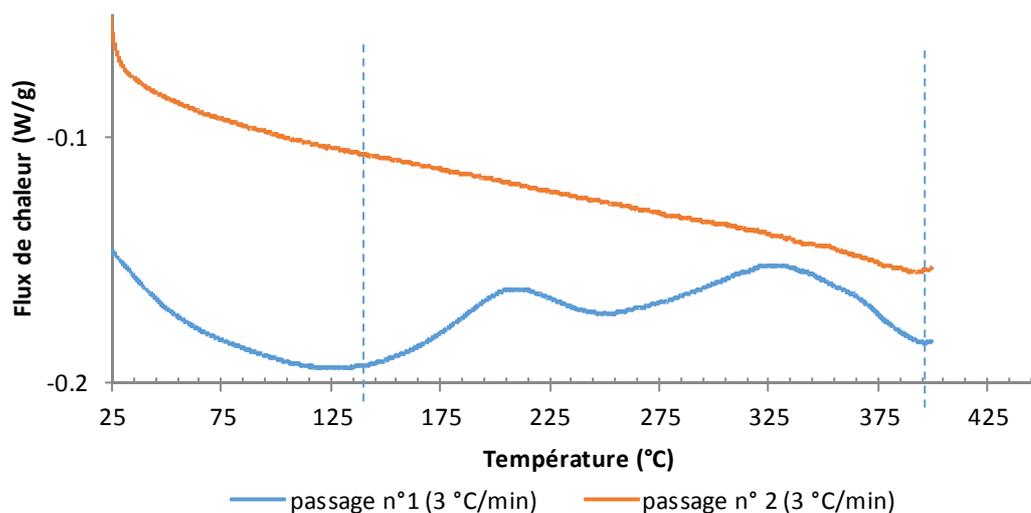


Figure II-15 : DSC résine phénolique réticulée, après cycle 1 (36 h à 70 °C + 15 min à 140 °C)

Afin d'analyser ce début de dégradation, une analyse TGA réalisée sur un échantillon qui a subi le cycle de 36 h à 70 °C + 15 min à 140 °C est présentée sur la figure II-16. On observe une perte de masse progressive de 15 %, entre 200 °C et 490 °C, température à laquelle une chute de la masse se produit. Nous supposons que cette perte progressive est d'abord due à la poursuite de la réaction de polycondensation accompagnée de perte d'eau. Puis une légère inflexion à 375 °C, mise en évidence par la courbe de la dérivée, marque le début de la dégradation par rupture des ponts méthylènes et perte d'eau, déjà mis en évidence sur la figure II-10.

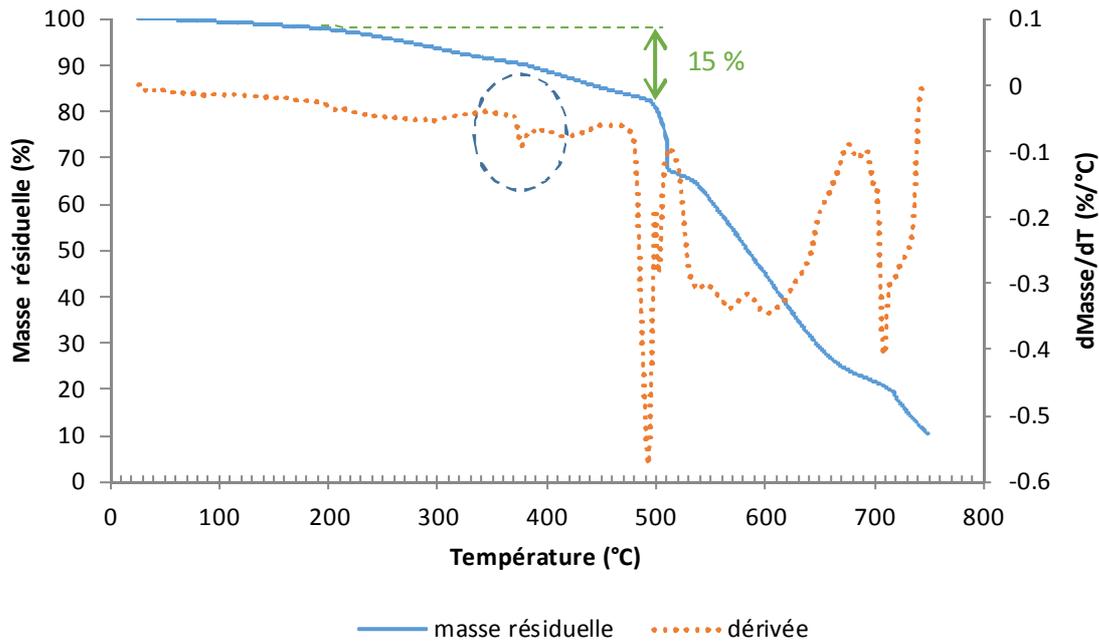


Figure II-16 : TGA résine phénolique réticulée, après cycle 1 (36 h à 70 °C + 15 min à 140 °C) ; sous air, 10 °C/min

Nous avons montré que la seule cuisson de 15 minutes à 140 °C suivi d'un recuit à 2h à 155 °C, suivi de 4h à 190 °C ne permet pas de parvenir à une polymérisation complète de la résine. Ce cycle permet toutefois, lorsqu'il est précédé d'une étape permettant d'évacuer les produits volatils et une partie de l'eau produite par condensation, d'atteindre une température de transition vitreuse égale à 380 ± 3 °C.

2. Caractérisation physico-chimique de l'Expancel®

2.1. Généralités

D'après le n° CAS de la Fiche de données de sécurité de l'Expancel® 642 WU 40 [86], le polymère encapsulant est le poly(acrylonitrile-co-vinylidène chloride-co-méthyl methacrylate) un terpolymère composé des monomères suivants : acrylonitrile (1), vinylidène chloride (2) et méthyl methacrylate (3) (Fig. II-17).

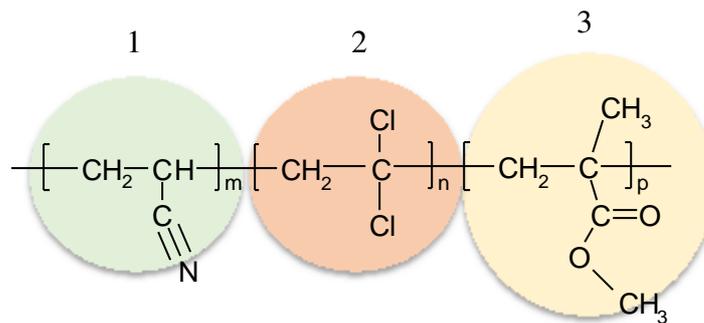
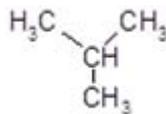


Figure II-17 : Formule chimique du Poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride-co-methyl methacrylate)

L'agent gonflant est l'isobutane, dont la formule chimique est :



La fiche nous informe aussi sur la présence d'eau à hauteur de 20 à 35 % en masse. Ci-dessous figure les informations relatives à la taille et aux températures caractéristiques de cette gamme d'Expancel® :

Taille des particules	Température d'expansion	Température maximum
10 à 16 μm	87 à 93 °C	127 à 135 °C

Tableau II-2 : Données générales de l'Expancel® 642 WU 40

La température maximum représente la température à laquelle le volume des sphères est maximum.

Le tableau ci-dessous regroupe les températures caractéristiques de l'isobutane et des polymères issus des monomères du poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride-co-methyl methacrylate) (Tab. II-3).

Composé	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	Référence
Isobutane	-		-11	[87]
Poly(Vinylidene Chloride)	-18 à -15	195 - 235	-	[88]
Poly(Methyl Méthacrylate)	45-51 (Polymère isotactique)	-	-	[88]
	106-114 (Polymère atactique)			
	120-140 (Polymère syndiotactique)			
Poly(Acrylonitrile)	97-125	320-326	-	[88]

Tableau II-3 : Températures caractéristiques des composants de l'Expancel® 642 WU 40

2.2. Analyse IRTF de l'Expancel®

Une analyse IRTF de l'Expancel® est réalisée sur un échantillon préalablement compressé (Fig. II-18).

L'Expancel® est alors sous forme de pastille, plus adaptée pour être analysée par spectroscopie IRTF.

De plus, le gaz est ainsi expulsé des sphères sous la pression appliquée. Le spectre obtenu montre alors la présence de liaisons caractéristiques des seuls monomères en présence : la liaison $C\equiv N$ confirme la présence d'acrylonitrile, le vinylidène chlorure peut être identifié par la liaison chloroalcane et les liaisons $C=O$ et $C-O$ sont caractéristiques du méthacrylate de méthyle (Tab. II-4).

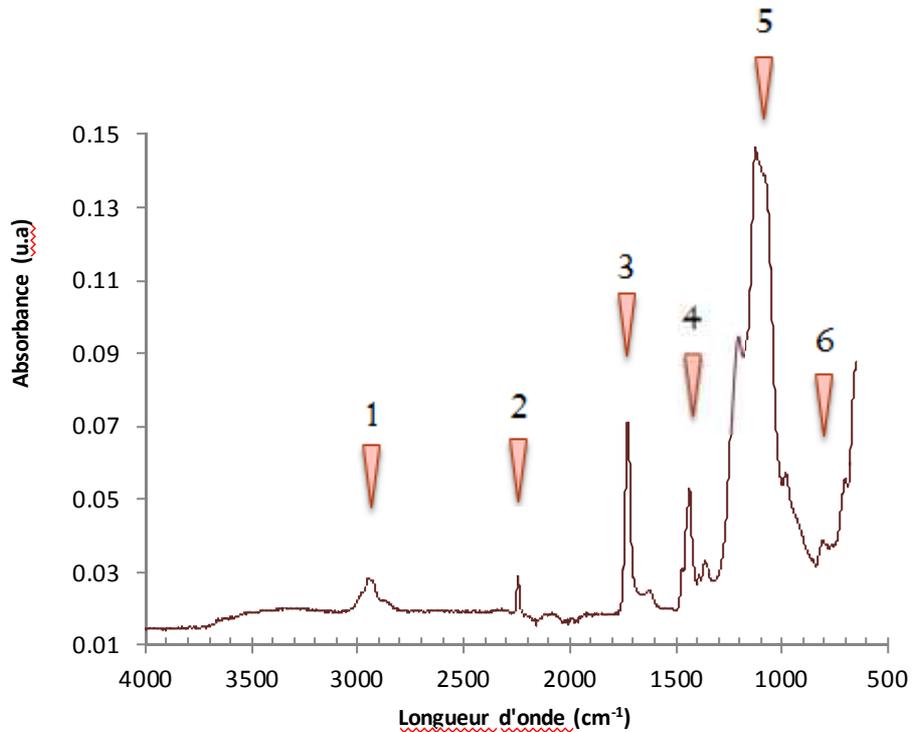


Figure II-18: Spectre IRTF de la coque thermoplastique de l'Expancel®

Numéro	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
1	2970	$\nu(\text{CH}_2)$	Aliphatique
2	2247	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	Nitrile
3	1729	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Ester (-COO-)
4	1438	$\delta(\text{C}-\text{CH}_2)$ ou $\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$	Aliphatique
5	1128	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Ether C-O-C
6	800	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$	Chloroalcane

Tableau II-4: Attribution des bandes d'absorbance de la coque thermoplastique de l'Expancel®

L'analyse IRTF confirme les données du fournisseur quant à la nature du polymère.

2.3. Analyse DSC de l'Expancel®

L'analyse par DSC modulée permet de mettre en évidence trois phénomènes endothermiques, non réversibles et donc représentatifs de phénomènes cinétiques (fusion, vaporisation ou relaxation enthalpique) (Fig. II-19).

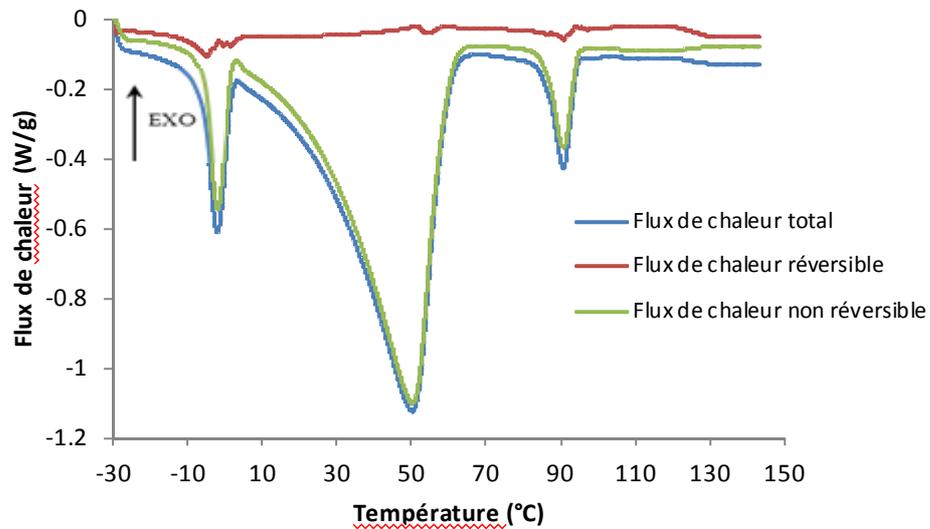


Figure II-19 : DSC Modulée de l'Expancel® (non compressé); 5°C/min ($\pm 0,53$ °C/40 s)

Afin d'identifier les phénomènes liés à l'enveloppe seule, un essai est réalisé sur la pastille d'Expancel® compressé (Fig. II-20).

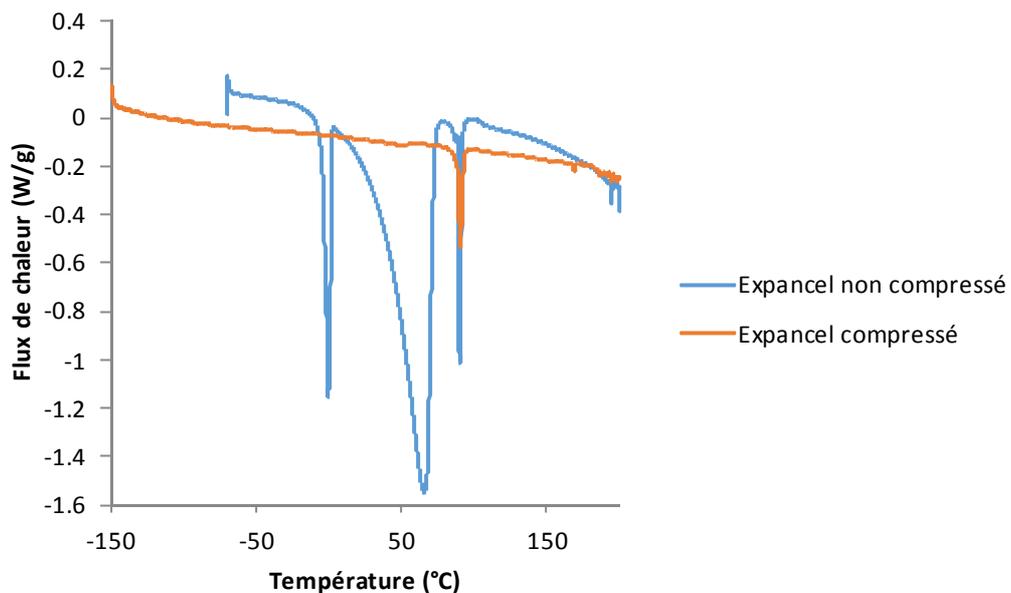


Figure II-20 : Superposition de la DSC de l'Expancel® compressé et non compressé ; 5 °C/min

Nous constatons que seul un pic endothermique persiste lorsque le gaz est expulsé des billes et qu'il coïncide avec le 3^{ème} pic de l'Expancel® non comprimé. Les deux premiers pics sont donc liés à la substance gazeuse et le premier semble correspondre à la vaporisation de l'isobutane ($T_{\text{vap}} = -11\text{ °C}$). Un deuxième passage sur le même échantillon permet de déterminer une température de transition vitreuse (Fig. II-21).

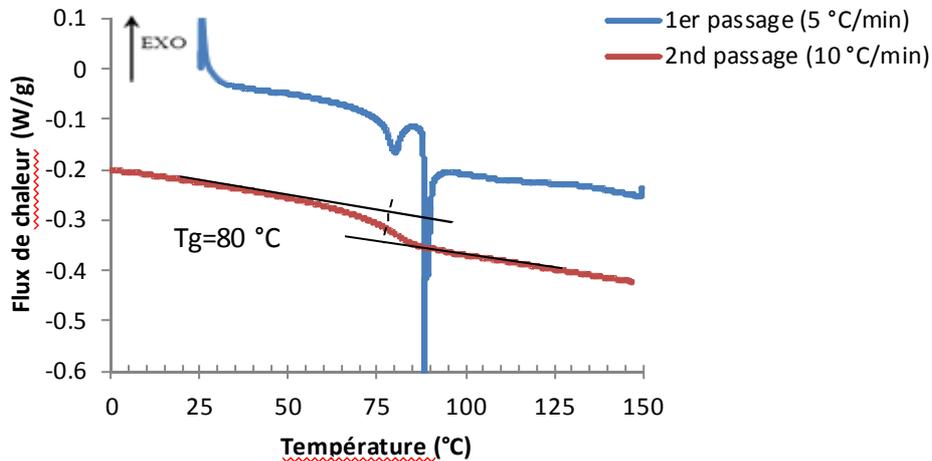


Figure II-21: Détermination de la T_g de l'Expancel® par DSC

La valeur de T_g obtenue, vers 80 °C, coïncide avec la température d'expansion des billes de $90 \pm 3\text{ °C}$ rapportée sur la fiche technique. D'après les valeurs contenues dans le tableau II-3, nous pouvons émettre les hypothèses suivantes :

- Les chaînes de vinylidène chloride du terpolymère permettent à la bille d'acquiescer une certaine souplesse dès -16 °C. En effet, le point d'ébullition de l'isobutane est -11 °C, et les billes ne commencent à s'expanser que vers 80 °C. Nous pouvons donc penser que cette souplesse apportée par le vinylidène chloride empêche les billes de se fissurer sous la pression.
- Les chaînes de méthacrylate de méthyle permettent l'expansion des billes. En effet la T_g du poly (méthacrylate de méthyle) est comprise entre 45 °C et 140 °C.
- Les chaînes d'acrylonitrile permettent de maintenir une certaine rigidité même après le début d'expansion des billes. C'est aussi un monomère possédant des propriétés de barrière aux gaz [4], il permet donc de contenir l'hydrocarbure gazeux lors de l'expansion.

Ainsi, le deuxième pic endothermique pourrait être dû à une légère expansion des billes dû au ramollissement de la partie vinylidène chloride. Le troisième pic trop bas en température pour représenter la fusion du terpolymère, pourrait être attribué à l'évaporation de l'eau. Nous pouvons noter qu'il n'y pas de pic de fusion aux environs de 130 °C, qui est la température maximum

d'expansion des billes. Cela laisse à penser que l'enveloppe thermoplastique « céderait » sous la pression du gaz ou arriverait à une taille limite commandée par l'acrylonitrile.

L'analyse par DSC a permis de mettre en évidence une température de transition vitreuse principale et d'identifier le rôle des différents composants du terpolymère. Le mécanisme physique d'action des billes d'Expancel® est à présent mieux compris.

2.4. Analyse TGA de l'Expancel®

De la même façon que pour la résine phénolique, des analyses TGA des billes d'Expancel® ont été réalisées à différentes rampes en températures (Fig. II-22). La température de dégradation est déterminée pour chacun des essais au point d'intersection des tangentes, tel qu'indiqué pour la vitesse de 1 °C/min. La courbe de l'évolution de la température de dégradation en fonction de la rampe en température est tracée (Fig. II-23). La température de début de dégradation de l'Expancel® est alors de 187 ± 3 °C.

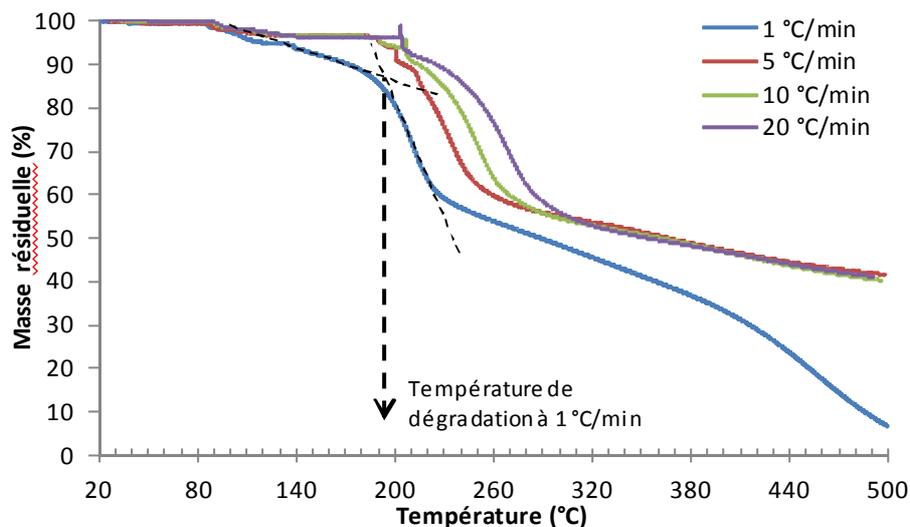


Figure II-22 : TGA de l'Expancel® comprimé à différentes rampes en température

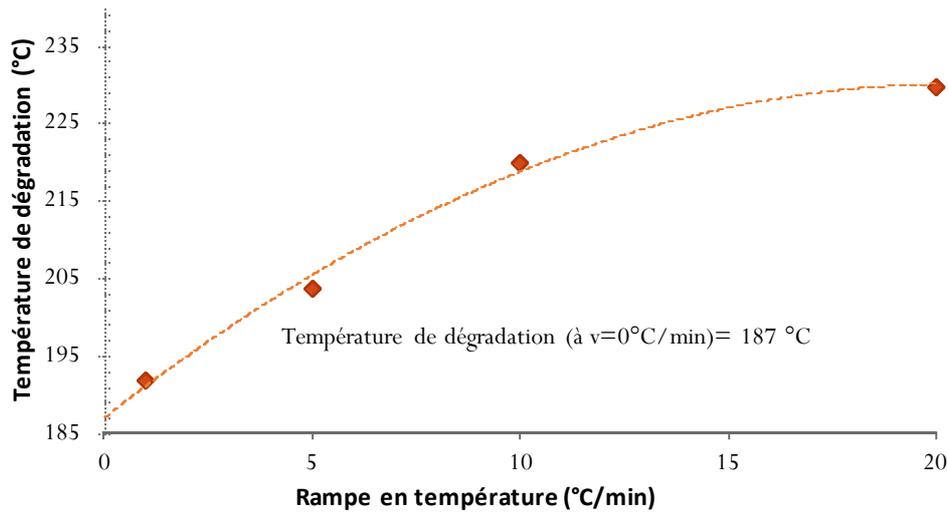


Figure II-23 : Evolution de la température de dégradation de l'Expancel® en fonction de la rampe en température

Les essais de TGA ont permis de déterminer la température de début de dégradation de l'Expancel®.

Cette dernière est bien inférieure à celle de la résine phénolique mais est supérieure à la température de cuisson du Roxalte® lors de son procédé de mise en œuvre, égale à 140 °C. Rendant ainsi possible la préparation de matériaux alvéolaires rigides combinant ces deux composants.

2.5. Analyse thermomécanique de l'Expancel® (torsion rectangulaire)

Afin de réaliser un essai de torsion rectangulaire sur l'Expancel®, nous avons chauffé sous presse les billes d'Expancel® jusqu'à une température de 80 °C afin de d'obtenir une certaine cohésion et ainsi avoir des échantillons exploitables. Seule la réponse de la coque thermoplastique sera donc enregistrée. La pulsation ω a été fixée à 1 rad/s et la déformation à 0,06%. L'essai a permis de mettre en évidence une chute du module élastique caractéristique de la transition vitreuse principale de la matière. Cette dernière peut être estimée au maximum du pic de relaxation principal alpha à une température notée T_α ($T_\alpha = 71 \pm 3$ °C) (Fig. II-24).

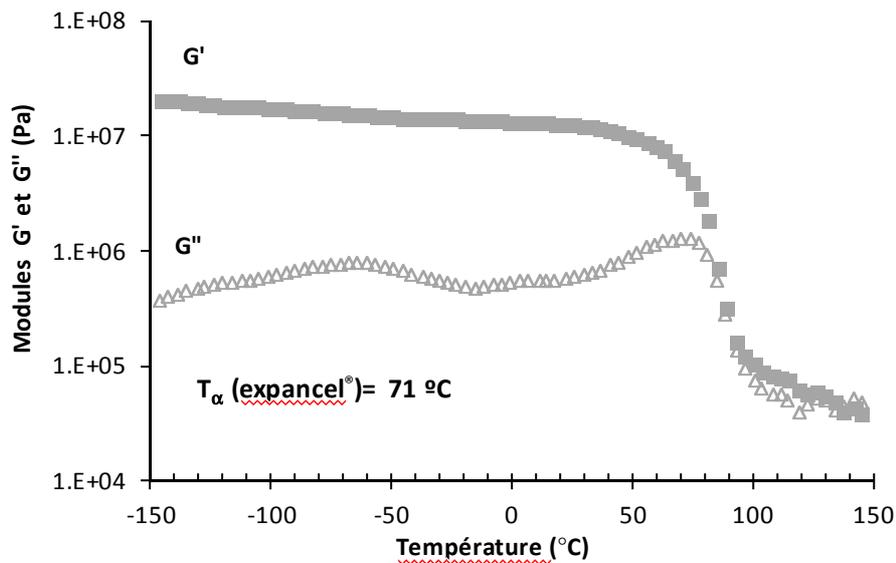


Figure II-24 : Essai de torsion rectangulaire de l'Expancel® (5 °C/min)

Ce résultat est cohérent avec la valeur de T_g obtenue par DSC ($T_g = 80 \pm 3$ °C). Le léger écart est inhérent aux méthodes utilisées.

2.6. Analyses morphologiques de l'Expancel®

Une analyse granulométrique des billes d'Expancel® a été réalisée par diffractométrie laser. La distribution est centrée sur une valeur moyenne, les courbes ont une forme de gaussienne (Fig. II-25).

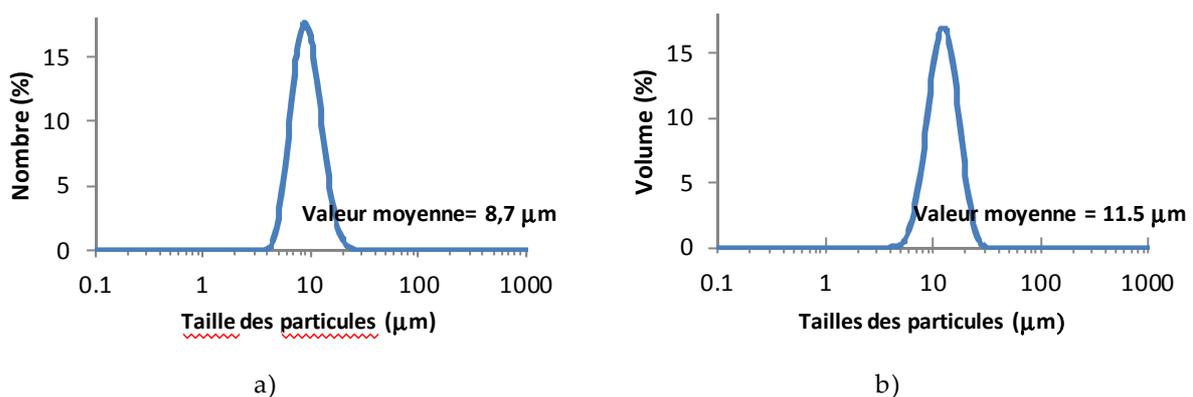


Figure II-25 : Distribution granulométrique des particules d'Expancel® en nombre (a) et en volume (b)

Des images en haute résolution de la surface des billes d'Expancel® ont été obtenues par Microscopie électronique à balayage (Fig. II-26). Les échantillons ont été préalablement métallisés. Le faisceau d'électrons incident était fixé à 18 kV.

Ces images permettent de visualiser une certaine régularité en taille, en cohérence avec les résultats obtenus par granulométrie, et la capacité à s'agréger de ces billes.

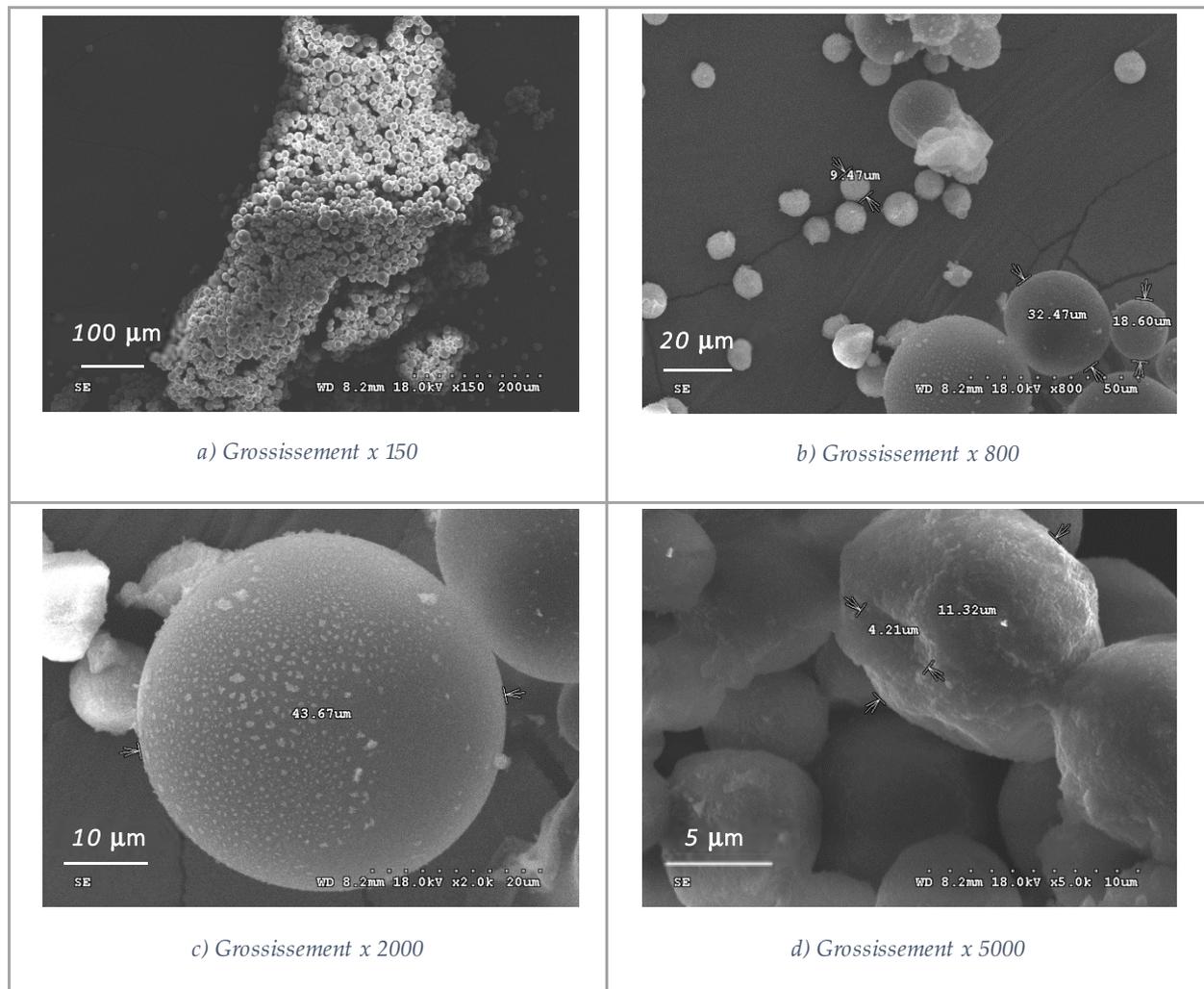


Figure II-26: Vues de l'Expancel® au microscope électronique à balayage.

3. Caractérisation physico-chimique du Roxalte®

3.1. Analyse DSC du Roxalte®

Une analyse DSC du Roxalte® permet de mettre en évidence un pic exothermique entre 70 °C et 160 °C qui correspond au domaine thermique de polymérisation de la résine. Nous pouvons donc supposer que la réaction de polymérisation de la résine est incomplète dans le Roxalte®. Rappelons que le cycle de cuisson du Roxalte® est composé d'un palier de 15 minutes à 140 °C. Nous pouvons alors comparer cette analyse à l'essai en torsion rectangulaire sur l'échantillon ayant subi le cycle 1 (36 h à 70 °C+ 15 min à 140 °C) présenté sur la figure II-14. En effet, nous avons mis en évidence la poursuite de la réticulation vers 140 °C, responsable de l'augmentation du module G' . Ce que l'on observe dès 180 °C semble attribuable à deux phénomènes distincts. D'une part la polymérisation de

la résine se poursuit, comme nous l'avons montré par l'analyse thermomécanique (Fig. II-14). D'autre part, cela est dû à la dégradation du matériau, initiée par l'Expancel® puis entretenu par la résine. Les analyses TGA proposées ci-après vont confirmer cette hypothèse.

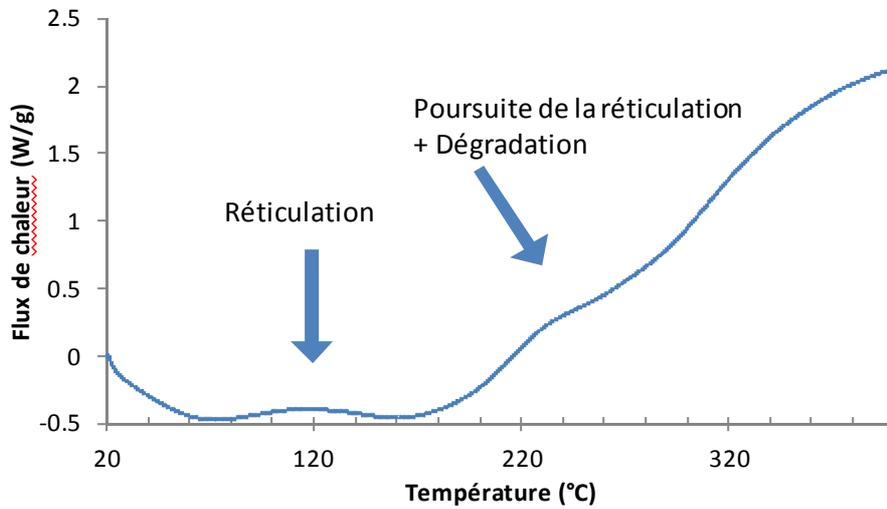


Figure II-27: DSC du Roxalte® ; 5 °C/min

3.2. Analyse TGA du Roxalte®

L'analyse par TGA du Roxalte® permet de mettre en évidence la dégradation de l'Expancel® et de la résine (Fig. II-28). La dérivée de la masse par la température est tracée afin de mieux visualiser ces pertes de masse. Comme celle liée à l'Expancel® est négligeable, la dégradation du Roxalte® est essentiellement liée à la celle de la résine.

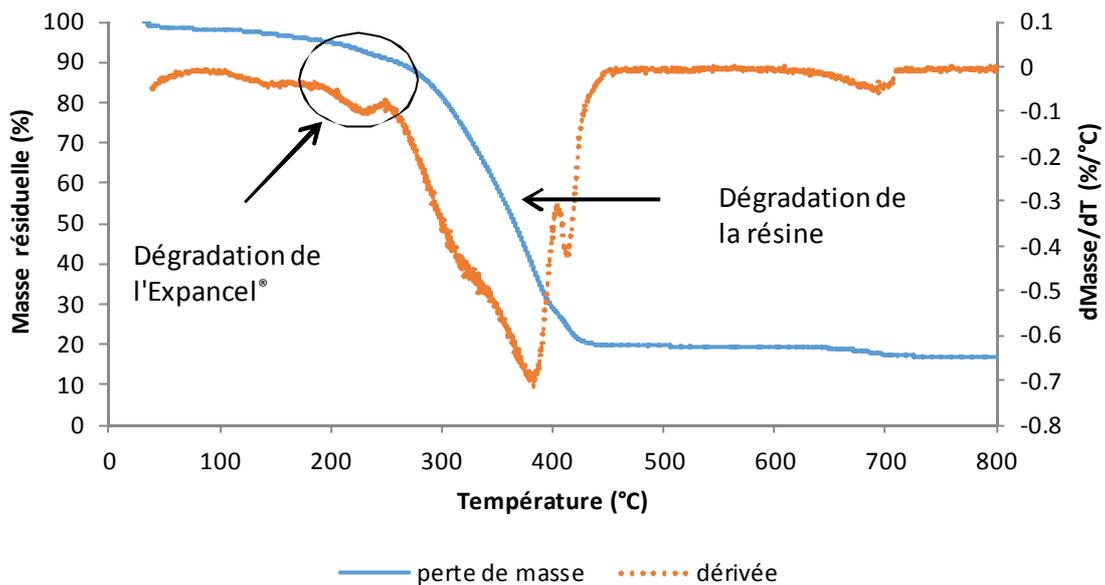


Figure II-28 : TGA du Roxalte® 1 °C/min

Les essais à différentes rampes en températures (Fig. II-29) permettent de tracer l'évolution de la température de dégradation en fonction de la rampe en températures (Fig. II-30) et ainsi de déterminer la température de dégradation à $v= 0 \text{ °C/min}$ par extrapolation. Cette température est alors estimée à $267 \pm 3 \text{ °C}$.

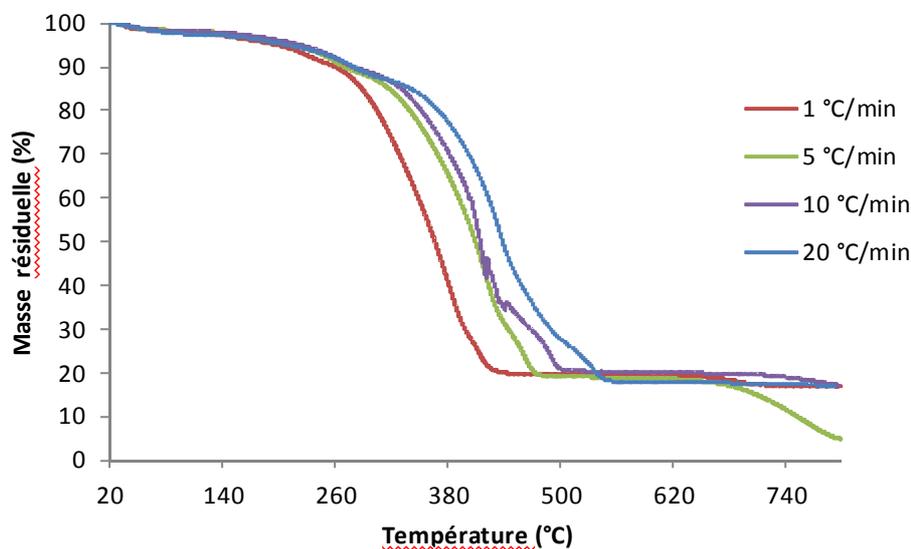


Figure II-29 : TGA du Roxalte® à différentes rampes en température (sous air)

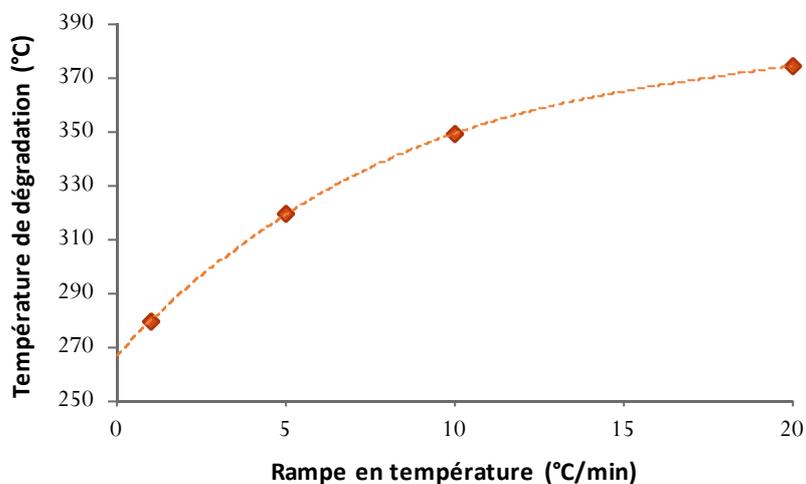


Figure II-30 : Evolution de la température de dégradation en fonction de la rampe en température

3.3. Analyse thermomécanique du Roxalte® (torsion rectangulaire)

Un essai thermomécanique du Roxalte® mené en géométrie de type torsion rectangulaire permet de mettre évidence une première température de transition vitreuse à $T=75 \text{ °C}$ (Fig. II-31). Au vu des résultats précédents, cette transition est apparentée à l'Expancel®. Cette transition vitreuse induit une

faible diminution du module élastique G' . La chute du module G' se produit à 340 °C, température de transition vitreuse liée à la résine phénolique.

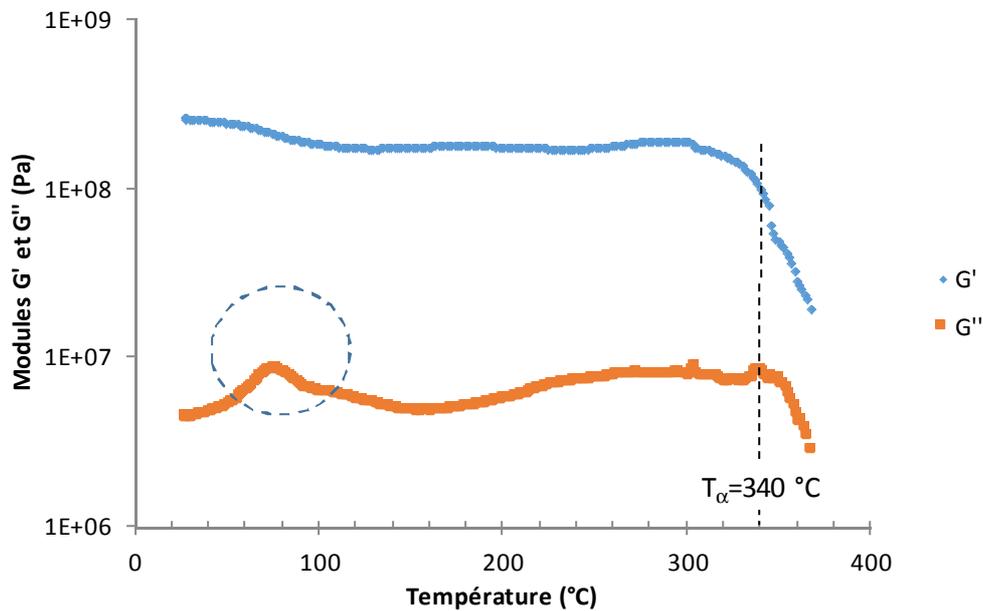


Figure II-31 : Analyse thermomécanique du Roxalte® ; 3 °C/min ; $\omega=1$ rad/s ; $\gamma=0,1$ %

Les différentes analyses réalisées sur le Roxalte® mettent en évidence des températures de dégradation et de transition vitreuse plus faibles que pour la résine phénolique. Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs obtenues pour la résine seule, l'Expancel® et le Roxalte®.

	Résine phénolique	Expancel® 642 WU 40	Roxalte®
T_{α} (°C)	380 ± 3 °C	71 ± 3 °C (torsion rectangulaire)	340 ± 3 °C
Température de début de dégradation (°C)	338 ± 3 °C	187 ± 3 °C	267 ± 3 °C

Tableau II-5 : Températures de transition vitreuse et de dégradation de la résine phénolique, de l'Expancel® et du Roxalte®.

La première remarque que nous pouvons formuler est que, pour la résine seule et le Roxalte®, les T_{α} sont supérieures aux températures de dégradation. Nous l'expliquons par plusieurs raisons. La première est liée à la méthode de détermination de la température de début de dégradation qui est une extrapolation pour une vitesse de chauffe tendant vers 0. Par contre, La T_{α} est déterminée par torsion rectangulaire, à une vitesse de chauffe égale à 3 °C/min, au pic du module G'' . Si nous prenions comme point de détermination de la T_{α} le début de la chute du module G' , nous pourrions déterminer une valeur de T_{α} , noté T_{α}' , égale à 360 °C, dans le cas de la résine phénolique. La chute de ce module illustre en effet la perte de tenue mécanique. Nous nous rapprochons alors de la température de début de dégradation. D'autre part, le début de la dégradation de la résine est peu

marqué et est accompagné d'une faible perte de masse (voir fig. II-10), ce qui peut expliquer que la tenue mécanique soit peu impactée et que le signal G' ne soit pas fortement perturbée. Les mêmes explications sont valables pour le Roxalte®. Par ailleurs, le Roxalte® fait état d'une tenue en température plus faible que la résine phénolique seule. Il est possible que la réaction endothermique d'évaporation se produisant lors de l'expansion des microbilles d'Expancel® soit la cause d'une réticulation moindre de la résine phénolique dans le Roxalte®, illustré par une $T\alpha$ plus faible que pour la résine seule. Cette hypothèse sera confirmée par la suite. On suppose alors que la proportion de chaînes pendantes est plus importante dans le Roxalte® que dans la résine seule, ce qui se traduit par une thermostabilité moindre pour le Roxalte®, illustrée par une température de début de dégradation plus faible.

Conclusion

Cette étude a permis de déterminer des températures caractéristiques de la résine phénolique utilisée dans la fabrication du Roxalte®, ce qui nous servira de base de comparaison pour la sélection des résines candidates. Comme nous avons pu le déterminer lors des essais thermomécaniques, la résine phénolique une fois réticulée fait état d'une très haute température de transition vitreuse. Cela se traduit par une rigidité mécanique élevée jusqu'à la $T\alpha$, égale à 380 ± 3 °C. La résine de substitution devra donc avoir une haute tenue en température. Ce critère dépend directement de la structure chimique de la résine, de ce fait il sera déterminant dans la sélection des résines candidates.

De plus, nous avons maintenant une meilleure compréhension de l'Expancel® et de manière plus générale, du procédé d'expansion, étape primordiale dans la fabrication du Roxalte®. Cet agent d'expansion particulier sera utilisé avec la résine de substitution dans le chapitre suivant.

Nos différentes analyses ont également permis de mettre en évidence une plus faible tenue mécanique à haute température du Roxalte®, par rapport à la résine phénolique seule. Nous porterons un intérêt particulier à cette problématique dans la caractérisation de la résine de substitution associée aux microsphères d'Expancel® dans le chapitre suivant.

**III. DU CHOIX DES PRODUITS A LA MISE EN ŒUVRE DU FEUTRE
EXPANSE A BASE D'EPOXY**

Introduction

Dans le chapitre présent sera développée la solution de remplacement au Roxalte® dans sa version initiale, contenant de la résine phénolique, pouvant être utilisée directement. Un intérêt particulier sera porté à la recherche des propriétés, chimiques et thermomécaniques, de la résine de substitution. L'Expancel®, agent d'expansion particulier et connu puisque déjà utilisé avec la résine phénolique, sera utilisé ici.

Le premier chapitre a orienté notre sélection vers la famille des résines époxyde. La Tg de la résine, pour approcher la tenue thermomécanique de la résine phénolique, doit approcher les 380 °C. De plus, la mise en œuvre du Roxalte®, où l'imprégnation du feutre de basalte est réalisée par aspersion/calandrage, impose d'utiliser un mélange résineux avec une viscosité appropriée, inférieure à 300 mPa.s.

Dans ce chapitre, une étude détaillée des résines époxydes et des relations structure-propriété nous permettront de sélectionner un système répondant à l'impératif de haute tenue thermomécanique dans le but de remplacer la résine phénolique. Une étude du système époxyde choisie sera réalisée, par analyse calorimétrique et rhéologique, afin d'optimiser le cycle de réticulation. La température de dégradation du système réticulé sera quantifiée par thermogravimétrie.

L'étude de l'Expancel®, dans le chapitre précédent, nous a permis de mieux comprendre le processus menant à l'expansion des microsphères. Dans ce chapitre, nous sélectionnerons un grade d'Expancel® adapté à la température de cuisson du système époxy. Une analyse physico-chimique sera ensuite réalisée, en suivant le même déroulement que dans le chapitre II.

Les analyses du système époxyde et de l'Expancel® fourniront des informations utiles pour la mise en œuvre des mousses, développée dans la troisième partie de ce chapitre. Une méthodologie sera alors explicitée dans le but d'optimiser l'expansion en une seule étape, en calant la cinétique de réticulation sur la cinétique d'expansion. Nous mènerons alors le cycle de polymérisation jusqu'à son terme afin de caractériser les mousses, en déterminant leur Tg et leur température de dégradation.

Pour finir, le composite expansé, composé du système époxyde et de l'Expancel® sélectionnés ainsi que du feutre de basalte sera réalisé et également caractérisé.

1. Description et choix des matériaux

1.1. Généralités sur les systèmes époxydes

Les polymères époxydes sont fabriqués à partir de prépolymères époxydes et d'un agent de réticulation, appelé durcisseur. Les prépolymères époxydes sont des molécules contenant au moins deux groupements époxydes, aussi appelés oxyrane (Fig. III-1). Ces deux composants réagissent sous conditions de températures données pour former un polymère réticulé. Les prépolymères époxydes présentent la particularité de pouvoir réagir avec de nombreux groupements fonctionnels, dont les amines, les anhydrides d'acides, les isocyanates et les phénols.

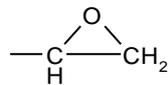


Figure III-1 : Groupe époxyde ou oxyrane

1.1.1. Les prépolymères époxydes

Il existe un grand nombre de prépolymères époxydes. Nous pouvons les classer en trois catégories :

- Les prépolymères aliphatiques (absence de cycle dans la structure)

Exemple : le butanediol diglycidylether (Fig. III-2)

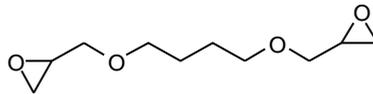


Figure III-2 : Formule chimique d'un prépolymère époxyde aliphatique

Ces résines présentent une faible viscosité et une température de transition vitreuse du produit réticulé faible. Elles sont surtout utilisées comme diluants pour abaisser la viscosité d'un mélange époxydes.

- Les prépolymères cycloaliphatiques (présence de cycle non aromatique)

Ces résines présentent également une faible viscosité et permettent d'atteindre une température de transition vitreuse élevée. Exemple : le diglycidylester de l'acide hexahydrophthalique (Fig. III-3).

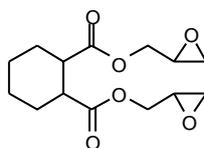


Figure III-3 : Formule chimique d'un prépolymère époxyde cycloaliphatique : le diglycidylester de l'acide hexahydrophthalique

- Les prépolymères aromatiques (présence de cycle aromatique)

Le diglycidyléther de Bisphénol A (Fig. III-5) est le prépolymère époxy de le plus couramment utilisé.

Il est fabriqué à partir du bisphénol A (Fig. III-4) et de l'épichlorohydrine, en présence de soude. La viscosité des résines DGEBA dépend de l'indice n. Si n est inférieur à 1, la résine est liquide ; si n est supérieur à 1,5 alors la résine est solide.

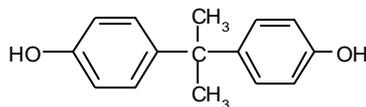


Figure III-4 : Formule chimique du bisphénol A

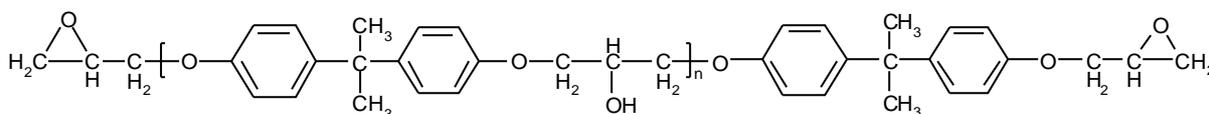


Figure III-5 : Formule chimique du DGEBA

Les résines époxydes novolaques permettent d'obtenir d'excellentes résistances aux agents chimiques et à la chaleur. Elles présentent également de très bons comportements mécaniques à température élevée et sont, de ce fait, couramment utilisées dans l'aéronautique. Deux exemples sont représentés ci-dessous.

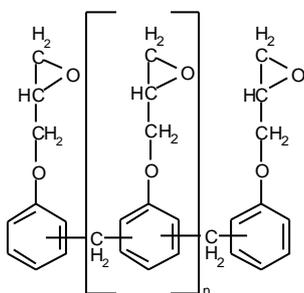


Figure III-6 : Formule chimique des époxydes phénols novolaques

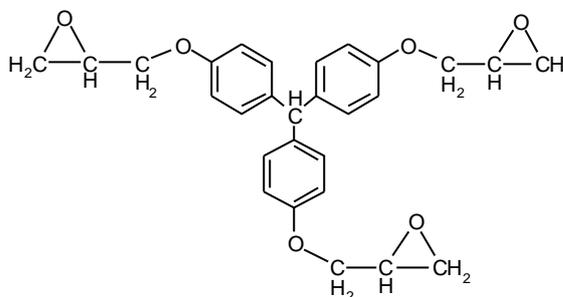


Figure III-7 : Formule chimique du Tris(4-hydroxyphényl)méthane triglycidyl ether

1.1.2. Les durcisseurs amines

Les polyamines sont généralement classées suivant leur structure chimique: aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique. Elles se distinguent par leur fonctionnalité et par la nature chimique des liens entre fonctions amines réactives. La réactivité d'une polyamine aromatique est généralement plus faible que celle d'une polyamine cycloaliphatique, elle-même plus faible que celle d'une polyamine aliphatique (aromatique < cycloaliphatique < aliphatique). Cela s'explique d'une part par la

mobilité moléculaire des unités du durcisseur et d'autre part par l'accessibilité des terminaisons amine par les unités époxy. De plus, la réactivité d'un groupement amine augmente avec son caractère nucléophile. On comprend alors que, les amines aliphatiques, contrairement aux amines aromatiques, seront utilisées pour des systèmes à basse température de réticulation. Quelques exemples sont donnés ci-après (Fig. III-8, III-9, III-10).

Les amines aliphatiques ont de faibles viscosités. Le réseau époxyde formé aura une bonne résistance chimique mais une T_g relativement faible. Exemple: le diéthylène tramine (DETA) (Fig. III-8). L'isophorone diamine est une amine cycloaliphatique communément utilisée (Fig. III-9). Elle permet l'obtention de réseau possédant une bonne résistance thermique. Le diaminodiphénylsulfone (DDS) est une diamine aromatique solide à température ambiante (Fig. III-10). Elle permet d'obtenir des réseaux réticulés de haute tenue thermique.

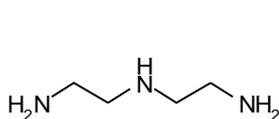


Figure III-8: Formule chimique d'une amine aliphatique

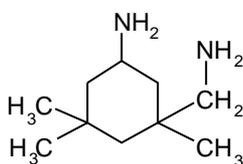


Figure III-9 : Formule chimique de l'isophorone diamine (IPDA)

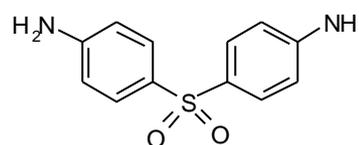


Figure III-10 : Formule chimique du diaminodiphénylsulfone (DDS)

1.1.3. Le mécanisme de polymérisation

La polymérisation des époxydes avec un durcisseur amine s'effectue par ouverture du cycle oxyrane sous l'action de l'amine. Deux, voire trois types de réaction ont lieu. Pour une amine primaire, le cycle oxyrane réagit d'abord avec l'un des hydrogènes de l'amine, formant une chaîne contenant une amine secondaire (Fig. III-11a). Celle-ci va ensuite réagir avec un autre cycle oxyrane conduisant à la formation d'une amine tertiaire (Fig. III-11b). Une réaction peut avoir lieu entre les groupements hydroxyles formés et le cycle époxyde donnant lieu à la formation d'une liaison éther (Fig. III-11c). Cette troisième réaction est souvent négligeable en l'absence de catalyseur, elle peut cependant devenir importante lorsque le prépolymère époxyde est en excès [89]. Elle dépend aussi de la température et de la nature de l'amine [90].

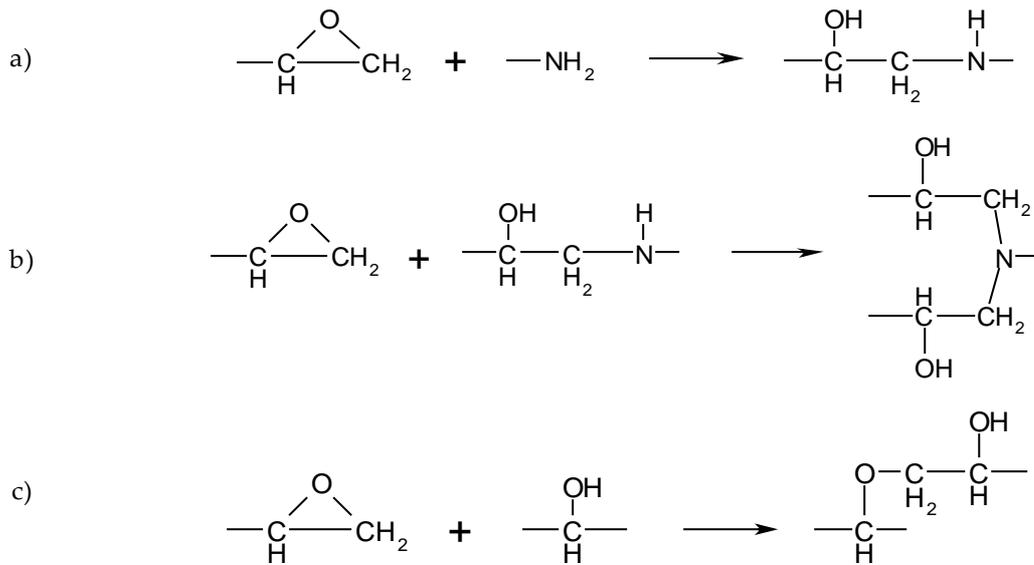


Figure III-11 : Réactions de polymérisation prépolymère époxyde / durcisseur amine

1.1.4. Réseaux polyépoxydes

Lors de la réticulation d'un échantillon, quatre phénomènes majeurs sont généralement observés : la gélification, la vitrification, la réticulation complète et la dégradation. L'évolution de la réticulation est schématisée sur la figure III-12. Le début de la réticulation est caractérisée par la formation de quelques îlots de macromolécules appelés sol (Fig. III-12 b)). La réaction se poursuit par le regroupement des macromolécules. La formation d'une première molécule tridimensionnelle de même dimension que le volume réactionnel traduit le passage de l'état liquide à l'état caoutchoutique : c'est la gélification (Fig. III-12 c)). Le système est alors composé de deux phases : une phase « sol » soluble qui va disparaître progressivement, et une phase « gel » insoluble à laquelle les chaînes vont peu à peu se relier.

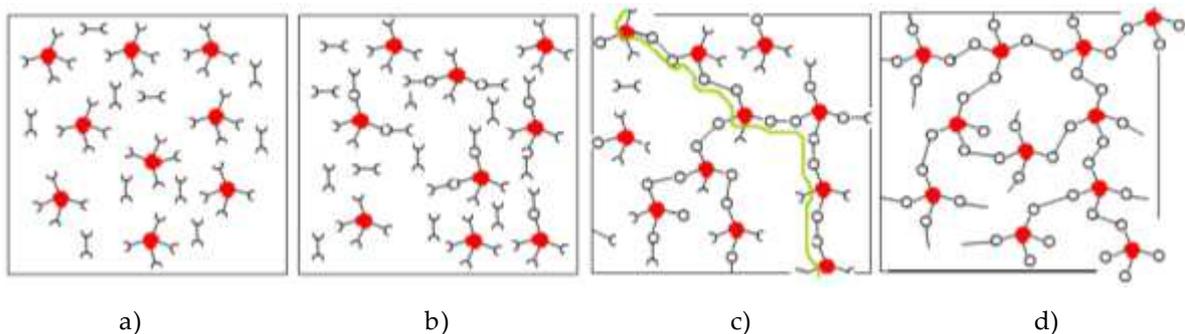


Figure III-12 : Formation d'un réseau pour un système epoxy/amine : a) état initial : monomères époxy et durcisseur ; b) formation d'oligomères ; c) point de gel ; d) réseau 3D réticulé [91]

La vitrification est un changement d'état traduisant le passage d'un état liquide visqueux ou gel viscoélastique à un état de solide viscoélastique vitreux.

Ces différents phénomènes sont représentés sur le diagramme TTT (Température-Temps-Transformation) (Fig. III-13). Ce type de diagramme est obtenu en mesurant le temps au bout duquel les différents phénomènes apparaissent au cours d'une isotherme de réaction, à différentes températures. Trois températures critiques sont représentées sur le diagramme :

- T_{g0} : La température de transition vitreuse du mélange qui n'a pas réagi,
- $T_{g(gel)}$: La température à laquelle la gélification et la vitrification coïncident,
- $T_{g\infty}$: La température de transition vitreuse maximale que le système peut atteindre.

En deçà de T_{g0} , la réaction évolue peu et reste figée dans un état vitreux. Entre T_{g0} et $T_{g(gel)}$, le système vitrifie avant d'éventuellement gélifier. Entre $T_{g(gel)}$ et $T_{g\infty}$, le système évolue en passant de l'état liquide à l'état de sol/gel caoutchoutique puis de sol/gel vitreux pour éventuellement atteindre la réticulation complète et passer à l'état de gel vitreux. Dans cet intervalle de température, la T_g du système augmente en même temps que la température de cuisson, jusqu'à atteindre la $T_{g\infty}$. Au-delà de $T_{g\infty}$, le système reste dans un état caoutchoutique après la gélification et peut évoluer vers une dégradation thermique ou une réticulation oxydative [25]. On parle alors respectivement de dévitrification et de re-vitrification. La dévitrification est caractérisée par une diminution de la T_g , qui passe en-dessous de la température de cuisson, qui est dû à une réduction de la densité de réticulation (réaction de coupures de chaînes) et/ou à la formation de plastifiants. La re-vitrification est caractérisée par une augmentation de la T_g , dû à une augmentation de la densité de réticulation (formation de char) ou à la volatilisation de plastifiants.

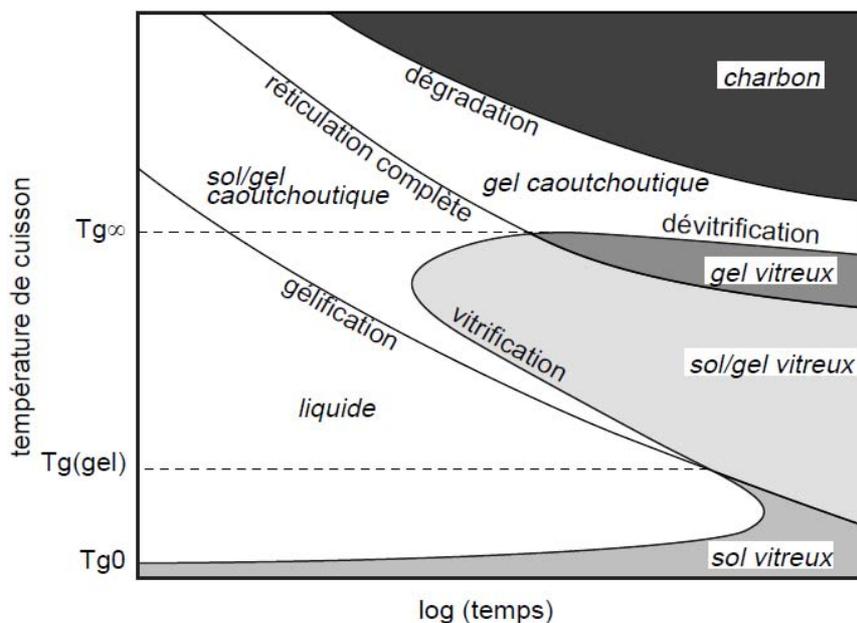


Figure III-13: Diagramme TTT type d'un polymère thermodurcissable [92]

L'obtention d'une $T_{g\infty}$ dépend donc du cycle de polymérisation, mais dépend aussi de la nature des monomères, de leur fonctionnalité f et du rapport entre les fonctions amines et les fonctions époxydes. Afin d'atteindre cette valeur maximum, il est nécessaire d'introduire les composants en proportions stœchiométriques, c'est-à-dire qu'il y ait une fonction amine pour une fonction époxyde, comme cela a été démontré pour de nombreux systèmes [93]. Le rapport stœchiométrique, noté r , définissant le rapport entre le nombre de fonctions amines et le nombre de fonctions époxydes doit être égal à 1 (équation III-1).

$$r = \frac{f_{durcisseur} \times n_{durcisseur}}{\sum (f_{époxyde} \times n_{époxyde})} \quad \text{Équation III-1}$$

1.1.5. Dégradation thermique des systèmes époxydes à haute température de transition vitreuse

Pour les systèmes époxydes à haute température de transition vitreuse, la dégradation thermique peut survenir avant la réticulation complète du polymère. Une compétition s'opère alors entre la réaction de réticulation et des réactions de dégradation telles que des coupures de chaînes ou la formation de char : Aronhime et Gillham [94] ont étudié ses phénomènes sur deux systèmes époxydes/amine de haute température. Le premier système est composé de la résine tris(4-hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether (noté par la suite TETM) (XD7342 ; Dow Chemical) (Fig. III-7), le second système est composé du DGEBA (DER332 ; Dow Chemical) (Fig. III-5) et le durcisseur est le DDS (Aldrich Chemical) (Fig. III-10) pour les deux systèmes. A partir de leurs résultats, ils ont tracé les diagrammes TTT de ces systèmes époxydes (Fig. III-14).

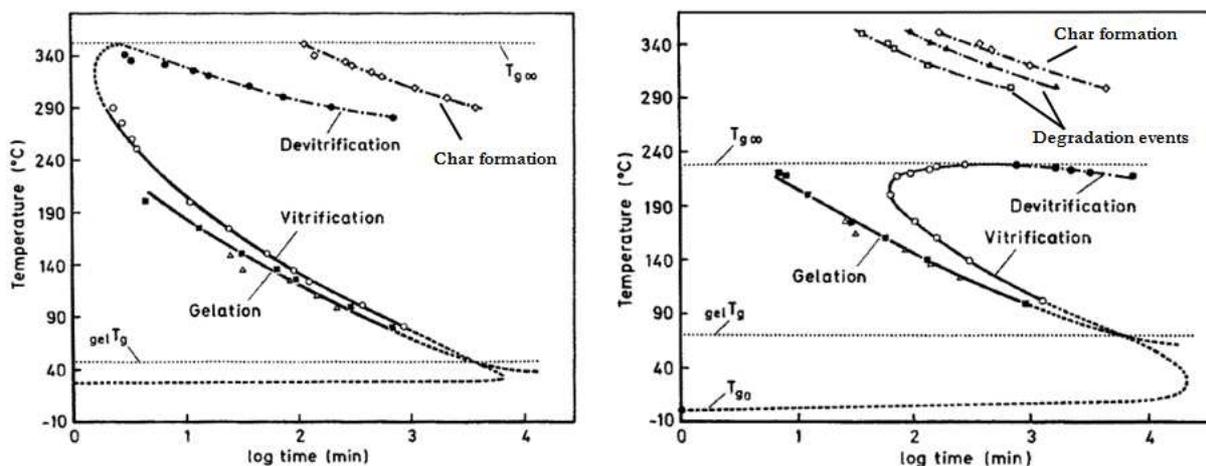


Figure III-14 : Diagramme TTT des systèmes époxydes TETM/DDS (à gauche) et DGEBA/DDS (à droite) [94]

Les phénomènes de gélification, vitrification, dévitrification et revitrification (formation de char) se produisent pour les deux systèmes. Pour le système TETM/DDS, la dévitrification et la revitrification se produisent en-dessous de la $T_{g^{\infty}}$ (352 °C). Notons que dans ce cas, la $T_{g^{\infty}}$ a été estimé par extrapolation, en prenant en compte la densité de réticulation. Pour le système DGEBA/DDS, comme pour le système précédant, la dévitrification se produit en dessous de la $T_{g^{\infty}}$ (220 °C), mais les autres phénomènes de dégradation, incluant la revitrification, se réalisent bien au-dessus de la $T_{g^{\infty}}$. Un recuit à une température égale à $T_{g^{\infty}}$ peut donc conduire à une diminution de la T_g du système.

La comparaison de ces deux diagrammes permet de mettre en évidence les effets de la fonctionnalité sur la réticulation et les propriétés thermiques. Le TETM est trifonctionnel, alors que le DGEBA est bifonctionnel. La $T_{g^{\infty}}$ est plus élevée avec l'époxy trifonctionnel et les temps de gélification et de vitrification sont au contraire plus courts. Ce que Aronhime et Gillham explique par la concentration en fonctions réactives qui est plus importante pour le système trifonctionnel.

Rose et al. [95] ont étudié la dégradation thermique d'un système époxyde/amine et ont montré l'influence de l'oxygène dans la formation de domaines charbonneux, appelés « turbostratic carbon ». Le système est composé du tetraglycidyl diamino diphenyl methane (TGDDM) (Fig. III-15) et du DDS (Fig. III-10) comme durcisseur. La dégradation se déroule en deux étapes, démarre à 250 °C et se termine à 600 °C (Fig. III-16).

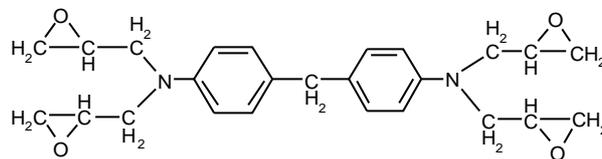


Figure III-15 : Formule chimique du Tetraglycidyl diamino diphenyl methane (TGDDM)

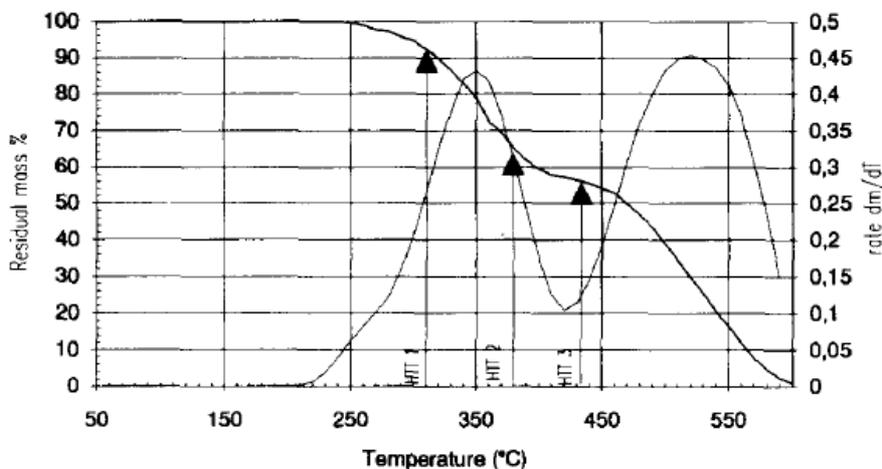


Figure III-16 : Analyse thermogravimétrique du système TGDDM/DDS, sous air ; Les trois flèches représentent des températures caractéristiques choisies par les auteurs [95]

En réalisant des isothermes de 6h aux trois températures caractéristiques (310, 380 et 430 °C), ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

- En dessous de 310 °C, la dégradation est identique sous air et sous atmosphère inerte, ce qui correspond principalement à des réactions de déshydratation par élimination de deux fonctions alcool et formation d'une liaison éther.
- Au-dessus de 310 °C, des réactions de ruptures de chaînes mènent à la formation de petits domaines dit « turbostratic carbon », composés d'espèces polyaromatiques organisées en couches parallèles. Ces structures polyaromatiques se condensent par carbonisation radicalaire. En parallèle, un processus d'oxydation conduit à la formation de structures aromatiques oxygénées.

1.2. Relation structure/propriété

1.2.1. Tenue en température

Divers travaux ont été menés sur la corrélation entre la structure chimique des polymères et leurs températures critiques [96]–[99]. Van Krevelen propose une approche semi-empirique de calcul de la température de transition vitreuse d'un polymère à partir de sa structure chimique [100]. La structure moléculaire du polymère est décomposée en unités chimiques élémentaires de masses molaires M_i . A chaque unité chimique est associé un facteur constant Y_{gi} . La température de transition vitreuse est alors estimée par la somme des contributions Y_{gi} sur la somme des masses molaires des unités élémentaires constitutives du polymère (éq. III-2). Quelques valeurs de contributions d'unités chimiques simples sont rassemblées dans le tableau III-1.

$$T_g = \frac{\sum_i Y_{gi}}{\sum_i M_i} \quad \text{Équation III-2}$$

Ces valeurs établissent un lien entre la présence de cycles aromatiques dans la structure moléculaire d'un polymère et la température de transition vitreuse élevée du matériau.

En effet, les cycles aromatiques sont caractérisés par un rapport Y_{gi}/M_i relativement important. Les liaisons chimiques de haute énergie constitutives de ces cycles sont garantes de la stabilité au cours du temps des propriétés du polymère lors de son exposition aux hautes températures. Notons également la haute stabilité du groupe chimique sulfone.

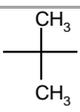
Groupes chimiques	Contribution Y_{gi} (K.g.mol ⁻¹)	Masse molaire M_i (g.mol ⁻¹)
CH ₂	2700	14
CH-(CH ₃)-	8000	28
CH-(OH)-	13000	30
-O-	4000	16
	Cis (19000) Trans 27000	82,1
	32000	76
	58000	64
	15000	42

Tableau III-1: Quelques exemples de valeurs des contributions de groupe de Van Krevelen

D'autre part, il a été démontré que la T_g augmentait avec le degré de polymérisation, pour les réseaux époxy-amine [101]. Le degré de polymérisation est inversement proportionnel à la masse moyenne entre nœuds de réticulation (M_c). Ainsi, les molécules possédant un taux de groupe réactif élevé permette d'accroître la T_g . L'indice d'époxyde, noté IE, peut alors servir d'indicateur. Il est défini comme le nombre d'équivalents d'époxydes, c'est-à-dire de moles d'époxydes, contenues dans un kilogramme de prépolymère. Il s'exprime en eq/kg ou en mol/kg.

1.2.2. Flexibilisation et viscosité

La flexibilisation d'une macromolécule est apportée par les chainons tels que les ponts éther (-O-) et les méthylènes (-CH₂-). Ils jouent le rôle de charnière et éloignent les groupements réactifs ou aromatiques. Cette flexibilisation est nécessaire car une trop grande rigidité rendrait le matériau très fragile. Ainsi, la grande majorité des polymères thermodurcissables sont constitués selon un subtil équilibre entre structures aromatiques et rotules chimiques flexibles.

Les prépolymères époxydes aliphatiques sont uniquement constitués de séquences de groupements méthylènes et éthers. Ils peuvent être mélangés à des prépolymères aromatiques afin d'apporter de la souplesse et ainsi améliorer la résistance au choc et abaisser la viscosité pour une mise en œuvre facilitée. L'ajout de ces flexibilisants va cependant avoir un effet non négligeable sur la tenue thermique et donc sur la température de transition vitreuse. Lorsque les prépolymères sont totalement

miscibles, le mélange présente une seule T_g , comprise entre les T_g des réseaux formés avec chacun des prépolymères. Lorsque les prépolymères ne sont pas totalement miscibles, le mélange présente alors deux T_g , proches des T_g des réseaux formés avec chacun des prépolymères [102]. Différentes loi ont été proposées afin de prédire la T_g d'un mélange à partir des T_g de chaque système. La loi d'additivité est la plus simple :

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} \quad \text{Équation III-3}$$

Plusieurs autres équations ont été proposées, dont celle de Fox [103] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{Équation III-4}$$

ou de Gordon-Taylor [104] :

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}}{W_1 + k W_2} \quad \text{Équation III-5}$$

avec T_{g1} et T_{g2} les températures de transition vitreuse de chacun des systèmes époxydes pris séparément (en Kelvin), W_1 et W_2 leur fraction massique respective dans le mélange et k un paramètre tenant compte des changements du volume spécifique et des coefficients d'expansion volumique des polymères à la température de transition vitreuse. On remarque que pour $k=1$, la loi de Gordon-Taylor correspond à la loi d'additivité.

Chez les systèmes présentant des interactions fortes, des écarts importants avec les données expérimentales ont été observé, ce qui a conduit Kwei [105] à proposer un terme correctif à l'équation de Gordon-Taylor :

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}}{W_1 + k W_2} + q W_1 W_2 \quad \text{Équation III-6}$$

dans laquelle q est un terme ajustable dépendant de la force des interactions entre les deux composants du mélange.

Les loi de Fox et de Gordon-Taylor ont été appliquées avec une bonne concordance avec les données expérimentales pour des mélanges de systèmes époxydes [102], [106].

1.3. Choix des systèmes époxydes-durcisseurs

Notre principal objectif est de substituer la résine phénolique dans le Roxalte®. Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que cette résine, une fois réticulée, offrait une très haute rigidité, du fait de sa proportion en cycle aromatique, ainsi qu'une très bonne tenue en température. Afin de se rapprocher de ce « modèle », nous nous sommes intéressés aux prépolymères époxydes possédant un taux d'aromatique relativement élevé, afin d'atteindre de hautes températures de transition vitreuse.

Pour des raisons de toxicité, des prépolymères aux propriétés intéressantes, tels que le DGEBA, le TGDDM et le TGPAP, ont été écartés. Le DGEBA (Fig. III-5) contient du Bisphenol A (Fig. III-4), molécule classée reprotoxique (cat.2). Le TGDDM (Fig. III-15) contient du Diamino Diphenyl Methane (DDM), substance classée cancérigène (cat.1B) et mutagène (cat.2) [107]. Le TGPAP (triglycidylether de para-aminophenol) est classé mutagène (cat.2).

Nous avons alors présélectionné trois prépolymères de type novolaque, rassemblés dans le tableau III-2. Les données sont issues des fiches techniques des produits de la marque Huntsman. Les trois prépolymères présentent des viscosités relativement élevées et sont sous forme semi-solide à température ambiante. Bien que les valeurs de viscosité dont nous disposons n'aient pas été réalisées à la même température et dans les mêmes conditions, le prépolymère TETM (Tactix® 742) semble être le moins visqueux. C'est aussi celui qui présente l'indice d'époxyde le plus important et donc le plus de sites réactifs. Concernant la température de transition vitreuse, le durcisseur utilisé est le DDS (Fig. III-10) pour les trois prépolymères. Le TETM devrait permettre d'atteindre une très haute T_g avec ce durcisseur.

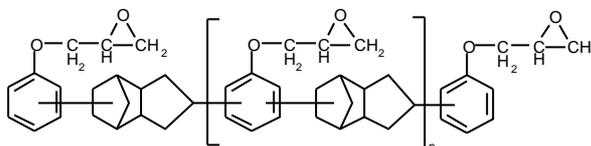
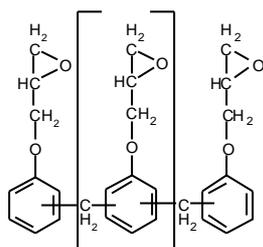
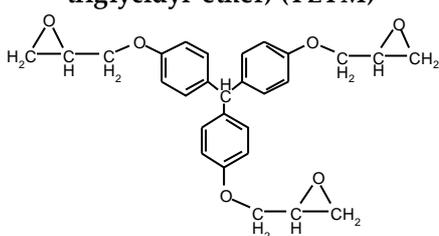
Nom commercial et structure chimique	Viscosité (mPa.s)	Indice d'époxyde (eq/kg)	T_g (°C)
Tactix® 556 (dicyclopentadiene based epoxy novolac) 	1000 - 1500 (à 85 °C)	4,17 à 4,44	234
Araldite® EPN 1139 (epoxy phenol novolac) 	1100 - 1700 (à 52 °C)	5,59 à 5,81	218
Tactix® 742 (Tris(4-hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether) (TETM) 	600 - 700 (à 80 °C)	5,88 à 6,66	350

Tableau III-2 : Tableau comparatif des prépolymères époxydes présélectionnés.

Il apparaît donc que le TETM serait le prépolymère le plus adéquat au vue de notre application. Cependant, sa viscosité est problématique pour le procédé de mise en œuvre qui nécessite une imprégnation à une température proche de l'ambiante. L'ajout de diluant s'avère alors indispensable. L'ajout de diluant réactif, sous forme de prépolymère époxyde aliphatique, permettrait de flexibiliser le réseau et d'apporter de la souplesse au matériau. Cette souplesse pourrait permettre d'améliorer la résistance au choc, notamment pour la fabrication de peau dans la configuration sandwich (peau/mousse/peau).

Dans cette optique, des mélanges bi-époxydes seront testés. Les prépolymères époxydes aliphatiques sélectionnées sont représentés sur la figure III-17. Il s'agit du diglycidylether de butanediol (Araldite® DY-D) et du triglycidylether de triméthylolpropane (Araldite® DY-T), tous deux fournis par la société Huntsman. Ils seront notés par la suite diluant D et diluant T respectivement.



Figure III-17 : Diluants réactifs époxydes ; diglycidylether de butanediol (à gauche) et triglycidylether de triméthylolpropane (à droite)

L'inconvénient majeur est le risque de baisse de la température de transition vitreuse du système. L'utilisation de diluants non réactifs (solvant) sera testée afin de se rapprocher au maximum de la T_g de la résine phénolique.

Le choix du durcisseur est complémentaire de celui du prépolymère époxyde. Sa structure chimique aura, au même titre, un impact décisif sur les propriétés du matériau. Les durcisseurs aromatiques sont ceux qui offrent les meilleures tenues en température. Nous avons sélectionné le DDS (diaminodiphénylsulfone) (Fig. III-10), car il ne figure pas sur la liste des substances préoccupante de REACH.

2. Caractérisations physico-chimiques du système époxyde

Tous les mélanges sont réalisés en proportions stœchiométriques (voir équation III-1). Les analyses par calorimétrie différentielle sont réalisées sous atmosphère inerte (azote), sauf mention contraire. Les échantillons pour les essais thermomécaniques (torsion rectangulaire) sont réalisés dans des moules en aluminium en étuve, et le refroidissement s'effectue lentement (porte fermée).

2.1. Etude du système TETM/ DDS

2.1.1. Analyse calorimétrique des composants purs

Nous avons réalisé des analyses par DSC du TETM (Tactix 742) et du DDS.

La DSC du TETM met en évidence un pic exothermique de 310 °C à 410 °C (Fig. III-18). Nous supposons qu'il se produit une réorganisation des monomères par condensation (exothermique) des structures aromatiques par carbonisation radicalaire [95], comme expliqué dans le paragraphe III-1.1.5.

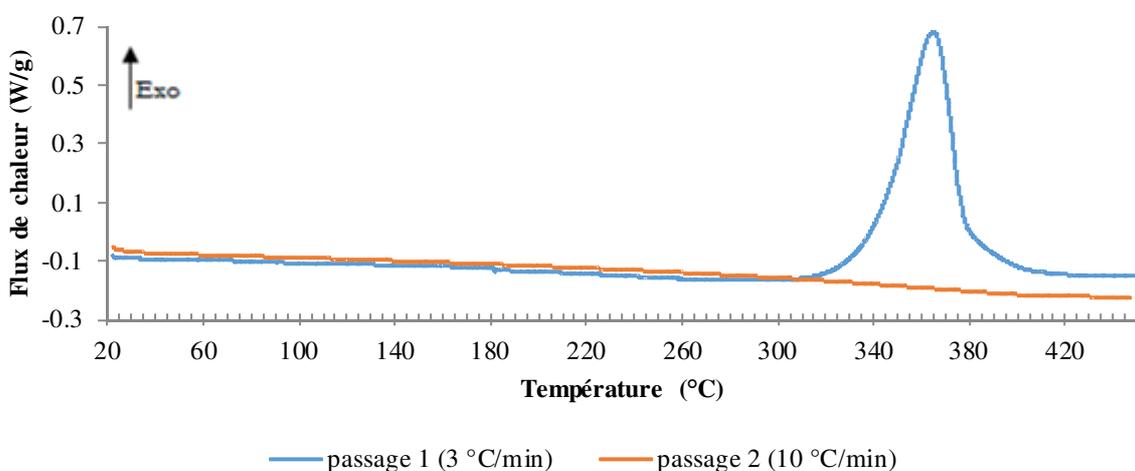


Figure III-18 : Thermogramme du TETM (seul)

Le durcisseur DDS est sous forme de poudre à température ambiante. D'après la fiche technique du produit, celui-ci fond à 177 °C.

Un balayage à 10 °C/min a été réalisé entre 10 et 340 °C (Fig. III-19). Un pic de fusion apparaît à 178°C, comme prévu dans la fiche technique. Un faible pic endothermique apparaît à 85°C, qui pourrait être dû à un changement de variété allotropique [76].

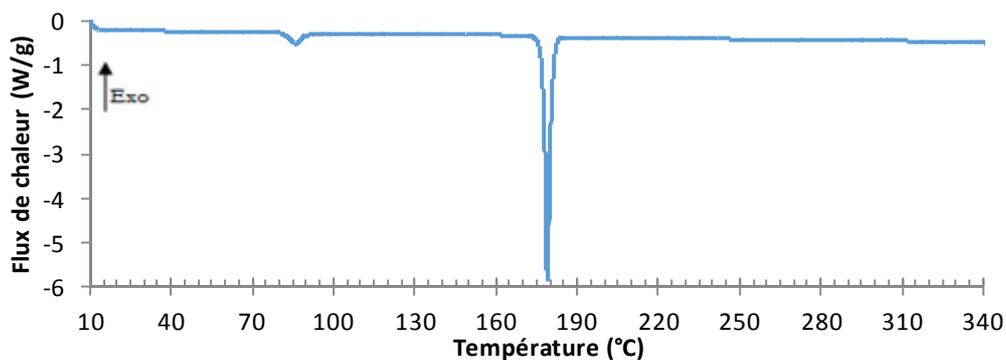


Figure III-19 : Thermogramme du DDS ; 10 °C/min

Pour les essais suivants, le TETM est préalablement chauffé à 180 °C puis le DDS y est ajouté. De cette façon, le DDS atteint rapidement sa température de fusion et les deux composants sont uniformément mélangés, jusqu'à apparente homogénéisation. Nous pouvons voir sur la figure III-20 la différence entre deux mélanges : l'un réalisé à 100 °C et l'autre à 180 °C. A 100 °C, la viscosité est assez faible pour permettre de mélanger les composants mais le DDS n'est pas fondu comme le prouve l'opacité de la formulation mélangée à 100 °C, comparée à celle mélangée à 180 °C. Les composants sont introduits dans les proportions massiques suivantes : 71 % de TETM pour 29 % de DDS, qui correspondent aux proportions stœchiométriques. Les mélanges sont ensuite refroidis à température ambiante avant chaque analyse.

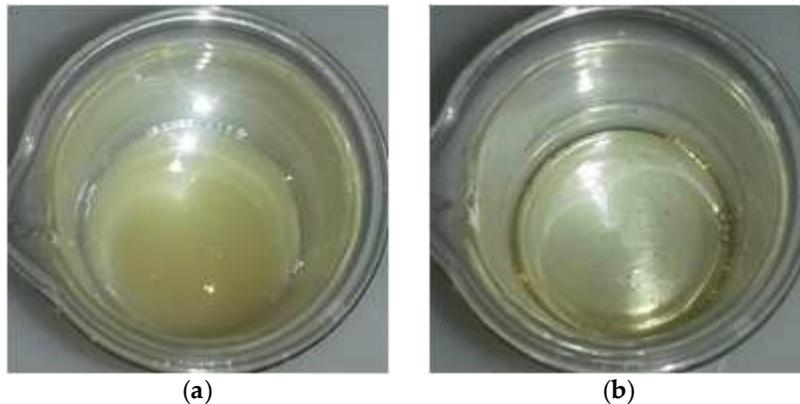


Figure III-20 : Photos des formulations TETM/DDS mélangées à 100 °C (a) et 180 °C (b).

2.1.2. Détermination de l'intervalle de température de la réticulation

Un échantillon de la formulation a été soumis à une rampe de température de 3 °C/min de la température ambiante à 450 °C, afin de déterminer l'intervalle de température où la réaction a lieu. Le graphique suivant représente la mesure du flux de chaleur en fonction de la température (Fig. III-21)

Le premier pic exothermique est la réaction de réticulation du système. Elle se déroule de 125 °C à 230 °C. Le second pic exothermique est compris entre 320 °C et 400 °C, il se produit dans le même intervalle de température que le pic mis en évidence lors de l'essai sur la TETM seule (Fig. III-18). Nous en déduisons que le même phénomène de condensation des structures aromatiques par carbonisation radicalaire se produit.

D'autre part, l'analyse DSC montre qu'à 180 °C, la réaction a commencé puisque 180°C est la température au maximum du pic de réticulation. Afin d'être fixés sur l'état d'avancement de la réaction de réticulation, nous avons mesuré les temps de gel de deux mélanges : l'un réalisé à 100 °C et l'autre à 180 °C, à différentes températures. La méthode est expliquée au paragraphe III-3.2.2 et les résultats apparaissent dans le tableau III-3.

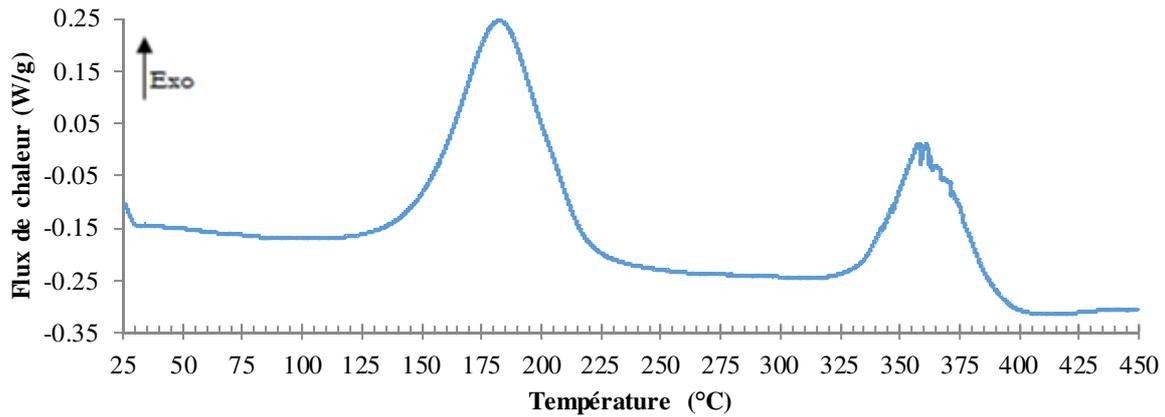


Figure III-21 : Mise en évidence par calorimétrie différentielle à balayage de l'intervalle associé à la réticulation du système TETM/DDS à 3 °C/min

Au regard des incertitudes, les différences existent mais sont faibles selon la température de mélange. Nous avons, cependant, choisi de réaliser le mélange TETM/DDS à 180 °C, tout en sachant que la réaction a légèrement démarrée pour s'affranchir d'un risque de précipitation du DDS lorsque le mélange est réalisé à 100 °C.

Température de mélange	Temps de gel (min)						
	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
100 °C	65,6 ± 4	46,3 ± 3,5	33,8 ± 2,2	18,3 ± 1	10,3 ± 1	6,1 ± 0,9	3,3 ± 0,8
180 °C	58,6 ± 4	41,0 ± 3,3	24,3 ± 2	13,6 ± 1	8,6 ± 1	5,0 ± 0,8	3,0 ± 0,8

Tableau III-3 : Comparaison des temps de gel pour deux températures de mélange

2.1.3. Suivi de la réticulation en mode dynamique

Nous avons réalisé des analyses DSC en mode dynamique du système [TETM/DDS], à différentes vitesses de chauffe (Fig. III-22). Pour chaque vitesse de chauffe, l'enthalpie de réaction (ΔH_{tot}), qui correspond à l'air sous la courbe, a été mesurée, ainsi que les températures de début et de fin de réaction (T_i - T_f) et la température au maximum des exothermes (T_{pic}). Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III-4.

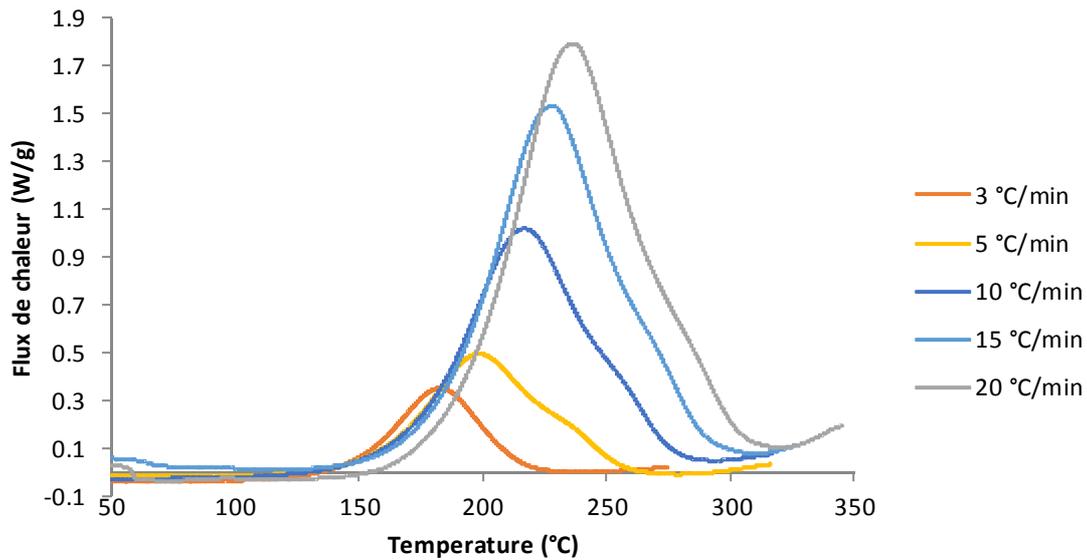


Figure III-22 : DSC en mode dynamique du système [TETM/DDS]

Vitesse de chauffe	3 °C/min	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
ΔH_{tot} (J/g)	312 ±3	343 ±3	344 ±3	358 ±3	327 ±3
T_{pic} (°C)	182 ±2	198 ±2	215 ±2	227 ±2	236 ±2
Ti-Tf (°C)	110-240	110-276	116-292	132-308	137-320

Tableau III-4 : Enthalpie de réaction et températures spécifiques mesurées pour différentes vitesses de chauffe

L'enthalpie de réaction varie en fonction de la vitesse de chauffe. Elle est maximale pour une vitesse de 15 °C/min. Cela suggère que la puissance thermique émise optimise la compétition entre diffusion et réticulation.

Le degré d'avancement de la réaction ou taux de conversion α peut être calculé par l'intégration du signal du flux de chaleur (dH/dt), selon la relation :

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

Équation III-7

A chaque instant t , le taux de conversion est égal au rapport entre l'enthalpie mesurée au temps t et l'enthalpie totale. Nous avons calculé le taux de conversion sous matlab pour chaque vitesse. Les courbes sont représentées sur la figure III-23.

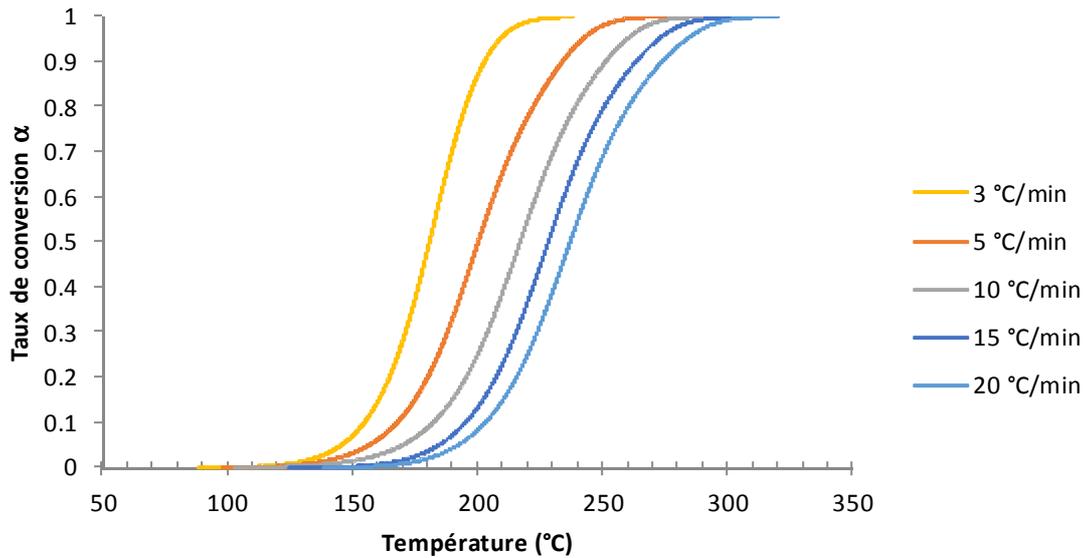


Figure III-23: Taux de conversion du système [TETM/DDS] en fonction de la température

Les courbes ont une allure de sigmoïde, caractéristique des réactions auto-catalytiques [108].

Málek a proposé une méthode permettant de déterminer le modèle mathématique approprié pour décrire l'évolution d'une réaction chimique, à partir d'analyses DSC anisothermes [109]. Nous allons suivre cette méthode déjà appliquée avec succès sur des systèmes époxy [110]–[113].

L'exploitation des données issues des analyses DSC repose sur l'hypothèse selon laquelle la vitesse de la réaction ($d\alpha/dt$) est proportionnelle au flux de chaleur mesurée (dH/dt) [110], [114]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_{\text{totale}}} \frac{dH}{dt} \quad \text{Équation III-8}$$

La vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \times f(\alpha) \quad \text{Équation III-9}$$

avec $k(T)$ une « constante » de vitesse dépendant de la température et $f(\alpha)$ une fonction du taux de conversion α .

La fonction $k(T)$ suit une loi d'Arrhenius de la forme :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation III-10}$$

où A est une constante pré exponentielle et E_a représente l'énergie d'activation de la réaction.

Afin de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a associée à la réaction, nous avons utilisé la méthode isoconversionnelle. En combinant les équations III-9 et III-10 nous pouvons écrire :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Équation III-11}$$

Ainsi, pour chaque vitesse, les valeurs de $(d\alpha/dt)$ et de la température associées à une même valeur de α sont relevées. La pente de la droite de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ en fonction de $1/T$, pour une valeur de α donnée, nous donne la valeur de E_a . Nous avons relevé les points pour cinq valeurs de α : 0,2; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 et 0,8. Les droites sont présentées sur la figure III-24. Les valeurs de E_a en fonction de α sont rassemblées dans le tableau III-5. Les valeurs de E_a sont d'autant plus faibles que le taux de conversion est grand. Cependant, les différences entre les valeurs seraient liées à la méthode qui, d'après Nguyen [115], utilise des valeurs de flux thermique instantané très sensibles aux perturbations du signal et qui tendent à être numériquement instables.

La moyenne des ces valeurs est égale à 56 ± 8 kJ/mol. Cette valeur est proche des données issues de la littérature pour des systèmes époxy/amine [116], [117].

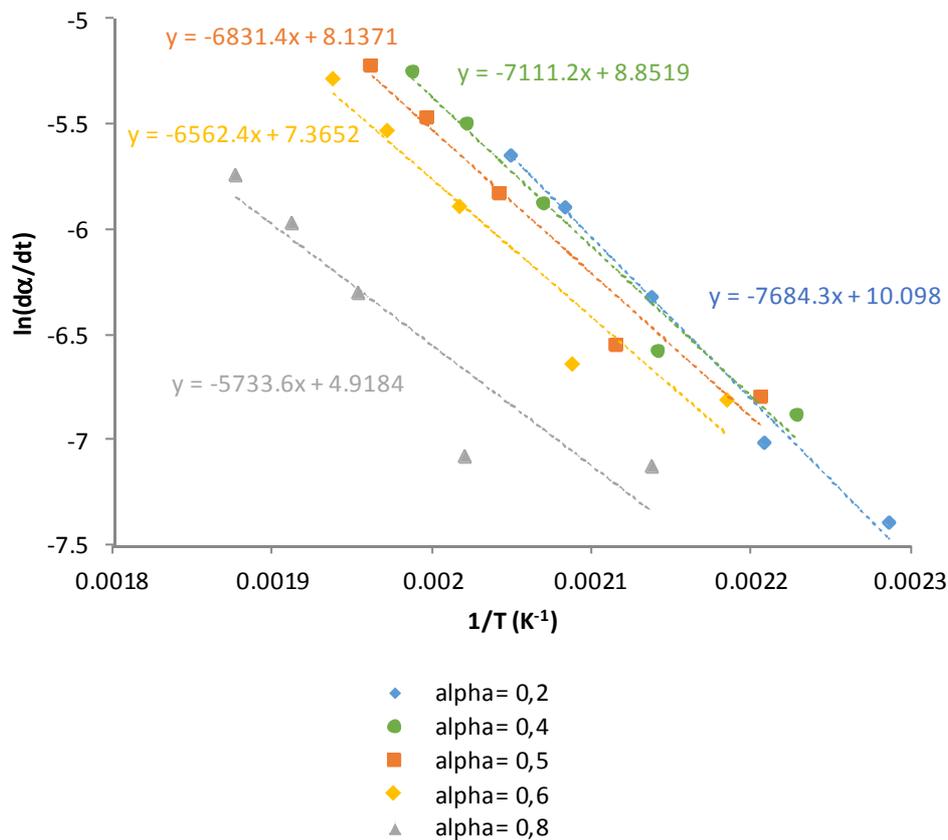


Figure III-24 : Détermination de l'énergie d'activation par une représentation de type Arrhenius, méthode isoconversionnelle

Taux de conversion	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
E_a (kJ/mol)	63,9	59,2	56,8	54,6	47,7

Tableau III-5 : valeur de l'énergie d'activation associée à différentes valeurs du taux de conversion

Afin de déterminer la forme de $f(\alpha)$, nous devons introduire deux fonctions :

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) e^x \quad \text{Équation III-12}$$

$$z(\alpha) = \pi(x) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \frac{T}{\beta} \quad \text{Équation III-13}$$

avec $x=E_a/RT$, T la température (en Kelvin) et β la vitesse de balayage (en °C/min). La fonction $\pi(x)$ peut s'exprimer par l'approximation de Senum et Yang [118] :

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad \text{Équation III-14}$$

Ces fonctions mènent à la détermination des paramètres α_M et α_P^∞ , correspondant respectivement aux maxima des courbes $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ en fonction de α . Un troisième paramètre, α_p , correspond à la valeur de α lorsque le flux de chaleur est maximum. A partir de l'allure des courbes $y(\alpha)$ et des valeurs de ces paramètres, Málek propose différents modèle mathématiques décrivant la cinétique [109]. Nous avons tracé $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ (Fig. III-25) et déterminé les valeurs des paramètres α_m , α_p^∞ et α_p . pour chaque vitesse de balayage (Tab. III-6)

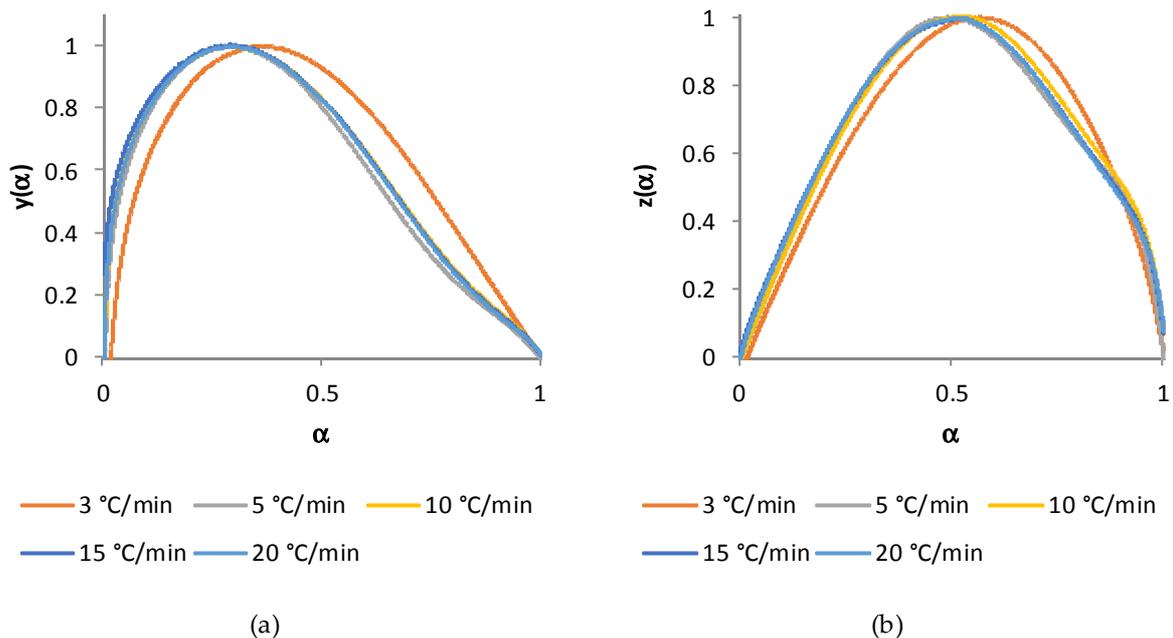


Figure III-25 : Représentation graphique des fonctions $y(\alpha)$ (a) et $z(\alpha)$ (b) normalisées dans l'intervalle [0 ;1]

Vitesse de balayage (°C/min)	3	5	10	15	20
α_p	0,54	0,47	0,49	0,5	0,5
α_M	0,36	0,285	0,287	0,255	0,287
α_P^∞	0,56	0,48	0,52	0,52	0,52

Tableau III-6 : Valeurs des paramètres α_m , α_p^∞ et α_p

D'après les valeurs obtenues ($0 < \alpha_M < \alpha_p$ et $\alpha_{P^\infty} \neq 0,632$) le modèle empirique de Šesták–Berggren est le modèle adéquate [109] :

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad \text{Équation III-15}$$

où m et n sont les exposants cinétiques

Nous pouvons alors écrire la forme complète du modèle mathématique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad \text{Équation III-16}$$

On retrouve alors la forme de l'équation communément utilisée pour décrire des cinétiques de réaction autocatalysée [119]–[121] justifiée par le fait que les groupes hydroxyles générés lors de la réaction entre l'époxy et l'amine primaire agissent comme catalyseurs de la réaction [119]. En effet, l'action du proton du groupe OH facilite l'ouverture du cycle oxyrane [122].

L'équation III-16 peut être écrite sous la forme :

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) e^x\right] = \ln A + n \ln[\alpha^p(1 - \alpha)] \quad \text{Équation III-17}$$

avec $p = \alpha_M/(1 - \alpha_M)$

Le paramètre n est obtenu en déterminant la rampe de la droite de $\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) e^x\right]$ en fonction de $\ln[\alpha^p(1 - \alpha)]$, pour α compris entre 0,2 et 0,8. Ensuite le paramètre m est obtenu grâce à la relation $m = p \times n$. La droite nous donne également la valeur de $\ln A$, qui nous permet de calculer A. Les valeurs de n, m et A sont rassemblées dans le tableau III-7.

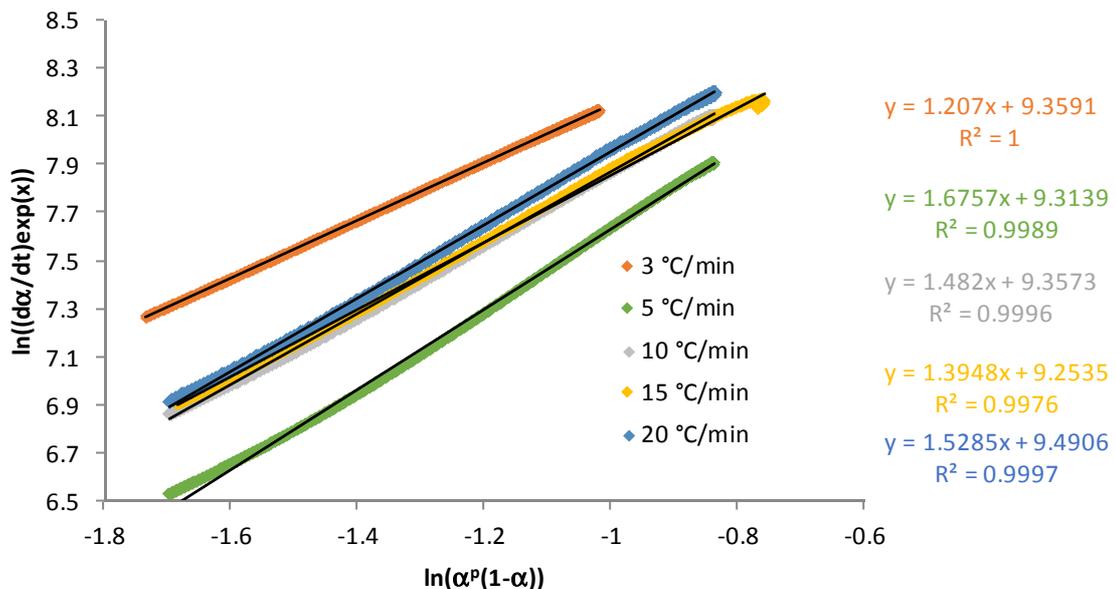


Figure III-26 : Détermination de paramètres cinétiques par analyse graphique

Vitesse de balayage (°C/min)	3	5	10	15	20
n	1,20	1,67	1,48	1,39	1,53
m	0,675	0,666	0,596	0,477	0,616
A (s ⁻¹)	11499	11048	11614	10405	13227

Tableau III-7 : Valeurs des paramètres cinétiques obtenus par analyse graphique

Nous avons tracé l'évolution de la vitesse de la réaction en fonction du taux de conversion à partir des données expérimentales et du modèle mathématique. Les différentes courbes sont représentées sur la figure III-27. Nous obtenons des résultats probants pour α compris entre 0 et 0,8. Au-delà de cette valeur, les courbes expérimentales s'éloignent des modèle mathématiques, à l'exception de la vitesse de 3 °C/min. En effet le modèle mathématique ne prend pas en compte les phénomènes diffusionnels qui contrôle la cinétique de la réaction époxy-amine après la vitrification [115]. Le phénomène de diffusion dans la cinétique de réticulation des époxy a fait l'objet de nombreuses études [115], [123]–[125]. Ce facteur de diffusion peut être défini comme le rapport entre la vitesse de réaction déterminée expérimentalement et la vitesse estimée par le modèle mathématique.

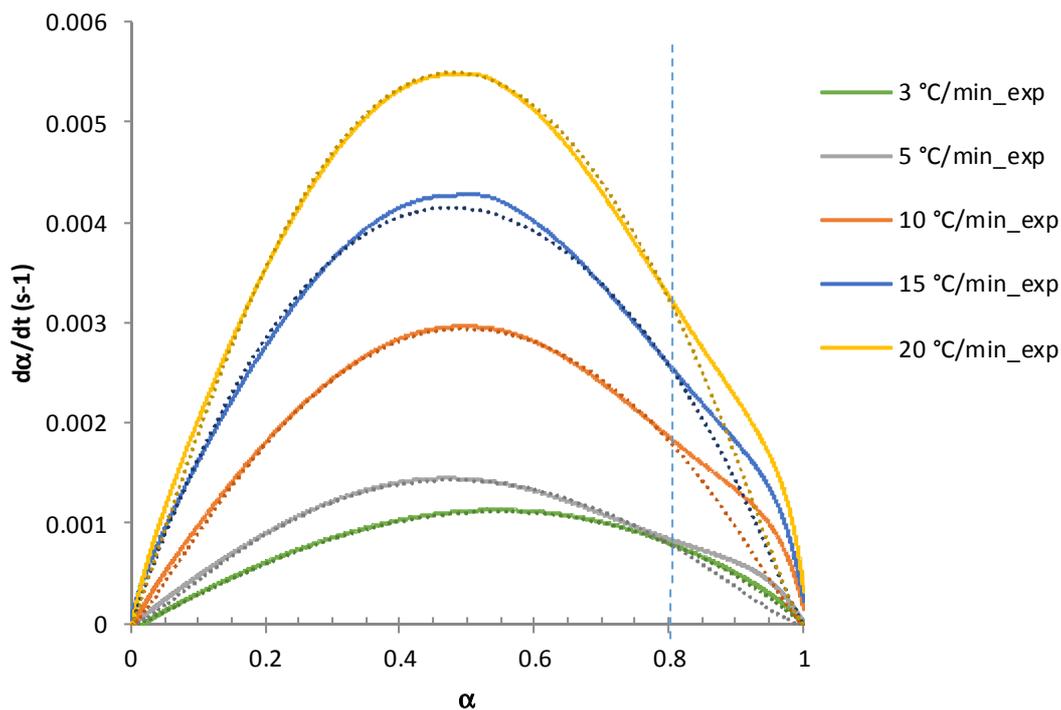


Figure III-27 : Vitesse de réaction en fonction du taux de conversion pour le système [TETM/DDS], résultats expérimentaux et modèle mathématique (en pointillé)

De plus, Nguyen [115] a montré, à partir de différents travaux [126]–[128], que le coefficient m est d'autant plus faible que l'amine est réactive. Nous constatons que les valeurs de m que nous obtenons, relativement grande, sont cohérentes avec le caractère aromatique et donc peu réactif du DDS.

2.2. Optimisation du cycle de réticulation du système TETM/DDS

Suite aux analyses calorimétriques (Fig. III-21 et III-22), une première température $T_1 = 180\text{ °C}$ a été fixée afin de procéder à la réticulation du système. Choisir cette température, qui est rappelons-le, la température de fusion du DDS, permet de s'affranchir de la formation éventuelle d'un dépôt de DDS qui pourrait se former par précipitation.

Afin de déterminer la durée du palier à $T_1 = 180\text{ °C}$, nécessaire à la réticulation du système, une analyse DSC du système époxy ayant été soumis à la température T_1 pendant différentes durées ont été réalisés (Fig. III-28).

Six mélanges ont été réalisés et introduit dans une étuve à $T = T_1$, pendant des durées différentes (30, 40, 50, 60, 120 et 180 minutes). Des échantillons d'environ 6 mg sont ensuite prélevés pour la réalisation des analyses DSC. Les essais DSC ont été conduits à une vitesse de chauffe de 5 °C/min , entre 25 et 400 °C .

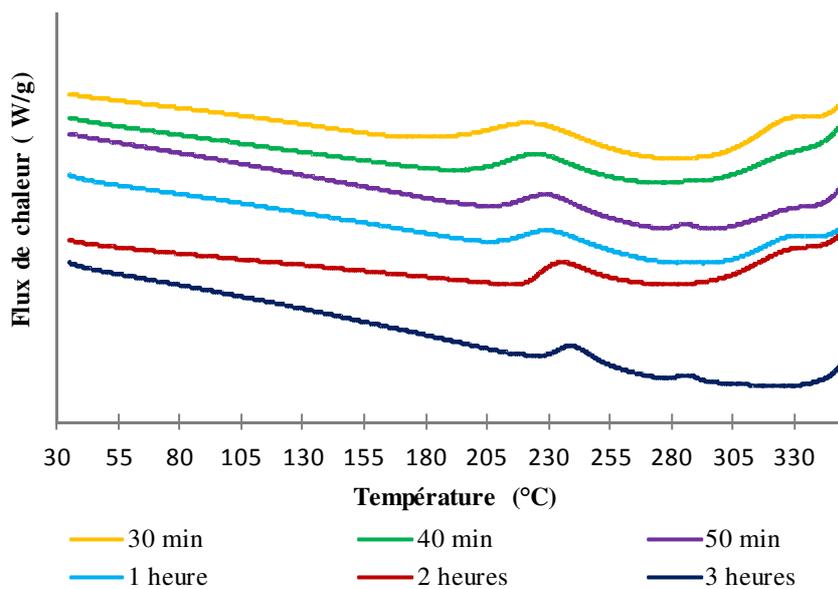


Figure III-28 : Thermogramme à 5 °C/min du système TETM/DDS, réticulé à 180 °C pendant différentes durées

Un pic résiduel de réticulation autour de 240 °C est présent pour toutes les durées de cuisson jusqu'à 3 heures à 180 °C . D'autre part, plus la durée de réticulation augmente, plus l'amplitude du pic résiduel diminue. Cela démontre la nécessité d'un apport énergétique plus important pour compléter la réaction, qui se traduit par un plateau à plus haute température ($T_2 = 240\text{ °C}$).

Deux paliers de températures sont donc nécessaires à l'optimisation de la réaction de réticulation du système époxyde. Afin de déterminer la durée de ces paliers, des éprouvettes ayant été soumises à six cycles de réticulation différents ont été réalisées. Les cycles sont :

- C₁ : 1h à 180°C + 1h à 240°C
- C₂ : 1h à 180°C + 2h à 240°C
- C₃ : 2h à 180°C + 1h à 240°C
- C₄ : 2h à 180°C + 2h à 240°C
- C₅ : 3h à 180°C + 1h à 240°C
- C₆ : 3h à 180°C + 2h à 240°C

La rampe de montée en température entre les deux plateaux est de 3 °C/min.

Les mélanges du système TETM + DDS ont été réalisés sur une plaque, chauffée à 180 °C. Les mélanges sont ensuite coulés dans un moule en aluminium recouvert de papier téfloné, puis introduit dans une étuve à 180 °C, puis subissent un des cycles de réticulation. À la fin du cycle, les éprouvettes restent dans le four fermé programmé à 20°C afin de subir un refroidissement lent. Les dimensions finales pour l'essai de torsion rectangulaire sont d'environ 2 mm d'épaisseur, 8 mm de largeur et 45 mm de longueur.

Un échantillon de chacune de ces éprouvettes est prélevé et passé en DSC, à 3 °C/min, afin de voir s'il y a persistance d'un pic résiduel de réticulation (Fig. III-29).

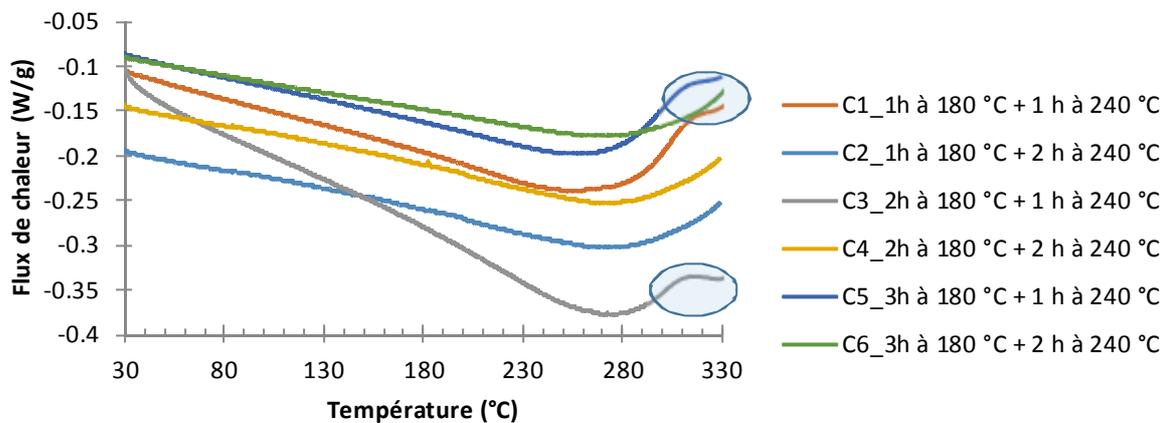


Figure III-29 : DSC à 3°C/min du système TETM + DDS, comparaison des cycles

Les échantillons ayant subi un second palier à 240 °C (C₁ à C₆) ne présentent pas de pic résiduel de réticulation autour de 240 °C. Les thermogrammes entre les échantillons ayant subi un second palier à 240 °C d'1h (C₁, C₃, C₅) et de 2h (C₂, C₄, C₆) sont différents. Les échantillons soumis à une heure seulement présentent un pic exothermique entre 280 °C et 330 °C. Il est donc possible que ce pic soit un pic résiduel de réticulation et donc qu'une durée de 2h à 240 °C soit nécessaire à la réticulation optimale du système époxy.

Afin de vérifier ses résultats et déterminer la température de transition vitreuse du système réticulé, des éprouvettes, soumises aux cycles C₁ à C₆, ont été caractérisées par torsion rectangulaire.

Les essais thermodynamiques ont été conduits à une rampe de température de 3°C/min, de 25 à 350°C (température programmé), avec une déformation $\gamma = 0,1\%$ pris dans le domaine de viscoélasticité linéaire des matériaux et une fréquence angulaire $\omega = 1$ rad/s. La vitesse de 3 °C/min permet de minimiser l'impact de l'inertie thermique de l'échantillon et donc de diminuer la différence de température entre le four et la température de l'échantillon lors de la chauffe.

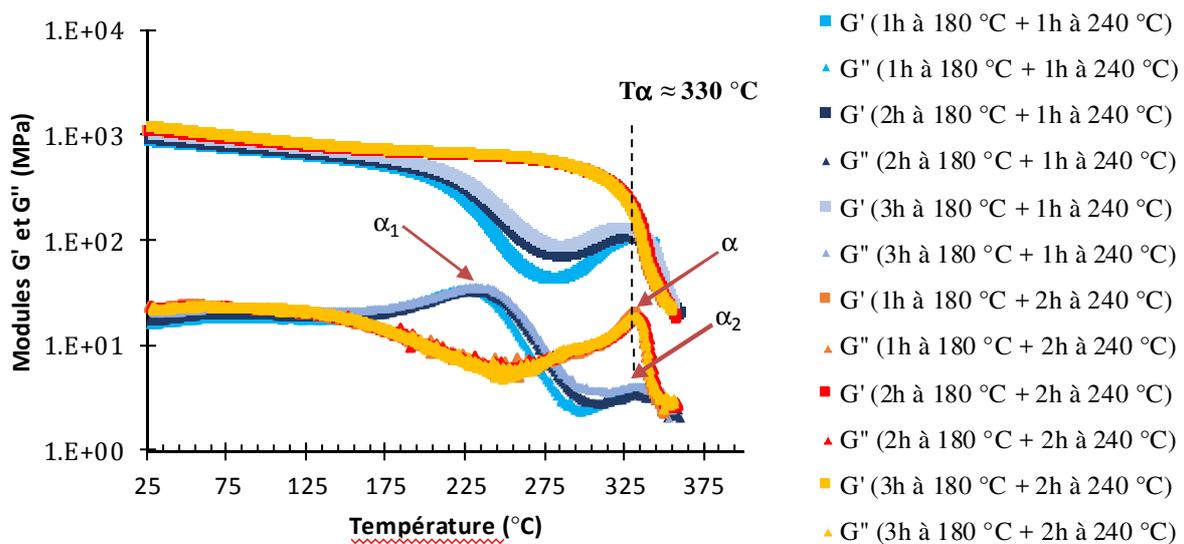


Figure III-30: Torsion rectangulaire du système TETM + DDS réalisé pour six cycles de réticulation ($\gamma = 0,1\%$; $\omega = 1$ rad/s ; 3°C/min)

On note que les échantillons ayant subi un second plateau d'1h à 240 °C (C₁, C₃ et C₅) sont similaires. De même que pour les cycles ayant subi un second plateau de 2h à 240°C (C₂, C₄ et C₆). Deux pics de relaxations alpha sont observés aux maxima des courbes de G'' des échantillons ayant subis les cycles C₁, C₃, et C₅ (en bleu) : α_1 à 230 °C et α_2 à 330 °C. Il est admis que les phénomènes de relaxations sont détectés par les maxima du module G'' [85]. En effet, ce module est sensible aux mouvements de chaînes se produisant au cours de la transition vitreuse. La relaxation α_1 témoigne de mouvement moléculaire, indiquant que la réaction de réticulation n'est pas terminée et donc que plus de temps est requis autour de cette température. Durant l'essai de torsion rectangulaire, la réticulation se poursuit. Comme la montée en température est lente, les molécules ont le temps de réagir. Une seconde relaxation, α_2 , se produit alors à la même température que α détecté pour les cycles (C₂, C₄ et C₆). Ainsi, un second plateau de 2h à 240 °C est nécessaire à l'obtention d'échantillons réticulés de façon optimale. Par contre, un premier plateau d'1h à 180 °C est suffisant puisqu'aucune différence n'est détectée lorsque la durée du premier plateau est augmentée d'1h à 3h (C₂, C₄, et C₆). Le cycle de

réticulation déterminé comme optimal est donc celui d'1h à 180 °C + 2h à 240°C (C₂). La T_α, mesurée au maximum de G'', est égale à 330 ± 2 °C.

2.3. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de déterminer la température de dégradation du système TETM/DDS réticulé, optimisé selon le cycle C₂. Les essais ont été réalisés à différentes vitesses de chauffe : 1, 5, 10 et 20 °C/min (Fig. III-31) sous atmosphère oxydante. La température de dégradation a été déterminée pour une perte de masse de 2%. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau III-8. La température de dégradation T_{deg0} est égale à 308 ± 3 °C (Fig. III-32). Le processus de dégradation se déroule en deux étapes [95], [129]: la première étape correspondrait à des réactions de formation d'eau par élimination de deux fonctions alcool et formation d'une liaison éther et à la formation de structure polyaromatique carbonnée ; la seconde étape correspond à des réaction thermo-oxydative menant à la dégradation complète du résidu carbonneux.

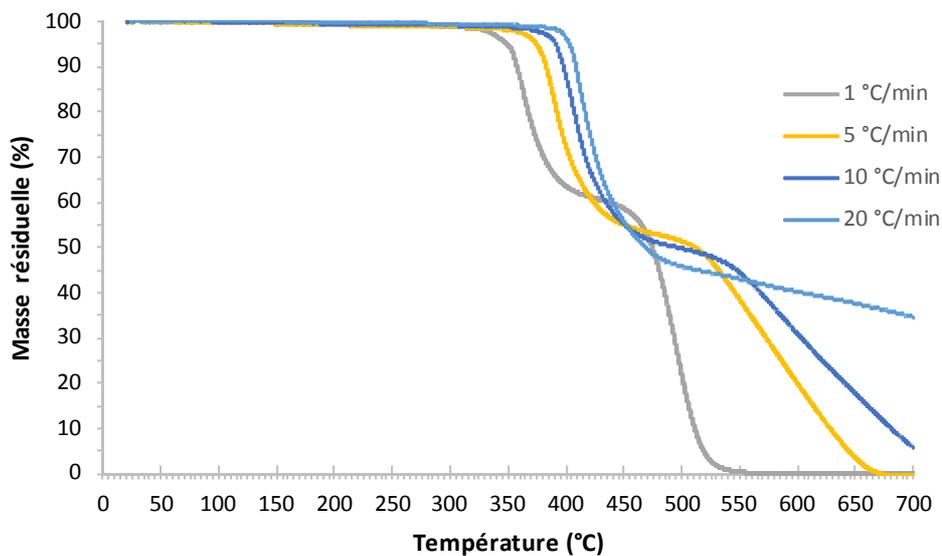


Figure III-31 : TGA TETM/DDS; C₂ ; Différentes rampes en température

Vitesse de chauffe (°C/min)	1	5	10	20
Température de dégradation (°C)	315	355	375	395

Tableau III-8 : Température de dégradation du système TETM/DDS pour les différentes vitesses de chauffe.

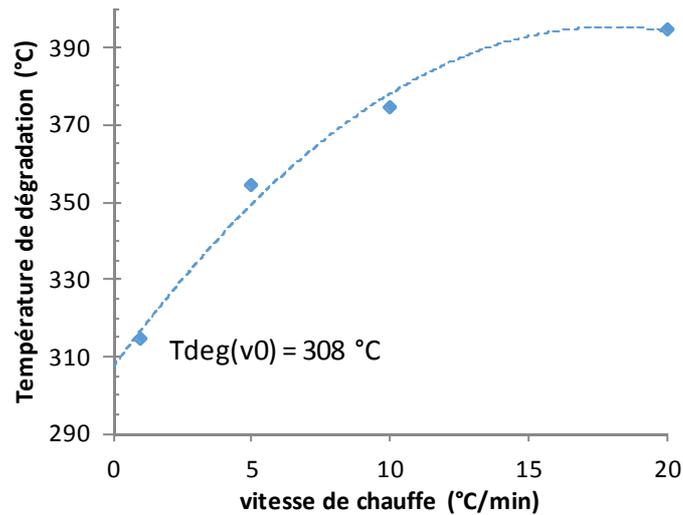


Figure III-32 : Détermination de la température de dégradation du système TETM/DDS; c2

3. Mise en œuvre et caractérisation de la mousse époxy

3.1. Choix et analyse de l'Expancel®

Le lecteur pourra se référer à la partie 1.4.2 du chapitre I pour la présentation générale de l'Expancel®.

3.1.1. Choix de l'Expancel®

Le choix de l'Expancel® dépend des températures appliquées lors du cycle de réticulation du système époxyde. Le système époxyde étant soumis à un premier palier à 180 °C, il faut que l'Expancel® s'expande à une température proche de 180 °C. Quatre grades d'Expancel® ont alors été sélectionnés afin de subir un test préliminaire. Ces grades ainsi que les températures caractéristiques de l'expansion sont rassemblés dans le tableau III-9, les données sont issues de spécifications produits du fabricant Akzo Nobel. Selon les données du fabricant, ces quatre grades sont fabriqués à partir du même terpolymère : le poly(acrylonitrile-co-méthylmétacrylate-co-méthacrylonitrile). Cependant, l'hydrocarbure contenu dans la capsule thermoplastique diffère d'un grade à l'autre. En effet, les grades 920 WUF 40 et 920 DU 40 contiennent de l'isopentane, le grade 980 DUX 120 contient de l'isooctane et le grade 950 DU 80 contient un mélange d'isopentane et d'isooctane. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent lorsque nous avons étudié l'Expancel® 642 WU 40, l'expansion est possible seulement si la capsule se ramollit suffisamment. Cependant, connaître la nature de la capsule ne suffit pas à prédire la température d'expansion des microsphères car la T_g dépend de la masse moléculaire de chaque polymère présent dans le terpolymère.

Grade Expancel®	Température de début d'expansion (°C)	Température d'expansion maximale (°C)
920 WUF 40	123-133	167-177
920 DU 40	123-133	170-180
950 DU 80	138-148	188-200
980 DUX 120	158-173	215-235

Tableau III-9 : Grade d'Expancel® présélectionnés [130], [131]

Afin de départager ces produits, quatre mélanges du système époxyde, de même masse, ont été préparés avec une proportion de 5% d'Expancel® (en pourcentage massique du mélange réactionnel), puis exposés à la température de 180 °C. Le mélange TETM/DDS a été réalisé dans une coupelle en aluminium, sur une plaque chauffée à 180 °C, puis la température a été baissée à 100 °C et l'Expancel® a été ajoutée. Les coupelles ont ensuite été introduites dans une étuve à 180 °C, pendant 30 minutes. Les photos représentées dans le tableau III-10 permettent d'observer la morphologie des produits obtenus.

Grade	920 WUF 40	920 DU 40	950 DU 80	980 DUX 120
Photo				

Tableau III-10 : Photos des mousses avec différents grades d'Expancel®, coupé dans la tranche, vu de profil.

Les mousses mises en œuvre avec les grades d'Expancel® 920 WUF 40 et 920 DU 40 présentent une expansion moyenne et des pores de tailles importantes et hétérogènes. On peut supposer que les billes d'Expancel®, dont la taille après expansion devrait être de l'ordre de 40 microns, n'ont pas résisté sous l'effet de la température. La coque thermoplastique de ces billes a cédé, provoquant la coalescence des bulles, d'où la présence de bulles larges et hétérogènes. Bien que la température maximale d'expansion de ces billes soit autour de 180 °C, il est probable que le temps nécessaire à la gélification soit grand devant le temps requis pour que les billes atteignent leur taille maximale. En effet, plusieurs auteurs ont montré qu'une viscosité trop faible augmentaient l'occurrence de la coalescence [32], [132]. Ces grades ne sont donc pas amenés à être utilisés avec notre système.

La mousse mise en œuvre avec le grade d'Expancel® 950 DU 80 présente une expansion relativement importante, une porosité homogène et de taille microscopique. Ce grade d'Expancel® paraît alors adapté au système époxy et à la température imposée.

Pour finir, la mousse mise en œuvre avec le grade d'Expancel® 980 DUX 120 présente une faible expansion seulement en surface. A cause de la faible conductivité thermique de l'époxy, la

température au cœur de l'échantillon n'est pas assez haute pour produire une expansion de tout l'échantillon. Les données fournisseurs donnent en effet un début d'expansion entre 158 °C et 173 °C et une expansion maximale entre 215 °C et 235 °C. Ce grade n'est donc pas adapté pour notre utilisation.

Ces essais préliminaires ont permis de sélectionner un grade d'Expancel®, le 950 DU 80, adapté au système époxy et à la température T= 180 °C. Dans la partie suivante, ce produit fera l'objet d'une caractérisation physico-chimique complète.

3.1.2. Analyse de l'Expancel®

3.1.2.1. Données fournisseurs et bibliographiques

D'après le n° CAS de la fiche de données de sécurité de l'Expancel® 950 DU 80 [133], le polymère encapsulant est le Poly(acrylonitrile-co-méthacrylonitrile-co-méthylmethacrylate). C'est un terpolymère composé des monomères suivants : acrylonitrile (1), méthacrylonitrile (2) et méthacrylate de méthyle (3) (Fig. III-33). La fiche nous informe également de la présence d'hydroxyde de magnésium. Les hydrocarbures jouant le rôle d'agent gonflant sont le 2,2,4-triméthylpentane (isooctane) et l'isopentane (Fig. III-34).

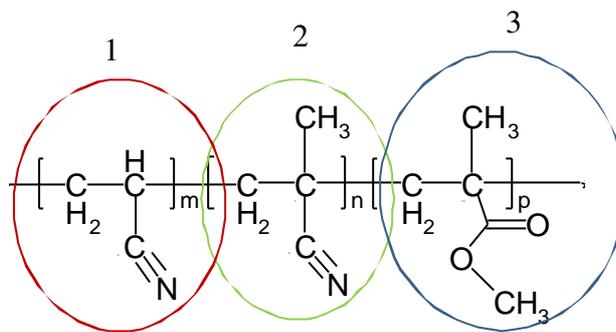


Figure III-33 : Formule chimique du Poly(acrylonitrile-co-méthacrylonitrile-co-méthylmethacrylate).

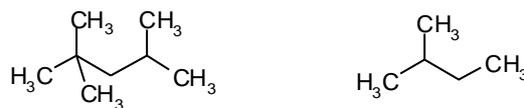


Figure III-34 : Formule chimique de l'isooctane (à gauche) et de l'isopentane (à droite)

La fiche technique [130] indique la tailles des particules avant expansion ainsi que les températures d'expansion et la température d'expansion maximale (tableau III-11).

Taille des particules	Température d'expansion	Température d'expansion maximale
18-24 μm	138-148 °C	188-200 °C

Tableau III-11 : Données générales de l'Expancel® 950 DU 80

Le tableau ci-dessous regroupe les températures caractéristiques des composés contenus dans l'Expancel® 950 DU 80. La grande disparité des valeurs de T_g trouvées dans la littérature s'explique par la dépendance de la T_g avec la masse moléculaire des chaînes et leur tacticité.

Composé	T _g (°C)	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	Référence
Isopentane	-		28	[87]
Isooctane	-		99	[87]
Poly (Methacrylonitrile)	12	-		[88]
	105			[134]
Poly(Methyl Méthacrylate)	45-51 (Polymère isotactique)	-		[88]
	106-114 (Polymère atactique)			
	120-140 (Polymère syndiotactique)			
Poly(Acrylonitrile)	97-125	320-326		[88]

Tableau III-12 : Températures caractéristiques des composants de l'Expancel® 950 DU 80

3.1.2.2. Analyse IRTF de l'Expancel® 950 DU 80

Une analyse IRTF a été réalisée sur un échantillon d'Expancel® préalablement compressé (Fig. III-35). Le spectre obtenu met en évidence la présence de la liaison nitrile C≡N, caractéristique du methacrylonitrile et de l'acrylonitrile (Tableau III-13). Les liaisons éther (C-O-C) et (C-O) sont représentatives du méthacrylate de méthyle. La présence de l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ peut être vérifiée par la présence du pic OH vers 3700 cm⁻¹.

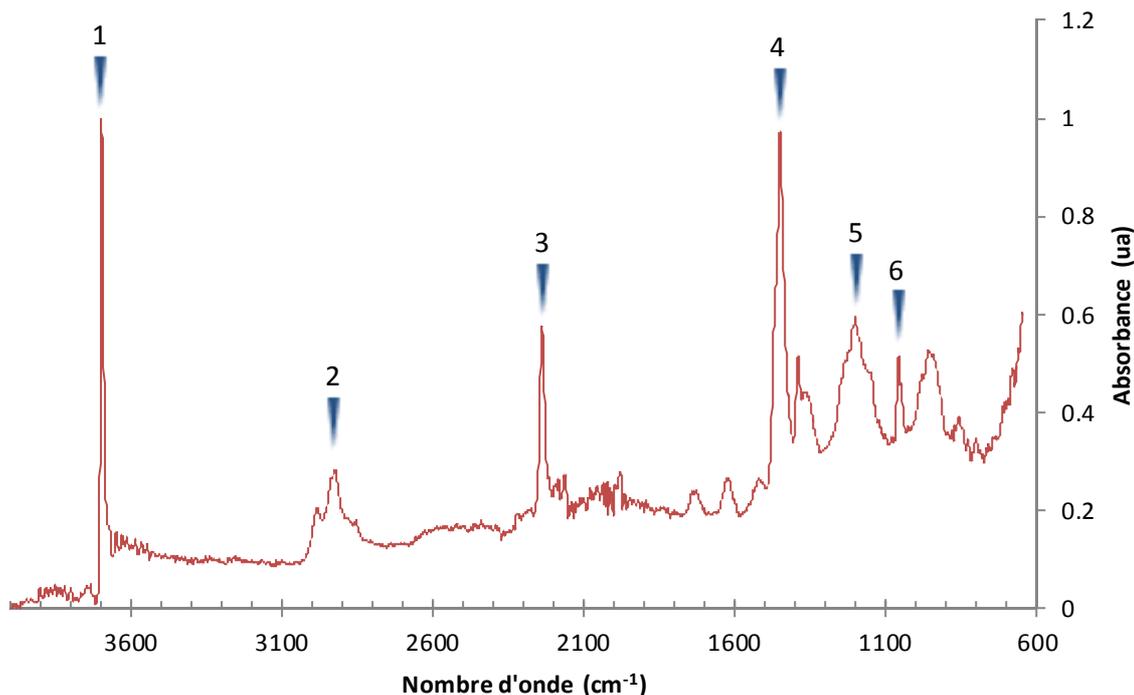


Figure III-35 : Spectre IRTF de la coque thermoplastique de l'Expancel® 950 DU 80

Numéro	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
1	3700	v(OH)	libre
2	2940	v(CH ₂)	aliphatique
3	2240	v(C≡N)	nitrile
4	1455	δ(C-CH ₂) ou δ(C-CH ₃)	aliphatique
5	1205	v(C-O-C)	ether
6	1060	v(C-O)	ether (C-O-C)

Tableau III-13 : Attribution des principales bandes d'absorption de la coque thermoplastique de l'Expancel® 950 DU 80 (v=élongation et δ=déformation)

3.1.2.3. Analyses TGA de l'Expancel® 950 DU 80

Des analyses TGA de l'Expancel® 950 compressé ont été réalisées à différentes rampes thermiques (Fig. III-36). Cela met en évidence l'influence de la cinétique sur la dégradation de ce composé. En effet, plus la vitesse est importante, plus la dégradation s'opère à plus haute température. Nous observons un petit épaulement autour de 200 °C. Comme nous le verrons par la suite, cette température correspond à la perte du gaz contenu dans les microsphères. Cet épaulement correspond donc au dégagement d'un résidu de composé volatil contenu dans les billes. Cette perte est de l'ordre de 2 à 3%. Donc, afin de déterminer la température de dégradation pour chaque vitesse de chauffe, la

température associée à la perte de masse de 5% est relevée sur chaque courbe. La température de dégradation à vitesse nulle a ensuite été déterminée par extrapolation (Fig. III-37). Elle est égale à $238 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

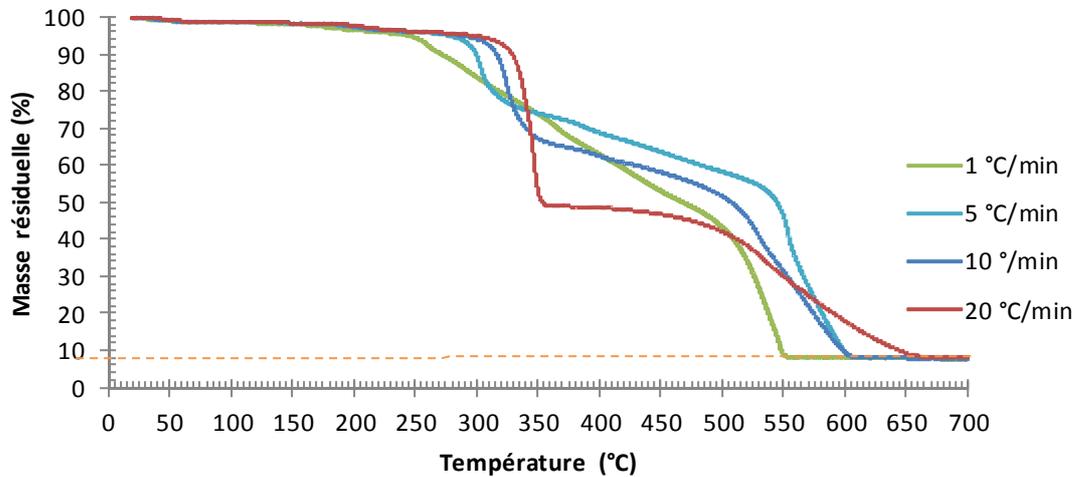


Figure III-36 : TGA de l'Expancel® 950 compressé à différentes rampes thermiques, sous air.

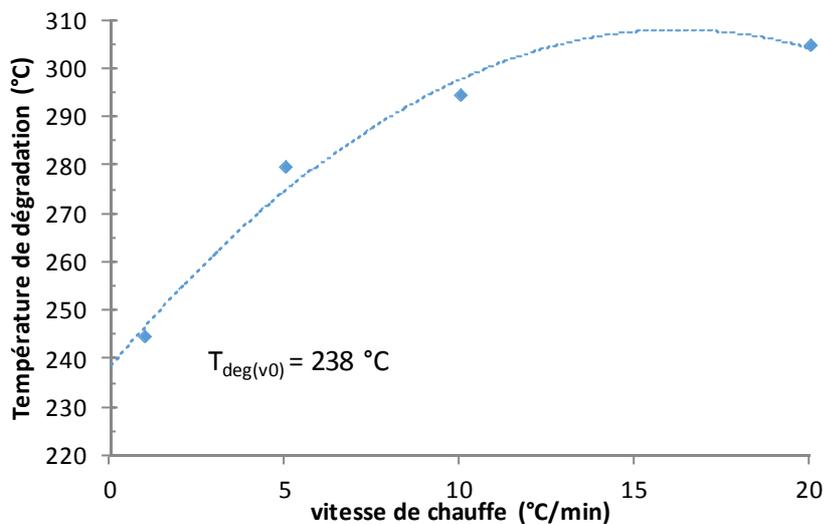


Figure III-37 : Influence de la vitesse rampe thermique utilisée en TGA sur la température de dégradation de l'Expancel® 950 compressé, sous air.

La dégradation se fait en deux étapes: la première démarrant entre 245 et 305 °C et la seconde démarrant entre 500 et 550 °C, selon la rampe en température appliquée. Rappelons que l'enveloppe de l'Expancel® 950 est composé de trois polymères: le polyacrylonitrile (PAN), le polyméthacrylonitrile et le poly(méthacrylate de méthyle). Il est établi que le polyacrylonitrile est le polyméthacrylonitrile subissent, sous l'effet de la température, une cyclisation radicalaire entre 200 °C et 300 °C (Fig. III-38)[135][136]. Cette cyclisation est exothermique et génère la production de

différents gaz dont NH_3 , HCN et CH_3CN [136]. Le résidu est de la pyridine polycyclique, un composé thermiquement stable [137].

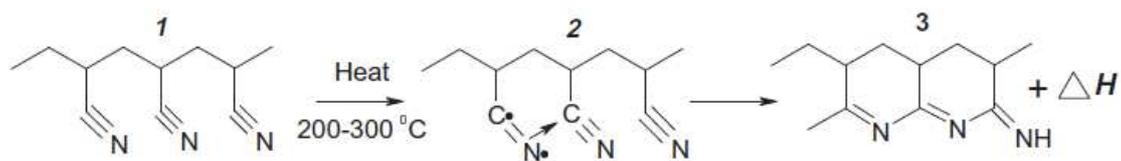


Figure III-38 : Réaction de cyclisation du polyacrylonitrile [136]

Korobeinyk et al [136], ont étudié la dégradation thermo-oxydative du polyacrylonitrile et du copolymère polyacrylonitrile-méthylméthacrylate. Ils ont proposé un mécanisme de cyclisation de ce copolymère (Fig. III-39).

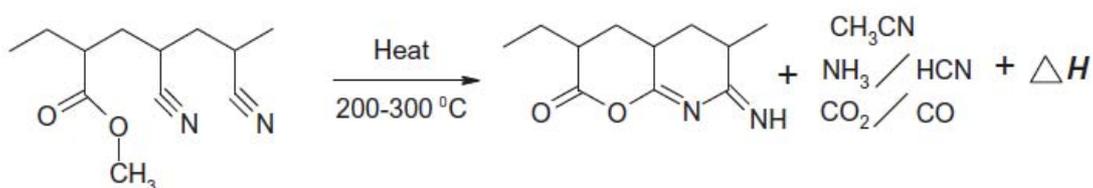


Figure III-39 : Mécanisme de cyclisation possible du copolymère polyacrylonitrile-méthylméthacrylate [136]

Ils ont réalisé une TGA, à 10 °C/min , de polyacrylonitrile, de poly(méthacrylate de méthyle) et du copolymère polyacrylonitrile-méthylméthacrylate fabriqué avec un ratio massique de 9 pour 1 respectivement (Fig. III-40). La dégradation du PAN se déroule en deux étapes, celle du PMMA se déroule en trois étapes et celle du copolymère en quatre étapes. Dans la littérature, les trois étapes de dégradation du PMMA sont attribuées à : (i) scission des chaînes au niveau des liaisons tête-tête (vers $140\text{-}200\text{ °C}$), (ii) réaction de dépropagation des chaînes ayant pour origine les bouts de chaînes insaturés (vers $230\text{-}300\text{ °C}$), (iii) dépolymérisation initiée par la rupture homolytique des liaisons des groupes pendants méthoxycarbonyles [136] ou scission aléatoire de la chaîne principale [138] (vers $310\text{-}410\text{ °C}$).

La présence de méthacrylate de méthyle dans la chaîne du polyacrylonitrile avait pour conséquence de diminuer la température de la première étape de dégradation, dans leur cas vers $120\text{-}220\text{ °C}$. Cela n'a pas été observé dans nos résultats, ce qui laisse penser que la quantité de méthacrylate de méthyle dans la chaîne de notre composé est relativement faible.

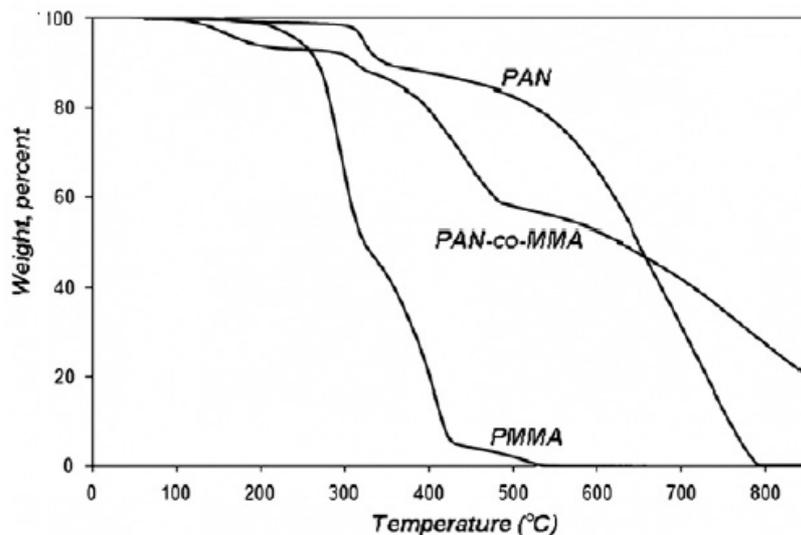


Figure III-40 : TGA du polyacrylonitile, du poly(méthacrylate de méthyle) et du copolymère polyacrylonitile-méthylmethacrylate, à 10 °C/min, sous air, par Korobeinyk et al [136].

D'autre part, l'analyse TGA (Fig. III-36) permet également de mettre en évidence une masse résiduelle d'environ 8%. Ce résidu correspond sans doute majoritairement à de l'oxyde de magnésium. En effet, la fiche de données de sécurité de l'Expancel® 950 [133] révèle la présence d'hydroxyde de magnésium, ce qui a été confirmé par l'analyse IRTF. Or, l'hydroxyde de magnésium se décompose approximativement entre 320 et 420 °C, à une rampe thermique de 10 °C/min, pour donner de l'oxyde de magnésium et de l'eau (Fig. III-41). Cela nous conforte dans l'idée que le résidu de l'Expancel® présent à 700 °C est composé d'oxyde de magnésium.

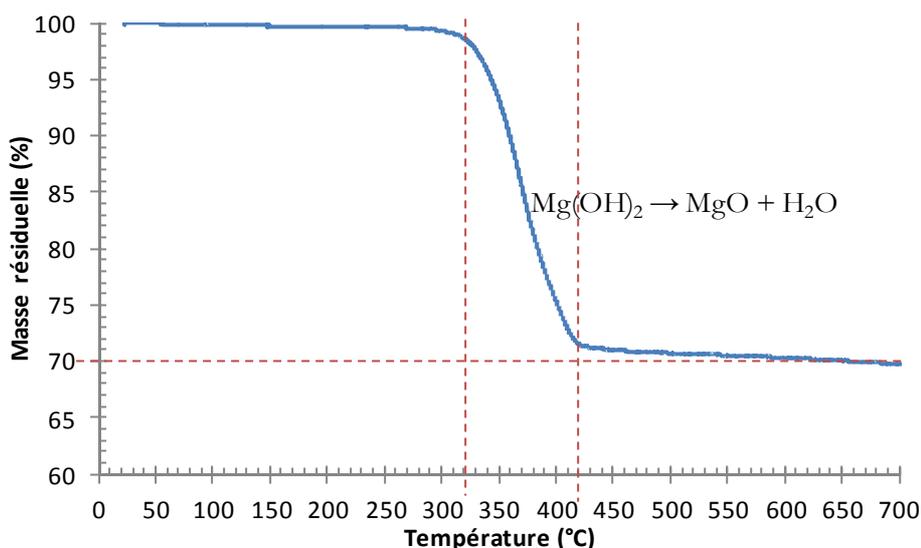


Figure III-41 : Analyse TGA de l'hydroxyde de magnésium, sous air, 10 °C/min.

Afin d'estimer la proportion d'agent gonflant contenu à l'intérieur des billes, des analyses thermogravimétriques de l'Expancel® compressé et non compressé ont été réalisées (Fig. III.42). Les analyses ont été conduites à une vitesse de chauffe faible d'1 °C/min afin que l'expansion ne perturbe pas le signal.

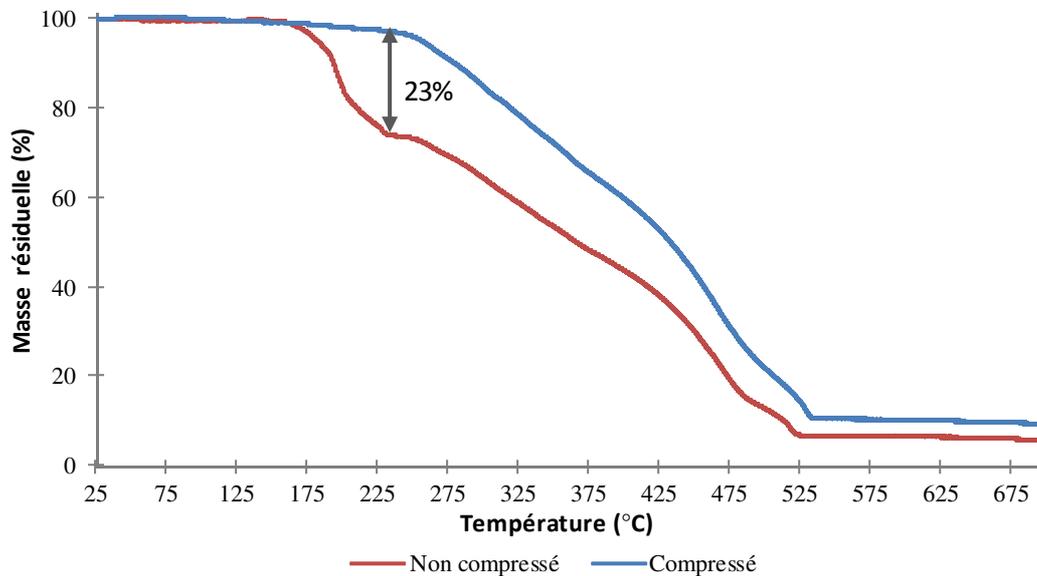


Figure III-42 : Comparaison de l'Expancel® compressé et non compressé par TGA ; à 1°C/min

Cet essai permet de mettre en évidence une perte de masse d'environ 23% de l'Expancel® non compressé par rapport à l'Expancel® compressé, après la température d'expansion. Cette quantité est en conformité avec les données de la fiche de données de sécurité [133], qui fait état d'une concentration en masse d'isopentane et d'isooctane comprise entre 20 et 30 %, ainsi que d'un contenu en composés organiques volatils (COV) correspondant à 26 %.

3.1.2.4. Analyse DSC de l'Expancel® 950 DU 80

Des analyses DSC ont été réalisées sur l'Expancel® compressé et sur l'Expancel® non compressé, sous atmosphère inerte (azote) (Fig. III-43). Nous pouvons mettre en évidence 3 zones. La zone 1 est différente pour l'Expancel® compressé et l'Expancel® non compressé. Nous en déduisons que les variations de la courbe sont dues à l'expansion des billes. Les zones 2 et 3 sont identiques pour les deux types d'échantillons. Nous en déduisons que ces phénomènes sont liés à l'enveloppe des microsphères. La zone 1, qui apparaît autour 160 °C, est certainement due à l'évaporation des hydrocarbures : l'isopentane et l'isooctane. Leur température de vaporisation sont respectivement 28 et 99 °C à pression atmosphérique. Cependant, lorsque les microsphères ne sont pas expansées, la pression interne à cœur surpasse la pression atmosphérique. La température de vaporisation est alors

plus élevée [139]. Lorsque les microsphères s'expandent, une baisse de la pression peut se produire et les hydrocarbures peuvent s'évaporer. L'évaporation se produit ici à 160 °C. Cette température marque donc le début de l'expansion et devrait correspondre à l'évaporation de l'isooctane. Concernant l'isopentane, nous supposons que sa proportion est trop faible pour être clairement détectée par DSC. Afin de mettre en évidence la Tg du terpolymère, après un premier passage à 3 °C/min, un second passage à 10 °C/min a été réalisé sur un échantillon d'Expancel® compressé (Fig. III-44). Une Tg principale apparaît autour de 107 °C et une Tg secondaire vers 146 °C. Comme mis en évidence dans le tableau III-12, les Tg des différents co-polymères formant l'enveloppe de l'Expancel® varie selon leur masse moléculaire et il est donc difficile de déterminer quel copolymère est relié à ces Tg. Cependant, nous supposons que la première transition vitreuse (Tg1) apporte une certaine souplesse dans la partie intérieure de la capsule thermoplastique, réduisant ainsi la pression interne ; la seconde transition vitreuse (Tg2) signe le ramollissement externe de la capsule qui permet l'évaporation de l'hydrocarbure grâce à la chute de la pression. L'un des trois co-polymère n'est pas associé à l'une des Tg : nous supposons que son rôle est d'assurer une certaine tenue mécanique.

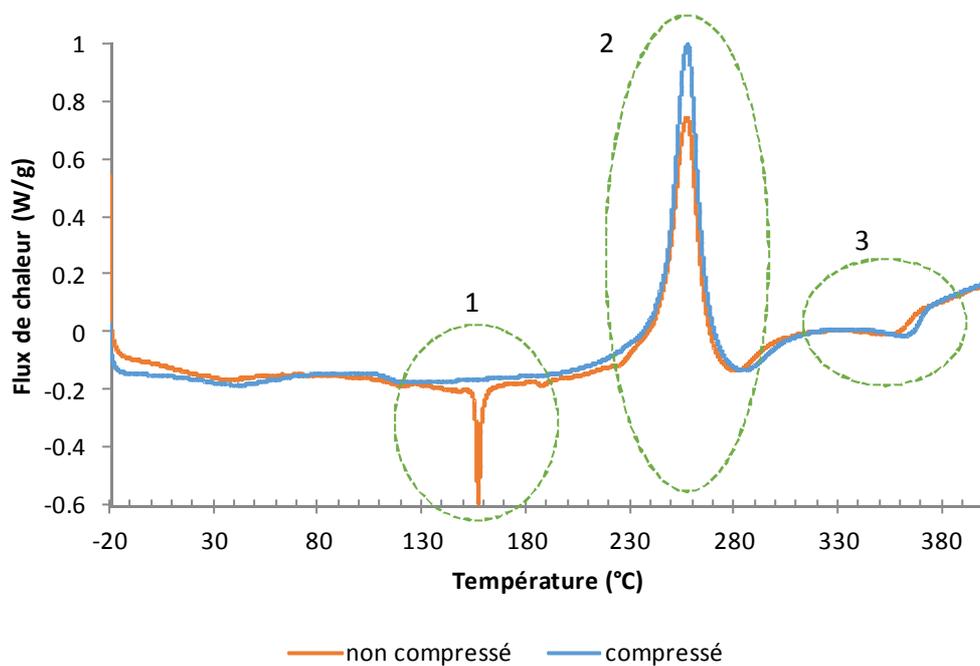


Figure III-43 : Analyses DSC de l'Expancel® compressé et non compressé, sous azote, 3 °C/min

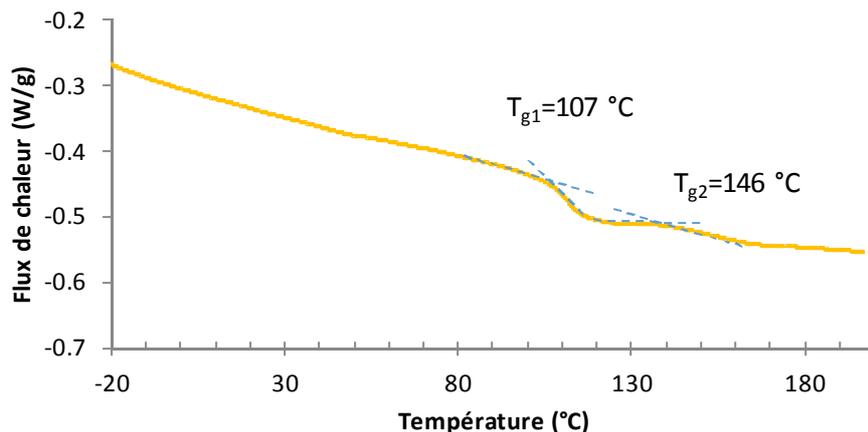


Figure III-44 : Détermination de la T_g de l'Expancel® par analyse DSC, échantillon compressé ; 10 °C/min

La présence d'un pic exothermique entre 210 et 290 °C (zone 2) confirme l'interprétation réalisée dans la partie précédente (§ 4.1.2.3) de la cyclisation du polyacrylonitrile et du polyméthacrylonitrile. La zone 3 est représentative de la réaction de décomposition du dihydroxyde de magnésium. En effet, une analyse DSC de ce composé a été réalisée dans les mêmes conditions et avec les mêmes paramètres que pour l'Expancel® (Fig. III-45) et la température coïncidente.

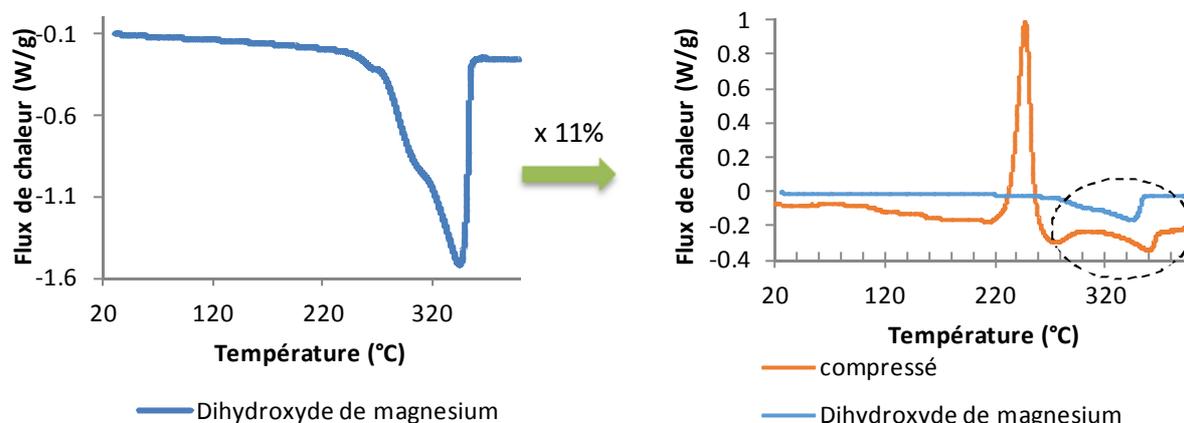


Figure III-45 : Mise en évidence de la présence de dihydroxyde de magnésium dans l'Expancel® par DSC; sous azote, 3°C/min

Cette identification est encore plus visible lorsque les deux courbes sont superposées et que la quantité de dihydroxyde de magnésium est ramenée à 11% de sa masse. Cette proportion correspond à une estimation de la quantité de dihydroxyde de magnésium contenue dans l'Expancel® compressé. Sachant que la masse résiduelle de l'Expancel® à 700 °C est égale à 8 % et en considérant que c'est principalement de l'oxyde de magnésium et en sachant que le dihydroxyde de magnésium perd 30 % de sa masse lors de sa décomposition en oxyde de magnésium (Fig. III-41) la proportion de dihydroxyde de magnésium contenue dans l'Expancel® est calculable.

3.1.2.5. Analyse thermomécanique

Des essais de torsions rectangulaires ont été réalisés (Fig. III-46) sur l'Expancel® pour compléter et/ou confirmer les analyses DSC.

De la poudre d'Expancel® est introduite dans une coupelle en aluminium. Celle-ci est recouverte par une seconde coupelle et une masse vient appliquer une pression sur l'ensemble afin de maintenir une forme compactée. Le dispositif est ensuite positionné sur une plaque chauffée à 200°C afin de parvenir rapidement à un ramollissement des billes et à leur agglomération. Le fait que les billes puissent s'expanser à cette température est secondaire puisque ce qui est recherché ici est la réponse thermique de la coque thermoplastique. Quelques minutes suffisent pour obtenir un résultat satisfaisant. Nous obtenons alors un disque de 2 à 3 mm d'épaisseur qu'il suffit de découper sous forme rectangulaire pour réaliser les essais sur rhéomètre.

La pulsation ω a été fixée à 1 rad/s et la déformation à 0,1 %. L'essai a permis de mettre en évidence une chute du module élastique caractéristique de la transition vitreuse principale de la matière. La température de transition vitreuse T_{α} de valeur 105 °C est prise au maximum du du module de perte G'' dont la largeur laisse supposer un gradient de T_{α} dû au terpolymère. Cette valeur est proche de la première T_g déterminée par DSC et valide donc ces essais. La faible chute du module élastique G' (inférieure à une décade) au passage de la transition vitreuse permet de supposer le maintien d'une rigidité relative de la coque imputable au polymère à plus haute température de transition vitreuse. On observe également une dispersion des points dès 165 °C. Cette perturbation marque le début de l'expansion.

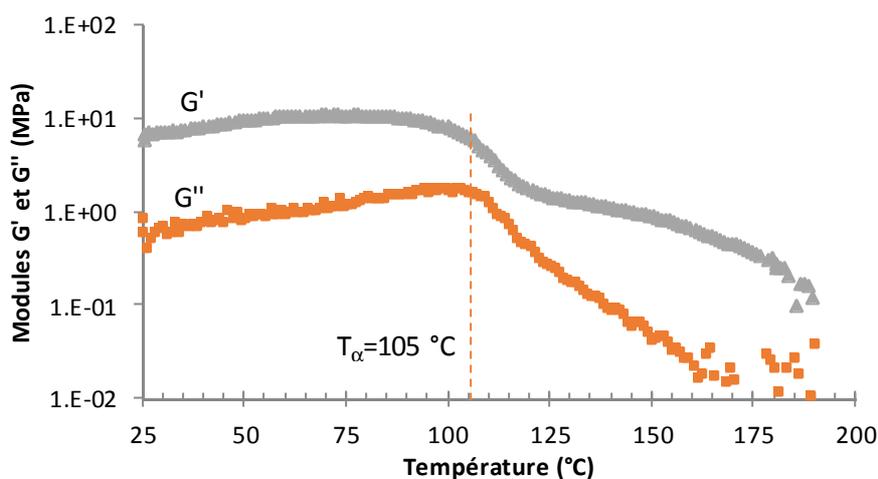


Figure III-46 : Essai de torsion rectangulaire de l'Expancel® 950, 3 °C/min

Conclusion sur l'étude de l'Expancel® 950 :

L'analyse IRTF a confirmé la présence d'acrylonitrile, de méthacrylonitrile, de méthacrylate de méthyle ainsi que de dihydroxyde de magnésium dans l'Expancel®. L'analyse par TGA a quantifié la quantité d'agent gonflant contenue dans les billes égale à 23 %. La méthode d'extrapolation a permis de déterminer une température de dégradation égale à 238 ± 3 °C. Cependant, l'analyse DSC a révélé la présence d'un pic exothermique, démarrant dès 210 °C, identifié comme étant le début du phénomène de cyclisation du PAN et du PMAN. Des analyses essais thermomécanique par torsion rectangulaire ont identifié la température de transition alpha et donc la température de transition vitreuse à 107 ± 3 °C.

3.2. Optimisation du moussage

Bien que l'Expancel® sélectionné permette la formation d'une mousse à 180 °C avec le système époxy, des essais supplémentaires et plus précis sont nécessaires afin de comprendre les mécanismes mis en jeu.

L'obtention d'un matériau expansé dépend de deux phénomènes distincts que sont d'une part l'expansion des billes, et d'autre part la gélification du système réactif qui va figer le composite. Ces deux phénomènes, bien qu'indépendant l'un de l'autre vont dépendre des paramètres température et temps. En étudiant séparément ces deux phénomènes, nous pouvons déterminer une température optimale à laquelle notre mousse sera optimisée.

Afin de mesurer la durée de l'expansion, deux méthodes ont été utilisées :

- i. Une première méthode que l'on pourrait qualifier de macroscopique, où une quantité de poudre d'Expancel® est introduite dans une éprouvette puis introduite dans une étuve vitrée à une température donnée. Le suivi de l'expansion est alors réalisé par l'observation et la durée de l'expansion est mesurée entre l'instant t_0 où l'éprouvette est introduite dans l'étuve, et l'instant t_{max} où l'expansion est maximum.
- ii. Une seconde méthode instrumentalisée: l'analyse thermomécanique (TMA). L'analyse thermomécanique permet de mesurer les changements dimensionnels d'un échantillon sous contrainte fixe en fonction du temps ou de la température. Une sonde vient appliquer une faible force d'appui sur l'échantillon afin de garder le contact sonde/échantillon (Fig. I-47) la position de la sonde renseigne alors sur le gonflement ou le ramollissement de l'échantillon.

Cette méthode permettra d'avoir un suivi continu de l'expansion en fonction du temps, à une température donnée.

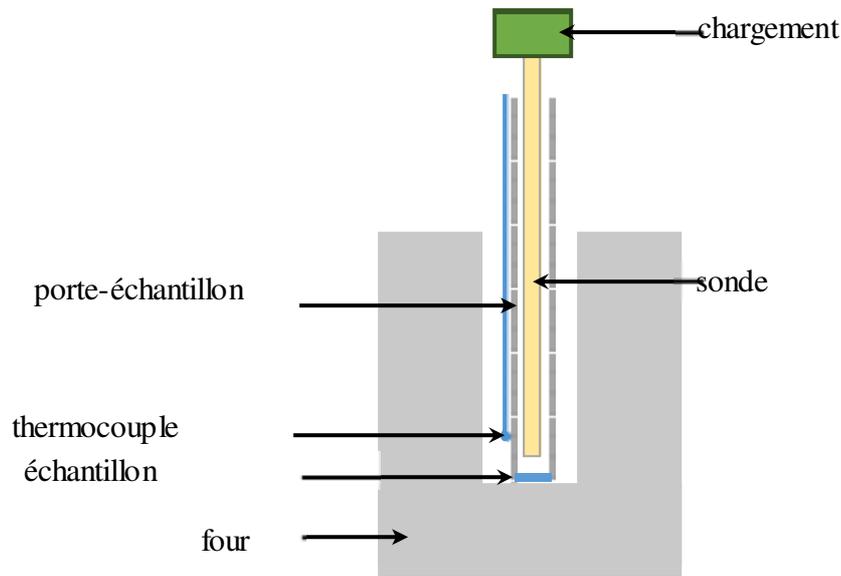


Figure III-47 : Principe de fonctionnement de la TMA

La gélification du système époxy a été étudiée par rhéométrie en mesurant le temps de gel à différentes températures. La gélification est une transformation irréversible qui indique le passage de l'état liquide à l'état caoutchoutique par la formation d'une première molécule tridimensionnelle de même dimension que le volume réactionnel. Le système est alors composé de deux phases : une phase « sol » soluble qui va disparaître progressivement, et une phase « gel » insoluble à laquelle les chaînes vont peu à peu se relier. Les mesures sont effectuées en utilisant la géométrie coupelle-plan.

Les essais ont été réalisés à cinq températures : 160, 170, 180, 190 et 200 °C.

3.2.1. Etude de l'expansion de l'Expancel® 950

i. Par mesure macroscopique

Comme attendu, les microsphères s'expansent sous l'effet de la température jusqu'à atteindre un volume maximum, puis se ramollissent et perdent en volume (Fig. III-48). Nous observons également que l'expansion maximum est sensiblement la même quelque soit l'isotherme appliquée (Fig. III-49).

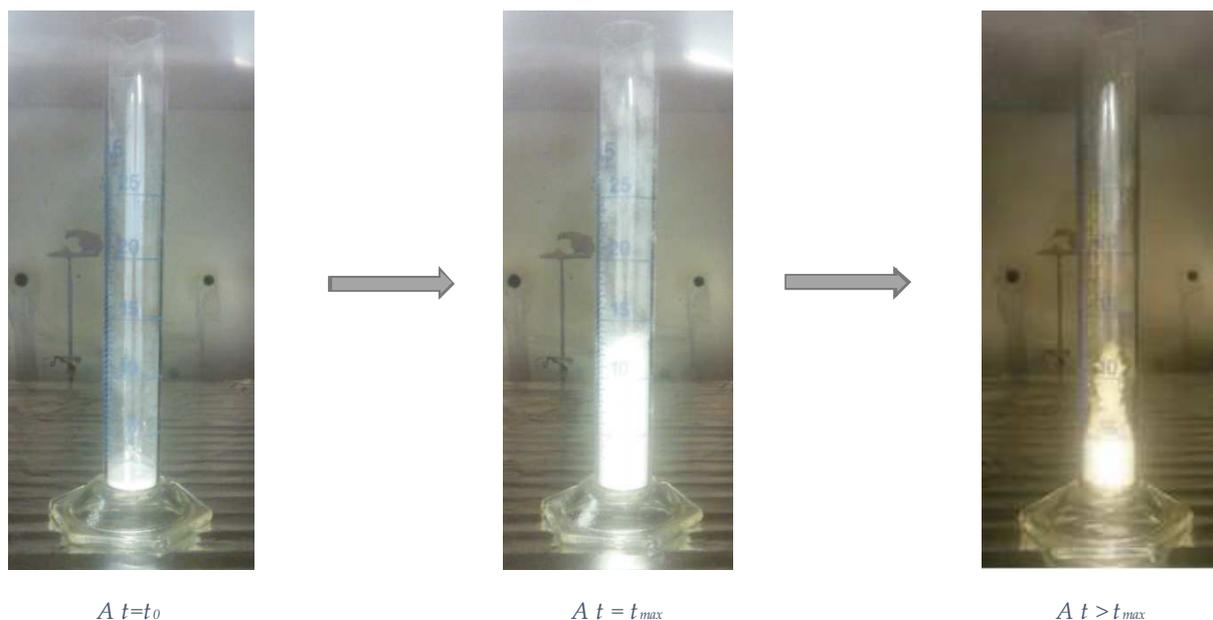


Figure III-48 : Mise en évidence de l'expansion de l'Expancel®

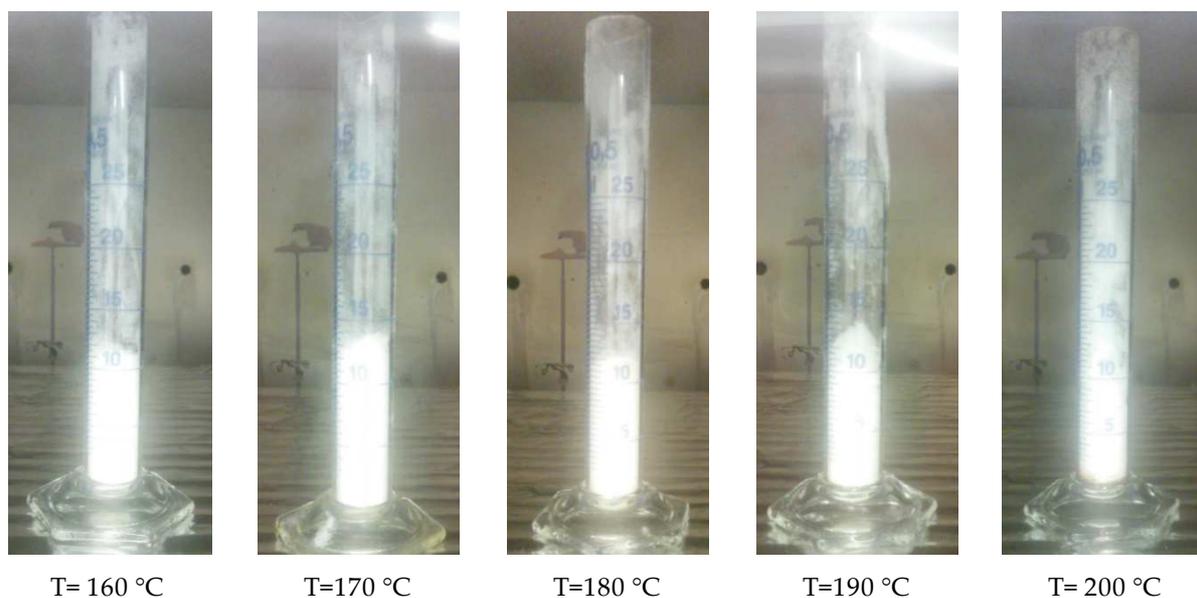


Figure III-49 : Expansion maximum à différentes températures

Bien que cette méthode permette d'observer l'expansion, elle s'est avérée trop approximative pour déterminer les temps t_{max} au bout desquels l'expansion était maximum. L'analyse TMA a donc été privilégiée.

ii. Par TMA

Quelques milligrammes d'Expancel® sont introduits dans une coupelle en aluminium positionnée dans l'appareil. La force appliquée par la sonde est de 10 mN. Les échantillons sont alors soumis à une rampe en température de 30 °C/min, jusqu'à atteindre la température isotherme requise qui est alors maintenue.

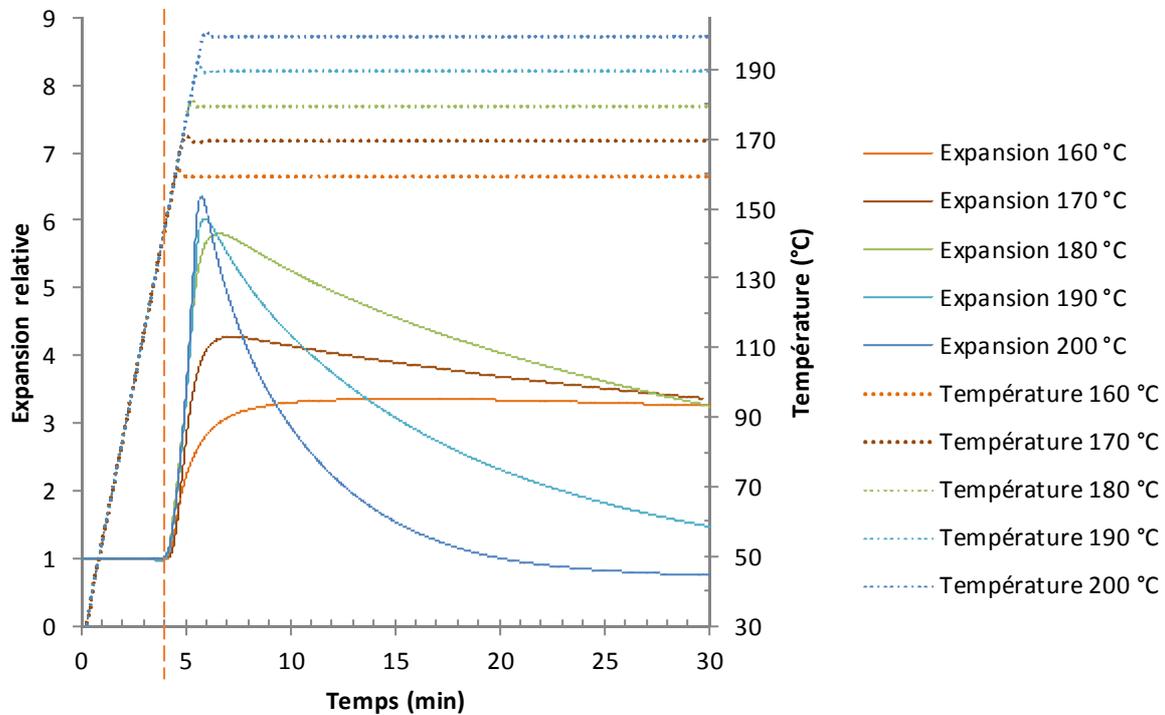


Figure III-50 : TMA de l'Expancel® 950, à différentes températures

Pour chaque température, l'expansion atteint une valeur maximum puis diminue. L'expansion par unité de temps, que l'on pourrait également qualifier de puissance d'expansion, est plus élevée pour les températures hautes. La phase de rétraction due à l'échappement des gaz est d'autant plus rapide et conséquente que la température est haute. Nous remarquons également que l'expansion commence durant la montée en température, au bout de 4 min, ce qui correspond à la température de 150 °C. Cette température correspond à la température de vaporisation déterminée par DSC et associée à la température du début de l'expansion. Ainsi, la durée de l'expansion correspond au temps entre le début de l'expansion (à $t=4$ min) et le maximum du pic.

3.2.2. Etude de la gélification du système époxy par mesure des temps de gel

La détermination des temps de gel a été réalisée par viscosimétrie, en utilisant un rhéomètre équipé d'une géométrie plateau/coupelle, avec un plateau supérieur de diamètre bien supérieur à celui de la

coupelle (25 et 41 mm), dans le but d'éviter les effets de bords. Les mélanges sont réalisés sur une plaque chauffée à 180 °C. Ils sont ensuite introduits dans la coupelle du rhéomètre. L'essai démarre une fois la température de l'isotherme atteinte. Le gradient de vitesse imposé est égal à 20 s⁻¹. La valeur du temps de gel est prise à l'intersection de la tangente à la courbe lorsque celle-ci diverge, avec l'axe des abscisses, comme indiqué pour exemple sur la courbe représentative de la viscosité à 130 °C (Fig. III-51). Sa valeur dépend fortement de la température de la cinétique.

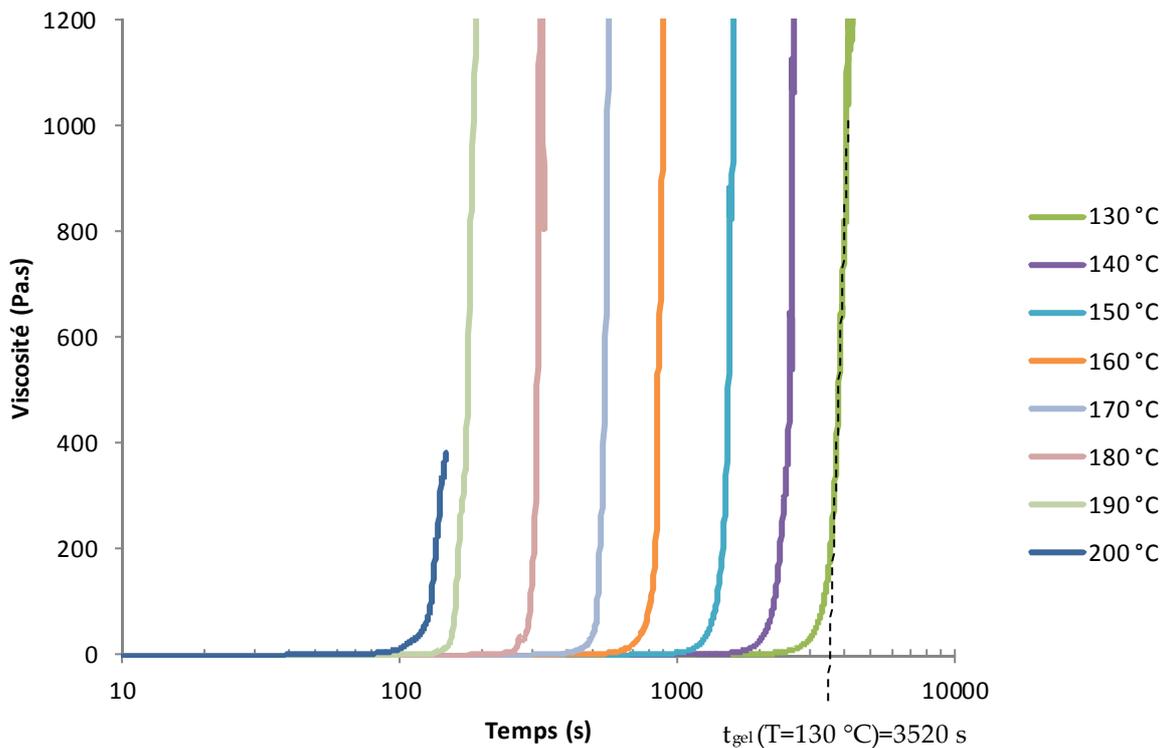


Figure III-51 : Analyse cinétique viscosimétrique du mélange TETM/DDS à différentes températures ; $\dot{\gamma} = 20 \text{ rad/s}$

3.2.3. Corrélation des résultats

Les résultats issus des essais de TMA et de mesures de temps de gel sont rassemblés dans le graphique ci-dessous (Fig. III-52). Des échantillons de mousses TETM/DDS+Expancel®, contenant 2 % d'Expancel®, ont été réalisés et mis à l'étuve aux températures dédiées afin de faire le parallèle avec les données issues des essais.

Pour toutes les températures, le temps de gel se situe entre la durée minimum et la durée maximum d'expansion et les photographies permettent de mettre en évidence la survenue d'une expansion.

Nous pouvons distinguer deux domaines de températures:

- Un premier domaine entre 160 °C et 180 °C: le temps de gel est relativement important comparé à la durée d'expansion. A 160 °C et 170 °C, l'expansion est très faible et relativement

lente d'où un phénomène de séparation de phase. Les bulles, étant plus légères que le système réactif, remontent en surface. A 180 °C, l'expansion est conséquente et sans séparation de phase. En effet, comme montré par TMA (Fig. III-50), l'expansion est relativement importante à cette température. De plus, même si la gélification se produit plus tard, la rétraction est relativement lente donc la taille des bulles diminue lentement.

- Un second domaine entre 190 °C et 200 °C: le temps de gel est proche de la durée d'expansion. L'expansion est marquée et elle se produit de manière relativement rapide sans séparation de phase. A ces températures, la rétraction des microsphères est rapide, comme on peut le voir sur la figure III-50, ce qui confirme que la gélification doit être proche de la durée d'expansion pour éviter la diminution des porosités par diffusion du gaz à travers le système réactif. De plus, une coloration sombre progressive apparaît à ces températures. Ce brunissement dû à la forte inertie thermique des polymères expansés est à relier à l'exothermie de la réticulation : la température au cœur de l'échantillon est supérieure à la température du four. Il est donc raisonnable de penser qu'une oxydation se produit dans ces échantillons. Son origine sera ultérieurement expliquée.

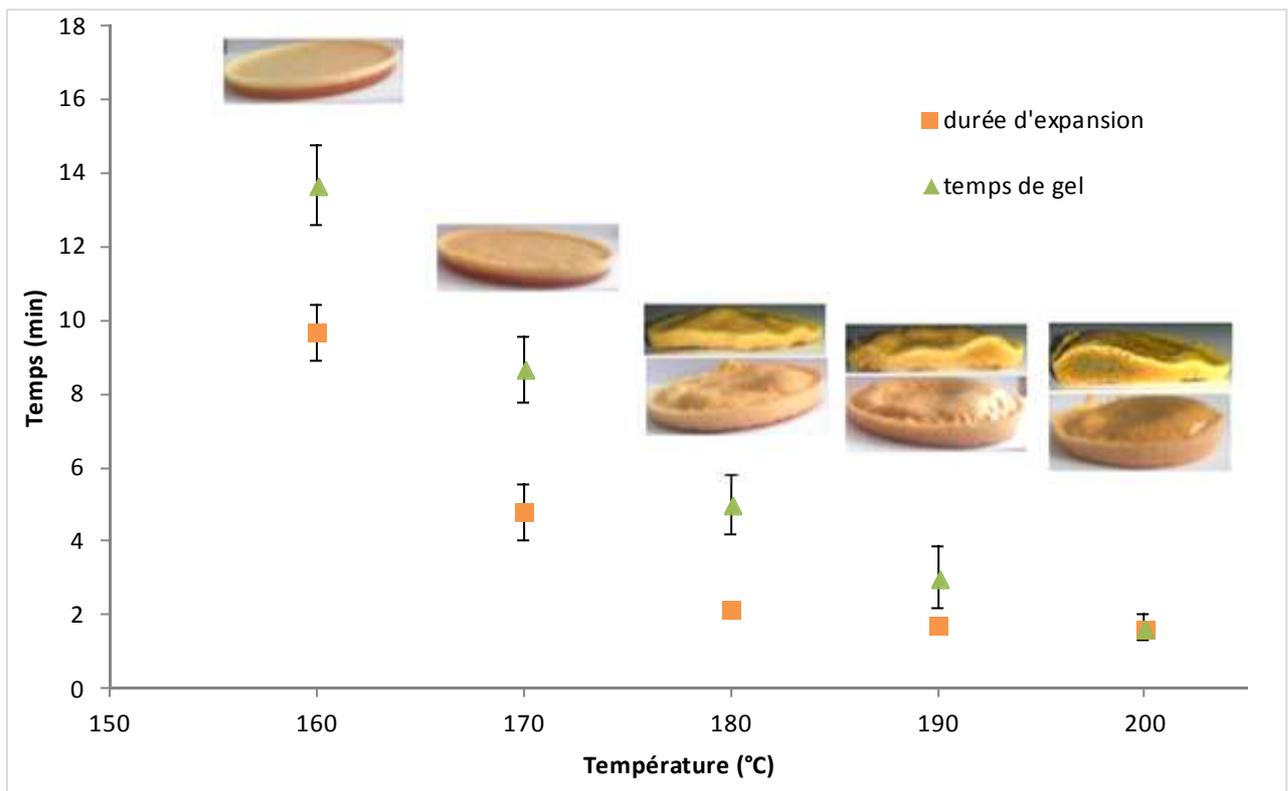


Figure III-52 : TMA de l'Expancel® et mesures de temps de gel du système époxy : corrélation des résultats

Température (°C)	160	170	180	190	200
Densité (kg/m ³)	909 ± 14	797 ± 22	676 ± 27	495 ± 38	462 ± 42

Tableau III-14 : Densité des mousses à 2% d'Expancel® réalisées à différentes températures

La densité de ces mousses a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre et les résultats sont rassemblés dans le tableau III-14. La densité diminue avec la température, ce qui confirme que l'expansion est plus importante à 190 °C et 200 °C qu'à 180 °C. Cependant, choisir la température de 180 °C est le meilleur compromis, car l'expansion est importante, la rétraction est lente et il n'y a pas de dégradation thermique.

3.3. Mise en œuvre et analyse des mousses

3.3.1. Mise en œuvre des mousses et observation au MEB

Comme précédemment, pour la mise en œuvre des mousses TETM/ DDS + Expancel®, le système époxy/DDS a été mélangé à 180°C. La température est ensuite abaissée à 100 °C puis l'Expancel® est ajouté sans risque d'expansion prématurée de l'agent gonflant. Plusieurs proportions d'Expancel® ont été testés : 5, 10, 15 et 20% en proportion massique par rapport à la masse totale (prépolymère + durcisseur). Le mélange homogène a été versé sur une plaque couverte de papier aluminium puis introduit dans le four. La plaque a été préférée à la coupelle afin qu'une expansion « libre » se produise et ainsi éviter les effets de bord. Les quatre échantillons ont ensuite été soumis au cycle C2 (1h à 180 + 2h à 240 °C), cycle optimisé du système époxy déterminé dans la partie 3.2.



Figure III-53 : Photographies des mousses TETM/DDS + Expancel® 950 avec différentes proportions d'Expancel®.

La mousse préparée avec 5 % d'Expancel® présente une expansion remarquable, d'environ 1 cm d'épaisseur aux endroits les plus épais. L'expansion est plus importante avec 10 % d'Expancel®, où l'épaisseur atteint 2 cm. L'épaisseur n'est pas plus importante avec 15 % et 20 % d'Expancel®, par contre nous remarquons la présence marquée de « cratères ». Ce phénomène est sans doute dû à une expansion de forte puissance de l'Expancel® qui s'est produite simultanément au durcissement du système réactif. Une quantité supérieure ou égale à 15 % d'Expancel® n'est donc pas adaptée aux paramètres de réticulation de ce système époxy.

Des observations au MEB ont été réalisées afin d'observer la structure microscopique de ces mousses. Les échantillons n'ont pas été métallisés. La pression variable (VP) était fixée à 30 Pa et le faisceau d'électrons incident à 10 kV. Les images sont présentées ci-dessous (Fig. III-54). D'après les données fournisseurs, la taille initiale des billes est comprise entre 18 et 24 μm , et leur taille après expansion doit être autour de 80 μm .

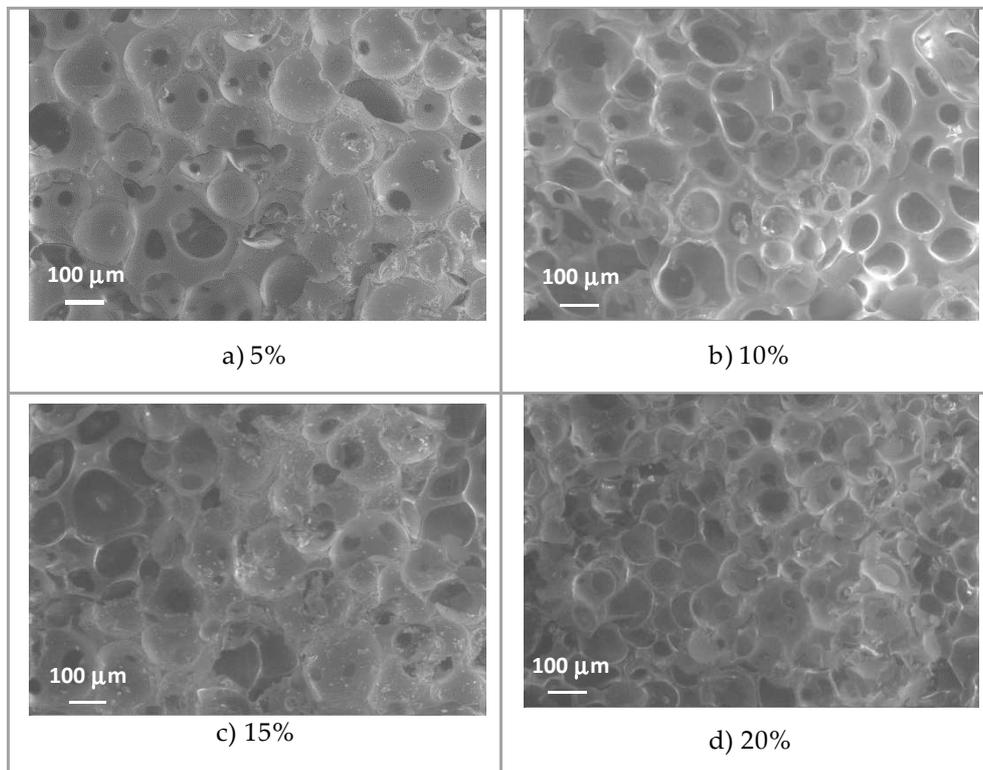


Figure III-54 : Observation au MEB des mousses TETM/DDS/Expancel® ; Comparaison de différentes proportions d'Expancel® (Grossissement x 100,)

Avec 5 % d'Expancel®, les particules ont une forme circulaire, elles occupent l'ensemble de l'espace et leur taille est de l'ordre de 120 μm . Avec 10 % et 15 % d'Expancel®, les microsphères prennent une forme polyédrique du fait d'une densité plus importante. Leur taille est ici plus difficile à mesurer mais elle semble du même ordre de 120 μm . Avec 20 % d'Expancel®, la forme des particules est également polyédrique, mais leur taille semble réduite et de l'ordre de 80 μm .

Ces résultats viennent corroborer les conclusions précédentes et permettent de les préciser, à savoir que 5 à 10 % d'Expancel® est suffisant afin d'obtenir une expansion optimale.

Par ailleurs, les mousses présentent une coloration sombre qui serait due à la polymérisation des groupes nitrile adjacents [140], qui démarre vers 210 °C d'après l'étude de l'Expancel® réalisée partie 4.1. En effet, l'évolution de la couleur d'un échantillon soumis à un seul palier d'1h à 180 °C, permet de démontrer que cette coloration se produit lors du second plateau de 2h à 240 °C (Fig. III-55).



Figure III-55 : Mise en évidence de l'occurrence de la coloration sombre lors du second plateau.

Afin de confirmer la cause de cette coloration, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur l'Expancel® d'une part et sur le système époxy d'autre part. Dans un premier temps l'idée était de suivre l'évolution de la masse de l'Expancel® (compressé), suivant le cycle de réticulation imposé à la mousse (1 h à 180 °C + 2 h à 240 °C) (Fig. III-56).

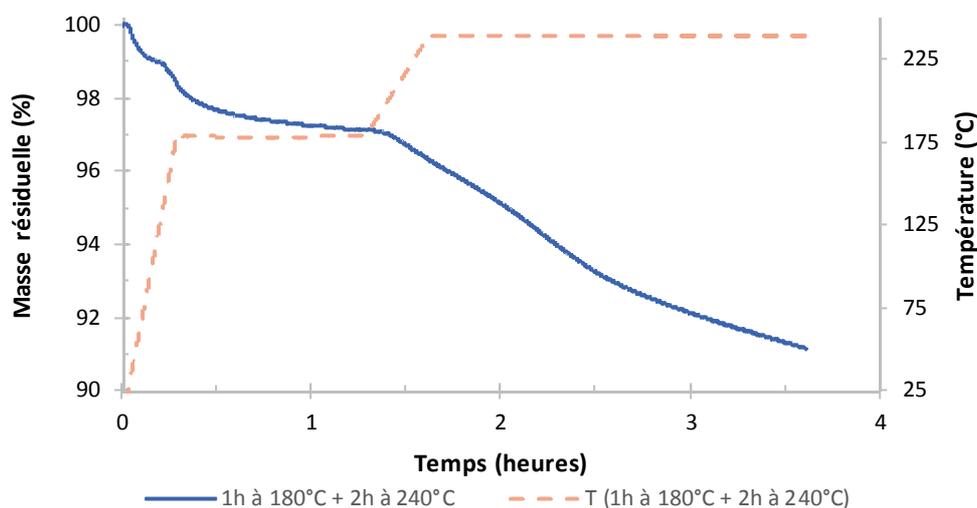


Figure III-56 : Application du cycle de réticulation optimisé du système époxy à l'Expancel® compressé par TGA

Une première perte massique est mise en évidence lors de la première montée en température. Cette perte, d'environ 2 %, est sans doute due aux composés volatils restants ou à une perte d'eau. La

seconde montée en température, de 180 °C à 240 °C, laisse apparaître une seconde perte de masse, qui se poursuit pendant l'isotherme à 240 °C.

Le second plateau à 240°C est nécessaire afin d'optimiser la réticulation du système TETM/ DDS. Cependant, peut-être est-il possible d'abaisser la température de ce plateau afin d'éviter le début de dégradation de l'Expancel®. Revenons alors sur l'analyse DSC réalisée sur un échantillon du système TETM/DDS ayant subi une cuisson d'1h à 180 °C (Fig. III-57). Le pic résiduel de réticulation est compris entre 210°C à 270°C. Cela signifie que nous pouvons potentiellement abaisser la température du second plateau, jusqu'à 210 °C. Des échantillons d'Expancel® compressés ont alors été soumis à deux autres cycles par TGA, avec une température de second plateau plus basse (210 °C et 220 °C) (Fig. III-58).

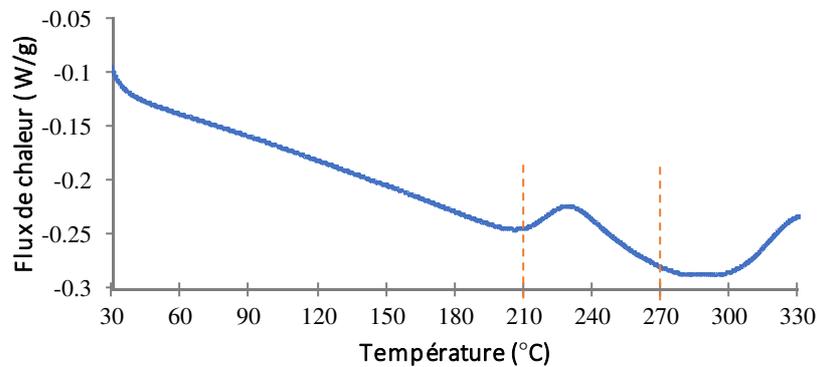


Figure III-57 : Mise en évidence du pic résiduel de réticulation du système TETM/DDS ayant subi une cuisson d'1h à 180 °C, par DSC, 5 °C/min

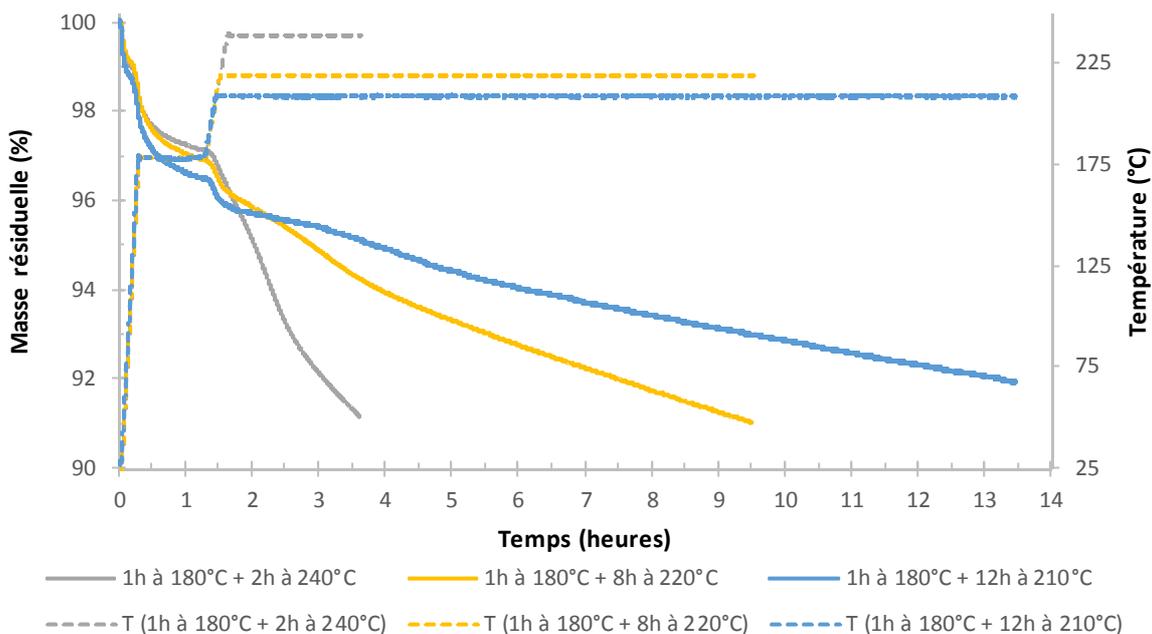


Figure III-58 : Application de différents cycles à l'Expancel® compressé par TGA

Nous remarquons que lors du second plateau, la perte de masse se produit également à 210 °C et 220 °C. Cette perte est cependant plus lente. Ces résultats nous permettent de conclure que l'Expancel® commencera à se dégrader même si la température du second plateau était abaissée à 210 °C. Sachant que la température de dégradation de l'Expancel® à vitesse nulle obtenue par extrapolation des courbes de thermogravimétrie (Fig. III.37) est de 238°C, ce dernier résultat montre la forte influence du temps de maintien des isothermes.

D'autre part, afin de vérifier que le système TETM/DDS ne commence pas à se dégrader lors du second plateau à 240 °C, un échantillon du système époxy ayant subi une réticulation d'1h à 180 °C et un second ayant subi le cycle complet, ont été soumis à une analyse thermogravimétrie (Fig. III-59).

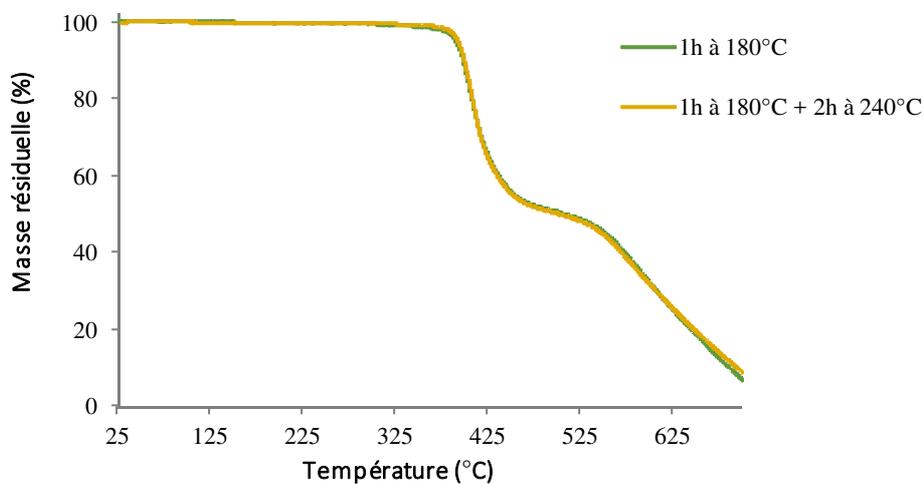


Figure III-59 : Comparaison de deux échantillons du système TETM/DDS ayant subi 2 cycles différents par TGA

La superposition des courbes démontre que le deuxième plateau de 2h à 240 °C n'initie pas la dégradation du système époxy. On peut donc en conclure que la coloration sombre n'est donc due qu'à un début de dégradation de l'Expancel®.

3.3.2. Détermination de la température de transition vitreuse des mousses TETM/DDS+Expancel® 950

Une étude thermomécanique par torsion rectangulaire a été menée sur des éprouvettes parallélépipédiques (3mmx12mmx45mm) de mousses contenant 5 % et 10 % d'Expancel®. L'essai a été conduit à une rampe de température de 3 °C/min, de 25 à 350 °C, à 0,05% de déformation angulaire et une sollicitation ω égale à 1 rad/s.

La plus haute valeur du module élastique G' pour la mousse contenant 5 % d'Expancel® s'explique par le fait que la mousse avec 5% est moins poreuse que celle avec 10% d'Expancel®. Par contre, la T_α obtenue pour les deux matériaux est la même, vers 250°C. Cependant, cette valeur diffère de la valeur obtenue pour le système TETM/DDS ($T_\alpha \approx 330^\circ\text{C}$). Cette différence s'explique par le phénomène d'expansion qui est endothermique. Il est donc très probable que l'énergie disponible pour la réticulation du système époxy soit réduite.

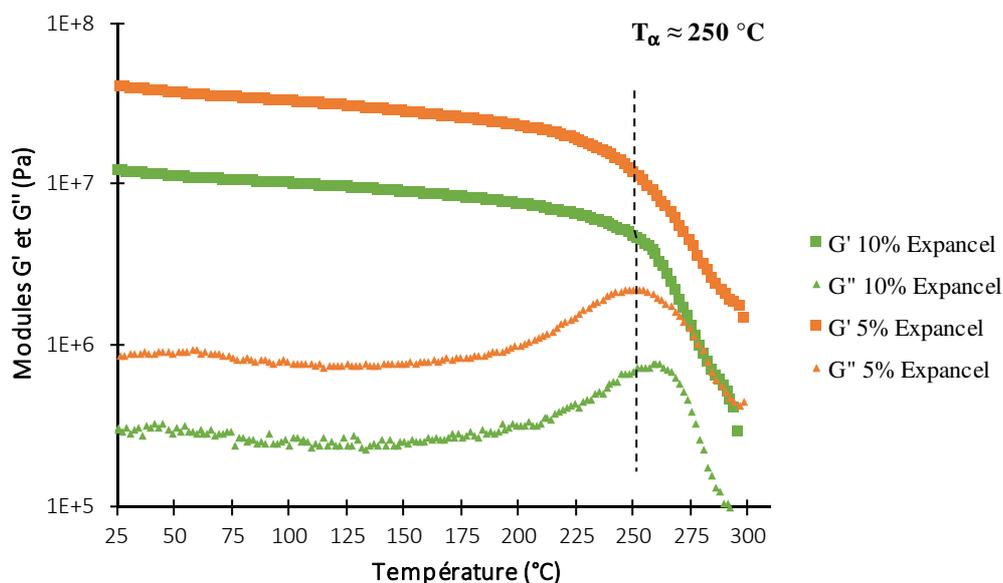


Figure III-60 : Essai de torsion rectangulaire de mousses du système époxy avec 5 % et 10 % d'Expancel® (cycle 1h à 180 °C +2h à 240 °C) ; $\gamma=0,05\%$; $\omega=1\text{ rad/s}$; $v=3\text{ °C/min}$

Afin de permettre au système de réticuler complètement, deux autres cycles ont été testés avec un plateau à 180 °C de 2h et 3h. Le second plateau restant inchangé.

Les échantillons contenant 5 % d'Expancel® étant plus faciles à manipuler car moins friables, seront privilégiés pour la suite des essais.

Des analyses par DSC, représentées sur la figure III-61, nous permettent de comparer les thermogrammes des formulations TETM/DDS, l'une contenant des microsphères et l'autre n'en contenant pas avec le thermogramme des microsphères d'Expancel® seules. La valeur du flux de chaleur associée à l'Expancel® a été ramenée à la masse d'hydrocarbure contenue dans la formulation TETM/DDS+Expancel®, sachant que c'est leur vaporisation qui est responsable du pic endothermique. Soit environ 1% du mélange époxy (23 % d'hydrocarbure dans 5% de microsphères). Il apparaît un intervalle d'environ 5 °C, correspondant à une durée de 15 min, entre les pics des thermogrammes des formulations époxy avec et sans Expancel®. Ce décalage s'explique par la réaction endothermique de vaporisation, qui retarde la réticulation. D'autre part, nous pouvons voir sur la courbe représentative

du mélange TETM/DDS+Expancel® une augmentation au-delà de 230 °C (zone entourée). Cette augmentation est à relier à la dégradation déjà démontrée dans la partie III-3.3.1.

Sachant que l'expansion se produit durant le premier palier en température du cycle de polymérisation (à 180 °C), nous avons supposé qu'une augmentation de la durée de ce premier palier pourrait permettre de parachever la réticulation de la mousse.

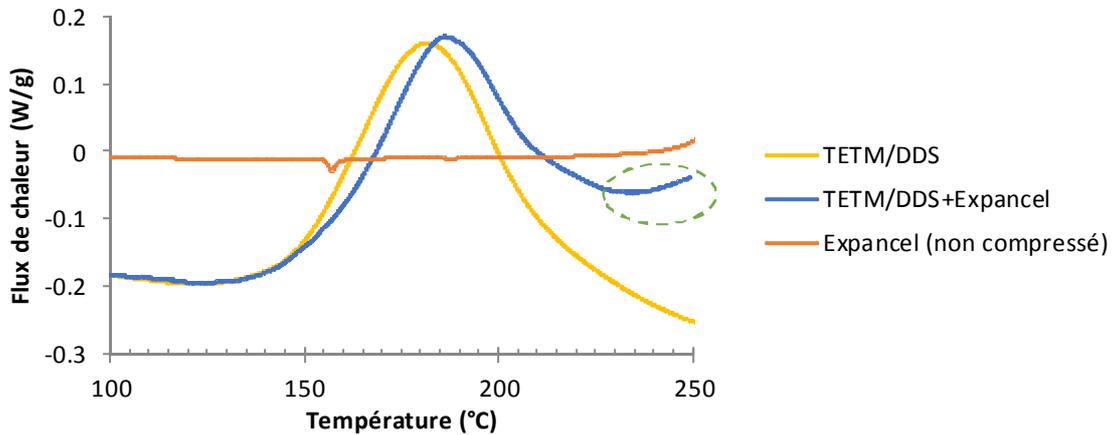


Figure III-61 : Analyse DSC des microsphères (Expancel® non compressé) et des formulations TETM/DDS avec et sans ajout de microsphères, 3 °C/min

Des essais de torsion rectangulaire ont alors été réalisés sur des échantillons ayant été soumis à un premier palier à 180 °C de 2h et 3h (Fig. III-62). Ces analyses démontrent qu'une durée de 2h pour le premier plateau à 180°C, au lieu d'1h, permet d'augmenter la T_{α} du matériau. Par contre, une durée de 3h pour le premier plateau n'est pas nécessaire.

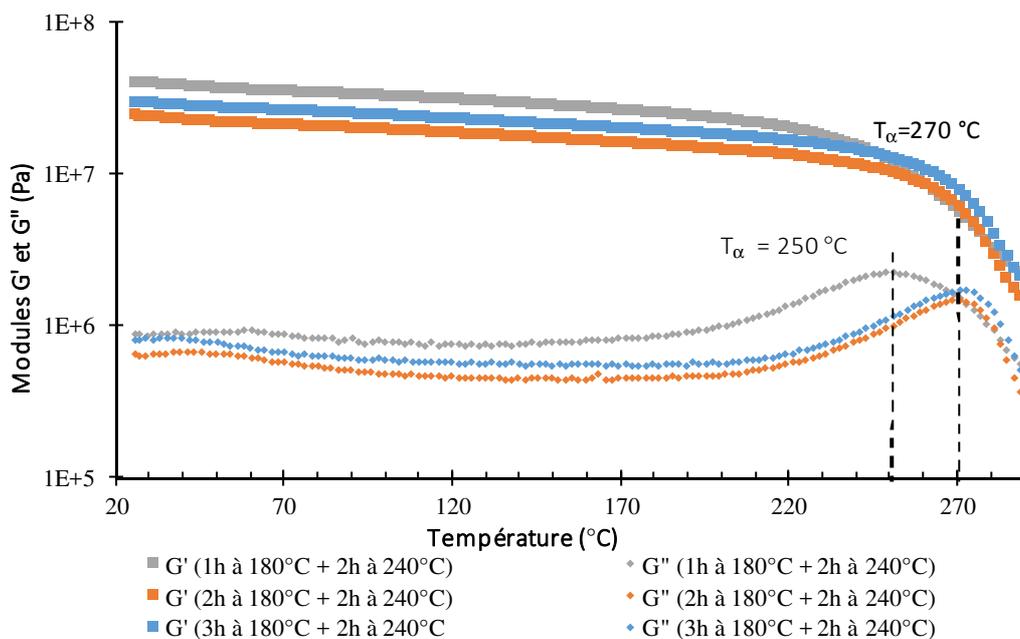


Figure III-62 : Essai de torsion rectangulaire des mousses époxy+Expancel® 5% : comparaison des cycles ; $\gamma=0,05$ % ; $\omega=1\text{rad/s}$; $v=3$ °C/min

Ces analyses démontrent que le phénomène d'expansion influe sur la réticulation du système époxy.

Pour déterminer si l'air présent à l'intérieur de la mousse est partiellement responsable de cette baisse de T_g entre l'échantillon massif et la mousse, une TMA a été réalisée. La mousse, ayant subi le cycle de cuisson de 2h à 180 °C + 2h à 240 °C, a d'abord été comprimée et mise en forme de pastille, à l'aide d'une presse manuelle, afin d'expulser un maximum d'air.

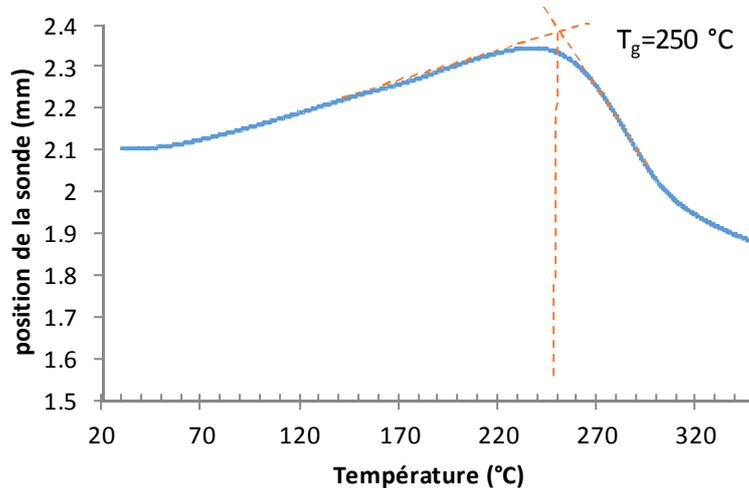


Figure III-63: TMA de la mousse comprimée [TETM/DDS+Expancel (5%)] ayant subi le cycle de cuisson de 2h à 180 °C + 2h à 240 °C ; 3°C/min.

Nous obtenons une T_g égale à 250 °C (Fig. III-63). La présence d'air dans le matériau n'influe pas la valeur de T_g .

Pour la mise en œuvre du composite, le cycle 2h à 180 °C suivi de 2h à 240 °C sera appliqué (avec une rampe de 3°C/min entre les deux plateaux).

3.3.3. Détermination de la température de dégradation des mousses TETM/DDS+Expancel® 950

La température de dégradation de la mousse TETM/DDS avec 5% d'Expancel® a été déterminée par la méthode d'extrapolation (Fig. III-64 et III-65). La température de dégradation pour chaque vitesse correspond à une perte de masse de 5%. Cette valeur a été choisie afin de s'affranchir de la perte d'environ 2% qui s'opère dès 50 °C et qui correspondrait à une perte d'eau. De plus il apparaît graphiquement qu'une perte de 5 % en masse marque bien le début de la dégradation. La température de dégradation de la mousse TETM/DDS avec 5% d'Expancel® est alors égale à 273 ± 3 °C. Cette température est inférieure à la valeur obtenue pour le système TETM/DDS sans Expancel®, qui était

égale à 308 ± 3 °C. Les analyses TGA réalisées sur les échantillons du système TETM/DDS et de la mousse TETM/DDS+Expancel® ont été superposées, pour la vitesse de chauffe de 5 °C/min (Fig. III-66). L'échantillon moussé commence à se dégrader à une température plus basse que l'échantillon non moussé, ce qui semble logique puisque la T_g du système moussé est inférieure laissant supposer la présence de chaînes pendantes moins thermiquement stables comparativement à un réseau dense. Par contre cette perte de masse est progressive, alors que l'échantillon non moussé subit une perte de masse rapide. Si bien qu'entre 400 °C et 500 °C, l'échantillon moussé présente une perte de masse moins importante que l'échantillon non moussé. Cette perte de masse progressive est représentative d'une certaine stabilité thermique caractéristique de la présence de char, issus de la dégradation de l'Expancel®.

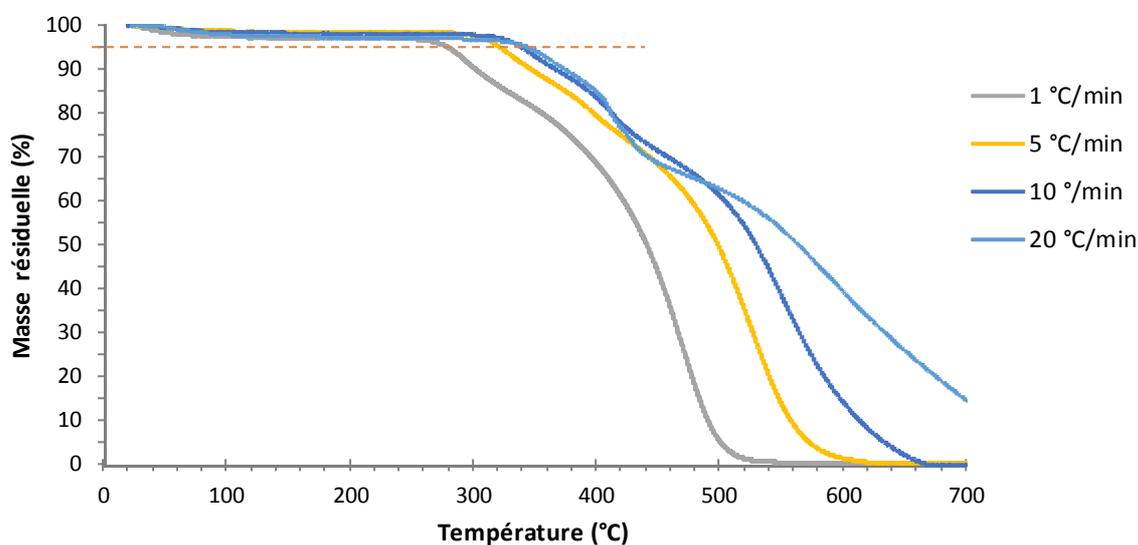


Figure III-64 : TGA de la mousse TETM/DDS+Expancel® (5%) à différentes vitesses de chauffe

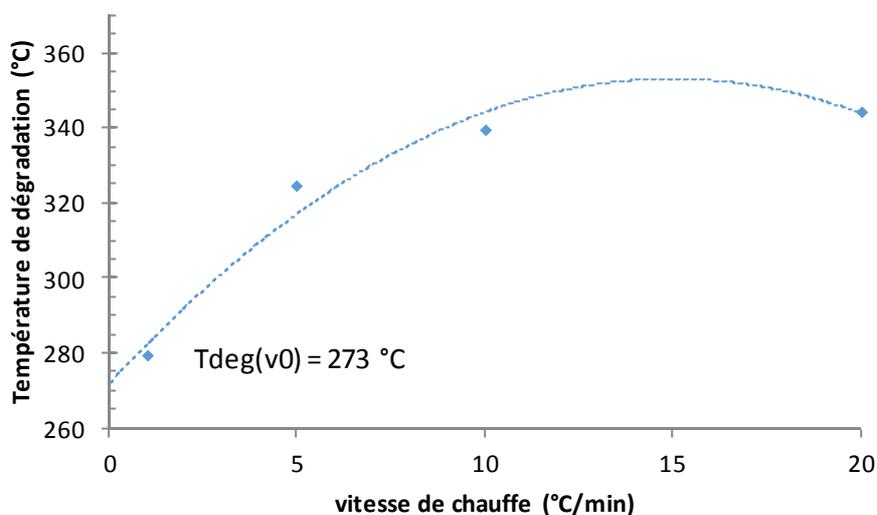


Figure III-65 : Détermination de la température de dégradation de la mousse TETM/DDS+Expancel® (5%)

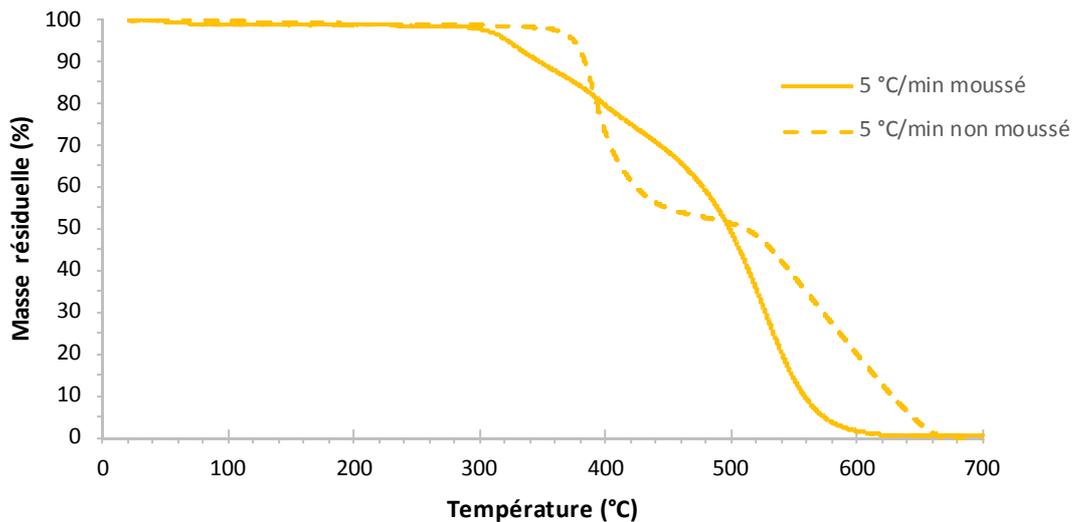


Figure III-66 : Superposition des analyses TGA de la mousse TETM/DDS+Expancel (5%) et du système TETM/DDS, à 5 °C/min.

4. Mise en œuvre et caractérisation du composite

4.1. Etude du système TETM/DDS avec ajout de diluant réactifs

Dans l'optique de la fabrication de sandwich dans la configuration peau/mousse/peau, il nous est paru intéressant d'étudier le système avec ajout de diluant réactif afin d'abaisser la viscosité du système pour une meilleure imprégnation des fibres mais aussi qui jouerait le rôle de flexibilisant contrairement à un diluant non réactif. Sachant que le système TETM/DDS ne commence à réticuler qu'au-delà de 110 °C, il est possible d'envisager l'imprégnation de peau entre 80 et 100 °C par un procédé d'infusion. Afin de fixer un pourcentage de diluant, nous allons dans un premier temps déterminer la plage de réticulation et la Tg des systèmes Diluant (D ou T)/DDS par DSC. Nous pourrions alors estimer la Tg du mélange [TETM+Diluant (D ou T)/DDS] avec différents pourcentages de diluant. En parallèle, des mesures de viscosité permettront de quantifier le taux minimal de diluant à introduire afin d'atteindre une viscosité appropriée pour le procédé d'infusion.

Les exothermes de réticulation des trois systèmes sont représentés sur la figure III-67. Les mélanges sont toujours réalisés dans les proportions stœchiométriques.

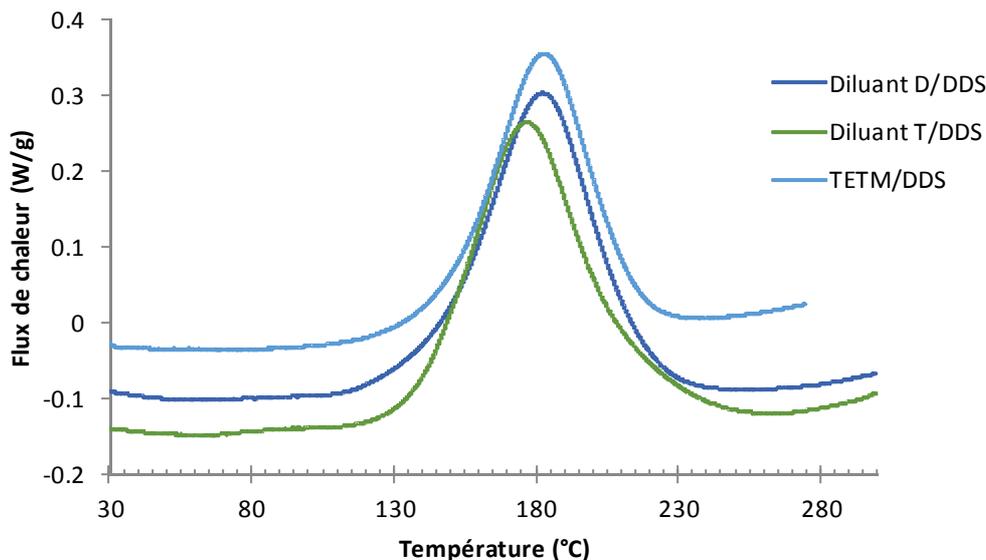


Figure III-67 : Mise en évidence par DSC de l'intervalle associé à la réticulation des systèmes Diluant D/DDS et Diluant T/DDS et comparaison avec le système TETM/DDS, à 3 °C/min

La plage thermique réactionnelle des trois systèmes est sensiblement équivalente. Par conséquent l'enthalpie de polymérisation est peu impactée par la nature du prépolymère.

La température de transition vitreuse des systèmes Diluant D/DDS et Diluant T/DDS a été déterminée par DSC. Les deux échantillons ont subi deux premiers passages à 3 °C/min, puis un troisième passage à 10 °C/min afin de mettre en évidence leur température de transition vitreuse, représenté sur la figure III-68.

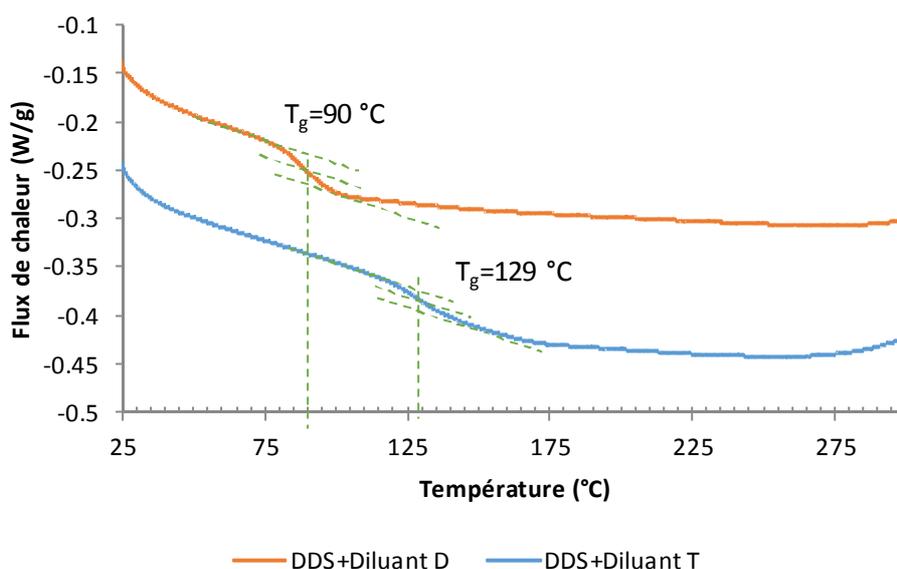


Figure III-68 : Détermination de la T_g des systèmes Diluant D/DDS et Diluant T/DD ; 10 °C/min

Ces faibles valeurs de T_g comparativement à la valeur de T_g du système TETM/DDS peuvent s'expliquer par une augmentation de la masse molaire entre points de réticulation correspondant pour un réseau idéalement réticulé à la masse molaire du prépolymère époxyde et/ou une diminution de rigidité des segments.

On rappelle que la rigidité des segments est représenté par le paramètre de flexibilité correspond au rapport entre la masse molaire entre nœud de réticulation et le nombre de segments indéformables. En comparant la formule chimique des prépolymères TETM et des deux diluants, il apparait clairement des segments rigides pour la TETM non présents dans les deux formules de diluants. De plus il était attendu, qu'à iso-durcisseur, la T_g augmente avec la fonctionnalité du prépolymère époxyde.

Les résultats de mesures de viscosité réalisées avec différents pourcentage de diluants D et T figurent dans le tableau III-15. Ces essais ont été réalisés sur rhéomètre, en utilisant la géométrie des plateaux parallèles. La viscosité (η) a été mesurée en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Les deux mélanges présentent un caractère newtonien, c'est-à-dire que la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Les pourcentages de diluants correspondent aux proportions massiques des mélanges époxydiques (Ex : 80 % de TETM pour 20 % de Diluant D). En suivant les lois d'additivité et de Fox (éq. III-3 et 4) (voir § 1-2.2), une estimation de la T_g des mélanges peut être calculée.

		Viscosité η (mPa.s)				
		TETM+Diluant D/DDS		TETM+Diluant T/DDS		
Pourcentage de diluant		20 %	30 %	30 %	40 %	50 %
Température (°C)	80	1030 ± 10	750 ± 10	1180 ± 30	630 ± 20	490 ± 30
	100	280 ± 20	230 ± 10	310 ± 10	190 ± 10	170 ± 10
T_g (°C)	loi d'additivité	282 ± 2	258 ± 2	270 ± 2	250 ± 2	230 ± 2
	loi de Fox	260 ± 2	230 ± 2	251 ± 2	230 ± 2	209 ± 2

Tableau III-15 : Viscosité des mélanges TETM+Diluant/DDS avec différents pourcentage de diluant et estimation de la T_g selon la loi d'additivité et la loi de Fox.

Une viscosité inférieure à 300 mPa.s est requise pour le procédé d'infusion. Les mélanges retenus sont ceux contenant soit 30% de diluant D, soit 40% de diluant T pour une température d'imprégnation de 100°C. Le mélange à 50% de diluant T n'est pas retenu car la T_g estimée est moindre.

Nous avons alors réalisé des éprouvettes en introduisant 30 % de diluant D et 40 % de diluants T. Sachant que les domaines de températures associés aux réticulations des systèmes Diluant D/DDS, Diluant T/DDS et TETM/DDS sont sensiblement les mêmes, les éprouvettes ont été réticulées selon le

cycle 2 (1h à 180 °C +2h à 240 °C). Les résultats des essais thermomécaniques sont représentés sur la figure III-69.

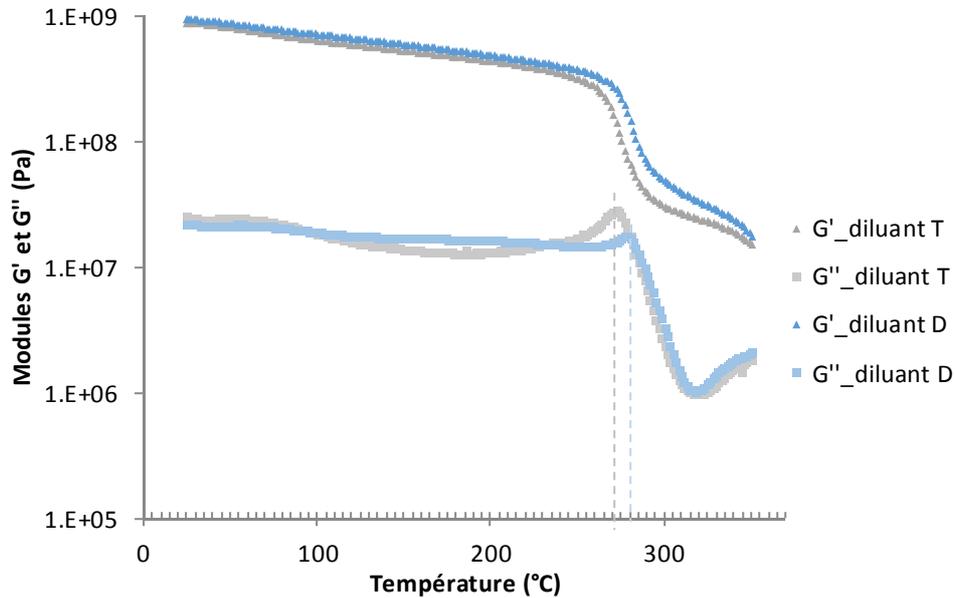


Figure III-69 : Torsion rectangulaire des systèmes TETM+Diluant D/DDS (en bleu) et TETM+Diluant T/DDS (en gris) après réticulation selon cycle 2 (1h à 180 °C + 2h à 240 °C)

Pour chaque système, une seule T_{α} est mise en évidence, ce qui démontre que les prépolymères sont totalement miscibles et qu'il n'y a qu'un seul réseau en présence [102]. Nous obtenons une T_{α} égale à 271 ± 3 °C pour le mélange TETM+Diluant T/DDS et égale à 280 ± 3 °C pour le mélange TETM+Diluant D/DDS. Ces résultats sont bien au-dessus des estimations réalisées par les lois d'additivité et de Fox. L'absence de prise en compte des interactions intermoléculaires par ces deux lois peut expliquer cet écart à la réalité expérimentale.

Nous pouvons alors mettre en œuvre des composites par infusion, grâce à l'ajout de diluants réactifs, à hauteur de 30 % ou de 40 % selon le diluant, et atteindre des T_{α} supérieures à 270 °C. Cette T_{α} est atteinte en appliquant le même cycle de réticulation que pour le système non dilué, ce qui est intéressant dans la configuration peau/mousse/peau où l'ensemble du composite serait réticulé en même temps. De cette manière, la peau et le cœur seraient liés chimiquement.

Une seconde possibilité pour permettre l'abaissement de la viscosité est l'utilisation d'un solvant non réactif. Cette solution est développée dans le paragraphe suivant.

4.2. Choix du solvant et détermination de la quantité nécessaire pour l'imprégnation du feutre

Notre choix s'est porté sur l'acétone pour deux raisons : son paramètre de solubilité et sa température d'évaporation. En effet les paramètres de solubilité δ de l'acétone et de la TETM, respectivement égaux à 20,3 et 20,6 MPa^{1/2}, proches prouvent que la solubilité du prépolymère dans l'acétone sera effective. D'autre part, le point d'ébullition de l'acétone étant de 56 °C, il pourra être évaporé avant le début de réticulation du système et ainsi ne pas perturber l'expansion et la réticulation.

Une analyse par DSC a été réalisée afin de comparer les enthalpies de réticulation d'un échantillon de mélange époxy contenant 50% d'acétone et d'un échantillon sans acétone (Fig III-70). Afin de se rendre compte visuellement de la similarité des deux enthalpies de réticulation, le flux de chaleur représentatif de l'échantillon contenant de l'acétone a été normalisé en fonction de la masse du mélange époxydique. On remarque la présence d'un pic endothermique perturbé de 25 °C à environ 90 °C, représentatif de l'évaporation de l'acétone. Cette analyse permet de démontrer que l'acétone s'évapore avant le début de réticulation du système réactif laissant supposer que la cinétique de réticulation n'en sera pas perturbée comme en témoigne la quasi-similitude des exothermies de réticulation.

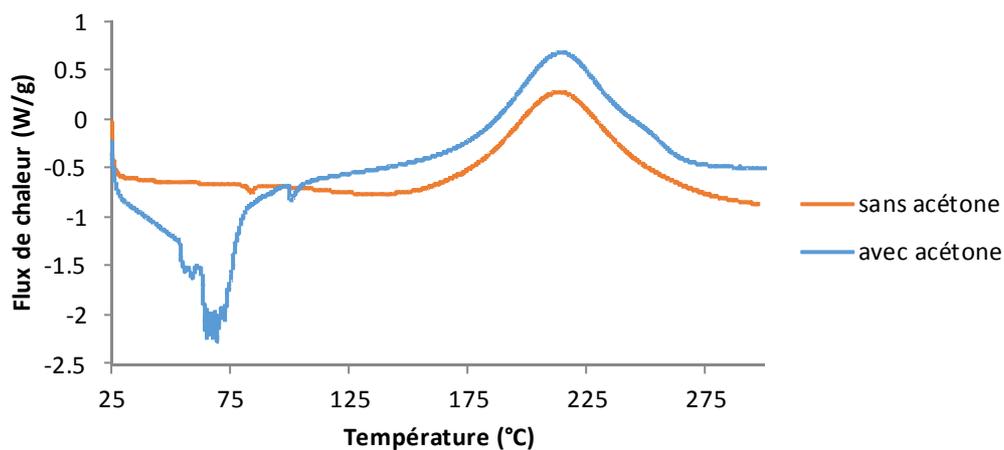


Figure III-70 : Comparaison des flux d'un mélange TETM/DDS et d'un mélange TETM/DDS+acétone par analyse DSC ; $v=3$ °C/min

D'autre part, sachant que l'acétone est un bon solvant pour le PMAN [88], qui est un des composants de l'Expancel®, une analyse par DSC a été réalisée afin de contrôler que l'expansion se produisait malgré la présence d'acétone. Une petite quantité de microsphère a été mélangée avec de l'acétone sous agitation mécanique pendant 3 heures puis une petite quantité a été prélevée et analysée par DSC. Nous avons alors comparé les analyses DSC réalisés sur ce mélange et sur les microsphères seules (Fig. III-71). Un important pic endothermique représentatif de l'évaporation de l'acétone apparaît autour de 60 °C sur le thermogramme. L'évaporation de l'hydrocarbure dans les billes d'Expancel®, mise en évidence dans la partie III-3.1.2.4, autour de 155 °C, apparaît aussi sur le thermogramme du mélange acétone+Expancel®, signe que l'expansion se produit.

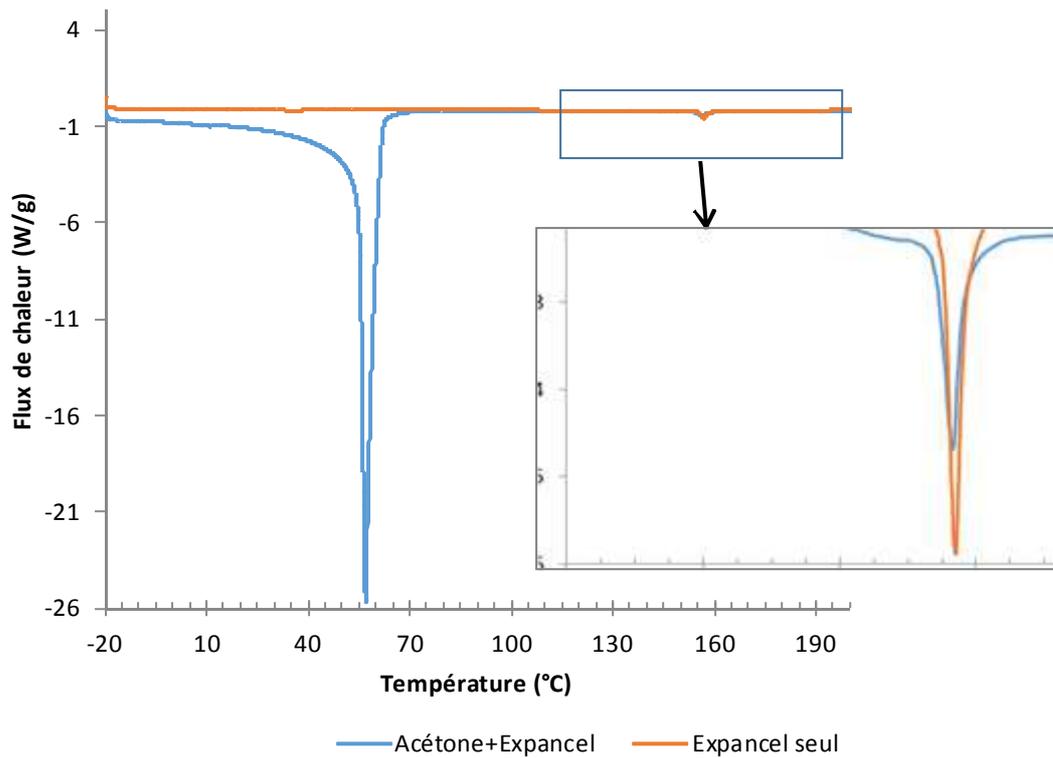


Figure III-71 : Comparaison des thermogrammes de l'Expancel seul et du mélange acetone+Expancel, 3 °C/min

Afin de déterminer la quantité d'acétone requise pour abaisser la viscosité du système à une valeur permettant l'imprégnation du feutre, des mesures de viscosité ont été réalisées en utilisant un viscosimètre.

Une quantité donnée de TETM est introduite dans un bécher puis l'acétone est ajoutée. Le mélange est mis sous agitation magnétique, à température ambiante, jusqu'à dissolution complète de de la TETM. Le DDS est ensuite ajouté et l'agitation se poursuit jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Le pourcentage de l'acétone est exprimé en fonction de la quantité totale (TETM+DDS+acétone). Au-delà de 50% d'acétone, le mélange avait une viscosité trop faible. En dessous de 30% d'acétone, l'époxy ne se dissolvait pas en totalité.

Les valeurs de viscosité pour 20 %, 30 % et 50 % d'acétone sont respectivement de l'ordre de 400, 50 et 7 mPa.s. Une viscosité de l'ordre de 100 mPa.s est requise dans la mise en œuvre du Roxalte[®] par aspersion/calandrage. Dans ces conditions, la quantité adéquate d'acétone se situe entre 30 % et 50 %. Pour la suite des essais, nous utiliserons 30 % d'acétone.

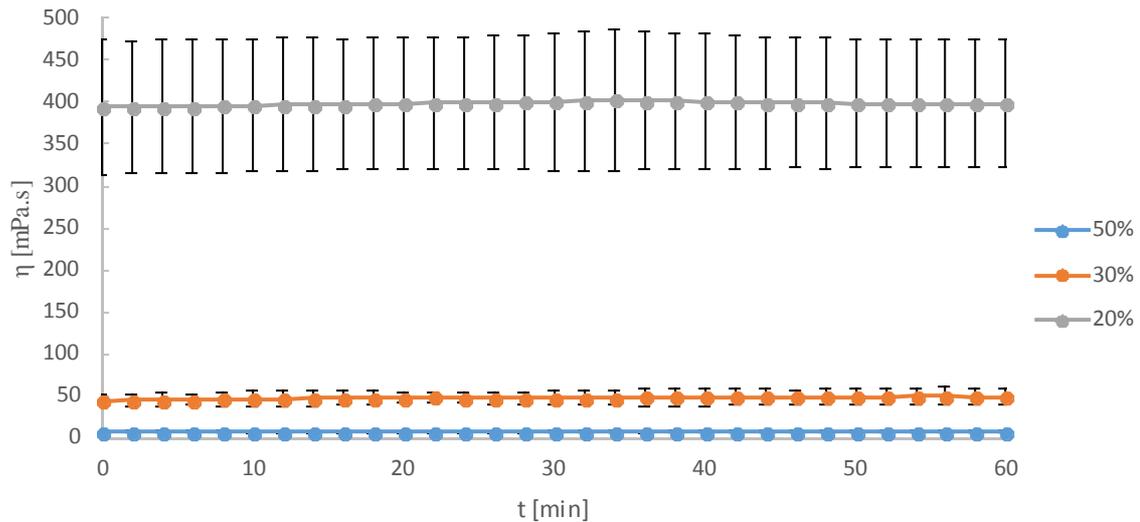


Figure III-72 : Détermination de la quantité d'acétone nécessaire pour l'imprégnation par mesure de la viscosité

4.3. Mise en œuvre du composite

Dans un premier temps, un carré de 20x20 cm² de feutre de Basalte, de densité surfacique égale à 350 g/m², a été découpé et mis dans un four pendant 2 heures environ à une température de 150°C afin d'éliminer des traces éventuelles de composés volatils.

En parallèle, les masses requises de chaque composé ont été pesées conformément au tableau III-16. Des échantillons contenant 5 % et 10 % d'Expancel® ont été mis en œuvre.

Composé	Pourcentage massique (%)	Commentaires
Feutre	11	Le rapport massique feutre/Mélange époxy est de 20/100.
Mélange époxy (TETM + DDS)	58	
Expancel®	6	Le rapport massique Expancel®/Mélange époxy est de 10/100.
Acétone	25	Le rapport massique Acétone/Mélange époxy est de 30/70.
Total	100	

Tableau III-16 : Quantité de matériau utilisée pour la préparation du matériau composite (avec 10% d'Expancel®)

- Préparation de la solution d'imprégnation

La solution est réalisée à température ambiante. La TETM et l'acétone sont introduits dans un bécher et mis sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique, jusqu'à dissolution complète de l'acétone, soit pendant environ 1h. Le DDS est ensuite ajouté sous agitation pendant 30 minutes. Pour finir

L'Expancel® est introduit et nécessite encore environ 20 minutes sous agitation afin d'obtenir un mélange homogène.

Le mélange est versé dans un moule en céramique recouvert de papier aluminium, formant ainsi une « cuvette ». Le feutre est ensuite introduit dans la cuvette et s'imprègne du mélange résineux. Des pressions sont appliquées sur le feutre à l'aide d'un rouleau afin d'obtenir une bonne imprégnation répartie uniformément. Afin de permettre à l'acétone de s'évaporer, le feutre imprégné est mis dans une étuve à 60 °C pendant 15 heures (+1h à 70 °C). Cette durée a été déterminée en pesant l'échantillon jusqu'à ce que la valeur de la masse ne diminue plus.

- Mise en œuvre de l'échantillon sous presse

Une presse est utilisée pour le processus de cuisson de l'échantillon. Les deux plateaux de cette presse sont réglés à une température de 180 °C, avec 3°C de tolérance. En se basant sur l'épaisseur des mousses fabriquées avec l'Expancel®, une hauteur de 1,5 cm est réglée entre les deux plateaux, afin de contrôler l'épaisseur finale de l'échantillon.

L'échantillon est recouvert d'une bâche de protection afin de prévenir tout risque de débordement de la résine dans la presse (Fig. III-73). L'échantillon est ensuite déposé sur le plateau inférieur de la presse lorsque la température de 180°C est atteinte. Le plateau inférieur est ensuite déplacé vers le haut et l'échantillon est mis en contact avec le plateau supérieur pendant quelques secondes, à la suite de quoi le plateau inférieur est déplacé à la hauteur programmée.



Figure III-73 : Photographie de l'échantillon avant la mise sous presse

Cette position est maintenue pendant 2 heures, puis la température de la presse est diminuée à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à atteindre la température de 20 °C.

Dans un second temps, le composite (sans la bâche) est introduit dans un four et subit une rampe de 3°C/min jusqu'à 240 °C puis un plateau de 2h à 240 °C. L'échantillon est laissé dans le four jusqu'au refroidissement. Le second plateau a été effectué dans une étuve car il était nécessaire de retirer la bâche de protection, celle-ci ne résistant pas à une température supérieure 205 °C. La figure III-74

montre une photographie du composite contenant 10% d'Expancel® (par rapport au mélange époxy), après cuisson.



Figure III-74: Photographie du composite après cuisson, exemple avec 10 % d'Expancel®.

4.4. Caractérisation du composite

Les échantillons contenant 5% et 10% d'Expancel®, par rapport à la masse du mélange époxydique, ont été soumis à des essais thermomécanique en torsion rectangulaire (Fig. III-75).

Ces essais permettent de mettre en évidence une similarité de comportement entre les échantillons contenant 5 % et 10 % d'Expancel® (par rapport au mélange réactionnel). La T_{α} de ces matériaux est égale à 270 °C. Cette valeur de T_{α} est la même que pour la mousse. Nous pouvons en déduire que l'ajout du feutre de basalte n'a pas d'influence sur la cinétique de réticulation du système époxy. L'augmentation des courbes au-delà de 290 °C marque la dégradation du matériau.

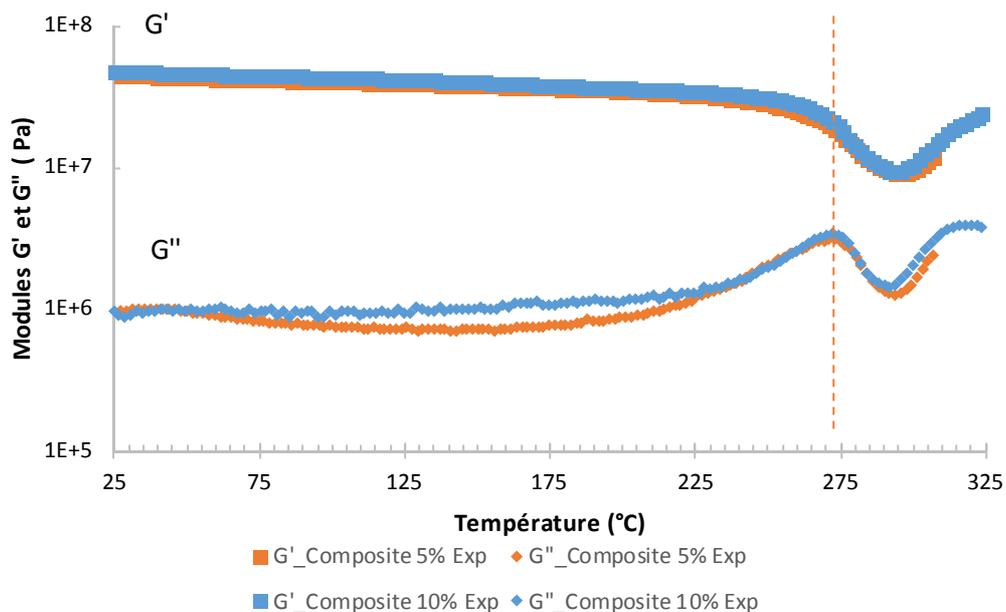


Figure III-75 : Torsion rectangulaire d'échantillons de composite ; $\gamma=0,1\%$; $\omega=1\text{ rad/s}$; $v=3^{\circ}\text{C/min}$

De plus, la comparaison des analyses thermomécaniques de la mousse et du composite (Fig. III-76) met en évidence une similarité de forme. La valeur des modules G' et G'' est plus importante pour le composite, ce qui illustre la rigidité apportée par le feutre.

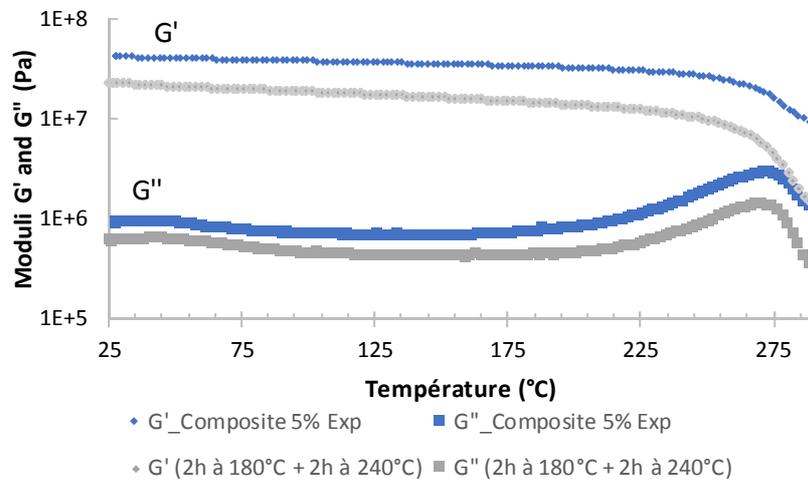


Figure III-76 : Comparaison de la réponse thermomécanique de la mousse et du composite ; $\gamma=0,1\%$; $\omega=1\text{ rad/s}$; $v=3^\circ\text{C/min}$

Pour finir, le composite a été observé au MEB (Fig. III-77).

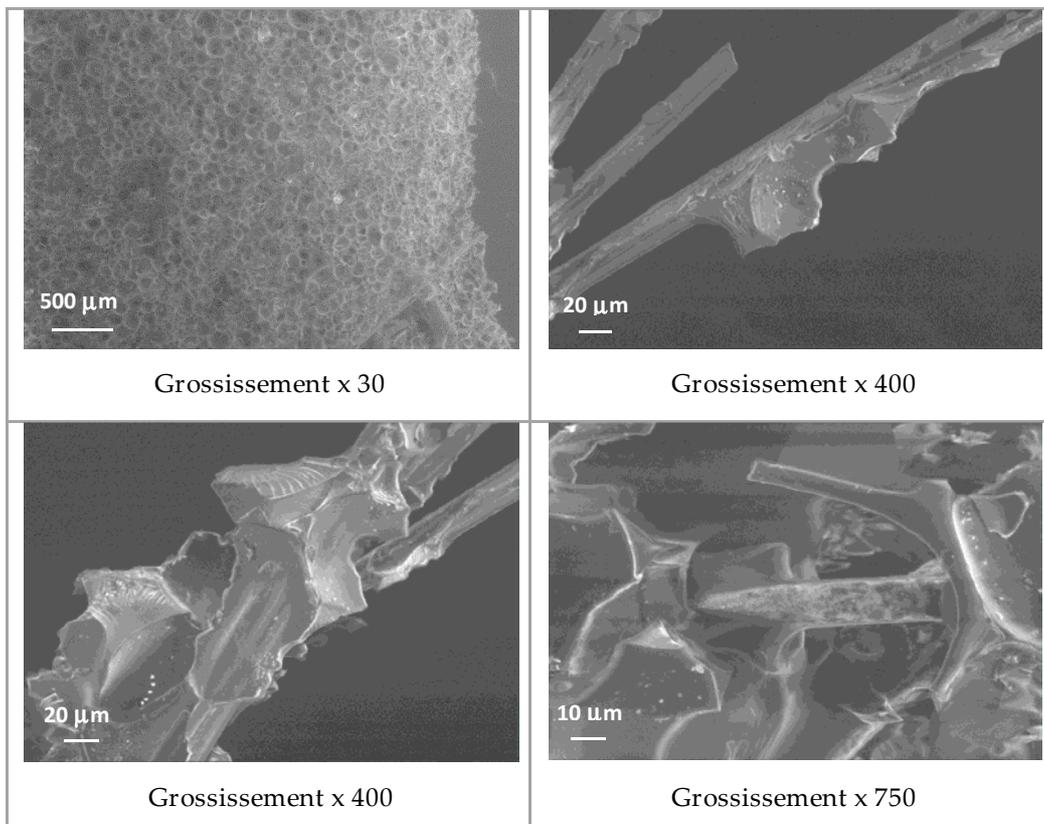


Figure III-77 : Observation au MEB du composite contenant 5 % d'Expancel

La répartition en taille des bulles est relativement homogène (a). Nous pouvons observer sur les images (b), (c) et (d) une bonne adhésion entre la matrice époxy et la fibre, que nous attribuons à la

présence d'un agent de couplage au silane. Cette bonne adhésion crée une barrière entre la fibre et les microsphères. De ce fait, l'Expancel® n'est pas en contact avec la surface de la fibre et par voie de conséquence, les fibres de basalte n'agissent pas comme un agent de nucléation qui serait responsable de nucléation hétérogène. Ces interprétations sont corroborées par la similarité entre le composite et la mousse dépourvue de fibres (voir partie III-3.3.1) : nous observons une même forme sphérique des bulles, et bien que le grossissement ne soit pas équivalent, la taille des bulles est également de l'ordre de 80 μm .

Conclusions

Nous avons sélectionné un système époxy, composé du TETM et du DDS. Après optimisation du cycle de réticulation (1h à 180 °C puis 2h à 240 °C), ce système a atteint une T_{α} égale à 330 ± 2 °C et peut donc remplacer la résine phénolique. La température du premier palier a guidé la sélection d'un grade d'Expancel® adapté: le 950 DU 80. La détermination de la durée de l'expansion par TMA, corrélée aux valeurs de temps de gel du système époxy ont permis de faire coïncider les cinétiques de ces deux phénomènes afin de déterminer une température optimale pour le moussage. En effet, l'obtention d'une mousse homogène est possible seulement si le temps d'expansion et le temps de gel sont proches. Le compromis entre une expansion importante et une lente rétraction des microsphères a validé la température de 180 °C.

La mousse TETM/DDS+Expancel® a été mise en œuvre et réticulée selon le cycle précédent. Une proportion de 5 à 10 % d'Expancel® était suffisante afin d'obtenir une expansion optimale. A partir de 10 %, on s'approche d'une structure alvéolaire polyédrique. De plus un début de dégradation de l'Expancel®, dès 210 °C, était responsable du noircissement des mousses, dû à la polymérisation de groupes nitrile adjacents [140]. D'autre part, nous avons montré que la réaction endothermique d'évaporation liée à l'expansion avait une influence sur la réticulation du système époxy. Ainsi, une augmentation de la durée du premier palier a permis d'augmenter la T_{α} de 250 °C à 270 °C (± 2 °C).

En dernier lieu, le composite expansé a été mis en œuvre grâce à l'ajout de solvant non réactif (acétone). La T_{α} du composite était égale à celle de la mousse après application du même cycle de 2h à 180 °C puis 2h à 240 °C, montrant ainsi que l'ajout du basalte n'avait pas d'influence sur la cinétique de réticulation du système époxy.

Dans la configuration de la mise en œuvre d'un composite sandwich peau/mousse/peau, nous avons étudié des mélanges TETM/DDS avec ajout de diluants réactifs, dans un double but : diminuer la viscosité pour permettre de procéder par infusion ; flexibiliser le système afin d'apporter de la souplesse à la peau.

**IV. ETUDE DE L'EXPANSION ET MISE EN ŒUVRE DE MOUSSES
EPOXY AVEC LE BICARBONATE DE SODIUM**

Introduction

L'étude du moussage avec l'Expancel® nous a permis d'observer certains phénomènes et de poser les prémices d'une méthodologie menant à la formation d'une mousse optimisée. Cela nous a permis, en outre, de mettre en évidence le caractère central du paramètre température. Nous connaissons l'influence de la température sur la cinétique de réticulation d'un système époxy, et plus généralement sur un système thermodurcissable. L'évolution de la viscosité en est l'effet macroscopique le plus significatif. De la température dépend également l'expansion de l'agent gonflant, qui nous l'avons vu, est optimal à une température donnée. Le schéma représenté sur la figure ci-dessous permet d'illustrer nos observations.

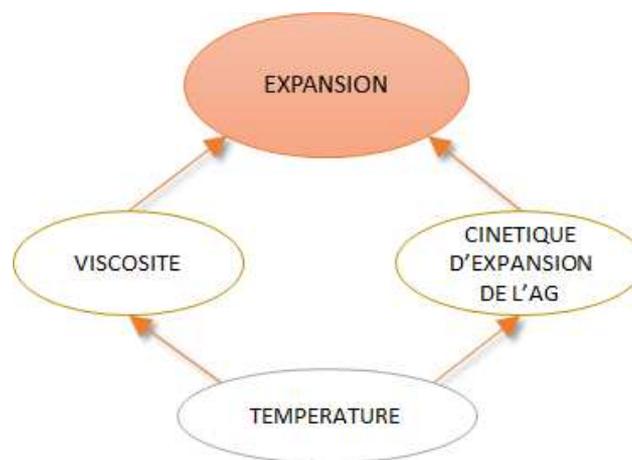


Figure IV-1: Schéma simplifié de l'influence des différents paramètres menant à l'expansion dans le cas du moussage avec l'Expancel®.

Dans ce chapitre, nous étudierons la faisabilité de mousses et de mousses renforcées par des fibres de basalte en utilisant un agent gonflant différent : le bicarbonate de sodium. Cette substance chimique, en se dégradant sous l'effet de la température, libère des produits gazeux. Le caractère thermodurcissable du polymère induit la même problématique de contrôle du principal paramètre d'influence : la température. Le schéma représenté ci-dessus peut alors servir de modèle de base. Cependant, certaines différences demeurent. Contrairement au cas de l'Expancel®, où la structure *capsule/gaz volatil* limite la diffusion du gaz dans la matrice polymère, les gaz issus de la dégradation du bicarbonate de sodium peuvent se diffuser plus librement. D'autre part, alors que le résidu de l'Expancel®, correspond à des composés carbonés polycycliques, dans le cas du bicarbonate de sodium, le résidu est du carbonate de sodium, une substance minérale et inerte. De plus, avec l'Expancel®, l'expansion demeure limitée. En effet, elle dépend de la taille maximale que peut

atteindre la capsule d'une bille d'Expancel®. Le graphique IV-2 permet d'appuyer ce fait. A partir de 5% d'Expancel®, la masse volumique de l'échantillon demeure quasiment constante.

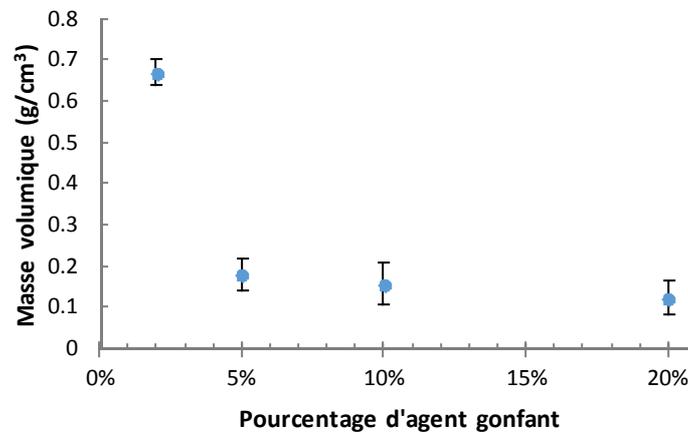


Figure IV-2 : Densités des mousses du système [TETM/DDS+Expancel®]: variation du pourcentage d'agent gonflant.

De plus, pour une masse équivalente, l'enthalpie générée par la vaporisation de l'hydrocarbure contenu dans l'Expancel® est bien inférieure à celle provenant de la décomposition du bicarbonate de sodium (Fig. IV-3). L'enthalpie de vaporisation des composés présents dans l'Expancel® est égale à 20 J/g (± 3 J/g) par gramme d'Expancel®, alors que l'enthalpie de décomposition du BS est égale à 802 J/g (± 5 J/g). Ce qui laisse supposer que le pouvoir moussant du bicarbonate de sodium est supérieur à celui de l'Expancel® (Eq. IV-1).

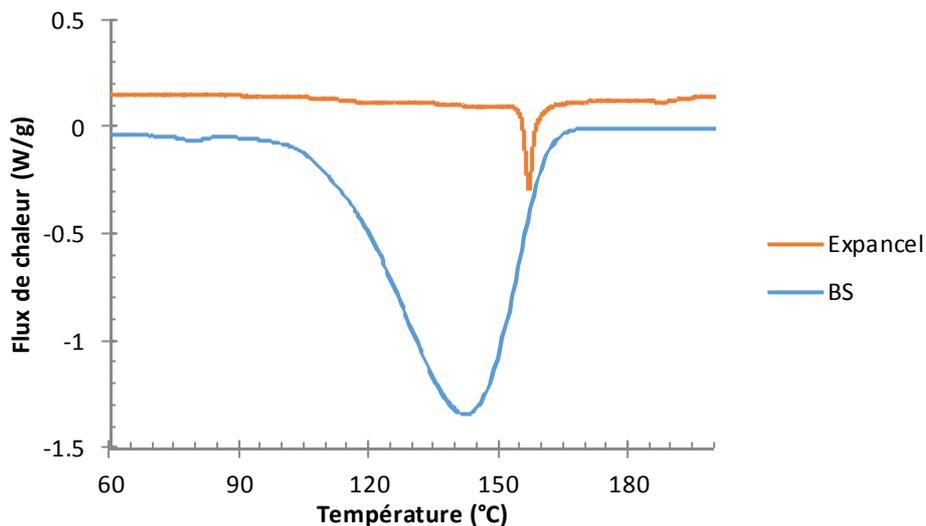


Figure IV-3 : Comparaison des endothermes de vaporisation de l'Expancel® et du Bicarbonate de Sodium par DSC ; 3 °C/min

Nous commencerons ce chapitre par une étude physico-chimique du bicarbonate de sodium, noté par la suite BS. Nous adapterons ensuite la méthodologie développée dans le chapitre précédent pour le moussage avec l'Expancel®, à savoir caler la cinétique d'expansion sur la cinétique de réticulation du

système réactif afin de déterminer la température optimale de moussage du mélange [TETM/DDS+BS]. Si dans le cas de l'Expancel® la durée du moussage a été déterminée par TMA, dans le cas du BS nous utiliserons la TGA sachant que la libération du gaz se traduit par une perte de masse. Nous étudierons alors les cinétiques des réactions de réticulation et de décomposition et nous introduirons un système époxy différent. Il s'agira d'associer le TETM avec l'Isophorone diamine (IPDA), un durcisseur cycloaliphatique, afin d'inverser l'ordre des réactions. En effet l'association de ce durcisseur avec le TETM décale la réaction vers des températures plus basses, en comparaison avec le système TETM/DDS. De ce fait, l'exothermie de réticulation se produit avant l'endothermie de décomposition du BS. L'étape suivante sera d'obtenir une mousse réticulée de Tg maximum et de proposer une explication aux différences de Tg observées entre matériau massif et mousse. Dans cette partie, tous les mélanges [système époxy+BS] contiennent du BS à hauteur de 10 % en masse, par rapport à la masse du système époxy.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous étudierons l'influence de différents paramètres sur la morphologie de ces mousses, tels que le taux d'agent gonflant, la présence de fibres de basalte et la pression.

1. Mise en œuvre et optimisation des mousses avec le bicarbonate de sodium

1.1. Etude du bicarbonate de sodium : TGA/DSC

Le bicarbonate de sodium (BS) est une substance inorganique, de formule chimique NaHCO_3 . C'est un agent gonflant endothermique : il se décompose en libérant de l'eau et du dioxyde de carbone selon l'équation ci-dessous. Le résidu est du carbonate de sodium.



Procédons au bilan massique des masses molaires. L'équation chimique de la réaction de décomposition nous permet d'écrire :

$$2 \times M(\text{NaHCO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) + M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{CO}_2)$$

$$\begin{cases} 2 \times M(\text{NaHCO}_3) = 168 \text{ g/mol} \\ M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol} \\ M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol} \\ M(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2 \times M(\text{NaHCO}_3) = 168 \text{ g/mol} \\ M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 63\% \times 2 \times M(\text{NaHCO}_3) \\ M(\text{H}_2\text{O}) = 11\% \times 2 \times M(\text{NaHCO}_3) \\ M(\text{CO}_2) = 26\% \times 2 \times M(\text{NaHCO}_3) \end{cases}$$

La masse de Na_2CO_3 correspond donc à 63% de la masse initiale de NaHCO_3 . Les 37% de perte massique correspondent aux gaz H_2O et CO_2 .

Des analyses DSC ont été réalisées à différentes vitesses (Fig. IV-4). Ces analyses confirment le caractère endothermique de la décomposition du BS. De plus, le flux de chaleur libéré lors de cette décomposition dépend de la vitesse de chauffe. En effet, plus la montée en température est rapide et plus la puissance de la réaction, rapport entre l'enthalpie totale et la durée de la réaction, est importante (Tab. IV-1). Des travaux ont démontré que la réaction de décomposition thermique du BS suivait une loi cinétique du premier ordre [141], [142]. Cette loi est de la forme :

$$d\alpha/dt = k(1 - \alpha) \quad \text{Équation IV-2}$$

Avec α le taux de conversion du BS, $d\alpha/dt$ la vitesse de réaction et k la constante de vitesse qui dépend de l'énergie d'activation de la réaction et de la température. Autrement dit, la vitesse de la réaction est maximale à l'instant initial et diminue linéairement à mesure que le bicarbonate de sodium se décompose.

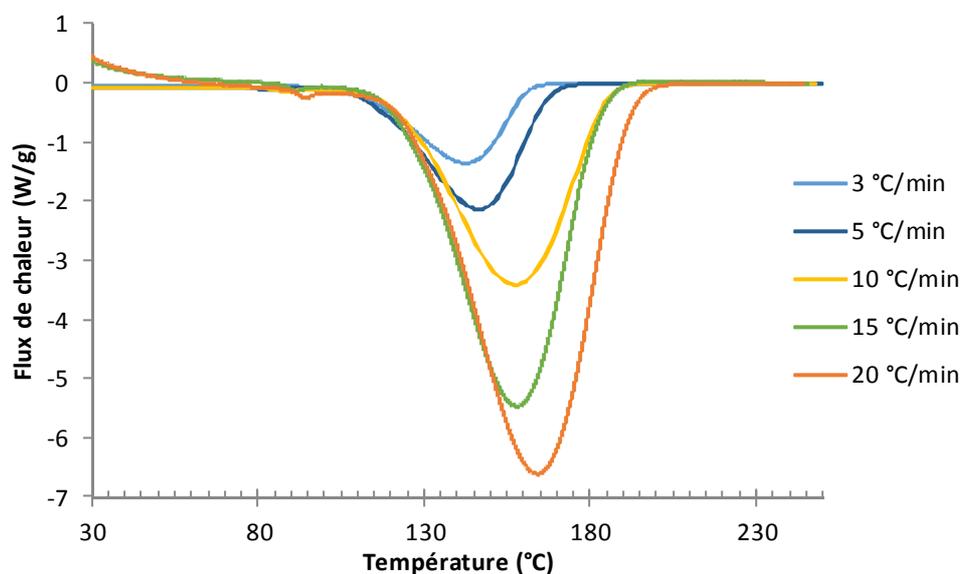


Figure IV-4: Analyse DSC du BS ; à différentes vitesses

Vitesse de chauffe	3 °C/min	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
ΔH_{tot} (J/g)	802 ±5	775 ±5	785 ±5	788 ±5	774 ±5
T_{peak} (°C)	142 ±2	145 ±2	157 ±2	158 ±2	164 ±2
Ti-Tf (°C)	90-170	95-179	100-188	104-202	105-205
Puissance (W/g)	30,0 ±0,2	46,1 ±0,3	89,2 ±0,6	121,2 ±0,8	154,8 ±1

Tableau IV-1: Enthalpies de décomposition, température à l'extremum, températures de début (Ti) et de fin (Tf) de réaction et puissance de la réaction du BS à différentes vitesse de chauffe.

Afin de déterminer la température de décomposition du BS, nous avons utilisé la méthode multi-rampe par TGA, déjà utilisée précédemment (Fig. IV-5 et 6). Pour chaque courbe, la température de décomposition est mesurée à une perte de masse de 2%. La masse résiduelle de l'échantillon égale à 63

% (Fig. IV-5) correspond à la valeur théorique calculée à partir du bilan massique des masses molaires. La température de décomposition est estimée par extrapolation pour une température de chauffe tendant vers zéro à 93 ± 2 °C (Fig. IV-6). Nous observons également l'influence de la vitesse de chauffe sur la température de décomposition du BS. Le fait de chauffer plus rapidement permet de décaler la température de décomposition vers des températures plus élevées.

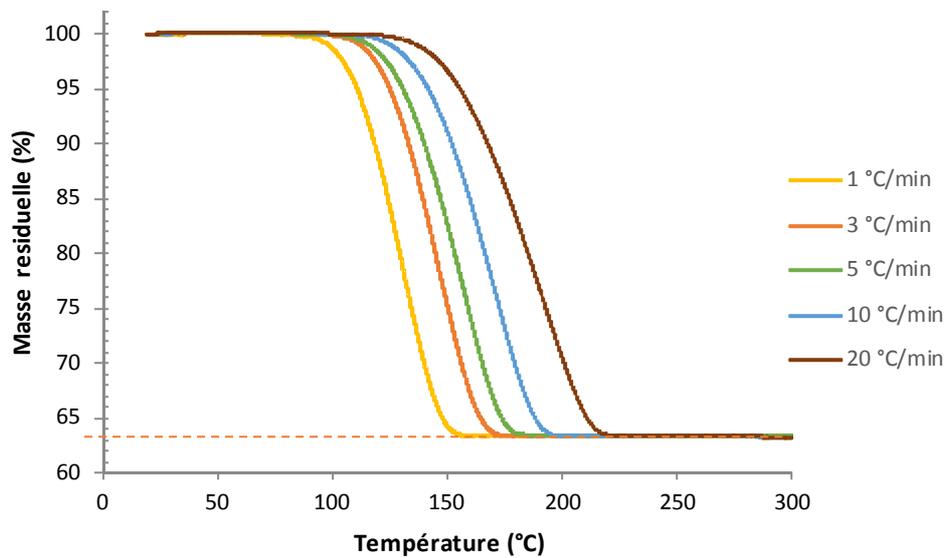


Figure IV-5 : TGA du BS à différentes vitesses de chauffe

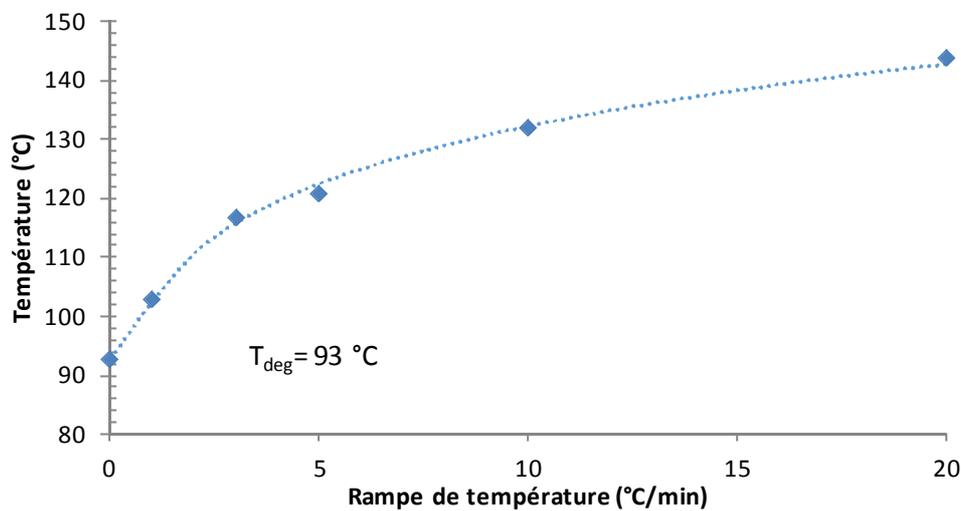


Figure IV-6 : Détermination de la température de dégradation du BS

1.2. Détermination de la température de moussage idéale avec le système [TETM/DDS+BS]

La superposition des analyses DSC du système [TETM/DDS] et du BS permet de mettre en évidence l'antériorité du phénomène de décomposition du BS sur la gélification du système époxy (Fig. IV-7).

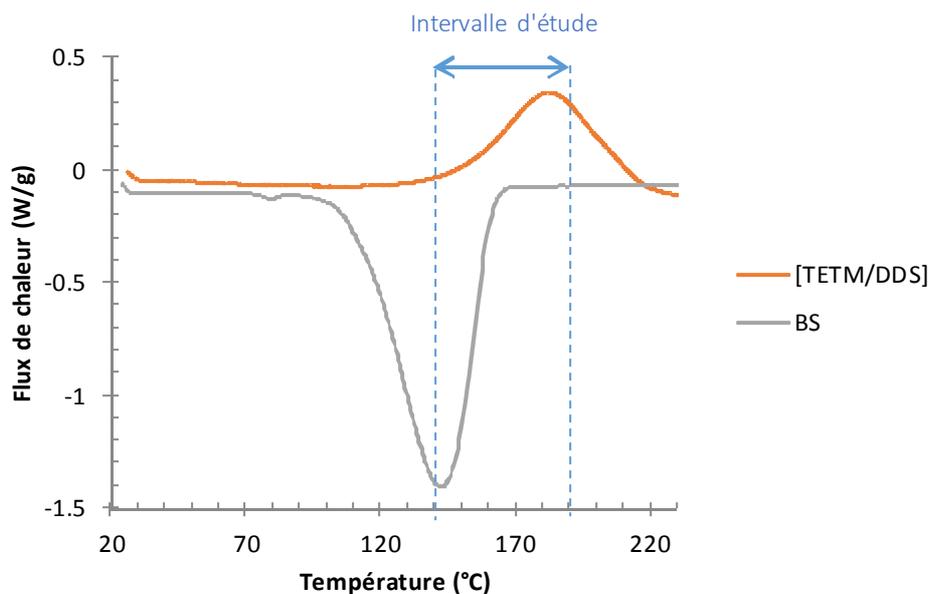


Figure IV-7 : Superposition des analyses DSC du système [TETM/DDS] et du BS, 3°C/min

Nous nous trouvons dans une configuration où la libération du gaz qui découle de la décomposition du BS semble démarrer avant que le mélange réactif ne commence à réticuler. La cinétique des réactions chimiques joue un rôle déterminant. Afin de « caler » la cinétique de réticulation du système époxy sur la cinétique de décomposition du BS, nous allons étudier ces deux phénomènes séparément, comme nous l'avons fait avec l'Expancel®. L'étude est réalisée sur la gamme de température allant de 140 °C à 190 °C afin de cibler la zone de température où les deux réactions peuvent se produire. Des analyses thermogravimétriques (TGA) nous permettront de mesurer le temps de moussage. Le temps de gel sera mesuré en mode isotherme, comme précédemment (voir § III-3.2.2).

1.2.1. Mesure du temps de décomposition du BS par analyse thermogravimétrique (TGA) en mode isotherme

Une rampe de 30 °C/min est appliquée afin d'atteindre rapidement la température d'isotherme. Le temps de début de moussage est pris à une perte de masse de 2% et le temps de fin de moussage correspond à une perte de masse de 36 %.

Bien que la masse résiduelle du BS après décomposition soit égale à 63 % (voir § 1.1), en réalisant un zoom de la figure IV-8 entre les valeurs de 63 % et 65 % de masse résiduelle (Fig. IV-9), nous voyons que le palier de 63 % n'est pas atteint, dans le temps imparti. Ainsi, la quasi-totalité de la décomposition s'effectue dans la gamme de temps correspondant à la perte de masse comprise entre 2 % et 36 %.

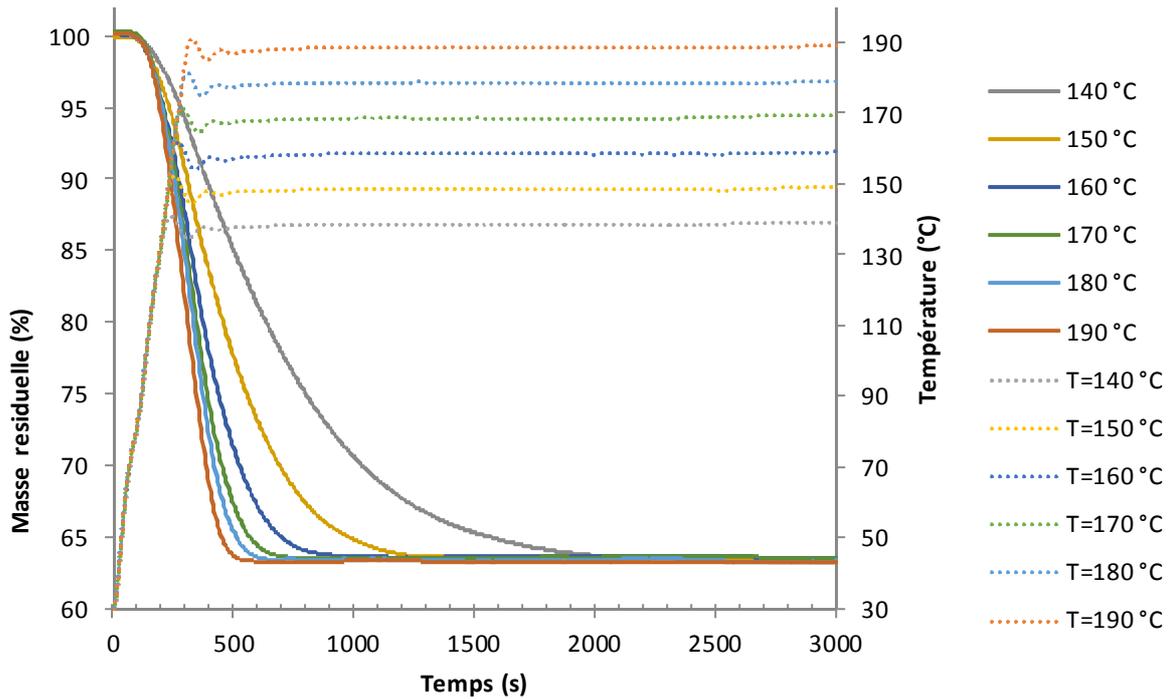


Figure IV-8 : TGA du BS à différentes températures

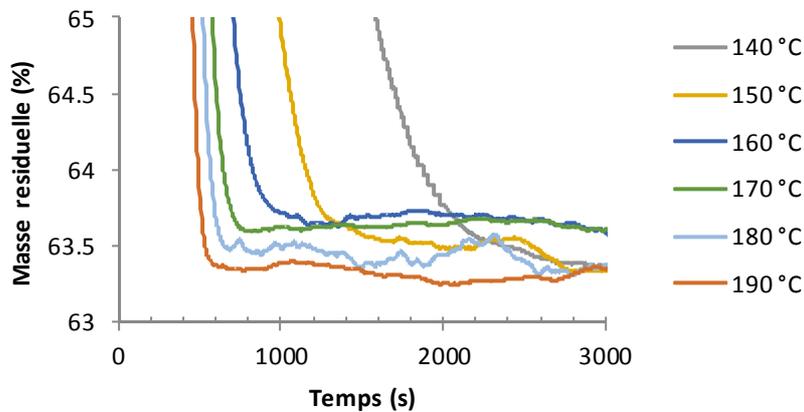


Figure IV-9 : TGA du BS à différentes températures : Zoom entre 63 % et 65 %

Les mesures de temps de gel ont déjà été réalisées pour le système [TETM/DDS] dans la partie 3.2.2 du chapitre III auquel le lecteur pourra se référer.

1.2.2. Corrélation des temps de décomposition du BS et des temps de gel du système [TETM/DDS]

La figure IV-10 rassemble, pour les différentes isothermes les résultats issus des essais de TGA et de mesure de temps de gel ainsi que les photos d'échantillons de mousses [TETM/DDS+BS] réalisées aux températures dédiées. Le pourcentage de BS introduit dans le mélange est égal à 10% de la masse de

[TETM/DDS]. Les échantillons, initialement à température ambiante, sont introduits dans une étuve à la température d'isotherme.

L'épaisseur des échantillons augmente avec la température d'isotherme, jusqu'à 160 °C, puis diminue.

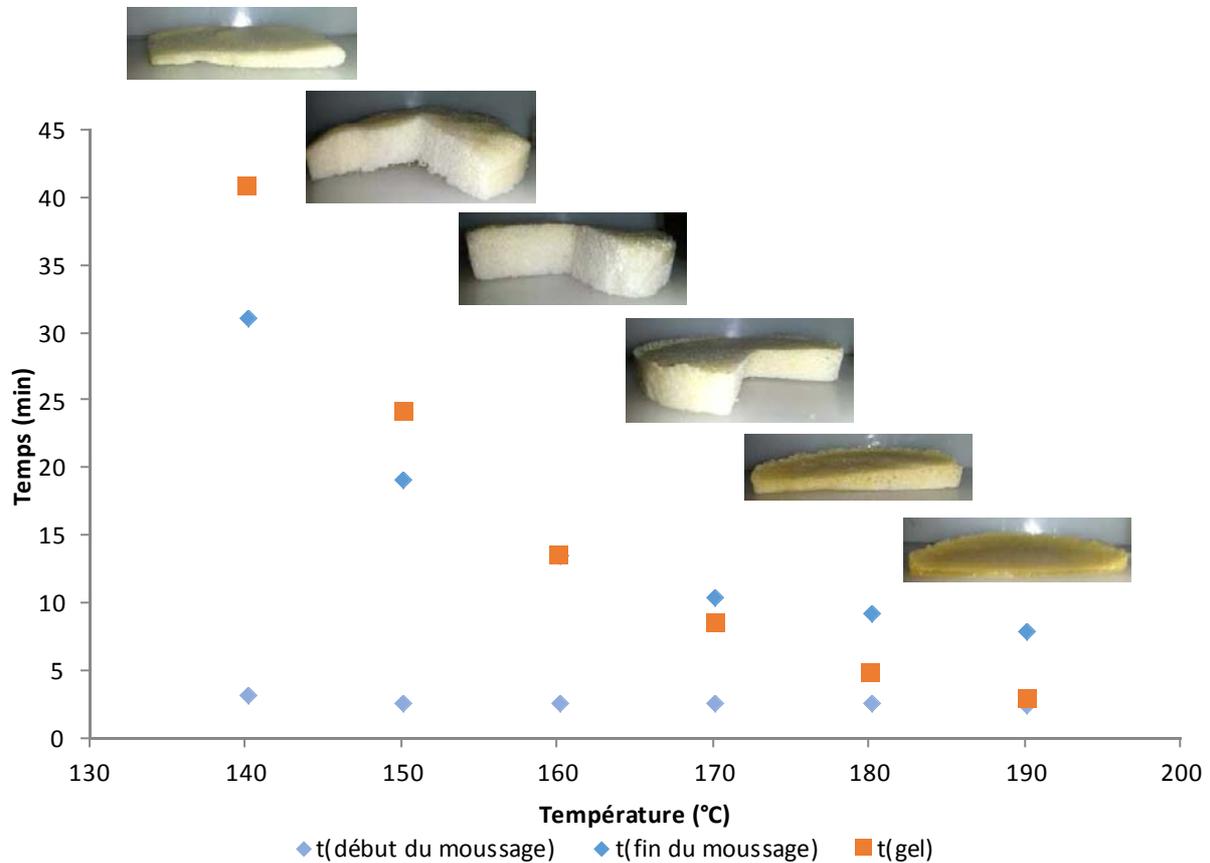


Figure IV-10 : TGA du BS et mesures de temps de gel du système [TETM/DDS] : corrélation des résultats

- A T=140 °C et T=150 °C, le temps de gel est supérieur au temps de fin de moussage. En d'autres termes, la décomposition du BS serait terminée alors que le système époxy n'a pas atteint son point de gel, offrant au gaz la possibilité de se diffuser et de s'échapper avant expansion. En effet contrairement à l'Expancel®, le gaz issu de la décomposition du BS se diffuse plus librement. C'est l'augmentation de la viscosité qui permet de limiter cette diffusion et ainsi d'expanser le matériau. Le temps entre la fin du moussage et le temps de gel est plus grand à 140 °C qu'à 150 °C et l'échantillon à 140 °C est moins expansé que celui à 150 °C, ce qui vient corroborer cette hypothèse. D'autre part, la viscosité du mélange à t(fin de moussage) permet un relatif maintien de la mousse.

- A T=160 °C, le temps de gel et le temps de fin de moussage coïncident. Cela laisse supposer que l'expansion est optimale. L'échantillon réalisé permet de corroborer cela.

- A $T=170\text{ °C}$, le temps de gel est inférieur au temps de fin de moussage. L'échantillon est moins expansé qu'à $T=160\text{ °C}$. La gélification survient avant la fin de la décomposition du BS donc l'expansion est stoppée alors qu'il reste du gaz « disponible ».

- Cette tendance est confirmée à $T=180\text{ °C}$ puis à $T=190\text{ °C}$, où le temps imparti au moussage est de plus en plus court. Ce qui se traduit par un échantillon faiblement moussé à 180 °C et quasiment non moussé à 190 °C .

Cette méthodologie permet de déterminer une température optimale de moussage. Cependant, bien que cette approche nous donne des résultats probants qui se vérifient par la mise en œuvre des échantillons, certains points nous interrogent. En effet, nous avons étudié les phénomènes séparément, à savoir la réticulation du système époxy d'une part et la décomposition du BS d'autre part. Or, ces deux réactions, l'une exothermique et l'autre endothermique influe assurément l'une sur l'autre. Nous proposons alors de réaliser le suivi de l'avancement de la réaction du système [TETM/DDS] ainsi que du mélange [TETM/DDS+BS] en mode isotherme par DSC et de les comparer.

1.2.3. Comparaison des analyses DSC des mélanges [TETM/DDS] et [TETM/DDS+BS] en mode isotherme

Nous avons mesuré, par DSC, le flux de chaleur libéré par les différentes réactions, au cours du temps à une température donnée. Le flux thermique est mesuré à différentes températures : 130 °C , 150 °C ; 160 °C ; 170 °C et 180 °C . Une rampe de température de 5 °C/min est appliquée jusqu'à atteindre la température d'isotherme. Les essais sont conduits jusqu'à la stabilisation du flux. Cette valeur constante est prise comme ligne de base, ainsi la valeur finale de chaque courbe est nulle. Dans un premier temps, ces essais ont été réalisés sur des échantillons du système [TETM/DDS] (Fig. IV-11) et du BS seul (Fig. IV-12), puis du mélange [TETM/DDS+BS] (Fig. IV-13). Les capsules DSC utilisées sont préalablement percées, car le dégagement gazeux se produisant lorsque le BS se décompose est susceptible de desceller le couvercle sous la pression.

Pour chaque courbe du système [TETM/DDS] (Fig. IV-11), lorsque l'on passe de la rampe en température à l'isotherme, on observe une brusque augmentation du flux. Ceci est dû à un changement de la ligne de base calculé par l'appareil de mesure est n'est donc pas représentatif d'un flux de chaleur lié à l'échantillon. Pour les températures 170 °C et 180 °C , il est remarquable qu'une partie non négligeable de la réaction de réticulation démarre avant l'isotherme. Cependant pour chaque température, le flux atteint une valeur maximale avant de diminuer. Plus l'isotherme est élevée, et plus la réaction est rapide.

Concernant le BS seul (Fig. IV-12), la réaction de décomposition se produit en grande partie, voire en totalité, pendant la montée en température à 5 °C/min. Ainsi, à part pour la température 130 °C, le pic de décomposition apparait au bout d'un même temps t.

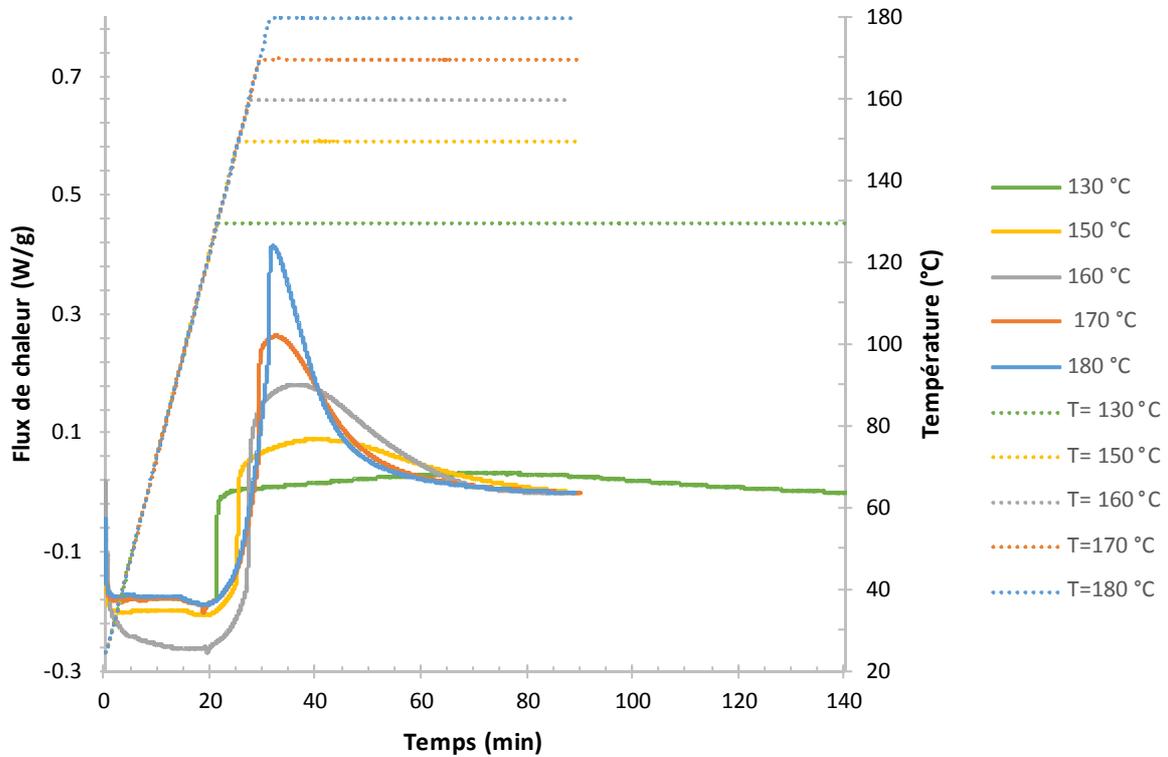


Figure IV-11 : Flux de chaleur en fonction du temps du système [TETM/DDS]

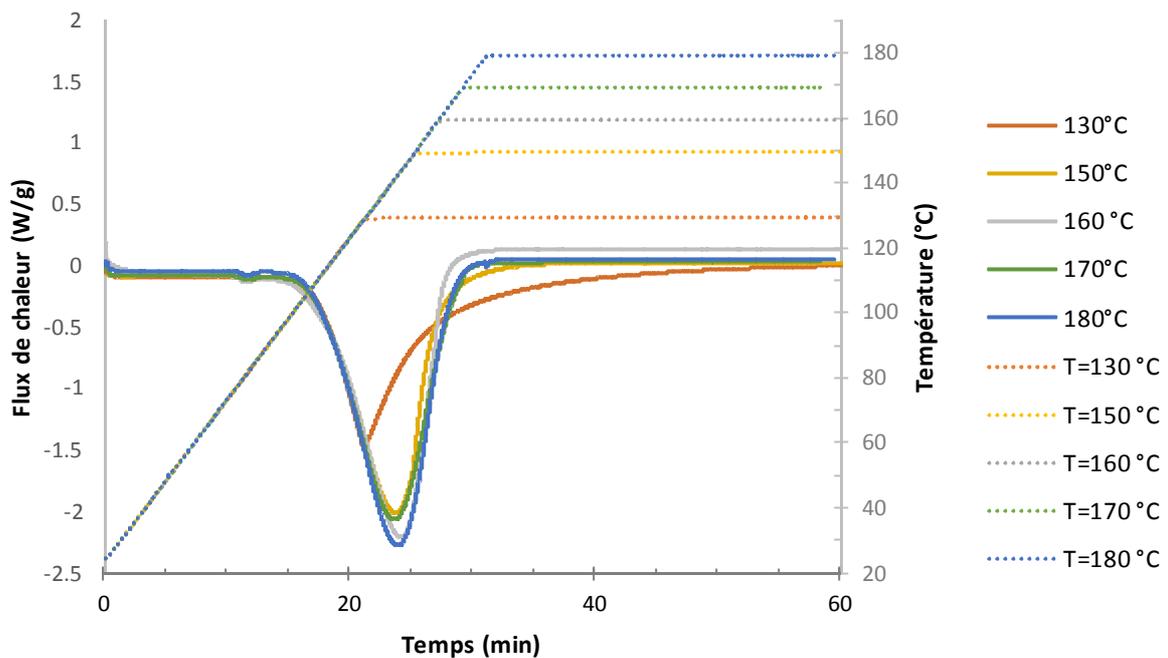


Figure IV-12 : Flux de chaleur en fonction du temps du système [BS]

Pour chacune des courbes est relevée la valeur des temps correspondants aux pics des flux de chaleur, pour le système TETM/DDS et le BS. Ces valeurs sont représentées sur la figure IV-13. Quel que soit l'isotherme, le pic du BS se produit au bout d'un temps t antérieur au pic de la réticulation.

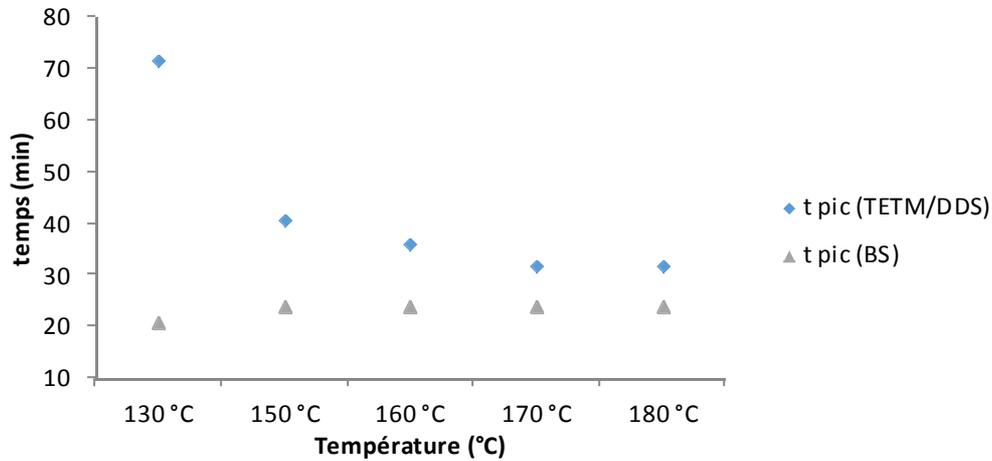


Figure IV-13 : Comparaison des valeurs de temps correspondants aux pics des flux du système [TETM/DDS] et du BS

Considérons maintenant le mélange [TETM/DDS+BS]. Sur le graphe rassemblant les signaux du mélange (Fig. IV-14), pour chaque température, le signal du flux de chaleur subit une perturbation, liée à la décomposition endothermique du BS.

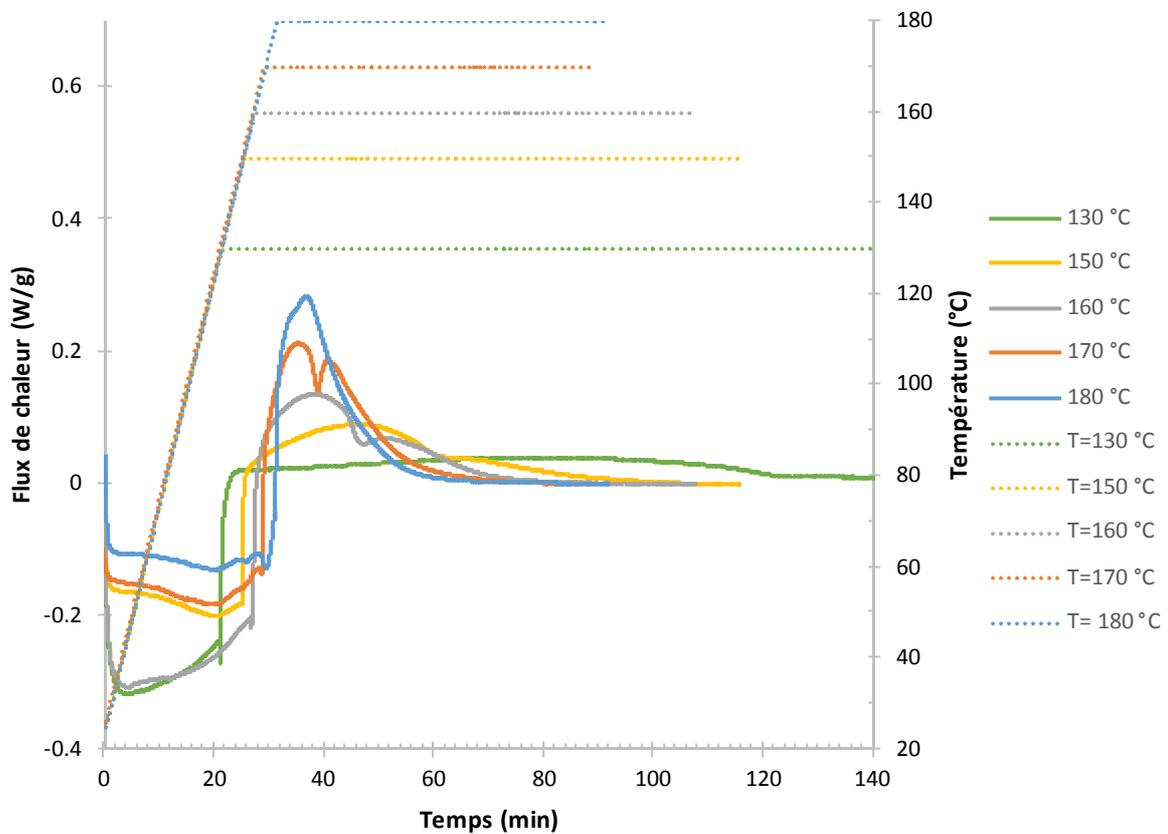


Figure IV-14 : Flux de chaleur en fonction du temps du mélange [TETM/DDS+BS]

A titre d'exemple, les flux de chaleur correspondant aux mélanges avec et sans BS ont été superposés pour l'isotherme 160 °C (Fig. IV-15)). En soustrayant les valeurs des deux flux, nous obtenons un flux de chaleur endothermique identifié comme étant la décomposition du BS. Nous observons alors que l'exothermie et l'endothermie se réalisent dans la même gamme de température. Le pic du flux endothermique sera pris comme point de référence. La valeur correspondante au pic de ce flux est relevée pour chaque isotherme, ainsi que les valeurs correspondant au pic du flux exothermique, comme indiqué sur la figure IV-15. Nous avons alors comparé les temps aux maxima des courbes des mélanges [TETM/DDS] et [TETM/DDS+BS], notés respectivement « t pic (TETM/DDS) » et « t pic (TETM/DDS+BS) » (Fig. IV-16 a), ainsi que les temps aux pics des courbes du BS seul et du BS dans le mélange [TETM/DDS+BS], notés respectivement « t pic (BS) » et « t pic du BS dans le mélange (TETM/DDS+BS) » (Fig. IV-16 b).

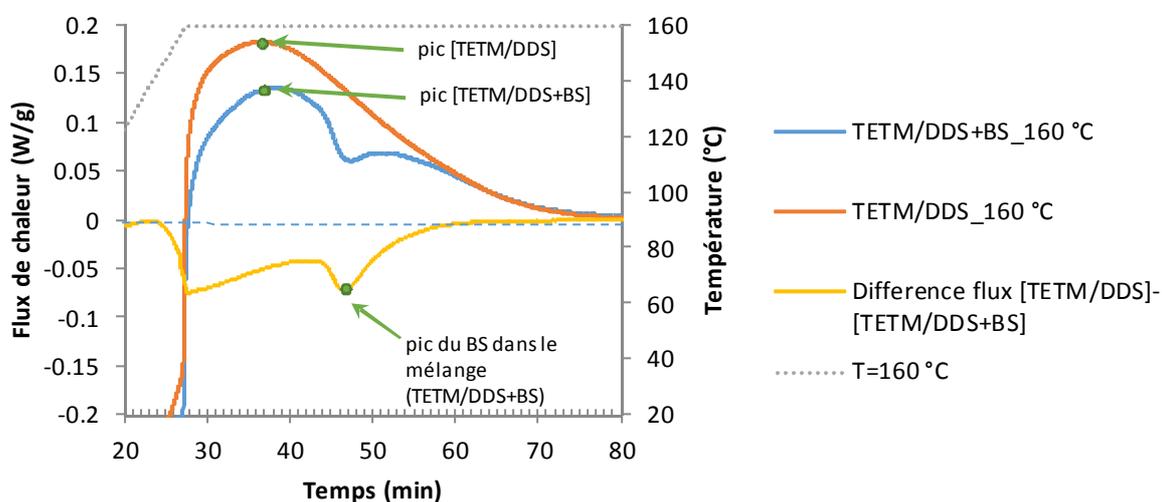


Figure IV-15 : Superposition des analyses DSC à 160 °C du système [TETM/DDS], du mélange [TETM/DDS+BS] et de la différence des deux flux de chaleur

Les maximum des flux exothermiques représentatifs de la réticulation des mélanges [TETM/DDS] et [TETM/DDS+BS] sont relativement proches dans le temps, quel que soit l'isotherme. La tendance montre cependant un retard du pic de réticulation dans le mélange contenant du BS. Par contre, la différence est notable entre les pics correspondant à la décomposition du BS, seul ou dans le mélange [TETM/DDS+BS]. La décomposition du BS est fortement retardée dans le mélange [TETM/DDS+BS]. Il est très probable que la température de décomposition du BS se décale vers les hautes températures de par son environnement sous pression. En effet la viscosité du système résineux, donc la contrainte exercée sur le BS est bien supérieure quel que soit le taux de conversion suivant les isothermes de chauffe. Nous pouvons étayer ce propos en comparant avec l'Expancel® où l'hydrocarbure s'évapore à une température plus haute lorsqu'il se trouve emprisonné dans la capsule thermoplastique (partir III-3.1.2.4).

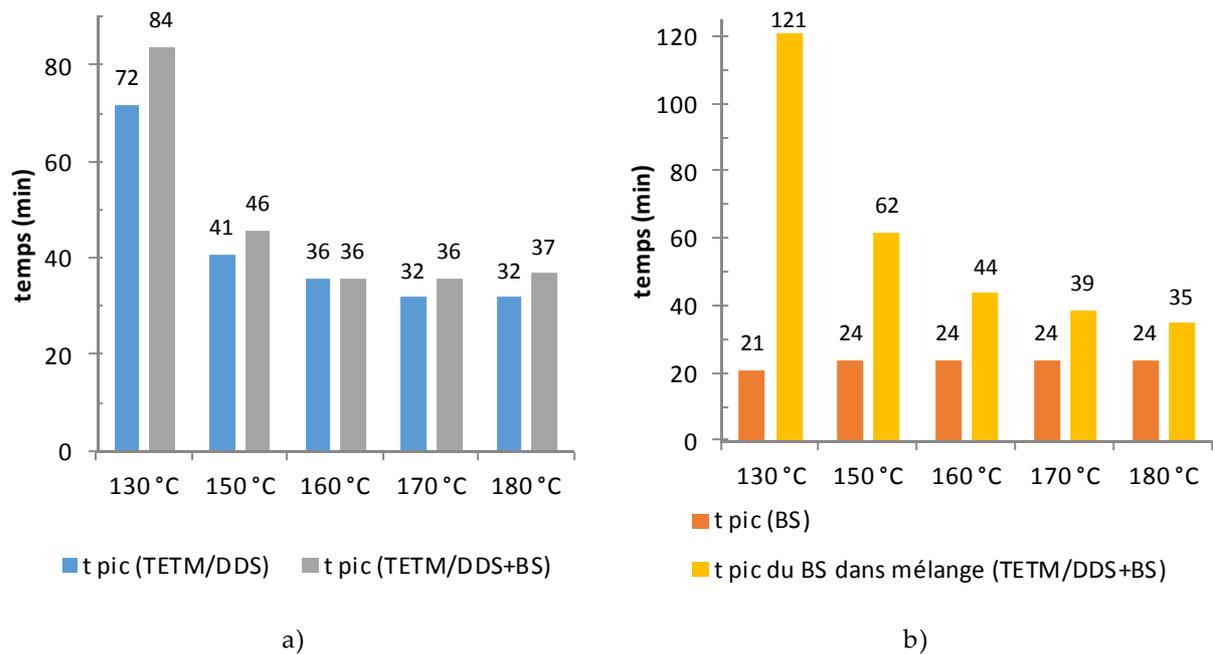


Figure IV-16 : Comparaison des temps liés a) aux pics de réticulation du système époxy dans les mélanges [TETM/DDS] et [TETM/DDS+BS] et b) aux pics de décomposition du BS seul et du BS dans le mélange [TETM/DDS+BS]

L'écart est considérable pour l'isotherme 130 °C et diminue progressivement à mesure que l'isotherme augmente. Au même titre que l'influence des vitesses de chauffe (tableau IV-2), une température isotherme qui augmente aura pour conséquence une plus forte puissance thermique apportée au système pouvant expliquer la diminution de l'écart précité.

Comparons maintenant le temps correspondant au maximum du flux exothermique de réticulation et le pic endothermique lié à la décomposition du BS, dans le mélange [TETM/DDS+BS] (Fig. IV-17). Il est clair que le maximum du pic exothermique arrive avant le pic endothermique obtenu par soustraction des flux de chaleur correspondant aux mélanges avec et sans BS. Cette tendance s'oppose à la réalité expérimentale entre les flux des systèmes [TETM/DDS] et BS séparés. Nous observons cependant que l'écart entre les deux pics diminue lorsque la température augmente. A 180 °C, le pic de décomposition est même antérieur au pic de réticulation. Il semble donc que la décomposition se produit à un stade moins avancé de la réticulation lorsque la valeur de l'isotherme augmente. Pour le prouver, nous allons déterminer le taux de conversion du système époxy, avec et sans ajout du BS.

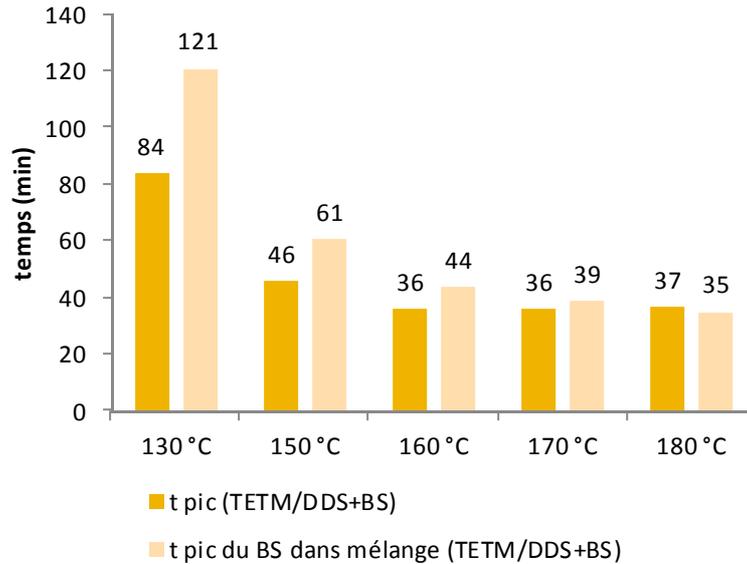


Figure IV-17 : Comparaison des temps liés aux pics de réticulation du système époxy et de décomposition du BS dans le mélange [TETM/DDS+BS]

Nous avons alors retravaillé les courbes des figures IV-11 et IV-14 en faisant correspondre l'instant initial $t=0$ s au début de l'isotherme: le flux libéré durant la montée en température à 5 °C/min n'apparaît donc pas.

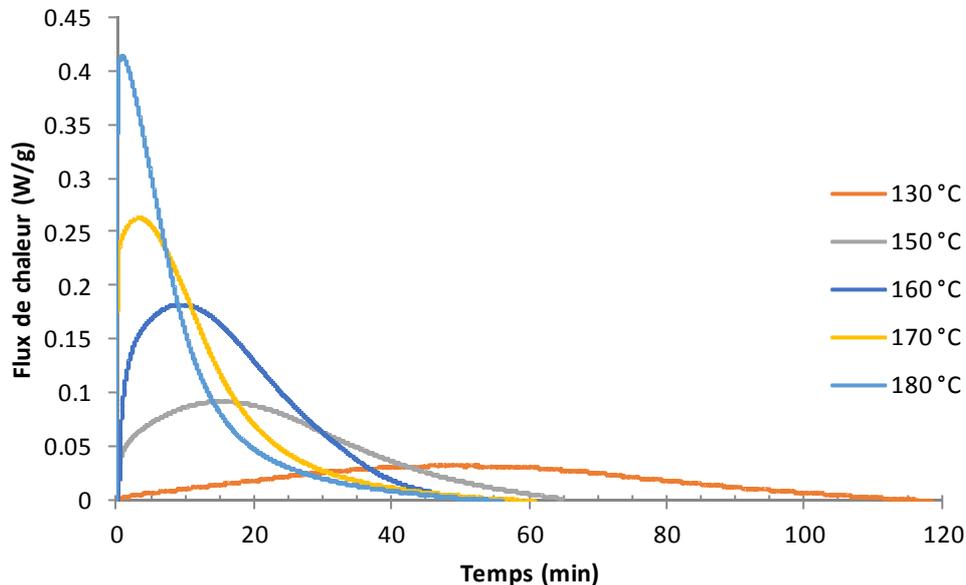


Figure IV-18 : Flux de chaleur en fonction du temps en conditions isothermes du système [TETM/DDS]

La forme des courbes, en « cloche » est caractéristique des réactions auto-catalysées [117], [122], [143]. Nous observons qu'à 170 °C et à 180 °C , la courbe est « coupée » à $t=0$ s. En effet, la réaction a démarré en amont, lors de la montée en température à la vitesse de 5 °C/min , comme nous l'avons mis en évidence précédemment. Par contre, pour le mélange [TETM/DDS+BS], les courbes à 170 °C et

180 °C ne sont pas coupées, signe que la réticulation n'a pas ou peu démarrée. En effet, comme montré sur la figure IV-16 a), l'ajout du BS dans le système TETM/DDS retarde la réticulation de quelques minutes.

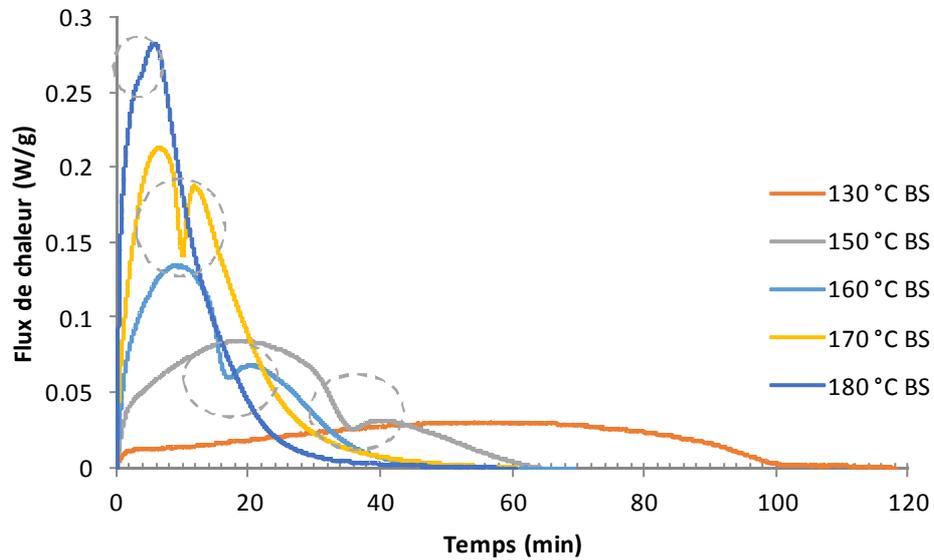


Figure IV-19: Flux de chaleur en fonction du temps en conditions isothermes du mélange [TETM/DDS+BS(10%)]

Le tableau IV-2 rassemble les enthalpies totales correspondant à l'aire sous la courbe pour les mélanges avec et sans BS. A 170 °C et 180 °C, pour le mélange [TETM/DDS], les données ne peuvent être exploitées car à ces températures la réaction de réticulation a démarré en amont de l'isotherme, ce qui fausse les valeurs. La différence des ΔH_{tot} entre mélange avec et sans BS augmente avec la température, signe que la décomposition endothermique diminue l'avancement du taux de conversion. Pour en témoigner les différents taux de conversion $\alpha(t)$ sont regroupés figure IV-20.

Isotherme (°C)	130	150	160
ΔH_{tot} (J/g) [TETM/DDS]	132	196	275
ΔH_{tot} (J/g) [TETM/DDS+BS (10 %)]	134	172	191
Différence des ΔH_{tot} (J/g)	2	24	84

Tableau IV-3 : Enthalpies totales des mélanges [TETM/DDS] et [TETM/DDS+BS (10 %)] en mode isotherme.

Le degré d'avancement ou taux de la réaction α est défini par l'équation IV-3:

$$\alpha = \Delta H_p / \Delta H_{tot} \quad \text{Équation IV-3}$$

Avec ΔH_p , l'enthalpie partielle cumulée à l'instant t.

L'enthalpie totale de réticulation ΔH_{tot} correspond à la valeur obtenue en balayage dynamique à une vitesse de 15 °C/min pour le système TETM/DDS, car c'est à cette vitesse que l'enthalpie était maximale, et donc que le plus d'entités chimiques ont été converties (voir § III-2.1.3). Cette valeur

égale à 358 ± 3 J/g correspond donc à un taux de conversion égale à 1 dans le calcul. Comme attendu, les thermogrammes obtenus montrent que la conversion finale augmente avec la température pour un mélange donné.

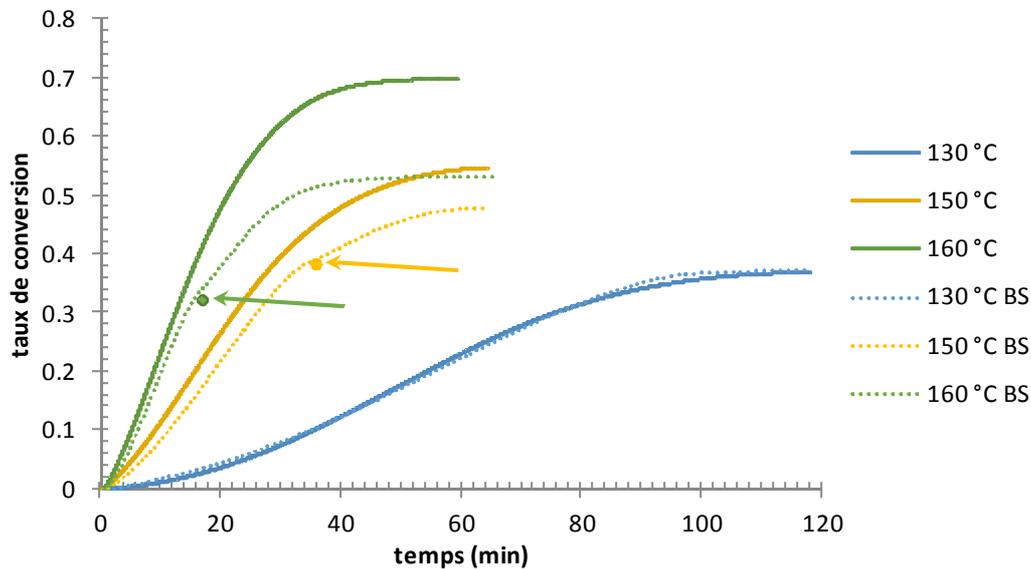


Figure IV-20: Influence de la température sur l'évolution cinétique de l'avancement de la réaction de réticulation du système [TETM/DDS] avec et sans BS.

A 130 °C, les évolutions du taux de conversion des mélanges contenant ou non du BS sont similaires. En effet, à cette température la réticulation est très lente et les bulles issus de la décomposition du BS remontent à la surface du mélange, trop liquide pour les emprisonner, ce qui explique que la cinétique soit quasiment la même avec ou sans BS.

A 150 °C et à 160 °C, la différence des taux de conversion entre les mélanges contenant ou non du BS apparaît clairement. De plus la différence entre le taux de conversion final des mélanges avec et sans BS augmente avec la température. On s'attend alors à observer une perte de tenue thermomécanique de l'échantillon moussé par rapport à l'échantillon non moussé, avec une différence relative d'autant plus importante que la température de cuisson est haute.

Sur les courbes figure IV-20 représentatives du taux de conversion du mélange [TETM/DDS+BS], apparaît une perturbation due à la présence du BS, repérée par un point et une flèche. L'écart à la courbe sans BS est fortement accentué à partir de cette perturbation. Nous avons alors déterminé la valeur de taux de conversion au temps d'apparition de cette perturbation dans le mélange [TETM/DDS+BS], aux isothermes 150 °C, 160 °C, 170 °C et 180 °C. Rappelons que pour le mélange [TETM/DDS+BS] la réaction de réticulation n'a pas ou peu démarrée en amont de l'isotherme. Le temps d'apparition du pic de BS ($t(\text{pic du BS})$) correspond à la perturbation, entourée sur la figure IV-19 pour chaque isotherme. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-3. A 180 °C, l'inflexion

n'étant pas visible, nous nous sommes référés à la figure IV-19 pour connaître le temps au bout duquel la perturbation se produit.

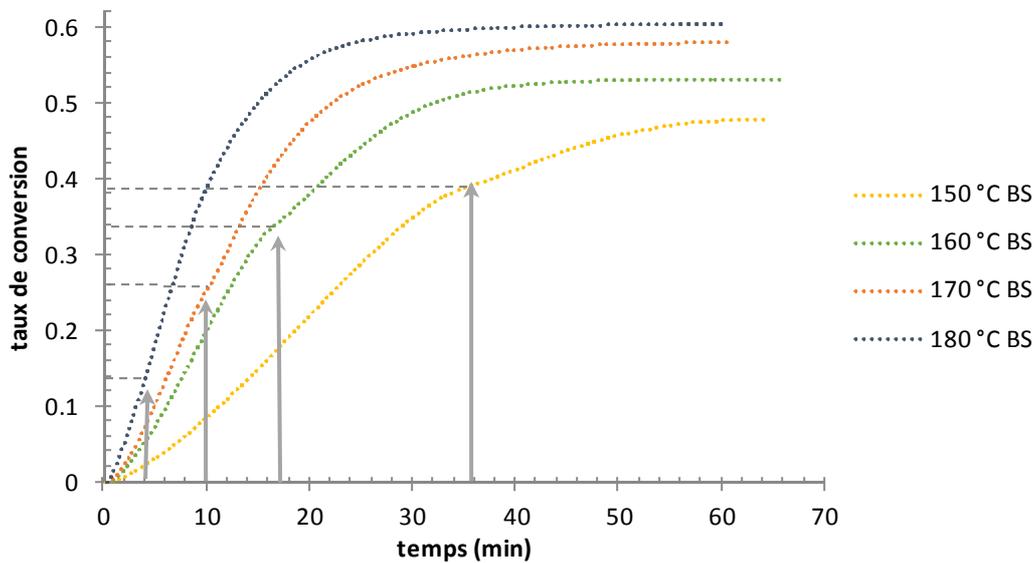


Figure IV-21 : Détermination des taux de conversion correspondant au pic de BS dans le mélange [TETM/DDS+BS]

Température (°C)	150	160	170	180
t(pic du BS) (min)	36	17	10	4
α (t _{pic} du BS)	0,39	0,34	0,26	0,14

Tableau IV-4 : Taux de conversion correspondant au pic du BS, pour différentes températures de cuisson

Les valeurs obtenues montrent que le taux de conversion lorsque le pic du BS se produit, diminue lorsque la température augmente. Donc plus la température est haute, moins le réseau époxy est formé lorsque la décomposition du BS se produit.

Il est intéressant de comparer ces taux de conversion à la valeur du taux de conversion au temps de gel, noté α_{gel} . La gélification est iso-conversionnelle, c'est-à-dire que α_{gel} est constant pour un système époxy/amine donné, quel que soit la température de cuisson [119]. Nous avons reporté les valeurs de temps de gel déterminées, dans la partie III-3.2.2, sur les courbes des taux de conversion en fonction du temps déterminés par analyses DSC réalisés en mode isotherme, et nous en avons déduit la valeur du taux de conversion au point de gel. Nous obtenons une valeur expérimentale $\alpha_{gel}(exp) = 0,35 \pm 0,03$.

Ces résultats permettent de corroborer les conclusions réalisées dans la partie 1.2.2. En effet, précédemment, nous avons comparé le temps de gel du système époxy au temps de décomposition du BS. Avec la détermination du taux de conversion du système époxy lorsque l'endothermie de décomposition du BS se produit (α (t_{pic} du BS)) nous avons une information sur l'état du système époxy lorsque les bulles se forment. Ainsi, plus α (t_{pic} du BS) est petit devant α_{gel} , et plus le réseau époxy

est « liquide » lorsque les bulles de gaz se forment. Plusieurs auteurs ont montré qu'une viscosité trop faible augmentaient l'occurrence de la coalescence [32], [132]. On s'attend alors à générer de la coalescence, menant à une hétérogénéité de la taille des bulles. Il est donc préférable d'avoir un $\Delta\alpha$ (avec $\Delta\alpha = \alpha_{\text{gel}(\text{exp})} - \alpha(t_{\text{pic du BS}})$) petit pour avoir un réseau époxy avancé lorsque le dégagement gazeux se produit et ainsi limiter la coalescence et optimiser la répartition en taille des bulles. D'autre part, il faut que le point de gel soit atteint rapidement, une fois le dégagement gazeux réalisé, afin de limiter l'échappement du gaz par diffusion. Le temps de gel du système TETM/DDS, déterminé dans la partie 3.2.2 du chapitre III, est un paramètre pertinent : nous devons alors trouver un compromis entre $\Delta\alpha$ le plus petit possible et t_{gel} petit également. La figure IV-22 permet de visualiser sur un même graphique ces deux paramètres. Le meilleur compromis semble donc être la température 160°C, où $\Delta\alpha=0,1$. Cela confirme les résultats de la partie 1.2.2 où une visualisation des échantillons moussés avait conclu que 160°C était la température optimale de moussage.

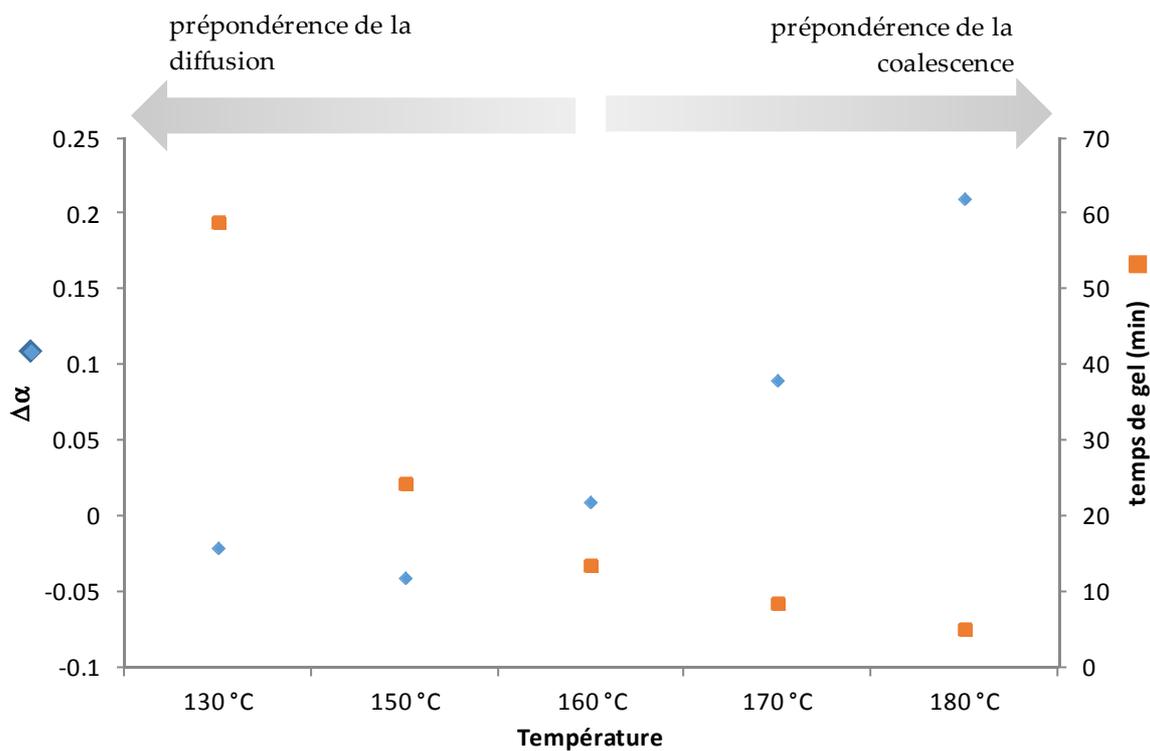


Figure IV-22 : Détermination graphique de la température avec le meilleur compromis entre $\Delta\alpha$ et t_{gel} les plus petits possible

Par ces différents essais, nous avons montré que l'endothermie et l'exothermie se développaient dans la même gamme de température et que plus l'isotherme de cuisson était élevée, plus la décomposition s'amorçait pour des faibles taux d'avancement de réaction. $\Delta\alpha$ est une donnée pratique pour mesurer

l'état du milieu réactionnel qui reçoit le gaz issu de la décomposition du BS et prédire l'occurrence du phénomène de coalescence des bulles.

Nous nous proposons maintenant de jouer sur la vitesse de chauffe afin d'étudier la compétition entre la réticulation et la décomposition. Dans la suite de ce chapitre, nous allons aussi introduire un second système époxy : [TETM/IPDA] et nous étudierons les cinétiques des réactions de réticulation des systèmes [TETM/IPDA] et [TETM/DDS] mais également des mélanges [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS] en mode dynamique.

1.3. Introduction d'un second système époxy : [TETM/IPDA] et suivis cinétiques des réactions

Nous proposons d'étudier un système dans lequel l'ordre des réactions, si la décomposition et la réticulation sont prises séparément, est inversé par rapport au système [TETM/DDS+BS], donc où l'exothermie de réticulation précède l'endothermie de décomposition du BS. Nous avons alors utilisé un durcisseur différent. En effet l'association du durcisseur cycloaliphatique Isophorone diamine (IPDA) (Fig. IV-23) avec le TETM décale la réaction vers des températures plus basses, en comparaison avec le système TETM/DDS, comme le montrent les analyses DSC représentées sur la figure IV-24. L'idée est de souligner le rôle de la cinétique dans la formation des mousses ainsi que l'influence mutuelle de la réticulation exothermique et de la décomposition endothermique. Des analyses DSC réalisées à différentes vitesses sur le système [TETM/IPDA] (Fig. IV-25) mettent en évidence un épaulement qui apparaît aux vitesses supérieures ou égale à 10 °C/min. Il semble que la réaction s'effectue en deux temps. En effet, le premier pic est caractéristique de la réaction entre la fonction oxyrane et l'hydrogène de l'amine primaire (Fig. III-11-a) et le second pic à plus haute température est lié à la réaction de l'hydrogène de l'amine secondaire (Fig. III-11-b) [93], l'amine primaire étant plus réactive que l'amine secondaire.

Le mélange TETM/IPDA est réalisé, sous agitation à 40 °C, dans les proportions stœchiométriques, avec 78 % de TETM pour 22 % d'IPDA en masse. Contrairement au DDS qui est solide à température ambiante, l'IPDA se trouve à l'état liquide. La température de 40 °C favorise la fluidification du TETM en présence de l'IPDA, car on se rapproche de sa température de ramollissement ($T = 45\text{ °C} - 55\text{ °C}$).

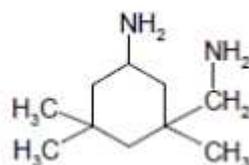


Figure IV-23 : Formule chimique de l'isophorone diamine (IPDA)

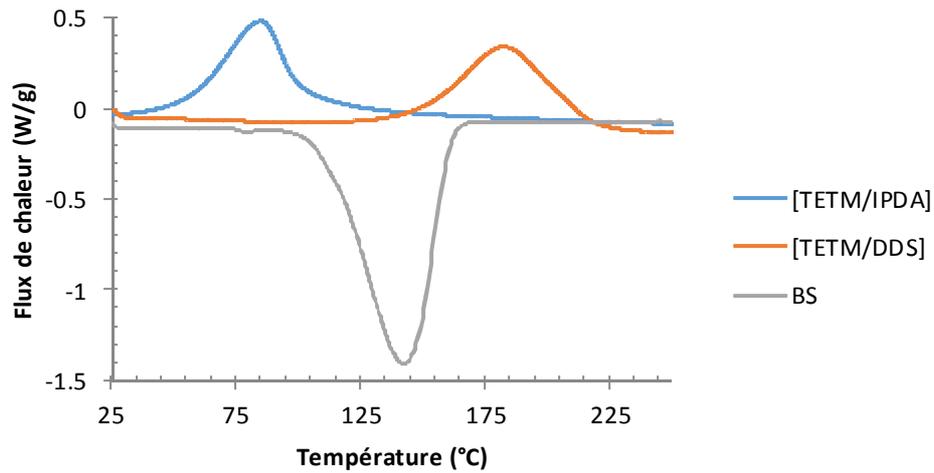


Figure IV-24 : Analyses DSC : Superposition des courbes des systèmes [TETM/IPDA] et [TETM/DDS] et du BS, à 3°C/min.

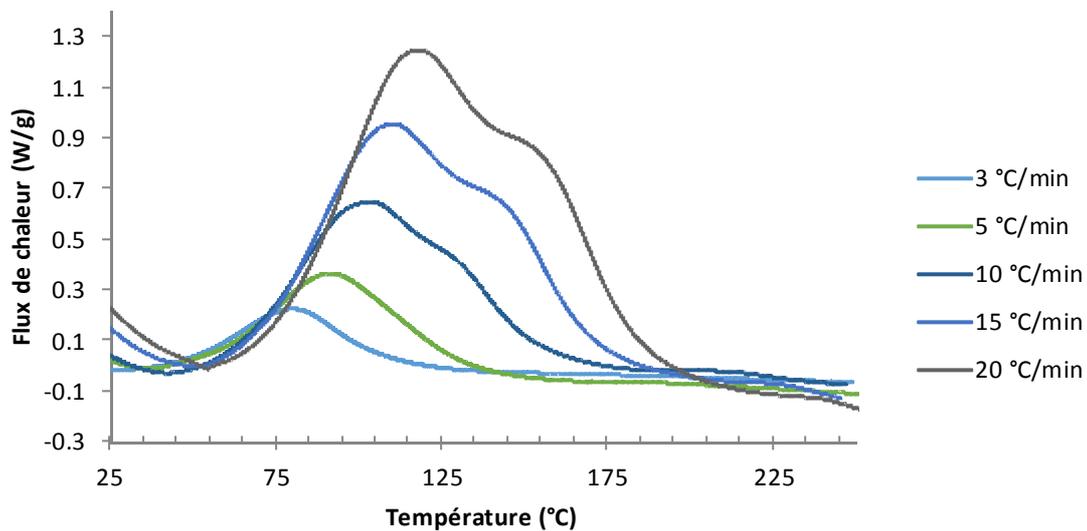


Figure IV-25 : Analyses DSC du système [TETM/IPDA] à différentes vitesses

Nous allons dans un premier temps étudier les phénomènes de réticulation et de décomposition séparément puis nous considérerons les mélanges [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS].

1.3.1. Analyses et comparaisons des réactions de réticulation des systèmes époxy et de décomposition du BS en mode dynamique

Nous savons que la vitesse de chauffe a une influence sur la température à laquelle surviennent les réactions chimiques. Nous sommes en présence de deux réactions chimiques distinctes : la réticulation du système époxy et la décomposition du BS. Nous avons réalisé des analyses DSC des systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA] et du BS à différentes vitesses de chauffe : 3 °C/min ; 5 °C/min ; 10

°C/min ; 15 °C/min et 20 °C/min. Pour chaque vitesse, les températures correspondant au maximum du pic (T_{pic}), et les températures de début et de fin (T_i et T_f) sont relevées. Ces analyses sont superposées sur les figures IV-26 et 27 et les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-5.

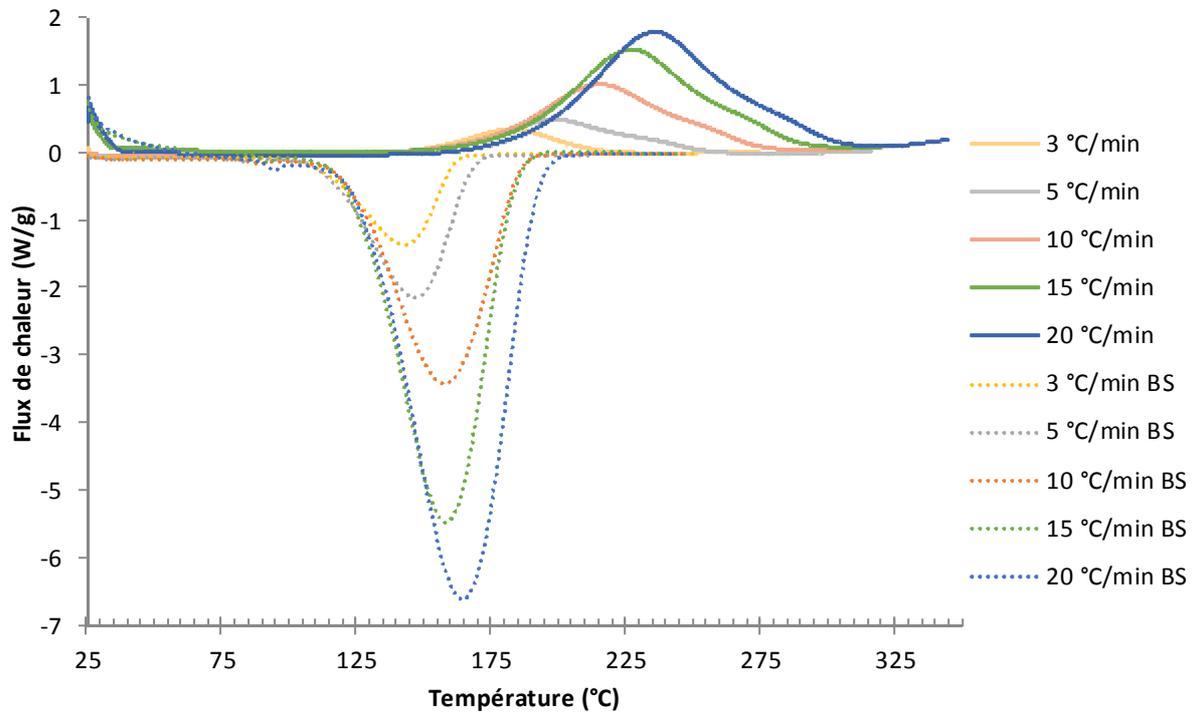


Figure IV-26 : Superposition des analyses DSC du système TETM/DDS et du BS ; à différentes vitesses

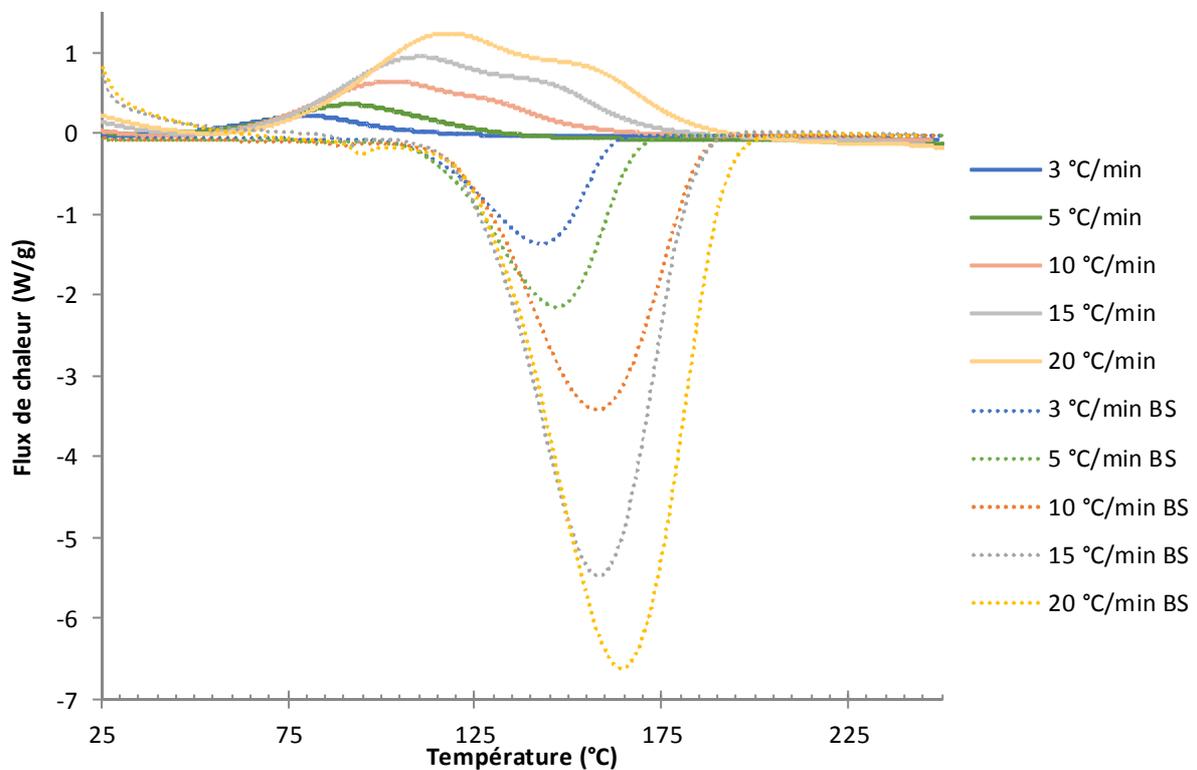


Figure IV-27 : Superposition des analyses DSC du système [TETM/IPDA] et du BS ; à différentes vitesses

	Vitesse de chauffe	3 °C/min	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
TETM/DDS	T_{pic} (°C)	182 ±1	198 ±1	215 ±1	227 ±1	236 ±1
	ΔH_{tot} (J/g)	312 ±3	343 ±3	344 ±3	358 ±3	327 ±3
	Ti-Tf (°C)	105-240	110-276	116-292	132-308	137-320
TETM/IPDA	T_{pic} (°C)	85 ±1	91 ±1	103 ±1	111 ±1	119 ±1
	T_{pic2} (°C)	-	-	125 ±1	137 ±1	149 ±1
	ΔH_{tot} (J/g)	227 ±3	250 ±3	269 ±3	281 ±3	305 ±3
	Ti-Tf (°C)	25-240	36-245	41-246	50-245	53-250
BS	T_{pic} (°C)	142 ±1	145 ±1	157 ±1	158 ±1	164 ±1
	ΔH_{tot} (J/g)	802 ±5	775 ±5	785 ±5	788 ±5	774 ±5
	Ti-Tf (°C)	90-170	95-179	100-188	104-202	105-205

Tableau IV-5 : Températures T_{pic} des systèmes époxy et du BS en fonction de la vitesse de chauffe.

Le taux de conversion en fonction de la température a été déterminé pour le système TETM/IPDA (Fig. IV-28), selon la même méthode que pour le système [TETM/DDS] dans la partie 2.1.3 du chapitre III.

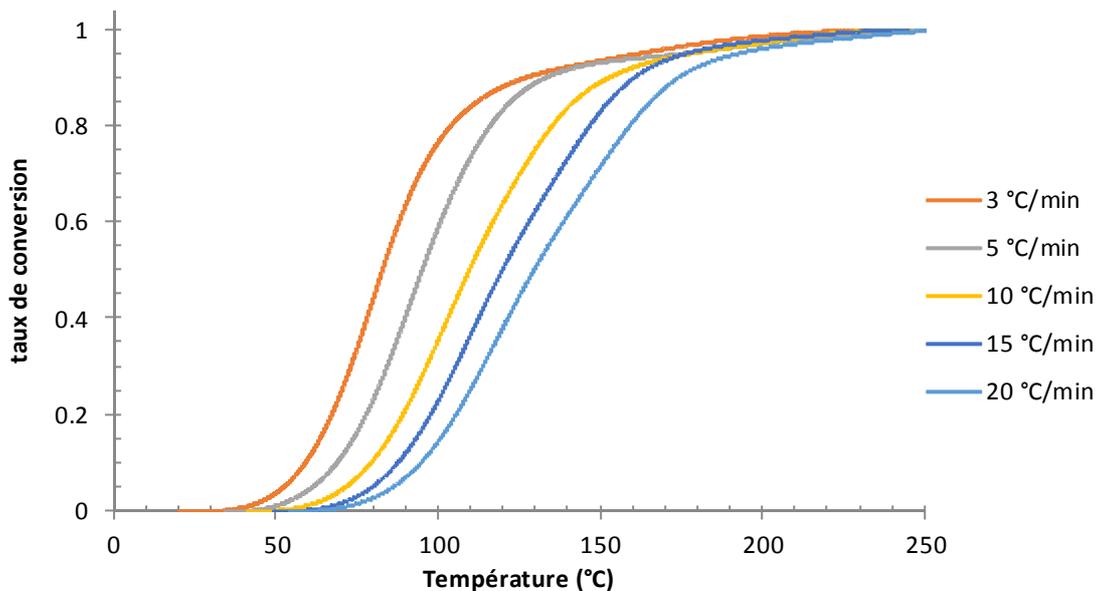


Figure IV-28 : Taux de conversion du système [TETM/IPDA] en fonction de la température

Nous avons représenté les plages de températures des réactions de réticulation et de décomposition pour chaque vitesse de chauffe (Fig. IV-29). Considérons le système TETM/DDS et le BS : nous observons clairement que quelle que soit la vitesse de chauffe, les réactions se chevauchent et la décomposition du BS démarre avant la polymérisation du système époxy. Pour le système TETM/IPDA et le BS, la réticulation est initiée avant que la décomposition ne débute, pour toutes les vitesses testées. La réaction s'étale sur une large gamme de température. Ce n'est cependant pas représentatif car le signal du flux n'est pas symétrique, comparé au système TETM/DDS. Si l'on

considère, par exemple la vitesse de 3 °C/min, la réaction s'étale de 25 °C à 240 °C, cependant d'après la Figure IV-28 à 130 °C, 90 % des entités chimiques ont déjà réagi.

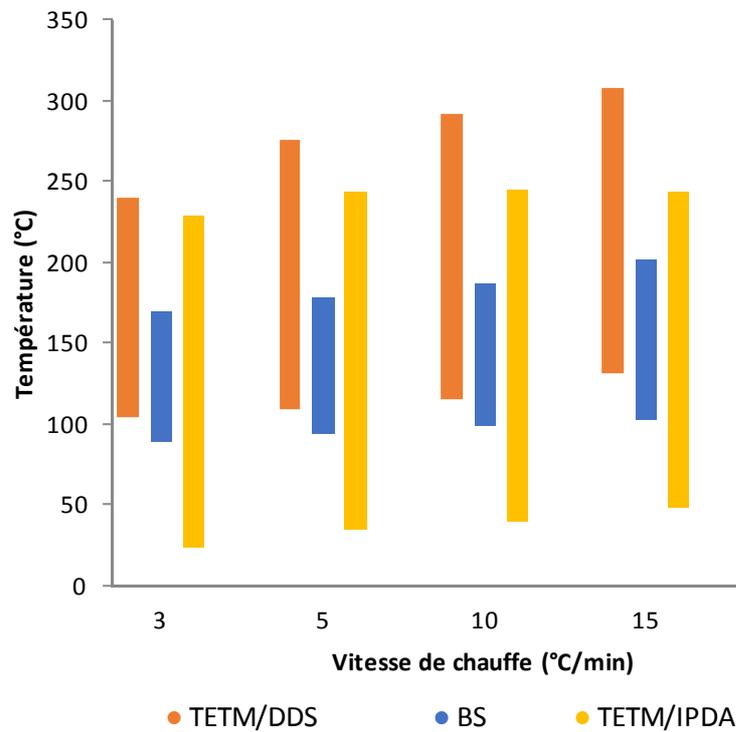


Figure IV-29 : Plages de températures associées à la réticulation des systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA] et à la décomposition du BS, en fonction de la vitesse de chauffe.

Cette représentation est trop approximative et ne permet pas de savoir comment évolue la réaction de réticulation par rapport à la décomposition, en fonction de la vitesse de chauffe. Nous avons alors cherché une représentation plus explicite. En raisonnant à partir des valeurs T_{pic} (température associée au pic des courbes), nous pouvons appliquer la méthode de Kissinger [144], qui permet de modéliser, sous forme de droite, la relation entre la vitesse de chauffe β et la valeur au maximum du pic T_{pic} . Si cette idée est recevable pour le système TETM/DDS, elle pose problème pour le système TETM/IPDA. En effet, pour ce dernier système, un second pic lié à la réaction de l'amine secondaire apparaît, pour les vitesses supérieures à 5 °C/min. Nous allons donc faire apparaître les deux températures sur la représentation graphique.

Le modèle de Kissinger, basé sur des analyses DSC, permet d'écrire l'équation IV-4:

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_{pic}^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_{pic}}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad \text{Équation IV-4}$$

où β est la vitesse de chauffe, T_{pic} la température du pic exotherme en Kelvin, R la constante des gaz parfaits et E_a l'énergie d'activation de la réaction en J/mol.

Le tracé de $\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_{pic}^2}\right) \right]$ en fonction de $\left[\frac{1}{T_{pic}} \right]$ nous permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation des réactions de réticulation des systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA] et de la réaction de décomposition du BS. Cette énergie correspond à l'énergie nécessaire pour initier un processus chimique. Pour le système TETM/IPDA, nous avons utilisé la valeur T_{pic} associé au premier pic. Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$E_a(\text{TETM/DDS}) = 61 \pm 1 \text{ kJ/mol}$$

$$E_a(\text{TETM/IPDA}) = 59 \pm 1 \text{ kJ/mol}$$

$$E_a(\text{BS}) = 117 \pm 2 \text{ kJ/mol}$$

Les valeurs obtenues pour les systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA] sont proches des valeurs généralement trouvées dans la littérature pour des systèmes époxy [93], [115], [145], [146].

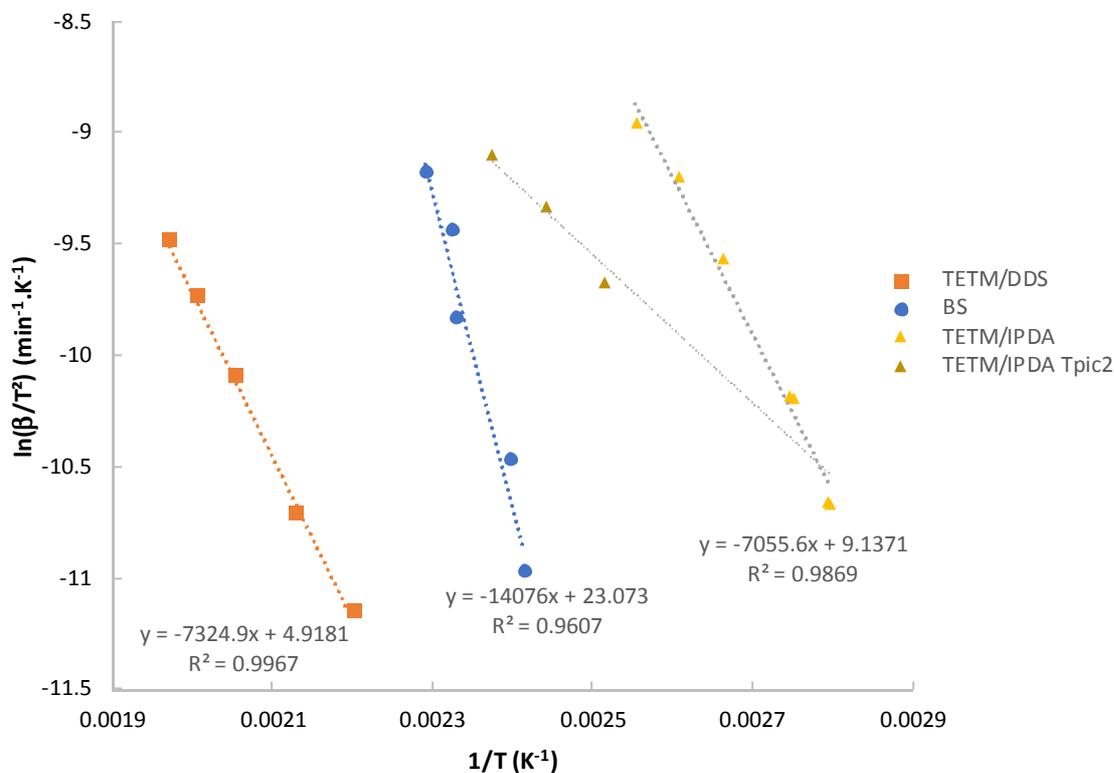


Figure IV-30 : Evolution des réactions de réticulation des systèmes époxy et de décomposition du BS selon la vitesse de chauffe par la méthode de Kissinger

Les droites représentatives de la réticulation du système [TETM/DDS] et de la décomposition du BS tendent à se rapprocher lorsque la vitesse de chauffe β diminue. Tandis que les droites représentatives de la réticulation du système [TETM/IPDA] et de la décomposition du BS tendent à se rapprocher lorsque la vitesse de chauffe β augmente. Pour le système [TETM/DDS], nous pouvons relier ce résultat aux analyses réalisées précédemment en mode isotherme. L'isotherme à 130 °C, précédée d'une rampe à 5 °C/min, correspond à un faible apport énergétique si on la compare à l'isotherme 180

°C précédée également d'une rampe à 5 °C/min. Nous pouvons donc faire un parallèle entre vitesse de chauffe faible et température d'isotherme faible. A 130 °C, le moussage se produit tardivement mais comme la réticulation est très lente, les bulles s'échappent. Mais on s'oriente bien vers la simultanéité des phénomènes. En revanche, pour l'isotherme 180 °C où l'apport énergétique est plus important, la décomposition du BS aura tendance à précéder la réticulation.

Cette représentation permet donc de montrer que pour le système [TETM/DDS], plus la vitesse de chauffe sera petite, et plus les phénomènes de réticulation et de décomposition se chevaucheront. Inversement, pour le système [TETM/IPDA], c'est en tendant vers des vitesses de chauffe plus grande que ces phénomènes se chevaucheront.

Ces conclusions sont évidemment à nuancer car nous avons montré précédemment que l'exothermie de réticulation jouait un rôle prépondérant sur l'endothermie de décomposition du BS en décalant sa gamme de température.

Dans cette optique, nous avons réalisé des mélanges [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS] que nous avons analysé par DSC en mode dynamique à différentes vitesses de balayage. Nous les avons comparées aux analyses similaires réalisées sur les systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA]. Ces analyses sont présentées dans la partie suivante.

1.3.2. Suivi cinétique de la réaction de réticulation dans le mélange [TETM/DDS+BS] et comparaison avec le système [TETM/DDS]

La figure IV-31 rassemble les analyses DSC du mélange [TETM/DDS+BS(10%)] conduites à différentes vitesses de balayage. Nous observons que plus la vitesse de chauffe est petite, plus le pic endothermique, caractéristique de la décomposition du BS, et le pic exothermique, caractéristique de la réticulation, semblent se rapprocher. Cela confirme les résultats de la partie précédente selon lesquels en diminuant la vitesse de chauffe les deux réactions, réticulation et décomposition, tendaient à se chevaucher. Cependant, le pic endothermique se produit toujours à la même température, seul le pic exothermique se décale vers des plus basses températures lorsque la vitesse de balayage diminue. En effet pour chaque vitesse, nous observons que la réaction endothermique se produit peu après le début de la réaction exothermique.

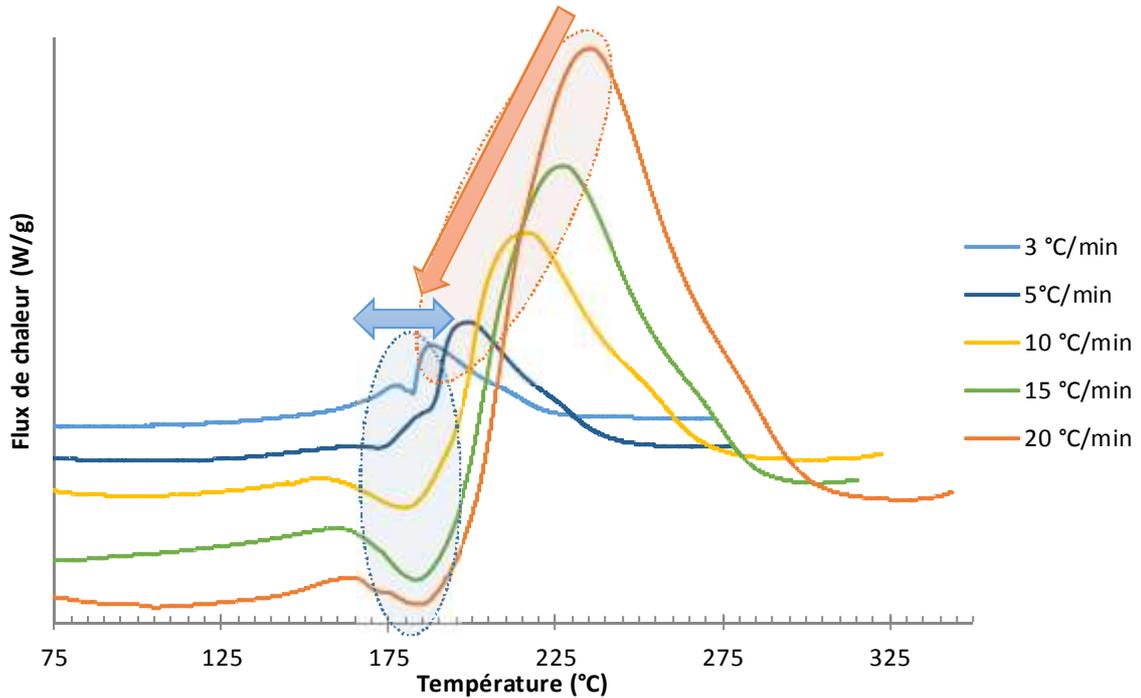


Figure IV-31 : Superposition des analyses DSC du mélange [TETM/DDS+BS] ; à différentes vitesses de balayage

Les analyses réalisées sur les mélanges avec et sans BS, à 3 °C/min et à 15 °C/min, ont été superposées (Fig. IV-32).

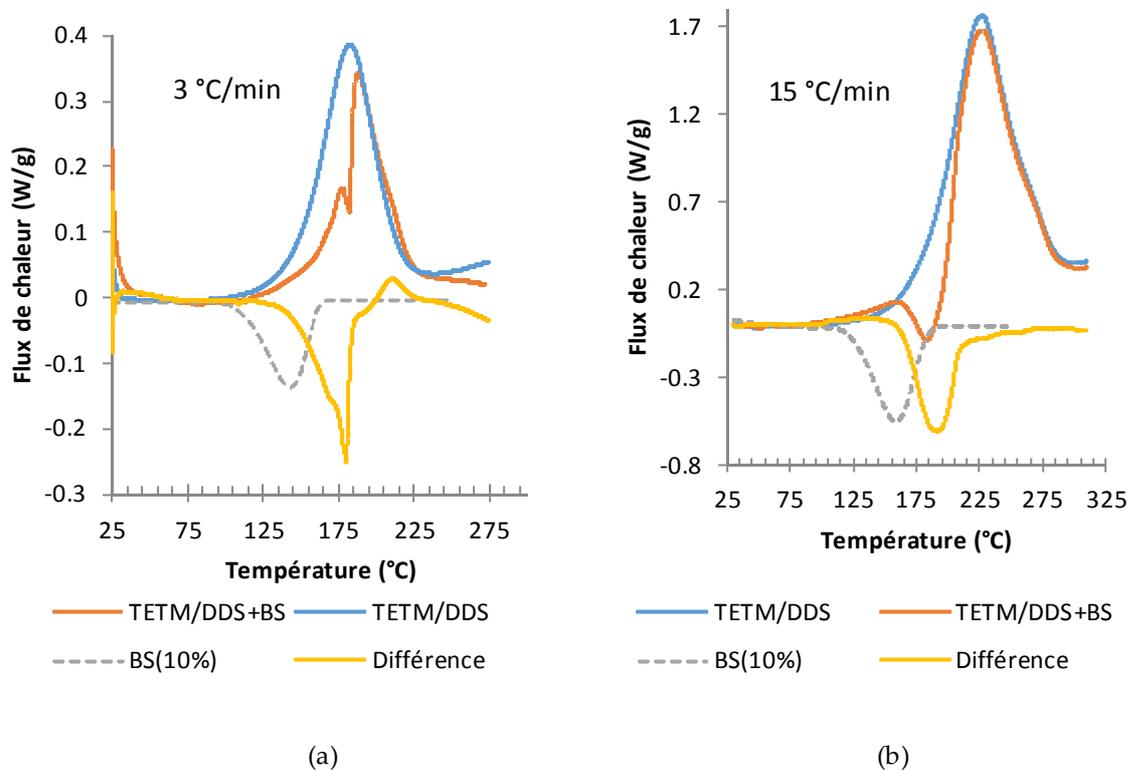


Figure IV-32 : Superposition des analyses DSC des mélanges [TETM/DDS], [TETM/DDS+BS(10%)], du BS et de la différence des signaux [TETM/DDS+BS] et [TETM/DDS]; a) à 3 °C/min et b) à 15 °C/min

En soustrayant les valeurs du flux de chaleur de la courbe [TETM/DDS+BS] par rapport à celles de la courbe [TETM/DDS], nous obtenons la différence des deux flux que nous identifions à la décomposition du BS. Nous observons alors que, dans les deux cas, en comparant cette différence de flux à la courbe représentative du BS seule, la dégradation du BS est décalée d'environ 40 °C vers les températures plus élevées. Ce décalage avait déjà été observé et expliqué lors des analyses en mode isotherme dans la partie IV-1.2.3. Précisons que le flux correspondant au BS a été ramené à 10% de sa masse, sachant que c'est la proportion introduite dans le mélange TETM/DDS. Nous observons également qu'à 3 °C/min, la décomposition du BS se produit « à l'intérieur » du flux exothermique de réticulation, perturbant fortement celui-ci, alors qu'à 15 °C/min, la décomposition se produit au tout début de l'exotherme et que le flux exothermique est peu perturbé. De la même façon que pour l'étude en isotherme, on remarque que plus l'apport énergétique est important et plus la réaction de décomposition est initiée pour un faible avancement de la réaction.

Nous avons tracé l'évolution du taux de conversion du mélange [TETM/DDS+BS] en fonction de la température pour quatre vitesses de chauffe (Fig. IV-33). Rappelons que le taux de conversion α est égal au rapport entre l'enthalpie partielle et l'enthalpie totale $\Delta H_p / \Delta H_{tot}$. L'enthalpie totale correspond, pour chaque vitesse, à celle du système [TETM/DDS] ne contenant pas de BS, déterminée dans la partie III-2.1.3. La valeur finale du taux de conversion est alors inférieure à 1, et est égale au rapport entre l'enthalpie totale du mélange [TETM/DDS+BS] et l'enthalpie totale du système [TETM/DDS]. Le tableau IV-6 regroupe ces valeurs.

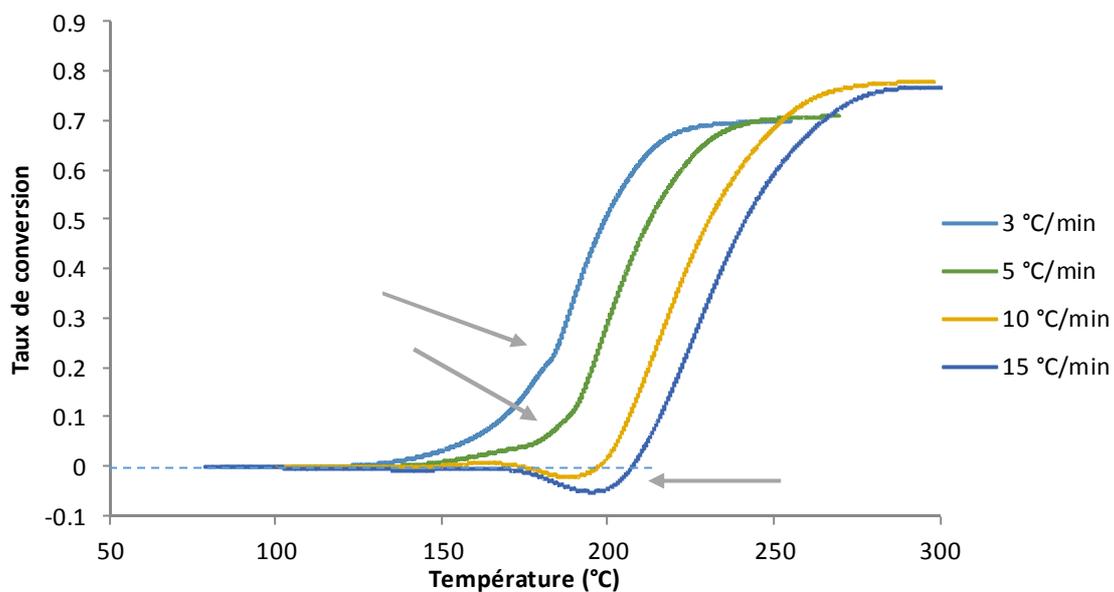


Figure IV-33 : Taux de conversion du mélange [TETM/DDS+BS] en fonction de la température

Vitesse (°C/min)	3	5	10	15
ΔH_{tot} (J/g) [TETM/DDS]	312 ±3	343 ±3	344 ±3	358 ±3
ΔH_{tot} (J/g) [TETM/DDS+BS]	219 ±3	244 ±3	270 ±3	275 ±3
Taux de conversion finale α_f	0,70	0,71	0,78	0,77

Tableau IV-6 : Enthalpies totales des mélanges [TETM/DDS] et [TETM/DDS+BS] et taux de conversion final du mélange [TETM/DDS+BS], en mode anisotherme.

La décomposition endothermique du BS est visible sur les courbes du taux de conversion, illustrée par de légères inflexions pour les vitesses 3 et 5 °C/min et par une déflexion vers des taux de conversion négatifs pour les vitesses de 10 et 15 °C/min. Un taux de conversion négatif est évidemment un non-sens si l'on considère la réaction de réticulation seulement. Nous proposons alors de découpler les deux phénomènes, endothermique et exothermique. Nous partons donc de la relation de proportionnalité entre la vitesse de réaction ($d\alpha/dt$) et le flux de chaleur mesurée (dH/dt), équation III-8 rappelée ci-dessous [110], [114]:

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

Le flux de chaleur mesurée peut alors être écrit comme la somme du flux exothermique et du flux endothermique:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH_{ret}}{dt} + \frac{dH_{dec}}{dt} \quad \text{Équation IV-5}$$

avec (dH_{ret}/dt) le flux de chaleur associé à la réticulation du système TETM/DDS et (dH_{dec}/dt) le flux de chaleur associé à la décomposition du BS.

La vitesse de la réaction globale, noté M(t), peut alors s'écrire sous la forme de la somme de deux facteurs R(t) et D(t), respectivement associés à la réticulation exothermique et à la décomposition endothermique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \underbrace{\left[\frac{dH_{ret}}{dt} \times \frac{1}{\Delta H_{tot}} \right]}_{M(t)} + \underbrace{\left[\frac{dH_{dec}}{dt} \times \frac{1}{\Delta H_{tot}} \right]}_{D(t)} \quad \text{Équation IV-6}$$

avec ΔH_{tot} l'enthalpie totale de la réaction du système [TETM/DDS].

La vitesse de la réaction de réticulation R(t) peut s'écrire sous la forme d'une équation utilisée pour décrire des cinétiques de réaction autocatalysée, identifiée dans la partie 2.1.3 du chapitre précédent comme le modèle adéquat pour ce système époxy/amine :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^m (1 - \alpha)^n$$

Cependant, sachant que le taux de conversion finale est inférieur à 1 à cause de l'influence de l'endothermie sur l'exothermie, il convient de modifier l'équation générale pour faire apparaître α_f . Nous avons alors :

$$R(t) = A' \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^{m'} (\alpha_f - \alpha)^{n'} \quad \text{Équation IV-7}$$

On note A' la constante pré-exponentielle et m' et n' les paramètres cinétiques afin de les différencier de ceux déterminés dans la partie III-2.1.3, pour le système [TETM/DDS] seul. L'énergie d'activation E_a est considérée égale.

Nous avons alors suivi la méthode de Málek [109], détaillée dans la partie III-2.1.3, pour déterminer la valeur des paramètres A' , m' et n' . Nous avons donc tracé la fonction $y(\alpha)$ (Fig. IV-34), afin d'obtenir les valeurs de α_M , au maximum des courbes, et d'en déduire la valeur de p ($p = \alpha_M / (1 - \alpha_M)$) (Tab. IV-7). Puis nous avons tracé $\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) e^x \right]$ en fonction de $\ln [\alpha^p (\alpha_f - \alpha)]$ (Fig. IV-35), et nous en avons déduit les valeurs de n' , m' et A' (Tab. IV-8). Ce tracé est probant pour α compris dans l'intervalle $[0,2 ; 0,8]$, dans le cas où $\alpha_f = 1$. Un ajustement a donc été nécessaire en multipliant ces valeurs d'encadrement par α_f pour chaque vitesse. Les intervalles sont donnés dans le tableau IV-8.

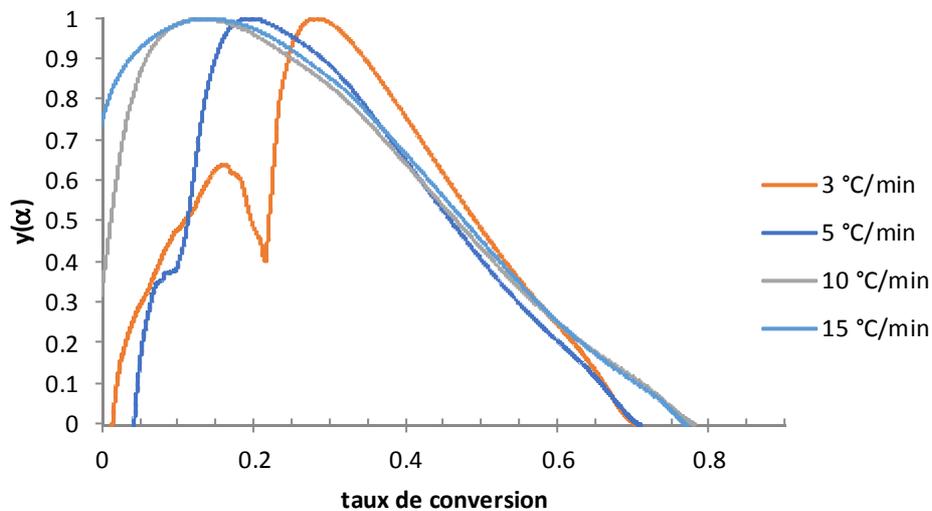


Figure IV-34 : Représentation graphique de la fonction $y(\alpha)$ normalisée dans l'intervalle $[0 ; 1]$

Vitesse de balayage (°C/min)	3	5	10	15
α_M	0,278	0,207	0,144	0,126
p	0,385	0,261	0,168	0,144

Tableau IV-7 : Valeurs des paramètres α_m et p

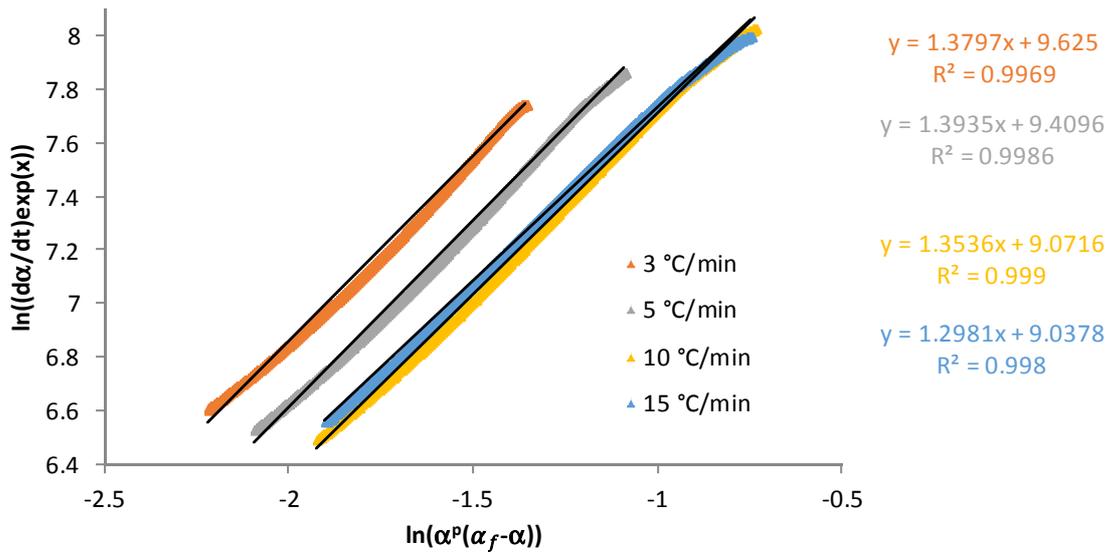


Figure IV-35 : Détermination de paramètres cinétiques par analyse graphique

Vitesse de balayage (°C/min)	3	5	10	15
Intervalle de α pris en compte	[0,28 ; 0,56]	[0,2 ; 0,57]	[0,15 ; 0,62]	[0,15 ; 0,61]
n'	1,38	1,39	1,35	1,30
m'	0,531	0,363	0,228	0,187
A' (s ⁻¹)	15214	12210	8691	8434

Tableau IV-8 : Valeurs des paramètres cinétiques obtenus par analyse graphique

Nous avons alors tracé l'évolution de $R(t)$ en fonction de α à partir du modèle mathématique, ainsi que celle de $M(t)$ à partir des données expérimentales (Fig. IV-36). Le tracé de $M(t)$, pour les vitesses de 10 et 15 °C/min, laisse apparaître des valeurs négatives (zone grisée), dû au flux endothermique. Si l'on considère seulement la zone des valeurs positives, le modèle mathématique $R(t)$ est cohérent.

La représentation du modèle $R(t)$ seulement (Fig. IV-37) permet de mettre en évidence que le maximum de chaque courbe correspond à une valeur α proche de 0,25. Lors de l'étude du système TETM/DDS seul dans la partie III-2.1.3, le maximum des courbes de vitesse de réaction correspondait à une valeur centrée autour de 0,5. Le décalage vers une valeur alpha plus faible est dû en partie à l'ajustement réalisée par rapport à α_f , mais pas seulement. En effet, l'allure des courbes est asymétrique et donc le maximum des courbes de vitesses correspond à un taux de conversion inférieur à la valeur centrale. On remarque également que les valeurs du coefficient n varient peu en fonction de la vitesse de balayage, tandis que m diminue. Les valeurs du paramètre n sont proches des valeurs obtenues pour d'autres systèmes époxy avec durcisseur amine aromatique [108]. Le coefficient m peut être décrit comme une grandeur quantitative représentative de la propension à l'autocatalyse de la réaction [108]. Ainsi, plus m est grand, plus le caractère auto-catalytique de la réaction est

prépondérant dans la réalisation de la réaction. Autrement dit, la contribution catalytique, du groupe OH dans l'ouverture du cycle oxyrane sera d'autant plus importante que m sera grand. Donc une vitesse de balayage importante implique que la contribution du OH sera minimisée.

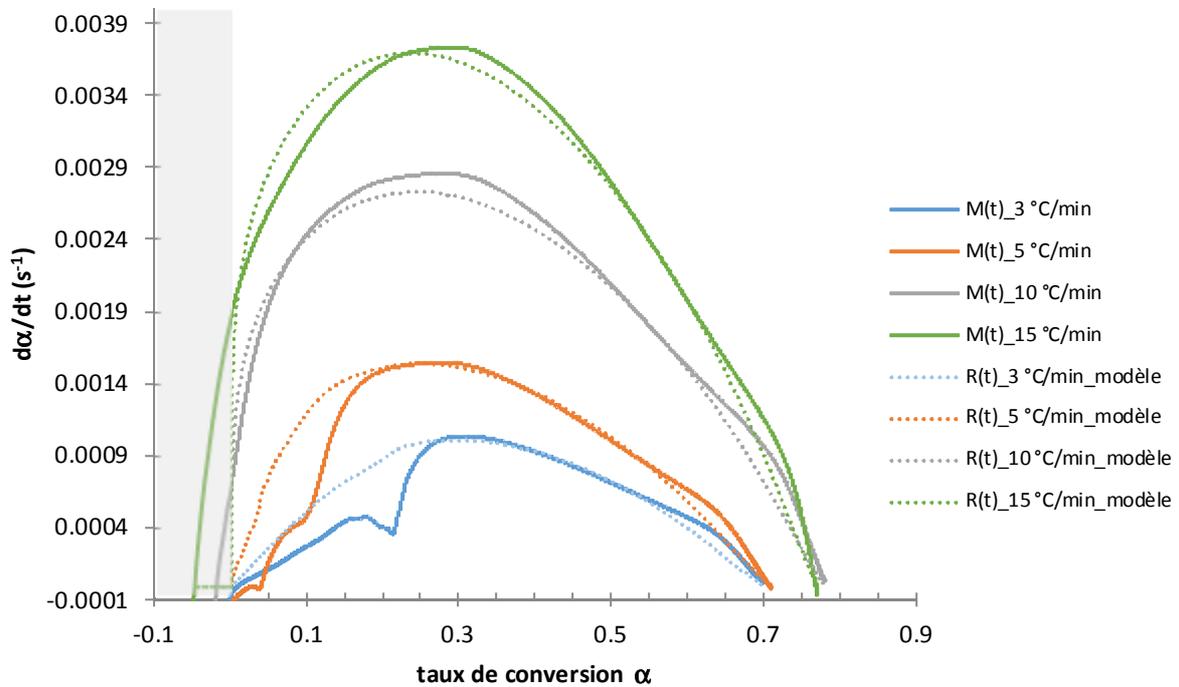


Figure IV-36 : Vitesse de réaction en fonction du taux de conversion pour le système [TETM/DDS+BS], résultats expérimentaux $M(t)$ et modèle mathématique du facteur $R(t)$ (en pointillé)

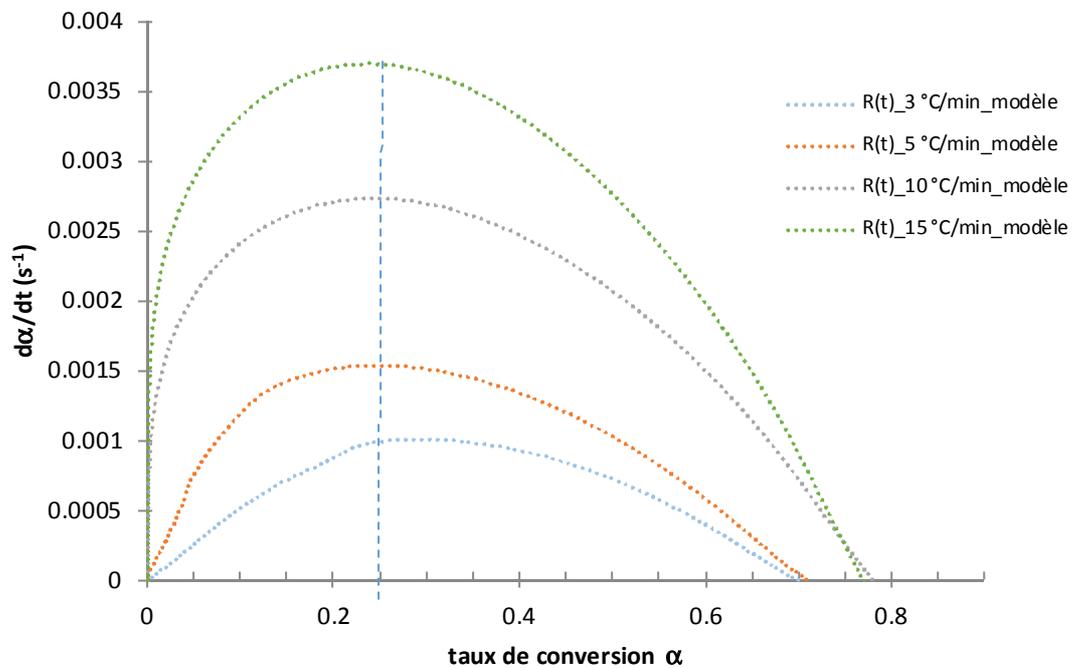


Figure IV-37 : Vitesse de réaction en fonction du taux de conversion pour le système [TETM/DDS+BS], modèle mathématique du facteur $R(t)$

1.3.3. Suivi cinétique de la réaction de réticulation dans le mélange [TETM/IPDA+BS] et comparaison avec le système [TETM/IPDA]

Nous avons procédé aux mêmes analyses avec le mélange [TETM/IPDA+BS]. La figure IV-38 rassemble les analyses DSC du mélange réalisées à différentes vitesses de balayage. La première remarque que nous pouvons formuler est que les pics exothermiques et endothermiques se rapprochent lorsque la vitesse de chauffe augmente. Cette constatation confirme l'étude réalisée dans la partie précédente (§ 1.3.1), lorsque les phénomènes endothermiques et exothermique ont été étudiés séparément.

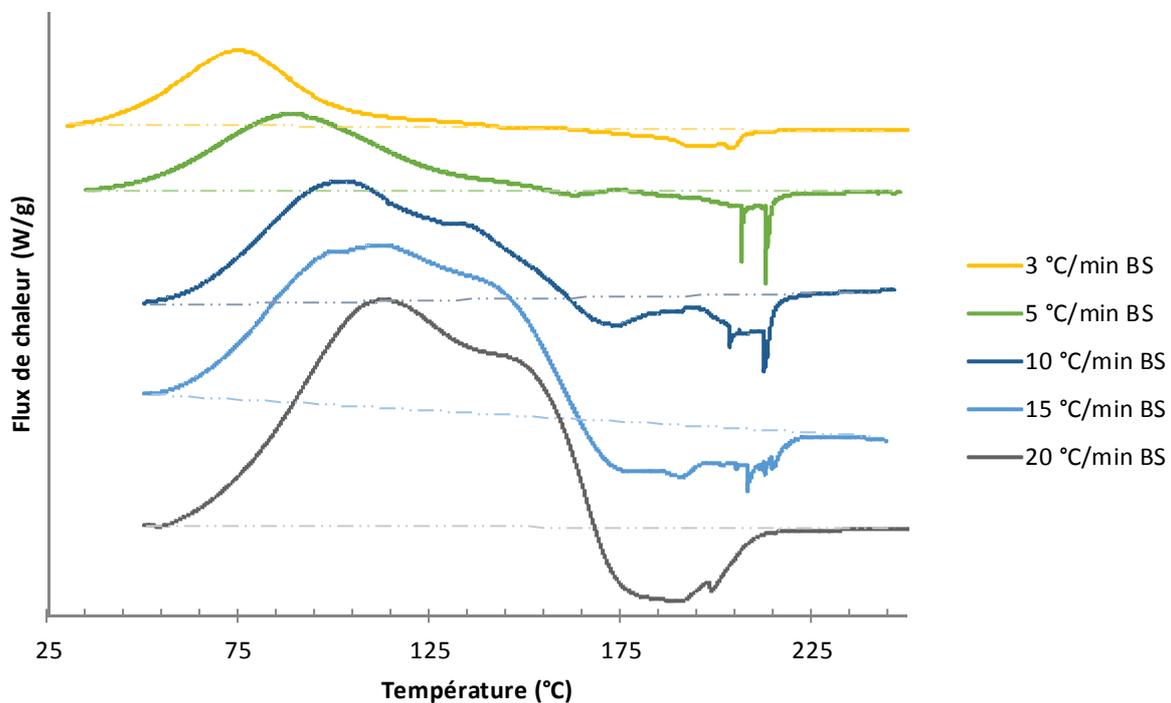


Figure IV-38 : Superposition des analyses DSC du mélange [TETM/IPDA+BS] ; à différentes vitesses de balayage

D'autre part, il est intéressant de noter que plus le mélange est chauffé rapidement, plus la génération de gaz est puissante. Pour une meilleure compréhension des phénomènes, nous avons superposés les analyses réalisées sur les mélanges avec et sans BS, avec l'analyse du BS seule et avec la différence des flux des mélanges avec et sans BS, à 5 °C/min et à 20 °C/min (Fig. IV-39). Afin d'avoir une meilleure lisibilité, la courbe correspondant à la différence des flux a été décalée par rapport aux autres courbes.

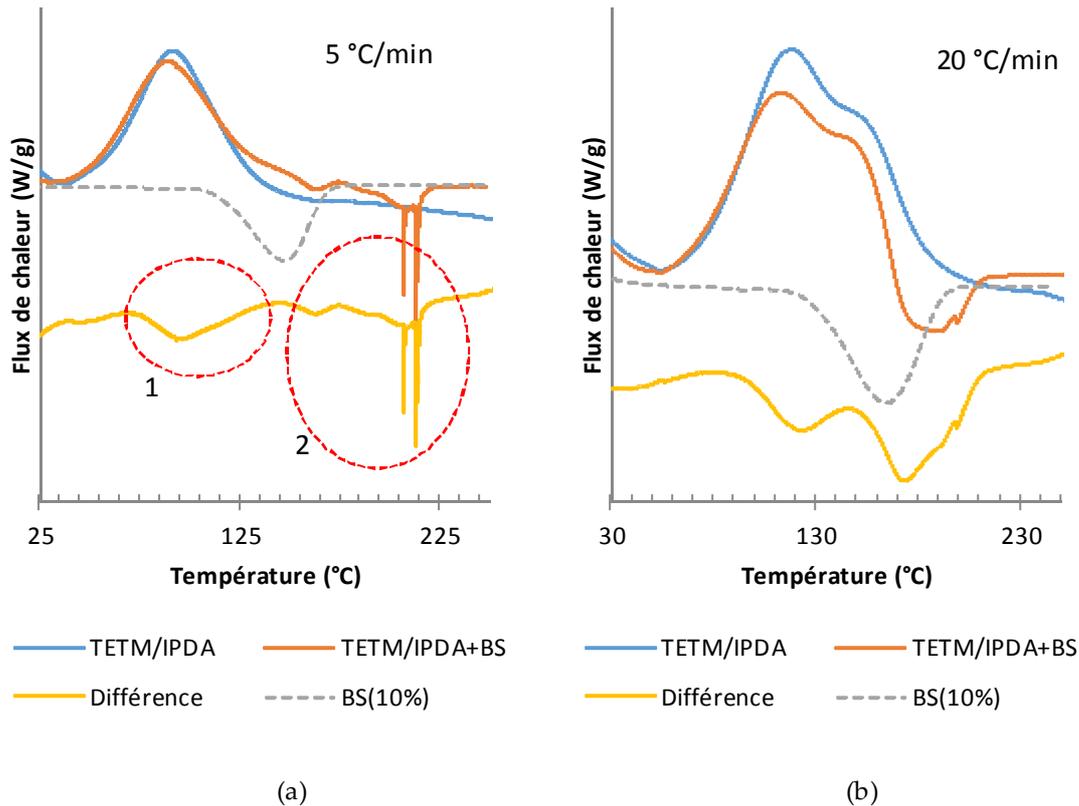


Figure IV-39 : Superposition des analyses DSC des mélanges [TETM/IPDA], [TETM/IPDA+BS(10%)], du BS et de la différence des signaux [TETM/IPDA+BS] et [TETM/IPDA]; a) à 5 °C/min et b) à 20 °C/min

A vitesse faible (5 °C/min), le pic exothermique de réticulation est peu perturbé par la décomposition du BS. Par contre, la décomposition du BS semble se produire en plusieurs fois. On distingue un pic endothermique vers 90 °C (zone entourée 1) en même temps que le pic exothermique de réticulation. Ce pic se produit à une température inférieure à la température de décomposition du BS seul. La chaleur produite par la réticulation permet donc d'activer la décomposition du BS à plus basse température. On distingue également une seconde zone d'évènements endothermiques (zone entourée 2). Cette zone se trouve au-delà de la température de décomposition du BS seul et est plus perturbée. Nous supposons que, dans un premier temps, la décomposition et donc le dégagement gazeux se produit en même temps que la gélification (zone 1). Ensuite le réseau se rigidifie, il est donc possible que l'eau qui est un des produits de décomposition du BS, se trouve sous pression dans un état condensé, emprisonnée dans le réseau époxy, jusqu'à atteindre une température relativement élevée permettant son évaporation.

A vitesse élevée (20 °C/min), la décomposition se produit également en deux temps puisque deux pics distincts ressortent. Nous observons toujours un premier pic en même temps que le pic exothermique, puis un second qui se produit à la fin du pic exothermique. Le second pic endothermique se produit alors à un taux de conversion moindre si on le compare avec les analyses réalisées à 5°C/min. Comme

le montre la superposition de ces courbes avec celles du taux de conversion (Fig. IV-40). Nous pouvons alors supposer que le moussage sera meilleur à 20 °C/min qu'à 5°C/min.

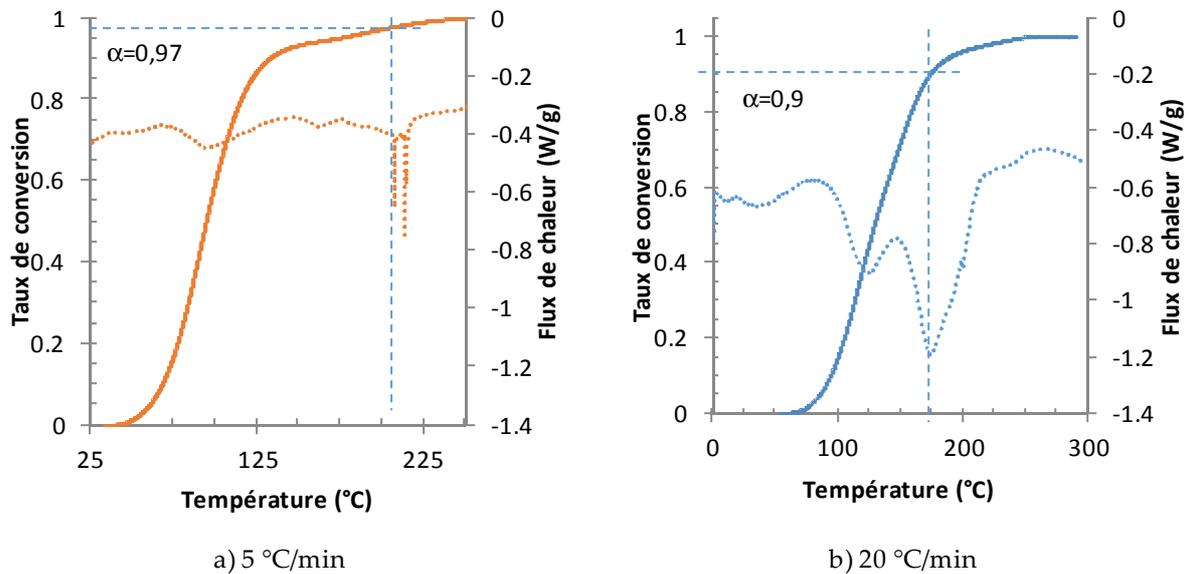


Figure IV-40 : Taux de conversion du système [TETM/IPDA] (trait plein) et différence des flux de [TETM/IPDA] et [TETM/IPDA+BS] (pointillé), en fonction de la température, à 5 °C/min (a) et 20 °C/min (b)

Nous avons alors réalisé trois échantillons de mousse [TETM/IPDA+BS], en choisissant trois isothermes : 75 °C, 95 °C et 120 °C. Ces températures ont été sélectionnées en se référant à l'analyse DSC conduite à 3 °C/min sur le système [TETM/IPDA] (Fig. IV-41). Les mélanges ont été introduits dans une étuve dont la température était fixait aux valeurs isothermes. Le flux de chaleur envoyé à l'échantillon n'était donc pas régulé mais on s'accorde sur le fait que plus la température du four est élevée et plus le flux de chaleur, et donc la vitesse de chauffe avant d'atteindre l'isotherme, sont importants. C'est la raison pour laquelle nous avons également choisis deux températures plus élevées, à savoir 95 °C et 120 °C.

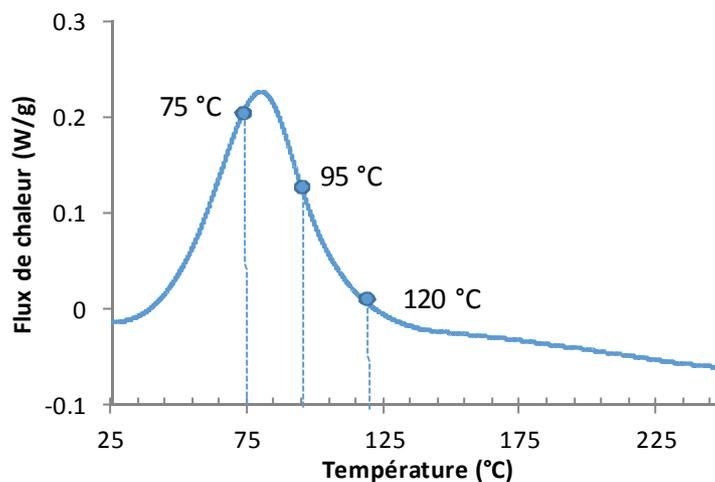


Figure IV-41 : DSC du système [TETM/IPDA] à 3 °C/min : Choix des isothermes.

La figure IV-42 rassemble les photos de la tranche des mousses [TETM/IPDA+BS] réalisées aux trois températures. Ces photos sont à la même échelle.



Figure IV-42 : Photographies des mousses du mélange [TETM/IPDA+10%BS] à des températures de cuisson différentes

- A $T=75$ °C, l'échantillon s'est peu expansé. Nous sommes dans le cas où la gélification et le dégagement gazeux se produisent à des températures trop éloignées, ce qui équivaut à une vitesse de chauffe trop faible.

- A $T=95$ °C, le moussage est conséquent, ce qui est le signe d'un rapprochement entre l'exothermie de réticulation et l'endothermie de décomposition du BS : le dégagement gazeux s'est produit alors que le système époxy n'avez pas encore atteint le stade de réseau figé. D'autre part, la présence de cavités de forme allongées et orientées semble indiquer qu'un phénomène de cisaillement s'est produit. Nous avons montré par DSC que plus la vitesse de chauffe était importante et plus le phénomène de décomposition du BS était puissant (voir fig. IV-38). Nous supposons donc que le système époxy se trouvait à un stade de gélification avancé, mais non figée, lorsque le dégagement gazeux s'est produit et que la puissance du phénomène a provoqué un mouvement de matière semblable à du cisaillement. Des observations au MEB ont été réalisées sur cet échantillon (Fig. IV-43). L'ensemble des observations MEB présentées dans ce chapitre ont été réalisées sur des échantillons n'ayant pas été métallisés. La pression variable (VP) était fixée à 30 Pa et le faisceau d'électrons incident à 10 kV. La structure de la mousse est relativement homogène et constituées de bulles accolées les unes sur les autres. Ces bulles sont percées, il semble donc que les pores soient ouverts. Nous observons des bulles de forme sphérique et également elliptique et orientés dans la même direction, signe d'une déformation. Dans la partie supérieure (image a), les bulles sont allongées de façon oblique et dans la partie inférieure de l'échantillon (image c) elles sont allongées verticalement.

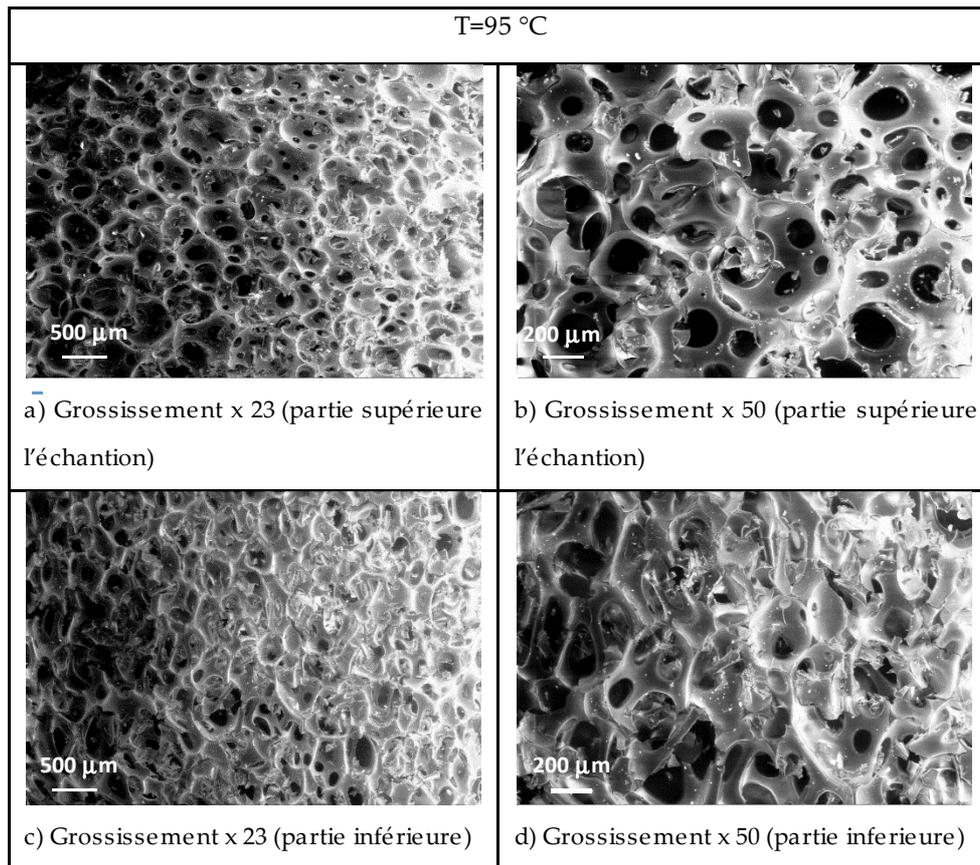


Figure IV-43 : Observation MEB de la mousse [TETM/IPDA+BS] ; cuisson à 95 °C.

A T=120 °C, Le moussage est également conséquent. Comme pour la température de 95 °C, les phénomènes de gélification et de dégagement gazeux sont assez proches pour permettre le moussage. Cependant, le phénomène de cisaillement ne semble pas s'être produit. En effet, la vitesse de chauffe est plus importante, donc le taux de conversion de la réaction de réticulation est moins important lorsque le dégagement gazeux se produit. Le moussage est alors moins violent. Des observations au MEB ont également été réalisées sur cet échantillon (Fig. IV-44). La mousse est constituée de pores ouverts. Contrairement à l'échantillon cuit à 95 °C, le réseau n'est pas constitué de bulles, mais se rapproche plutôt d'une structure polyédrique. Puisque l'apport énergétique est plus important lorsque la température du four est fixée à 120 °C plutôt qu'à 95 °C, nous en déduisons que la réticulation était à un stade moins avancé lorsque le dégagement gazeux s'est produit, d'où une viscosité plus faible et un phénomène de coalescence plus présent.

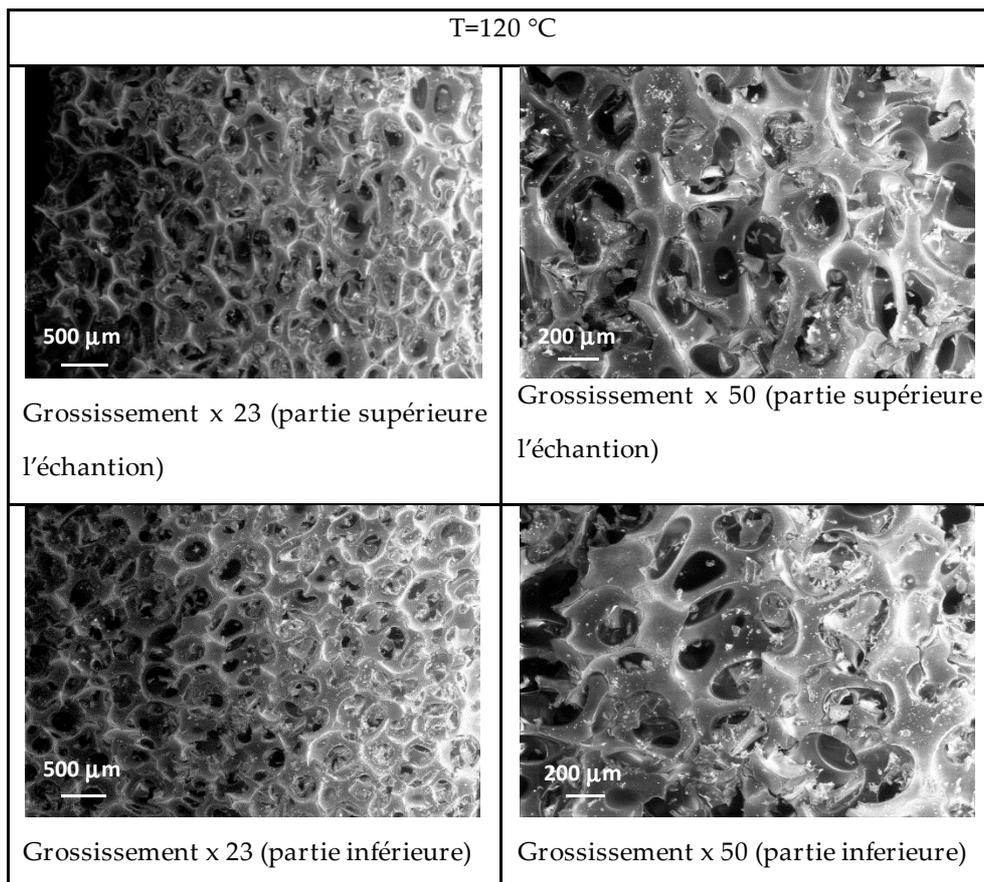


Figure IV-44 : Observation MEB de la mousse [TETM/IPDA+BS] ; cuisson à 120 °C.

Les analyses réalisées dans cette partie nous ont permis de montrer que pour les deux systèmes époxydes, plus l'apport énergétique est important et plus la décomposition du BS se produit pour un faible taux de conversion du système.

Dans le cas du système [TETM/DDS], les résultats ont confirmé ceux réalisés en mode isotherme. Bien que nous avons démontré qu'il était préférable de tendre vers une vitesse de chauffe relativement faible afin de faire coïncider les phénomènes de gélification et de dégagement gazeux, le problème est qu'un faible apport énergétique est synonyme d'une réticulation lente, ce qui permet aux gaz formés de s'échapper de la formulation alors liquide.

Au contraire, avec le système [TETM/IPDA], nous avons démontré qu'une vitesse de chauffe relativement élevée permettait de tendre vers un rapprochement des phénomènes. Donc un apport énergétique important permet à la fois de faire coïncider les phénomènes de gélification et de dégagement gazeux, mais également d'atteindre rapidement la gélification et ainsi limiter la perte de gaz. Cela s'est confirmé par les analyses DSC réalisées sur les mélanges avec BS. En effet, même si une partie du dégagement gazeux se produisait en même temps que l'exothermie de réticulation, une partie non négligeable se produisait par la suite. Nous avons démontré qu'en augmentant la vitesse de

chauffe, le phénomène de dégagement gazeux se produisait à un stade où le taux de conversion du système époxy était de moins en moins avancé. Cela a permis de réaliser des mousses, aux températures de 95 °C et 120 °C aux morphologies microscopiques différentes, et de mettre en évidence un phénomène de cisaillement dû à un dégagement gazeux puissant allié à un état de gélification avancé du système époxy. Nous verrons, dans la partie 2.2, comment ce phénomène de cisaillement sera utilisé à notre avantage.

La partie suivante traite de l'optimisation du cycle de réticulation des deux systèmes de mousses époxy.

1.4. Détermination de la Tg des mousses des mélanges [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS]

1.4.1. Détermination de la Tg de la mousse du mélange [TETM/DDS+BS]

Nous avons déterminé une température de moussage idéale de 160°C dans le paragraphe 1.2. Nous avons déjà optimisé le cycle de réticulation du système TETM/DDS en présence de l'agent moussant Expancel® au chapitre III.

Le cycle est composé de deux plateaux isothermes : 180 °C (1h) et 240 °C (2h). Or, avec le BS, nous devons adapter ce cycle afin d'avoir un premier plateau à 160 °C et que le moussage s'opère de manière optimale. Nous pouvons voir sur la figure IV-45, qu'à 160 °C la réaction a déjà bien démarrée.

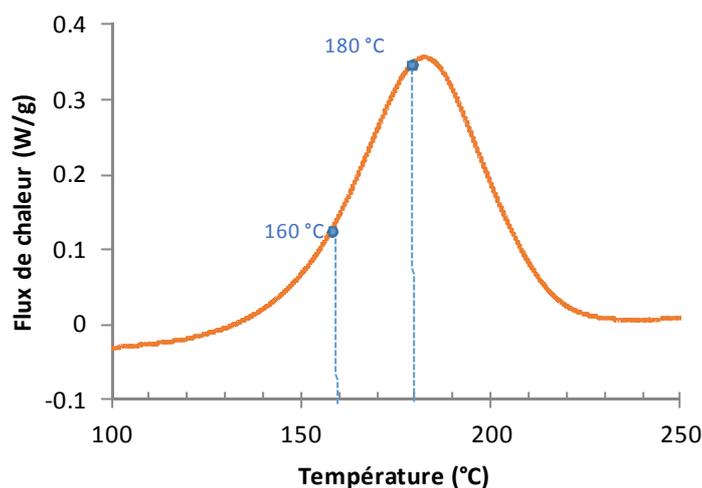


Figure IV-45 : Analyse DSC du système [TETM/DDS] ; 3°C/min

Comme dans le chapitre précédent, des mélanges TETM/DDS ont subi une cuisson dans une étuve pendant 1h, 2h et 3h, mais ici à 160 °C. Les échantillons sont ensuite analysés par DSC afin de mesurer l'enthalpie de réticulation résiduelle.

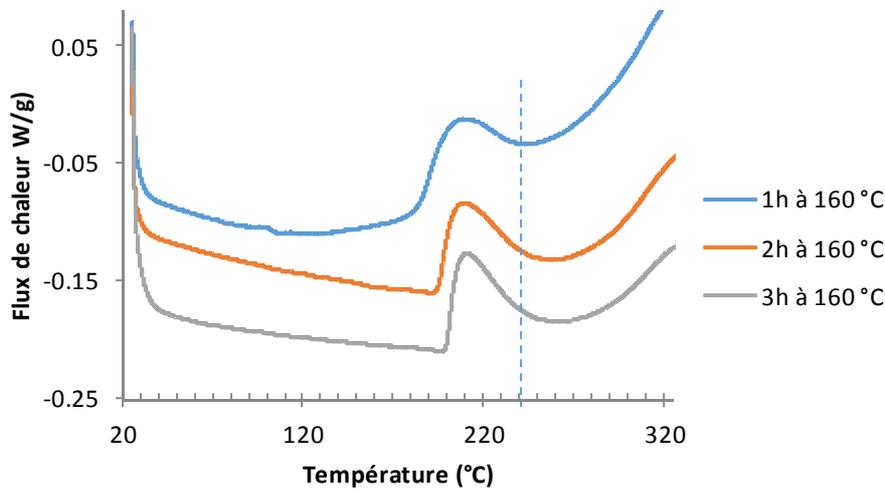


Figure IV-46 : Mesure de l'enthalpie résiduelle du système [TETM/DDS] par DSC après différents temps de cuisson à 160 °C; 5 °C/min

	ΔH (J/g)	Ti (°C)	Tf (°C)	Tmax (°C)
1 h à 160 °C	25 ± 3	173 ± 2	264 ± 2	205 ± 2
2 h à 160 °C	27 ± 3	193 ± 2	266 ± 2	207 ± 2
3 h à 160 °C	27 ± 3	198 ± 2	268 ± 2	210 ± 2

Tableau IV-9 : Enthalpies résiduelles et températures caractéristiques du système [TETM/DDS] après différents temps de cuisson à 160 °C suite aux analyses DSC.

Bien que le pic résiduel de réticulation après une cuisson d'1 h à 160 °C démarre à plus basse température que pour une cuisson plus longue de 2 h et 3 h, les enthalpies de réticulation résiduelles sont égales, aux incertitudes près. Nous pouvons donc en conclure qu'un plateau d'1 h à 160 °C semble suffisant. Comme attendu, un second plateau à plus haute température est nécessaire. La température du second plateau est fixée à 240 °C, température comprise dans l'intervalle du pic résiduel. Sachant qu'une durée de 2 h à 240 °C était nécessaire après un premier plateau d'1h à 180 °C pour obtenir une température de transition vitreuse maximum, ce même plateau sera nécessaire, à minima, après une cuisson d'1h à 160 °C.

Des éprouvettes parallélépipédiques du système [TETM/DDS] ayant subi le cycle d'1h à 160 °C + 2h à 240 °C ont été réalisées afin d'être testées en torsion rectangulaire.

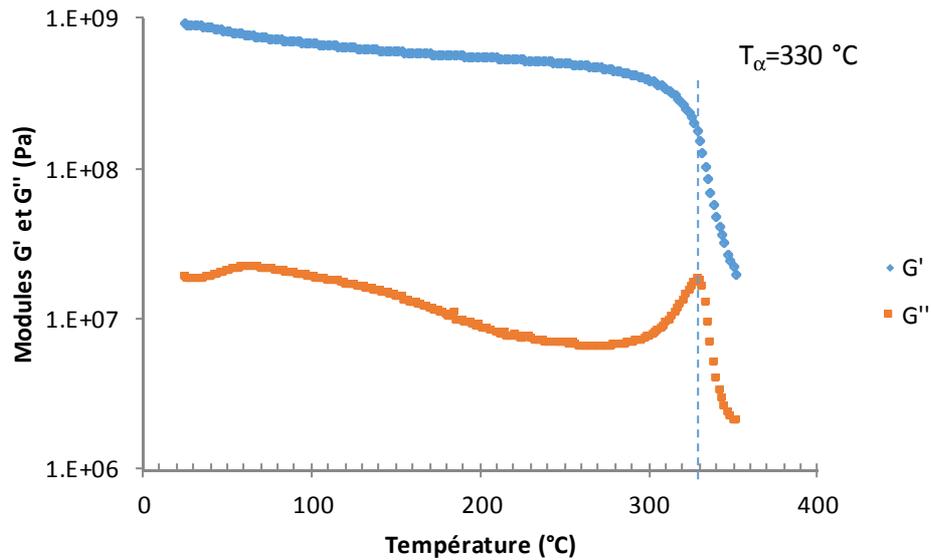


Figure IV-47 : Essai en torsion rectangulaire du système [TETM/DDS] ayant subi le cycle de cuisson d'1h à 160 °C + 2h à 240 °C ; 3°C/min ; $\gamma=0,1\%$

Rappelons que le cycle d'1 h à 180 °C + 2 h à 240 °C (voir partie III-2.2) a permis d'atteindre la T_{α} optimisée de 330 °C. Cette valeur est également atteinte avec le cycle d'1 h à 160 °C + 2 h à 240 °C. Le second plateau de plus haute température apporte plus de mobilité aux chaînes moléculaires déjà formées et permet à plus de groupements fonctionnels de réagir entre eux.

Nous avons alors réalisé des mousses TETM/DDS contenant 10 % de BS, réticulés suivant le cycle précédant, que nous avons testé en torsion rectangulaire (Fig. IV-48).

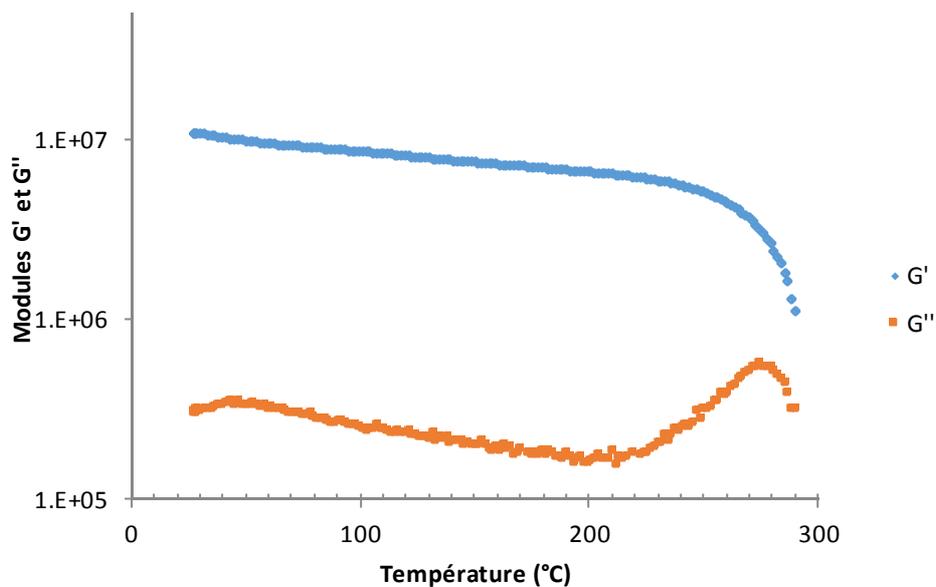


Figure IV-48 : Essai en torsion rectangulaire du mélange [TETM/DDS+BS(10%)] ayant subi le cycle de cuisson d'1h à 160 °C + 2h à 240 °C ; 3°C/min ; $\gamma=0,1\%$

Une T_{α} égale à $268 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ est obtenue. Le cycle de 2 h à 160 °C + 2 h à 240 °C ne permet pas d'élever cette valeur ($257 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$). Une dispersion non négligeable des valeurs de T_{α} obtenue en appliquant ce dernier cycle ne nous permet pas de conclure sur un éventuel début de dégradation.

1.4.2. Comparaison des T_g du système [TETM/IPDA] et de la mousse [TETM/IPDA+BS]

Dans un premier temps, pour le système [TETM/IPDA] nous avons proposé un cycle de réticulation permettant d'atteindre la T_g optimale. Ce cycle a été déterminé par DSC et par des essais thermomécaniques en torsion rectangulaire. La température du premier plateau a été fixée à 95 °C car cette température a permis l'obtention de mousses volumineuses (voir § 1.3.3). Différents cycles ont été testés, selon la méthode d'optimisation suivie dans la partie 2.2 du chapitre III. Le cycle permettant d'obtenir la plus haute T_{α} est le cycle 1 suivant : 2 h à 95 °C + 2 h à 150 °C + 1 h à 250 °C . Les échantillons sont introduits dans une étuve dont la température est égale à 95 °C . Les montées en température entre les paliers sont réalisées à une vitesse de 3 °C/min . L'analyse en torsion rectangulaire de l'échantillon réticulé est représentée sur la figure IV-49.

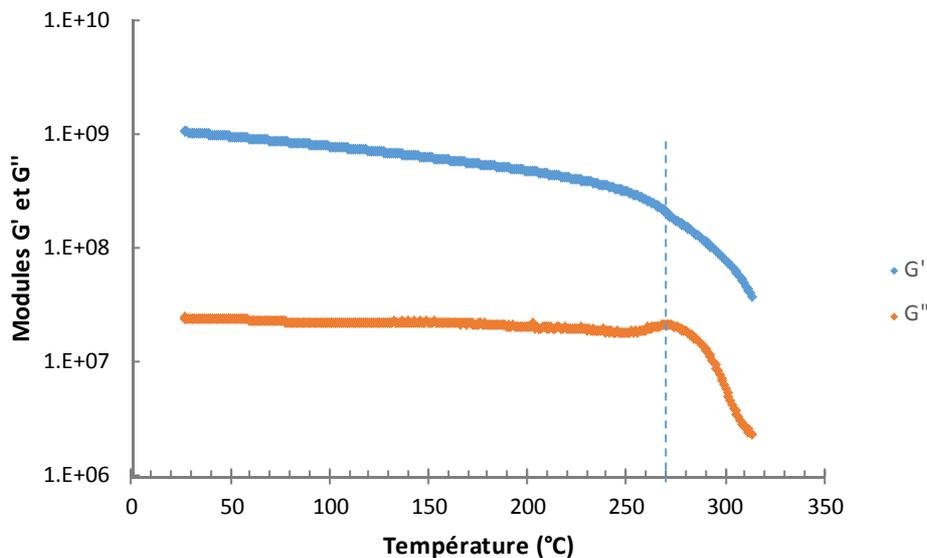


Figure IV-49 : Essai en torsion rectangulaire du mélange [TETM/IPDA] ayant subi le cycle de cuisson de 2h à 95 °C + 2h à 150 °C + 1h à 250 °C ; 3 °C/min ; $\gamma=0,1\%$

Par cette méthode, nous obtenons une T_{α} égale à $270 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ (prise au pic de G'') pour le matériau massif (non moussé). Les mousses [TETM/IPDA+BS], avec 10 % de BS, réticulées selon le cycle 1 ont montré, par DSC, la présence d'un pic résiduel de réticulation, entre 150 °C et 300 °C , qui n'est pas apparu pour le système non moussé [TETM/IPDA] (Fig. IV-50). Afin de parfaire la réticulation, un recuit a été réalisé sur les échantillons moussés : les échantillons ont été remis à l'étuve pour subir une

chauffe de l'ambiante à 250 °C, à une vitesse de 3 °C/min, suivi de 30 minutes à 250 °C, cycle qui assure la disparition du pic exothermique résiduel.

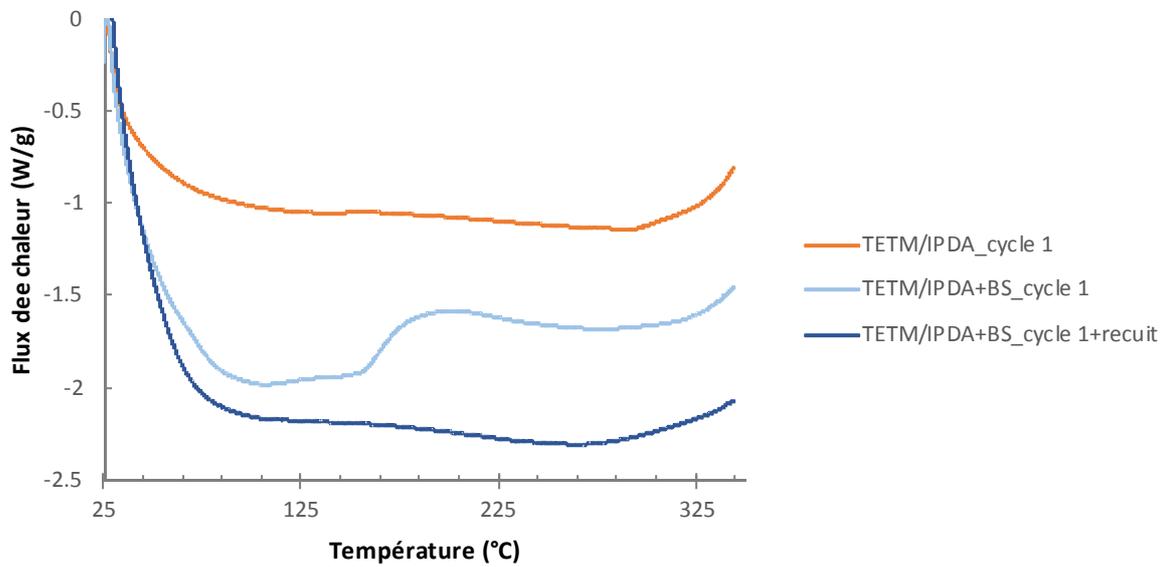


Figure IV-50 : Analyses DSC des échantillons du système [TETM/IPDA] et de la mousse [TETM/IPDA+BS] après réticulation, à 20 °C/min

Afin de comparer la tenue thermomécanique du matériau massif [TETM/IPDA] et de la mousse (non compressée), des analyses TMA ont été réalisées (Fig. IV-51). Les analyses ont été conduites à 3 °C/min et la force appliquée par la sonde était égale à 200 mN.

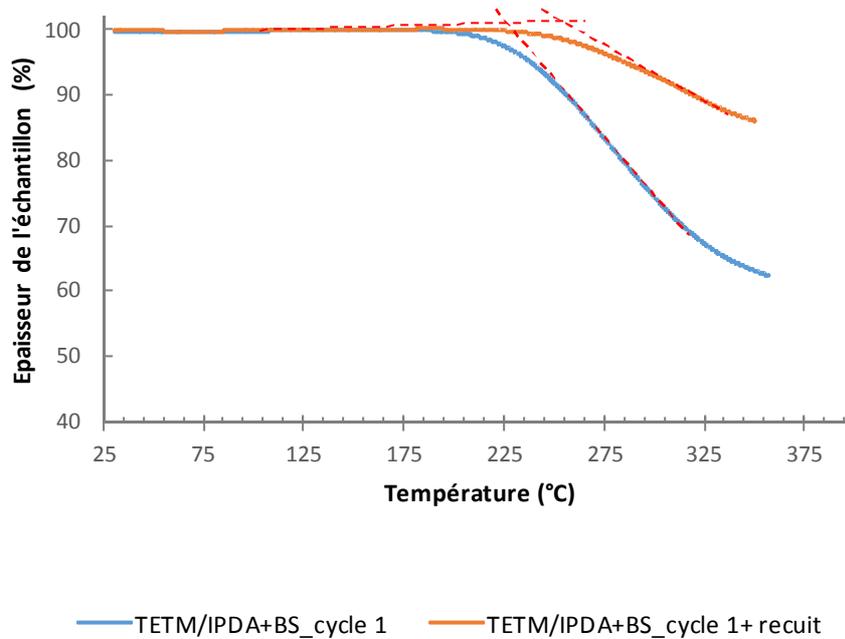


Figure IV-51 : Comparaison des tenues thermiques du système [TETM/IPDA] et de la mousse [TETM/IPDA+BS] par analyse thermomécanique (TMA)

Par cette méthode, les Tg obtenues pour la mousse [TETM/IPDA+BS] ayant subi le cycle 1, et la mousse ayant subi le recuit sont respectivement égales à $225\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ et $255\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$. Même après le recuit sur l'échantillon moussé, une différence de Tg de 15 °C subsiste entre l'échantillon massif et l'échantillon moussé.

Cette étude comparative des Tg des échantillons massifs et expansés souligne la perte de tenue en température liée au dégagement gazeux endothermique. Cependant cette perte est plus significative pour le système [TETM/DDS] que pour le système [TETM/IPDA]. Nous avons observé une baisse de Tg de l'ordre de 20% entre l'échantillon massif et la mousse du système [TETM/DDS], contre seulement 5% pour le système [TETM/IPDA]. Nous supposons que cela est lié au taux de conversion de la réaction de réticulation lorsque la décomposition endothermique du BS se produit. En effet, si nous comparons les taux de conversion des deux systèmes, avec et sans BS à une vitesse donnée, ici 15 °C/min (Fig. IV-52), il est clair que pour le système [TETM/DDS] la décomposition du BS, illustré par une divergence des courbes (zone entourée) se produit à un plus faible taux de conversion que pour le système [TETM/IPDA]. Ainsi, un taux de conversion plus avancé serait synonyme d'un effet moindre de la décomposition du BS sur la formation du réseau tridimensionnel, illustré par une baisse de Tg moins conséquente entre le matériau massif et le matériau expansé.

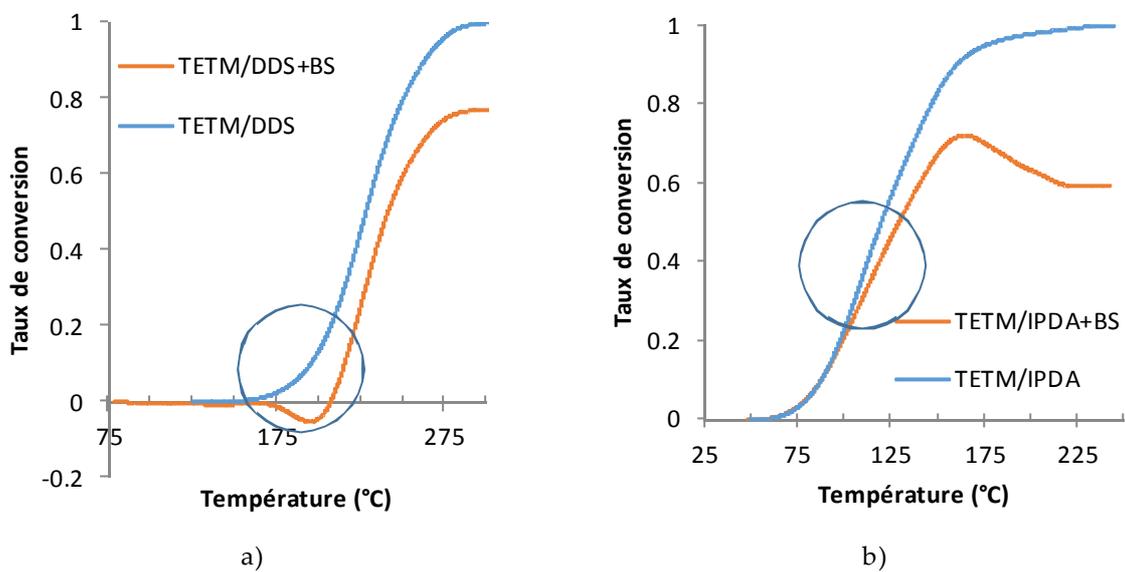


Figure IV-52 : Comparaison des taux de conversion à 15 °C/min , a) du système TETM/DDS avec et sans BS et b) du système TETM/IPDA avec et sans BS.

2. Etude de l'influence de différents paramètres sur la morphologie des mousses

Rappelons les étapes majeures de l'expansion, détaillées dans le chapitre I :

i) La nucléation :

Une cellule de gaz est créée dans le milieu (polymère) suite à une instabilité thermodynamique, ici la dégradation chimique du BS qui génère du gaz (H₂O et CO₂). La nucléation hétérogène, au contact d'une seconde phase, sera préférée à la nucléation homogène car elle nécessite moins d'énergie. Dans notre cas, les fibres de basalte peuvent jouer le rôle de seconde phase. Cela sera mis en évidence dans la seconde partie, où nous étudierons les conséquences de la présence des fibres dans la morphologie des mousses [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS]. Rappelons que l'adhésion fibre/matrice est chimique grâce à un ensimage au silane.

ii) L'expansion :

Le gaz dissous dans le polymère se diffuse puis les cellules de gaz s'expandent grâce à la surpression existante à l'intérieure de la bulle par rapport au milieu extérieur.

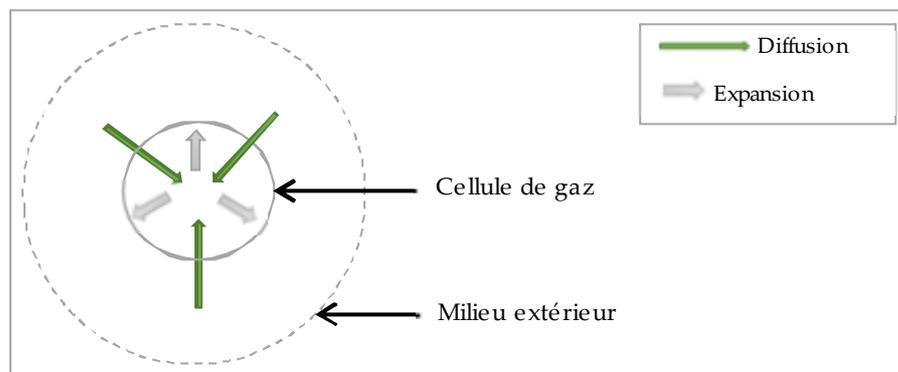


Figure IV-53 : Schéma de l'expansion d'une cellule de gaz

La diffusion est exprimée selon les lois de diffusion de la matière de Fick, dont la loi fondamentale de la diffusion des molécules [33]. Cette loi postule que le flux de diffusion J est proportionnel au gradient de concentration C_g , avec D le coefficient de diffusion du gaz (éq. IV-8) :

$$J = -D\nabla C_g \quad \text{Équation IV-8}$$

La loi de Laplace-Young nous donne la relation d'équilibre reliant la différence de pression ΔP au rayon de la cellule R et à la tension superficielle γ [32], [28] (éq. IV-9) :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad \text{Équation IV-9}$$

Avec $\Delta P = p_{\text{gaz}} - p_{\text{ext}}$, la différence entre la pression intérieure de la cellule et la pression du milieu extérieure. Le rayon de la cellule R croît tant que la pression générée par le gaz est supérieure à la pression exercée par le milieu extérieur. Dans la dernière partie, nous verrons comment nous pourrions jouer sur la pression afin d'augmenter le rayon de la cellule et donc le volume de la mousse.

iii) La stabilisation :

La diffusion et l'expansion des cellules sont stoppées lorsque la viscosité du milieu extérieur (polymère ou polymère et fibres) est telle que la pression extérieure surpasse la pression dans la cellule. Dans le cas où le milieu extérieur est seulement composé du système époxy, lorsque celle-ci se trouve à l'état liquide donc avant réticulation, nous pouvons considérer qu'elle suit un comportement de type newtonien. La loi de Newton relie la viscosité du polymère à la contrainte et à la vitesse de déformation (eq. IV-10) :

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma} \quad \text{Équation IV-10}$$

avec σ la contrainte (en Pa), η la viscosité du polymère (en Pa.s) et $\dot{\gamma}$ la vitesse de déformation (en s^{-1}) ;

Dans ce cas, la pression extérieure à la bulle p_{ext} , est assimilable à la contrainte σ exercée par la résine. Lorsque des fibres sont ajoutées à la résine, la viscosité du milieu est augmentée. Cela sera développé dans la seconde partie. Préalablement, nous étudierons l'influence du taux de BS dans la morphologie des mousses [TETM/DDS+BS].

2.1. Influence du taux d'agent gonflant

Différents mélanges TETM/DDS+BS ont été réalisés en faisant varier la proportion de BS de 1% à 20 % en masse, par rapport à la masse du système TETM/DDS. Tout comme précédemment, le TETM et le DDS ont été mélangés à 180 °C jusqu'à apparente homogénéisation, puis refroidit afin de stopper tout avancement dans la réticulation. Le mélange est ensuite chauffé à 80 °C afin de le fluidifier et de permettre l'ajout du BS. 80 °C est une température à la fois inférieure à la température de décomposition du BS, déterminée précédemment par TGA à 93 °C, et supérieure à la température de fluidification du TETM, égale à 45 °C. Quatre mélanges ont ainsi été réalisés, avec 1%, 5%, 10% et 20% de BS, les masses du système TETM/DDS étant identiques. Les mélanges ont ensuite été introduits dans une étuve à la température de 160 °C, pendant 1h. Le but étant ici d'observer la morphologie de ces mousses, il n'était pas utile d'appliquer le cycle entier déterminé en amont. La figure IV-54 rassemble les photographies des mousses obtenues. La longueur à la base des échantillons est égale 5 cm, qui correspond au diamètre de la coupelle qui a servi de moule.

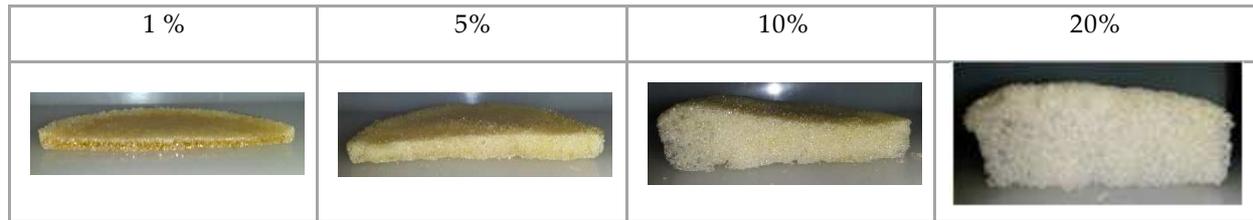


Figure IV-54 : Photographies des mousses du mélange [TETM/DDS+BS] contenant différents pourcentage de BS

Le volume occupé par la mousse augmente avec la proportion de BS. Les masses volumiques de ces échantillons ont été mesurées à l'aide d'un pycnomètre. Les résultats sont exposés dans la figure IV-55, en fonction du pourcentage de composés volatils dans laquelle les résultats obtenus avec l'Expancel® sont aussi représentés. Les pourcentages affichés à côté des points expérimentaux correspondent à la proportion d'agent gonflant. Dans le cas de l'Expancel®, la proportion des composés volatils (hydrocarbures) a été estimée à 23 % (voir partie 3.1.2.3 du chapitre III) et dans le cas du BS les gaz issus de sa décomposition correspondent à 37 %. Alors que dans le cas de l'Expancel® la masse volumique tend vers un palier dès 1 % de composés volatils, avec le BS elle diminue continûment avec l'augmentation du pourcentage de composés volatils. Nous nous interrogeons alors sur la microstructure de ces mousses. Des observations sont réalisées par MEB (Fig. IV 56 à 59).

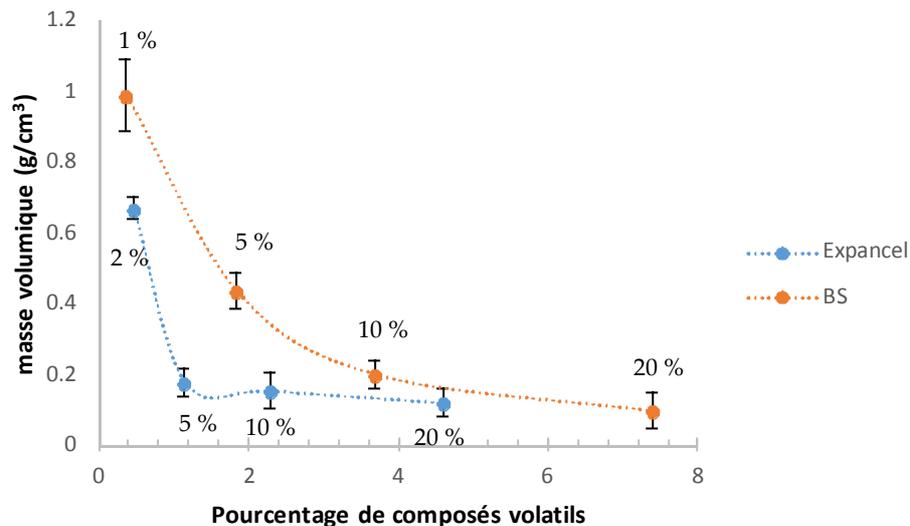


Figure IV-55 : Masse volumique des mousses [TETM/DDS+BS] et [TETM/DDS+Expancel®] contenant différentes proportions de composés volatils

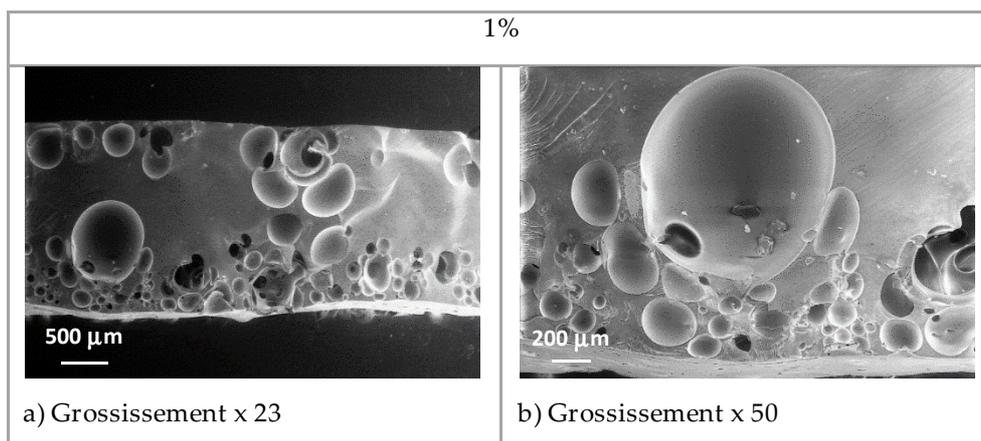


Figure IV-56 : Observation MEB de la mousse [TETM/DDS+BS] avec 1% de BS

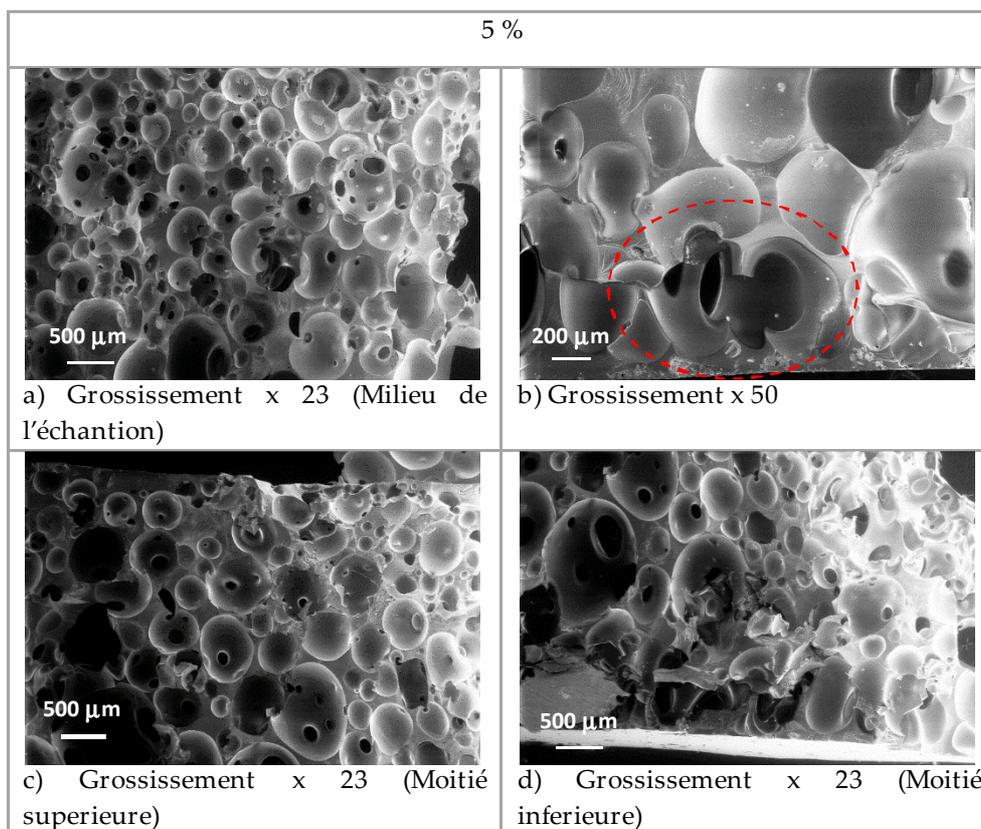


Figure IV-57 : Observation MEB de la mousse [TETM/DDS+BS] avec 5% de BS

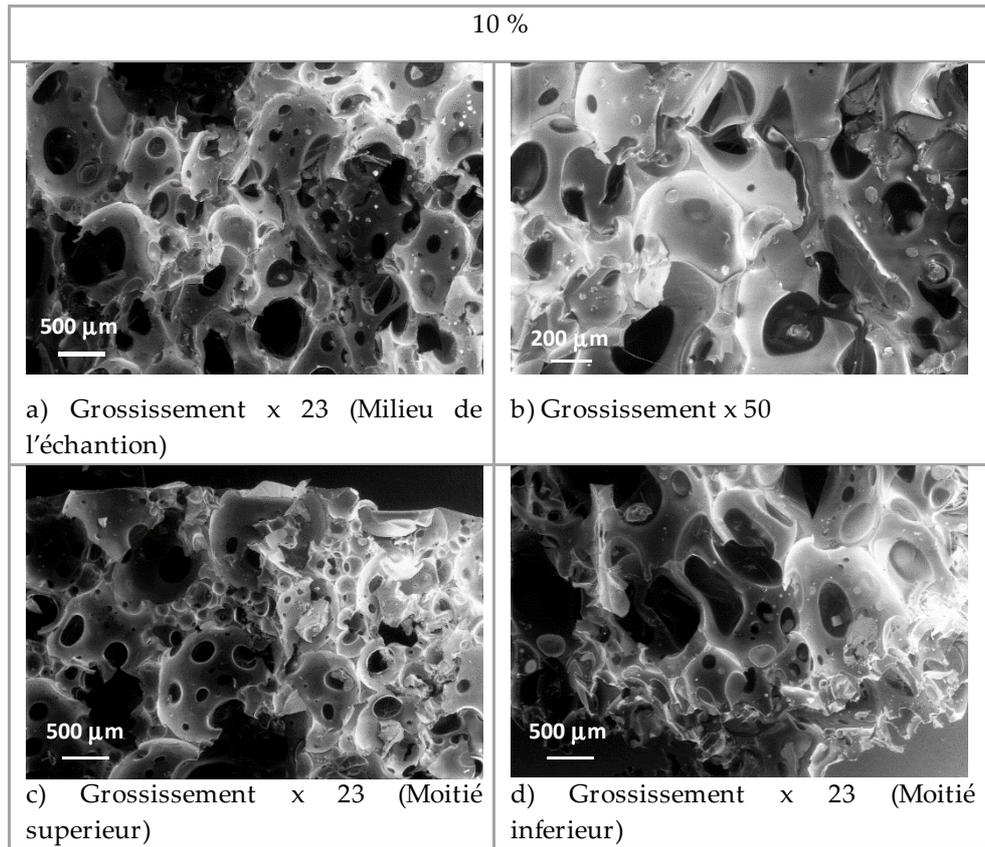


Figure IV-58 : Observation MEB de la mousse [TETM/DDS+BS] avec 10% de BS

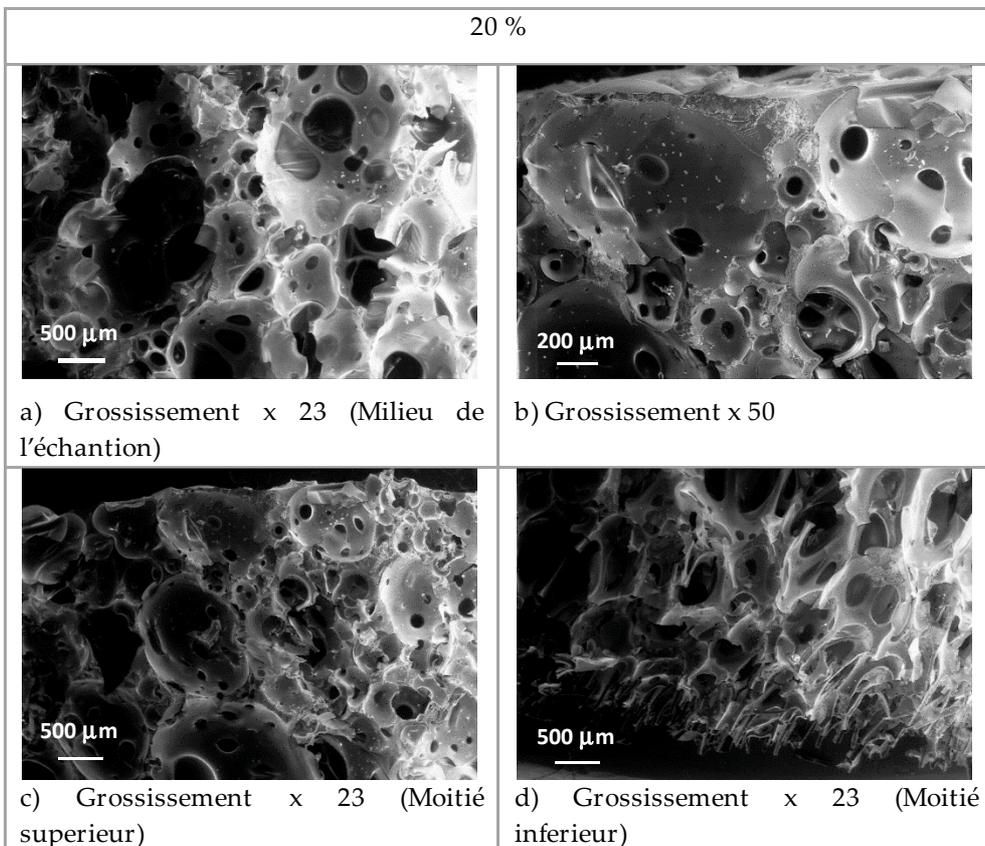


Figure IV-59 : Observation MEB de la mousse [TETM/DDS+BS] avec 20% de BS

- Avec 1 % de BS, la proportion de bulles est moindre, de taille et de repartition non homogène.

- Avec 5 % de BS, la proportion de bulles est conséquente et leur contours est clairement identifiable. Il semble que la porosité soit majoritairement fermée et plutôt homogène. Il s'est cependant formé des pores ouverts où plusieurs bulles « communiquent » entre elles, par exemple sur la figure IV-57 b), où on observe, dans la zone entourée, une paroi cassée avec à l'intérieur des cavités, signes d'une porosité ouverte. D'autre part, la tailles des bulles est plus importante dans la partie inférieure que dans la partie supérieure. Ce gradient de taille des bulles peut être lié à la tension de surface : la nucléation aurait tendance à se créer sur la surface du moule. Nous nous trouvons dans le cas de la nucléation hétérogène détaillée dans la partie 2.1.1 du chapitre I.

- Avec 10 % et 20 % de BS, la structure de la mousse est plus chaotique, hétérogène et majoritairement à porosité ouverte. Il n'y a plus de bulle au contour clairement identifiable. L'hétérogénéité en taille et en forme de ces cavités ainsi que leur imbrication témoigne d'un phénomène de coalescence. Connaissant la structure à alvéole ouvert de ces deux derniers échantillons, nous pouvons penser que la densité mesurée à l'aide d'un pycnomètre a été surestimée. En effet le volume de l'échantillon peut être sous-estimé puisque l'eau, utilisée dans cette méthode, peut pénétrer dans l'échantillon. De ce fait la masse volumique, rapport de la masse de l'échantillon sur son volume peut être surestimer.

Bien que la densité diminue continûment avec l'augmentation du pourcentage de BS, nous avons vu que la microstructure pouvait être différente, passant d'une structure poreuse majoritairement fermée et relativement homogène à une structure poreuse majoritairement ouverte et hétérogène.

2.2. Influence des fibres

De la même manière qu'avec l'Expancel®, nous avons imprégné le feutre de basalte avec du BS en suivant le même protocole que celui détaillé dans la partie 4.3 du chapitre III. Nous l'avons ensuite introduit dans une étuve, après séchage du solvant, afin de faire expandre le feutre. Le feutre ne s'est pas expandé. Deux hypothèses ont alors été émises :

i) La première explication proposée est que la présence des fibres dans le milieu fait augmenter la viscosité. La loi de Maron-Pierce permet d'exprimer la viscosité relative d'un mélange de particules sphériques en suspension dans un liquide en fonction de la fraction volumique des charges (éq. IV-11) [147]. La viscosité relative est le rapport entre la viscosité du mélange liquide/charge et la viscosité du liquide non chargé.

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^{-2} \quad \text{Équation IV-11}$$

où η_r est la viscosité relative du mélange, ϕ est la fraction volumique des charges et ϕ_0 est un paramètre lié à la géométrie des charges.

En partant de cette équation, Kitano [148] a étudié différents mélanges polymère/fibres et proposé une loi empirique, avec $\phi_0 = 0,54 - 0,0125 \times p$, p étant le rapport longueur sur diamètre de la fibre. Sur la figure IV-60, est représentée l'évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique des fibres pour $p=20$. Un ratio p égal à 20 correspond à des fibres courtes.

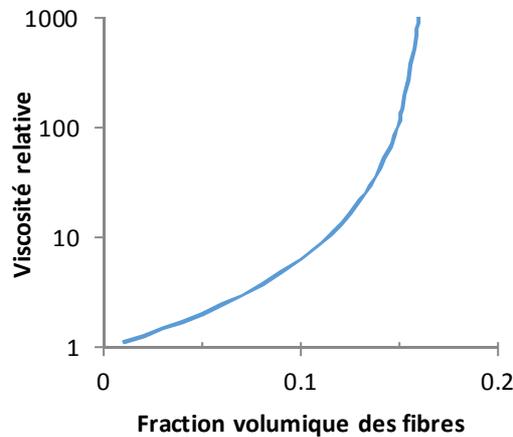


Figure IV-60 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique des fibres dans un mélange polymère/fibres, selon l'équation de Maron-Pierce adaptée par Kitano [148]

Ce graphique permet de se rendre compte qu'un ajout, même faible, de fibres courtes dans un polymère, fait considérablement augmenter la viscosité du milieu. En augmentant la viscosité du milieu extérieur à la bulle, la contrainte et donc la pression extérieure à la bulle augmente (éq. IV-9 et 10). De plus les fibres enchevêtrées du feutre crée un certain carcan mécanique difficile à distordre, augmentant d'avantage la contrainte exercée par le milieu extérieur.

Malgré ce contexte l'expansion du feutre avec l'Expancel® a été possible. Cela nous mène à la seconde explication.

ii) La différence majeure entre l'Expancel® et le BS réside dans la diffusion du gaz. Là où avec l'Expancel®, la structure *capsule/gaz volatil* limite la diffusion du gaz dans la matrice polymère, dans le cas du BS, les gaz issus de la dégradation peuvent se diffuser plus librement, réduisant ainsi la pression à l'intérieur des bulles et donc le pouvoir d'expansion.

Afin d'étudier l'influence des fibres dans la morphologie de la mousse et afin de s'affranchir de la contrainte mécanique dû à l'enchevêtrement des fibres dans le feutre, des mélanges [TETM/DDS+BS] contenant 2 % ou 10 % en masse de fibres courtes de basalte ont été mis en œuvre et mis à l'étuve à 160 °C pendant 1h. Rappelons que dans la mise en œuvre du Roxalte®, la proportion massique du feutre de basalte correspond à 20 % du mélange époxy. Nous avons manuellement tiré et découpé les fibres issues du feutre de basalte afin d'obtenir des fibres relativement courtes, d'environ 5 mm de longueur. Les fibres ont été étuvées pendant 2 h à 150 °C. La figure IV-61 rassemble les photos des mousses obtenues, comparées à un mélange sans fibre.

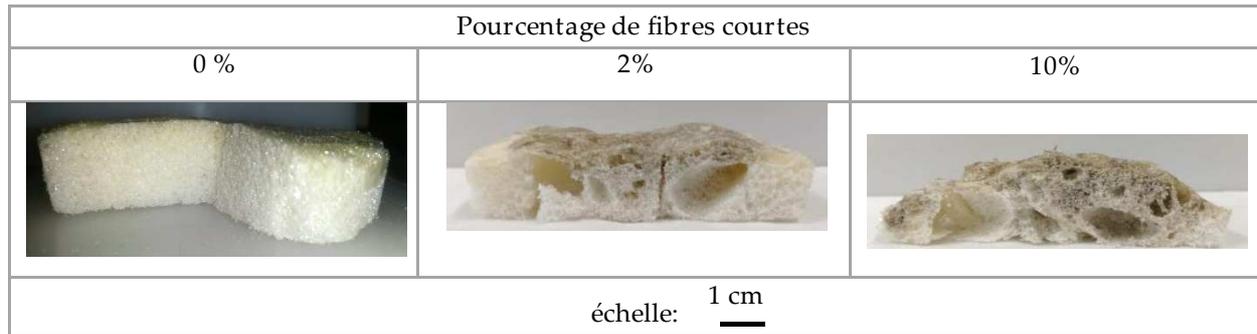


Figure IV-61 : Photographies des mousses du mélange [TETM/IPDA+10%BS] contenant différents pourcentages de fibres courtes de basalte; cuisson à $T=160$ °C.

- Avec 2 % de fibres, les fibres se sont rassemblées dans la partie supérieure de l'échantillon et des bulles de taille importante se sont formées. Il apparaît deux phases : l'une où la majorité des fibres se trouvent, plutôt sur la partie supérieure centrée, et l'autre où les fibres semblent être absentes, plutôt sur la partie inférieure et sur les bords.

- Avec 10 % de fibres, les observations sont identiques à la différence près que les fibres sont réparties dans quasiment tout l'échantillon. Cependant l'expansion de l'échantillon est moins importante.

Dans les deux cas, la répartition des bulles est très hétérogène. Notre interprétation se décline en trois points :

- i) La nucléation se produit avant que l'adhésion chimique fibre/matrice n'ait lieu augmentant la proportion de nucléation hétérogène au contact de la fibre.
- ii) La viscosité générée par la présence des fibres étant très élevée, cela empêche l'expansion et la diffusion du gaz.
- iii) Les bulles de gaz se trouvent alors « coincées » et coalescent, d'où la présence de bulles de taille très importante en dessous de la couche de fibres.

Les images MEB réalisées sur l'échantillon contenant 10 % de fibres (Fig. IV-62) confirment que les fibres ne sont pas imprégnées par la résine à certains endroits (zones entourées images c) et d)).

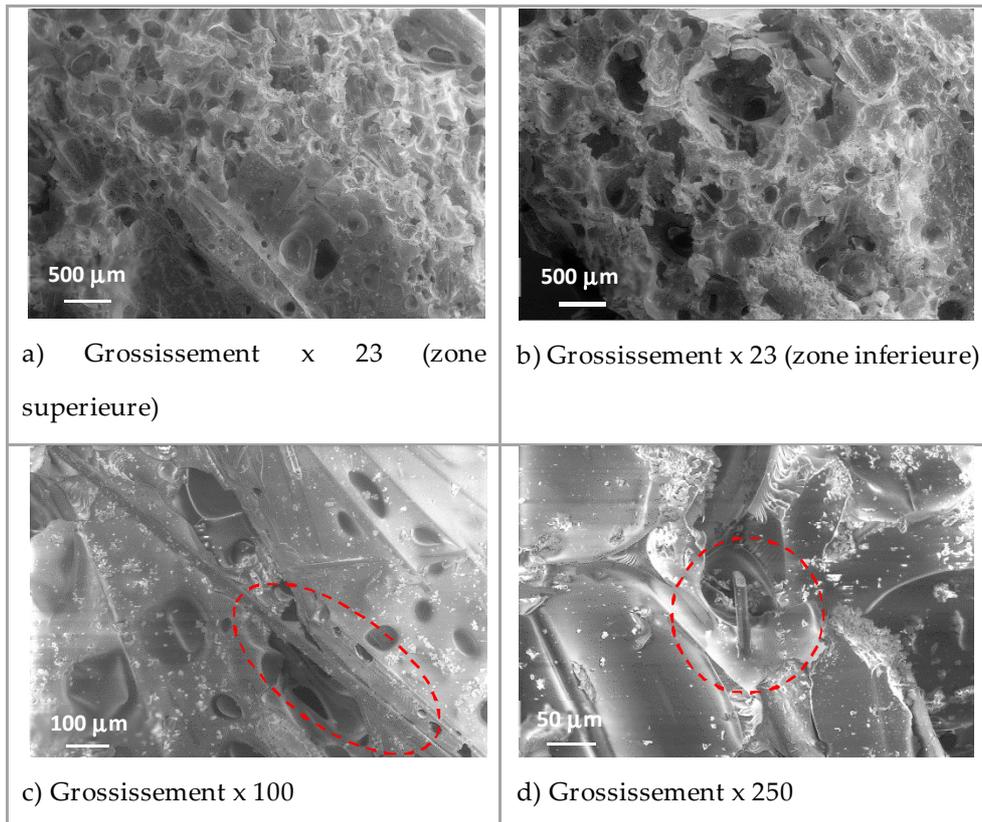


Figure IV-62 : Observation MEB de la mousse [TETM/DDS+BS] avec 10% de BS et 10% de fibre de basalte

Il était alors intéressant de faire le même essai avec le système [TETM/IPDA+BS]. En effet, notre postulat selon lequel la nucléation hétérogène se produit car la décomposition du BS précède l'adhésion fibre/matrice, devrait se vérifier avec le second système. Sachant qu'avec ce système la décomposition du BS se produit à un stade plus avancé de la réticulation, comme nous l'avons démontré dans les parties 1.3 et 1.4 de ce chapitre, nous nous attendons donc à obtenir une mousse avec une répartition plus homogène puisque l'adhésion chimique fibre/matrice se produirait avant la nucléation, limitant le nombre de nucléation hétérogène. Un échantillon a donc été réalisé, avec 10 % de BS et 10 % de fibres courtes de basalte. L'échantillon a été réticulé à 95 °C pendant 1h. Cette température a été choisie car le cisaillement était plus important à cette température, ce qui peut permettre une plus grande déformation afin de séparer les fibres. La photographie de l'échantillon (Fig. IV-63) montre un échantillon plutôt homogène dans la répartition des fibres et la taille des bulles.



Figure IV-63 : Photographie de la mousse du mélange [TETM/IPDA+10%BS] contenant 10% de fibres courtes de basalte, cuisson à T=95 °C.

Des images MEB ont également été réalisées (Fig. IV-64). Certaines zones sont plus concentrées en fibres (images c) et d)) que d'autres (image b)). Les bulles se forment dans toutes les zones, bien qu'elles semblent moins nombreuses dans les zones concentrées en fibres.

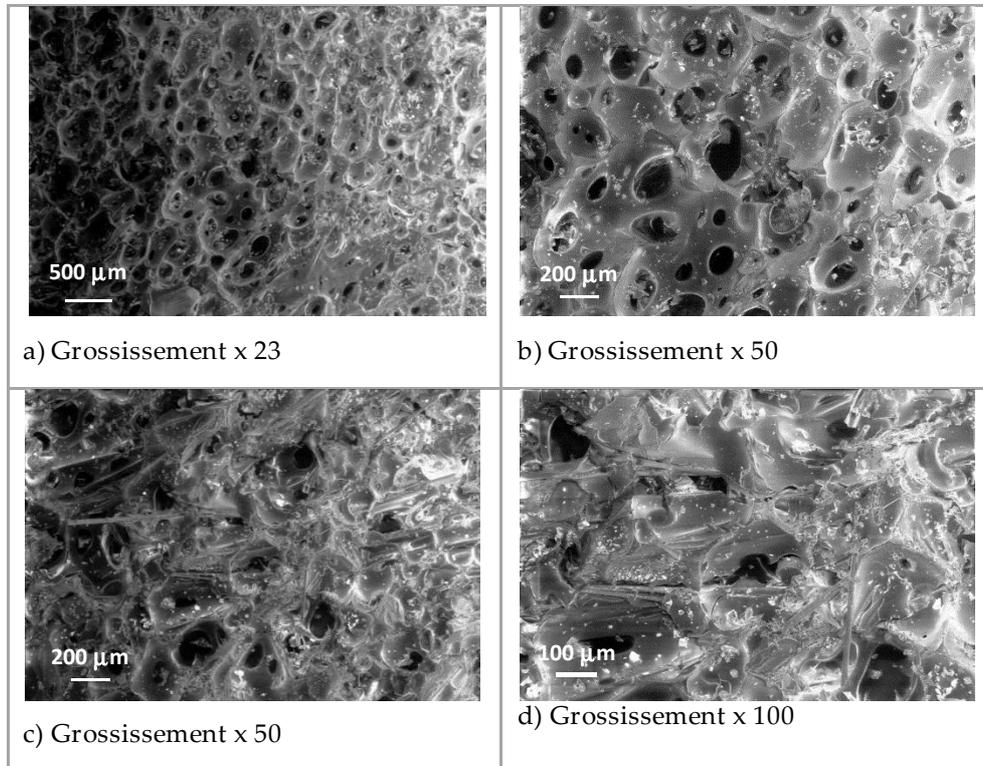


Figure IV-64 : Observation MEB de la mousse [TETM/IPDA+BS] avec 10% de BS et 10% de fibre de basalte ; cuisson à 95 °C

Le phénomène de coalescence est nettement moins conséquent avec le système [TETM/IPDA]. L'utilisation de ce système a, d'après nous, deux effets positifs :

- i) Sachant que la décomposition du BS se produit à un stade relativement avancé de la réticulation du système époxy, l'adhésion fibre/matrice se produit avant la nucléation et donc le phénomène de nucléation hétérogène est moindre, d'où une meilleure répartition des bulles et donc moins de coalescence.
- ii) Comme démontré dans la partie 1.3, la viscosité relativement élevée du système époxy limitant la diffusion du gaz, alliée à un dégagement gazeux puissant, provoque un phénomène de cisaillement. La pression du gaz à l'intérieur de la bulle est alors d'autant plus importante que la diffusion est moindre. On se rapproche alors du fonctionnement de l'Expancel®, où la capsule thermoplastique limite la diffusion du gaz.

Cette comparaison entre les deux systèmes époxy, selon que la décomposition du BS se produise à un stade d'avancement de la réticulation plus ou moins important, nous a permis de mettre en évidence les rôles primordiaux de la diffusion et de la viscosité dans l'obtention d'une mousse contenant des

fibres. Si dans un premier temps la diffusion du gaz permet de former les bulles, il est ensuite nécessaire de la limiter afin d'augmenter la pression à l'intérieur des bulles et permettre leur expansion. La pression est donc le dernier paramètre que nous étudierons dans la partie qui suit.

2.3. Influence de la pression

Considérons une bulle de gaz entourée du mélange époxy/fibres, comme nous l'avons écrit précédemment, la pression du milieu extérieur est proportionnelle à sa viscosité (loi de Newton), qui augmente considérablement lorsque des fibres sont ajoutées (loi de Maron-Pierce). Le rayon de la bulle croît tant que la pression à l'intérieur de la bulle est supérieure à la pression exercée par le milieu extérieur (relation de Laplace-Young (Eq. IV-9)). L'idée est de permettre à la bulle de s'expanser d'avantage en modifiant la pression appliquée à l'ensemble du système.

Afin de mettre en évidence l'influence de la pression sur le moussage, nous avons utilisé une enceinte à vide. Des échantillons des mélanges [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS], contenant 10 % de BS et 2 % ou 10 % en masse de fibres découpés de basalte, ont été introduits dans une enceinte à vide réglée à la température de cuisson déterminée en amont, soit 160 °C et 95 °C respectivement. Au bout d'un temps t_1 à pression atmosphérique, un vide de 100 mbar a été appliqué. Le temps t_1 était de 10 minutes pour le premier système et de 3,5 min pour le second système. Il a été déterminé par observation de l'échantillon à travers l'enceinte à vide: il marque le commencement du dégagement gazeux. Les échantillons rigides ont été sortis de l'enceinte au bout d'une heure. La figure IV-65 rassemble les photographies des échantillons découpés dans leur tranche. A titre de comparaison, les échantillons réalisées dans les mêmes conditions, mais seulement cuit à l'étuve, apparaissent également. La longueur à la base des échantillons est égale 7,5 cm, qui correspond au diamètre de la coupelle qui a servi de moule.

La différence de volume entre les échantillons ayant subi une cuisson seulement et une cuisson accompagnée d'une baisse de pression est clairement mise en évidence.

Pour les échantillons du système [TETM/DDS+BS], il apparaît que les échantillons ayant subi une baisse de pression sont tout autant hétérogènes que ceux ayant subi une cuisson seulement. De la même façon, les échantillons du système [TETM/IPDA+BS] sont similaires dans leur aspect. L'application d'une chute de la pression permet d'augmenter le volume des bulles sans toutefois modifier la morphologie macroscopique de la mousse. Des images MEB ont été réalisées sur la mousse [TETM/IPDA+BS] ayant subi une baisse de pression (Fig. IV-66). Comparé à l'échantillon n'ayant pas subi de baisse de pression (Fig. IV-64), les fibres semblent mieux dispersées. Nous pouvons voir sur

l'image d) de la figure IV-66 des fibres mouillées par la résine et entourées de pores : la bonne adhésion fibre/matrice permet de créer une sorte de toile qui se déforme sous l'effet de la pression.

Système et pourcentage de fibre	Etuve	Enceinte à vide
[TETM/DDS+BS] avec 2% de fibres		
[TETM/DDS+BS] avec 10% de fibres		
[TETM/IPDA+BS] avec 10% de fibres		

Figure IV-65 : Photographies des mousses des mélanges [TETM/DDS+10%BS] et [TETM/IPDA+10%BS] contenant 2% ou 10% de fibres courtes de basalte, cuisson seulement (à gauche) et cuisson+vide (à droite)

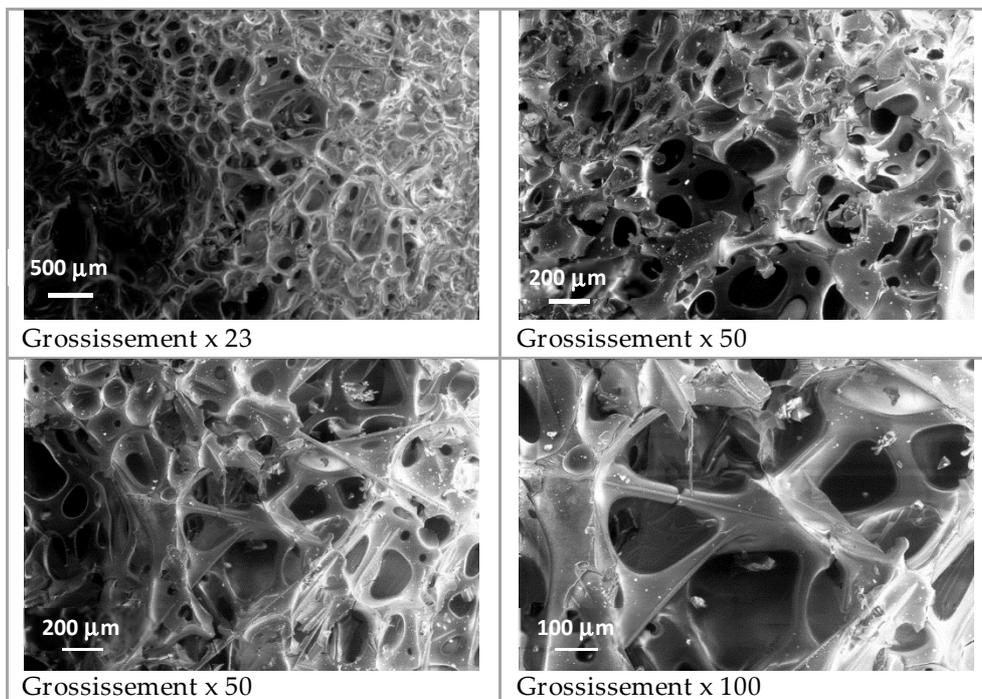


Figure IV-66 : Observation MEB de la mousse [TETM/IPDA+BS] avec 10% de BS et 10% de fibre de basalte, cuisson et vide.

Nous avons pu observer comment, en créant une baisse de pression au commencement du dégagement gazeux, il était possible d'augmenter le volume de vide dans l'échantillon. Dans le cas des deux systèmes époxy, la morphologie macroscopique n'a pas été modifiée : hétérogénéité avec présence de grosses bulles pour les mousses [TETM/DDS+BS] et relative homogénéité pour la mousse [TETM/IPDA+BS]. Ces essais viennent confirmer que l'utilisation du système époxy [TETM/IPDA] sied d'avantage à la mise en œuvre de mousses composées de fibres.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le moussage avec du bicarbonate de sodium, associé à deux systèmes époxy différents : [TETM/DDS] et [TETM/IPDA]. Différentes méthodes de caractérisation ont mené aux observations et conclusions suivantes :

- Comme avec l'Expancel®, nous avons utilisé la méthodologie consistant à caler la cinétique de gélification du système époxy sur la cinétique de décomposition du BS. Cela nous a permis d'en déduire une température optimale de moussage égale à 160 °C pour le mélange [TETM/DDS+BS].
- En étudiant les phénomènes de réticulation exothermique et de décomposition endothermique séparément, nous avons montré l'influence de la vitesse de chauffe, et donc de l'apport énergétique, sur la rencontre de ses deux phénomènes. Ainsi, un chauffage lent, dans le cas du système [TETM/DDS] et du BS, aura tendance à promouvoir la simultanéité des phénomènes de décomposition et de réticulation. Cependant, nous avons également montré qu'un faible apport énergétique était synonyme d'une réticulation lente et, bien que le dégagement gazeux ne se produise en même temps, le gaz a le temps de se diffuser et de s'échapper du mélange encore dans un état liquide. Par contre, plus l'apport énergétique est important, et plus le dégagement gazeux va se produire pour un faible taux de conversion du système époxy, d'où une probable incidence de la coalescence des bulles formées, qui a d'autant plus de chance de se produire que la viscosité du système réactif est faible. Le compromis a été trouvé à la température 160 °C, confirmant la valeur déterminée en amont. Nous avons ensuite proposé un découplage des phénomènes par une approche mathématique et déduit un modèle pour décrire l'évolution de la réticulation du système TETM/DDS dans le mélange [TETM/DDS+BS].
- Dans le cas du système [TETM/IPDA+BS], une vitesse de chauffe importante, équivalente à un apport énergétique important, permet de faire rencontrer les phénomènes de réticulation et de décomposition. Ainsi, un apport énergétique important permet à la fois de faire coïncider les

phénomènes, mais également d'atteindre rapidement la gélification et ainsi limiter la perte de gaz. Tout comme pour le système TETM/DDS, nous avons démontré qu'en augmentant la vitesse de chauffe, le phénomène de dégagement gazeux se produisait pour un taux de conversion de la du système époxy de moins en moins avancé. De plus, la puissance de la réaction endothermique de décomposition du BS, d'autant plus élevée que la vitesse de chauffe est grande, permet alors de déformer les chaînes et de créer les pores. Nous avons observé un phénomène de cisaillement confirmé par MEB.

- La détermination des T_g des systèmes moussés et non moussés réticulés selon les mêmes cycles a fait état de différences entre les deux systèmes étudiés. Si dans les deux cas on observe une baisse de T_g , elle est plus conséquente pour le système [TETM/DDS] que pour le système [TETM/IPDA]. Nous avons attribué cette baisse à la décomposition endothermique du BS et supposé que plus l'avancement de la réaction était avancé lorsque cette décomposition se produisait, et moins la formation du réseau tridimensionnel était impactée.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous sommes revenus sur les aspects fondamentaux du moussage. Nous avons fait les observations suivantes :

- L'augmentation du taux d'agent gonflant mène à une diminution de la densité des mousses. La structure microscopique des mousses est cependant modifiée, passant d'une structure poreuse majoritairement fermée et relativement homogène à une structure poreuse majoritairement ouverte et hétérogène. En effet, le phénomène de coalescence amplifie avec le taux d'agent gonflant.
- L'ajout de fibres au mélange époxy augmente la viscosité du milieu et limite l'expansion. La comparaison des mousses [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS] lorsque des fibres découpées de basalte ont été ajoutées nous a mené aux interprétations suivantes :
 - i) Il est apparu que lorsque le dégagement gazeux issu de la décomposition du BS se produit à un stade avancé de la réticulation, donc dans le cas du mélange [TETM/IPDA+BS], l'adhésion chimique fibre/matrice s'accomplit avant la nucléation. Ainsi le phénomène de nucléation hétérogène, au contact de la fibre, est limité et la répartition des bulles et des fibres est relativement homogène. Contrairement au cas du mélange [TETM/DDS+BS], où la mousse obtenue était très hétérogène, aussi bien en termes de tailles de pores que dans la répartition des fibres.
 - ii) D'autre part, la diffusion du gaz est profitable au début de l'expansion car elle permet de former les bulles, mais dans un second temps il est intéressant de la limiter afin d'augmenter la pression dans la bulle et mener à une expansion plus conséquente.

- En créant une baisse de pression, nous avons augmenté le volume des bulles de ces mousses. La forme des mousses [TETM/DDS+BS] n'a pas été améliorée. Le système époxy [TETM/IPDA] est donc plus adapté à la mise en œuvre de mousses composites avec fibres.

Le schéma ci-dessous vient compléter celui réalisé après étude du moussage avec l'Expancel® et présenté au début de ce chapitre (Fig. IV-1). Il résume l'influence et les connexions entre les différents paramètres menant à l'expansion du matériau.

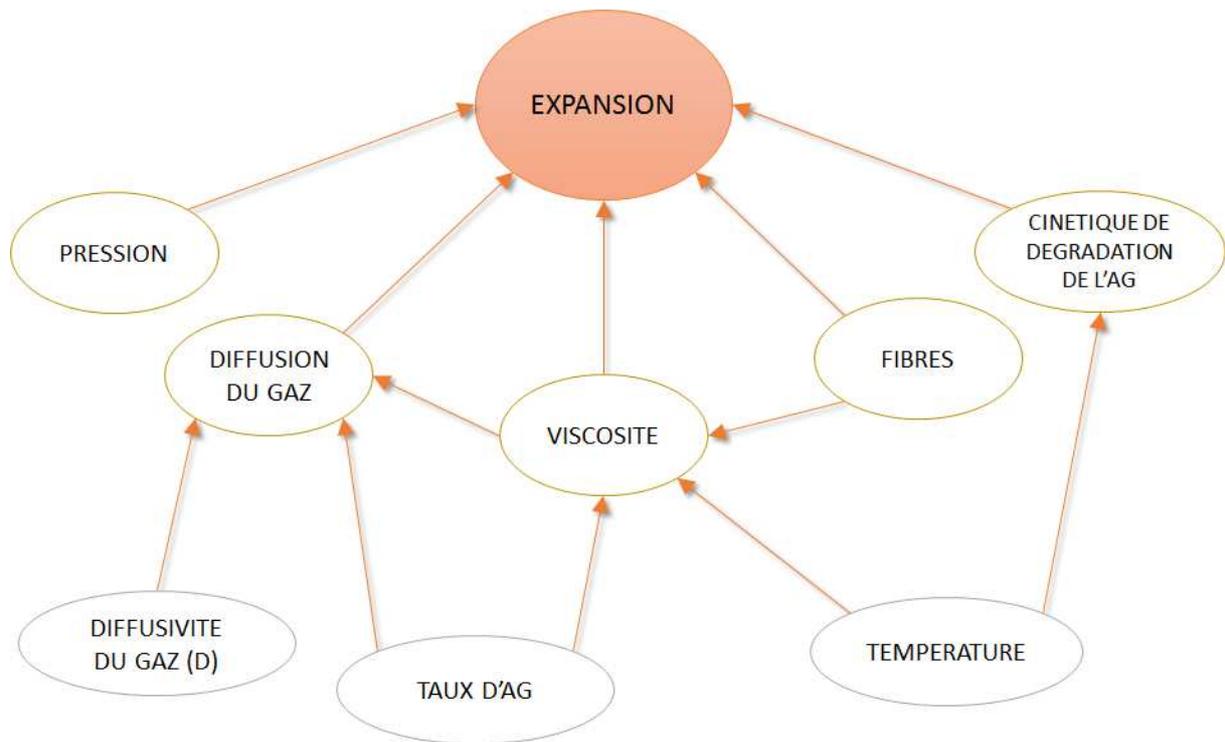


Figure IV-67 : Schéma de l'influence des différents paramètres menant à l'expansion dans le cas du moussage avec le BS. (AG=Agent gonflant)

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le premier chapitre a permis de cibler les attentes de Roxel et de définir nos objectifs et notre démarche. La substitution de la résine phénolique dans le Roxalte® était l'objectif premier. Dans l'optique d'étendre les possibilités d'application, sans modification des moyens de production, nous avons choisi la famille des époxydes, qui présente un large choix de molécules, dont certaines faisant état de haute T_g , et qui est adaptée à la mise en œuvre de composites tout en possédant une bonne résistance à l'hydrolyse. Le second objectif était de maîtriser l'étape d'expansion et de proposer un moyen alternatif pour le moussage.

Nous avons ensuite réalisé une étude de la résine phénolique, de l'Expancel® 642 WU 40 et du Roxalte®. L'analyse physico-chimique de la résine phénolique a permis de déterminer la valeur de sa température de transition vitreuse, égale à 380 ± 3 °C. L'étude de l'Expancel® a permis de mieux comprendre le fonctionnement de cet agent gonflant, composé d'une enveloppe thermoplastique contenant un gaz, et de valider son utilisation dans la mise en œuvre de la solution de remplacement.

La très haute T_g de la résine phénolique a orienté notre choix de molécules vers un système époxy/amine dont la structure moléculaire, composée de nombreux cycles aromatiques, est responsable d'une très haute tenue en température : le couple TETM/DDS. L'optimisation du cycle de réticulation du système par analyses calorimétrique et thermomécanique, composé de deux paliers (1 h à 180 °C + 2 h à 240 °C), a mené à l'obtention d'une T_g égale à 330 ± 2 °C. Avant expansion, la T_g de la résine phénolique n'est pas atteinte cependant le couple TETM/DDS répond à un cahier des charges d'applications haute température. La sélection d'un grade d'Expancel® adapté (Expancel® 950 DU 80) a été réalisée en fonction de la température de la première étape de cuisson. En partant du principe que l'expansion devait se produire en début de gélification, avant que le point de gel du système réactif ne soit atteint, nous avons procédé à l'optimisation de l'étape d'expansion en étudiant les phénomènes de gélification du système époxy et d'expansion des microbilles d'Expancel® séparément : les temps de gel ont été corrélés aux durées d'expansion afin de faire coïncider les cinétiques de ces deux phénomènes. Cela a permis l'obtention d'une mousse homogène à 180 °C. Des mousses ont ensuite été réticulées selon le cycle entier. Nous avons mis en évidence qu'une proportion de 5 à 10 % d'Expancel® était suffisante afin d'obtenir une expansion optimale. En effet, au-delà de cette valeur, la densité de la mousse se stabilise. Un brunissement des mousses a été observé et attribué au début de dégradation de l'Expancel® dès 210 °C. D'autre part, nous avons démontré que la réticulation du système époxy était affectée par la réaction endothermique d'évaporation permettant l'expansion. Une augmentation de la durée du premier palier a alors permis d'augmenter la T_α de 250 °C à 270 °C (± 2 °C). Comparée au Roxalte® dans sa version initiale, cette nouvelle version à base de résine époxyde atteint une valeur de T_g plus faible mais relativement haute (270 °C contre 340 °C).

C'est pourquoi notre matériau à base d'époxy peut substituer le Roxalte® initiale à base de phénolique, tout en répondant aux exigences de REACH.

La mise en œuvre du composite a été réalisée par ajout de diluant non réactif. Les températures de transition vitreuse du composite et de la mousse, réticulés selon le même cycle de cuisson, sont égales, attestant l'inertie du basalte sur la cinétique de réticulation du système époxyde.

Dans l'optique d'une configuration en sandwich peau/mousse/peau, nous avons également étudié des mélanges TETM/DDS avec ajout de diluants réactifs, sous la forme de résines époxydes de faible viscosité. Un procédé par infusion est alors envisageable pour la fabrication de composites à haute Tg (270 °C) et de plus haute flexibilité afin d'apporter de la souplesse à la peau.

La dernière partie de nos travaux a permis d'étudier le moussage sous un angle différent. En effet, l'emploi du bicarbonate de sodium pour créer l'expansion a mis en évidence le phénomène de diffusion du gaz, absent dans le cas de l'Expancel®.

Dans un premier temps, la méthodologie consistant à caler la cinétique de gélification du système réactif sur la cinétique de décomposition du BS a été appliquée et a permis de déduire une température optimale de moussage égale à 160 °C, pour le système [TETM/DDS+BS]. Nous avons ensuite introduit un second système époxyde, le TETM associé à l'IPDA, dont le domaine de réticulation démarrait à plus faible température que celui de la décomposition du BS, cas inverse du système [TETM/DDS+BS]. Une étude calorimétrique des deux systèmes a mis en exergue l'influence de la vitesse de chauffe, et donc de l'apport énergétique sur le rapprochement, voire le chevauchement des réactions de réticulation et de décomposition. Pour les deux systèmes époxydes, une augmentation de la puissance calorifique émise conduit à la décomposition du BS pour des taux de conversion du système plus bas.

Dans le cas du couple TETM/DDS, plus la vitesse de chauffe était faible et plus les phénomènes de réticulation et de décomposition se chevauchaient. Cependant, un faible apport énergétique est synonyme d'une réticulation lente, ce qui permet aux gaz formés de s'échapper du mélange qui se trouve alors à l'état liquide. D'un autre côté, un apport énergétique trop important est synonyme d'un dégagement gazeux qui se produit pour un faible taux de conversion, menant à l'occurrence de la coalescence et donc de taille de bulles hétérogène. La difficulté est donc de fournir un apport énergétique suffisamment important pour atteindre le point de gel rapidement, mais pas trop important afin que le dégagement gazeux se produise à un taux de conversion proche du point de gel. En outre, nous avons proposé un découplage des phénomènes par une approche mathématique qui a été adaptée pour décrire l'évolution de la réticulation du système TETM/DDS dans le mélange [TETM/DDS+BS]. Cette approche a permis de montrer qu'en augmentant la vitesse de chauffe, la

contribution d'autocatalyse du groupement OH était minimisée dans la réticulation du système époxyde.

Au contraire, dans le cas du système TETM/IPDA, un apport énergétique important rapproche les phénomènes de réticulation et de décomposition. Ainsi, l'augmentation de l'apport énergétique permet à la fois de faire rencontrer ces phénomènes et également d'atteindre rapidement l'état de gel, limitant ainsi les pertes de gaz par diffusion. Il apparaît clairement qu'à 95 °C la combinaison de ces phénomènes thermodynamiques fissure la mousse. Un apport de chaleur plus important, illustré par la formation des mousses à 120 °C, permet alors d'y remédier, en déclenchant la décomposition du BS pour un plus faible taux de conversion du système époxy.

Des mousses ont ensuite été réalisées avec ces deux systèmes époxydes et l'ajout de BS, suivant le cycle de cuisson optimisé pour les systèmes sans ajout de BS. La détermination des T_g des mousses a mis en évidence une perte de l'ordre de 20 % pour le mélange TETM/DDS+BS et de 5 % pour le mélange TETM/IPDA+BS par rapport aux matériaux non moussés. Cela a été attribué à la décomposition endothermique du BS et nous avons émis l'hypothèse que cette baisse de T_g était d'autant plus importante que cette décomposition se produisait pour un faible taux de conversion du système époxyde.

Une dernière étude a porté sur l'influence du taux d'agent gonflant, de l'ajout de fibre et de la pression sur le moussage. La structure microscopique de la mousse est modifiée lorsque le taux d'agent gonflant est augmentée, passant d'une structure homogène à alvéole fermée à une structure alvéolaire ouverte et hétérogène. Cette structure poreuse ouverte est due au phénomène de coalescence dont l'occurrence croît avec le taux d'agent gonflant.

L'ajout de fibres au mélange époxyde influe sur le moussage en augmentant la viscosité du milieu. La comparaison des mousses [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS] avec ajout de fibres découpées de basalte ont mis en évidence des structures distinctes. Dans le cas du mélange [TETM/DDS+BS], la mousse obtenue était très hétérogène, aussi bien en termes de tailles de pores que dans la répartition des fibres. Dans le cas du mélange [TETM/IPDA+BS], la mousse présentait une répartition relativement homogène des bulles et des fibres. Nous avons expliqué ces différences par l'occurrence du phénomène de nucléation hétérogène, au contact de la fibre, plus conséquent dans le cas du système TETM/DDS. En effet, le dégagement gazeux se produit à un stade moins avancé de la réticulation pour le système TETM/DDS que pour le système TETM/IPDA. Ainsi, l'adhésion chimique fibre/matrice aura tendance à se produire avant le dégagement gazeux pour le système TETM/IPDA, limitant le phénomène de nucléation hétérogène. Nous avons également observé que la diffusion du gaz est profitable au début du moussage car elle permet l'expansion des bulles mais qu'il était intéressant de la limiter, notamment par l'augmentation de la viscosité, afin d'augmenter la

pression dans la bulle et produire une expansion plus effective. Enfin, nous avons constaté qu'en baissant la pression extérieure, il était possible d'augmenter le volume des bulles, sans pour autant modifier la structure, homogène ou hétérogène, des mousses.

Dans l'optique de la mise en œuvre d'un feutre imprégné expansé grâce au bicarbonate de sodium, le système TETM/IPDA est donc plus prometteur. Le carcan mécanique du feutre augmente la contrainte et donc la viscosité du milieu, et freine d'autant plus l'expansion. Cette étude a permis de pointer les paramètres clés permettant l'obtention d'une mousse et d'une mousse renforcée. Nous avons démontré que la puissance du dégagement gazeux était génératrice d'un phénomène de cisaillement synonyme d'une pression interne à la bulle conséquente. Bien évidemment, il faudra prendre en compte que cela peut être un inconvénient dans la mise en œuvre d'une mousse dépourvue de fibres mais que cela peut être un avantage dans la mise en œuvre d'une mousse renforcée de fibres. Nous pouvons donc penser qu'en augmentant cette puissance, en jouant sur l'apport énergétique et sur la proportion d'agent gonflant, il serait possible d'atteindre une pression interne à la bulle assez haute pour surpasser la pression externe et expanser le feutre.

Il serait aussi pertinent de mener une étude de vieillissements hygrothermique et thermo-oxydatif de ses mousses renforcées afin de caractériser les performances mécaniques dans les conditions d'usage.

Références bibliographiques

- [1] N. Rumeau, A. Buisson, and P. Trouillot, "Novel composite materials and methods for manufacturing same," WO2011101343 A1, 25-Aug-2011.
- [2] Jean-Marie Michel, "Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France." [Online]. Available: http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/b_7_000_000.vfx2_sav.pdf. [Accessed: 29-Sep-2014].
- [3] "Expancel Products - AkzoNobel Expancel - the multi-performance additive." [Online]. Available: <https://www.akzonobel.com/expancel/products/>. [Accessed: 19-Feb-2016].
- [4] Y. Kawaguchi, Y. Itamura, K. Onimura, and T. Oishi, "Effects of the chemical structure on the heat resistance of thermoplastic expandable microspheres," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 4, pp. 1306–1312, May 2005.
- [5] D. S. Morehouse, "Expansible thermoplastic polymer particles containing volatile fluid foaming agent and method of foaming the same," 3615972, 1971.
- [6] Van de Velde K, Kiekens P, and Van Langenhove L, "Basalt Fibres as reinforcement for composites," Department of Textiles, Ghent University, Technologiepark 907, B-9052 Zwijnaarde, Belgium.
- [7] V. Fiore, T. Scalici, G. Di Bella, and A. Valenza, "A review on basalt fibre and its composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 74, pp. 74–94, Jun. 2015.
- [8] J. Sim, C. Park, and D. Y. Moon, "Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures," *Compos. Part B Eng.*, vol. 36, no. 6–7, pp. 504–512, 2005.
- [9] A. G. Novitskii, "High-Temperature Heat-Insulating Materials Based on Fibers from Basalt-Type Rock Materials," *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 45, no. 2, pp. 144–146, Mar. 2004.
- [10] C. Colombo, L. Vergani, and M. Burman, "Static and fatigue characterisation of new basalt fibre reinforced composites," *Compos. Struct.*, vol. 94, no. 3, pp. 1165–1174, Feb. 2012.
- [11] C. Scheffler, T. Förster, E. Mäder, G. Heinrich, S. Hempel, and V. Mechtcherine, "Aging of alkali-resistant glass and basalt fibers in alkaline solutions: Evaluation of the failure stress by Weibull distribution function," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 52–54, pp. 2588–2595, décembre 2009.

- [12] L. Zhu, B. Sun, and B. Gu, "Frequency features of basalt filament tows under quasi-static and high strain rate tension," *J. Compos. Mater.*, vol. 46, no. 11, pp. 1285–1293, Jun. 2012.
- [13] N. N. Morozov, V. S. Bakunov, E. N. Morozov, L. G. Aslanova, P. A. Granovskii, V. V. Prokshin, and A. A. Zemlyanitsyn, "Materials Based on Basalts from the European North of Russia," *Glass Ceram.*, vol. 58, no. 3–4, pp. 100–104, Mar. 2001.
- [14] B. E. Ramachandran, V. Velpari, and N. Balasubramanian, "Chemical durability studies on basalt fibres," *J. Mater. Sci.*, vol. 16, no. 12, pp. 3393–3397, Dec. 1981.
- [15] B. Wei, H. Cao, and S. Song, "Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 9, pp. 4244–4250, Oct. 2010.
- [16] V. Nasir, H. Karimipour, F. Taheri-Behrooz, and M. M. Shokrieh, "Corrosion behaviour and crack formation mechanism of basalt fibre in sulphuric acid," *Corros. Sci.*, vol. 64, pp. 1–7, Nov. 2012.
- [17] "Fibres autres que l'amiante. Généralités - Risques - INRS." [Online]. Available: <http://www.inrs.fr/risques/fibres-hors-amiante/generalites.html>. [Accessed: 15-Jan-2016].
- [18] F. M. Kogan and O. V. Nikitina, "Solubility of Chrysotile Asbestos and Basalt Fibers in Relation to Their Fibrogenic and Carcinogenic Action," *Environ. Health Perspect.*, vol. 102, pp. 205–206, 1994.
- [19] E. E. McConnell, O. Kamstrup, R. Musselman, T. W. Hesterberg, J. Chevalier, W. C. Müller, and P. Thevenaz, "Chronic Inhalation Study of Size-Separated Rock and Slag Wool Insulation Fibers in Fischer 344/N Rats," *Inhal. Toxicol.*, vol. 6, no. 6, pp. 571–614, Jan. 1994.
- [20] M. Hurbánková, "One-Year Follow-Up of the Phagocytic Activity of Leukocytes after Exposure of Rats to Asbestos and Basalt Fibers," *Environ. Health Perspect.*, vol. 102, pp. 201–203, 1994.
- [21] L. T. Drzal and M. Madhukar, "Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 3, pp. 569–610, Feb. 1993.
- [22] L.-G. Tang and J. L. Kardos, "A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix," *Polym. Compos.*, vol. 18, 1997.

- [23] J. Lo and S. V. Hoa, *Design, Manufacturing and Applications of Composites: Proceedings of the Sixth Joint Canada-Japan Workshop on Composites*. DEStech Publications, Inc, 2006.
- [24] J. P. Mercier, G. Zambelli, and W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux*. PPUR presses polytechniques, 1999.
- [25] R. J. C. Carbas, E. A. S. Marques, L. F. M. da Silva, and A. M. Lopes, "Effect of Cure Temperature on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Epoxy Adhesives," *J. Adhes.*, vol. 90, no. 1, pp. 104–119, Jan. 2014.
- [26] M. Biron, "Polymères alvéolaires - Présentation et propriétés_am3550," *Technique de l'ingénieur*.
- [27] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [28] J. M. Julien, "Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly(acide lactique)," Université de Lille 1, 2011.
- [29] J. S. Colton and N. P. Suh, "Nucleation of microcellular foam: theory and practice," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 500–503, 1987.
- [30] J. S. Colton and N. P. Suh, "The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 485–492, 1987.
- [31] B. H. Rutz and J. C. Berg, "A review of the feasibility of lightening structural polymeric composites with voids without compromising mechanical properties," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 160, no. 1–2, pp. 56–75, Oct. 2010.
- [32] D. Klemperer, V. Sendjarević, and R. M. Aseeva, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. Hanser Verlag, 2004.
- [33] J. Bruchon, "Etude de la formation d'une structure de mousse par simulation directe de l'expansion de bulles dans une matrice liquide polymère," Thèse 2004.
- [34] C. B. Park, A. H. Behravesh, and R. D. Venter, "Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 11, pp. 1812–1823, 1998.

- [35] L. M. Matuana, C. B. Park, and J. J. Balatinecz, "Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 7, pp. 1137–1147, 1997.
- [36] C. D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*. Academic Press, 1981.
- [37] S. Quinn, "Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers," *Plast. Addit. Compd.*, vol. 3, no. 5, pp. 16–21, mai 2001.
- [38] "Candidate List for authorisation updated with fifty-four new substances of very high concern (SVHCs)," *ECHA European Chemicals Agency*, 19-Dec-2012. [Online]. Available: http://www.echa.europa.eu/view-article/-/journal_content/b5d76d7f-7b28-4081-bd5c-9500e01e1ab2. [Accessed: 26-Feb-2014].
- [39] "Clariant Services & Products - Exactly Your Chemistry - Additive Masterbatches." [Online]. Available: <http://www.masterbatches.com/bu/mb/internet.nsf/directname/additive>. [Accessed: 09-Apr-2014].
- [40] W. N. F. Wan Hamad, P. L. Teh, and C. K. Yeoh, "Effect of Acetic Acid as Catalyst on the Properties of Epoxy Foam," *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, vol. 52, no. 8, pp. 754–760, Jun. 2013.
- [41] R. Guan, B. Xiang, Z. Xiao, Y. Li, D. Lu, and G. Song, "The processing–structure relationships in thin microcellular PET sheet prepared by compression molding," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 5, pp. 1022–1032, 2006.
- [42] L. Wang, X. Yang, J. Zhang, C. Zhang, and L. He, "The compressive properties of expandable microspheres/epoxy foams," *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 724–732, Jan. 2014.
- [43] E. Mazzon, A. Habas-Ulloa, and J.-P. Habas, "Lightweight rigid foams from highly reactive epoxy resins derived from vegetable oil for automotive applications," *Eur. Polym. J.*, vol. 68, pp. 546–557, Jul. 2015.
- [44] O. Takiguchi, D. Ishikawa, M. Sugimoto, T. Taniguchi, and K. Koyama, "Effect of Viscosity of an Epoxy near or over Its Gel Point on Foaming Structures," *AIP Conf. Proc.*, vol. 982, no. 1, pp. 501–503, Feb. 2008.

- [45] L. A. Mondy, R. R. Rao, H. Moffat, D. Adolf, and M. Celina, "Structural Epoxy Foams," in *Epoxy Polymers*, J.-P. Pascault and R. J. J. Williams, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 303–324.
- [46] O. Takiguchi, D. Ishikawa, M. Sugimoto, T. Taniguchi, and K. Koyama, "Effect of rheological behavior of epoxy during precuring on foaming," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, no. 2, pp. 657–662, Oct. 2008.
- [47] E. Doğan and S. Küsefoğlu, "Synthesis and in situ foaming of biodegradable malonic acid ESO polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, no. 2, pp. 1129–1135, 2008.
- [48] P. M. Stefani, A. T. Barchi, J. Sabugal, and A. Vazquez, "Characterization of epoxy foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, no. 11, pp. 2992–2996, 2003.
- [49] C. Lacoste, M. C. Basso, A. Pizzi, A. Celzard, and M.-P. Laborie, "Natural albumin/tannin cellular foams," *Ind. Crops Prod.*, vol. 73, pp. 41–48, Oct. 2015.
- [50] X. Li, A. Pizzi, M. Cangemi, P. Navarrete, C. Segovia, V. Fierro, and A. Celzard, "Insulation rigid and elastic foams based on albumin," *Ind. Crops Prod.*, vol. 37, no. 1, pp. 149–154, May 2012.
- [51] Q. Huang, R. Klotzer, B. Seibig, and D. Paul, "Extrusion of microcellular polysulfone using chemical blowing agents," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no. 9, pp. 1753–1760, Aug. 1998.
- [52] M. Biron, *Transformation des matières plastiques- Aide mémoire*. 2010.
- [53] J. E. Martini-Vvedensky, N. P. Suh, and F. A. Waldman, "Microcellular closed cell foams and their method of manufacture," 4,473,665, Sep-1984.
- [54] H. Sun, G. S. Sur, and J. E. Mark, "Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone: Preparation and mechanical properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 38, no. 12, pp. 2373–2381, décembre 2002.
- [55] F. A. Shutov, "Foamed polymers. cellular structure and properties," in *Industrial Developments*, Springer Berlin Heidelberg, 1983, pp. 155–218.
- [56] S. Cha, N. P. Suh, D. Baldwin, and C. B. Park, "Microcellular thermoplastic foamed with supercritical fluid," US5158986, 1992.

- [57] K. A. Arora, A. J. Lesser, and T. J. McCarthy, "Preparation and characterization of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide," *Macromolecules*, vol. 31, no. 14, pp. 4614–4620, 1998.
- [58] S. K. Goel and E. J. Beckman, "Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 14, pp. 1137–1147, 1994.
- [59] S. K. Goel and E. J. Beckman, "Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 14, pp. 1148–1156, 1994.
- [60] C. B. Park and L. K. Cheung, "A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–10, 1997.
- [61] K.-N. Lee, H.-J. Lee, and J.-H. Kim, "Preparation and morphology characterization of microcellular styrene-co-acrylonitrile (SAN) foam processed in supercritical CO₂," *Polym. Int.*, vol. 49, no. 7, pp. 712–718, Jul. 2000.
- [62] M. Zhonglei, Z. Guangcheng, Y. Quan, S. Xuetao, and S. Aihua, "Fabrication of microcellular polycarbonate foams with unimodal or bimodal cell-size distributions using supercritical carbon dioxide as a blowing agent," *J. Cell. Plast.*, vol. 50, no. 1, pp. 55–79, 2014.
- [63] J. E. Weller and V. Kumar, "Solid-state microcellular polycarbonate foams. I. The steady-state process space using subcritical carbon dioxide," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 2160–2169, Nov. 2010.
- [64] M. Gargiulo, L. Sorrentino, and S. Iannace, "HIGH PERFORMANCE POLYMERIC FOAMS," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1042, no. 1, pp. 109–111, Aug. 2008.
- [65] D. Lahlali, "Elaboration et caractérisation de morphologies poreuses dans des polymères thermodurcissables époxy," Villeurbanne, INSA, 2006.
- [66] J. Burns, R. Prime, E. Barrall, and M. Oxsen, "Chemistry of an Epoxy-Phenolic Magnetic Disk Coating," in *Polymers in Information Storage Technology*, Springer US, 1988, pp. 237–256.
- [67] A. G. Loera, F. Cara, M. Dumon, and J. P. Pascault, "Porous epoxy thermosets obtained by a polymerization-induced phase separation process of a degradable thermoplastic polymer," *Macromolecules*, vol. 35, no. 16, pp. 6291–6297, Jul. 2002.

- [68] H.-P. Hentze and M. Antonietti, "Template synthesis of porous organic polymers," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 343–353, août 2001.
- [69] M. Antonietti, "Surfactants for novel templating applications," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 244–248, Jun. 2001.
- [70] Y.-J. Huang, C.-H. Wang, Y.-L. Huang, G. Guo, and S. R. Nutt, "Enhancing specific strength and stiffness of phenolic microsphere syntactic foams through carbon fiber reinforcement," *Polym. Compos.*, vol. 31, no. 2, pp. 256–262, février 2010.
- [71] L. Zhang, S. Roy, Y. Chen, E. K. Chua, K. Y. See, X. Hu, and M. Liu, "Mussel-Inspired Polydopamine Coated Hollow Carbon Microspheres, a Novel Versatile Filler for Fabrication of High Performance Syntactic Foams," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 21, pp. 18644–18652, Nov. 2014.
- [72] J. Banhart, "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 559–632, 2001.
- [73] M. Biron, "Propriétés des thermodurcissables - Tableaux comparatifs," *Tech. L'INGÉNIEUR*, no. am3406, 2001.
- [74] M.-B. Heman, "Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre," Université du Sud Toulon Var, 2008.
- [75] M. Biron, "Propriétés des thermodurcissables - Tableaux comparatifs," *Tech. L'INGÉNIEUR*, no. am3406, 2001.
- [76] T. Devanne, "Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde," Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 2003.
- [77] T. Holopainen, L. Alvila, J. Raino, and T. Pakkanen, "IR Spectroscopy as a Quantitative and Predictive Analysis Method of Phenol-Formaldehyde Resol Resins.pdf," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, pp. 2175–2185, 1998.
- [78] A. Gardziella, L. A. Pilato, and A. Taden, *Phenolic resins- Chemistry, Application, Standardization, Safety and Ecology*. 2000.

- [79] G. Carotenuto and L. Nicolais, "Kinetic study of phenolic resin cure by IR spectroscopy," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 11, pp. 2703–2715, 1999.
- [80] J. M. Kenny, G. Pisaniello, F. Farina, and S. Puzziello, "Calorimetric analysis of the polymerization reaction of a phenolic resin," *Thermochim. Acta*, vol. 269, pp. 201–211, 1995.
- [81] M. V. Alonso, M. Oliet, J. C. Domínguez, E. Rojo, and F. Rodríguez, "Thermal degradation of lignin–phenol–formaldehyde and phenol–formaldehyde resol resins," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 105, no. 1, pp. 349–356, Feb. 2011.
- [82] M. A. Khan and S. M. Ashraf, "Studies on thermal characterization of lignin," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 89, no. 3, p. 993, Jul. 2007.
- [83] K. Siimer, T. Kaljuvee, P. Christjanson, T. Pehk, and I. Saks, "Effect of alkylresorcinols on curing behaviour of phenol-formaldehyde resol resin," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 91, no. 2, p. 365, Sep. 2007.
- [84] R. G. Schmidt and C. E. Frazier, "Network characterization of phenol–formaldehyde thermosetting wood adhesive," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 18, no. 2, pp. 139–146, Mar. 1998.
- [85] V. Nassiet, J. P. Habas, B. Hassoune-Rhabbour, Y. Baziard, and J. A. Petit, "Correlation between viscoelastic behavior and cooling stresses in a cured epoxy resin system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 3, pp. 679–690, Feb. 2006.
- [86] "Fiche de données de sécurité de l'Expancel 642 WU 40." 2005.
- [87] "Handbook of Chemistry and Physics." [Online]. Available: <http://www.hbcnetbase.com/>. [Accessed: 10-Jul-2015].
- [88] James E Mark, "Polymer Data Handbook." Oxford University, 1999.
- [89] K. Dušek, M. Bleha, and S. Luňák, "Curing of epoxide resins: Model reactions of curing with amines," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 15, no. 10, pp. 2393–2400, 1977.
- [90] C. C. Riccardi and R. J. J. Williams, "A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 2, pp. 3445–3456, 1986.
- [91] M.-L. Michon, "Heterogeneous epoxy-amine networks from the dispersion of cross-linked polymer microparticles," Lyon, INSA, 2014.

- [92] J. K. Gillham, "Formation and properties of thermosetting and high polymeric materials," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 20, pp. 1429–1433, 1986.
- [93] J. Galy, A. Sabra, and J.-P. Pascault, "Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 21, pp. 1514–1523, 1986.
- [94] M. T. Aronhime and J. K. Gillham, "Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 78, pp. 83–113, 1986.
- [95] N. Rose, M. Le Bras, R. Delobel, B. Costes, and Y. Henry, "Thermal oxidative degradation of an epoxy resin," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 42, no. 3, pp. 307–316, 1993.
- [96] J. Bicerano, "Prediction of the Properties of Polymers from Their Structures," *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 36, no. 1, pp. 161–196, Feb. 1996.
- [97] H. V. Boenig, *Structure and properties of polymers*. John Wiley & Sons, 1973.
- [98] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. USA: CRC Press, 2002.
- [99] J. S. Nakka, K. M. B. Jansen, and L. J. Ernst, "Tailoring the viscoelasticity of epoxy thermosets," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 128, no. 6, pp. 3794–3806, Jun. 2013.
- [100] D. W. Van Krevelen, "Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure," *Elsevier*, 1972.
- [101] J. L. Halary, "Structure–Property Relationships in Epoxy-Amine Networks of Well-Controlled Architecture," *High Perform. Polym.*, vol. 12, no. 1, pp. 141–153, Mar. 2000.
- [102] K. Liang, Kunkel, Hal, Oakley, Clyde, and Huebner, Wayne, "Acoustic characterization of ultrasonic transducer materials: I. Blends of rigid and flexible epoxy resins used in piezocomposites," *Ultrasonics*, vol. 36, pp. 979–986, 1998.
- [103] T. G. B. Fox, "Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system," *Am Phys Soc*, vol. 1, pp. 123–125, 1956.
- [104] M. Gordon and J. S. Taylor, "Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers," *J. Appl. Chem.*, vol. 2, no. 9, pp. 493–500, Sep. 1952.

- [105] T. K. Kwei, "The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 22, no. 6, pp. 307–313, Jun. 1984.
- [106] F.-L. Jin and S.-J. Park, "Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils," *Polym. Int.*, vol. 57, no. 4, pp. 577–583, Apr. 2008.
- [107] "Produits chimiques cancérigènes, mutagènes, toxique pour la reproduction. Classification réglementaire." INRS ED 976, avril-2012.
- [108] M. Ghaemy, M. Barghamadi, and H. Behmadi, "Cure kinetics of epoxy resin and aromatic diamines," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 3, pp. 1049–1056, Nov. 2004.
- [109] J. Málek, "The kinetic analysis of non-isothermal data," *Thermochim. Acta*, vol. 200, pp. 257–269, 1992.
- [110] D. Roşu, C. N. Caşcaval, F. Mustaă, and C. Ciobanu, "Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data," *Thermochim. Acta*, vol. 383, no. 1–2, pp. 119–127, Feb. 2002.
- [111] S. Montserrat, C. Flaqué, P. Pagès, and J. Málek, "Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy–anhydride system," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, no. 11, pp. 1413–1421, Jun. 1995.
- [112] S. Montserrat, C. Flaqué, M. Calafell, G. Andreu, and J. Málek, "Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system," *Thermochim. Acta*, vol. 269, pp. 213–229, Dec. 1995.
- [113] S. Montserrat and J. Málek, "A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin," *Thermochim. Acta*, vol. 228, pp. 47–60, Nov. 1993.
- [114] F. Mustaă and I. Bicu, "Multifunctional epoxy resins: Synthesis and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 11, pp. 2430–2436, Sep. 2000.
- [115] T. M. H. Nguyen, "Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique: cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique," Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [116] J. Mijović, J. Kim, and J. Slaby, "Cure kinetics of epoxy formulations of the type used in advanced composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 1449–1462, Apr. 1984.

- [117] R. B. Prime, "Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 13, no. 5, pp. 365–371, Sep. 1973.
- [118] G. I. Senum and R. T. Yang, "Rational approximations of the integral of the Arrhenius function," *J. Therm. Anal.*, vol. 11, no. 3, pp. 445–447.
- [119] B. Bilyeu, W. Brostow, and K. P. Menard, "Epoxy thermosets and their applications. III. Kinetic equations and models," *J. Mater. Educ.*, vol. 23, no. 4–6, pp. 189–204, 2001.
- [120] A. Hallbrucker, E. Mayer, and G. P. Johari, "The heat capacity and glass transition of hyperquenched glassy water," *Philos. Mag. Part B*, vol. 60, pp. 179–187, Aug. 1989.
- [121] R. Simha and R. F. Boyer, "On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers," *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 5, pp. 1003–1007, Sep. 1962.
- [122] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Mechanism and Kinetics of Epoxy–Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry," *Macromolecules*, vol. 29, no. 6, pp. 1867–1873, Jan. 1996.
- [123] W. M. Sanford and R. L. McCullough, "A free-volume-based approach to modeling thermoset cure behavior," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 28, no. 7, pp. 973–1000, Jun. 1990.
- [124] K. Dušek, "Network formation in curing of epoxy resins," in *Epoxy Resins and Composites III*, K. Dušek, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 1–59.
- [125] B. A. Rozenberg, "Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines," in *Epoxy Resins and Composites II*, K. Dušek, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 113–165.
- [126] P. Musto, G. Ragosta, and L. Mascia, "Vibrational Spectroscopy Evidence for the Dual Nature of Water Sorbed into Epoxy Resins," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 1331–1341, May 2000.
- [127] Cukierman S., "Analyse moléculaire des relaxations entre structure chimique et propriétés dynamiques mécaniques de réseaux époxy modèles," Université Paris VI, 1991.

- [128] M. Ochi, M. Yoshizumi, and M. Shimbo, "Mechanical and dielectric relaxations of epoxide resins containing the spiro-ring structure. II. Effect of the introduction of methoxy branches on low-temperature relaxations of epoxide resins," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 25, no. 9, pp. 1817–1827, Sep. 1987.
- [129] N. Rose, M. Le Bras, S. Bourbigot, and R. Delobel, "Thermal oxidative degradation of epoxy resins: evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 45, no. 3, pp. 387–397, Jan. 1994.
- [130] AkzoNobel, "Expancel_DU_product_specification." Apr-2011.
- [131] AkzoNobel, "Expancel_WU_product_specification." Oct-2012.
- [132] P. Pötschke, B. Krause, J. Stange, and H. Munstedt, "Elongational Viscosity and Foaming Behavior of PP Modified by Electron Irradiation or Nanotube Addition," *Macromol. Symp.*, vol. 254, no. 1, pp. 400–408, Aug. 2007.
- [133] AkzoNobel, "Fiche de données de sécurité - Expancel 950 DU 80." 2013.
- [134] T. Y. Katircioğlu and O. Güven, "Glass-transition behavior of poly(methacrylonitrile)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 8, pp. 1936–1943, Nov. 2001.
- [135] E. J. P. Z. Bashir, "Base-induced gelation of polymethacrylonitrile," *Polymer*, vol. 33, no. 2, pp. 373–378, 1992.
- [136] A. V. Korobeinyk, R. L. D. Whitby, and S. V. Mikhalovsky, "High temperature oxidative resistance of polyacrylonitrile-methylmethacrylate copolymer powder converting to a carbonized monolith," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 1, pp. 97–104, Jan. 2012.
- [137] W. J. Burlant and J. L. Parsons, "Pyrolysis of polyacrylonitrile," *J. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 101, pp. 249–256, Nov. 1956.
- [138] N. Cinausero, "Etude de la dégradation thermique et de la réaction au feu de nanocomposites à matrice PMMA et PS," 2009.
- [139] M. Jonsson, O. Nordin, A. L. Kron, and E. Malmström, "Thermally expandable microspheres with excellent expansion characteristics at high temperature," *J. Appl. Polym. Sci.*, p. NA-NA, 2010.

- [140] N. Grassie and G. Scott, "Polymer Degradation and Stabilisation," p. 222, 1988.
- [141] K. S. Subramanian, T. P. Radhakrishnan, and A. K. Sundaram, "Thermal decomposition kinetics of sodium bicarbonate by differential thermal analysis," *J. Therm. Anal.*, vol. 4, no. 1, pp. 89–93, Jun. 1972.
- [142] Y.-L. Wu and S.-M. Shih, "Intrinsic kinetics of the thermal decomposition of sodium bicarbonate," *Thermochim. Acta*, vol. 223, pp. 177–186, août 1993.
- [143] S. Sourour and M. R. Kamal, "Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics," *Thermochim. Acta*, vol. 14, no. 1, pp. 41–59, Jan. 1976.
- [144] H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, 1957.
- [145] P. Montois, "Durabilité de joints collés structuraux époxyde / alliage de titane : application à l'étude d'une interphase modèle," Toulouse, INPT, 2003.
- [146] J. M. Barton, "The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions," in *Epoxy resins and composites I*, Springer, 1985, pp. 111–154.
- [147] S. Maron and P. Pierce, *J Colloid Sci.*, vol. 11, no. 80, 1956.
- [148] T. Kitano, T. Kataoka, and T. Shirota, "An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers," *Rheol. Acta*, vol. 20, no. 2, pp. 207–209, 1981.

Annexe: Techniques expérimentales

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées afin de caractériser au mieux les matériaux. Les essais ont été réalisés à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) (chapitre II) ainsi qu'au Laboratoire Génie de Production de l'ENIT (LGP) (chapitre III et IV).

1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques et la structure moléculaire des matériaux.

Un échantillon est soumis à un faisceau infrarouge qui en passant à travers va exciter les molécules. Ces molécules vont alors vibrer selon différents modes en absorbant une certaine quantité d'énergie (énergie de liaison) (Fig. A1-1)

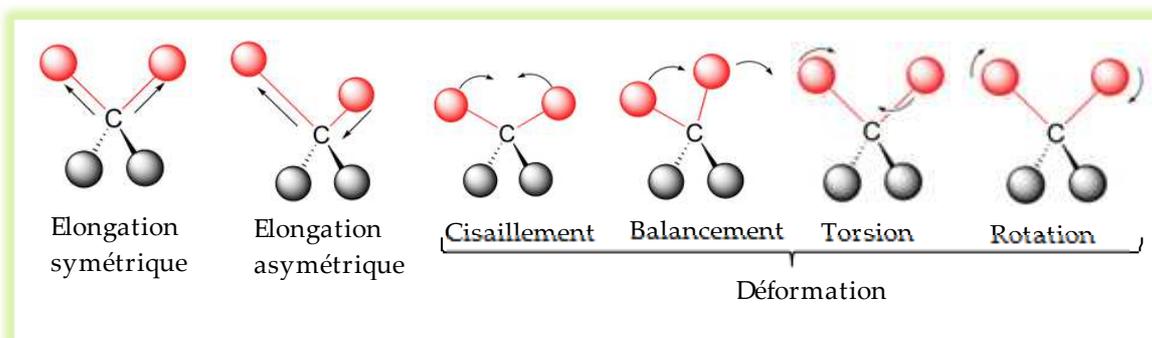


Figure A1-192 : Différents modes de vibration des molécules

A chaque mode de vibration correspond une bande d'absorption, elle-même caractéristique d'une liaison chimique donnée. En réalisant un enregistrement sur un large domaine de nombre d'ondes, il est possible de construire le spectre IRTF complet de l'échantillon. Son interprétation au moyen de tables spectrales permet alors d'identifier les molécules présentes par attribution des bandes d'absorbance et par la même d'identifier le produit.

Les analyses sont effectuées sur l'appareillage Perkin Elmer, Spectrum 100 (à l'ICGM) et Spectrum One (au LGP), équipés en ATR universel (*Attenuated Total Reflectance*). Cette option technique permet d'étudier liquide et solide sans préparation ni dilution de l'échantillon. Pour être plus précis, l'échantillon d'épaisseur de quelques microns est placé sur un monocristal de diamant recouvrant lui-même une assise en ZnSe. L'ensemble forme une fenêtre de transparence dans le moyen infrarouge comprise entre 4000 cm^{-1} et 650 cm^{-1} . Une jauge mécanique permet d'optimiser le contact entre l'échantillon et le cristal d'analyse. Les spectres affichés sont moyennés sur 4 ou 5 analyses.

2- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

- DSC classique

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer et de quantifier des phénomènes endothermiques et exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique (cristallisation, polymérisation, vaporisation...).

Un échantillon à analyser et un échantillon de référence sont soumis à un même cycle de température. Le système est divisé en deux boucles de contrôle (figure A1-2) : l'une permet de contrôler la rampe en température et d'enregistrer la température du système, la seconde permet de compenser en puissance afin de maintenir la même température dans les deux échantillons. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie entre l'échantillon et la référence est enregistré. Ainsi, un thermogramme du flux de chaleur en fonction de la température renseigne sur les changements d'état de l'échantillon : une discontinuité met en évidence une température de transition vitreuse, un pic endothermique est caractéristique d'une cristallisation, d'une polymérisation ou d'une décomposition et un pic exothermique est spécifique d'une vaporisation, d'une fusion, ou d'une relaxation enthalpique.

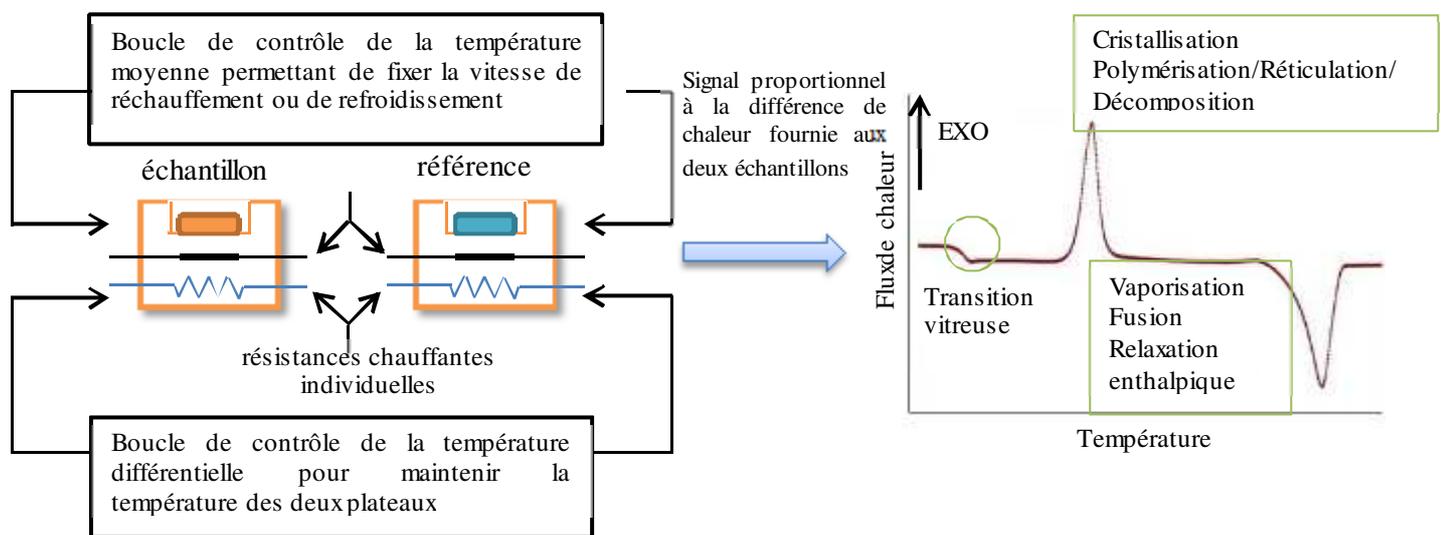


Figure A1-2: Principe de fonctionnement de la DSC

- DSC modulée (MDSC)

La DSC modulée permet de séparer le flux de chaleur totale en deux composantes :

- La composante provenant des phénomènes cinétiques, non réversibles (relaxation enthalpique, évaporation, cristallisation, décomposition, réticulation...)
- La composante liée à la capacité calorifique, réversible (transition vitreuse et parfois fusion)

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

Flux de chaleur réversible

Flux de chaleur totale Flux de chaleur non réversible

Une modulation sinusoïdale est appliquée lors de la montée en température :

$$T(t) = T_i + \beta t + A \sin(\omega t)$$

DSC classique Ajout d'un terme sinusoïdal pour la DSC modulée

En effet la superposition d'une modulation sinusoïdale sur la montée en température permet de faire varier la température autour de sa valeur d'équilibre lors de l'application de la rampe, inversant ainsi instantanément l'histoire thermique. La conséquence immédiate est de pouvoir séparer les phénomènes réversibles de ceux irréversibles.

Ainsi, le thermogramme d'une MDSC présentera trois courbes : celle représentant le flux de chaleur totale, une seconde représentative du flux de chaleur réversible, et une troisième pour le flux de chaleur non réversible.

Les essais sont effectués sur les appareillages Mettler Tolédo (DSC Star1) (à l'ICGM) et DSC Q200 TA Instruments (au LGP).

3- Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon au cours d'une montée en température ou au cours du temps à une température donnée.

Une microbalance mesure la masse d'un échantillon, introduit dans un four régulé en température, sous atmosphère contrôlée (air ou azote) (Fig. A1-3). Une analyse sous azote permet d'étudier la seule action de la chaleur (dégradation thermolytique). Une analyse sous air combine quant à elle l'action de la chaleur ainsi que de l'oxygène (dégradation thermo-oxydative). Cette technique permet notamment de déterminer la température de dégradation d'un matériau à analyser, ou encore le taux de charge résiduelle (charges minérales, taux de coke).

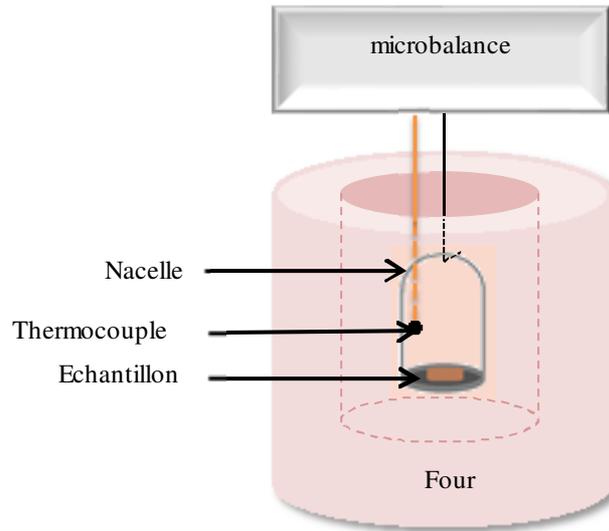


Figure A1-3 Principe de fonctionnement d'une TGA

Les essais sont effectués sur l'appareillage TA Instruments Q50, à l'ICGM et TGA-50 Shimadzu au LGP.

4- Rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation des matériaux sous l'action de contraintes. Cette technique permet de mesurer les propriétés viscoélastiques des polymères et des composites.

Les essais sont réalisés en mode dynamique et en régime linéaire. Le matériau est soumis à une déformation sinusoïdale de faible amplitude (γ^*) et la contrainte sinusoïdale résultante (σ^*) est mesurée.

Loi de Hooke sous forme complexe s'écrit:

$$\sigma^*(t) = G^*(\omega) \cdot \gamma^*(t)$$

Où G^* est le module de cisaillement complexe et ω la pulsation. G^* s'écrit aussi sous la forme :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{\sigma_0 e^{j\omega t}}{\gamma_0 e^{j(\omega t - \delta)}} = G_0 e^{j\delta} \quad (\text{avec } G_0 = \frac{\sigma_0}{\gamma_0})$$

$$G^*(\omega) = G_0 \cos \delta + jG_0 \sin \delta = G'(\omega) + jG''(\omega)$$

La partie réelle du module complexe, G' , est appelé module de conservation ou module élastique. Il représente l'énergie stockée par le matériau pendant sa déformation. La partie imaginaire G'' , est appelé module de perte ou module visqueux. Il traduit l'énergie dissipé par le matériau.

Deux géométries d'essai ont été utilisées : torsion rectangulaire et plateaux parallèles (Fig. A1-4). Ces dernières sont illustrées respectivement pour des rhéomètres à déformation et contrainte imposées mais peuvent être montées indifféremment sur chaque type d'appareillage.

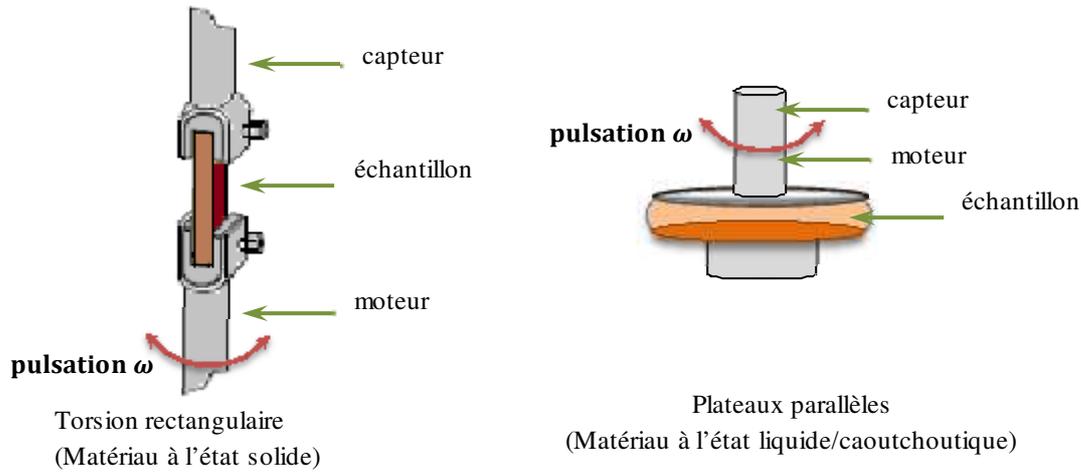


Figure A1-4 : Schématisation des deux géométries d'essai

La torsion rectangulaire est utilisée pour les échantillons à l'état solide. Dans cette configuration, l'échantillon est maintenu verticalement entre deux mors. Il existe deux types de rhéomètres : à déformation imposée ou à contrainte imposée. Sur un rhéomètre à déformation imposée, la partie inférieure, solidaire d'un moteur, impose à l'échantillon une déformation sinusoïdale. La partie supérieure est fixe et couplée à un capteur. Le capteur mesure le couple de torsion T^* transmis par l'échantillon en réponse à la déformation imposée ainsi que le déphasage δ entre la déformation et le couple. Le module de cisaillement G^* peut alors s'écrire sous la forme :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{1 T^*(\omega)}{A \theta^*(\omega)} = \frac{3}{ab^3 \left(1 - 0,63 \frac{b}{a}\right)} \frac{T^*(\omega)}{\theta^*(\omega)}$$

où a est la largeur et b l'épaisseur de l'échantillon et θ l'angle de torsion par unité de longueur.

La géométrie plateaux parallèles est utilisée dans le cas où l'échantillon est à l'état liquide ou caoutchoutique. Dans cette configuration, la matière liquide est placée entre deux plateaux. Le module de cisaillement G^* a pour expression :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{1 T^*(\omega)}{A \theta^*(\omega)} = \frac{2h}{\pi R^4} \frac{T^*(\omega)}{\theta^*(\omega)}$$

où h est l'entrefer ou l'épaisseur de l'échantillon et R le rayon des plateaux.

Les essais sont effectués sur les appareillages AR2000 TA Instruments (à l'ICGM) et Anton Paar CTD 450 (au LGP).

5- Granulométrie laser

La granulométrie laser permet de déterminer la taille moyenne de particules et la distribution autour de la valeur centrale.

Cette technique repose sur la théorie de Fraunhofer-Mie: l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules (Fig. A1-5). Ainsi, plus une particule sera petite, plus l'intensité du rayon diffracté sera faible et l'angle de diffraction sera important.

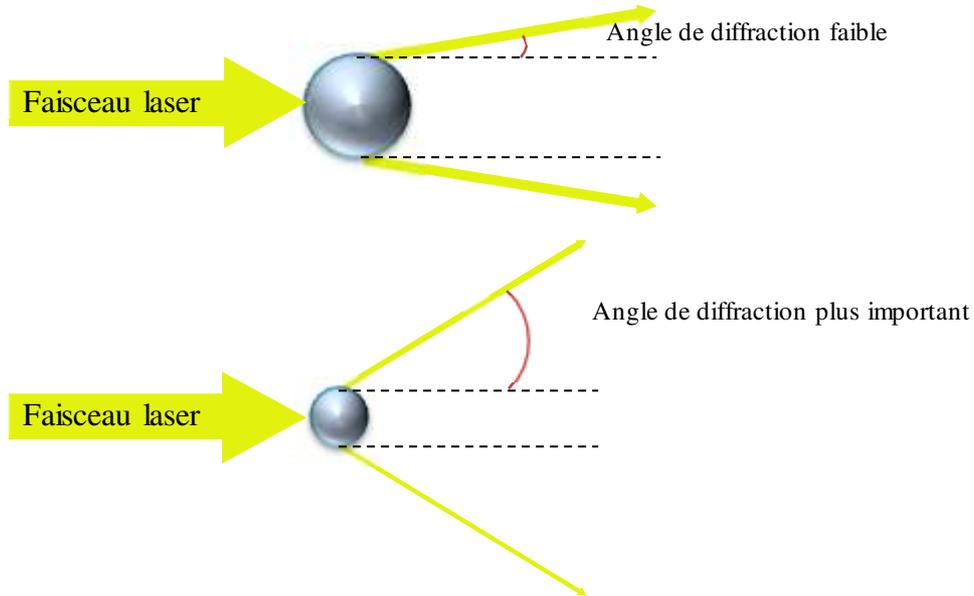


Figure A1-5 : Principe de fonctionnement de la granulométrie laser

Les analyses sont effectuées sur l'appareillage Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) de l'ICGM.

6- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (MEB) permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Cette technique repose sur le principe des interactions électrons-matière: Un faisceau d'électrons balaye la surface d'un échantillon à analyser, qui en réponse réémet certaines particules. Ces particules sont ensuite analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

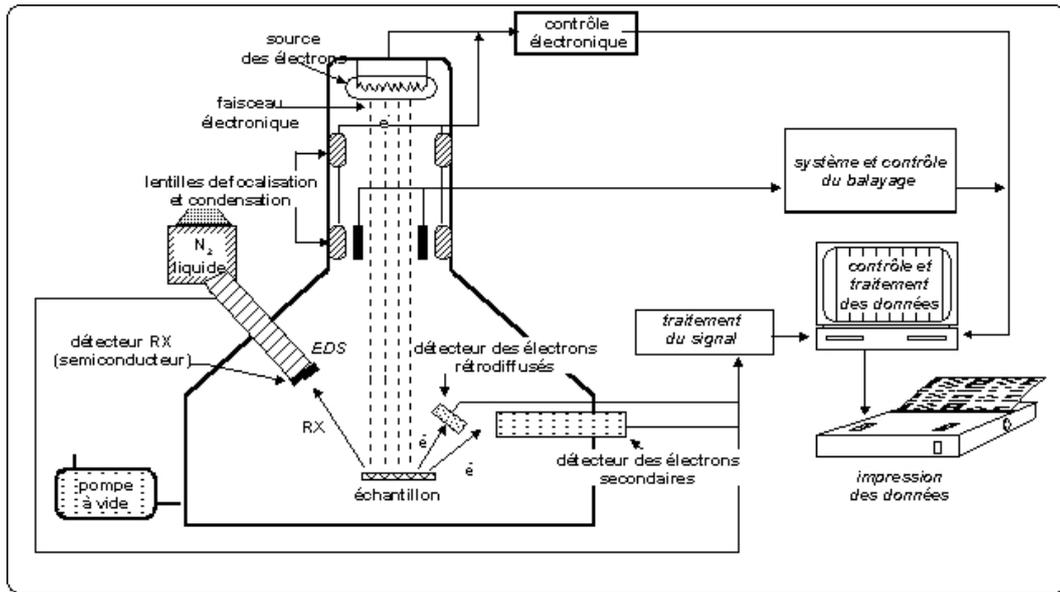


Figure A1-6: Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB

Les analyses présentées dans le chapitre II sont réalisées sur l'appareillage Hitachi S-2600N Scanning electron microscope de l'ICGM. Les analyses présentées dans les autres chapitres III et IV sont réalisées sur l'appareillage ZEISS EVO HD15 du LGP

7- Analyse thermomécanique (TMA)

L'analyse thermomécanique permet de mesurer les changements dimensionnels d'un échantillon sous contrainte fixe en fonction du temps ou de la température.

Une sonde vient appliquer une faible force d'appui sur l'échantillon afin de garder le contact sonde / échantillon (Fig. AI-7). La position de la sonde renseigne alors sur le gonflement ou le ramollissement de l'échantillon. Cette technique permet de mesurer la T_g, la température de fusion et surtout le coefficient d'expansion thermique.

Les mesures sont effectuées sur l'appareillage Perkin-Elmer TMA 7 du LGP.

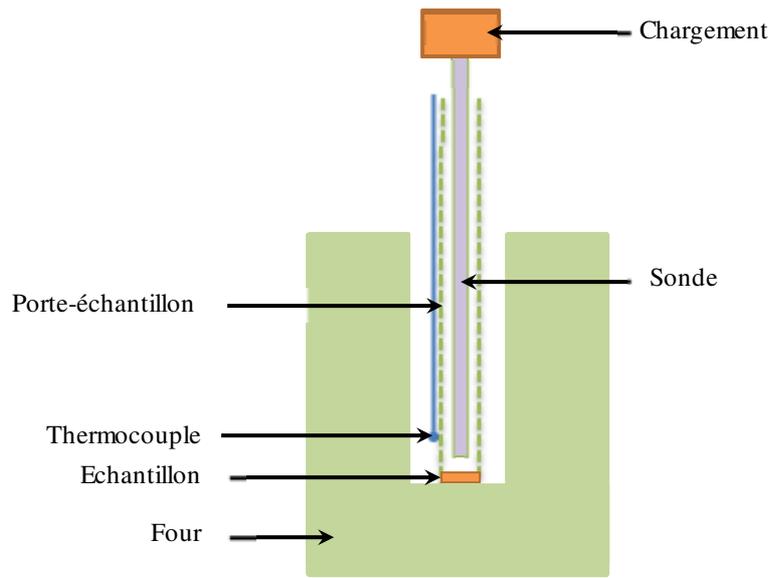


Figure A1-7: Principe de fonctionnement de la TMA