



**HAL**  
open science

# Développement de nouveaux matériaux pour l'infusion de composites

Laurence Poussines

► **To cite this version:**

Laurence Poussines. Développement de nouveaux matériaux pour l'infusion de composites. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2012. Français. NNT : 2012INPT0132 . tel-04281775

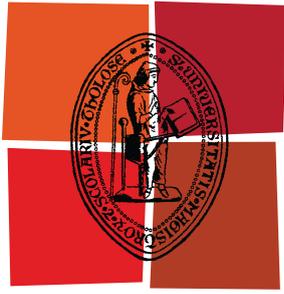
**HAL Id: tel-04281775**

**<https://theses.hal.science/tel-04281775v1>**

Submitted on 13 Nov 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 :**  
Sciences et Génie des Matériaux

---

**Présentée et soutenue par :**  
Laurence POUSSINES

**le :** lundi 12 novembre 2012

**Titre :**

Développement de nouveaux matériaux pour l'infusion de composites

---

**Ecole doctorale :**  
Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**  
Laboratoire Génie de Production (LGP) Tarbes

**Directeur(s) de Thèse :**  
Jacques-Alain PETIT, Professeur des universités, ENI de Tarbes  
Valérie NASSIET, Maître de conférences, ENI de Tarbes

**Rapporteurs :**  
Ahmed ALLAL, Professeur des universités, Université de Pau et des Pays de l'Adour  
Maurice BROGLY, Professeur des universités, Université de Haute Alsace

**Membre(s) du jury :**  
Alain GERARD, Professeur des universités, Université de Bordeaux, Président du jury  
Bouchra HASSOUE-RHABBOUR, Maître de conférences, ENI de Tarbes, Membre  
Julitte HUEZ, Maître de conférences, CIRIMAT-ENSIACET de Toulouse, Membre

*A mes parents,  
A mon frère Jérôme,  
Et surtout à toi, Vincent.*

*Lorsque tu persévères dans l'exécution d'une tâche et qu'elle devient plus facile,  
c'est que tu t'es amélioré.*

*Proverbe anonyme*

*Je sais pourquoi tant de gens aiment couper du bois. C'est une activité où l'on voit  
tout de suite le résultat.*

*Albert Einstein*

## REMERCIEMENTS

Cet exercice n'est pas simple car c'est à ce moment-là que l'on se rend compte qu'on est arrivé au bout ! L'émotion est présente et à l'issue de ce travail, je souhaite remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidée dans la réalisation de cette thèse.

Dans un premier temps, je tiens à remercier Michel Niquet et Sébastien Mistou pour m'avoir confié ce travail, ils m'ont fait découvrir et apprécier le milieu des composites. Merci Messieurs pour votre aide, votre soutien et surtout votre confiance. Ce fut un moteur pendant ces années de thèse et celles à venir.

Je tiens à remercier vivement les membres de mon jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce manuscrit.

J'adresse donc mes remerciements à Monsieur Alain Gérard, Professeur Emérite à l'Université de Bordeaux, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur Maurice Brogly, Professeur à l'Université de Haute Alsace, et Monsieur Ahmed Allal, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour l'examen attentif de ce travail.

Enfin, je remercie Madame Julitte Huez, Maître de Conférences au Cirimat-Ensiacet de Toulouse et Madame Claudia Bière, Ingénieur au sein de l'entreprise Daher-Socata à Tarbes, pour leur participation à ce jury.

J'adresse un remerciement particulier à Monsieur Jacques-Alain Petit, pour avoir accepté la responsabilité officielle de cette thèse, cumulée à la direction de l'école. Son investissement et sa réactivité au cours de ces derniers mois ont été très précieux et m'ont permis de finaliser ce travail.

Je remercie également Mesdames Valérie Nassiet et Bouchra Hassoune-Rhabbour pour avoir pris en charge l'encadrement de ces travaux. Grâce à votre suivi, votre disponibilité et votre recul j'ai pu mener à bien ce travail. Merci à vous deux.

Garder le moral au cours d'une thèse n'est pas toujours chose facile. La bonne ambiance qui règne dans le laboratoire a fortement contribué à l'aboutissement de ce projet de recherche.

Je tiens donc à remercier chaleureusement mon collègue de bureau, Romain Brault, qui est toujours resté face à moi malgré les changements de bureau. Merci pour ton soutien, ton aide et ta patience récompensés par de nombreux gâteaux !

Je remercie également Céline Delcros (alias Ginette) de son soutien et de nos nombreuses discussions de tout et souvent de rien.

Un très grand merci à Toufik Djilali pour tous ses conseils, son expérience et sa gentillesse qui m'ont été d'un grand réconfort.

J'exprime toute ma sympathie à tous les membres du Laboratoire pour leurs échanges aussi bien humains que scientifiques, en particulier Joël Alexis, Hélène Weleman, Michel Boutoleau, Jean-Marie Ceccon et Moussa Karama.

Je ne saurais oublier bien sûr l'ensemble des doctorants avec qui j'ai pu m'évader le temps d'une pause-café : Andrei, Christian, Mickaël, Malik, Eric, Adrien(s), Damien et tous les autres... Et en particulier Clélia pour toute ton aide si précieuse et Romain pour nos longues heures de papotages ! Merci à vous deux et bon courage Romain.

Je vais également remercier une petite équipe qui m'a supportée : Nathalie, Olivier, Thibault, Pierre-Olivier et bien évidemment Frédéric et Elodie.

Je remercie enfin tous mes amis Roquecourbains, qui ont suivi de loin mais qui étaient toujours là pour me changer les idées.

Pour certaines personnes, un simple remerciement ne suffit pas tant leur présence et leur soutien ont été sans relâche. Ces quelques lignes resteront un trop modeste reflet de la gratitude et de la sympathie que je leur porte.

Je commence par la Tertrou family ! Vous avez été formidables tout au long de ces années. Merci pour les Monaco toujours si bien accompagnés !

Ma Nath, tu es une personne que la distance, les sinuosités de la vie n'éloignent pas et ta complicité est précieuse. Merci pour toutes nos escapades et surtout merci d'être toi !

Un proverbe latin dit : Qui trouve une amie, trouve un trésor ! Et bien cette citation est totalement adaptée à la rencontre que j'ai eu la chance de faire pendant cette thèse. Julie, nous nous sommes embarquées dans la même galère mais le soutien apporté mutuellement et notre complicité nous ont permis d'y faire face. Ce soutien ne portait pas seulement sur les heures passées au labo ou sur les résultats obtenus mais également sur la réussite des macarons ou toute autre recette de cuisine, sur les exercices de power et de gym donnés par Stéphanie, sur les journées ventes privées et, je reprends tes mots car c'est tellement vrai, notre capacité à râler ! Un grand merci Julie, ta présence a été indispensable.

Je dois également cette thèse à mes parents et je leur en suis profondément reconnaissante. Ils m'ont toujours laissée libre tout en me soutenant dans le choix de mes études. Ils sont une réserve d'énergie qui permet réellement d'aller de l'avant. J'associe également à ces remerciements mon frère Jérôme, Aline, Louenzo et Kiaro ainsi que mes grands-parents, toute ma famille et ma belle-famille. Merci à vous.

Ces dernières lignes sont destinées à toi, Vincent, qui malgré la distance n'a cessé de me soutenir, m'encourager et pour avoir cru en moi plus que moi-même. Tu m'as donné la force d'aller jusqu'au bout. Merci, merci et encore merci pour tout l'amour que tu me portes au quotidien.

## TABLE DES MATIERES

<i>Introduction Générale</i> .....	1
<b>CHAPITRE I : Contexte de l'étude</b> .....	<b>5</b>
<b>1 . Contexte technologique de l'étude</b> .....	<b>7</b>
<b>2 . Les matériaux composites : Généralités</b> .....	<b>10</b>
2 . 1 . Le renfort .....	10
2 . 2 . La matrice .....	11
2 . 3 . L'interface .....	11
<b>3 . Les différents procédés de fabrication</b> .....	<b>12</b>
3 . 1 . Les pré-imprégnés .....	13
3 . 2 . L'enroulement filamentaire.....	13
3 . 3 . Moulage par transfert de résine / Resin Transfer Molding (RTM).....	14
3 . 4 . Infusion de film de résine / Resin Film Infusion (RFI) .....	15
3 . 5 . Infusion de résine liquide / Liquid Resin Infusion (LRI) .....	16
<b>4 . Problématique</b> .....	<b>17</b>
<b>5 . Cahier des charges</b> .....	<b>19</b>
<b>6 . Enjeux scientifiques et technologiques</b> .....	<b>21</b>
<b>CHAPITRE II : Procédé de mise en œuvre et matériaux</b> .....	<b>23</b>
<b>1 . Procédure de mise en œuvre : Infusion de résine liquide</b> .....	<b>25</b>
1 . 1 . Présentation.....	25
1 . 2 . Mise en œuvre.....	26
<b>2 . Système polymère mis en œuvre</b> .....	<b>29</b>
2 . 1 . Système polymère utilisé actuellement : Système A.....	30
2 . 1 . 1 . Adaptation du système A au procédé d'infusion .....	33
2 . 1 . 2 . Caractérisation du composite réalisé G0926/Système A .....	34
2 . 1 . 2 . a . Le renfort utilisé : G0926.....	34
2 . 1 . 2 . b . Taux de porosité .....	37
2 . 1 . 2 . c . Caractérisation mécanique du composite en traction.....	37
2 . 1 . 2 . d . Caractérisation mécanique du composite en compression .....	37
2 . 1 . 2 . e . Caractérisation en cisaillement interlaminaire .....	37
2 . 1 . 2 . f . Etude rhéologique en torsion rectangulaire .....	38
2 . 1 . 2 . g . Détermination du taux de conversion .....	39
2 . 1 . 3 . Conclusions .....	41
2 . 2 . Système polymère adapté au cahier des charges : Système B.....	42

2 . 2 . 1 . Rappel du cahier des charges .....	42
2 . 2 . 2 . Le système polymère B .....	43
<b>3 . Conclusions.....</b>	<b>46</b>
<b>CHAPITRE III : Caractérisation des systèmes polymères à l'état initial.....</b>	<b>49</b>
<b>1 . Introduction .....</b>	<b>51</b>
<b>2 . Etude calorimétrique de la réaction de réticulation .....</b>	<b>52</b>
2 . 1 . Etude de l'enthalpie de réticulation et de la température de transition vitreuse .....	53
2 . 2 . Calcul de l'énergie d'activation .....	58
2 . 3 . Détermination du cycle de polymérisation optimum d'échantillons massiques.....	60
2 . 3 . 1 . Système B.....	60
2 . 3 . 1 . a . Optimisation du cycle de polymérisation.....	60
2 . 3 . 1 . b . Détermination du taux de réticulation par IRTF.....	61
2 . 3 . 2 . Système A.....	63
2 . 3 . 2 . a . Optimisation du cycle de polymérisation.....	63
2 . 3 . 2 . b . Détermination du taux de réticulation et évaluation du phénomène d'oxydation par IRTF .....	65
<b>3 . Etude des propriétés mécaniques des systèmes polymères réticulés.....</b>	<b>68</b>
3 . 1 . Etude rhéologique en torsion rectangulaire.....	68
3 . 2 . Caractérisation mécanique des systèmes polymères en traction.....	70
3 . 3 . Caractérisation de la tenue au choc des systèmes polymères .....	73
<b>4 . Conclusions.....</b>	<b>74</b>
<b>CHAPITRE IV : Etude du vieillissement hygrothermique des systèmes polymériques.....</b>	<b>77</b>
<b>1 . Introduction .....</b>	<b>79</b>
<b>2 . Vieillissement hygrothermique des systèmes polymères : Etat de l'art .....</b>	<b>80</b>
2 . 1 . Interactions eau/polymère .....	80
2 . 2 . Cinétique de diffusion de l'eau dans le réseau polymère.....	84
2 . 3 . Effets de l'eau sur des systèmes polymères.....	85
2 . 3 . 1 . Effets physiques de l'eau sur les systèmes polymères.....	85
2 . 3 . 1 . a . Plastification .....	85
2 . 3 . 1 . b . Gonflement.....	86
2 . 3 . 1 . c . Microfissures .....	87
2 . 3 . 2 . Effets chimiques de l'eau sur les systèmes polymères : l'hydrolyse.....	87
<b>3 . Vieillissement hygrothermique des systèmes polymères : Etude expérimentale .....</b>	<b>88</b>
3 . 1 . Etude gravimétrique de l'absorption de l'eau .....	89

3 . 2 . Etude de l'évolution des propriétés thermomécaniques en fonction du vieillissement .....	93
3 . 2 . 1 . Système B .....	93
3 . 2 . 2 . Système A-185 .....	97
3 . 2 . 3 . Système A-150 .....	100
3 . 3 . Etude par Infrarouge des modifications chimiques des systèmes polymères .....	105
3 . 3 . 1 . Système B .....	106
3 . 3 . 2 . Système A-185 .....	108
3 . 3 . 3 . Système A-150 .....	109
3 . 4 . Caractérisation des systèmes polymères vieillis en traction .....	110
3 . 5 . Caractérisation de la tenue au choc des systèmes polymères vieillis.....	117
<b>4 . Conclusions.....</b>	<b>118</b>
<b><i>CHAPITRE V : Caractérisation de l'interface Renfort/Matrice .....</i></b>	<b><i>121</i></b>
<b>1 . Caractérisation de l'interface Renfort/Matrice : Etat de l'art .....</b>	<b>123</b>
1 . 1 . Les théories de l'adhésion.....	123
1 . 2 . L'adhérence .....	125
1 . 3 . Tests de caractérisation de l'interface fibre/matrice polymère .....	125
<b>2 . Caractérisation de l'interface Renfort/Matrice : Etude expérimentale .....</b>	<b>129</b>
2 . 1 . Les matériaux .....	129
2 . 2 . Géométrie de l'éprouvette de déchaussement .....	129
2 . 3 . Réalisation des éprouvettes de déchaussement .....	130
2 . 4 . Evaluation de l'adhérence renfort/matrice .....	131
2 . 5 . Influence du poudrage sur l'adhérence renfort/matrice.....	136
<b>3 . Conclusions.....</b>	<b>138</b>
<b><i>Conclusions et Perspectives .....</i></b>	<b><i>139</i></b>
<b><i>Références Bibliographiques.....</i></b>	<b><i>145</i></b>
<b><i>Annexe 1 : Techniques expérimentales.....</i></b>	<b><i>157</i></b>
<b><i>Annexe 2 : Résultats expérimentaux .....</i></b>	<b><i>175</i></b>

## TABLE DES FIGURES

### Mémoire

<i>Figure 0.1 : Exemple de conception de fuselage Daher-Socata</i> .....	2
<i>Figure I.1 : TBM Daher-Socata</i> .....	7
<i>Figure I.2 : Pièces concernées par le projet Fuscomp</i> .....	8
<i>Figure I.3 : Squelette du fuselage du projet Fuscomp</i> .....	8
<i>Figure I.4 : Exemples de raidisseurs dans le sens longitudinal et transversal</i> .....	8
<i>Figure I.5 : Organigramme du programme Fuscomp</i> .....	9
<i>Figure I.6 : Exemple de matériaux composites</i> .....	11
<i>Figure I.7 : Constituants des matériaux composites</i> .....	12
<i>Figure I.8 : Principe de moulage avec des pré-imprégnés</i> .....	13
<i>Figure I.9 : Principe de l'enroulement filamentaire</i> .....	14
<i>Figure I.10 : Principe du préformage</i> .....	15
<i>Figure I.11 : Principe du préformage et du procédé RTM</i> .....	15
<i>Figure I.12 : Principe du procédé RFI</i> .....	16
<i>Figure I.13 : Principe du procédé LRI</i> .....	17
<i>Figure I.14 : Morphologie d'imprégnation</i> .....	19
<i>Figure II.1 : Principe du procédé LRI (reproduit dans le contexte de sa description détaillée)</i> ..	25
<i>Figure II.2 : Exemples d'empilement de renfort</i> .....	27
<i>Figure II.3 : Drapage et mise sous vide</i> .....	28
<i>Figure II.4 : Groupement oxirane</i> .....	29
<i>Figure II.5 : Monomères époxy courants</i> .....	29
<i>Figure II.6 : Réaction de pontage entre deux terminaisons oxiranes et une amine primaire</i> .....	30
<i>Figure II.7 : Structure chimique de la TGMDA</i> .....	31
<i>Figure II.8 : Structure chimique des durcisseurs présents dans le système A</i> .....	31
<i>Figure II.9 : Spectre d'absorbance du système A non réticulé</i> .....	31
<i>Figure II.10 : Evolution de la viscosité en fonction de la température</i> .....	33
<i>Figure II.11 : Procédure de fabrication avec le système A</i> .....	34
<i>Figure II.12 : Armure du renfort G0926</i> .....	35
<i>Figure II.13 : Orientation au sein du renfort</i> .....	35
<i>Figure II.14 : Courbes thermomécaniques du composite G0926/Système A réticulé 2h à 150°C</i> .....	38
<i>Figure II.15 : Courbes thermomécaniques du système A réticulé 2h à 150°C</i> .....	39
<i>Figure II.16 : Spectres d'absorbance du système A non réticulé et réticulé 2h à 150°C</i> .....	40
<i>Figure II.17 : Molécules présentes au sein de la résine B'</i> .....	44
<i>Figure II.18 : Structure chimique des substances présentes dans le durcisseur</i> .....	44
<i>Figure II.19 : Spectres d'absorbance de la résine B' et du durcisseur B''</i> .....	44

Figure III.1 : Evolution des thermogrammes de réaction du système B en fonction des vitesses de montée en température appliquées .....	53
Figure III.2 : Evolution des thermogrammes de réaction du système A en fonction des vitesses de montée en température appliquées .....	56
Figure III.3 : Comparaison des enthalpies de réaction des 2 systèmes obtenues à 3°C/min .....	57
Figure III.4 : Calcul de l'énergie d'activation pour le système B .....	58
Figure III.5 : Calcul de l'énergie d'activation pour le système A .....	59
Figure III.6 : Courbes DSC du système B avec cycle optimisé .....	61
Figure III.7 : Spectres d'absorbance du système B non réticulé et réticulé .....	62
Figure III.8 : Réaction de pontage entre deux terminaisons oxiranes et une amine primaire (reproduite dans le contexte de l'étude expérimentale) .....	62
Figure III.9 : Courbes DSC représentant les 3 balayages à 10°C/min pour le cycle 2 .....	64
Figure III.10 : Echantillon non oxydé et oxydé .....	65
Figure III.11 : Spectres d'absorbance du système A non réticulé et réticulé .....	66
Figure III.12 : Prélèvements réalisés en IRTF .....	67
Figure III.13 : Spectres d'absorbance du système A observés en surface et sur la tranche .....	67
Figure III.14 : Courbes thermomécaniques des systèmes B et A .....	69
Figure III.15 : Courbes de traction des deux systèmes polymères à 25°C .....	71
Figure III.16 : Courbes de traction des deux systèmes polymères à -40°C .....	72
Figure III.17 : Courbes de traction des deux systèmes polymères à 70°C .....	72
Figure IV.1 : Complexes possibles d'eau liée dans le réseau époxyde : (a) liaison de type I, (b) liaison de type II [ZHOU 1999 I] .....	83
Figure IV.2 : Schéma du procédé de désorption [ZHOU 1999 I] .....	83
Figure IV.3 : Description du procédé de plastification [VERDU 2000] .....	86
Figure IV.4 : Courbes de prise en masse des échantillons en fonction du temps .....	89
Figure IV.5 : Masse d'eau absorbée au sein des systèmes polymères .....	90
Figure IV.6 : Courbe de désorption à 140°C pour les trois systèmes .....	92
Figure IV.7 : Evolution du module élastique G' du système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique .....	94
Figure IV.8 : Evolution de tan( $\delta$ ) du système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique .....	95
Figure IV.9 : Evolution thermomécanique du système B désorbé .....	96
Figure IV.10 : Evolution thermomécanique du système A-185 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique .....	97
Figure IV.11 : Evolution thermomécanique du système A-185 lors de la désorption .....	98
Figure IV.12 : Dimensions des éprouvettes testées .....	99
Figure IV.13 : Influence de la couche oxydée du système A-185 sur la cinétique de diffusion .....	99
Figure IV.14 : Evolution thermomécanique du système A-150 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique .....	100

---

<i>Figure IV.15 : Evolution du <math>G''</math> pour le système A-150 au cours du vieillissement</i> .....	101
<i>Figure IV.16 : Evolution du <math>G'</math> et du <math>G''</math> pour le système A-150 au cours du vieillissement</i> .....	102
<i>Figure IV.17 : Dispositif d'extraction Soxhlet</i> .....	103
<i>Figure IV.18 : Spectres d'absorbance de l'extrait A</i> .....	104
<i>Figure IV.19 : Evolution thermomécanique du système A-150 lors de la désorption</i> .....	105
<i>Figure IV.20 : Spectres d'absorbance du système B à cœur en fonction du temps de vieillissement</i> .....	106
<i>Figure IV.21 : Spectres d'absorbance du système B en surface en fonction du temps de vieillissement</i> .....	107
<i>Figure IV.22 : Mécanisme réactionnel de la formation d'amide [PEI 2011]</i> .....	107
<i>Figure IV.23 : Hydrolyse des groupements amide [VERDU 2000]</i> .....	107
<i>Figure IV.24 : Mécanisme possible pour la formation de Ph-O-Ph [PEI 2011]</i> .....	108
<i>Figure IV.25 : Spectres d'absorbance du système A-185 en surface en fonction du temps de vieillissement</i> .....	108
<i>Figure IV.26 : Spectres d'absorbance du système A-150 en surface en fonction du temps de vieillissement</i> .....	109
<i>Figure IV.27 : Evolution du module d'élasticité du système B en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	111
<i>Figure IV.28 : Evolution de la contrainte à la rupture du système B en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	111
<i>Figure IV.29 : Evolution de la déformation du système B en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	112
<i>Figure IV.30 : Evolution du module d'élasticité du système A-185 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	113
<i>Figure IV.31 : Evolution de la contrainte à la rupture du système A-185 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	113
<i>Figure IV.32 : Evolution de la déformation du système A-185 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	114
<i>Figure IV.33 : Evolution du module d'élasticité du système A-150 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	115
<i>Figure IV.34 : Evolution de la contrainte à la rupture du système A-150 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	115
<i>Figure IV.35 : Evolution de la déformation du système A-150 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai</i> .....	116
<i>Figure IV.36 : Evolution de la résistance des matériaux en fonction du temps de vieillissement</i> .....	117
<i>Figure V.1 : Schéma d'une éprouvette d'extraction de la fibre</i> .....	126
<i>Figure V.2 : Schéma représentatif d'un essai de déchaussement de microgoutte</i> .....	126

---

Figure V.3 : Courbe de déchaussement donnant la force en fonction du déplacement [LE DUIGOU 2009].....	127
Figure V.4 : Modèle géométrique du test pull-out.....	127
Figure V.5 : Eprouvettes haltère et cylindrique pour le test de fragmentation .....	128
Figure V.6 : Types d'éprouvettes pour le test pull-out sur matériau composite .....	128
Figure V.7 : Géométrie et dimensions de l'éprouvette retenue.....	130
Figure V.8 : Master utilisé pour la fabrication des éprouvettes .....	131
Figure V.9 : Schéma du principe de fabrication des éprouvettes .....	131
Figure V.10 : Dispositif d'adaptation du test .....	132
Figure V.11 : Courbes Force/Déplacement relatives à l'essai.....	132
Figure V.12 : Fissure initiée et propagée à l'interface pour la mèche PR .....	133
Figure V.13 : Visualisation des champs de contraintes par micrographie à lumière polarisée	134
Figure V.14 : Nouvelles dimensions de l'éprouvette du test d'adhérence.....	134
Figure V.15 : Courbes Force/Déplacement relatives à l'essai de déchaussement mèche/résine avec les nouvelles dimensions.....	135
Figure V.16 : Faciès de rupture obtenu lors de l'essai .....	135
Figure V.17 : Courbes Force/Déplacement pour les éprouvettes NP .....	136
Figure V.18 : Faciès de rupture obtenu lors de l'essai pour les éprouvettes NP .....	137
Figure V.19 : Observation microscopique des mèches NP, PNR et PR.....	137

## **Annexes**

Figure 1 : Représentation schématique des vibrations d'élongation d'une liaison d'après Vollhardt [VOLLHARDT 2004] .....	160
Figure 2 : Représentation schématique des vibrations de déformation angulaire d'une liaison d'après Vollhardt [VOLLHARDT 2004] .....	160
Figure 3 : Schéma de principe du dispositif de torsion rectangulaire.....	163
Figure 4 : Evolution du module élastique $G'$ du système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique .....	177
Figure 5 : Evolution du $G''$ pour le système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique.....	178
Figure 6 : Evolution de $\tan(\delta)$ pour le système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique.....	178
Figure 7 : Evolution du module élastique $G'$ du système A-185 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique .....	179
Figure 8 : Evolution du $G''$ pour le système A-185 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique .....	179
Figure 9 : Evolution de $\tan(\delta)$ pour le système A-185 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique .....	180

*Figure 10 : Evolution du module élastique  $G'$  du système A-150 en fonction de la température de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique ..... 180*

*Figure 11 : Evolution du  $G''$  pour le système A-150 en fonction de la température de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique..... 181*

*Figure 12 : Evolution de  $\tan(\delta)$  pour le système A-150 en fonction de la température de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique..... 181*

## **TABLE DES TABLEAUX**

<i>Tableau I.1 : Procédés de fabrication des composites (domaine aéronautique).....</i>	<i>18</i>
<i>Tableau I.2 : Cahier des charges .....</i>	<i>21</i>
<i>Tableau II.1 : Attribution des bandes du système A non réticulé.....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau II.2 : Caractéristiques du renfort G0926 .....</i>	<i>35</i>
<i>Tableau II.3 : Récapitulatif des caractéristiques attendues et mesurées.....</i>	<i>36</i>
<i>Tableau II.4 : Attribution des bandes de la résine B' et du durcisseur B" .....</i>	<i>45</i>
<i>Tableau II.5 : Evolution de la viscosité en fonction de la température .....</i>	<i>46</i>
<i>Tableau III.1 : Caractéristiques mécaniques du composite Système A/G0926.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau III.2 : Enthalpies de réaction et Tg à différentes vitesses de montée en température pour le système B.....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau III.3 : Compatibilité du système polymère B et du poudrage .....</i>	<i>55</i>
<i>Tableau III.4 : Enthalpies de réaction et Tg à différentes vitesses de montée en température pour le système A.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau III.5 : Différents cycles de réticulation choisis et leurs valeurs correspondantes .....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau III.6 : Températures et modules caractéristiques des polymères.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau III.7 : Caractéristiques mécaniques des deux systèmes aux différentes températures ..</i>	<i>73</i>
<i>Tableau III.8 : Résilience des systèmes polymères.....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau IV.1 : Coefficient de diffusion de l'eau pour les trois systèmes polymères .....</i>	<i>91</i>
<i>Tableau V.1 : Principales théories de l'adhésion.....</i>	<i>124</i>

*Introduction Générale*

---

Depuis plusieurs années, nous observons une grande évolution des matériaux dans l'ensemble des secteurs industriels. Cette dernière permet par exemple de réduire les masses embarquées ou obtenir des contraintes admissibles plus importantes. Cette mutation concerne plus particulièrement l'aéronautique où les réductions de masses sont primordiales dans l'objectif d'économie de carburant. Par exemple, les fuselages sont depuis plusieurs années réalisés à partir d'alliage d'aluminium. Mais les développements de nouveaux matériaux ont permis de se tourner vers une alternative plus performante comme les matériaux composites. Cependant, l'utilisation de ces matériaux nécessite de nouvelles réflexions sur la conception et la fabrication des appareils.

L'analyse d'un exemple simple comme un fuselage d'avion (Figure 0.1), nous permet de mettre en avant l'utilité des matériaux composites mais également la nécessité de mettre en place de nouvelles méthodes de mise en œuvre. Un fuselage d'avion est constitué de cadres. Ils sont reliés par des lisses et des pièces de renforts notamment dans les zones où les efforts sont importants comme par exemple l'accrochage des trains d'atterrissage ou l'intégration des hublots. Les parties du fuselage en contact avec le milieu extérieur sont souvent constituées de panneaux métalliques rivetés au cadre. Généralement, ces parties sont recouvertes de diverses couches de protection afin de limiter les attaques du milieu extérieur (humidité, température).

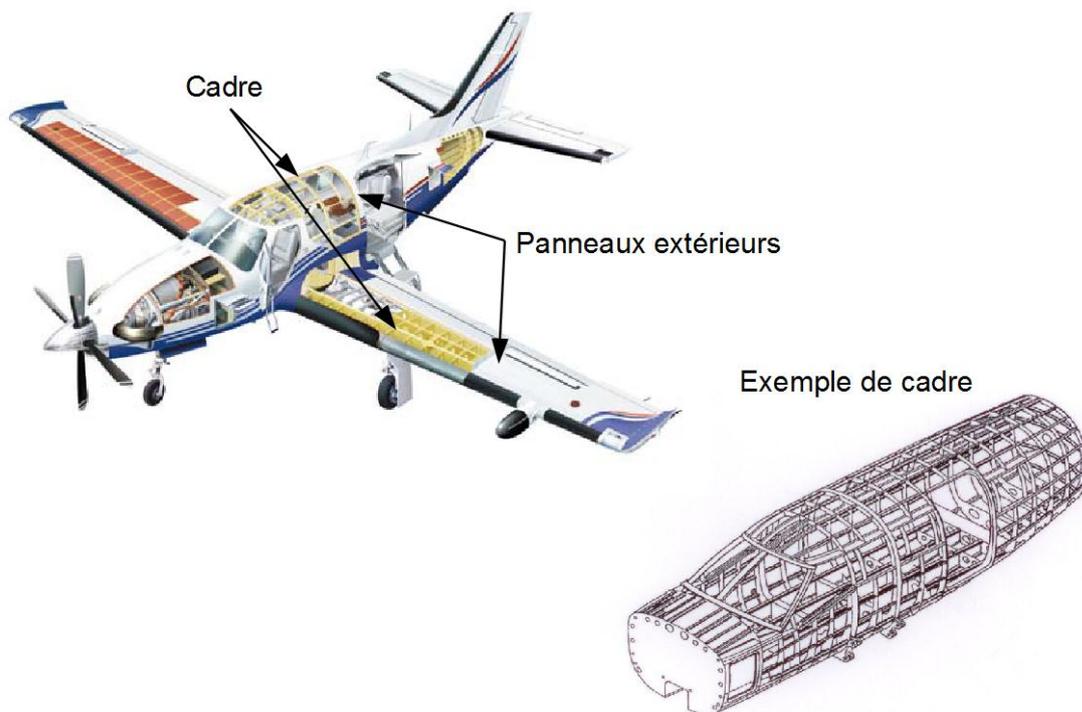


Figure 0.1 : Exemple de conception de fuselage Daher-Socata

Cette technique a permis depuis plusieurs années de réaliser de nombreux fuselages mais elle comporte quelques inconvénients. Le premier est l'utilisation de techniques d'assemblage pouvant occasionner des zones critiques favorables à la rupture. De plus, les caractéristiques mécaniques du fuselage sont obtenues par un assemblage de pièces. Chacune d'entre elles ayant une fonction particulière dans la tenue du fuselage, augmente ainsi le poids de la structure. Le second problème apparaît lors des phases de maintenance. Afin de détecter les éventuelles fissures, il est nécessaire d'analyser l'ensemble des pièces. Pour les pièces recouvertes d'une couche protectrice, il est essentiel de la retirer, de réaliser l'inspection et de les recouvrir à nouveaux, multipliant ainsi les problèmes et les temps de maintenance.

Cette rapide analyse montre à quel point l'utilisation des matériaux composites peut être une alternative intéressante à celle des matériaux métalliques lors de la fabrication des fuselages d'avion.

Une des méthodes possibles serait d'utiliser les composites seulement pour les panneaux extérieurs du fuselage réduisant ainsi le poids de la structure. Cependant, cette méthode ne permet pas de bénéficier de l'ensemble des propriétés des composites à savoir leur faible densité et surtout la possibilité d'orienter le matériau de telle sorte que celui-ci soit le mieux adapté à l'état de contrainte.

La seconde méthode serait l'utilisation du composite afin de substituer l'ensemble des pièces du fuselage (cadres, lisses, renforts et panneaux). Cette seconde possibilité permettrait, si l'ensemble est réalisé en une seule fois (one shot), de réduire le nombre de pièces assemblées et le poids total de la structure.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans un programme R&D, en collaboration avec l'entreprise Daher-Socata, ayant pour objectif la mise en œuvre d'un fuselage d'avion « one shot ». L'ensemble de ce travail est réalisé au sein de l'Equipe Interfaces et Matériaux Fonctionnels du Laboratoire Génie de Production (LGP) de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes.

Le premier chapitre expose les enjeux industriels et positionne cette étude dans ce contexte. Les matériaux composites y sont définis avec un bilan détaillé des différents procédés d'élaboration exposant les avantages et inconvénients de chaque méthode afin de justifier le choix de l'industriel. Le cahier des charges relatif à cette étude y est détaillé.

Le deuxième chapitre s'intéresse à la faisabilité d'une éprouvette composite par le procédé d'élaboration choisi précédemment. Cette étude est réalisée avec un système polymère qualifié aéronautique qui répond au cahier des charges mais dont les critères de durabilité sur le long terme sont incertains dans la mesure où il n'est pas totalement optimisé. Un partenaire industriel a proposé un nouveau système présenté en fin de chapitre.

L'optimisation du protocole de polymérisation des deux systèmes est traitée dans le troisième chapitre. Celle-ci est complétée par des études mécaniques et thermomécaniques effectuées sur des échantillons élaborés uniquement à partir de résine.

Le quatrième chapitre s'inscrit dans une étude ayant un enjeu important, à savoir le comportement des résines vis-à-vis d'un vieillissement hygrothermique. Plusieurs techniques ont contribué à évaluer les effets physico-chimiques liés à l'absorption d'eau au sein des systèmes polymères. A savoir, l'analyse des cinétiques de diffusion de l'eau, la rhéométrie, l'IRTF, la traction et la tenue au choc.

Un autre critère, tout aussi important que le comportement des polymères vis-à-vis du vieillissement dans un matériau composite, est celui de l'interface. En effet, l'interface entre le renfort et la matrice peut être le maillon faible de la structure composite. Ainsi, une évaluation de la tenue de l'interface est un enjeu majeur pour un matériau composite. Le cinquième chapitre relate dans une première partie les différents tests permettant l'évaluation de l'adhérence. La seconde partie est consacrée à la mise en place d'un essai s'inspirant d'un test décrit lors de l'étude bibliographique afin de caractériser l'interface renfort/matrice.

La dernière partie de ce mémoire synthétise les travaux réalisés et dresse les perspectives associées.

# CHAPITRE I

## *Contexte de l'étude*

---

<b>1 . Contexte technologique de l'étude .....</b>	<b>7</b>
<b>2 . Les matériaux composites : Généralités.....</b>	<b>10</b>
2 . 1 . Le renfort .....	10
2 . 2 . La matrice .....	11
2 . 3 . L'interface .....	11
<b>3 . Les différents procédés de fabrication .....</b>	<b>12</b>
3 . 1 . Les pré-imprégnés .....	13
3 . 2 . L'enroulement filamentaire.....	13
3 . 3 . Moulage par transfert de résine / Resin Transfer Molding (RTM).....	14
3 . 4 . Infusion de film de résine / Resin Film Infusion (RFI) .....	15
3 . 5 . Infusion de résine liquide / Liquid Resin Infusion (LRI) .....	16
<b>4 . Problématique .....</b>	<b>17</b>
<b>5 . Cahier des charges.....</b>	<b>19</b>
<b>6 . Enjeux scientifiques et technologiques .....</b>	<b>21</b>



Dans ce chapitre, le contexte technologique de l'étude est exposé afin de mettre en évidence l'enjeu industriel. Une deuxième partie est consacrée à une définition générale des matériaux composites suivie d'un état de l'art des différents procédés de mise en œuvre de ces derniers qui justifie le choix de l'industriel.

La dernière partie aborde le cahier des charges qui permettra de dégager les principales voies de l'étude et son intérêt scientifique.

## **1 . CONTEXTE TECHNOLOGIQUE DE L'ETUDE**

Ce travail fait partie du projet Fuscomp (FUSelage COMPOSITE), un programme de Recherche & Développement, financé par le FUI, mis en place par l'entreprise Daher-Socata. L'objectif principal est de démontrer la faisabilité de la fabrication de structures primaires en composites par des procédés innovants avec l'intégration de plusieurs autres fonctions (raidisseurs, encadrement de hublot, encadrement de porte...).

L'objectif du projet concerne l'élaboration d'un prototype, en composite, de fuselage d'avion de type TBM-850 (Figure I.1).



Figure I.1 : TBM Daher-Socata

Ces avions sont des monomoteurs conçus et fabriqués actuellement à l'aide de matériaux métalliques en alliages d'aluminium. La Figure I.2 montre les parties de l'avion concernées par cette innovation.

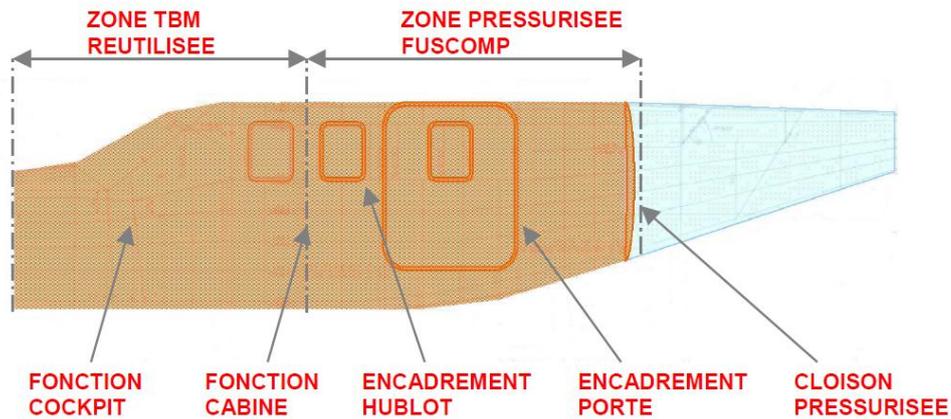


Figure I.2 : Pièces concernées par le projet Fuscomp

Le programme va permettre la fabrication de pièces de grandes dimensions incluant l'intégration de plusieurs fonctions comme des raidisseurs que l'on peut retrouver dans le sens transverse : les cadres, et dans le sens longitudinal : les lisses (Figure I.3 et Figure I.4).

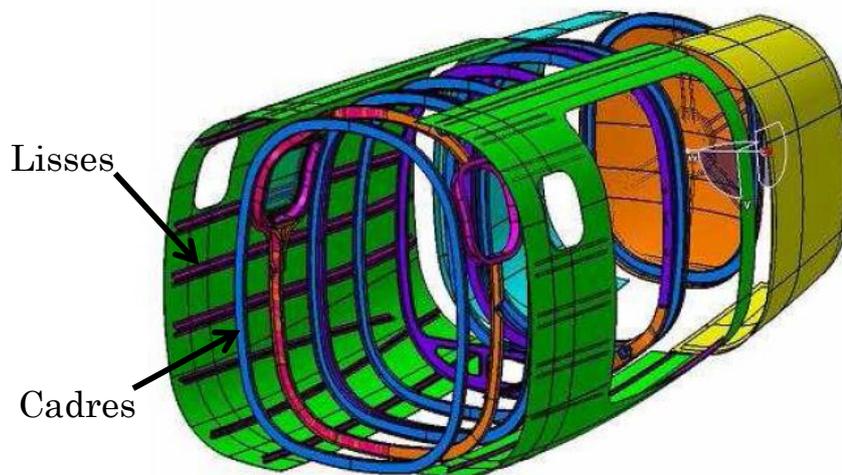


Figure I.3 : Squelette du fuselage du projet Fuscomp

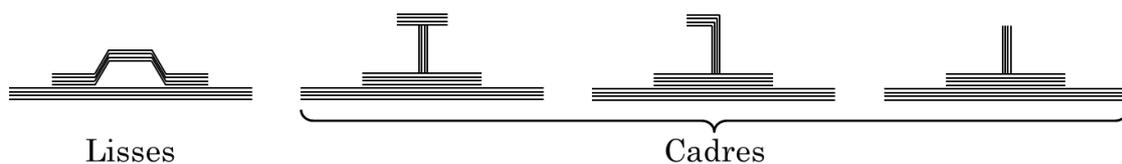


Figure I.4 : Exemples de raidisseurs dans le sens longitudinal et transversal

Les principaux avantages seraient des gains de temps de fabrication en s'affranchissant de certaines étapes comme le rivetage mais aussi un gain financier de par la volonté d'utiliser un procédé de fabrication à bas coûts, de réaliser ces pièces complexes et fonctionnalisées sans l'utilisation d'autoclave et de réduire le coût de matière engagée. De plus, un allègement notable est visé en vue d'une réduction de la consommation de carburant et des émissions polluantes.

L'intention finale de l'entreprise Daher-Socata est d'accéder à de nouveaux marchés et d'optimiser les fabrications existantes.

Le projet Fuscomp est un projet de coopération qui regroupe plusieurs partenaires apportant chacun ses compétences dans des domaines variés. Il est divisé en 7 Works Packages comme détaillé en Figure I.5.

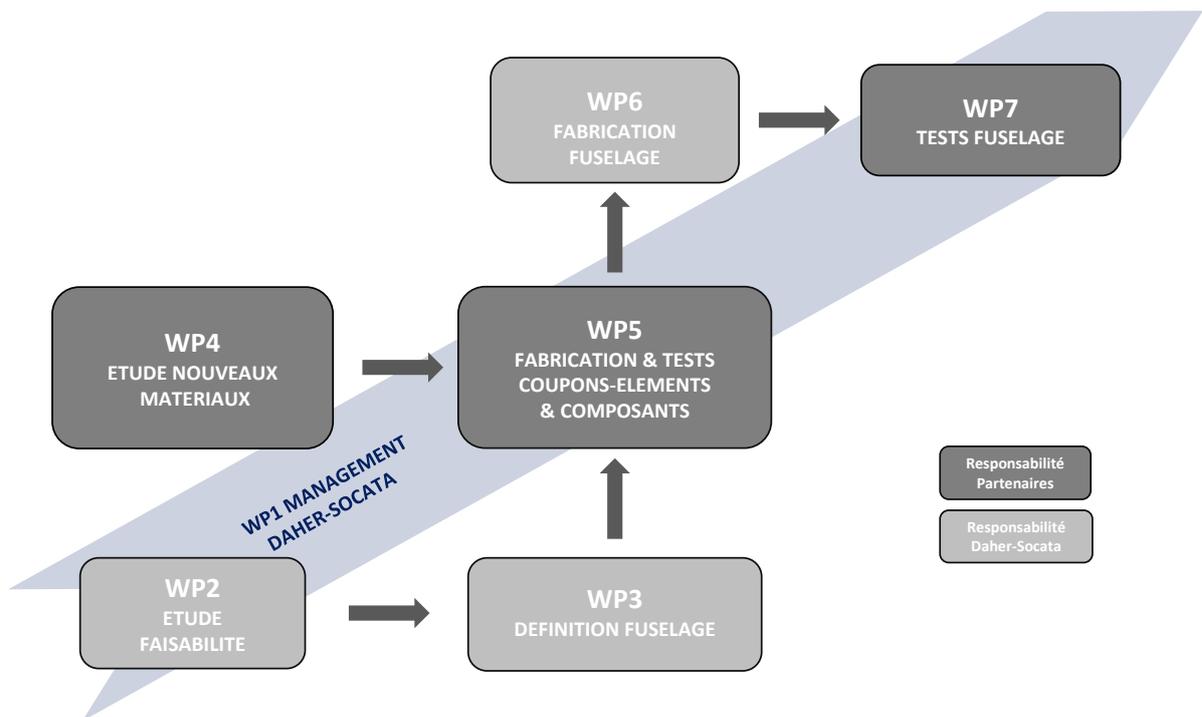


Figure I.5 : Organigramme du programme Fuscomp

Certaines tâches sont prises en charge par le porteur du projet Daher-Socata comme l'étude de la faisabilité et la définition du fuselage. Elles permettent de lister les fonctions à intégrer sur le démonstrateur, d'étudier et de valider les procédures de mise en œuvre, de choisir certains matériaux ou encore de délimiter l'ensemble des tests à réaliser pour qualifier les procédés et les matériaux (WP2 et WP3).

Ces tests sont effectués sur des échantillons fabriqués par les partenaires avec, dans un premier temps, des matériaux utilisés actuellement dans l'aéronautique. Au cours du projet, de nouveaux matériaux répondant aux besoins liés à la fabrication de pièces primaires aéronautiques (WP4 et WP5) sont intégrés.

Les dernières tâches du projet (WP6 et WP7) portent sur son objectif final, à savoir la réalisation d'un prototype de fuselage, son assemblage aux autres parties de l'avion (pointe avant métallique du TBM) et sa validation par un test en pressurisation.

Dans ce contexte, nos travaux répondent aux Works Packages 4 et 5. Tout d'abord, une étude sera menée sur des échantillons fabriqués avec des matériaux connus et certifiés aéronautiques afin de valider le procédé de fabrication. Ensuite, nous nous intéressons à de nouveaux matériaux qui facilitent la fabrication des pièces composites en jouant sur certains paramètres et permettent de réduire les coûts.

## **2 . LES MATERIAUX COMPOSITES : GENERALITES**

Les composites sont constitués de deux éléments : une matrice et un renfort. Tous deux peuvent bien évidemment être de différentes natures. Les propriétés mécaniques et physiques intéressantes du composite sont données par l'adjonction de ces deux éléments non miscibles.

### **2 . 1 . Le renfort**

Les renforts confèrent au composite les propriétés mécaniques. Plusieurs types de renforts sont envisageables et peuvent être utilisés sous différentes formes : fibres courtes ou fibres longues avec des dispositions différentes : mats ou tissus. Chacune des dispositions, formes ou types de fibres donnent aux composites des propriétés mécaniques différentes. La dernière caractéristique d'un composite qui détermine fortement les propriétés mécaniques et surtout l'orientation des contraintes est l'orientation des fibres. Il est alors possible de définir une ou plusieurs orientations de contraintes privilégiées en fonction des spécificités de fonctionnement de la pièce (Figure I.6).

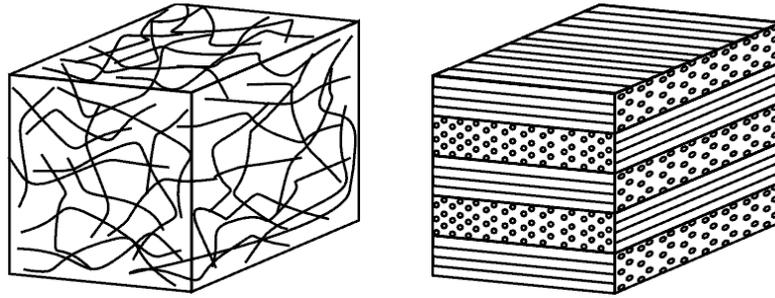


Figure I.6 : Exemple de matériaux composites

Durant nos travaux, nous ne nous intéressons pas à la définition des fibres ou de leurs orientations, cette tâche étant réalisée au préalable par Daher-Socata.

## 2 . 2 . La matrice

Le second élément nécessaire à l'obtention d'un composite est la matrice ou le polymère dans notre cas. Cette dernière imprègne les renforts et assure ainsi leur protection vis-à-vis des conditions extérieures : elle répartit les contraintes et transmet celles-ci aux renforts par l'intermédiaire de l'interface. Les formes finales des pièces sont assurées par la matrice.

Dans le domaine aéronautique, la matrice la plus utilisée est à base de résine thermodurcissable avec de nombreuses variantes (polyester, époxy, vinylester, polyimide) chacune possédant des propriétés physiques, mécaniques et des intérêts technico-économiques différents.

## 2 . 3 . L'interface

Les performances des matériaux composites dépendent des propriétés intrinsèques des éléments constitutifs mais il est nécessaire que l'adhésion entre les fibres et le polymère soit de qualité suffisante (Figure I.7). L'interface joue donc un rôle prédominant dans la tenue du matériau lorsqu'il est soumis à des sollicitations. Cette frontière assure une fonction adhésive et la compatibilité renfort/matrice en transmettant les contraintes dans la structure. Par exemple, dans un composite unidirectionnel, sollicité en sens travers, c'est l'interface qui permet à la matrice d'assurer la transmission des contraintes aux fibres.

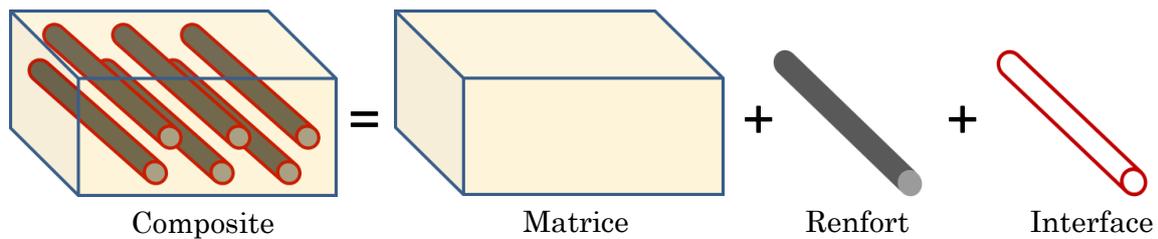


Figure I.7 : Constituants des matériaux composites

L'aspect performance mécanique est lié au produit fini et dépend de la compatibilité et des caractéristiques unitaires des matériaux de base. Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte ces trois éléments.

### 3 . LES DIFFERENTS PROCEDES DE FABRICATION

Dans la littérature, il existe de nombreux types de procédés de fabrication des matériaux et des structures composites avec un classement qui diffère selon l'auteur. Nous retrouvons une classification selon le type de moulage [GAY 1997] ou selon les types de résines (thermodurcissables et thermoplastiques) [BATHIAS 2009]. Une autre proposition consiste à utiliser les deux types de répartition : technologique et physique [BINETRUY 2000]. Nous pouvons aussi suivre une autre suggestion [BERBAIN 1997] qui classe les procédés selon le type de résine et la taille de la série de production.

Mais l'énumération de toutes les technologies est exhaustive et elles n'offrent pas toutes les mêmes potentiels de réduction des coûts ou ne sont pas adaptées aux marchés visés par l'entreprise Daher-Socata. Par conséquent, nous décrivons les procédés liés uniquement à la fabrication de pièces composites pour le domaine aéronautique.

Les technologies actuelles sont :

- Pré-imprégnés
- Enroulement filamentaire
- Moulage par transfert de résine/Resin Transfer Molding (RTM)
- Infusion de film de résine/Resin Film Infusion (RFI)
- Infusion de résine liquide/Liquid Resin Infusion (LRI)

### 3 . 1 . Les pré-imprégnés

Le moulage en autoclave est un procédé de fabrication de composites structuraux par voie sèche. Le principe consiste à compacter des tissus pré-imprégnés appelés aussi semi-produits. Il s'agit de fibres imprégnées de résine, se trouvant dans un état de polymérisation adapté à la mise en œuvre et à la conservation, empilées selon une séquence définie par un cahier des charges sur un moule rigide. Une membrane déformable forme avec l'outillage une poche étanche reliée à une pompe à vide afin qu'une pression soit appliquée (Figure I.8). La structure est consolidée en autoclave via un cycle de cuisson prédéfini selon le type et la formulation de la résine.

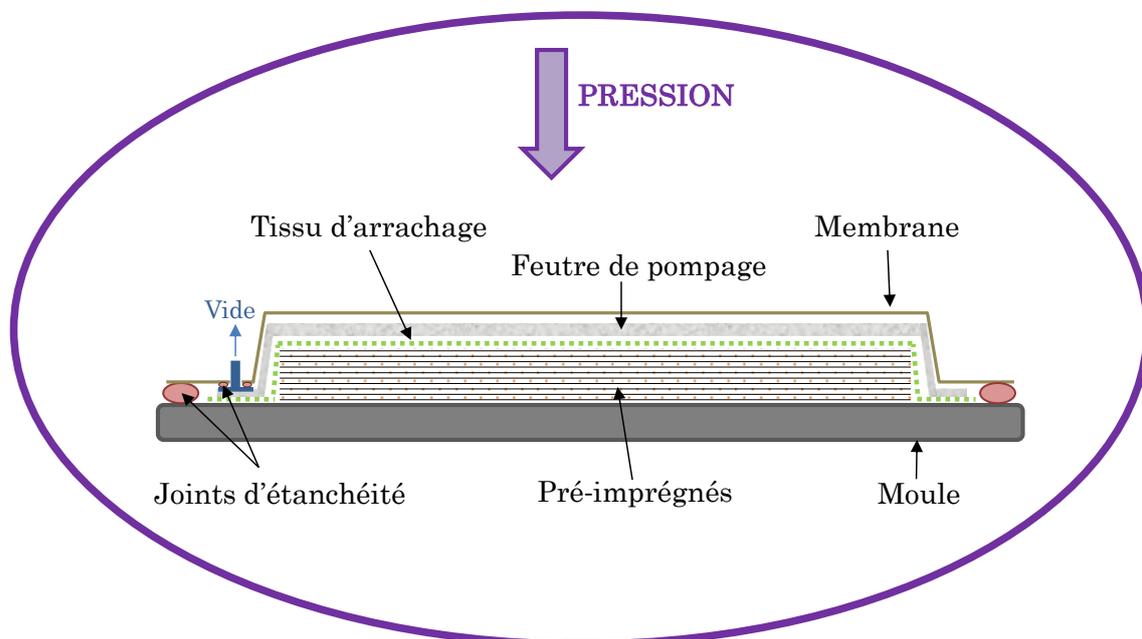


Figure I.8 : Principe de moulage avec des pré-imprégnés

### 3 . 2 . L'enroulement filamentaire

Cette technologie permet l'obtention de pièces de révolution par voie sèche ou humide. Les renforts, préalablement imprégnés de résine, sont guidés et déposés en continu et sous tension constante sur un moule ou un mandrin ayant un mouvement de rotation (Figure I.9). L'enroulement est soit circonférentiel (le bobinage est effectué perpendiculairement à l'axe du mandrin), soit hélicoïdal (la direction du renfort est incliné par rapport à l'axe du mandrin) pour la fabrication de tubes ou soit polaire (le mandrin possède trois degrés de liberté en rotation permettant ainsi de fabriquer des pièces à extrémités sphériques) pour la réalisation de réservoirs.

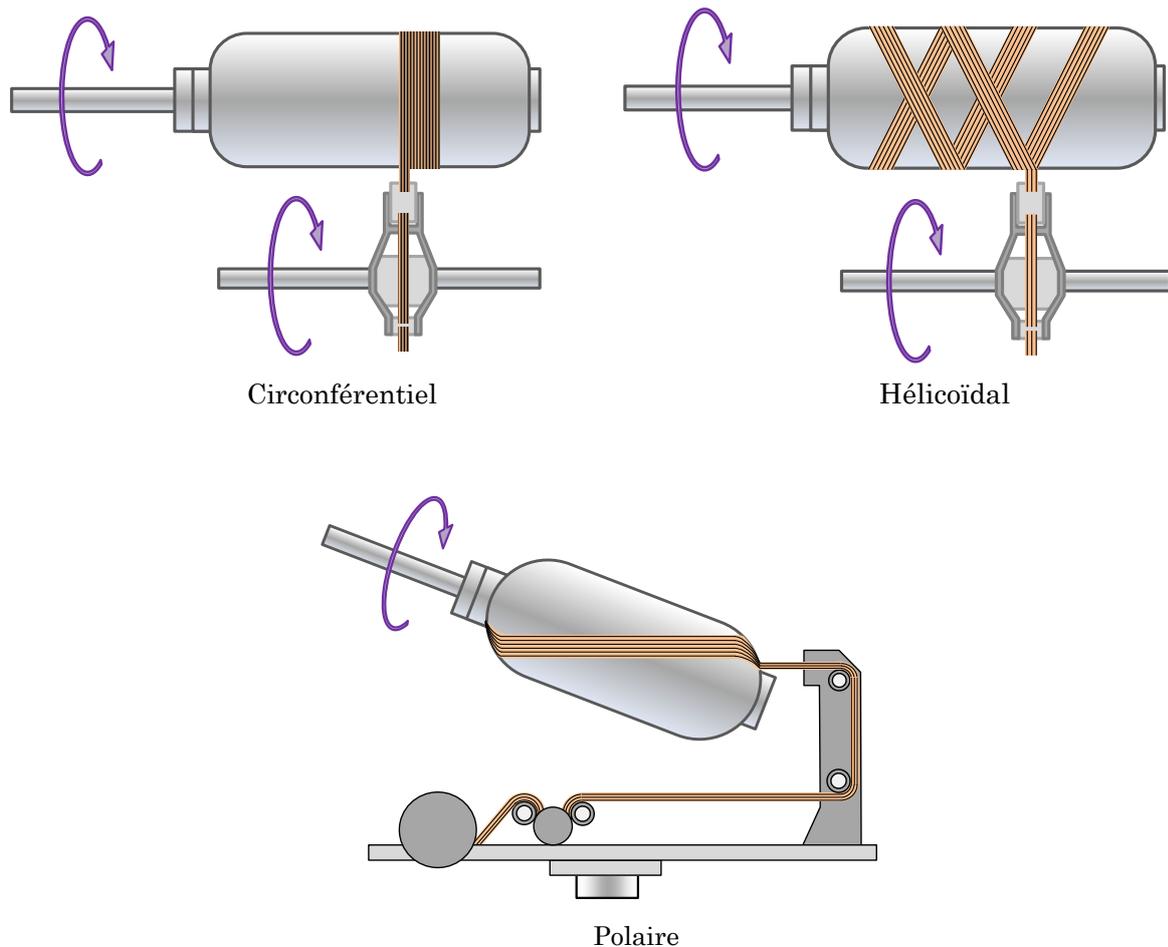


Figure I.9 : Principe de l'enroulement filamentaire

### 3. 3 . Moulage par transfert de résine / Resin Transfer Molding (RTM)

Le procédé RTM consiste à injecter de la résine dans un moule fermé contenant un empilement de fibres sèches. La forme des pièces pouvant être complexe, il est essentiel de préformer les renforts secs afin de faciliter leur mise en place à l'intérieur du moule selon un empilement défini. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des renforts poudrés c'est-à-dire des renforts sur lesquels une résine thermodurcissable sous forme de poudre a été pulvérisée après tissage. Les tissus sont placés et compactés dans le moule afin de subir un cycle de préformage prédéfini en étuve et ainsi obtenir une géométrie d'ensemble du produit appelée préforme (Figure I.10).

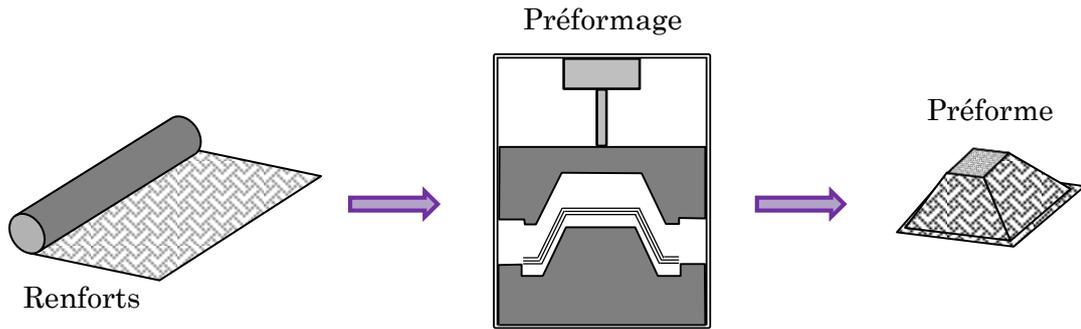


Figure I.10 : Principe du préformage

Les renforts préformés sont ensuite disposés dans l'entrefer du moule final. Une fois celui-ci fermé et verrouillé, la résine est injectée sous pression au travers des fibres. La viscosité de cette résine doit être relativement faible afin d'assurer une parfaite imprégnation des renforts. Lorsque cette étape est terminée, le cycle de température est appliqué afin de polymériser la résine (Figure I.11).

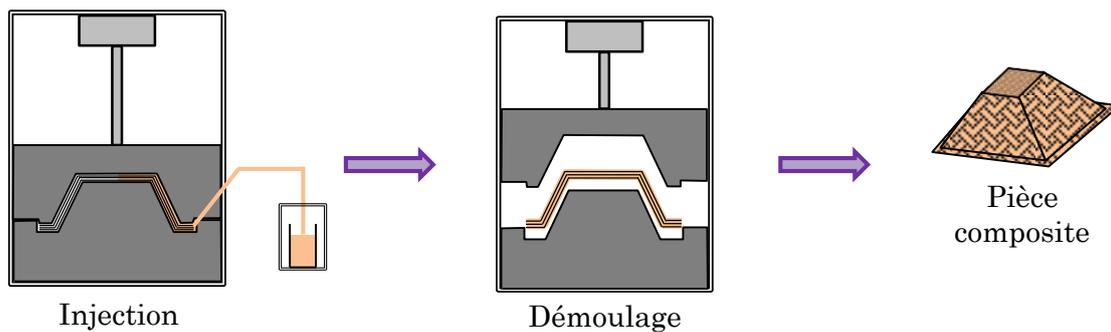


Figure I.11 : Principe du préformage et du procédé RTM

Le système polymère utilisé avec ce type de procédé doit avoir une viscosité très faible afin d'imprégner entièrement la préforme. Actuellement, la résine certifiée et adaptée au moulage par transfert de résine est un système nommé arbitrairement A, une résine thermodurcissable de type époxyde.

### 3 . 4 . Infusion de film de résine / Resin Film Infusion (RFI)

Le principe du procédé RFI, présenté sur la Figure I.12, consiste à placer un film de résine solide sur un moule sous un empilement défini, la préforme. Afin d'assurer un bon état de surface de la pièce finale, une plaque d'aluminium peut éventuellement être positionnée au-dessus de l'empilement fibre/résine. Un tissu absorbant est placé sur cette plaque afin de récupérer l'excédent de résine. Une bâche plastique assure l'étanchéité et compacte l'ensemble, le tout étant relié à une pompe à vide afin d'y

appliquer une pression. En exécutant de front un cycle de température et une pression, la viscosité de la résine diminue et permet ainsi sa diffusion au travers de la préforme pour aboutir en fin de cycle à un produit fini d'épaisseur donnée. Un autoclave est généralement requis pour le cycle de polymérisation.

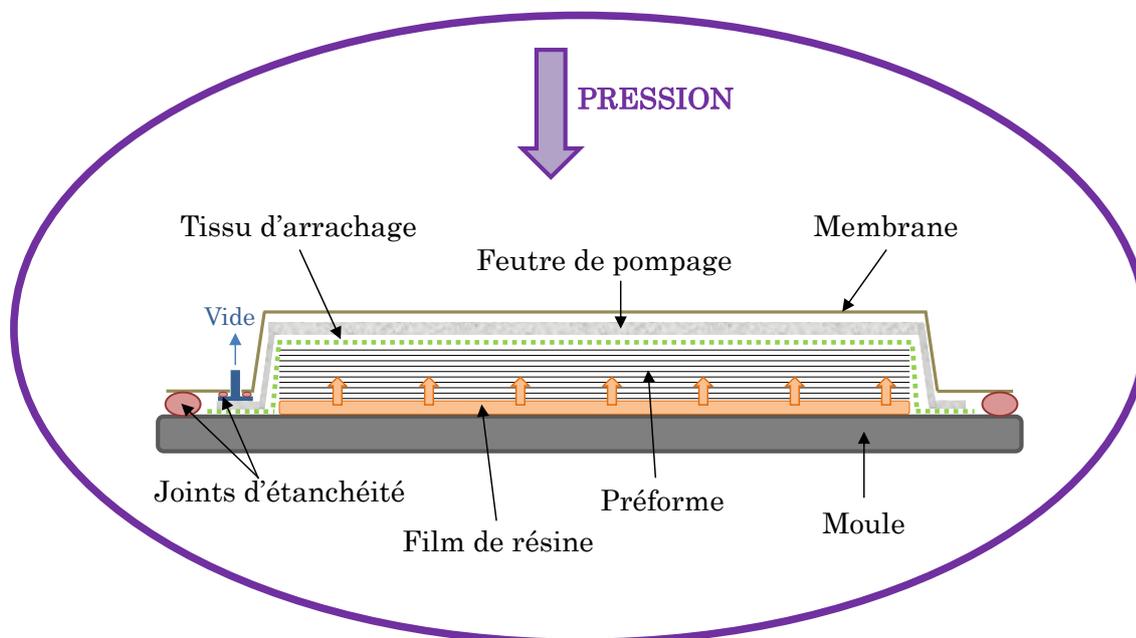


Figure I.12 : Principe du procédé RFI

Ce procédé présente un avantage important par rapport au RTM, celui de l'utilisation de résine à viscosité importante, et permet le déroulement en même temps de l'infiltration, la consolidation et la cuisson.

### 3 . 5 . Infusion de résine liquide / Liquid Resin Infusion (LRI)

Ce procédé permet d'imprégner un empilement de tissus secs, sans contre-moule rigide et sans passage à l'autoclave, uniquement par tirage de vide.

Afin de réaliser l'infusion de résine liquide, il est nécessaire d'utiliser un drainant fortement perméable placé au-dessus d'un empilement de tissus préformés. Ce drainant reçoit la résine et alimente quasi instantanément les fibres dans le sens transverse, de haut en bas, par différence de pression entre l'entrée de résine et l'évent provoquant ainsi l'infusion à travers l'épaisseur des préformes. Des tissus d'arrachage peuvent être positionnés sur les faces inférieures et supérieures en fonction de l'état de surface souhaité. Ces derniers facilitent également le démoulage. Un frein, mis en bout de pièce, stoppe la résine et évite sa remontée dans le système

de vide. Afin d'obtenir une parfaite étanchéité, l'ensemble est placé sous une bâche à vide combinée à un joint d'étanchéité (Figure I.13).

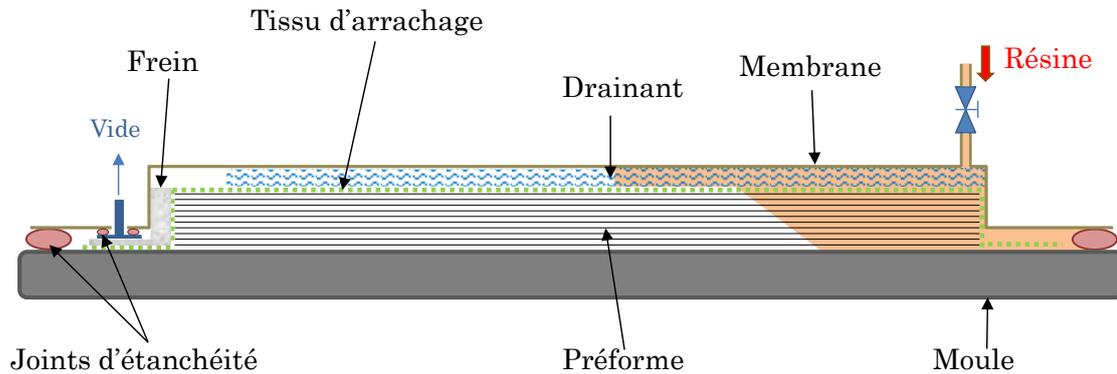


Figure I.13 : Principe du procédé LRI

Lorsque la préforme est entièrement imprégnée, le cycle de température est imposé afin de polymériser la résine. Ce procédé ne nécessite pas de pression élevée lors de la phase de polymérisation et évite ainsi l'utilisation des autoclaves.

## 4 . PROBLEMATIQUE

Malgré leur simplicité de mise en œuvre et leur forte utilisation dans l'industrie, les pré-imprégnés restent une technologie coûteuse de par l'investissement lourd en équipement : autoclave et azote pour la mise en pression sous atmosphère neutre de l'ensemble de l'autoclave. De plus, le stockage de ces pré-imprégnés doit obligatoirement se faire à  $-18^{\circ}\text{C}$  afin de conserver intact le stade avancé de polymérisation de la résine. Ceci nécessite de disposer de grandes enceintes réfrigérées.

L'enroulement filamentaire permet de fabriquer des pièces de structure de grandes dimensions (type fuselage) de façon automatisée mais il requiert un investissement important en termes d'outillages (mandrin), de tête de dépose de fibres et généralement, la polymérisation est effectuée sous autoclave.

L'avantage du moulage par injection de résine (RTM) est l'utilisation de renforts secs qui élimine ainsi le problème de stockage des pré-imprégnés. Il permet aussi la fabrication de pièces de formes très complexes à un coût théoriquement plus bas que si elles avaient été fabriquées à partir d'autres procédés. Néanmoins, ce procédé requiert l'utilisation de moules en deux parties, diminuant le gain financier sur les pièces de grandes dimensions.

L'infusion de film de résine permet la fabrication de pièces moyennement complexes. Son point négatif repose sur les petites dimensions des pièces fabriquées et sur l'utilisation d'un autoclave pour la polymérisation.

Le Tableau I.1 regroupe les procédés que nous venons de citer, les applications mais aussi leurs impacts sur les coûts, principales raisons pour lesquelles ils n'ont pas été sélectionnés pour le projet Fuscomp.

<b>PROCEDE</b>	<b>IMPACT SUR LES COUTS</b>	<b>APPLICATIONS</b>
Pré-imprégnés	Equipements lourds : utilisation nécessaire d'un autoclave	Procédé utilisé majoritairement dans l'aéronautique
Enroulement filamentaire	Investissements lourds	Approprié pour les fuselages de grandes tailles type Boeing 787
RTM	Outillages coûteux et lourds	Approprié pour les pièces de faibles dimensions
RFI	Faible	Approprié pour les pièces moyennement complexes Dimensions limitées

Tableau I.1 : Procédés de fabrication des composites (domaine aéronautique)

Par contre, le procédé LRI est le procédé qui possède le potentiel de développement et de réduction des coûts le plus important pour la fabrication de pièces complexes de grandes dimensions incluant l'intégration de plusieurs fonctions.

En effet, il permet tout d'abord une réduction des coûts de stockage des matières premières et de fabrication d'outillage par l'utilisation d'un contre-moule flexible. Ensuite, il ne fait appel qu'au vide pour transférer la résine à travers la préforme et évite l'utilisation d'autoclave puisque la polymérisation peut s'effectuer soit en étuve soit à l'aide de lampes chauffantes qui ne limitent pas la dimension des pièces.

Pour finir, l'intégration des fonctions est une étape difficilement réalisable avec les procédés autre que l'infusion. Le contre-moule souple et l'utilisation d'une résine

liquide engendrant une imprégnation homogène des fibres en font des paramètres essentiels.

## 5 . CAHIER DES CHARGES

Au vu de ces nombreux avantages, Daher-Socata a retenu le procédé LRI pour le projet. L'objectif est d'assurer le remplissage complet de la préforme avec la matrice utilisée et obtenir une bonne cohésion entre ces deux constituants afin de garantir une bonne qualité des pièces.

Les principaux paramètres qui gouvernent les phénomènes physiques et le choix des conditions opératoires sont les caractéristiques du renfort et de la résine. Nous avons vu précédemment que le choix du renfort a été établi au commencement du projet, il est donc nécessaire de sélectionner un système polymère adapté aux paramètres imposés par le processus d'infusion.

Pour cela, nous avons mis en place un cahier des charges permettant de cibler l'ensemble des caractéristiques majeures de la résine.

L'imprégnation se fait par un flux de résine suivant deux directions. Nous constatons d'abord l'avancement du front dans le drainant à l'aide du tirage de vide. Ensuite, la résine traverse la préforme afin de mouiller complètement les fibres (Figure I.14).

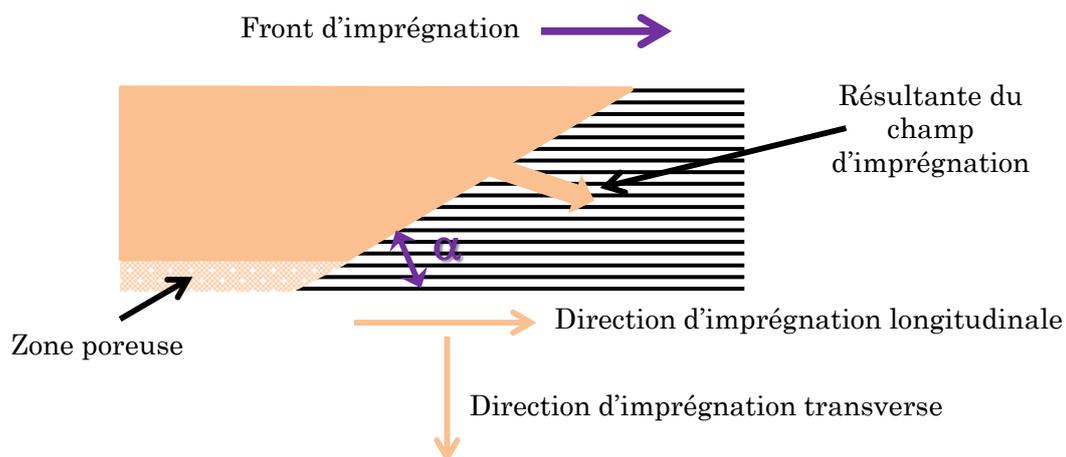


Figure I.14 : Morphologie d'imprégnation

Il est à noter l'existence d'un décalage entre l'avancement apparent du front de résine et le remplissage réel de la préforme. Des études expérimentales précédentes pour la

mise en place du procédé ont mis en évidence que ce décalage doit être maîtrisé afin de parfaire l'imprégnation de la préforme et éviter la présence de zones poreuses.

Par conséquent, le système polymère doit avoir une viscosité dont la valeur est inférieure à 100 cP (valeur déterminée lors d'études expérimentales précédentes pour la mise en place du procédé d'infusion), induisant une certaine vitesse d'avancement au travers des renforts et engendrant une qualité d'imprégnation avec un taux de porosité relativement faible (inférieur à 2%).

Afin d'aboutir à cette viscosité et ainsi favoriser l'infusion, un deuxième paramètre est pris en considération : la température.

Le couple Viscosité/Température est le critère essentiel au bon déroulement de l'infusion afin d'obtenir des pièces composites de bonnes qualités. Ces pièces sont contrôlées par différents tests mécaniques comme des tests de traction, de compression, de cisaillement interlaminaire,... Et les grandeurs mesurées sont comparées à celles exigées par Daher-Socata qui sont regroupées dans le Tableau I.2.

La fonction que doivent assurer ces pièces est la fiabilité dans l'environnement car la structure du fuselage est soumise à des variations de température comprises entre -60°C et +90°C et cette gamme de températures doit être assurée même après vieillissement. C'est pourquoi, la valeur de la température de transition vitreuse minimale ( $T_g$ ), signature thermique du passage d'un comportement vitreux à un comportement caoutchoutique, doit être celle d'un échantillon vieilli dans les conditions imposées par l'industriel, à savoir une température de 70°C et un taux d'humidité de 85% HR. Elle doit être supérieure ou égale à la température maximale d'utilisation additionnée d'un facteur de sécurité estimé par l'industriel, soit donc  $T_g = 118^\circ\text{C}$ .

Le Tableau I.2 résume le cahier des charges portant sur les exigences du système polymère adapté au procédé d'infusion mais aussi sur les pièces composites fabriquées avec ce dernier.

De plus, la résine doit être chimiquement compatible avec le poudrage du renfort nécessaire pour l'étape de préformage qui donne la géométrie d'ensemble du produit.

Paramètres		Valeurs
Viscosité du système polymère		< 100 cP
Traction sur composite	Contrainte admissible sens chaîne (MPa)	750 ± 100
	Module d'Young sens chaîne (MPa)	67000 ± 7000
	Contrainte admissible sens trame (MPa)	730 ± 100
	Module d'Young sens trame (MPa)	67000 ± 7000
Compression sur composite	Contrainte admissible sens chaîne (MPa)	630 ± 80
	Module d'Young sens chaîne (MPa)	62000 ± 7000
	Contrainte admissible sens trame (MPa)	630 ± 80
	Module d'Young sens trame (MPa)	62000 ± 7000
Contrainte admissible en cisaillement interlaminaire sur composite (MPa)		55 ± 5
Température de transition vitreuse vieillie de la matrice		118°C

Tableau I.2 : Cahier des charges

## 6 . ENJEUX SCIENTIFIQUES ET TECHNOLOGIQUES

Pour Daher-Socata, il apparaît évident que le procédé par infusion (LRI) est le mieux adapté pour le projet, de par le type d'application mais aussi de par le faible investissement. Ce procédé leur permettra de diminuer les coûts sur les fabrications existantes mais également d'accéder à de nouveaux marchés.

La première partie de nos travaux consiste à s'approprier le procédé de fabrication choisi, à savoir l'infusion. Nous regardons dans un premier temps la faisabilité de pièces composites avec ce procédé en utilisant le système polymère certifié

aéronautique, nommé A, qualifié en RTM et qui sera adapté au procédé d'infusion en faisant varier certains paramètres.

Rappelons que l'un des objectifs de l'industriel est la réduction des coûts. Cette volonté est respectée en adoptant le procédé LRI et en choisissant un nouveau système polymère qui répondra aux spécifications du cahier des charges.

L'humidité est un facteur menaçant pour les matériaux composites. Par conséquent, le second point important est l'étude qui va permettre d'apporter une contribution à la connaissance des mécanismes de dégradation des interfaces qui sont le maillon faible dans un matériau composite, au contrôle des facteurs de vieillissement et à la formulation d'un modèle prédictif de durabilité. C'est un enjeu scientifique et technologique important qui permet d'estimer la durée de vie des structures composites.

# CHAPITRE II

## *Procédé de mise en œuvre et matériaux*

---

<b>1 . Procédure de mise en œuvre : Infusion de résine liquide .....</b>	<b>25</b>
1 . 1 . Présentation.....	25
1 . 2 . Mise en œuvre.....	26
<b>2 . Système polymère mis en œuvre .....</b>	<b>29</b>
2 . 1 . Système polymère utilisé actuellement : Système A.....	30
2 . 1 . 1 . Adaptation du système A au procédé d'infusion .....	33
2 . 1 . 2 . Caractérisation du composite réalisé G0926/Système A .....	34
2 . 1 . 3 . Conclusions .....	41
2 . 2 . Système polymère adapté au cahier des charges : Système B.....	42
2 . 2 . 1 . Rappel du cahier des charges.....	42
2 . 2 . 2 . Le système polymère B .....	43
<b>3 . Conclusions.....</b>	<b>46</b>



Comme il a été spécifié dans le chapitre 1, le but du projet Fuscomp est de modifier le procédé de mise en œuvre pour la réalisation des matériaux composites. Dans un premier temps, nous allons présenter la mise en place de la technique d'infusion et l'adaptation du système A, utilisé habituellement en RTM, à ce procédé. S'en suivra une caractérisation mécanique et physico-chimique du matériau composite obtenu. Même si le système A est qualifié aéronautique, il reste cependant un produit très coûteux. Un des partenaires industriels du projet a donc proposé une nouvelle résine, dont la présentation est effectuée à la fin de ce chapitre, moins chère et qui répond aux critères d'infusion.

## 1 . PROCEDURE DE MISE EN ŒUVRE : INFUSION DE RESINE LIQUIDE

### 1 . 1 . Présentation

Le procédé de mise en œuvre sélectionné pour le projet Fuscomp est l'infusion de résine liquide ou LRI (Liquid Resin Infusion). Cette technique permet l'imprégnation de pièces complexes et de grandes dimensions par écoulement de la résine liquide à travers l'épaisseur de l'empilement de la pièce préformée. Un tissu drainant, fortement perméable, placé au-dessus de l'empilement de fibres préformées (Figure II.1) va faciliter l'écoulement de la résine et sa mise en contact avec les fibres. Le différentiel de pression entre l'entrée de la résine, située au niveau du drainant, et l'évent, situé sur la base de la pièce préformée, provoque l'infusion de la résine dans le drainant puis à travers l'épaisseur des pièces préformées sèches.

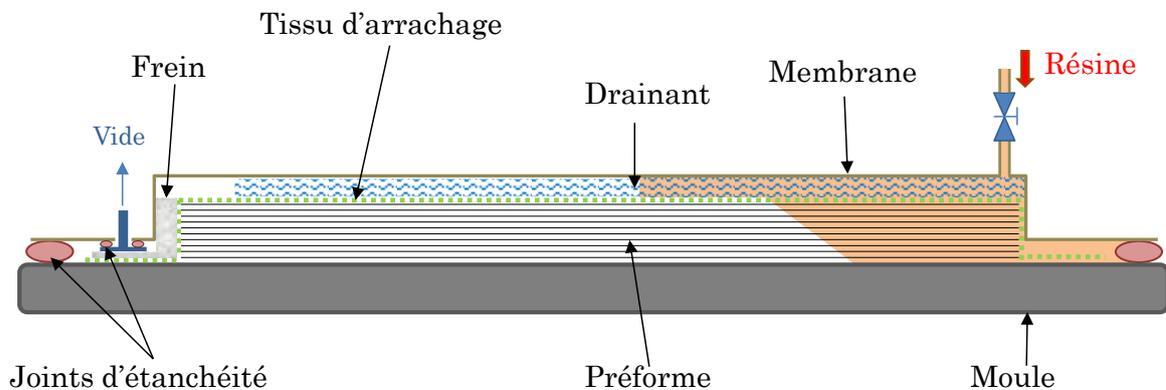


Figure II.1 : Principe du procédé LRI (reproduit dans le contexte de sa description détaillée)

Les éprouvettes en matériaux composites caractérisées dans ce chapitre sont réalisées par cette technique.

## **1 . 2 . Mise en œuvre**

La procédure de mise en œuvre s'effectue en plusieurs étapes pour obtenir un coupon en matériau composite.

- Etape 1 : Préparation du moule et des tissus d'environnement

Pour notre étude, une plaque de verre servira de support à la mise en place de la pièce préformée et des tissus environnants. Et la transparence du verre nous permettra de suivre l'avancement de la résine au travers du stratifié sec au cours de l'infusion.

Cette plaque est tout d'abord dégraissée avec un solvant (acétone ou MéthylÉthylCétone) puis recouverte à trois reprises du produit Cirex Si 022 du partenaire industriel Sicomin qui va combler les micro-porosités présentes à sa surface. Le temps d'attente entre l'application de chaque couche est de 15 minutes afin de permettre au solvant qui véhicule le produit de s'évaporer.

La plaque en verre est ensuite lustrée puis un agent démoulant Cirex Si 043 (Sicomin) est appliqué toutes les 15 minutes à trois reprises afin de faciliter le démoulage, après son refroidissement, du matériau composite.

Les tissus d'environnement sont découpés aux dimensions de la plaque en composite. Ces tissus regroupent :

- le drainant qui facilite l'écoulement de la résine,
- le tissu d'arrachage, servant de séparateur entre le tissu drainant et le composite, et donnant un certain état de surface final à la pièce en composite,
- la membrane souple qui, couplée au mastic, donne un montage étanche,
- et le frein qui ralentit et stoppe l'avancement de la résine.

- Etape 2 : Préparation de la matière première

- Le paramètre le plus important est la viscosité de la résine. Ce paramètre conditionne la vitesse et par conséquent la qualité de l'imprégnation des tissus. L'opérateur doit donc chauffer la résine à la température permettant d'obtenir une viscosité optimale.

- Les renforts, préalablement découpés, vont tout d'abord subir un cycle de préformage. En effet, les tissus utilisés dans cette étude sont recouverts sur les deux

faces d'une poudre à base de résine thermodurcissable. Ce poudrage permet de maintenir les renforts et d'aboutir à une géométrie d'ensemble voulue avant le processus d'infusion. Les renforts sont donc empilés sur la plaque en verre en respectant une symétrie miroir, comme indiqué sur la Figure II.2.

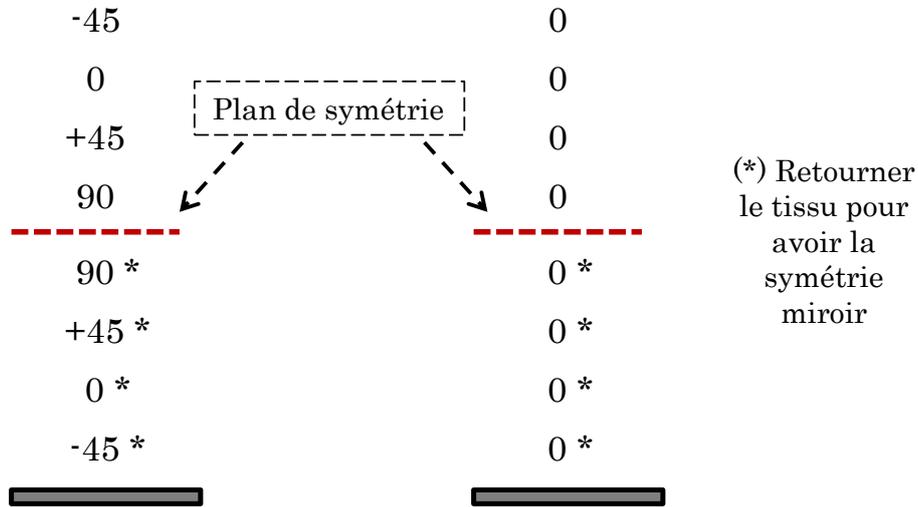


Figure II.2 : Exemples d'empilement de renfort

Ils sont ensuite recouverts d'une membrane souple maintenue sur la plaque en verre par un joint d'étanchéité pour permettre la compaction des renforts grâce à la réalisation du vide. Un cycle de préformage de 1 heure à 110°C est appliqué pour permettre la polymérisation du poudrage.

- Etape 3 : Drapage et mise sous vide

Cette étape est réalisée à la température ambiante. Selon l'aspect de surface voulu (lisse ou rugueux), un tissu d'arrachage peut être placé sur la plaque en verre. La pièce préformée est ensuite recouverte d'un deuxième tissu d'arrachage qui facilitera sa séparation du tissu drainant après cuisson.

Le drainant est disposé au-dessus du stratifié. Le frein et le système de réalisation du vide sont quant à eux placés en bout de la pièce préformée (Figure II.1). Le tout est recouvert d'une membrane souple maintenue à la plaque en verre par un mastic pour assurer l'étanchéité de l'ensemble (Figure II.3).



Figure II.3 : Drapage et mise sous vide

Le vide doit atteindre une pression relative de  $-0,95$  bar et la perte de vide ne doit pas dépasser 5 mbar en 10 minutes pour assurer une bonne compaction des fibres lors de l'infusion.

- Etape 4 : Infusion

Lorsque le niveau du vide voulu est atteint, l'ensemble est placé dans l'étuve assez longtemps pour que la température au sein de la pièce préformée soit homogène. En parallèle, la résine est maintenue, dans un pot placé en dehors de l'étuve, à une certaine température afin d'atteindre la viscosité désirée. Lorsque la résine et la préforme ont atteint la température désirée pour chacune d'elle, l'infusion peut commencer. La résine passe dans un système chauffant afin d'élever sa température et diminuer à nouveau sa viscosité. Elle pénètre dans le tissu drainant et enfin s'infuse dans l'épaisseur de la pièce préformée grâce à la combinaison du vide et des effets capillaires. Elle se propage ensuite dans le sens longitudinal des tissus jusqu'à atteindre le frein où se situe le point d'aspiration du vide. Dès lors, l'arrivée de résine est coupée et le cycle de polymérisation débute.

Les paramètres de viscosité et de vide conditionnent la durée de l'infusion et sa qualité.

- Etape 5 : cycle de polymérisation

La polymérisation du composite se fait en étuve suivant un cycle qui dépend de la résine et notamment de la température de transition vitreuse désirée. A la fin de ce cycle, le refroidissement est contrôlé jusqu'à température ambiante pour éviter un choc thermique qui peut endommager la pièce en composite.

## 2 . SYSTEME POLYMERE MIS EN ŒUVRE

Dans le domaine aéronautique, les systèmes époxydes sont les réseaux thermodurcissables les plus utilisés car ils présentent des performances mécaniques importantes dues à leur structure tridimensionnelle.

Le groupement chimique caractéristique de la famille des systèmes époxydes est le groupement époxy (ou cycle oxirane). Il est positionné en bout de chaîne et il est la fonction réactive du prépolymère. Ce dernier est constitué de deux atomes de carbone liés à un atome d'oxygène comme illustré en Figure II.4.

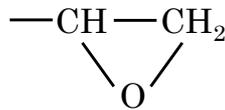


Figure II.4 : Groupement oxirane

Selon le nombre de fonctions époxydes, le prépolymère est bi, tri ou tétra-fonctionnel (Figure II.5), modulant alors la densité en nœuds de réticulation qu'aura le polymère final.

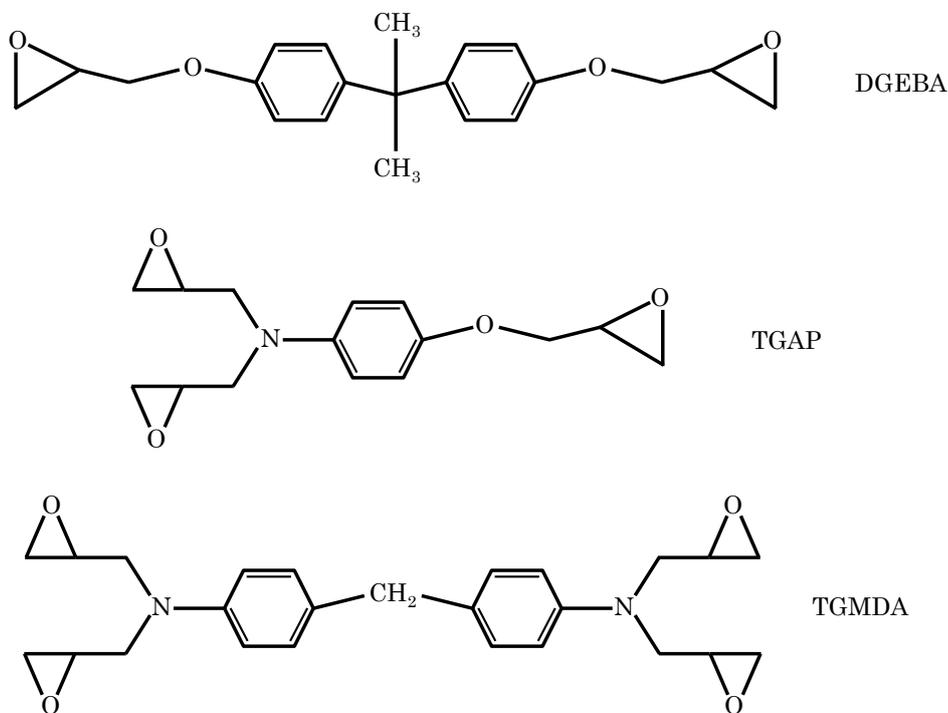


Figure II.5 : Monomères époxy courants

La polymérisation des systèmes époxydes s'effectue par ouverture des cycles oxiranes sous l'action d'agents de réticulation, appelés durcisseurs, de nature chimique variable (amines, amides aliphatiques, anhydrides) et pouvant ainsi relier les monomères entre eux. En prenant par exemple les fonctions amines d'un durcisseur, la réaction de polymérisation conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel thermodurcissable selon la réaction schématisée en Figure II.6 :

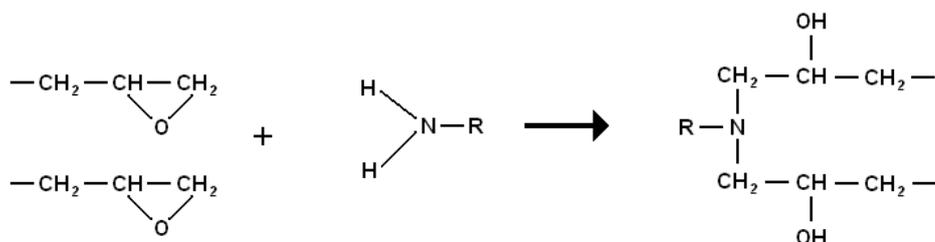


Figure II.6 : Réaction de pontage entre deux terminaisons oxiranes et une amine primaire

Dans le cadre de ce travail, la caractérisation des matériaux composites élaborés s'est appuyée sur plusieurs techniques décrites en annexe (Annexe 1) :

- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)
- L'analyse chimique par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier : IRTF
- L'analyse rhéologique par torsion rectangulaire

## 2 . 1 . Système polymère utilisé actuellement : Système A

Le système A a été développé principalement pour les procédés d'injection et d'infusion sur renfort. Ce système est certifié pour être utilisé dans l'industrie aéronautique et aérospatiale. Il s'agit d'un monocomposant c'est-à-dire que les quantités stœchiométriques de prépolymères à base d'époxyde et de durcisseur contenant des amines sont mélangées et dégazées préalablement. Le stockage de cette résine doit être effectué en chambre froide à  $-18^\circ\text{C}$ .

Selon Kiuna [KIUNA 2002], le système A est constitué d'un prépolymère époxyde tétrafonctionnel, la tétraglycidyl méthylène dianiline (TGMDA), et de plusieurs durcisseurs, le 2,6-diéthylaniline et le 2-isopropyl-6-méthylaniline dont les formules chimiques sont illustrées sur la Figure II.7 et la Figure II.8.

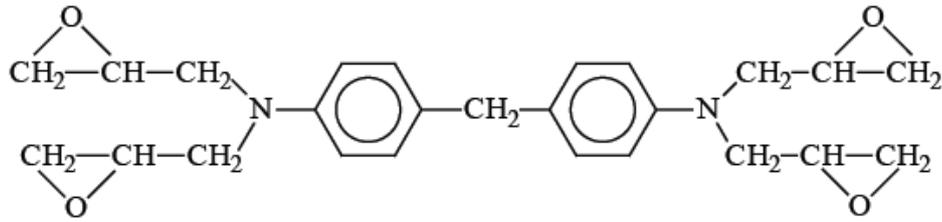


Figure II.7 : Structure chimique de la TGMDA

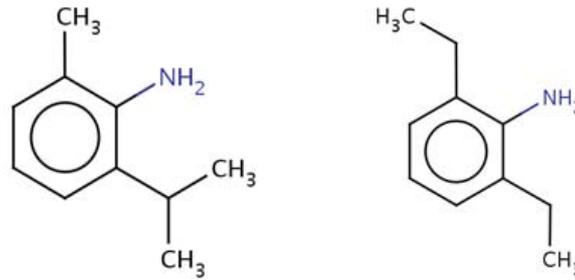


Figure II.8 : Structure chimique des durcisseurs présents dans le système A

La spectrométrie Infrarouge, dont le principe est rappelé en Annexe 1, met en avant les différentes fonctions chimiques présentes au sein de ce système dont le spectre est représenté en Figure II.9.

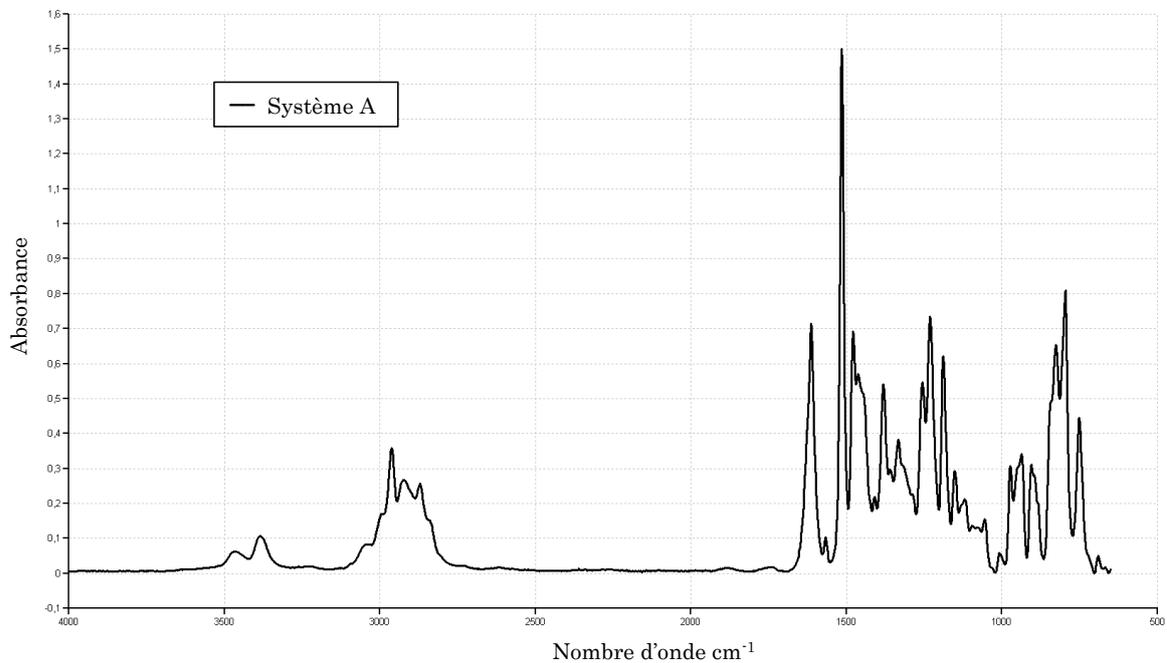


Figure II.9 : Spectre d'absorbance du système A non réticulé

A l'aide de la littérature [BELLAMY 1975] [NAKANISHI 1977], chaque bande spectrale est attribuée à la vibration de liaison composant la structure des deux substances. Le récapitulatif de ces attributions est listé dans le Tableau II.1.

<b>SYSTEME A</b>	
<b>Bandes (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attributions</b>
3466, 3385	v NH <sub>2</sub> amines primaires
3034, 2993	v CH cycle aromatique ou v CH cycle époxy
2962	v CH de CH <sub>3</sub> (asymétrique)
2922	v CH de CH <sub>2</sub> (asymétrique)
2871	v CH de CH <sub>3</sub> (symétrique)
1613, 1567	δ NH <sub>2</sub> amines primaires ou v C=C cycle aromatique
1515	v C=C cycle aromatique
1478	δ CH de CH <sub>2</sub> ou v C=C cycle aromatique
1462	δ CH de CH <sub>3</sub> (asymétrique) ou v C=C cycle aromatique
1410	-CH <sub>2</sub> adjacent au cycle époxy
1382	δ CH de CH <sub>3</sub> (symétrique)
1333	v C <sub>aromatique</sub> -N
1256	v C-O-C cycle époxy
1231, 1189, 1152, 1096, 1056	v C <sub>aliphatique</sub> -N ou δ CH aromatique dans le plan
973, 937	δ CH aromatique dans le plan
906	v cycle époxyde
826, 796, 752	δ CH aromatique hors plan

Tableau II.1 : Attribution des bandes du système A non réticulé

Les bandes les plus accentuées, observées sur le spectre du système non réticulé sont celles spécifiques aux vibrations du cycle aromatique du système (1514 cm<sup>-1</sup>), aux

amines primaires du durcisseur (de 3500 à 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) et surtout au cycle époxyde à 1257  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au point de départ de la réticulation du système.

A température ambiante, le système A se présente sous forme d'un liquide très visqueux marron et translucide.

A l'aide d'un viscosimètre, nous avons suivi l'évolution de sa viscosité en fonction de la température représentée sur la Figure II.10.

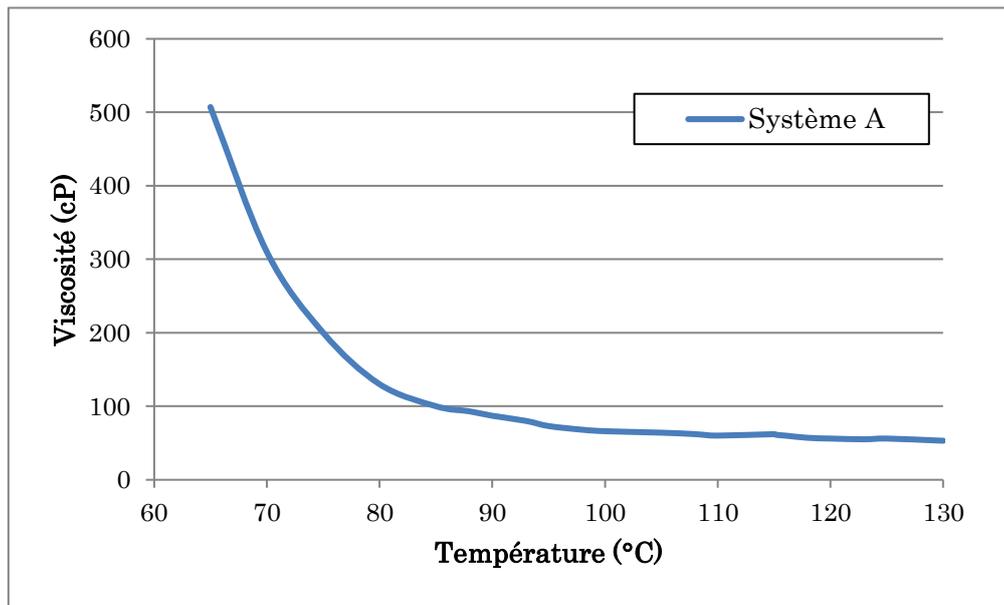


Figure II.10 : Evolution de la viscosité en fonction de la température

Comme le montre la courbe, lorsque la température augmente, la viscosité diminue fortement pour se stabiliser à 100°C autour de 60 cP.

Par conséquent, ce système peut être utilisé pour la réalisation de pièces composites en infusion.

### **2. 1. 1. Adaptation du système A au procédé d'infusion**

La volonté du projet Fuscomp est d'utiliser le procédé d'infusion.

Par conséquent, et dans un premier temps, l'enjeu est d'adapter le système A à ce procédé. Pour cela, il est nécessaire de définir plusieurs paramètres :

- Paramètre de manipulation : diminuer la viscosité du système afin de le rendre manipulable,
- Paramètre de mise à température : minimiser le gradient de température entre les paramètres de manipulation et d'infusion (au maximum 30°C),

- Paramètre d'infusion : diminuer encore la viscosité de la résine pour garantir une bonne vitesse d'avancement à travers les fibres,
- Paramètre de polymérisation : garantir une température de transition vitreuse (Tg) suffisante sans utiliser d'autoclave et sans dégrader les tissus d'environnement.

La procédure de fabrication d'une pièce en composite avec le système A est représentée sur la Figure II.11.

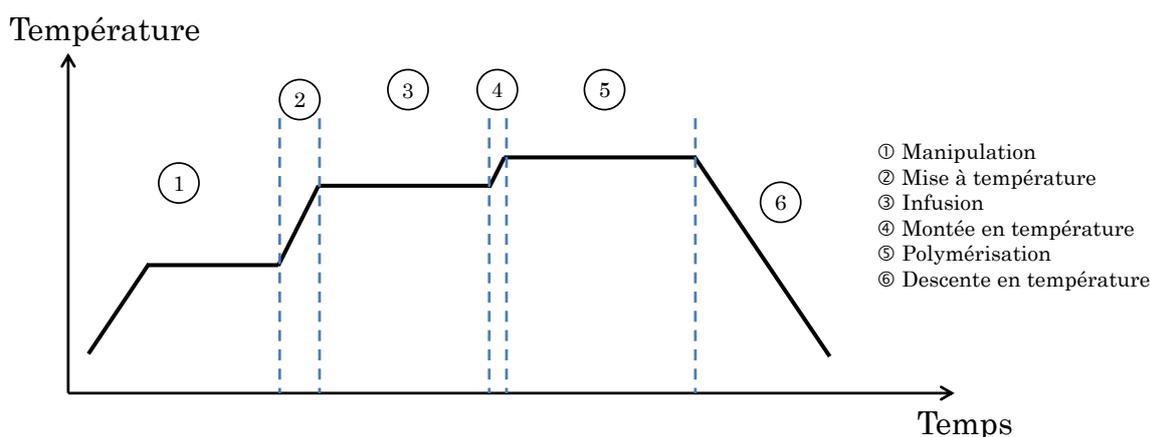


Figure II.11 : Procédure de fabrication avec le système A

L'infusion du système A commence par une préchauffe de la résine jusqu'à 80°C. Celle-ci, passe ensuite dans un système chauffant maintenu à 110°C pour arriver enfin dans la pièce préformée maintenue à 130°C dans une étuve ou simplement par des lampes chauffantes. Pour terminer, la polymérisation s'effectue à 150°C avec ces mêmes systèmes chauffants pendant 2h.

### **2. 1. 2. Caractérisation du composite réalisé G0926/Système A**

#### **2. 1. 2. a. Le renfort utilisé : G0926**

La pièce composite réalisée se présente sous forme d'une pièce plane comportant un empilement de six plis de même orientation à savoir 0° et respectant la symétrie miroir (Figure II.2). Ses dimensions sont 400\*500 mm<sup>2</sup>.

Le renfort utilisé, nommé G0926, est un satin 5 carbone HR (Haute Résistance) commercialisé par l'entreprise Hexcel Composite dont l'armure est représentée en Figure II.12.

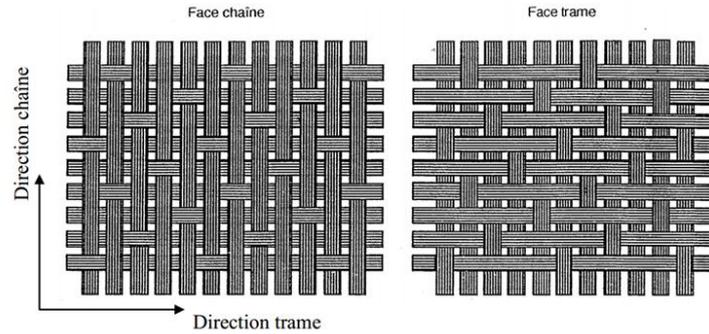


Figure II.12 : Armure du renfort G0926

L'armure du tissu résulte de l'entrecroisement de fibres tendues disposées dans le sens de la chaîne et de fibres disposées dans le sens de la trame qui passent successivement en dessus et en dessous des fils dans le sens chaîne. Le tissu sera donc constitué sur la longueur de fils chaîne et sur la largeur de fils trame comme schématisé en Figure II.13.

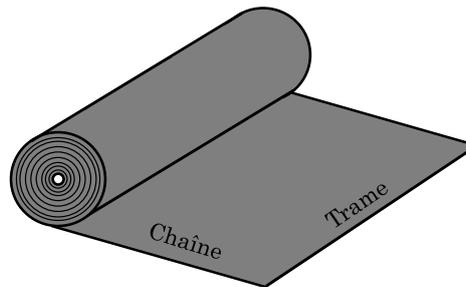


Figure II.13 : Orientation au sein du renfort

Le Tableau II.2 regroupe les caractéristiques de ce tissu.

Fibre	Type de fibres Nombre de filaments Diamètre filament densité linéique	HTA 5131 6K 7 $\mu\text{m}$ 400 tex
Tissu G0926	Armure Masse surfacique Epaisseur d'un pli Répartition en masse  Poudrage	satin 5 370 $\text{g/m}^2$ 0,35 mm 50% en chaîne 50% en trame  E01

Tableau II.2 : Caractéristiques du renfort G0926

Ce tissu est recouvert du poudrage E01 de nature époxy, sur les deux faces à un taux massique d'environ 6%.

Le tissu étant équilibré (50% des fibres dans le sens chaîne, 50% des fibres dans le sens trame), nous considérons notre stratifié 0°/90° et son épaisseur est d'environ 2mm.

Plusieurs essais ont été réalisés dans le but de caractériser la pièce réalisée par infusion avec le renfort G0926 et le système A polymérisé pendant 2 heures à 150°C.

Ces essais, réalisés dans le cadre d'autres travaux menés en parallèle, ont permis de déterminer les caractéristiques exigées par l'industriel pour une pièce en composite réalisée par infusion. Il a donc fallu déterminer le taux de porosité, les caractéristiques mécaniques en traction et en compression dans le sens chaîne et trame, ainsi que le cisaillement interlaminaire pour caractériser l'interface fibre/polymère. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II.3.

Propriétés		Méthode (normes)	Unité	Valeur attendue	Valeur mesurée
Porosité		EN 2564 [AFNOR EN 2564]	%	< 2	0,40 ± 0,38
Taux de fibre massique			%	60	59 ± 0,7
Traction	Contrainte admissible sens chaîne	EN 2597 Type B [AFNOR EN 2597]	MPa	750 ± 100	779 ± 23
	Module d'Young sens chaîne		MPa	67000 ± 7000	63573 ± 992
	Contrainte admissible sens trame		MPa	730 ± 100	728 ± 31
	Module d'Young sens trame		MPa	67000 ± 7000	61084 ± 2249
Compression	Contrainte admissible sens chaîne	EN 2850 Type A [AFNOR EN 2850]	MPa	630 ± 80	612 ± 35
	Module d'Young sens chaîne		MPa	62000 ± 7000	62001 ± 3307
	Contrainte admissible sens trame		MPa	630 ± 80	612 ± 35
	Module d'Young sens trame		MPa	62000 ± 7000	62001 ± 3307
Contrainte admissible en cisaillement interlaminaire		EN 2563 [AFNOR EN 2563]	MPa	55 ± 5	64 ± 7

Tableau II.3 : Récapitulatif des caractéristiques attendues et mesurées

2 . 1 . 2 . b . *Taux de porosité*

Le taux de porosité, déterminé selon la méthode A de la norme EN2564 [AFNOR EN 2564] présentée en Annexe 1, est de  $0,40 \pm 0,38$  %. Cette valeur, de l'ordre de l'erreur de mesure, répond bien aux exigences de l'industriel.

2 . 1 . 2 . c . *Caractérisation mécanique du composite en traction*

Pour la caractérisation mécanique en traction, les éprouvettes utilisées sont de type B selon la norme EN2597 [AFNOR EN 2597]. Les valeurs du module de Young et de la contrainte à la rupture obtenues sont en accord avec celles exigées par Daher-Socata. Ces valeurs sont légèrement supérieures pour le sens chaîne bien que le tissu soit équilibré, c'est-à-dire que la fraction volumique de fibres est la même dans les deux sens. Cette différence est due à un embuvage plus important dans le sens trame conduisant à des valeurs du module de Young et de la contrainte à la rupture plus faibles [BIZEUL 2009].

2 . 1 . 2 . d . *Caractérisation mécanique du composite en compression*

Les caractéristiques mécaniques en compression ont été déterminées selon la norme EN2850 [AFNOR EN 2850]. Le tissu étant considéré équilibré [GARNIER 2011], le module de Young et la contrainte à la rupture ont donc été déterminés dans le sens chaîne seulement. Les valeurs obtenues sont en concordances avec celles exigées.

2 . 1 . 2 . e . *Caractérisation en cisaillement interlaminaire*

Le composite est constitué du renfort mais aussi de la résine, un choc peut donc engendrer un délaminage des plis au sein d'un matériau composite. La résistance au cisaillement interlaminaire a donc été déterminée afin de qualifier l'interface fibre/résine. Les éprouvettes utilisées sont conformes à la norme EN2563 [AFNOR EN 2563]. Les valeurs obtenues sont supérieures à celles exigées par l'industriel mais elles correspondent à celles généralement trouvées dans la littérature pour des composites à base de fibres de carbone et d'époxy : carbone NCF (Non Crimp Fabric)/RTM6 42,8 MPa [NJIONHOU 2010], carbone/époxy 65 MPa [PERROT 2009].

Dans le cadre de notre travail et afin de compléter ces études, nous avons effectué une caractérisation rhéologique en torsion rectangulaire du matériau composite.

2 . 1 . 2 . f . Etude rhéologique en torsion rectangulaire

Cette étude rhéologique, dont la technique est décrite en Annexe 1, a pour but de suivre l'évolution thermomécanique des modules dynamiques de cisaillement élastique  $G'$  (module de conservation) et visqueux  $G''$  (module de perte), du facteur de perte ( $\tan(\delta) = G''/G'$ ) ainsi que de la température de la relaxation principale ( $T\alpha$ ), représentation rhéologique de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

L'analyse thermomécanique (Figure II.14) est effectuée avec une vitesse de montée en température de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  sur 3 échantillons de dimensions  $45 \times 12 \times 2 \text{ mm}^3$  prélevés sur le composite.

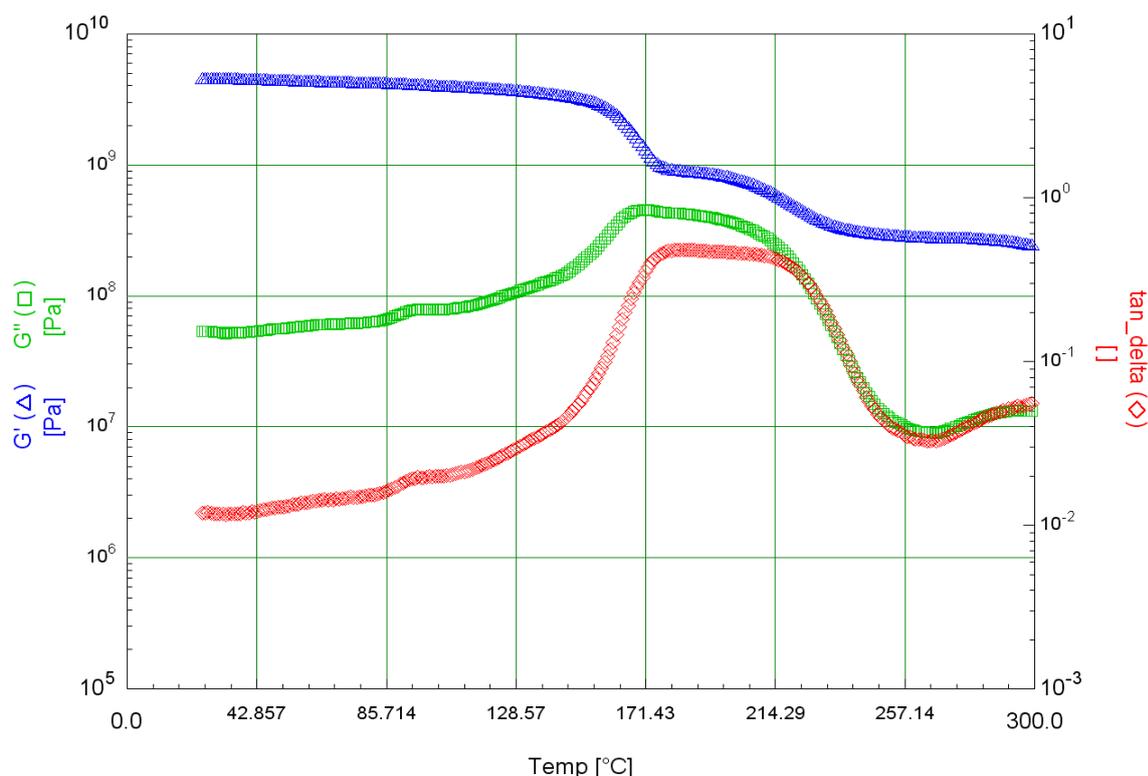


Figure II.14 : Courbes thermomécaniques du composite G0926/Système A réticulé 2h à  $150^\circ\text{C}$

Les courbes de la Figure II.14 représentent les modules de cisaillement élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  ainsi que  $\tan\delta$  du matériau composite. Sur la courbe relative à  $G''$ , une première relaxation est observée autour de  $97 \pm 2^\circ\text{C}$  suivie d'une seconde à  $172 \pm 2^\circ\text{C}$  et d'une troisième située entre  $180^\circ\text{C}$  et  $220^\circ\text{C}$ . Rappelons que le matériau composite est constitué de polymère, de fibres de carbone recouvertes d'un poudrage à base de résine époxy permettant leur préformage. Pour mieux comprendre les phénomènes relevés sur les courbes de la Figure II.14, nous avons fabriqué des éprouvettes de mêmes dimensions uniquement à base de polymère, réticulées pendant 2 heures à  $150^\circ\text{C}$ .

L'analyse thermomécanique de ces éprouvettes est présentée en Figure II.15.

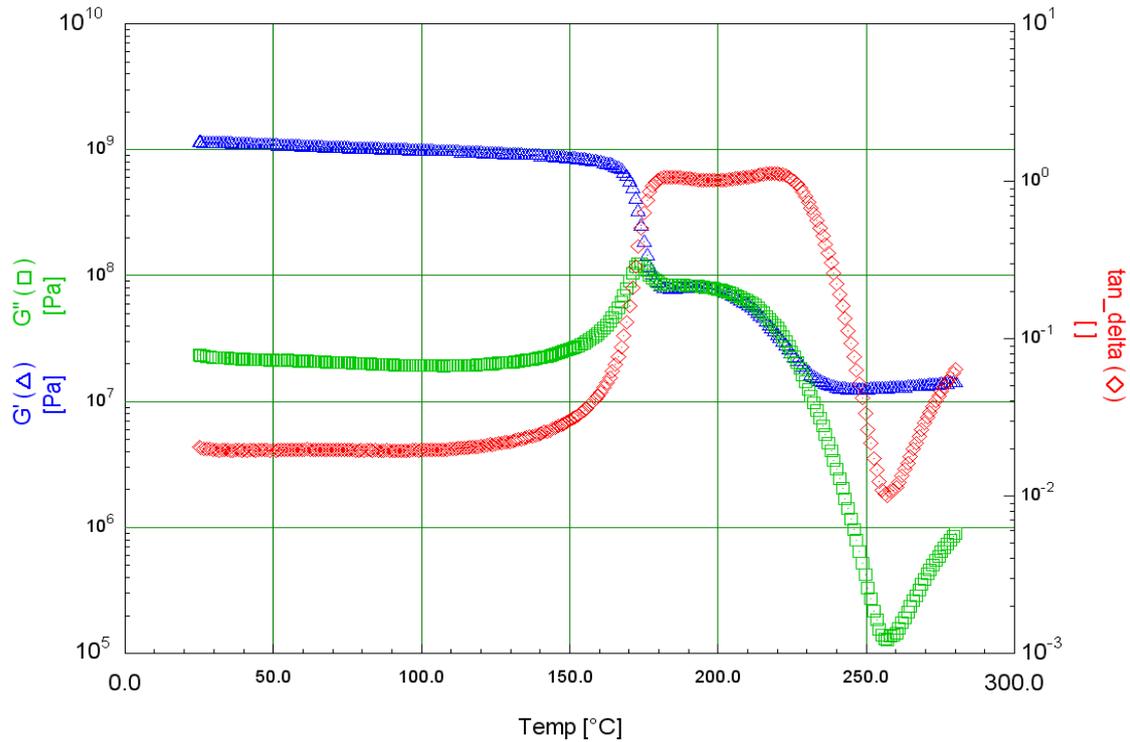


Figure II.15 : Courbes thermomécaniques du système A réticulé 2h à 150°C

Les courbes de la Figure II.15 mettent en évidence une première relaxation sur la courbe verte représentant le module visqueux  $G''$ . Cette dernière correspond à la transition vitreuse et la valeur mesurée, relevée au maximum de ce pic, est  $T_{\alpha} = 173^{\circ}\text{C}$ . Entre  $180^{\circ}\text{C}$  et  $220^{\circ}\text{C}$ , la courbe ne continue pas de chuter mais présente une deuxième relaxation. Par contre, aucune relaxation n'est observée autour de  $97^{\circ}\text{C}$ . Cette relaxation, relevée sur les courbes de la Figure II.14 est probablement due au poudrage présent sur les fibres ou aux molécules absorbées sur les fibres. La relaxation, située entre  $180$  et  $220^{\circ}\text{C}$  et présente sur les deux figures 14 et 15, est probablement liée à une quantité de polymère soluble. On pourrait donc avancer que le cycle de polymérisation du matériau composite (2h à  $150^{\circ}\text{C}$ ) n'est donc pas optimisé. Afin d'étayer ce résultat, une analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur des échantillons de polymère prélevés sur la plaque en composite.

#### 2 . 1 . 2 . g . Détermination du taux de conversion

Comme nous venons de le voir, adapter le système A au procédé d'infusion engendre une température maximale de polymérisation à ne pas dépasser. Dans ce cas, le système polymère obtenu peut être incomplètement réticulé. L'analyse rhéologique a

montré l'éventuelle présence d'une phase soluble. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons déterminé le taux de conversion du polymère prélevé sur le matériau composite.

Cette technique nous permet de suivre l'évolution d'un groupement chimique au cours d'une réaction en utilisant la loi de Beer-Lambert (1) : il faut pour cela le comparer à une référence c'est-à-dire à un pic relatif à un groupement chimique inerte au procédé de réticulation. Il est donc possible de suivre l'évolution du taux de réticulation du système polymère grâce à l'amplitude de ces deux bandes mesurée sur le spectre du système non réticulé et réticulé en appliquant la formule suivante :

$$\text{Taux de réticulation } \alpha (\%) = \left(1 - \frac{\text{Abs}(x \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(y \text{ cm}^{-1})_{t=0}}{\text{Abs}(x \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(y \text{ cm}^{-1})_{t=t}}\right) * 100 \quad (1)$$

Les spectres du système A non réticulé et réticulé, relevé sur le composite G0926/Système A, sont normalisés par rapport à la bande 1514 cm<sup>-1</sup> qui correspond au groupement chimique inerte au procédé de réticulation.

Ils sont représentés sur la Figure II.16 où le spectre en noir est relatif au système A non réticulé et le rouge au système réticulé à 150°C pendant 2 heures.

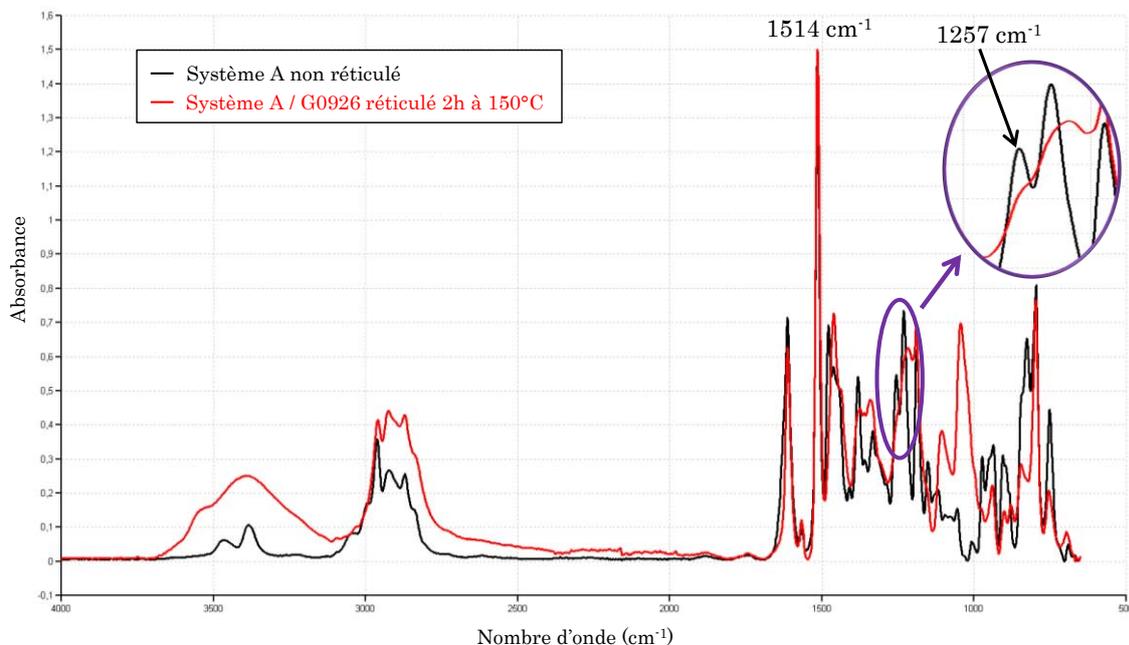


Figure II.16 : Spectres d'absorbance du système A non réticulé et réticulé 2h à 150°C

La bande d'absorption à 1257 cm<sup>-1</sup>, observée sur le spectre du système A non polymérisé, caractérise les cycles époxydes (ou oxiranes) présents dans la résine et étant impliqués dans la réaction de réticulation. Lors de la polymérisation, ces cycles vont s'ouvrir et ainsi permettre la formation du réseau tridimensionnel par l'action du durcisseur.

Le taux de conversion est alors calculé à partir de cette bande à 1257 cm<sup>-1</sup> et de la bande de référence à 1514 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle benzénique.

$$\alpha \text{ (\%)} = \left( 1 - \frac{\text{Abs}(1257 \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(1514 \text{ cm}^{-1})_t}{\text{Abs}(1257 \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(1514 \text{ cm}^{-1})_{t=0}} \right) * 100$$

Nous obtenons un taux de conversion de 89 ± 2 %, taux faible par rapport à ce que l'on peut trouver pour des systèmes à base de résine époxy complètement réticulés [BARTOLOMEO 2001] [HONG 1998] [HONG 2000] [GUPTA 1985] [WISE 1997].

### 2. 1. 3. Conclusions

Le but de cette première partie était de valider les caractéristiques d'une plaque en matériau composite réalisée avec des paramètres adaptés au système polymère utilisé actuellement (Système A) et au procédé d'infusion.

Ces paramètres dépendent du couple Viscosité / Température de la résine mais aussi de la température maximale acceptable avec un tel procédé. Le cycle de polymérisation appliqué a donc été 2 heures à 150°C avec une rampe de montée en température de 3°C/min.

Le Tableau II.3 regroupe les valeurs minimales acceptables par l'industriel Daher-Socata, présentées dans le cahier des charges au chapitre 1, mais aussi les grandeurs obtenues expérimentalement.

Il est à noter, en premier lieu, que le procédé d'infusion est maîtrisé car le taux de porosité obtenu est respecté et est inférieur à 2 % avec un taux de fibre de l'ordre de 60%.

Les caractéristiques mécaniques mesurées correspondent aux valeurs attendues aux incertitudes près, voire même dépassent certaines. Le composite réalisé à partir du renfort G0926 et du système polymère A réticulé à 150°C pendant 2 heures répond bien au cahier des charges mécaniques.

Une interrogation se pose quant au taux de conversion : un système polymère complètement réticulé atteint des taux avoisinant 98 %, alors que dans notre cas le taux mesuré est de 89% seulement. L'analyse rhéologique confirme une polymérisation incomplète du système par la présence d'une relaxation, située après la relaxation principale due à la transition vitreuse, qui correspond à la présence de polymère incomplètement réticulé.

Or, pour répondre à des critères de durabilité sur le long terme dans des conditions environnementales extrêmes, les systèmes polymères doivent avoir des propriétés physico-chimiques et mécaniques optimales. Ceci n'est possible que si nous déterminons un cycle de polymérisation optimale. L'optimisation du cycle de polymérisation et la caractérisation du système polymère A obtenues avec ce cycle font l'objet du Chapitre 3.

Le polymère A est actuellement la seule résine certifiée pour une utilisation dans le domaine de l'aéronautique mais son coût est élevé. Ce système étant un monocomposant, il doit être maintenu en permanence en chambre froide à -18°C ce qui engendre des frais de livraison et de stockage onéreux car le produit est considéré comme « matière dangereuse ». Dans le but de réduire ces coûts, tout en ayant les caractéristiques mécaniques regroupées dans le Tableau II.3, Sicomin, un des partenaires du projet Fuscomp, a proposé un autre système polymère nommé B présenté ci-après.

## **2. 2. Système polymère adapté au cahier des charges : Système B**

D'un point de vue économique, l'industriel Daher-Socata a souhaité utiliser un nouveau système polymère. Un cahier des charges a donc été mis en place reprenant les critères décrits au Chapitre 1 et portant sur d'autres critères qui découlent des essais réalisés avec le système A.

Le système polymère présenté dans la partie suivante est nommé B et il est élaboré par la société SICOMIN.

### ***2. 2. 1. Rappel du cahier des charges***

Au vu du procédé de fabrication, le critère de sélection du système polymère est sa viscosité qui doit être inférieure à 100 cP et surtout la température à laquelle la

viscosité optimale d'infusion est atteinte, à savoir entre 50 et 60 cP. La viscosité et la température vont conditionner la vitesse d'imprégnation et donc la qualité du matériau composite obtenu.

Afin d'assurer la sécurité de l'opérateur (non risque de contact avec des zones chaudes) et avoir un écart le plus petit possible entre la température de stockage de la résine (température ambiante) et sa température d'infusion, cette dernière doit être comprise entre 30°C et 55°C. Il est cependant possible d'envisager une température maximale d'infusion à 80°C, en maintenant la résine préchauffée dans le pot de transfert.

La température minimale de gélification de la résine, doit être comprise entre 80°C à 100°C, garantissant ainsi un écart relativement faible entre la température d'infusion (30 à 55°C) et celle de réticulation. Ceci dans le but de minimiser les risques de fluage et de déformation de la plaque en composite pendant le durcissement de la matrice.

Les systèmes polymères certifiés pour être utilisés dans l'industrie aéronautique restent un investissement lourd, de ce fait, l'entreprise Daher-Socata intègre le critère économique dans le cahier des charges.

D'autres paramètres sont à prendre en considération comme la compatibilité de la résine vis-à-vis du poudrage présent sur les fibres ainsi que sa température de stockage qui doit être idéalement la température ambiante.

### ***2. 2. 2. Le système polymère B***

Suite à l'élaboration du cahier des charges, le partenaire industriel Sicomin propose un système bi-composant, la résine et le durcisseur étant dans deux contenants différents. Les produits peuvent être ainsi conservés à température ambiante permettant de respecter un premier critère du cahier des charges.

Ce système, développé et élaboré par l'entreprise, est composé d'une résine nommée B' et d'un durcisseur appelé B'' et est basé sur les tarifs de systèmes présents actuellement sur le marché avec un gain en coût, comprenant l'achat et la livraison, non négligeable par rapport au polymère A. Les tarifs (achat + livraison) pour le système A dépassent les 1000 euros/kg alors que ceux du B sont inférieurs à 100 euros/kg.

En se basant sur les données du fournisseur, la résine B' est un mélange entre le DiGlycidylEther de Bisphénol A (DGEBA) et le N, N-Diglycidylaniline (Figure II.17).

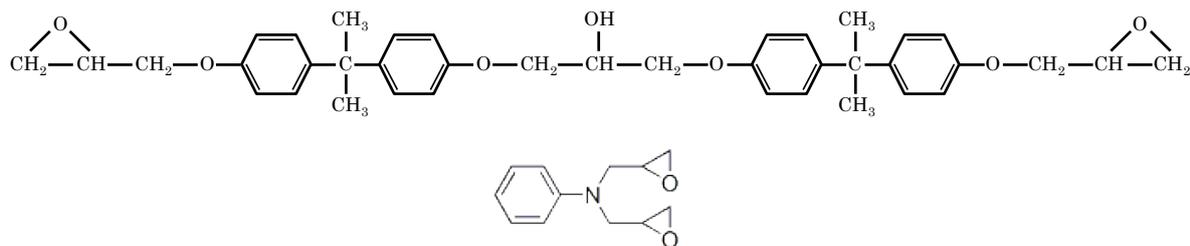


Figure II.17 : Molécules présentes au sein de la résine B'

Deux éléments constituent le durcisseur B'' : le 4,4'-methanediyldicyclohexanamine et le 3-(aminométhyl)-3, 5, 5-triméthylcyclohexanamine dont les structures sont schématisées en Figure II.18.

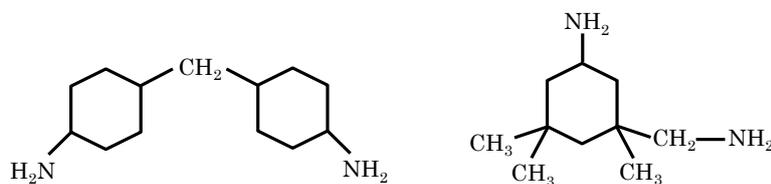


Figure II.18 : Structure chimique des substances présentes dans le durcisseur

La spectrométrie Infrarouge met en avant les différentes liaisons chimiques présentes au sein de la résine et du durcisseur dont les spectres sont représentés en Figure II.19.

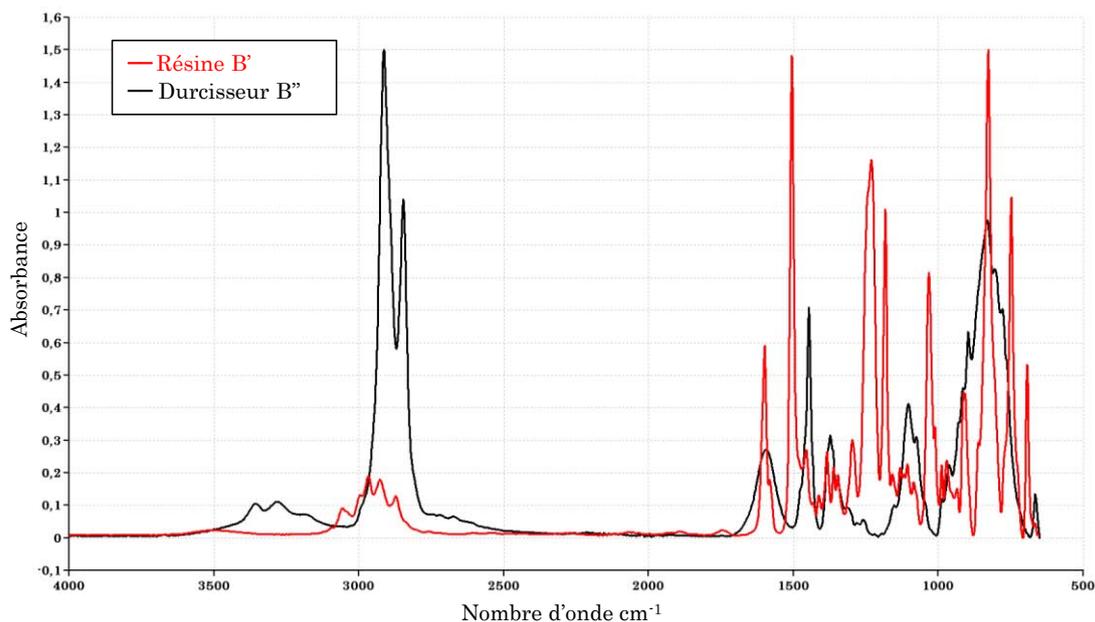


Figure II.19 : Spectres d'absorbance de la résine B' et du durcisseur B''

A l'aide de la littérature [BELLAMY 1975] [NAKANISHI 1977], chaque bande spectrale est attribuée à la vibration de liaison composant la structure des deux substances. Le récapitulatif de ces attributions est listé dans le Tableau II.4.

<b>RESINE B'</b>	
<b>Bandes (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Attributions</b>
3057, 2995	v CH cycle aromatique ou v CH cycle époxy
2967	v CH de CH <sub>3</sub> (asymétrique)
2926	v CH de CH <sub>2</sub> (asymétrique)
2872	v CH de CH <sub>3</sub> (symétrique)
1600, 1581, 1506	v C=C cycle aromatique
1456	δ CH de CH <sub>3</sub> (asymétrique) ou v C=C cycle aromatique
1412	CH <sub>2</sub> adjacent au cycle époxy
1385	δ CH de CH <sub>3</sub> (symétrique)
1362	v C <sub>aromatique</sub> -N
1347	δ CH tertiaire ou v C <sub>aromatique</sub> -N
1296	v C <sub>aromatique</sub> -N
1244	v CO (=C <sub>ar</sub> -O-C asymétrique)
1230, 1183	v C <sub>aliphatique</sub> -N ou δ CH aromatique dans le plan
1107, 1085	v C-OH (alcool secondaire) ou δ CH aromatique dans le plan ou v C <sub>aliphatique</sub> -N
1034	δ CH aromatique dans le plan ou v CO (=C <sub>ar</sub> -O-C symétrique) ou v C <sub>aliphatique</sub> -N
1011, 898	δ CH aromatique dans le plan
970	δ =C <sub>ar</sub> -O-C ou δ CH aromatique dans le plan
936	δ OH hors du plan
911	v C-O-C cycle époxyde
860, 827, 748, 693	δ CH aromatique hors plan
<b>DURCISSEUR B''</b>	
3350	v NH <sub>2</sub> amines primaires
3280	v NH amines secondaires
2911, 2845	v CH de CH <sub>2</sub>
1595	δ NH <sub>2</sub> amines primaires ou v C=C cycle aromatique
1446	δ CH de CH <sub>3</sub> (asymétrique) ou δ N-CH <sub>3</sub>
1372	δ CH de CH <sub>3</sub> (symétrique)
1317	v C <sub>aromatique</sub> -N
1152, 1103, 1076	δ CH aromatique dans le plan ou v C <sub>aliphatique</sub> -N
963, 930	δ CH aromatique dans le plan
897, 830, 804, 779, 765	δ CH aromatique hors plan
666	δ NH <sub>2</sub> hors du plan

Tableau II.4 : Attribution des bandes de la résine B' et du durcisseur B''

Les principales bandes pour la résine B' correspondent aux vibrations des cycles aromatiques (1600, 1506, 1230, 1183, 1033, 827 et 748  $\text{cm}^{-1}$ ) et aux vibrations du cycle époxyde à 911  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour le durcisseur B'', elles se situent à 2911, 2845 et 1446  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des liaisons aliphatiques ( $-\text{CH}_2$  et  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), entre 3400 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  et à 1595  $\text{cm}^{-1}$  les bandes caractérisent les amines primaires et secondaires, et à 1103  $\text{cm}^{-1}$  et à plus basses longueurs d'ondes nous retrouvons les vibrations des cycles aromatiques.

Les principales propriétés de ce système dépendent de cette structure macromoléculaire, notamment la viscosité.

Cette dernière est mesurée pour un mélange B'/B'' préparé dans des proportions stœchiométriques préconisées par Sicomin, à savoir 100/36 soit 100g de résine pour 36g de durcisseur. Le Tableau II.5 regroupe les valeurs de la viscosité mesurée en fonction de la température.

Température (°C)	Viscosité des mélanges (cP)
20	750 ± 150
30	250 ± 50
40	150 ± 30
50	60 ± 10
60	40 ± 10
70	30 ± 5

Tableau II.5 : Evolution de la viscosité en fonction de la température

A 20, 30 et 40°C, la viscosité est trop élevée pour prétendre à une bonne imprégnation du renfort. A partir de 50°C et au-delà, la viscosité est inférieure à 100 cP. Deux conditions du cahier des charges sont ainsi remplies, à savoir une viscosité inférieure à 100 cP et une température d'infusion comprise entre 30 et 55°C.

### 3 . CONCLUSIONS

Ce chapitre a montré l'adaptation du système polymère A, certifié aéronautique et plutôt utilisé en RTM, au procédé d'infusion.

Afin de garantir les fonctions des tissus d'environnements (drainant, tissu d'arrachage, membrane...) et de faciliter le travail des opérateurs, les gammes de

températures ont été adaptées sans pour autant atteindre celles fixées dans le cahier des charges sans quoi le système ne polymérisera pas.

Le cycle retenu est 2 heures à 150°C avec une rampe de montée en température de 3°C/min. Les caractéristiques mécaniques du composite réalisé avec un tel cycle correspondent parfaitement à celles définies dans le cahier des charges. Par contre, le taux de conversion mesuré est de 89 % attestant d'une incomplète polymérisation.

Nous avons donc pu répondre à la problématique de mise en œuvre sans toutefois respecter une réticulation totale du système polymère. Dans la suite de cette étude, nous allons définir les cycles de polymérisation optimaux pour le système A mais également pour le système B qui, pour le moment, répond parfaitement aux critères de coût, de température et de viscosité pour la mise en œuvre. S'en suivra la détermination des caractéristiques mécaniques et physico-chimiques optimales des polymères A et B.



# CHAPITRE III

## *Caractérisation des systèmes polymères à l'état initial*

---

<b>1 . Introduction .....</b>	<b>51</b>
<b>2 . Etude calorimétrique de la réaction de réticulation .....</b>	<b>52</b>
2 . 1 . Etude de l'enthalpie de réticulation et de la température de transition vitreuse .....	53
2 . 2 . Calcul de l'énergie d'activation .....	58
2 . 3 . Détermination du cycle de polymérisation optimum d'échantillons massiques .....	60
2 . 3 . 1 . Système B .....	60
2 . 3 . 1 . a . Optimisation du cycle de polymérisation .....	60
2 . 3 . 1 . b . Détermination du taux de réticulation par IRTF .....	61
2 . 3 . 2 . Système A .....	63
2 . 3 . 2 . a . Optimisation du cycle de polymérisation .....	63
2 . 3 . 2 . b . Détermination du taux de réticulation et évaluation du phénomène d'oxydation par IRTF .....	65
<b>3 . Etude des propriétés mécaniques des systèmes polymères réticulés.....</b>	<b>68</b>
3 . 1 . Etude rhéologique en torsion rectangulaire .....	68
3 . 2 . Caractérisation mécanique des systèmes polymères en traction .....	70
3 . 3 . Caractérisation de la tenue au choc des systèmes polymères.....	73
<b>4 . Conclusions.....</b>	<b>74</b>



## 1 . INTRODUCTION

Nous avons montré la faisabilité d'une éprouvette composite par le procédé d'infusion avec le système A, plutôt adapté au RTM. Le matériau composite élaboré suivant le cycle de réticulation de 2h à 150°C présente les caractéristiques mécaniques regroupées dans le Tableau III.1 (Tableau 3 complété du chapitre précédent) suivant et répond aux attentes de l'industriel.

Propriétés		Unité	Valeur attendue	Valeur mesurée
Porosité		%	< 2	0,40
Taux de fibre		%	60	59
Traction	Contrainte admissible sens chaîne	MPa	750 ± 100	779 ± 23
	Module d'Young sens chaîne	MPa	67000 ± 7000	63573 ± 992
	Contrainte admissible sens trame	MPa	730 ± 100	728 ± 31
	Module d'Young sens trame	MPa	67000 ± 7000	61084 ± 2249
Compression	Contrainte admissible sens chaîne	MPa	630 ± 80	612 ± 35
	Module d'Young sens chaîne	MPa	62000 ± 7000	62001 ± 3307
	Contrainte admissible sens trame	MPa	630 ± 80	612 ± 35
	Module d'Young sens trame	MPa	62000 ± 7000	62001 ± 3307
Contrainte admissible en cisaillement interlaminaire		MPa	55 ± 5	64 ± 7
Taux de conversion		%	98 ± 2	89 ± 2

Tableau III.1 : Caractéristiques mécaniques du composite Système A / G0926

Mais le taux de conversion calculé (89%) révèle un système incomplètement réticulé qui ne pourra donc pas répondre à des critères de durabilité sur le long terme dans des conditions extrêmes d'environnement (température, humidité, pollutions éventuelles).

Par conséquent, afin de travailler avec des systèmes aux propriétés physico-chimiques et mécaniques optimales, ce chapitre porte sur l'optimisation du protocole de réticulation du système A mais aussi de la résine proposée par l'entreprise SICOMIN, à savoir le système B qui répond au cahier des charges de mise en œuvre. Le but est d'obtenir la température de transition vitreuse optimale ( $T_{g_{opt}}$ ), signature d'une réticulation optimale et par suite d'une densité de réseau optimale. Les caractéristiques thermomécaniques initiales sont ensuite identifiées par une étude rhéologique en torsion rectangulaire, par traction et par la détermination de la résilience.

Il est aussi important que la nouvelle résine utilisée dans la fabrication des composites par infusion ait des propriétés thermomécaniques proches de celles du système A. Ces propriétés englobent la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les modules d'élasticité, les contraintes à la rupture, la résilience... Ces tests sont menés sur des échantillons fabriqués uniquement à partir de résine afin de s'affranchir de l'influence du poudrage sur les résultats.

## **2 . ETUDE CALORIMETRIQUE DE LA REACTION DE RETICULATION**

Cette étude est menée par analyse enthalpique différentielle (DSC) et permet de définir deux grandeurs principales qui caractérisent la réaction de réticulation. Ce sont l'enthalpie de réaction  $\Delta H_r$  qui représente l'exothermie produite au cours de la réaction de polymérisation et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), signature thermique du passage d'un comportement vitreux à un comportement caoutchoutique. Lors de la réticulation, les résines thermodurcissables deviennent infusibles et insolubles par réaction chimique exothermique qui est une réaction de polyaddition irréversible. Le matériau résultant est un réseau tridimensionnel infini. La plupart des formulations nécessitent un apport de chaleur pour réticuler. Le travail réalisé ici a pour but général d'accéder à la détermination de la  $T_g$  optimale  $T_{g_{opt}}$ , signature d'une réticulation optimisée. La procédure consiste alors à comparer les variations

d'enthalpie de réaction  $\Delta H_r$  de polymérisation et les températures  $T_g$  pour différentes vitesses de balayage en température afin de quantifier l'influence de la rampe de température sur l'avancement de la réaction.

### 2. 1. Etude de l'enthalpie de réticulation et de la température de transition vitreuse

Les systèmes polymères sont soumis à des montées en température à différentes vitesses de balayage afin d'apporter l'énergie nécessaire pour la réticulation du produit.

Environ 8 mg de résine non réticulée ont donc été déposés dans une capsule en aluminium scellée et soumise, sous flux d'azote de 20 ml/min, à 5 montées en température ( $\beta$ ) : 1, 2, 3, 5 et 7 °C/min. Il s'en suit la mesure et l'analyse des variations d'enthalpie de réaction  $\Delta H_r$  de polymérisation et des températures  $T_g$  afin de quantifier l'influence de la rampe de température sur l'avancement de la réaction. La mesure a été faite entre 20°C et 220°C pour toutes les rampes en température.

Les thermogrammes obtenus pour le système B pour les différentes vitesses de balayage sont regroupés sur la Figure III.1.

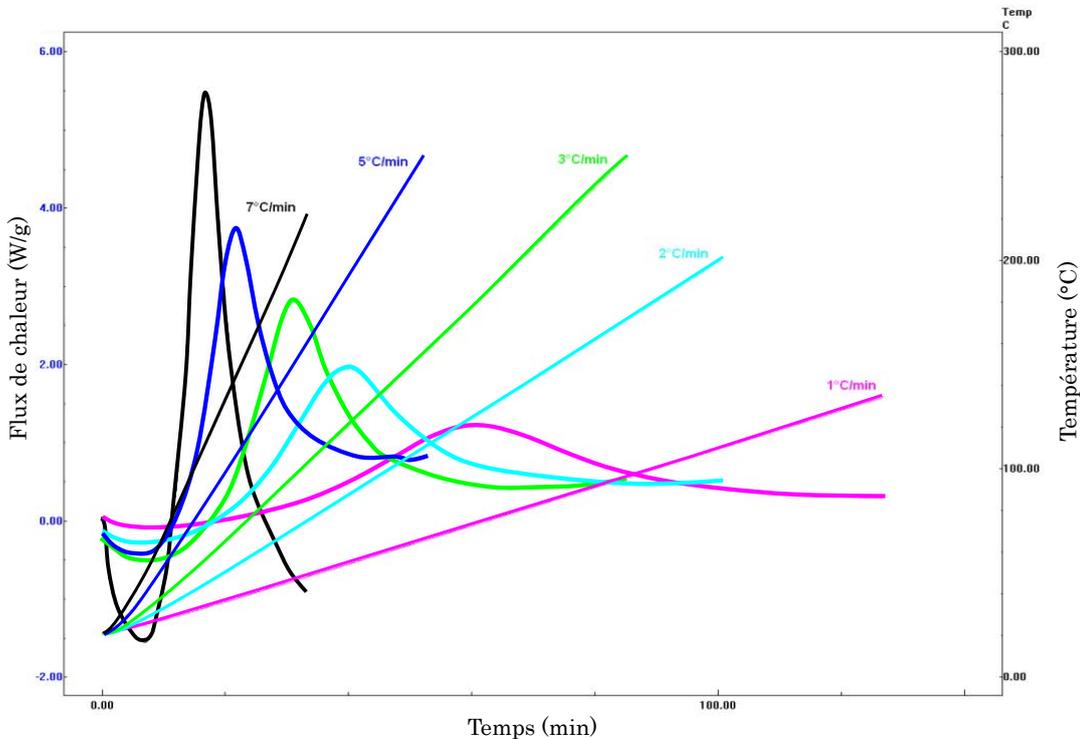


Figure III.1 : Evolution des thermogrammes de réaction du système B en fonction des vitesses de montée en température appliquées

Comme le prévoit la littérature, les pics de réticulation présentent un profil d'autant plus aigu que la vitesse de balayage est importante. De plus, les températures de début et de fin de réaction ainsi que la température maximum du pic augmentent avec la vitesse. Ce comportement est courant pour les systèmes à base de résine époxyde [MONTOIS 2006] [MONTOIS 2007] [NASSIET 2006] [SABRA 1987].

Le Tableau III.2 ci-dessous collecte les enthalpies de réaction  $\Delta H_r$ , les températures caractéristiques des pics de réticulation ainsi que les températures de transition vitreuse post-réticulation  $T_g$ .

Paramètres	Vitesses de balayage $\beta$				
	1°C/min	2°C/min	3°C/min	5°C/min	7°C/min
Température début du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	42	53	64	66	71
Température maximum du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	73	86	96	103	112
Température fin du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	126	122	134	150	158
$\Delta H_r \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$	412	349	431	371	386
$T_{g1} \pm 3^\circ\text{C}$	109	131	133	131	129
$T_{g2} \pm 3^\circ\text{C}$	111	131	134	133	130

Tableau III.2 : Enthalpies de réaction et  $T_g$  à différentes vitesses de montée en température pour le système B

L'enthalpie  $\Delta H_r$ , calculée à partir de l'aire sous la courbe, varie en fonction de la vitesse de balayage. Son maximum est atteint pour une vitesse de 3°C/min (431 J.g<sup>-1</sup>) montrant ainsi une mobilité relativement aisée des chaînes macromoléculaires à cette vitesse. De plus, deux rampes successives à 10°C/min ont été réalisées sur les échantillons pour déterminer les  $T_g$ . Nous obtenons une valeur maximale de la  $T_g$  à 134°C, obtenue pour une vitesse de 3°C/min. Même si la vitesse de 1°C/min donne une grandeur de  $\Delta H_r$  proche de celle obtenue pour 3°C/min, la valeur de  $T_g$  est stabilisée autour de 111°C alors que la  $T_{g\infty}$  est égale à 134°C. La rampe de 1°C/min ne permet donc pas d'apporter suffisamment d'énergie au réseau pour permettre la réaction d'un

maximum de groupes réactionnels conduisant à une réticulation complète du système polymère.

Une étude similaire est réalisée avec ce même système afin de vérifier la compatibilité entre celui-ci et le poudrage présent à la surface des fibres de carbone.

Le mélange de la résine et du durcisseur a été réalisé dans les proportions stœchiométriques auquel une quantité de poudrage a été rajoutée à un taux volontairement supérieur à celui que l'on peut trouver dans le composite.

Le mélange est soumis à une montée en température à une vitesse de 5°C/min suivi d'un deuxième passage à 10°C/min afin de contrôler la température de transition vitreuse.

Paramètres	Système B 5°C/min	Système B + poudrage 5°C/min
Température début du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	66	67
Température maximum du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	103	104
Température fin du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	150	151
$\Delta H_r \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$	371	383
$T_{g1} \pm 3^\circ\text{C}$	131	131

Tableau III.3 : Compatibilité du système polymère B et du poudrage

Les différentes températures caractéristiques des enthalpies de réaction sont identiques pour les deux systèmes. Aucune variation n'est mise en évidence entre les deux températures de transition vitreuse mesurées pour 5°C/min.

Il n'y a donc aucune influence notable du poudrage époxy sur le système B.

Une étude enthalpique a également été réalisée pour le système polymère A afin de déterminer la température de transition vitreuse optimale  $T_{g\infty}$  ainsi que le cycle de polymérisation optimal.

Pour l'étude en DSC, les mêmes vitesses de balayage ont été appliquées à savoir, 1, 2, 3, 5 et 7°C/min. La mesure a été effectuée entre 20°C et 300°C.

Les thermogrammes obtenus ont la même allure que ceux du système B, ce qui est un comportement courant des polymères à base de résine époxyde.

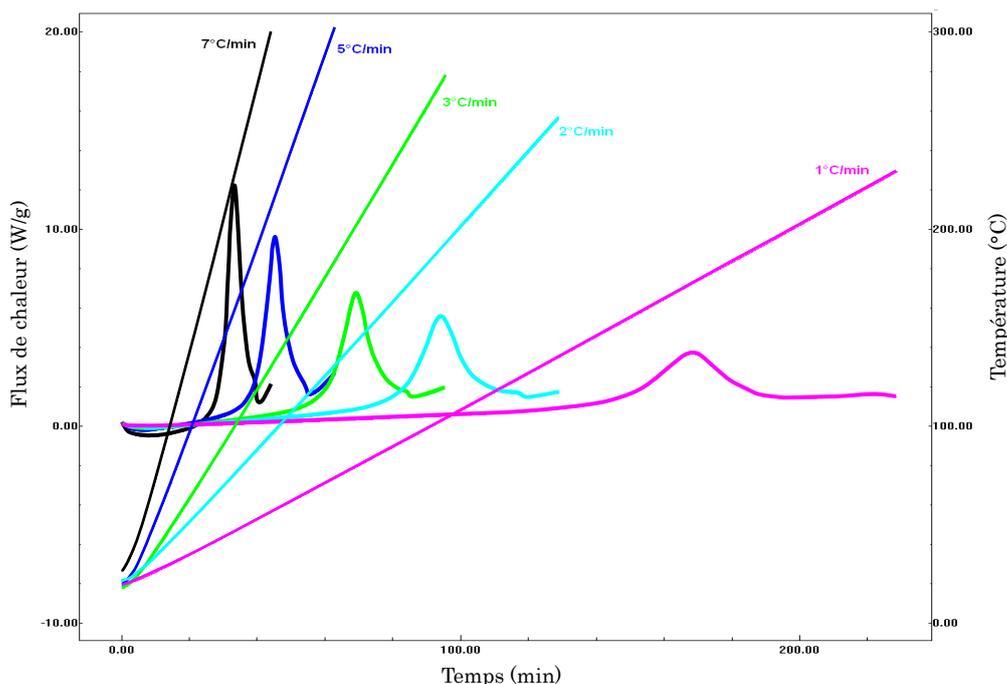


Figure III.2 : Evolution des thermogrammes de réaction du système A en fonction des vitesses de montée en température appliquées

Le Tableau III.4 ci-dessous collecte les enthalpies de réaction  $\Delta H_r$ , les températures caractéristiques des pics de réticulation ainsi que les températures de transition vitreuse post-réticulation  $T_g$ . Rappelons que les valeurs des  $T_g$  sont obtenues par un balayage en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les durées de polymérisation sont d'autant plus courtes que la rampe de température est rapide. La réaction a été menée jusqu'à son terme, c'est à dire quand il y a retour à la ligne de base.

Paramètres	Vitesses de balayage $\beta$				
	1°C/min	2°C/min	3°C/min	5°C/min	7°C/min
Température début du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	150	168	177	189	200
Température maximum du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	171	188	200	215	226
Température fin du pic exothermique $\pm 3^\circ\text{C}$	188	208	220	239	250
$\Delta H_r \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$	336	386	385	348	349
$T_{g1} \pm 3^\circ\text{C}$	135	214	206	176	180
$T_{g2} \pm 3^\circ\text{C}$	137	217	207	178	181

Tableau III.4 : Enthalpies de réaction et  $T_g$  à différentes vitesses de montée en température pour le système A

L'enthalpie de réaction  $\Delta H_r$  obtenue pour les cinq vitesses de balayage est relativement faible par rapport à celles obtenues pour le système B. Le maximum,  $\Delta H_r = 386 \text{ J.g}^{-1}$  est obtenu pour des vitesses de montées en température faibles (2 et  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) montrant ainsi une meilleure mobilité des chaînes macromoléculaires à ces vitesses. Les valeurs des températures de début et de fin de la réaction de réticulation sont plus élevées que celles du système B (à base de DGEBA).

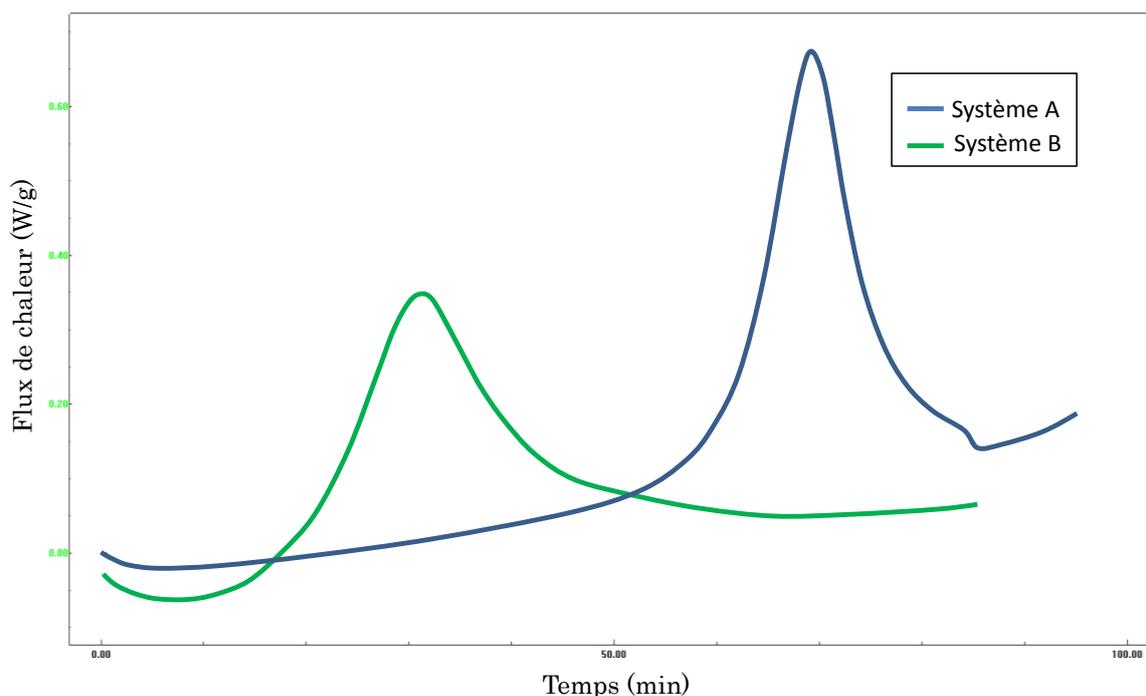


Figure III.3 : Comparaison des enthalpies de réaction des 2 systèmes obtenues à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$

Le système A (à base de TGMDA) nécessite une plus haute température pour enclencher la réaction de polymérisation. En effet, la réactivité d'une résine époxyde va dépendre de son motif chimique, de par la géométrie du cycle oxirane et de son encombrement stérique lié aux groupements environnants, mais aussi de la mobilité des chaînes macromoléculaire.

La température de transition vitreuse  $T_g$  augmente en fonction de la vitesse de balayage  $\beta$  pour atteindre une valeur maximale ( $T_{g_\infty} = 214^\circ\text{C}$ ) pour  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , puis diminue quand  $\beta$  augmente. Comme attendu, vue la réactivité différente des deux systèmes polymères, cette valeur est plus élevée que celle obtenue pour le système B ( $T_{g_\infty} = 134^\circ\text{C}$ ).

## 2. 2. Calcul de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation  $E_a$  correspond à l'énergie nécessaire pour initier un processus chimique, dans notre cas une réaction de réticulation. Selon Park [PARK 2005], elle dépend de la mobilité moléculaire initiale des entités réactives.

La méthode de Kissinger [KISSINGER 1957], appliquée au faisceau de courbes de la Figure III.1 permet de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction de réticulation, selon la relation (2) :

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

où  $\beta$  est la vitesse de montée en température,  $T_{pic}$  la température du pic exotherme en Kelvin,  $R$  la constante thermodynamique des gaz parfaits et  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ .

Pour ce faire, le tracé du logarithme népérien du rapport de la vitesse de balayage  $\beta$  sur le carré de la température correspondant au maximum du pic ( $T_{pic}$ ) en fonction de l'inverse de  $T_{pic}$  est effectué (Figure III.4).

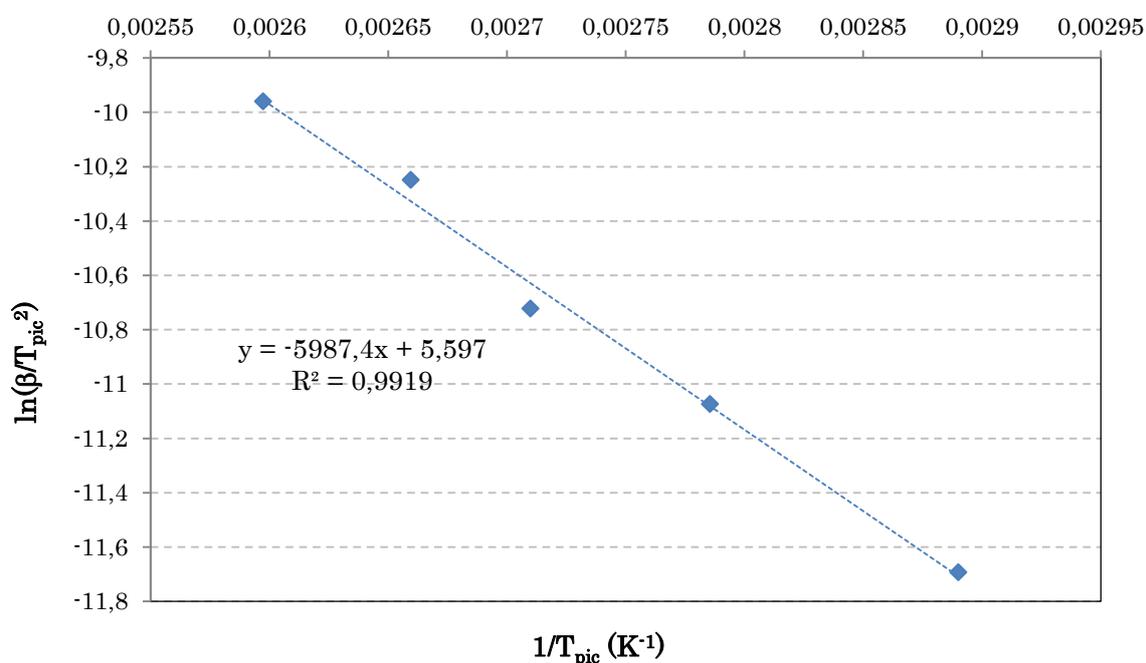


Figure III.4 : Calcul de l'énergie d'activation pour le système B

Pour le système polymère B, l'énergie d'activation est de 49,8 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Cette valeur correspond à celles généralement trouvées dans la littérature pour des mélanges DGEBA/autres durcisseurs aminés, DGEBA-mPDA 53,65 kJ.mol<sup>-1</sup>, DGEBA-IPDA 55 kJ.mol<sup>-1</sup> [HASSOUNE 1998] [MONTOIS 2003].

Pour le système A, le tracé de la droite  $\ln(\beta/T_{pic}^2)$  en fonction de  $1/T_{pic}$  (Figure III.5), pour les différentes vitesses de balayage, donne une énergie d'activation égale à 57,2 kJ.mol<sup>-1</sup>.

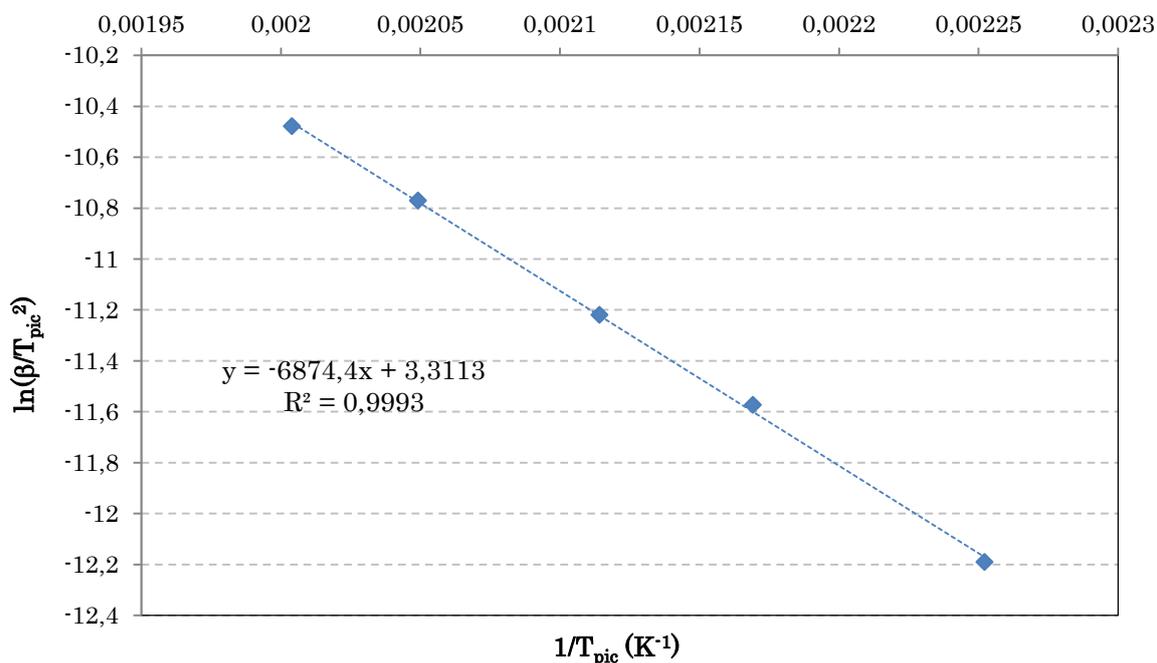


Figure III.5 : Calcul de l'énergie d'activation pour le système A

Nous retrouvons bien cet ordre de grandeur dans la littérature pour les systèmes à base de TGMMA [NAVABPOUR 2006]. Cette valeur plus élevée que celle obtenue pour le système B (49,8 kJ.mol<sup>-1</sup>), montre bien que le système A nécessite plus d'énergie, à cause de la mobilité initiale réduite des entités réactives, pour initier la réaction de réticulation.

## **2. 3. Détermination du cycle de polymérisation optimum d'échantillons massiques**

### **2. 3. 1. Systeme B**

#### *2. 3. 1. a. Optimisation du cycle de polymérisation*

L'étude de l'enthalpie de réticulation réalisée dans le paragraphe 2.1. a porté sur des petites quantités de polymère (< 10 mg). La caractérisation mécanique du système étudié nécessite l'utilisation d'éprouvettes massiques avec des quantités de polymère plus importantes.

Le cycle préconisé par Sicomin est composé de plusieurs paliers : 16h à 60°C, 2h à 80°C, 2h à 100°C, 2h à 120°C suivi de 4h à 140°C avec une rampe entre chaque palier de 1°C/min. La  $T_g$  des échantillons massiques préparés avec ce cycle de polymérisation est égale à 132°C. La  $T_{g\infty}$  est atteinte mais la durée du cycle n'est pas recevable industriellement, il est de ce fait nécessaire de définir un cycle de polymérisation adapté en se basant sur l'étude réalisée en DSC en appliquant la théorie de Gillham et Benci [GILLHAM 1974].

Le cycle déterminé doit garantir une polymérisation optimale tout en évitant les phénomènes d'oxydation liés au trop brusque apport de chaleur et/ou à l'exothermie de polymérisation de par la mauvaise conductivité thermique de la résine.

Afin de limiter l'effet de masse lors de la réticulation pouvant engendrer un phénomène d'oxydation du réseau polymère, un premier palier à 100°C pendant 2 heures a été programmé, suivi d'un second palier à 140°C pendant 3 heures. Pour atteindre ces paliers, la vitesse de 1°C/min a été appliquée afin d'éviter un trop brusque apport de chaleur. Une fois les échantillons massiques réticulés, nous avons déterminé la température de transition vitreuse par DSC (Figure III.6).

Le calcul donne une  $T_g = 135 \pm 3^\circ\text{C}$ , qui correspond à la valeur de  $T_{g\infty}$  déterminée lors de l'étude précédente.

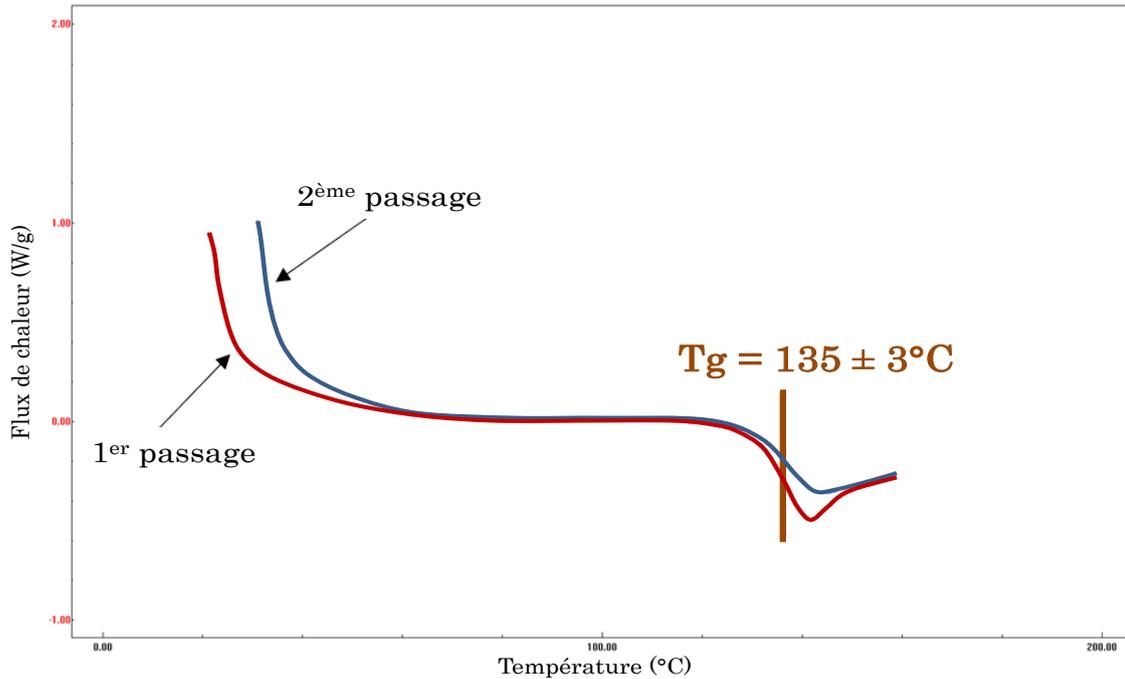


Figure III.6 : Courbes DSC du système B avec cycle optimisé

Pour compléter l'étude sur le cycle optimal de réticulation, il faut déterminer le taux de conversion du système polymère réticulé par Infrarouge.

#### 2 . 3 . 1 . b . Détermination du taux de réticulation par IRTF

Des échantillons massiques sont préparés dans des proportions stœchiométriques et sont polymérisés selon le cycle prédéterminé pour le système B soit un premier palier à 100°C pendant 2 heures suivi d'un second palier à 140°C pendant 3 heures.

L'étude en spectroscopie infrarouge permet de suivre l'évolution d'un groupement chimique au cours d'une réaction en utilisant la loi de Beer-Lambert (2) : il faut pour cela le comparer à une référence c'est-à-dire à un pic relatif à un groupement chimique inerte au procédé de réticulation. Il est donc possible de suivre l'évolution du taux de réticulation du système polymère grâce à l'amplitude de ces deux bandes mesurée sur le spectre du système non réticulé et réticulé en appliquant la formule (1) suivante :

$$\text{Taux de réticulation } \alpha (\%) = \left( 1 - \frac{\text{Abs}(x \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(y \text{ cm}^{-1})_t}{\text{Abs}(x \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(y \text{ cm}^{-1})_{t=0}} \right) * 100 \quad (1)$$

Les spectres du système B, non réticulé et réticulé, normalisés par rapport à la bande à  $1506\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond au groupement chimique inerte au procédé de polymérisation, sont représentés sur la Figure III.7.

Le spectre en noir est relatif au système B non réticulé et le rouge au réticulé suivant le cycle défini.

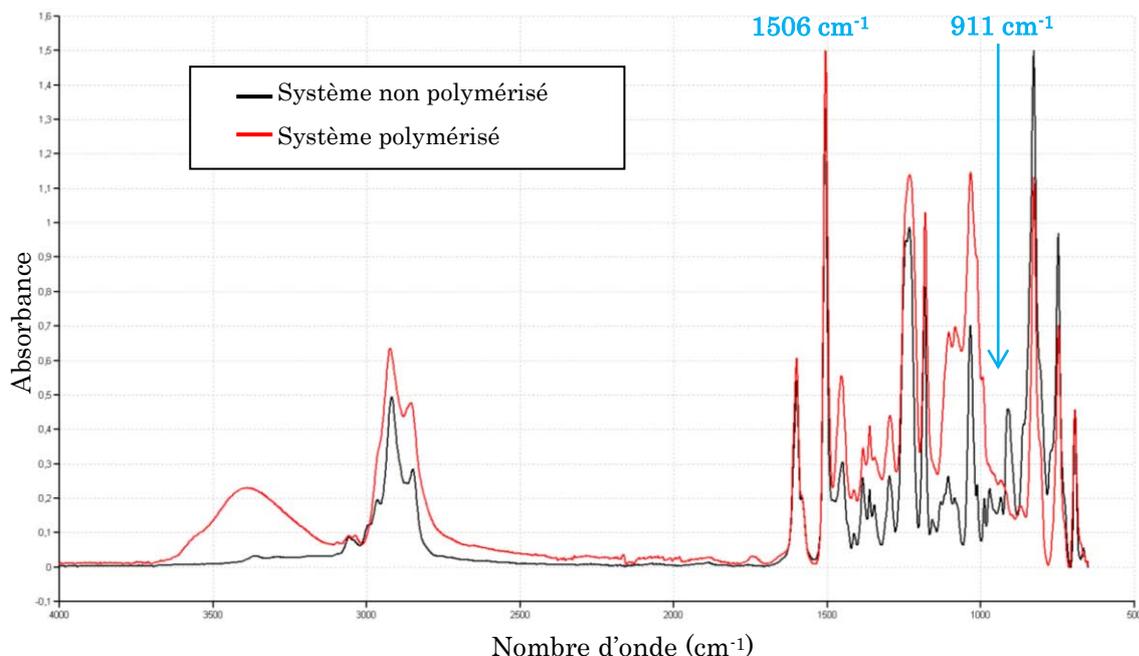


Figure III.7 : Spectres d'absorbance du système B non réticulé et réticulé

La bande à  $911\text{ cm}^{-1}$ , observée sur le spectre du système B non polymérisé, caractérise les cycles époxydes (ou oxiranes) présents dans la résine et qui sont impliqués dans la réaction de réticulation. Lors de la polymérisation, ces cycles vont s'ouvrir (Figure III.8) et ainsi permettre la formation du réseau tridimensionnel par l'action du durcisseur (hydrogènes des amines).

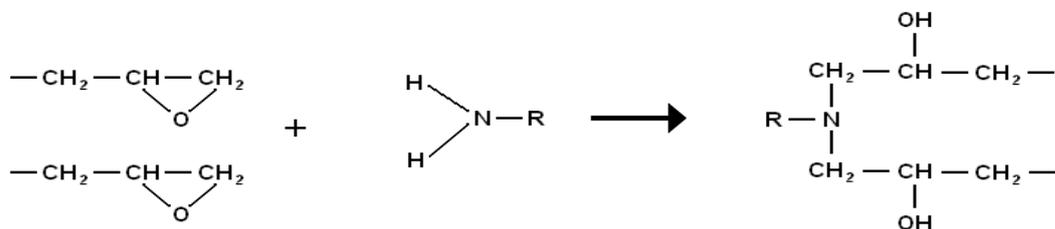


Figure III.8 : Réaction de pontage entre deux terminaisons oxiranes et une amine primaire (reproduite dans le contexte de l'étude expérimentale)

Le taux de conversion est alors calculé à partir de cette bande (911 cm<sup>-1</sup>) et de la bande de référence à 1506 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle benzénique.

$$\alpha \text{ (\%)} = \left(1 - \frac{\text{Abs}(911 \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(1506 \text{ cm}^{-1})_t}{\text{Abs}(911 \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(1506 \text{ cm}^{-1})_{t=0}}\right) * 100$$

Nous obtenons un taux de réticulation de 98 ± 2% qui montre une polymérisation quasi-complète. Il est statistiquement très peu probable d'obtenir un taux de conversion de 100%. Cette probabilité diminue avec le nombre, et donc la masse, des chaînes macromoléculaires pour des raisons d'encombrement stérique.

Le cycle 2h à 100°C suivi de 3h à 140°C avec la vitesse de montée pour atteindre la température des paliers de 1°C/min est retenu pour le système polymère B car il permet d'obtenir la température de transition vitreuse ainsi qu'un taux de conversion optimaux.

*Le réseau B possède une énergie d'activation de la réaction de polymérisation en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (49,8 kJ.mol<sup>-1</sup>). Un cycle optimisé de polymérisation (2h à 100°C + 3h à 140°C à 1°C/min) a permis d'obtenir un taux de conversion élevé de 98% mesuré par IRTF ainsi qu'une Tg de 135 ± 3°C mesurée par DSC. Ces propriétés sont obtenues sans oxydation en surface des éprouvettes réalisées.*

### 2. 3. 2. Système A

#### 2. 3. 2. a. *Optimisation du cycle de polymérisation*

Plusieurs combinaisons Température de palier / Durée du palier sont étudiées. Le but est de déterminer le cycle optimal pour atteindre la température de transition vitreuse Tg<sub>∞</sub> égale à 217°C, en suivant la théorie de Gillham et Benci. Différents cycles permettant d'obtenir la Tg<sub>∞</sub> ont donc été sélectionnés et regroupés dans le Tableau III.5 suivant.

Cycles	1	2	3	4	5
Températures d'isotherme (°C)	30 min à 150°C + 1h à 170°C + 2h à 185°C	2h à 185°C	5h à 185°C	7h à 185°C + 30 min à 200°C	1h à 185°C + 2h à 215°C
Tg <sub>1</sub> ± 3°C	213	212	212	212	220
Tg <sub>2</sub> ± 3°C	211	211	205	203	185
ΔH <sub>r</sub> ± 10 J.g <sup>-1</sup>	38	29	25	17	nulle
Oxydation	✘	✘	✘	✓	✓

Tableau III.5 : Différents cycles de réticulation choisis et leurs valeurs correspondantes

La première montée en température à 10°C/min des échantillons réalisés avec les cycles 1, 2, 3 et 4 n'a pas permis de déterminer la Tg. En effet, il a été observé un pic correspondant à l'enthalpie de réaction résiduelle (Figure III.9). Les valeurs sont certes faibles (la valeur maximale est égale à 38 J.g<sup>-1</sup>) mais elles montrent une réticulation non complète du système polymère.

Pour les échantillons réalisés avec le cycle 5, aucune ΔH<sub>r</sub> résiduelle n'a été observée.

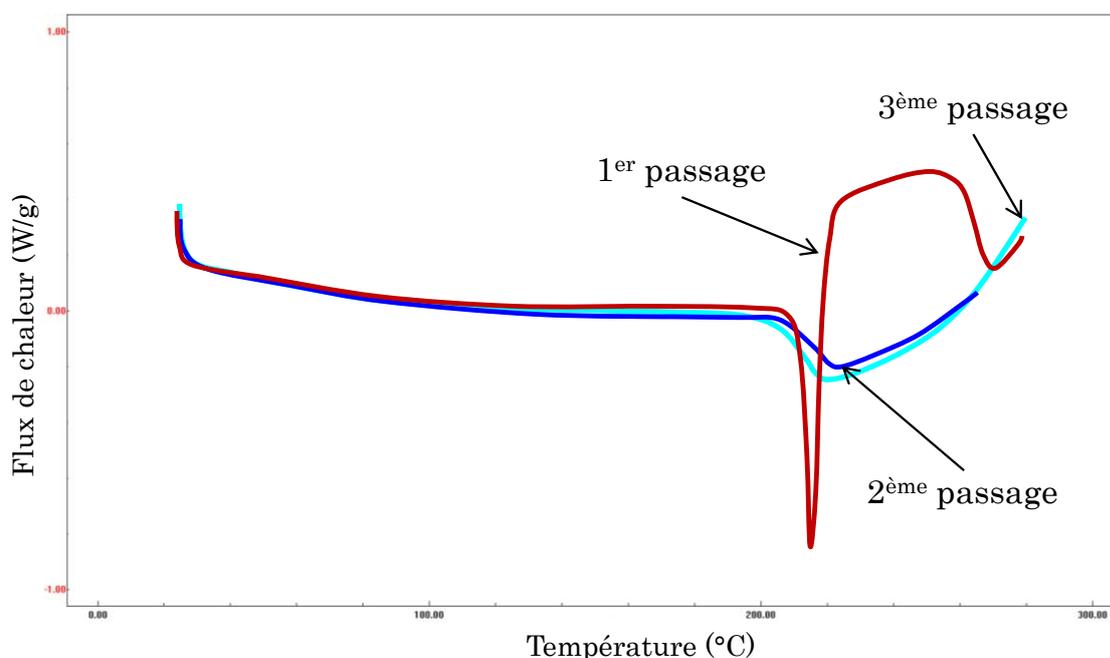


Figure III.9 : Courbes DSC représentant les 3 balayages à 10°C/min pour le cycle 2

Pour les échantillons réalisés avec les cycles 1, 2, 3 et 4, un deuxième chauffage à 10°C/min était nécessaire pour accéder au calcul de la Tg. Les valeurs obtenues sont autour de  $212 \pm 3^\circ\text{C}$ . Pour les échantillons réalisés avec le cycle 5, la valeur de le Tg est égale à  $220 \pm 3^\circ\text{C}$ . Cette valeur est proche de celle déterminée lors de l'étude en DSC précédente mais l'échantillon obtenu est fortement oxydé (Figure III.10). Le même constat est fait pour les échantillons réalisés avec le cycle 4. Donc une exposition prolongée des échantillons à des températures élevées (185°C et plus) oxyde le système polymère qui voit en plus sa Tg diminuer.



Figure III.10 : Echantillon non oxydé et oxydé

Nous avons dans ce cas, une concurrence entre deux phénomènes antagonistes : la température qui permet d'optimiser la réticulation du polymère est proche de celle qui conduit à sa dégradation thermo-oxydative. Notre choix s'est donc arrêté sur le cycle 2 (2h à 185°C avec une montée en température à 3°C/min) car il permet d'obtenir une Tg égale à 211°C, proche de la valeur obtenue lors de l'étude en DSC ( $T_g = 217^\circ\text{C}$ ) avec un temps de réticulation optimal (2 heures), une  $\Delta H_r$  résiduelle la plus faible ( $29 \text{ J.g}^{-1}$ ) et sans oxydation apparente du polymère.

Pour compléter cette étude, le taux de conversion est déterminé par spectroscopie infrarouge dans ce qui suit.

#### 2. 3. 2. b. Détermination du taux de réticulation et évaluation du phénomène d'oxydation par IRTF

La Figure III.11 présente le spectre infrarouge du système A non réticulé (courbe noire) et réticulé à 185°C pendant 2h (courbe rouge).

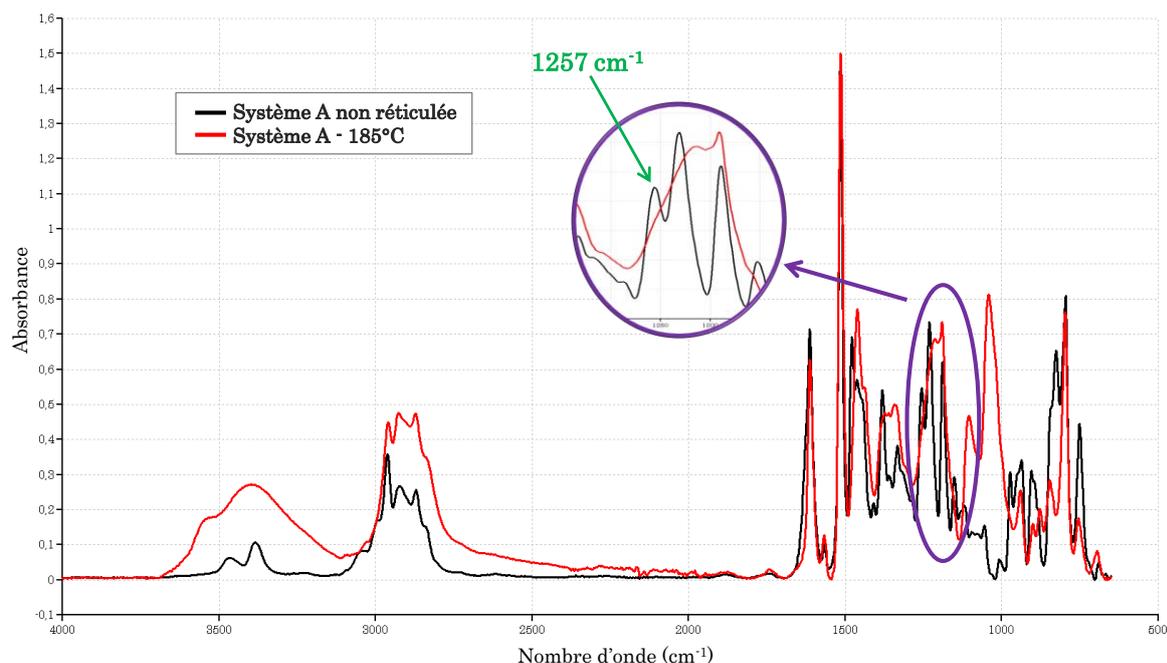


Figure III.11 : Spectres d'absorbance du système A non réticulé et réticulé

Le cycle époxyde d'une TGMDA, point de départ de la réticulation du système polymère, vibre à  $1257 \text{ cm}^{-1}$ . Nous utilisons la même procédure que celle utilisée pour le système B pour le calcul du taux de conversion en utilisant la loi de Beer-Lambert. Nous suivons l'évolution de ce pic au cours de la réticulation en prenant comme pic de référence celui à  $1514 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations du cycle aromatique du système.

$$\alpha (\%) = \left( 1 - \frac{\text{Abs}(1257 \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(1514 \text{ cm}^{-1})_t}{\text{Abs}(1257 \text{ cm}^{-1}) / \text{Abs}(1514 \text{ cm}^{-1})_{t=0}} \right) * 100$$

Le taux de réticulation obtenu par la formule ci-dessus est de  $98 \pm 2\%$  montrant une polymérisation quasi-complète du système polymère.

Lors de la réalisation des échantillons avec les différents cycles, il a été mis en évidence le problème d'oxydation du système polymère. Afin de mettre en évidence une éventuelle oxydation, des échantillons ont été prélevés à cœur et en surface des éprouvettes réalisées et ont été testés (Figure III.12).

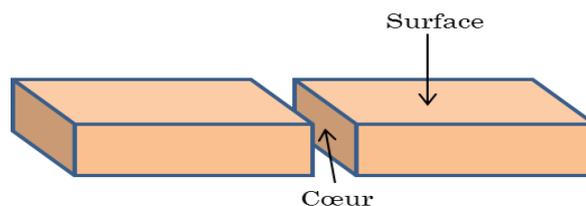


Figure III.12 : Prélèvements réalisés en IRTF

Les spectres sont représentés dans la Figure III.13 suivante.

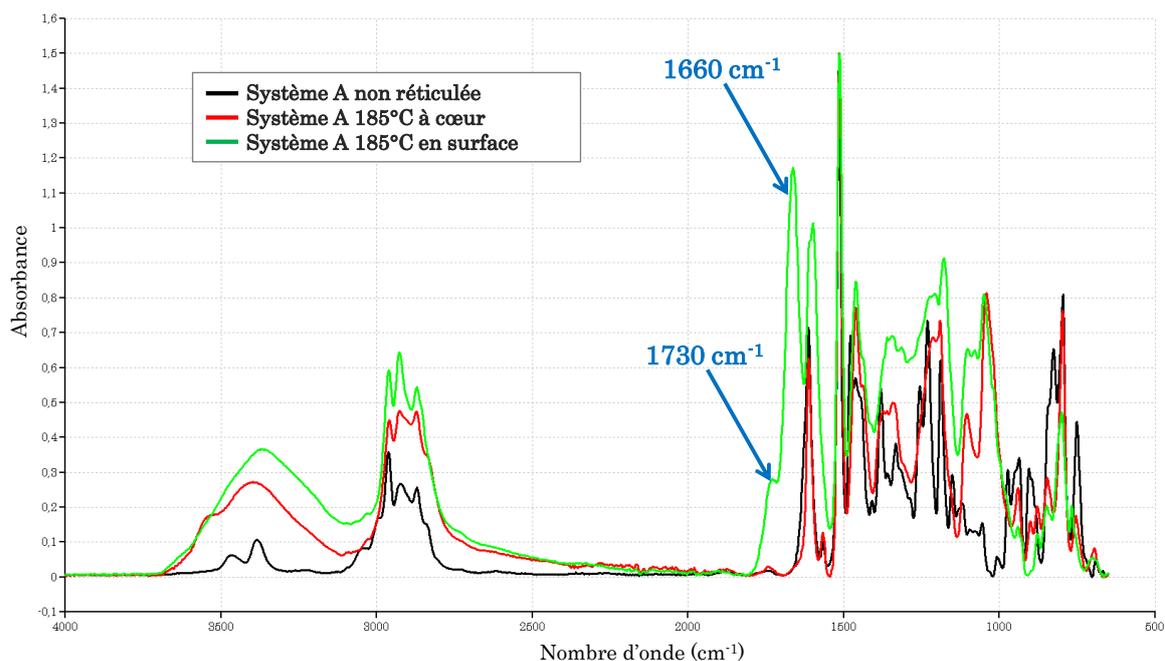


Figure III.13 : Spectres d'absorbance du système A observés en surface et sur la tranche

La comparaison du spectre des échantillons testés à cœur avec ceux obtenus pour des échantillons testés en surface montre pour ceux-ci l'apparition de bandes situées à  $1730\text{ cm}^{-1}$  à  $1660$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Ces bandes sont attribuées à l'hydrolyse des groupements de l'amide produisant ainsi des acides carboxyliques ainsi que des dérivées oxydées.

*Le système A possède une énergie d'activation de la réaction de polymérisation égale à  $57,2\text{ kJ.mol}^{-1}$ , valeur en accord avec les valeurs données par la littérature. Un cycle optimisé de polymérisation (2h à  $185^{\circ}\text{C}$  à  $3^{\circ}\text{C/min}$ ) a permis d'obtenir un taux de conversion élevé de 98% mesuré par IRTF ainsi qu'une  $T_g$ , déterminée par DSC, de  $211 \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Ces propriétés sont obtenues avec oxydation en surface des éprouvettes réalisées.*

### 3 . ETUDE DES PROPRIETES MECANIKES DES SYSTEMES POLYMERES RETICULES

L'étude précédente a permis d'obtenir les cycles de polymérisation nécessaires pour atteindre la  $T_{g\infty}$  et par conséquent un taux de réticulation optimum. Pour compléter la caractérisation des systèmes polymères à l'état initial, une étude rhéologique par torsion rectangulaire a été effectuée pour les deux systèmes ainsi qu'une caractérisation mécanique par traction et une quantification de leur tenue au choc en déterminant la résilience.

#### 3 . 1 . Etude rhéologique en torsion rectangulaire

Cette étude permet de suivre l'évolution thermomécanique des modules dynamiques de cisaillement élastique  $G'$  (module de conservation) et visqueux  $G''$  (module de perte), du facteur de perte ( $\tan(\delta) = G''/G'$ ) ainsi que de la température de relaxation principale ( $T\alpha$ ) qui est la représentation rhéologique de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Ce travail sera réalisé en torsion rectangulaire sur des échantillons parallélépipédiques ( $45*12*2 \text{ mm}^3$ ). Afin d'évaluer la taille de la maille du réseau tridimensionnel obtenu, nous déterminons la masse moyenne de polymère entre nœuds de réticulation ou masse critique  $M_c$  en utilisant l'équation (3) ci-après :

$$G'_c = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (3)$$

où  $G'_c$  est le module élastique caoutchoutique (GPa),  $\rho$  est la masse volumique du polymère proche de l'unité ( $1,14 \text{ g.cm}^{-3}$ ),  $R$  est la constante thermodynamique des gaz parfaits,  $T$  la température absolue correspondant à la stabilisation de  $G'_c$  (prise à  $T\alpha + 30^\circ\text{C}$ ) et  $M_c$  la masse entre points de réticulation.

Les essais sont réalisés entre 25 et 180°C pour le système B et entre 25 et 300°C pour le système A. Ces plages de température sont suffisantes pour encadrer la mesure de la  $T\alpha$ . Les paramètres appliqués sont une vitesse de montée en température de 3°C/min, une vitesse angulaire de 1 rad/s et une déformation de 0,6 % afin de garantir que l'essai s'effectue dans le domaine linéaire.

La Figure III.14 montre la variation de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan(\delta)$  pour les deux systèmes polymères.

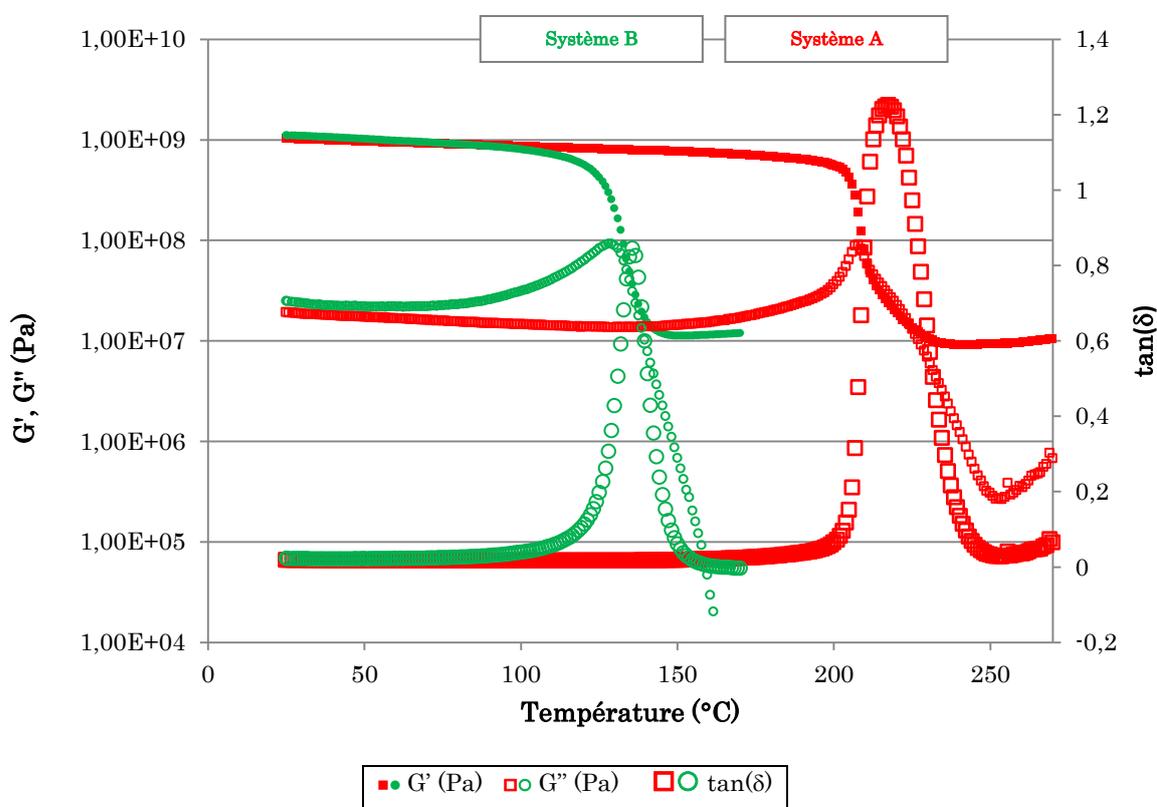


Figure III.14 : Courbes thermomécaniques des systèmes B et A

Les courbes vertes relatives au système B montrent une seule relaxation principale correspondant à la transition vitreuse. Sa valeur, mesurée au sommet de la courbe représentant l'évolution du module visqueux  $G''$ , est aux environs de  $128^{\circ}C$ .

La masse moyenne de polymère entre nœuds de réticulation de ce système calculée est égale à  $359 \pm 10 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Les courbes rouges correspondant aux échantillons réalisés avec le système A, montrent également une seule relaxation principale due à la transition vitreuse dont la valeur de la température est autour de  $207 \pm 3^{\circ}C$ . La masse moyenne entre points d'enchevêtrement est dans ce cas égale à  $526 \pm 10 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le Tableau III.6 regroupe les valeurs des grandeurs déterminées par l'étude rhéologique et par DSC.

	Système B	Système A
$T_g \pm 3^\circ\text{C}$	134	214
$T_\alpha \pm 3^\circ\text{C}$	128	207
G' élastique à 25°C (GPa)	1,11	1,02
G' caoutchoutique (MPa)	11,38	9,18

Tableau III.6 : Températures et modules caractéristiques des polymères

Il est à noter que les valeurs de  $T_\alpha$ , sont de l'ordre de grandeur des  $T_g$  obtenues en DSC aux incertitudes près.

Des essais de traction complètent cette première étude rhéologique afin de déterminer les caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young, l'allongement à la rupture et la contrainte à la rupture.

### 3. 2. Caractérisation mécanique des systèmes polymères en traction

Ces essais de traction sont réalisés sur des éprouvettes de formes haltères de type 5A selon la norme ISO 527-2 [ISO 527-2]. Afin de déterminer l'influence de la température sur le comportement des systèmes polymères, les essais ont été réalisés à trois températures imposées par l'industriel. Ces températures, -40, 25 et 70°C, sont les températures auxquelles les structures aéronautiques sont souvent soumises en fonctionnement.

Pour chaque température et chaque polymère, 3 éprouvettes ont été fabriquées et testées en utilisant une machine de type INSTRON, équipée d'une cellule de charge de 5000 N et d'un extensomètre INSTRON, à une vitesse de 0,2 mm/min.

La Figure III.15 présente les résultats des essais de traction des deux systèmes polymères à 25°C.

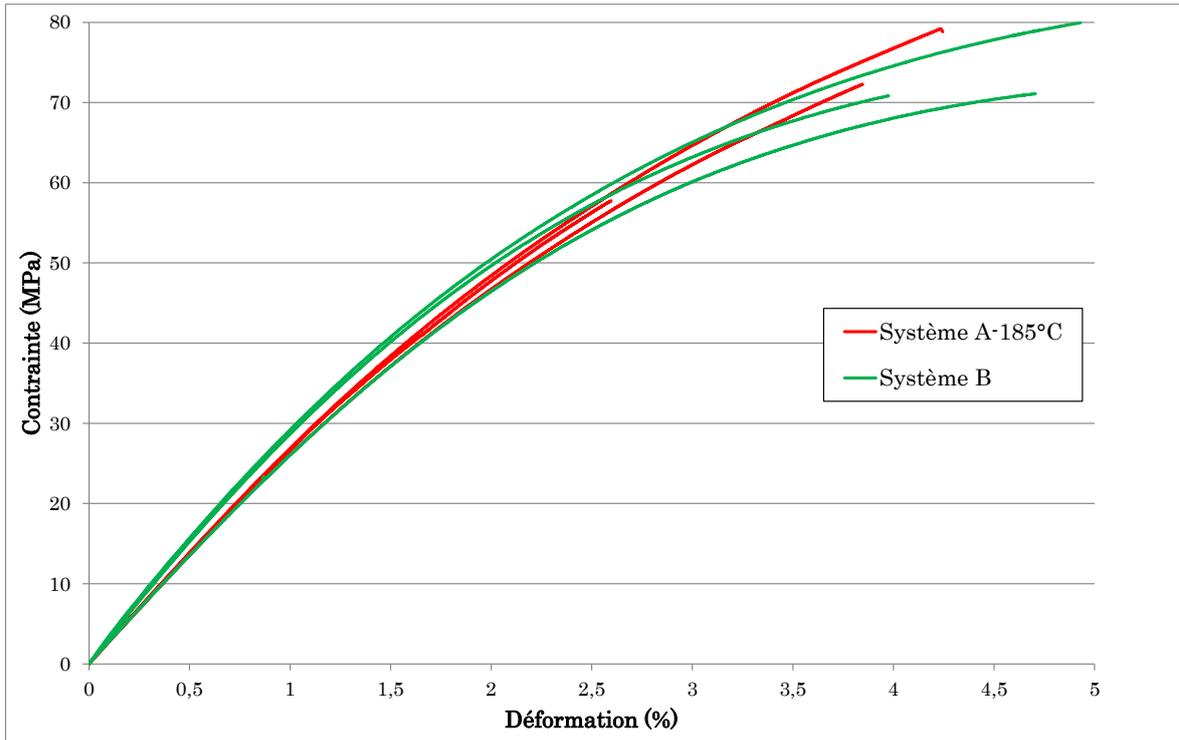


Figure III.15 : Courbes de traction des deux systèmes polymères à 25°C

Les courbes mettent en évidence un comportement quasi-similaire des deux systèmes polymères.

Les valeurs des modules de Young confirment le résultat obtenu en torsion rectangulaire avec celui du système B légèrement supérieur à celui du système A. Par contre la comparaison des allongements à la rupture montre que B paraît plus ductile à température ambiante que A.

Les essais à -40°C sont réalisés sur la même machine de traction munie d'une enceinte climatique et d'un apport d'azote liquide permettant de réguler la température de travail avec une précision de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Avant de réaliser l'essai, les éprouvettes sont placées et maintenues à la température désirée pendant 15 min afin d'assurer une homogénéité de la température au sein de celles-ci.

Les résultats (Figure III.16) montrent une forte dépendance du comportement en traction du polymère vis-à-vis de la température. En effet, les deux polymères ont un comportement fragile à -40°C. Ce comportement est plus accentué pour le système A avec un allongement et une contrainte à la rupture qui diminuent pour passer de  $3,6 \pm 0,8 \%$  à  $1,5 \pm 0,3 \%$  pour les déformations et de  $69,8 \pm 11 \text{ MPa}$  à  $43 \pm 11 \text{ MPa}$  pour les contraintes.

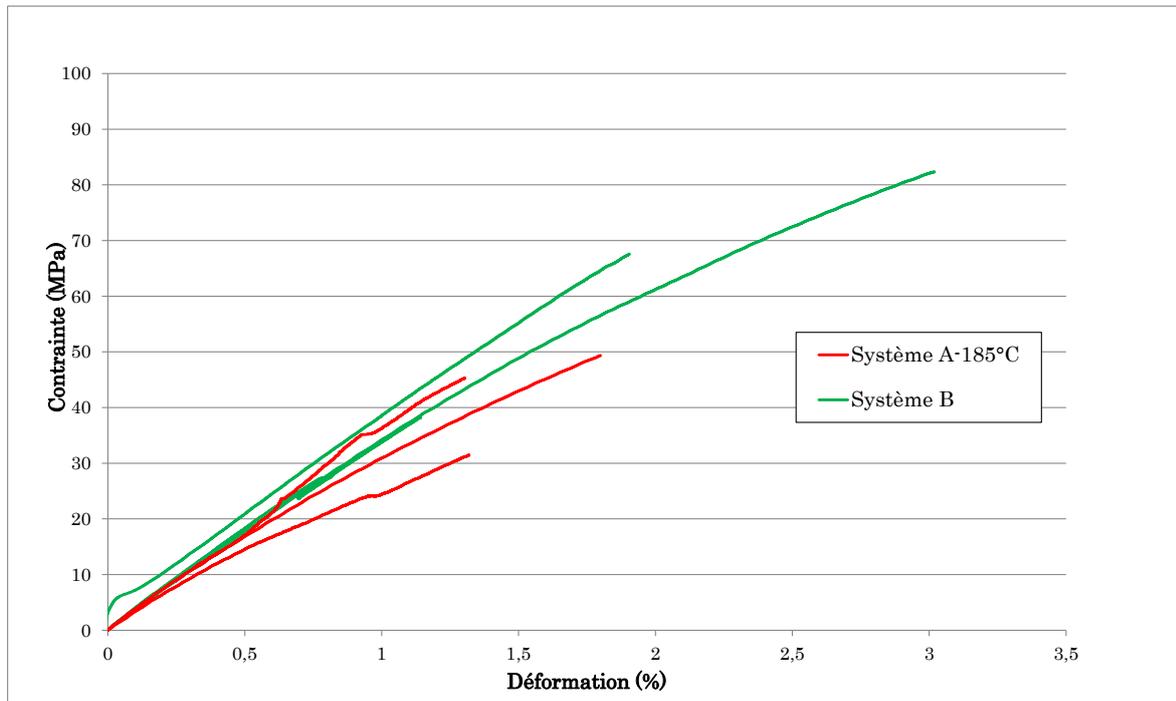


Figure III.16 : Courbes de traction des deux systèmes polymères à -40°C

Pour les essais à 70°C, la machine de traction a également été équipée d'une enceinte climatique. Et les éprouvettes sont placées et maintenues à la température désirée pendant 15 min avant de débiter l'essai.

Le comportement des polymères à cette température est très différent comme le montre la figure suivante (Figure III.17).

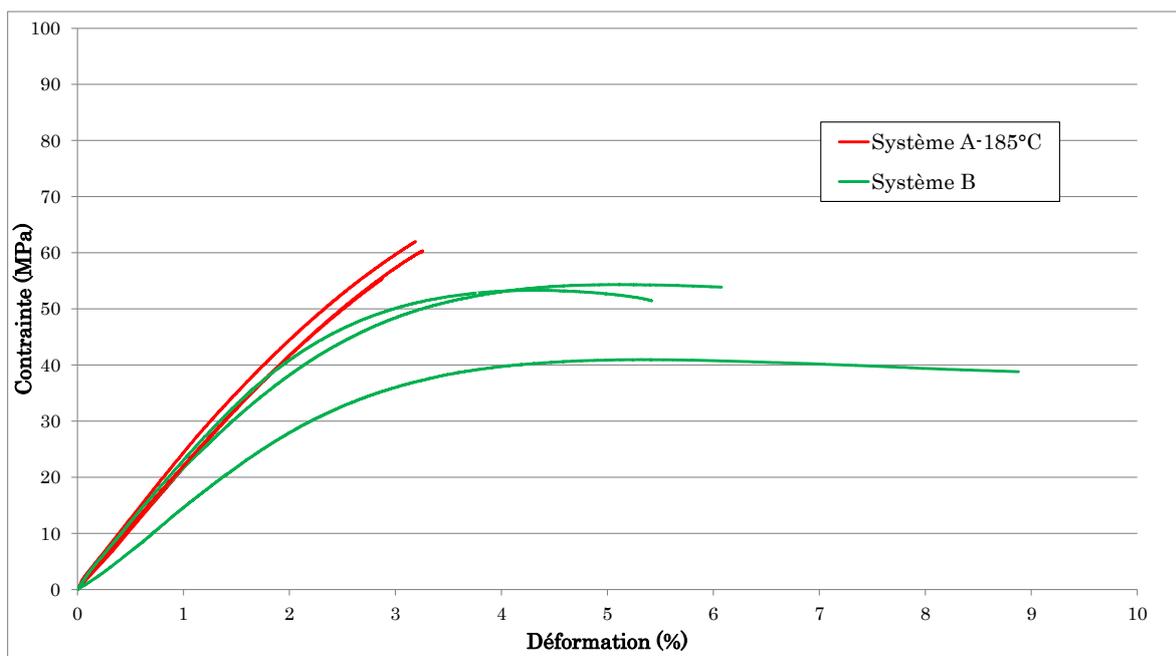


Figure III.17 : Courbes de traction des deux systèmes polymères à 70°C

La comparaison de ces essais par rapport à ceux réalisés à 25°C montre, pour le système B, une diminution du module de Young, de  $2947 \pm 223$  MPa à  $2062 \pm 407$  MPa et une augmentation de la déformation, de  $4,53 \pm 0,5$  % à  $6,79 \pm 1,8$  %. Il est donc à noter un comportement ductile pour le système B.

A l'inverse, le système A garde le même comportement qu'à 25°C avec une diminution des modules de Young ( $2269 \pm 113$  MPa contre  $2743 \pm 32$  MPa à 25°C), de la contrainte ( $59,2 \pm 3$  MPa contre  $69,8 \pm 11$  MPa à 25°C), et de l'allongement à la rupture ( $3,3 \pm 0,3$  % contre  $3,6 \pm 0,8$  % à 25°C), montrant ainsi sa fragilisation à cette température.

Le Tableau III.7 suivant regroupe les valeurs des différentes caractéristiques obtenues lors des essais de traction réalisés aux trois températures.

Températures	Module d'Young (MPa)		Contrainte à la rupture (MPa)		Déformation (%)	
	B	A-185°C	B	A-185°C	B	A-185°C
-40°C	3643 $\pm 127$	3390 $\pm 143$	62,7 $\pm 22$	43,0 $\pm 11$	2,06 $\pm 0,9$	1,5 $\pm 0,3$
25°C	2947 $\pm 223$	2743 $\pm 32$	73,9 $\pm 5$	69,8 $\pm 11$	4,53 $\pm 0,5$	3,6 $\pm 0,8$
70°C	2062 $\pm 407$	2269 $\pm 113$	49,5 $\pm 7$	59,2 $\pm 3$	6,79 $\pm 1,8$	3,3 $\pm 0,3$

Tableau III.7 : Caractéristiques mécaniques des deux systèmes aux différentes températures

### 3.3. Caractérisation de la tenue au choc des systèmes polymères

Afin de compléter la caractérisation mécanique, des tests de résilience ont été effectués sur chaque système afin de mesurer l'énergie nécessaire pour rompre brutalement une éprouvette.

Les éprouvettes ont été réalisées selon la norme ISO 179-1 [ISO 179-1] : type d'éprouvette 1, soit une longueur de  $80 \pm 2$  mm, une largeur de  $10 \pm 0,2$  mm et une épaisseur de  $4 \pm 0,2$  mm. La distance entre les appuis du support de l'appareillage est de  $62 \pm 0,5$  mm et les éprouvettes sont testées à plat.

Le Tableau III.8 regroupe les résultats des essais effectués sur dix éprouvettes fabriquées avec les deux systèmes polymères.

	Système B	Système A-185°C
Résilience (kJ.m <sup>-2</sup> )	16,4 ± 5,9	10,2 ± 3,6

Tableau III.8 : Résilience des systèmes polymères

Malgré un écart type important, les résultats montrent que le système B possède une énergie de rupture plus importante à la rupture que le système A. Ce résultat montre que A, qui est dans un état plus vitreux, est plus fragile que B, fragilité sûrement accentuée par son oxydation en surface.

## 4 . CONCLUSIONS

Ce chapitre a porté sur l'optimisation de la réticulation des deux polymères ainsi que sur leur caractérisation à l'état initial. Ceci nous a permis de dresser un profil comportemental des deux polymères, l'un étant qualifié aéronautique et l'autre répondant au cahier des charges du procédé d'infusion.

Une fois les cycles de réticulation optimisés en s'appuyant sur l'analyse calorimétrique différentielle, le système A présente une meilleure tenue en température avec une  $T_g = 214^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  contre  $134^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  pour le système B. Ces valeurs montrent une plus grande flexibilité de la macromolécule (DGEBA) constituant le système B. L'énergie d'activation calculée est plus importante pour A ( $57,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) que pour B ( $49,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Le système A nécessite donc plus d'énergie, à cause de la mobilité initiale réduite des entités réactives, pour initier la réaction de réticulation.

L'étude thermomécanique par torsion rectangulaire n'a mis en évidence aucun polymorphisme des deux polymères. Ne connaissant pas exactement leur composition chimique, on peut supposer que les chaînes macromoléculaires qui constituent chacun des polymères sont de même nature chimique et présente la même fonctionnalité.

L'étude des modules élastiques et des contraintes à la rupture par les tests de traction aux trois températures imposées par l'industriel ( $-40^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ) a montré une différence de comportement notable entre les deux polymères.

Pour le système B, le module d'élasticité, élevé à -40°C (3643 MPa), baisse quand la température de l'essai augmente pour atteindre une valeur de 2062 MPa à 70°C. L'effet inverse est observé pour l'allongement à rupture : partant de valeurs faibles aux basses températures (2%) il croît rapidement à partir de 25°C pour atteindre un maximum à 70°C (7%) traduisant une augmentation importante du caractère ductile du polymère. Les contraintes, calculées à partir de la section initiale des éprouvettes, sont apparentes et présentent un maximum à la température ambiante. Elles augmentent de -40°C à 25°C (de 62,7 à 73,9 MPa) puis diminuent ensuite pour les températures plus élevées (de 73,9 à 49,5 MPa). Le système B a un comportement fragile aux basses températures et ductile aux hautes températures.

Pour le système A, à 25°C, nous sommes plutôt en présence d'un système plus fragile de par la valeur plus faible de la déformation par rapport à celle du système B.

L'évolution du module d'Young est semblable au système précédent c'est-à-dire qu'il diminue au fur et à mesure que l'on augmente la température.

Les contraintes à la rupture atteignent un maximum à température ambiante mais voient leurs valeurs diminuer à -40°C et 70°C. Quant à la déformation, ces valeurs sont faibles à basse température, puis augmentent à température ambiante et n'évoluent pas voir même diminuent légèrement à haute température traduisant une fragilité du polymère.

Cette fragilité est la conséquence d'un système plus vitreux et d'une oxydation présente à la surface des échantillons, mise en évidence par spectroscopie Infrarouge au paragraphe 2.3.2.b.

Pour conclure, il est à craindre que le système B, qui répond au cahier des charges de l'infusion et qui tient ses promesses au niveau des propriétés thermomécaniques à l'état initial, présente une Tg (134°C) insuffisante en vieillissement. Le système A, qualifiée aéronautique, dont la réticulation a été optimisée (Tg = 214°C et  $\alpha = 98\%$ ) présente une légère oxydation en surface qui pourrait favoriser la diffusion de l'eau lors du vieillissement hygrothermique.



## CHAPITRE IV

### *Etude du vieillissement hygrothermique des systèmes polymériques*

---

<b>1 . Introduction .....</b>	<b>79</b>
<b>2 . Vieillissement hygrothermique des systèmes polymères : Etat de l'art .....</b>	<b>80</b>
2 . 1 . Interactions eau/polymère .....	80
2 . 2 . Cinétique de diffusion de l'eau dans le réseau polymère .....	84
2 . 3 . Effets de l'eau sur des systèmes polymères .....	85
2 . 3 . 1 . Effets physiques de l'eau sur les systèmes polymères .....	85
2 . 3 . 2 . Effets chimiques de l'eau sur les systèmes polymères : l'hydrolyse .....	87
<b>3 . Vieillissement hygrothermique des systèmes polymères : Etude expérimentale .....</b>	<b>88</b>
3 . 1 . Etude gravimétrique de l'absorption de l'eau .....	89
3 . 2 . Etude de l'évolution des propriétés thermomécaniques en fonction du vieillissement .....	93
3 . 2 . 1 . Système B .....	93
3 . 2 . 2 . Système A-185 .....	97
3 . 2 . 3 . Système A-150 .....	100
3 . 3 . Etude par Infrarouge des modifications chimiques des systèmes polymères .....	105
3 . 3 . 1 . Système B .....	106
3 . 3 . 2 . Système A-185 .....	108
3 . 3 . 3 . Système A-150 .....	109
3 . 4 . Caractérisation des systèmes polymères vieillis en traction .....	110
3 . 5 . Caractérisation de la tenue au choc des systèmes polymères vieillis .....	117
<b>4 . Conclusions .....</b>	<b>118</b>

---



## 1 . INTRODUCTION

La conception et la réalisation de pièces composites à matrice organique (CMO), en particulier de pièces structurales ou de grandes dimensions, sont un enjeu majeur dans de nombreux secteurs industriels : transports, génie civil, bâtiment, aéronautique, construction navale. Les gains potentiels apportés par ces matériaux sont connus et nombreux : réduction de la masse, intégration de fonctions, réduction des coûts.

Le comportement à long terme des CMO dépend de la matrice et du renfort utilisés, des additifs, de la pureté, de la masse moléculaire des monomères, de la nature des renforts et de l'orientation des fibres. Pour les matériaux thermodurcissables, il dépend aussi de la qualité des monomères et du degré de polymérisation.

Pour évaluer le comportement à long terme d'une structure CMO et établir des lois de comportement fiables, il est nécessaire de s'intéresser à chacun de ses composants de manière séparée et de manière conjointe, sans oublier ses conditions de mise en œuvre. Il ne faut pas oublier l'interface entre les fibres et la matrice qui est très souvent un lieu privilégié de dégradation. Cela nécessite de coupler les résultats d'analyse physico-chimique avec les résultats d'analyse mécanique, et de quantifier les évolutions des propriétés au cours du temps.

Les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques mesurées précédemment sur des échantillons de polymère à l'état initial sont importantes pour valider le cahier des charges demandé par l'industriel.

Cependant, pour répondre à des critères de durabilité sur du long terme, une étude de vieillissement de ces systèmes polymères est nécessaire.

Le type de vieillissement est choisi en fonction des conditions environnementales ou des contraintes auxquelles le matériau peut être confronté au cours de sa mise en service. Ainsi, l'eau et la température sont deux facteurs environnementaux auxquels les systèmes polymères sont sensibles. Par conséquent, le vieillissement est de type hygrothermique et les conditions d'exposition retenues sont une température de 70°C et un taux d'humidité de 85%.

Cette étude a pour but de déterminer les conséquences de la diffusion de l'eau et de la température sur les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques de la matrice.

Ce quatrième chapitre débute par un état de l'art sur les conséquences d'un vieillissement hygrothermique sur les matrices polymères et plus précisément à la diffusion de l'eau en leur sein.

Vient ensuite l'étude expérimentale du vieillissement hygrothermique où nous déterminons l'effet de la diffusion de l'eau sur les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des différentes matrices seules. L'étude prend en compte les deux systèmes polymères, à savoir les systèmes A et B. Pour le système A, les deux cycles de polymérisation sont pris en considération afin d'évaluer la dégradation de ces propriétés au cours du vieillissement en fonction du taux de conversion.

## **2 . VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES SYSTEMES POLYMERES : ETAT DE L'ART**

### **2 . 1 . Interactions eau/polymère**

Les solvants polaires, comme l'eau, peuvent agir naturellement en fonction du type plus ou moins polaire d'un polymère (selon les groupes chimiques le constituant).

L'état de l'art recense différents modes de vieillissement. Il apparaît : le vieillissement humide par plastification [COLOMBINI 2002], par dégradation du polymère par hydrolyse [ENNIS 1989] [XIAO 1998], par gonflement différentiel lié à des gradients de concentrations [MERDAS 2002] [VANLANDINGHAM 1999] mais également par endommagement. Les différents travaux montrent une influence du vieillissement hygrothermique en fonction du temps d'exposition. En règle générale, durant le vieillissement hygrothermique les propriétés mécaniques des polymères diminuent [DYAKONOV 1996] [POPINEAU 2005]. Pour des temps courts d'exposition, une plastification réversible apparaît tandis que pour des temps longs, des gonflements et des fissures peuvent être recensés. Ces phénomènes s'expliquent par :

- l'affinité de la matrice pour l'eau ou son hydrophilie,
- la vitesse de pénétration de l'eau dans le polymère ou diffusion.

L'hydrophilie peut être expliquée par l'existence d'interactions spécifiques entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère [ADAMSON 1980] [BELLENGER 1989] [MOREL 1985] [TCHARKHTCHI 2000]. La diffusion est, quant à elle, fonction de la morphologie [GUPTA 1985], de la mobilité moléculaire

[CUKIERMAN 1991] et du volume libre du polymère [ADAMSON 1980] [VRENTAS 1985]. Il existe une interaction forte entre le polymère et l'eau influant sur la diffusion de manière non négligeable. Par conséquent, l'hydrophilie et la diffusion sont deux caractéristiques physiques fortement liées.

Dans l'objectif de comprendre les effets de l'humidité sur la résine époxyde, il est essentiel de connaître les interactions entre l'eau et la résine. L'état de l'art montre que de nombreux travaux s'attachent à comprendre les modes de diffusion mais les interactions entre l'eau et la résine époxyde ne sont pas totalement comprises. Nous notons, tout de même, deux approches : l'approche des volumes libres et une seconde approche prenant en considération les interactions fortes de l'eau sur certains groupements fonctionnels hydrophiles.

L'approche des volumes libres fait état que l'eau diffuse dans la résine époxyde et réside dans les espaces libres de telle manière que les interactions entre l'eau et le réseau polymère sont considérées comme négligeables et ne sont donc pas prises en compte.

Dans cette approche, les volumes libres des systèmes polymères sont occupés par l'eau dite libre [ADAMSON 1980]. L'eau ainsi présente dans le système polymère peut, à l'état libre, venir s'agglomérer et former des agrégats nommés "clusters" [COTUGNO 2001] [MAXWELL 1983] [POPINEAU 2005] [VANLANDINGHAM 1999]. Leur formation semble due aux molécules d'eau libres ayant diffusées au début de l'immersion en atmosphère humide. Il existe cependant une limite à leur apparition qui semble inexistante pour de faibles taux d'humidité relative. De plus, la formation de "clusters" est d'autant plus importante que le système est peu polaire [KARAD 2005]. De par leurs faibles interactions avec les chaînes polymères, les agrégats auront une diffusion inférieure à celle des molécules individuelles [KARAD 2005] [POPINEAU 2005].

La seconde approche prend en compte les interactions fortes de l'eau avec certains groupements fonctionnels hydrophiles tels que l'hydroxyle ou l'amine dans un système polymère époxyde.

Ainsi, les groupements hydrophiles des systèmes polymères forment des liaisons hydrogènes avec l'eau créant ainsi l'eau dite liée [LEE 1998] [VRENTAS 1985] [SOLES 2000] [XIAO 1998]. La quantité d'eau maximale par mole de matière  $m_{\infty}$  peut être évaluée à l'aide de l'expression (4) suivante :

$$m_{\infty} = 18 \frac{H}{M} \quad (4)$$

où  $M$  est la masse molaire de l'unité monomère ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $H$  est la somme des contributions  $H_i$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) des groupements élémentaires  $i$  des motifs du monomère [BELLENGER 1989] [MOREL 1985]. Ces contributions  $H_i$  peuvent être considérées comme des valeurs « universelles » si la contribution du groupement considéré est indépendante de son environnement structural.

Or pour les réseaux époxy-amine, les liaisons hydrogènes internes sont en compétition avec les liaisons polymère-eau, il est alors impossible de considérer ces valeurs comme « universelles ». De plus, l'influence des groupements hydrophiles dans la diffusion et le transport des molécules d'eau est liée à leur mobilité et leur accessibilité, par conséquent à la nature des groupements latéraux. Il est alors possible d'attribuer l'augmentation pseudo-parabolique de la masse d'eau absorbée à saturation avec la concentration en groupements OH à l'augmentation des paires OH actives vis-à-vis de l'eau (diminution de la distance moyenne entre sites OH) [MERDAS 2002] [TCHARKHTCHI 2000].

Zhou [ZHOU 1999 I] [ZHOU 1999 II] a montré qu'il existe deux types de molécules d'eau liées classées par type en fonction du nombre de liaisons hydrogènes qu'elles forment avec le système polymère. Il recense le Type I et le Type II (Figure IV.1). L'eau liée de Type I correspond aux molécules d'eau formant une seule liaison hydrogène avec le réseau polymère. Cette liaison possède une faible énergie d'activation (liée à l'énergie de cohésion entre atomes), autour de  $42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Les molécules d'eau formant plusieurs liaisons hydrogènes avec le système polymère sont appelées eau liée de Type II.

A l'inverse des molécules de Type I, ces dernières possèdent une plus haute énergie d'activation, aux alentours de  $63 \text{ kJ.mol}^{-1}$  limitant ainsi l'annulation des ponts hydrogènes par apport énergétique lors de la désorption. Ce phénomène est présenté sur la Figure IV.2. Les travaux ont permis d'observer que le nombre de molécules de Type I est supérieur au nombre de molécules de Type II dans les polymères vieillis [ZHOU 1999 II]. L'augmentation du taux de molécules de Type II est fonction de la température et de la durée du vieillissement.

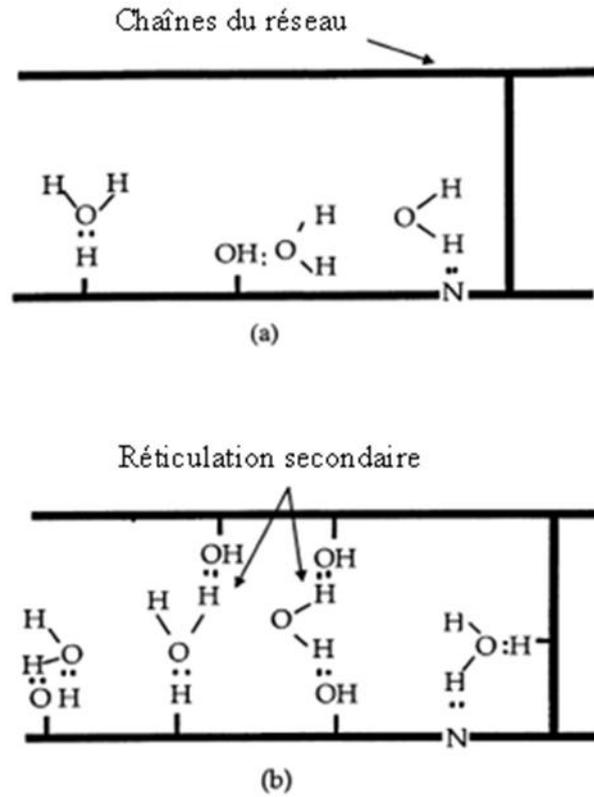


Figure IV.1 : Complexes possibles d'eau liée dans le réseau époxyde : (a) liaison de type I, (b) liaison de type II [ZHOU 1999 I]

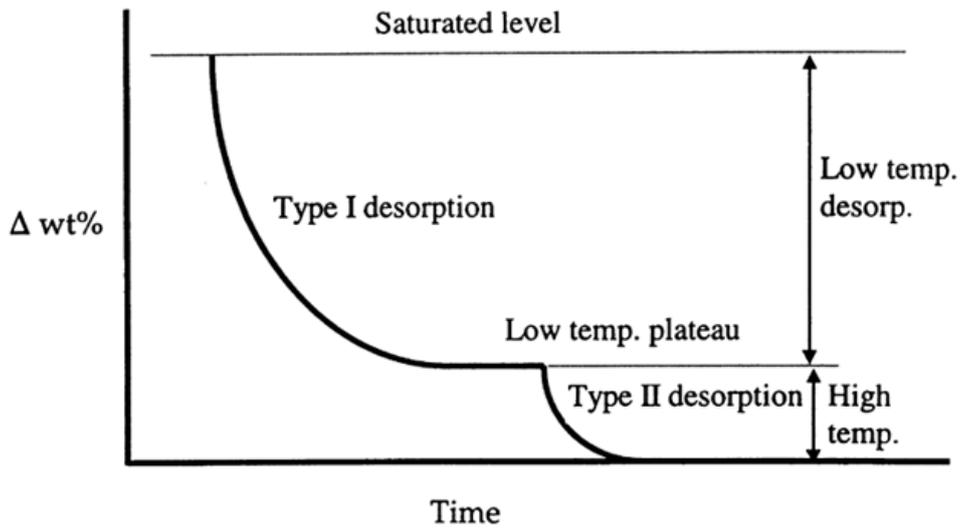


Figure IV.2 : Schéma du procédé de désorption [ZHOU 1999 I]

## 2 . 2 . Cinétique de diffusion de l'eau dans le réseau polymère

Le premier problème rencontré lors d'une étude de diffusion de l'eau dans les matériaux polymères est la détermination de la concentration du diffusant à tout instant et en tout point du polymère. Pour ce faire, il faut choisir un modèle de diffusion et en déterminer les paramètres.

Alfrey et Frisch proposent une classification des modes de diffusion de l'eau dépendant de sa vitesse de diffusion et de la relaxation du matériau observée lors de la diffusion [ALFREY 1996] [FRISCH 1980]. Ils recensent :

- la diffusion de type Fickienne où la vitesse de diffusion est lente comparée aux phénomènes de relaxation dus aux modes mécaniques et structuraux du système polymère/eau,
- les modes non-fickiens ou dit anormaux [HOPFENBERG 1974] se produisant pour des vitesses de diffusion et de relaxation identiques,
- le cas II ou supercas II pour lequel la vitesse de diffusion est très rapide comparée à la relaxation moléculaire de polymère pendant la diffusion.

### Le comportement Fickien :

Ce modèle fait l'hypothèse d'une vitesse de diffusion  $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$  proportionnelle au gradient de concentration d'eau (C) sans tenir compte d'aucun type d'interaction polymère/eau. Il est alors possible d'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \cdot \text{grad}(C) \quad (5)$$

où D représente le coefficient de diffusion du liquide à travers le polymère.

Une solution analytique, dans le cas d'une plaque infiniment grande d'épaisseur e, évalue le rapport entre la teneur en diffusant (Mt) et la teneur à saturation (M $\infty$ ) en fonction du temps d'immersion :

$$\frac{Mt}{M\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{(-D \cdot (2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{e^2})} \quad (6)$$

Lorsque la prise en eau n'excède pas un taux massique de 5%, l'équation 6 devient :

$$\frac{Mt}{M\infty} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (7)$$

Il est alors possible de déterminer le coefficient de diffusion Fickien d'un système présentant une diffusion Fickienne à coefficient de diffusion constant. Les valeurs de ce coefficient relevées dans la littérature sont usuellement comprises entre  $0,1 \cdot 10^{-12}$  et  $10 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour un système époxyde et montrent une nette augmentation avec la température d'immersion du milieu humide [GLEDHILL 1980] [KAPLAN 1991] [MIKOLS 1982].

Il apparaît cependant, un ralentissement de la diffusion lié aux interactions créées entre l'eau diffusée et le matériau polymère limitant ainsi l'utilisation du modèle de Fick pour expliquer la diffusion dans les polyépoxydes.

D'autres modèles peuvent donc aussi être utilisés afin de décrire des processus de diffusion plus complexes.

### 2 . 3 . Effets de l'eau sur des systèmes polymères

La diffusion de l'eau dans les époxydes engendre des changements sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du réseau. Certains changements ont une action physique présentant un caractère réversible. Ainsi, le polymère retrouve son intégrité après un séchage complet qui peut nécessiter une haute température de séchage. C'est le cas le plus souvent observé pour la plastification et le gonflement. D'autres effets peuvent se superposer aux effets physiques et ont un caractère irréversible car le réseau est irrémédiablement affecté suite à un endommagement et/ou une hydrolyse des matériaux.

#### 2 . 3 . 1 . *Effets physiques de l'eau sur les systèmes polymères*

##### 2 . 3 . 1 . a . *Plastification*

Une des premières constatations effectuée lors des études sur les interactions eau/époxyde est la plastification. Ce phénomène s'explique par la pénétration des molécules d'eau dans le réseau tridimensionnel brisant les liaisons secondaires de type Van der Waals ou les liaisons hydrogènes entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines venant se lier préférentiellement à une molécule d'eau, comme décrit sur la Figure IV.3.

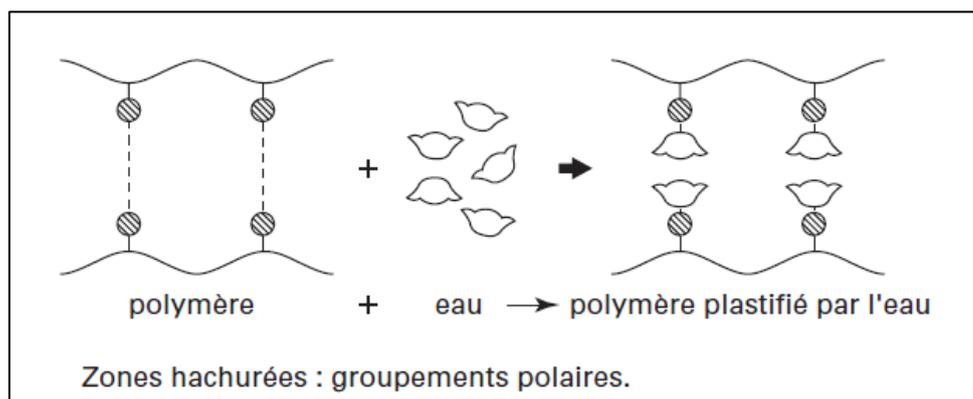


Figure IV.3 : Description du procédé de plastification [VERDU 2000]

La rupture des liaisons entre les chaînes, qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue a des conséquences sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du polymère [ENNIS 1989] [MAGGANA 1999] [MOREL 1985] [MORGAN 1980].

Les modifications visibles sur les propriétés mécaniques sont une diminution du module élastique et de la contrainte accompagnée d'une augmentation de l'allongement à la rupture [VERDU 2000].

La température de transition vitreuse diminue aussi sous l'effet de la plastification et peut selon le système perdre jusqu'à 20°C [APICELLA 1979] [IVANOVA 2000] [MOY 1980]. Cet effet est réversible puisqu'après séchage, la valeur de la Tg est retrouvée [LE HUY 1990].

La présence des deux types d'eau liée (type I et II) définis par Zhou dans le système polymère a une influence notable sur la température de transition vitreuse Tg mais de manière différente. En effet, l'eau liée de Type I joue le rôle de plastifiant et va faire chuter la Tg. En revanche, la formation d'interactions de Type II par la création d'un réseau secondaire peut contribuer à augmenter la Tg. La Tg mesurée après vieillissement hygrothermique est donc une combinaison de ces deux mécanismes [ZHOU 1999 I] [ZHOU 1999 II].

#### 2.3.1.b. Gonflement

De nombreuses études font référence au gonflement d'un système polymère sous l'effet de l'eau. Dans le cas d'échantillons à base de résine pure, le gonflement se traduit par un changement volumétrique de ces derniers dû à l'absorption d'humidité. La polarité des molécules d'eau permet de former des liaisons hydrogènes avec les

groupements hydroxyles présents sur la chaîne moléculaire du polymère. Les liaisons hydrogènes interchaînes (entre deux groupements hydroxyles du système) sont alors rompues. Une molécule d'eau s'insère entre deux chaînes et augmente ainsi la distance entre les chaînes. Cette eau est dite liée et entraîne donc un gonflement du matériau.

#### *2. 3. 1. c. Microfissures*

Lors de conditions de vieillissement spécifiques (cycles de température, humidité, température trop élevée...), des microfissures sans scission chimique des chaînes peuvent apparaître [NGONO 1999] [VERDU 2000]. Elles sont issues de contraintes mécaniques créées durant l'absorption d'eau et conduisent à la perte des propriétés aux hautes températures.

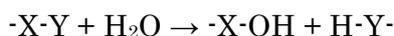
#### *2. 3. 2. Effets chimiques de l'eau sur les systèmes polymères : l'hydrolyse*

Les effets chimiques se superposent aux effets physiques et sont irréversibles. La spectroscopie Infrarouge est alors une technique permettant l'observation de l'évolution de la structure chimique du polymère.

La molécule d'eau est capable d'établir des liaisons hydrogènes relativement fortes avec les groupes polaires portés par le polymère. Dans le cas de résines époxydes, les groupements polaires qui ont une affinité avec l'eau sont :

- Les hydroxyles formés lors de la réaction du durcisseur avec les groupements oxyranes,
- Les groupements phénoliques-éthers présents dans les époxydes à base de bisphénol A,
- Les groupements amines présents dans certains durcisseurs.

L'une des causes du vieillissement chimique est l'hydrolyse traduite par la réaction ci-dessous :



L'hydrolyse conduit donc à une coupure des chaînes macromoléculaires. Cette réaction peut être catalysée par divers acides, bases ou sels selon le cas. Le processus de coupure de chaînes statiques a des conséquences sur les propriétés mécaniques

entraînant par exemple une augmentation de la masse entre points de réticulation expliquant une diminution des modules élastiques lors du vieillissement [LEE 1998] [XIAO 1998].

Dans ce contexte, nous cherchons à identifier l'influence du vieillissement hygrothermique sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des systèmes polymères étudiés. La cinétique de sorption et désorption de l'eau au sein des réseaux est quantifiée par étude gravimétrique. Une étude par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier vient appuyer cette dernière afin de permettre la qualification des modifications chimiques du réseau induites après vieillissement. Des études rhéologiques en torsion rectangulaire, par traction et la détermination de la résilience sont menées pour définir l'évolution des performances mécaniques et thermomécaniques au cours du vieillissement.

### **3 . VIEILLISSEMENT HYGROTHERMIQUE DES SYSTEMES POLYMERES : ETUDE EXPERIMENTALE**

L'étude en vieillissement des systèmes polymères a pour but de déterminer quelles sont les conséquences irréversibles de la température et de la pénétration de l'eau sur leur structure chimique et sur leurs propriétés mécaniques.

Rappelons que les trois systèmes polymères étudiés dans ce chapitre sont :

- Système B
- Système A polymérisé à 150°C pendant deux heures avec un taux de conversion de 89% (noté A-150)
- Système A polymérisé à 185°C pendant deux heures avec un taux de conversion de 98% (noté A-185)

Le vieillissement hygrothermique de toutes les éprouvettes est réalisé à 70°C avec une humidité relative de 85%.

### 3. 1. Etude gravimétrique de l'absorption de l'eau

Afin de connaître la cinétique d'absorption d'eau du matériau polymère, six échantillons de chaque système polymère de dimensions  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  ont été placés dans une enceinte climatique à  $70^\circ\text{C}$  et 85% HR. Ces échantillons ont été régulièrement pesés après un rapide séchage en surface avec du papier absorbant.

Les courbes de la Figure IV.4 montrent la prise en masse en fonction du temps pour les trois systèmes polymères au cours d'un vieillissement d'une durée de 31 mois (soit environ 22000 heures).

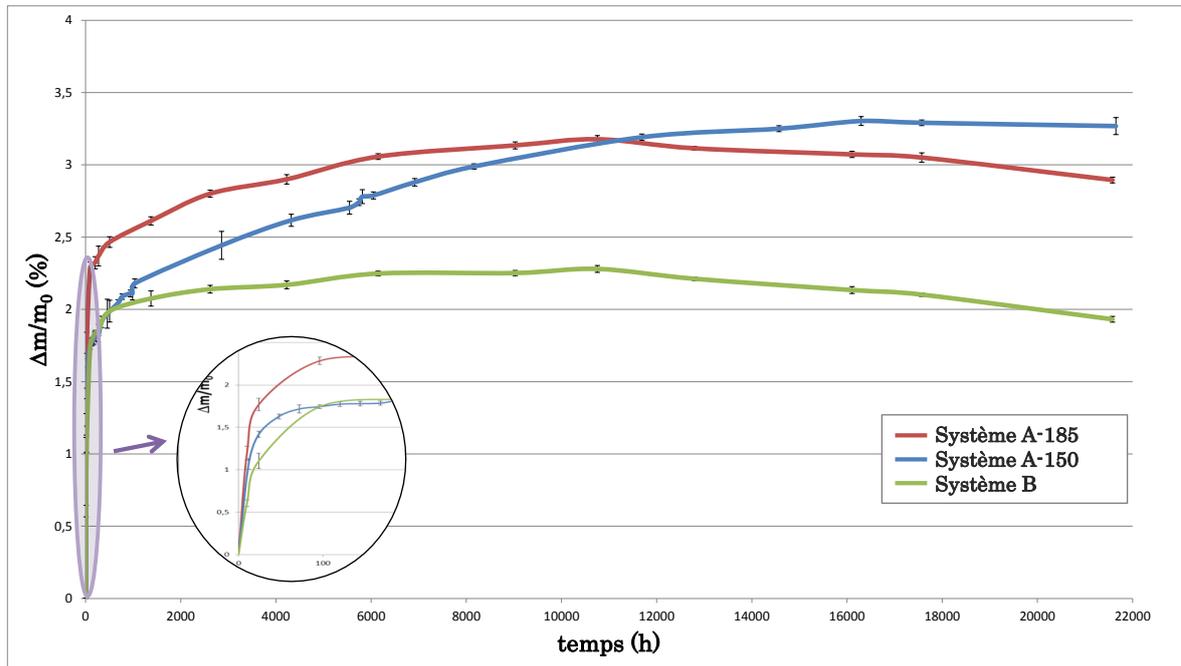


Figure IV.4 : Courbes de prise en masse des échantillons en fonction du temps

Les résultats montrent que cette prise en masse s'effectue en trois phases.

A des temps courts (0 à 100h), nous avons une augmentation rapide et linéaire de la masse pour les trois systèmes.

Elle est suivie d'une deuxième phase, comprise entre 24 et 12000 heures (environ 18 mois), où la prise en eau diminue pour les trois systèmes. Mais les comportements sont tout de même différents. En effet, il est à noter une prise en eau plus importante pour les systèmes polymères A que pour le système B avec pour ce dernier une plus faible prise en masse jusqu'à 12000 heures. Si l'on compare les échantillons fabriqués en polymère A avec les deux cycles de polymérisation, nous constatons une prise en masse dès les premiers temps de vieillissement plus importante pour les échantillons A-185 conduisant à une tendance à saturation vers 12000 heures. Pour les

échantillons A-150, la prise en masse au cours de la deuxième phase augmente continuellement jusqu'à 12000 heures. Elle se stabilise lentement au cours d'une troisième phase comprise entre 12000 et 22000 heures (31 mois). Pour les deux autres systèmes, B et A-185, la prise en masse diminue au cours de cette dernière phase.

La Figure IV.5 suivante représente la masse d'eau absorbée  $M(t)$  en fonction de la racine carrée du temps, rapportée à l'épaisseur des échantillons.

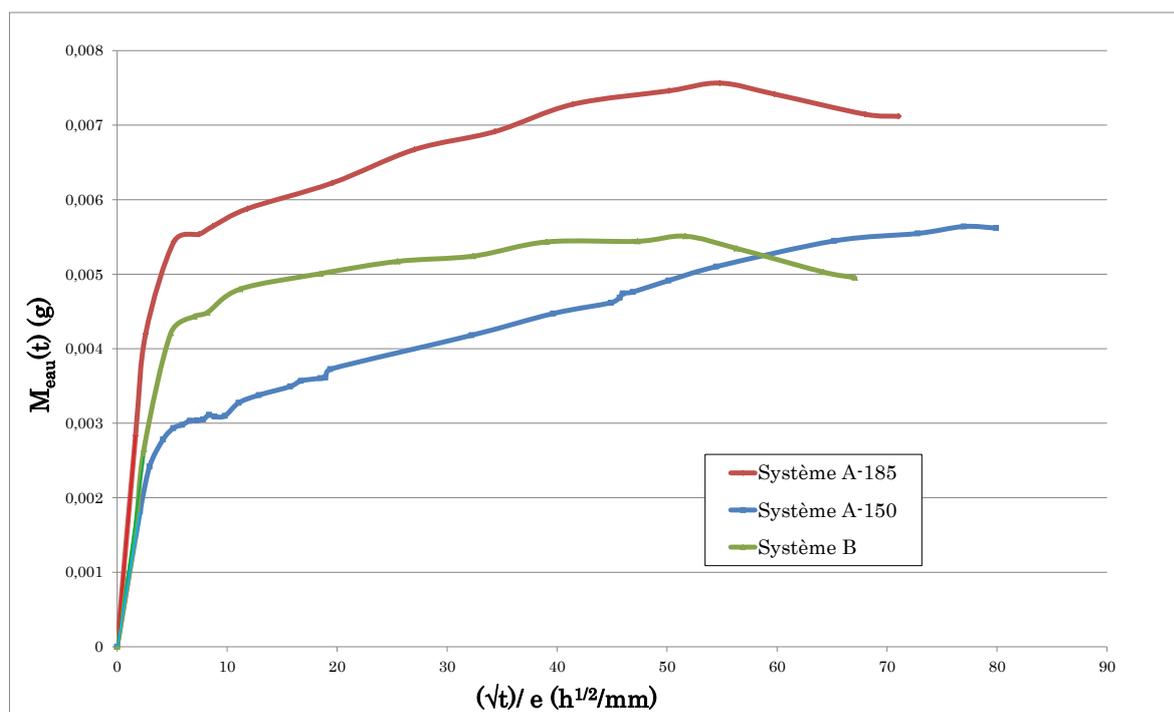


Figure IV.5 : Masse d'eau absorbée au sein des systèmes polymères

Aux premiers temps d'absorption d'eau, la variation de la prise en masse est linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Ceci indique un transport de type Fickien et ce, pour les trois systèmes dans cette première phase.

Ensuite, dans une seconde phase la sorption diminue sans pour autant se stabiliser comme dans le cas de la diffusion Fickienne. L'eau ne diffuse donc plus librement dans le polymère suivant un gradient de concentration. La prise en masse continue à augmenter mais avec une pente initiale plus faible. Nous avons diffusion d'eau sur laquelle vient se greffer un phénomène de piégeage comme on le retrouve dans le modèle de Langmuir. Pour les systèmes B et A-185, la courbe présente une troisième phase dans laquelle la prise en masse diminue.

En se basant sur le modèle de Fick, nous pouvons donc calculer le coefficient de diffusion pour les temps courts suivant l'équation (8) suivante en considérant une

teneur à saturation  $M_\infty$  à 0,00442 g pour B, 0,00535 g pour A-185 et 0,00293 g pour A-150 :

$$D_c = \pi \cdot \left(\frac{1}{4M_\infty}\right)^2 \cdot \left(\frac{dM_t}{d(\sqrt{t/e})}\right)^2 \quad (8)$$

Les résultats sont donnés dans le Tableau IV.1 suivant :

	Coefficient de diffusion $D_c$ ( $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ( $\pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ )
A-185	$5,6 \cdot 10^{-6}$
A-150	$5,2 \cdot 10^{-6}$
B	$3,2 \cdot 10^{-6}$

Tableau IV.1 : Coefficient de diffusion de l'eau pour les trois systèmes polymères

Les coefficients de diffusion calculés sont de l'ordre de ceux relevés dans la littérature pour des systèmes époxydes [CHATEAUMINOIS 1991] [DE NEVE 1993].

Il est à noter que le coefficient de diffusion pour le système B est inférieur à celui du système A. Ceci confirme donc une diffusion de l'eau plus rapide dans A par rapport à B. Si nous comparons les polymères A entre eux, les valeurs des coefficients valident une diffusion plus rapide pour le A-185.

Nous observons également que pour un même temps de vieillissement, le polymère A-185 absorbe une masse plus importante d'eau par rapport aux autres systèmes, et surtout par rapport au A-150 pour lequel la masse d'eau absorbée est la plus faible.

Si nous comparons le système B au système A, il est probable que la différence des coefficients de diffusion soit due à la présence de moins de sites polaires dans le polymère A privilégiant la cinétique de diffusion à celle d'absorption des molécules d'eau sur les macromolécules.

Si nous confrontons les systèmes A réalisés avec les deux cycles de polymérisation, le A-185 possède un coefficient de diffusion et une prise en masse supérieurs à ceux du A-150. L'origine de cette disparité est peut-être due à plusieurs paramètres prépondérants comme le volume libre et la sensibilité du réseau polymère aux effets du vieillissement.

En effet, les taux de conversion entre les deux systèmes A n'étant pas similaire (89% pour A-150 et 98% pour A-185), la diffusion de l'eau devrait être plus importante dans

le A-150, ce qui n'est pas le cas. Nous sommes sûrement en présence d'une compétition entre le lessivage de la phase soluble du polymère et la diffusion de l'eau. Il est également possible que l'oxydation initiale, présente à la surface des échantillons A-185, génère des porosités ou des micro-fissures. Ces couches oxydées poreuses au contact des molécules d'eau augmentent la cinétique de diffusion du A-185 par rapport au A-150.

La diminution de la prise en masse à partir de 12000 heures pour le système A-185 et B est probablement due à un phénomène d'hydrolyse couplé à un phénomène de lessivage.

Afin de mettre en évidence cette différence de comportement des polymères vis-à-vis de l'eau, nous avons réalisé des essais de désorption à 140°C, qui est la température de désorption théorique décrite par Zhou [ZHOU 1999 I].

La Figure IV.6 présente les courbes de désorption pour les trois systèmes après un vieillissement de plus de 22000 heures.

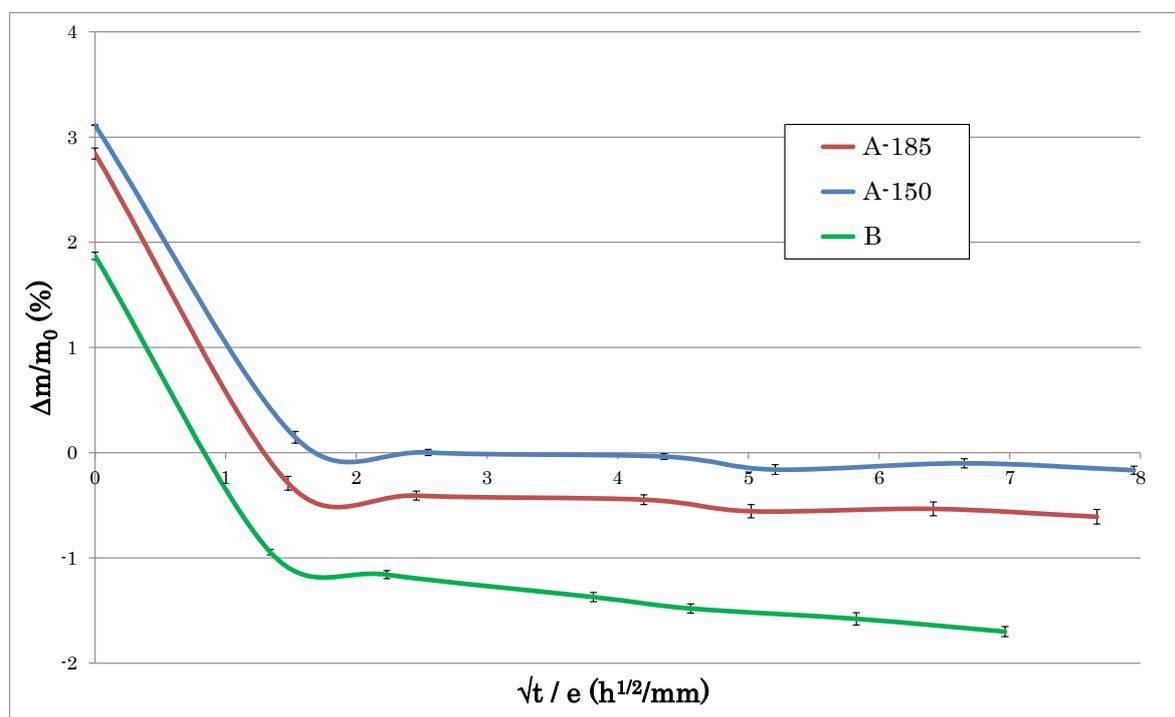


Figure IV.6 : Courbe de désorption à 140°C pour les trois systèmes

Les résultats montrent une désorption qui se stabilise rapidement pour les systèmes A, autour de -0,6% pour le A-185 et -0,2% pour le A-150. Le système B voit aussi sa masse chuter après désorption mais celle-ci ne se stabilise pas et atteint -1,7% au bout de 175 heures de désorption.

Pour les trois polymères, cette diminution de masse par rapport à la masse initiale dès 175 heures soit 7 jours de désorption, montre qu'il y a dégradation du polymère par un phénomène d'hydrolyse et de lessivage sans pour autant renseigner sur la présence ou pas d'eau liée par des interactions relativement fortes. Par contre, même si le A-150 n'est pas complètement réticulé, la perte de masse par hydrolyse est moindre que celle du A-185. L'oxydation initiale mise en évidence après la polymérisation participe donc à l'endommagement du polymère. Une étude par torsion rectangulaire et par analyse infrarouge va donc nous permettre d'apporter des éventuelles réponses sur les modifications structurelles et morphologiques engendrées par la diffusion de l'eau.

### **3. 2. Etude de l'évolution des propriétés thermomécaniques en fonction du vieillissement**

Afin de quantifier l'effet du vieillissement sur les caractéristiques mécaniques et thermomécaniques des trois systèmes polymères, plusieurs essais ont été réalisés sur des éprouvettes ayant subi les mêmes conditions de vieillissement, à savoir 70°C et 85% HR. Les dimensions des différentes éprouvettes ont été présentées dans les chapitres précédents.

Trois échantillons, par système polymère et par temps de vieillissement, ont été testés pour garantir la reproductibilité de l'essai.

Par souci de concision, tous les temps de vieillissement ne sont pas représentés. Mais les courbes obtenues pour tous les temps de vieillissement sont représentées en Annexe 2.

#### ***3. 2. 1. Système B***

Les courbes regroupées dans la Figure IV.7 montrent, pour le système polymère B, l'évolution des modules de cisaillement élastiques en fonction du temps de vieillissement.

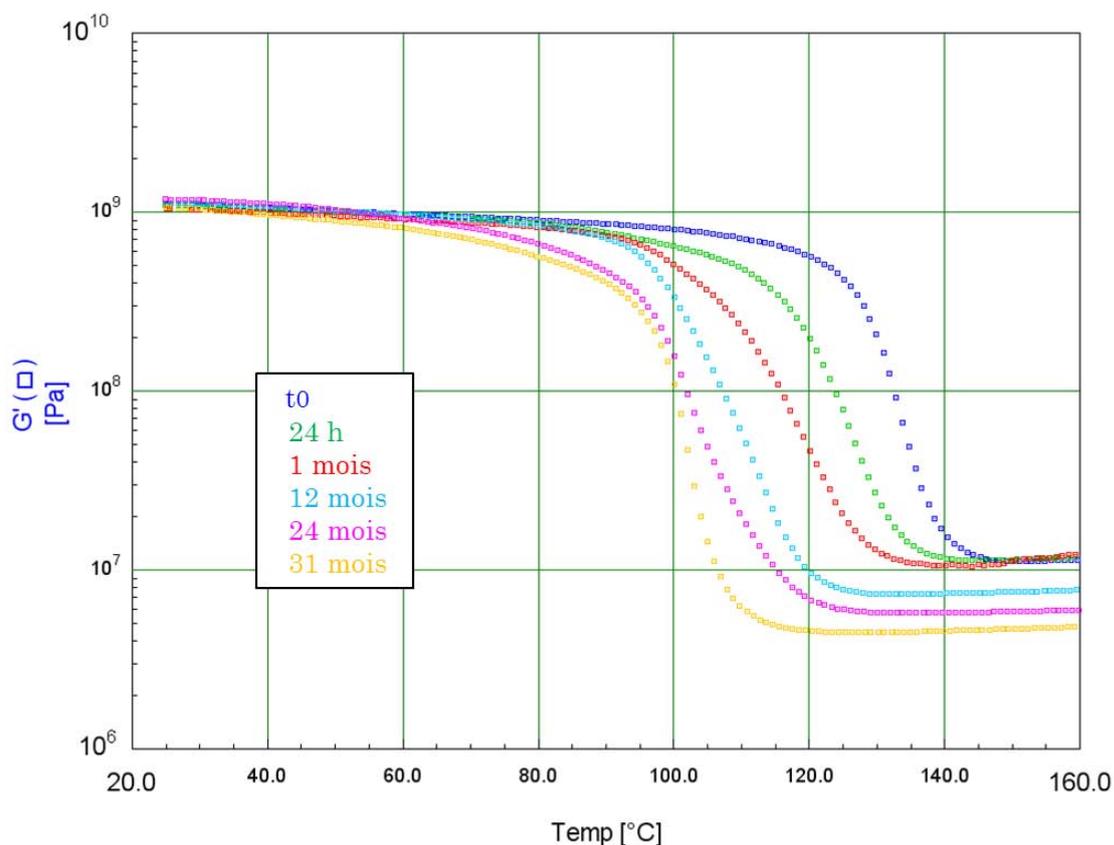


Figure IV.7 : Evolution du module élastique  $G'$  du système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

Le module vitreux varie très peu avec la durée du vieillissement et sa valeur est autour de  $1,07 \cdot 10^9 \pm 0,4$  Pa. Cependant, nous observons une réduction du plateau vitreux conduisant à une perte des propriétés du matériau au cours du vieillissement. De plus, il est à noter une diminution du module caoutchoutique. Le calcul de la masse entre points d'enchevêtrement, par l'équation 3 du chapitre 3, montre une augmentation au cours du vieillissement. La valeur de  $M_c$  passe de  $359 \pm 10$  g.mol<sup>-1</sup> pour les échantillons non vieillis à  $847 \pm 10$  g.mol<sup>-1</sup> pour les échantillons vieillis 31 mois.

Cette augmentation est en accord avec les hypothèses avancées lors de l'étude gravimétrique, à savoir une probable hydrolyse des chaînes macromoléculaires pour les temps de vieillissement les plus longs conduisant à une modification chimique par création de groupements hydroperoxydes.

Afin de mieux visualiser les relaxations associées à la diffusion de l'eau, nous avons représenté le facteur de perte  $\tan(\delta)$  (Figure IV.8).

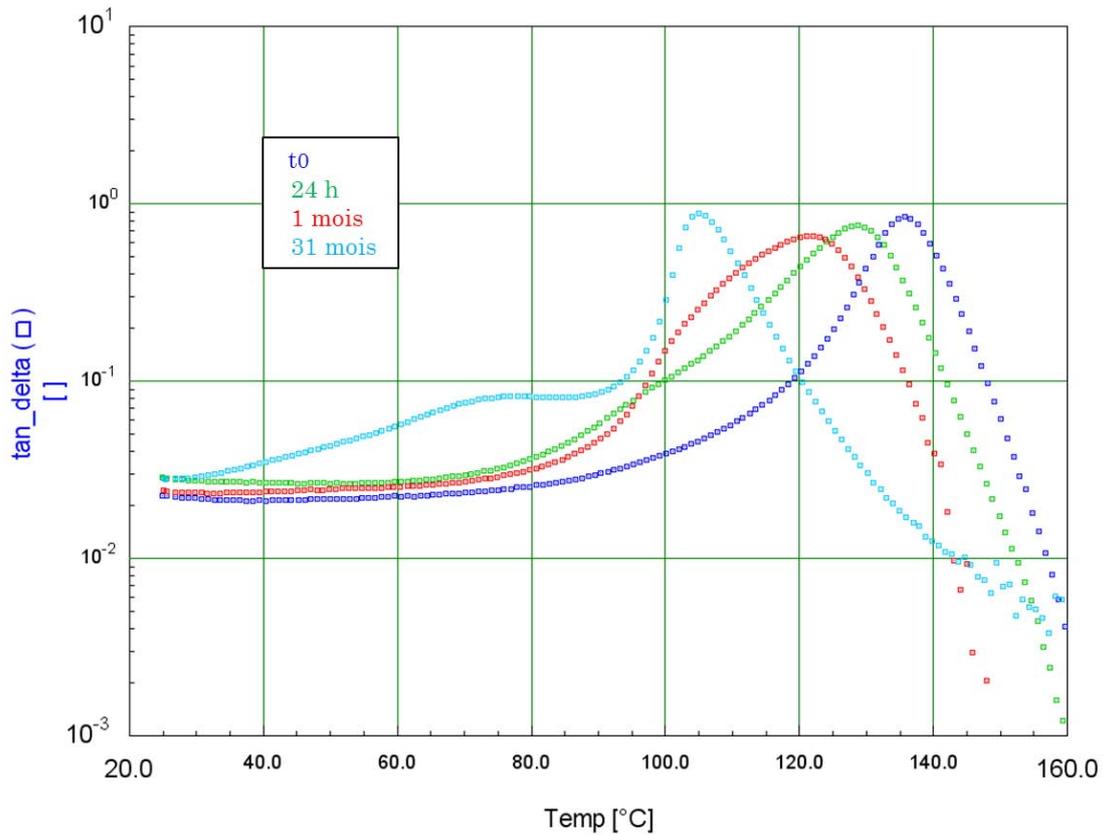


Figure IV.8 : Evolution de  $\tan(\delta)$  du système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

Dès les premiers temps de vieillissement (24h), le pic associé à la relaxation principale s'élargit avec apparition d'un épaulement, montrant une distribution hétérogène de la taille des chaînes moléculaires due à la présence d'eau dans la structure. Par la suite, un dédoublement du pic apparaît pour des temps de vieillissement très longs, à savoir plus de 15 mois.

Les deux relaxations diminuent en température avec le temps de vieillissement pour passer de 122°C et 102°C après un mois de vieillissement à 105°C et 76°C après 31 mois de vieillissement.

Comme pour l'étude gravimétrique après désorption, nous avons choisi 140°C comme température de désorption.

La Figure IV.9 présente les courbes d'un échantillon non vieilli, vieilli 31 mois et vieilli 31 mois et désorbé.

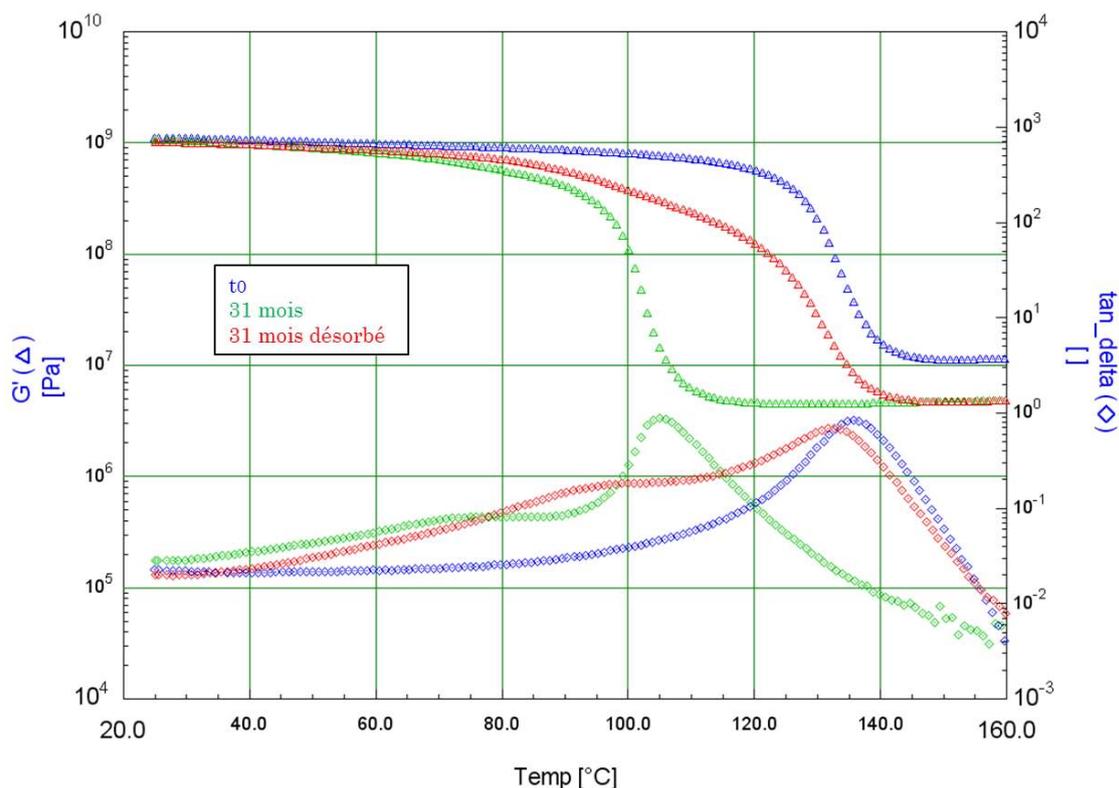


Figure IV.9 : Evolution thermomécanique du système B désorbé

La courbe relative à l'échantillon désorbé montre toujours l'existence d'une relaxation secondaire mais dont la température a augmenté pour passer de 78°C à 95°C.

En ce qui concerne la  $T_{\alpha'}$  (valeur en température due à la transition associée au maximum de  $\tan\delta$ ), sa valeur a augmenté après désorption de 28°C soit 133°C et se rapproche de la  $T_{\alpha'}$  initiale (136°C) sans pour autant l'atteindre.

Il est donc probable que les deux types d'eau liée coexistent. Le premier type, facilement « désorbable » car une seule liaison existe entre les molécules d'eau et le réseau polymère. Pour le second type, les molécules d'eau et le système polymère forment plusieurs liaisons hydrogènes. Il semblerait que le second type de molécules d'eau prédomine pour les échantillons vieillis 31 mois de par la présence d'eau résiduelle après désorption à 140°C pendant 24 heures. Une exposition plus longue de l'échantillon à 140°C aurait permis de « sécher » complètement l'échantillon mais comme la température de transition vitreuse du polymère vieilli mis à désorber est égale à 105°C, une exposition prolongée à 140°C aurait endommagé le matériau et masqué ainsi le phénomène étudié.

### 3. 2. 2. Système A-185

Pour le système A polymérisé à 185°C pendant deux heures, les résultats du vieillissement hygrothermique sont présentés en Figure IV.10.

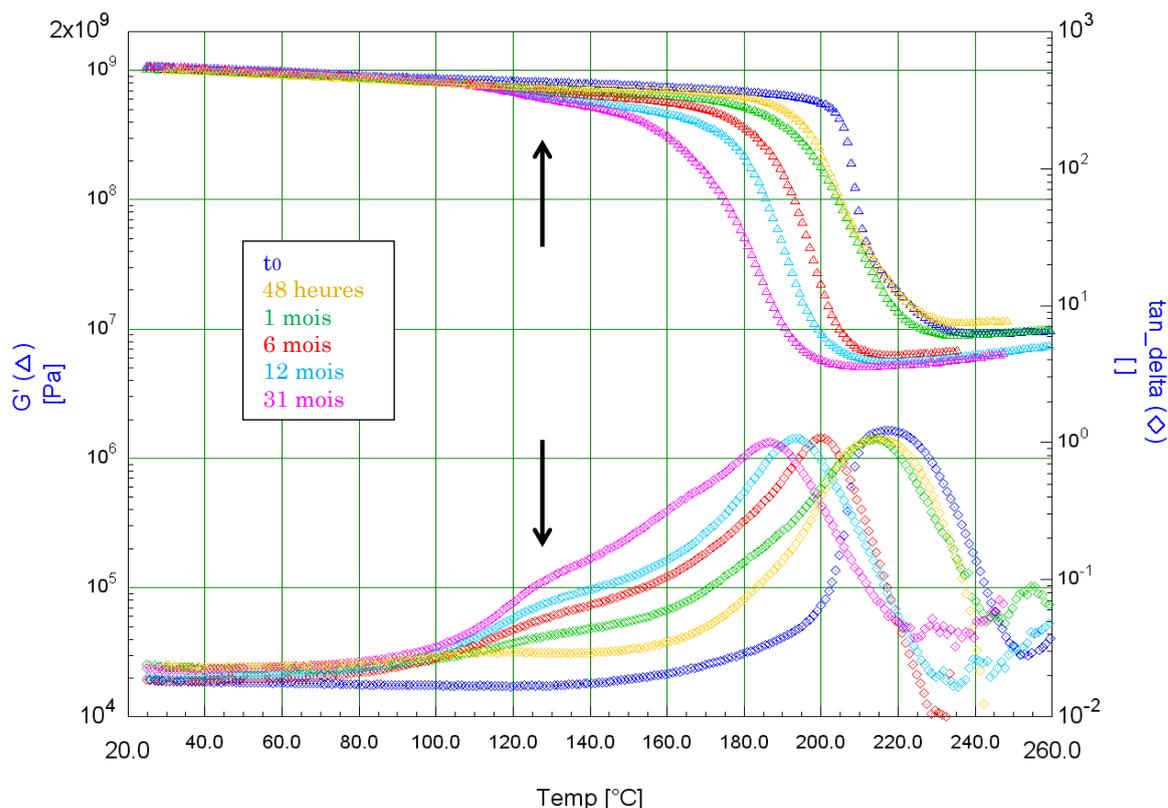


Figure IV.10 : Evolution thermomécanique du système A-185 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

La  $T\alpha'$  diminue pour passer de 220°C à 187°C au bout de 31 mois de vieillissement. Le module vitreux  $G'$  à 25°C ne varie pas en fonction du vieillissement par contre nous remarquons une diminution du module caoutchoutique, conduisant à une augmentation de la masse entre nœuds de réticulation  $M_c$ . Sa valeur passe de  $526 \pm 10 \text{ g.mol}^{-1}$  (valeur obtenue pour des échantillons non vieillis) à  $897 \pm 10 \text{ g.mol}^{-1}$  au bout de 31 mois de vieillissement. Cette augmentation est due à un effet de dilution du polymère dans l'eau, voire des modifications chimiques par création d'hydroperoxydes. Il est à noter également l'apparition d'une relaxation secondaire dès 48 heures de vieillissement dont la valeur évolue pour atteindre 130°C dès 6 mois de vieillissement.

Pour connaître l'origine de cette relaxation secondaire, nous avons désorbé des échantillons vieillis à 140°C pendant 48 heures. Les variations du module vitreux et du facteur de perte sont représentées sur la Figure IV.11.

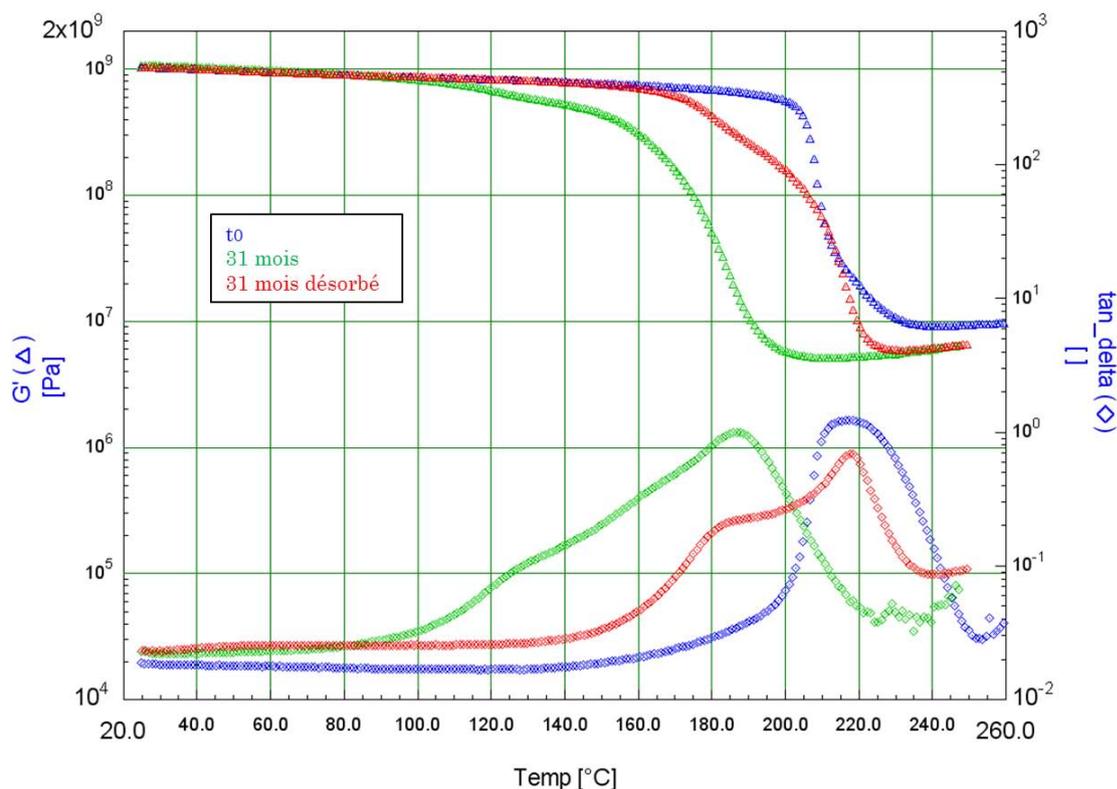


Figure IV.11 : Evolution thermomécanique du système A-185 lors de la désorption

La valeur de  $T_{\alpha'}$  a augmenté après désorption, elle atteint 218°C soit la valeur  $T_{\alpha'}$  initiale. Par contre, la courbe montre toujours l'existence d'une relaxation secondaire après désorption, mais dont la température a augmenté pour passer de 130°C à 186°C.

Comme pour le système B, il est possible que les deux types d'eau liée coexistent avec une présence prédominante des liaisons de type II à cause de l'oxydation du système polymère qui participe peut-être à l'augmentation de la  $T_g$  [ZHOU 1999 II]. Un apport énergétique plus important en augmentant la température de désorption permettrait de « sécher » le polymère.

Dans le chapitre 3 précédent, nous avons montré que le système A-185 présente une légère oxydation en surface qui pourrait favoriser la diffusion de l'eau. Afin de corroborer cette hypothèse, nous avons soumis des échantillons dépourvus de cette couche oxydée au vieillissement et nous les avons testés par torsion rectangulaire.

Cette étude porte donc sur des échantillons réalisés avec le polymère A et réticulés à 185°C ayant les dimensions des études précédentes, à savoir 45\*12\*2 mm<sup>3</sup> (appelés A<sub>0</sub>) et sur des échantillons ayant pour dimensions 30\*4\*0,5 mm<sup>3</sup> (appelés A<sub>1</sub>). Ces derniers sont prélevés au sein des échantillons ayant pour dimensions A<sub>0</sub> (Figure

IV.12) à l'aide d'une scie à fil diamanté et par conséquent ils sont dépourvus de la couche oxydée créée lors de la polymérisation.

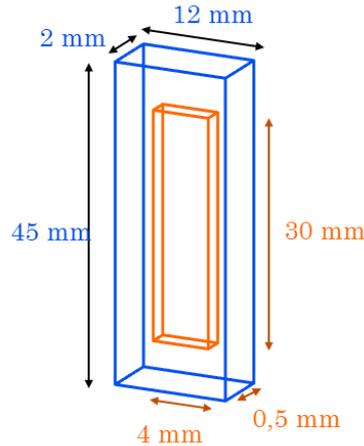


Figure IV.12 : Dimensions des échantillons testés

Les échantillons sont ensuite placés dans l'enceinte climatique afin d'y subir un vieillissement dans les mêmes conditions que précédemment soit 70°C et 85% HR. La Figure IV.13 montre les résultats obtenus en suivant l'évolution du module  $G''$  pour les deux types d'échantillons.

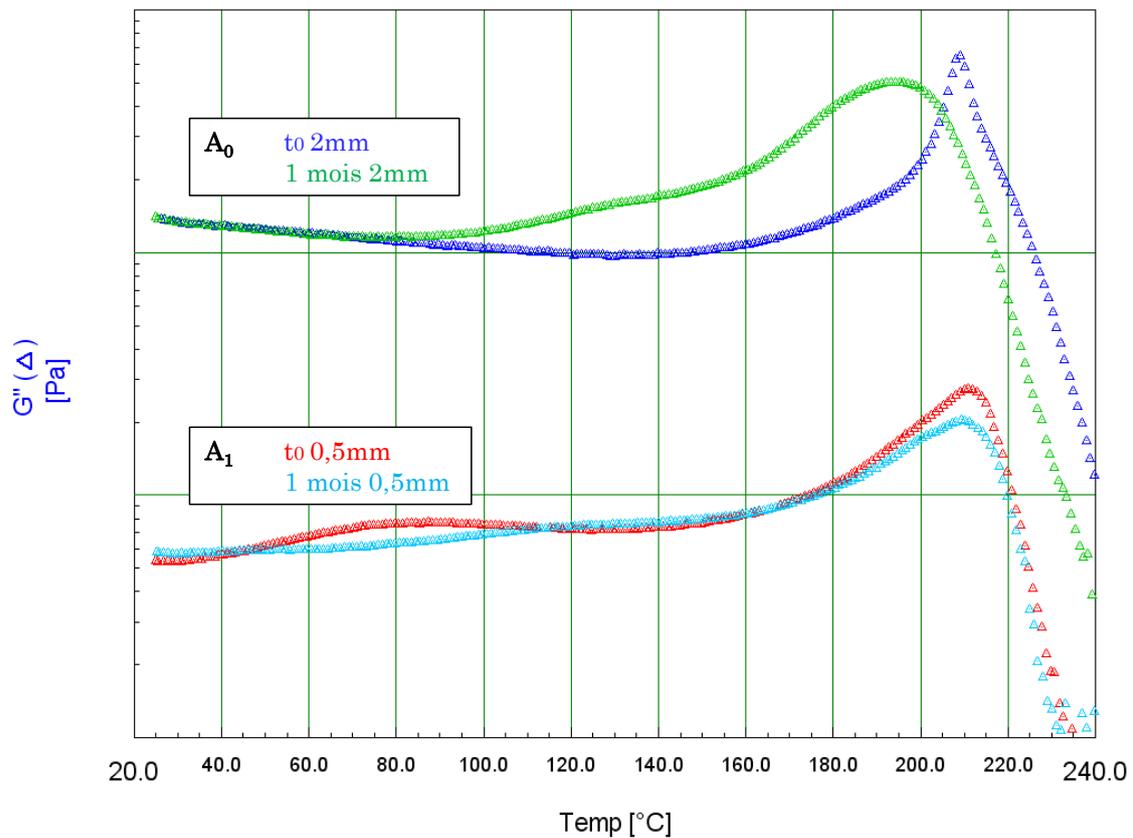


Figure IV.13 : Influence de la couche oxydée du système A-185 sur la cinétique de diffusion

Pour les échantillons A<sub>0</sub> non vieillis, de dimensions 45\*12\*2 mm<sup>3</sup> et présentant une couche oxydée, il n'apparaît qu'une seule relaxation principale à une température de 208°C. Après vieillissement, les courbes montrent, en plus de la relaxation principale qui a maintenant un profil plus arrondi, une relaxation secondaire sous forme d'épaulement. La valeur de la T $\alpha$  diminue pour passer de 208 à 194°C et la relaxation secondaire située à 130°C est due aux interactions eau/polymère.

Pour les échantillons A<sub>1</sub>, dépourvus de la couche oxydée, les deux courbes, avant et après vieillissement, montrent une seule relaxation principale. La valeur de la T $\alpha$  n'a pas changé et elle est égale à 210°C. La couche oxydée présente à la surface des échantillons A<sub>0</sub> favorise donc l'absorption d'eau au sein du polymère conduisant ainsi à sa plastification.

### 3. 2. 3. Systeme A-150

La Figure IV.14 représente l'évolution des modules élastiques et du facteur de perte tan( $\delta$ ) pour le système A-150. Pour une meilleure lecture des courbes, nous avons choisi certains temps de vieillissement et nous avons translaté verticalement les courbes représentatives des modules G'.

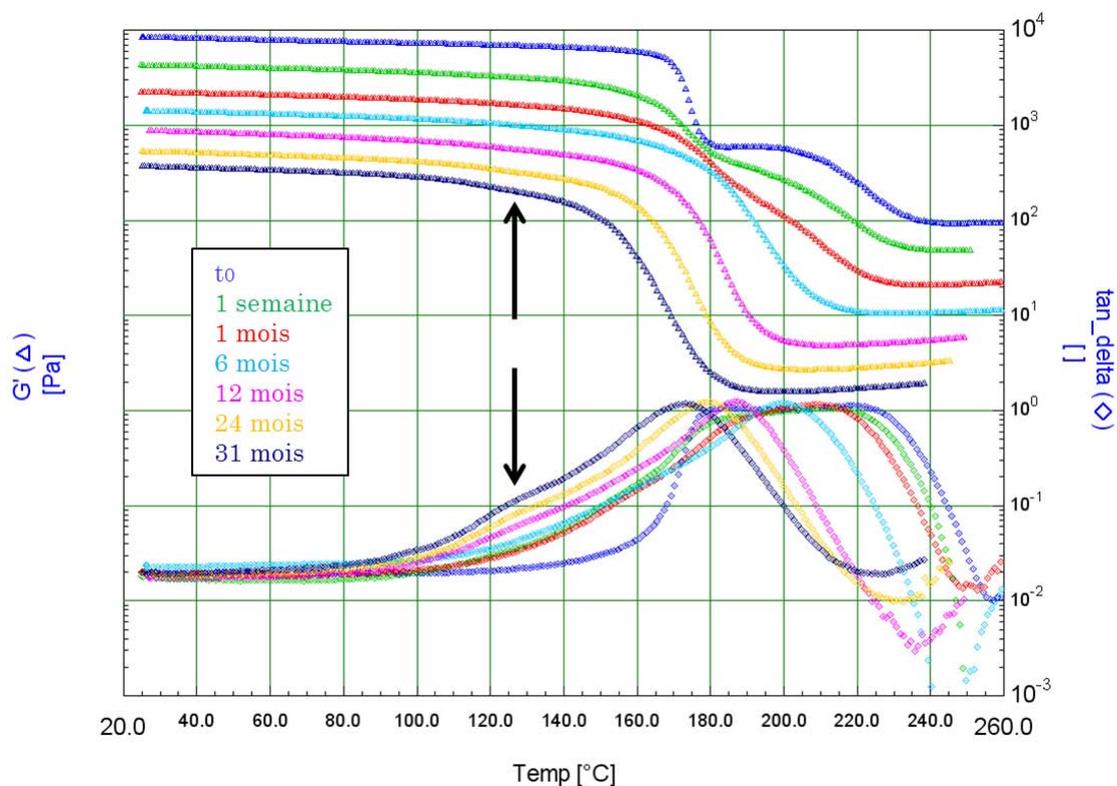


Figure IV.14 : Evolution thermomécanique du système A-150 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

Le palier intermédiaire entre la relaxation principale et le plateau caoutchoutique, présent à  $t_0$  sur la courbe de  $G'$ , qui se traduit par un deuxième pic sur  $\tan\delta$ , diminue au cours du vieillissement, pour disparaître complètement dès 6 mois de vieillissement. Ce dernier phénomène ainsi que l'évolution de la température de transition vitreuse sont plus facilement observables si l'on trace le module visqueux  $G''$  (Figure IV.15). Il est à noter également l'apparition tardive, entre 6 et 12 mois de vieillissement, d'une relaxation secondaire vers 130°C due aux interactions entre le système polymère et l'eau.

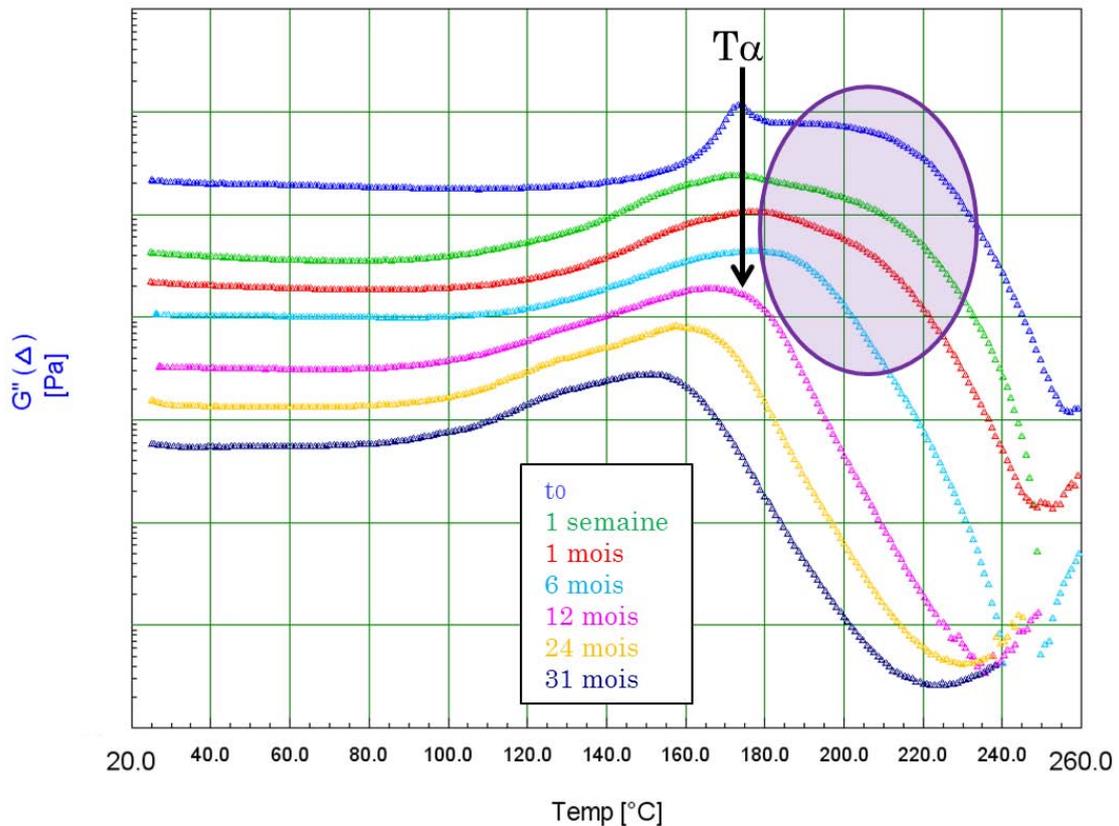


Figure IV.15 : Evolution du  $G''$  pour le système A-150 au cours du vieillissement

A l'aide de ces courbes, nous pouvons constater que la  $T_\alpha$  prise au maximum de  $G''$  ne semble pas évoluer jusqu'à près de 12 mois de vieillissement et sa valeur est d'environ 173°C. Au-delà, elle voit sa valeur chuter pour atteindre 150°C après un temps de vieillissement de 31 mois.

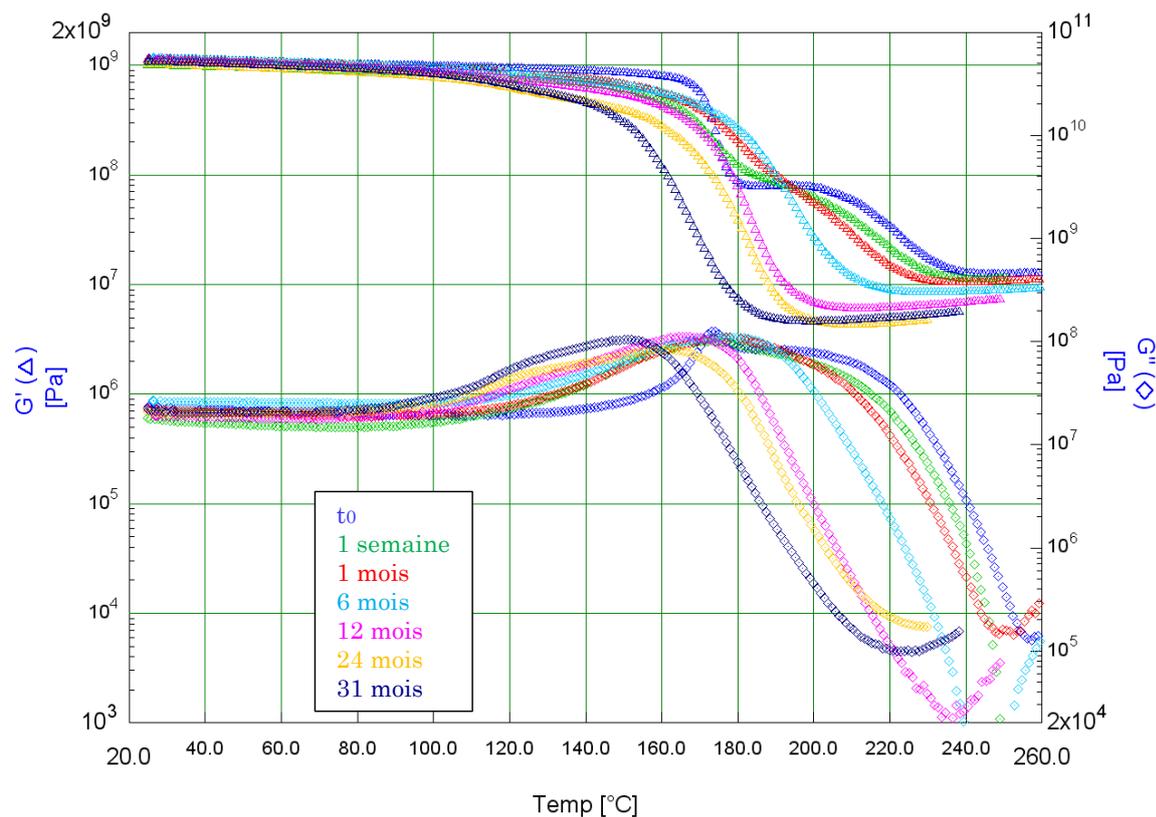


Figure IV.16 : Evolution du  $G'$  et du  $G''$  pour le système A-150 au cours du vieillissement

En ce qui concerne la masse entre points de réticulation sa valeur passe de  $394 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $967 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cette augmentation est également due à un effet de dilution du polymère dans l'eau, voire des modifications chimiques par création d'hydroperoxydes.

La deuxième relaxation, observée après la relaxation principale, s'atténue pour disparaître au bout de 12 mois de vieillissement. Cette transition, attribuée dans le chapitre 2 à une quantité de polymère uniquement soluble semble donc subir un lessivage au cours du vieillissement.

Afin de confirmer la présence d'une quantité soluble dans les échantillons A-150, nous avons utilisé la méthode d'extraction Soxhlet (Figure IV.17). Cette dernière consiste à extraire les chaînes non réticulées par dissolution dans un solvant qui est l'acétone.

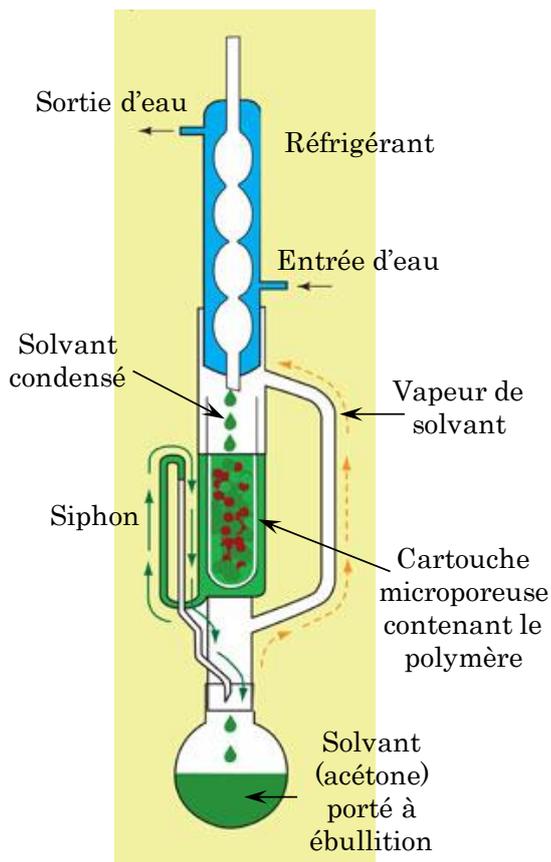


Figure IV.17 : Dispositif d'extraction Soxhlet

Le principe consiste à fixer le corps de l'extracteur (Soxhlet), contenant une cartouche microporeuse remplie de polymère, au-dessus d'un réservoir de solvant (ballon contenant de l'acétone) qui est porté à ébullition. Le solvant est vaporisé puis condensé à l'aide d'un réfrigérant à boules dans le réservoir à siphon contenant la cartouche. Le contact entre le solvant et le produit à extraire dure pendant l'accumulation de solvant dans le réservoir. Quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute.

Ce cycle peut être répété plusieurs fois, selon la facilité avec laquelle le produit diffuse dans le solvant.

Dans notre cas, l'extraction a duré 48 heures et nous avons laissé évaporer l'acétone pendant 72 heures avant d'analyser le soluté par infrarouge.

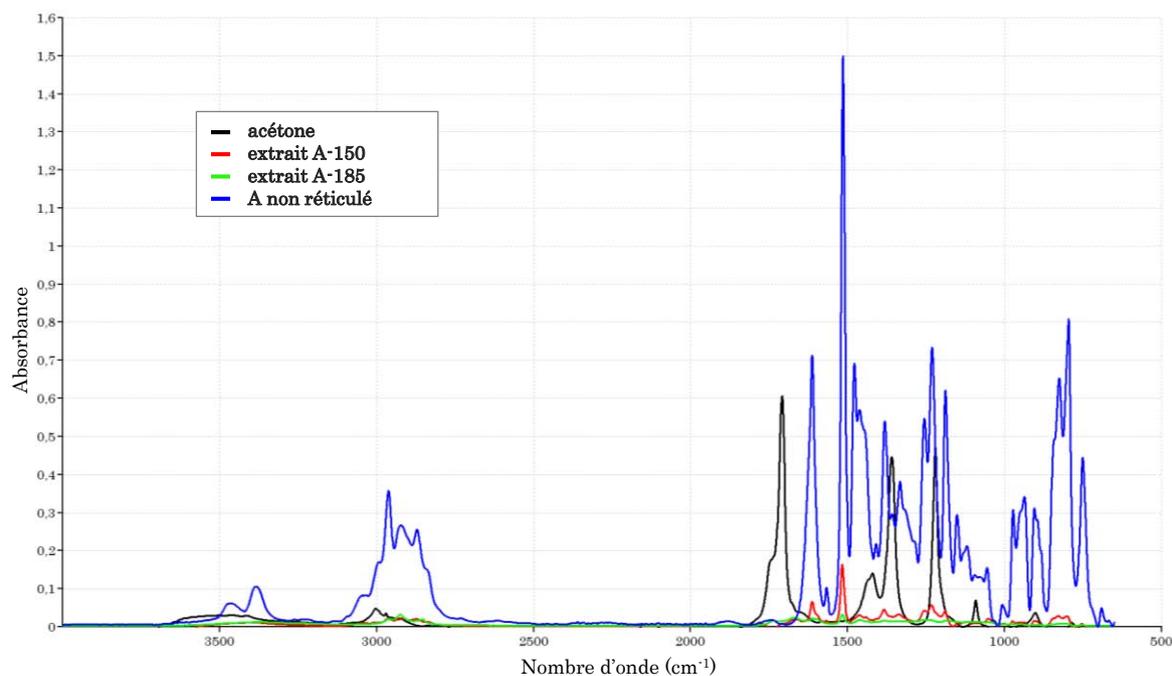


Figure IV.18 : Spectres d'absorbance de l'extrait A

Les spectres ci-dessus ont également été réalisés sur le polymère A-185 pour effectuer la comparaison avec le A-150 (Figure IV.18).

Les bandes d'absorption à 1613, 1516 et 1232  $\text{cm}^{-1}$  présentes dans le polymère A non réticulé sont aussi présentes dans le soluté obtenu par l'extraction effectuée sur l'échantillon A-150 non vieilli. Ces bandes sont absentes dans le A-185 qui est complètement réticulé (courbe verte). Par conséquent, l'analyse par infrarouge du soluté provenant de l'échantillon A polymérisé à 150°C a mis en évidence la présence d'entités chimiques qui proviennent de la phase non complètement polymérisée. Ceci permet de vérifier l'hypothèse faite précédemment sur la présence d'une phase uniquement soluble dans le réseau polymère, et donc sa sous-réticulation. Cette phase peut être éventuellement extraite lors du vieillissement hygrothermique du système polymère. Ce phénomène d'extraction est appelé lessivage et a lieu jusqu'à 6 mois de vieillissement.

Afin de comprendre l'origine de la relaxation secondaire à 130°C, la désorption a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le système A-185, à savoir 140°C pendant 48 heures (Figure IV.19).

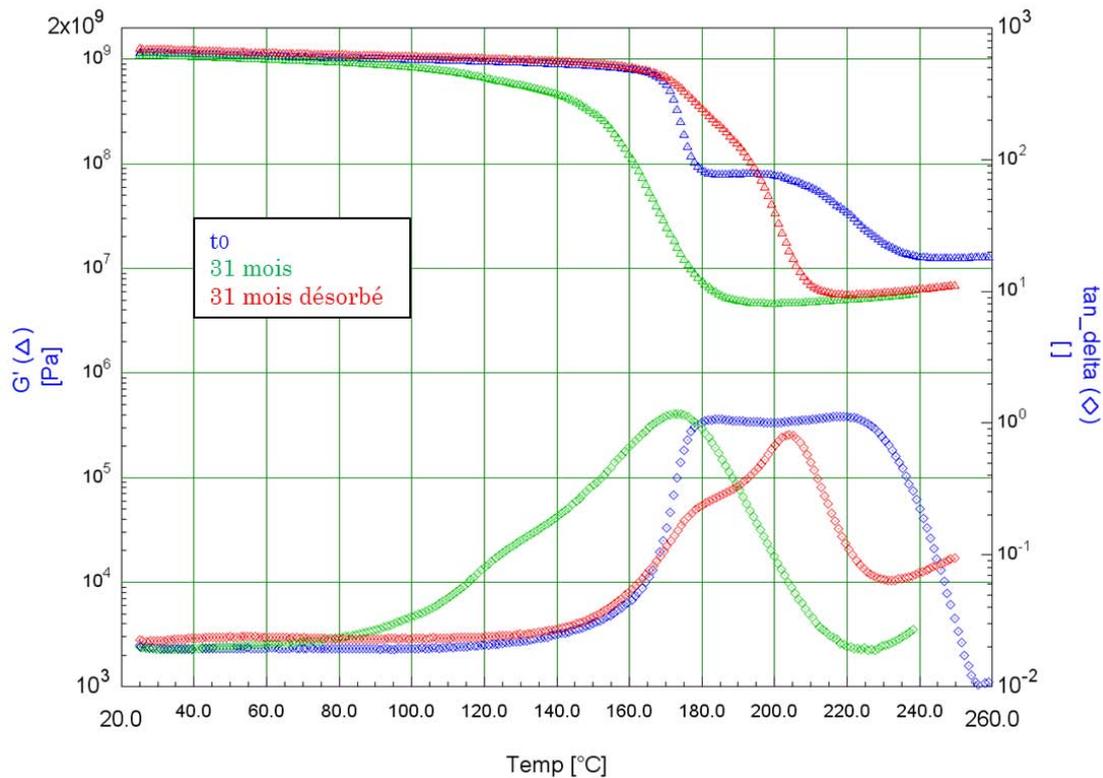


Figure IV.19 : Evolution thermomécanique du système A-150 lors de la désorption

Après désorption, la courbe présente toujours une relaxation secondaire dont la température a augmenté pour passer de 130°C à 175°C. La  $T_{\alpha'}$  a augmenté pour dépasser la valeur avant désorption en passant de 180°C à 210°C.

Le traitement à la température de désorption de 140°C a probablement post-cuit les échantillons.

En ce qui concerne son interaction avec l'eau, au bout de 6 mois de vieillissement, le système A-150 se comporte comme le A-185. Il établit des liaisons fortes, de type II et difficilement désorbables à 140°C. Ceci est probablement dû à l'oxydation mise en évidence dans ce qui suit.

### 3. 3. Etude par Infrarouge des modifications chimiques des systèmes polymères

L'étude Infrarouge va permettre l'identification éventuelle des modifications chimiques dues essentiellement aux réactions d'hydrolyses constatées au cours du vieillissement.

Au cours du chapitre 3, l'étude par Infrarouge a mis en évidence la présence d'une couche oxydée à la surface de certains échantillons. Par conséquent, l'étude suivante sera réalisée sur des échantillons prélevés en surface et à cœur pour les trois systèmes

polymères avec un temps de vieillissement maximal de 31 mois. Les spectres sont normalisés, comme dans le chapitre 3, par rapport à la bande à  $1510\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle benzénique.

### 3. 3. 1. Système B

Pour le système B, les spectres sont représentés en Figure IV.20 pour les échantillons testés à cœur et en Figure IV.21 pour ceux testés en surface.

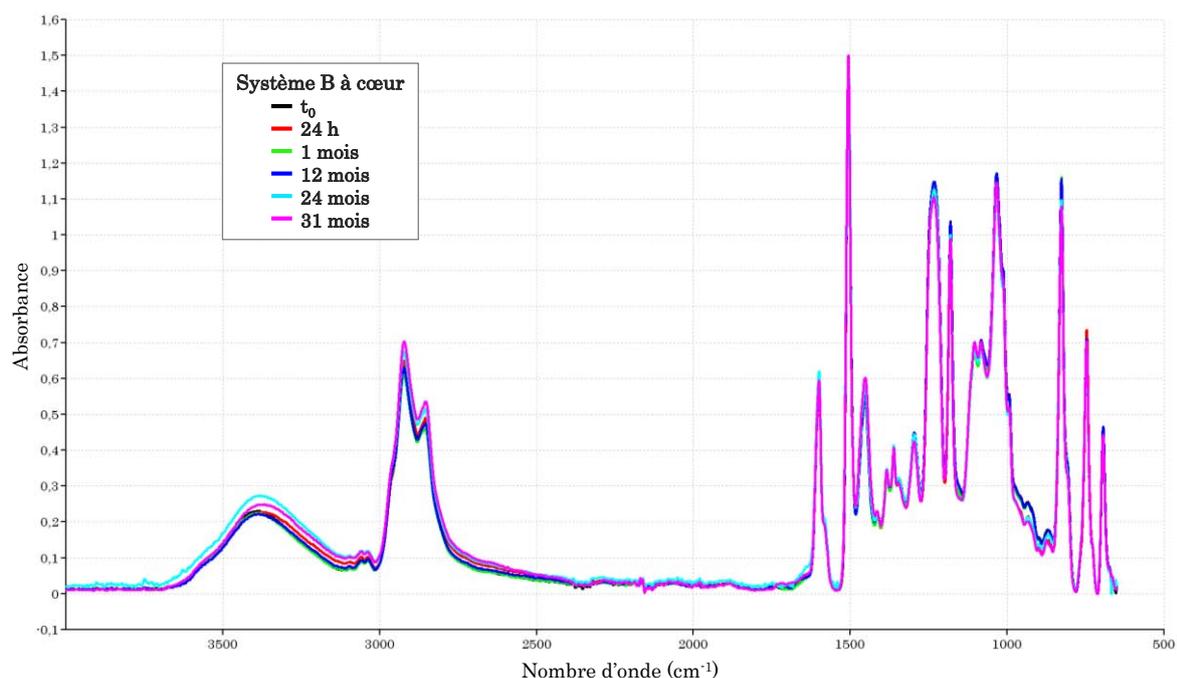


Figure IV.20 : Spectres d'absorbance du système B à cœur en fonction du temps de vieillissement

A cœur des échantillons, nous n'observons aucune modification chimique au cours du vieillissement.

Quant aux spectres des échantillons prélevés en surface des éprouvettes, ils montrent une augmentation, dès les premiers temps de vieillissement, de la bande d'absorption attribuée aux vibrations des liaisons hydroxyles (-OH), située entre  $3100$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Cette augmentation correspond à la présence d'eau dans le réseau polymère confirmée par gravimétrie de par la prise en masse de nos échantillons.

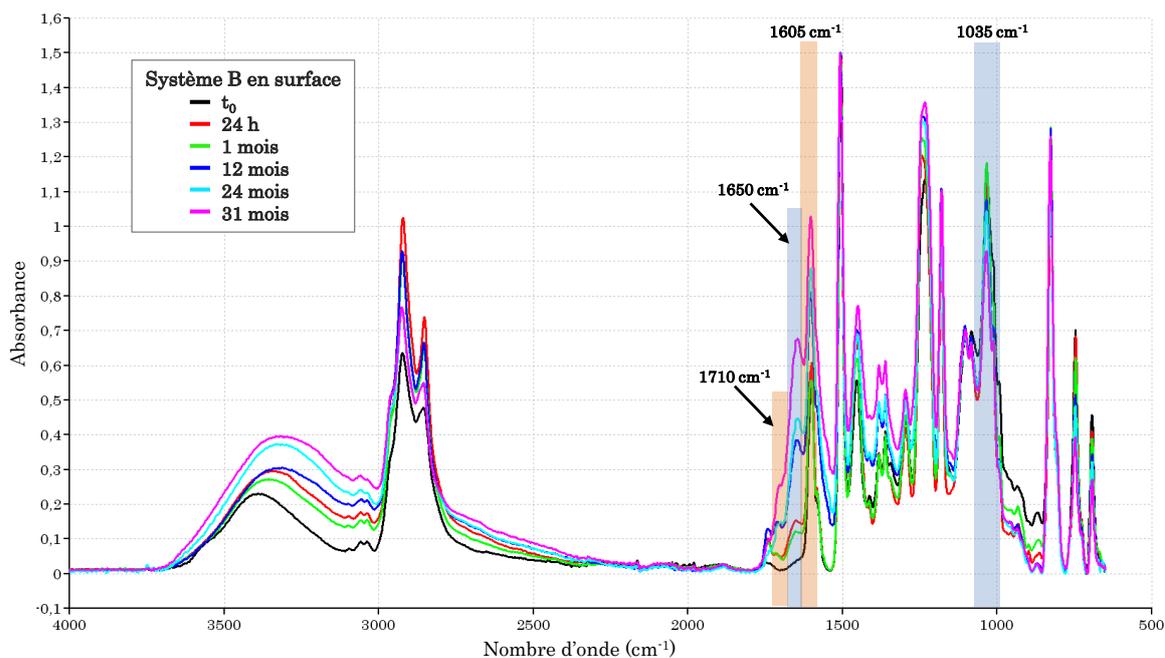


Figure IV.21 : Spectres d'absorbance du système B en surface en fonction du temps de vieillissement

Il est à noter également l'apparition, l'augmentation et la diminution de plusieurs bandes d'absorption. Plusieurs phénomènes sont à l'origine de ces modifications.

L'analyse Infrarouge montre une diminution de la concentration des liaisons -CH (entre 2700 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) et une augmentation des bandes d'absorption des C=O à 1650 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des amides.

La réaction chimique conduisant à la formation d'amide sous l'action de l'oxygène est présentée en Figure IV.22 :

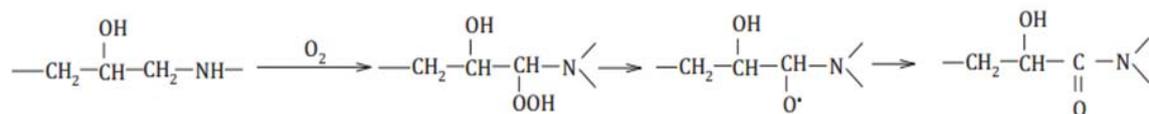


Figure IV.22 : Mécanisme réactionnel de la formation d'amide [PEI 2011]

De plus, une bande d'absorption à 1710  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à des groupements carbonyles, apparaît et augmente au cours du vieillissement. L'hydrolyse de groupements amide (Figure IV.23) peut expliquer cette apparition.

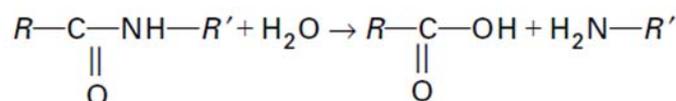


Figure IV.23 : Hydrolyse des groupements amide [VERDU 2000]

Une dernière variation d'intensité apparaît à 1035  $\text{cm}^{-1}$ . Celle-ci, attribuée selon Pei, à -CH<sub>2</sub>-O-Ph, diminue au cours du vieillissement au profit d'une large bande, qui selon

lui, serait vers les faibles nombres d'onde, caractéristique des éthers aromatiques Ph-O-Ph. Un mécanisme est proposé en Figure IV.24 [PEI 2011].

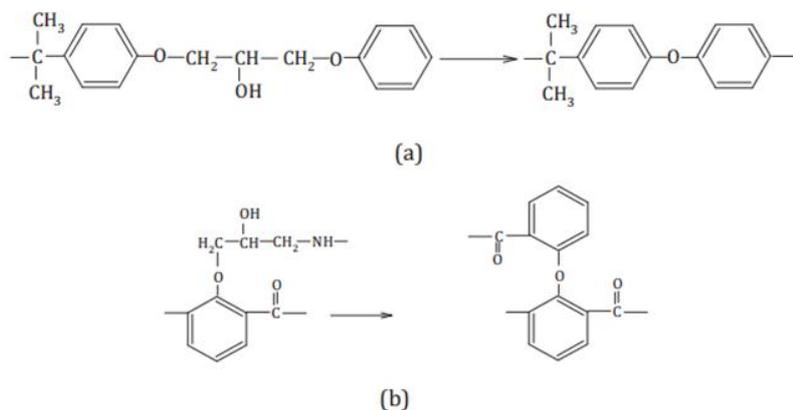


Figure IV.24 : Mécanisme possible pour la formation de Ph-O-Ph [PEI 2011]

### 3. 3. 2. Système A-185

Pour le système A-185 soumis aux mêmes conditions de vieillissement, l'étude infrarouge met également en avant plusieurs phénomènes (Figure IV.25). L'étude à cœur n'est pas présentée car elle ne fait apparaître aucune modification chimique.

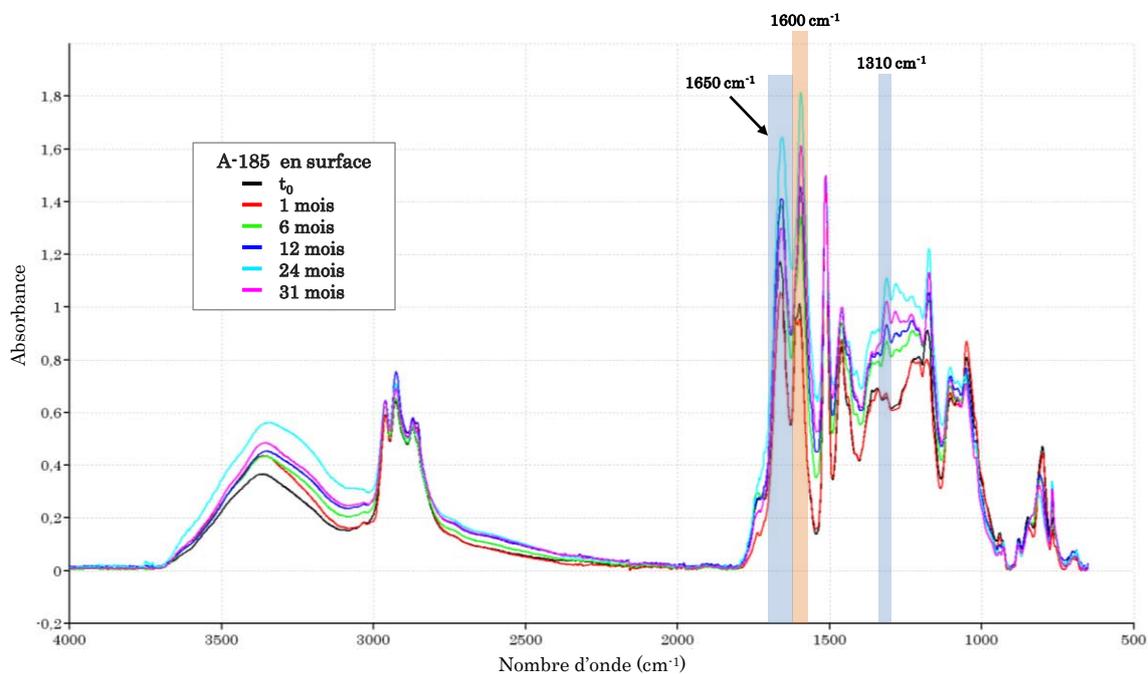


Figure IV.25 : Spectres d'absorbance du système A-185 en surface en fonction du temps de vieillissement

Nous retrouvons, dès les premiers temps de vieillissement, l'augmentation de la bande d'absorption des groupements hydroxyles située entre 3100 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  attestant ainsi de la présence d'eau dans le réseau.

L'augmentation des bandes à 1600, 1650 et 1310  $\text{cm}^{-1}$ , pour les échantillons testés en surface, attribuées à des acides carboxyliques et autres dérivés oxydés témoigne d'une oxydation supplémentaire due probablement à la température et à l'humidité lors du vieillissement ce qui fragilise le réseau.

### 3. 3. 3. Système A-150

Comme pour le système précédent, l'étude à cœur n'a révélé aucune modification chimique. Par conséquent, seule l'étude en surface est présentée (Figure IV.26).

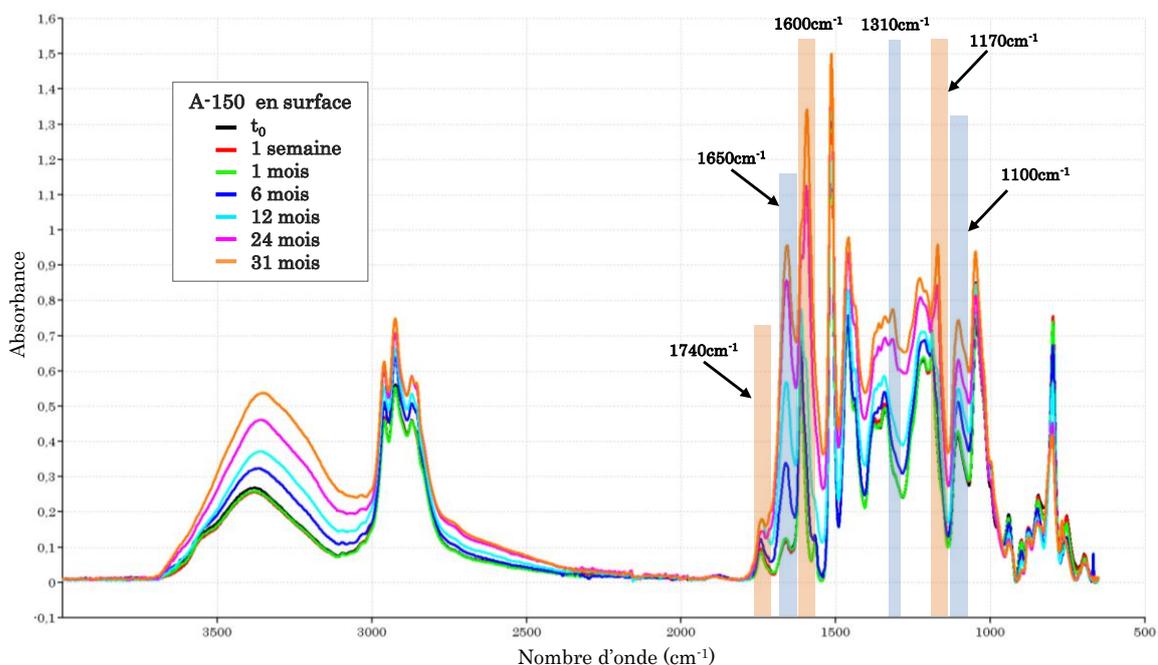


Figure IV.26 : Spectres d'absorbance du système A-150 en surface en fonction du temps de vieillissement

Deux bandes d'absorption confirment la forte présence d'eau dans la structure par augmentation des groupements hydroxyles. Elles se situent à 3350 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Au cours du vieillissement, les bandes à 1740, 1650, 1600, 1310 et 1170  $\text{cm}^{-1}$  augmentent et semblent attester de la formation d'amides, acides carboxyliques et dérivés oxydés. Les mécanismes supposés sont identiques à ceux proposés pour le système B. Ces augmentations sont largement visibles à partir de 3 mois de conditionnement.

*Cette étude par spectroscopie infrarouge effectuée sur les trois systèmes polymères a montré l'apparition d'une oxydation en surface au cours du vieillissement pour les systèmes B et A-150 et qui augmente pour le système A-185. Nous avons aussi un phénomène d'hydrolyse qui confirme les observations faites lors de l'étude gravimétrique [VERDU 2000].*

*Une étude infrarouge complémentaire, réalisée sur des échantillons désorbés, a mis en évidence la perte d'eau par la diminution des bandes d'absorption à  $3300\text{ cm}^{-1}$  mais ces dernières ne retrouvent pas leur intensité initiale, les échantillons ne sont pas totalement séchés. Quant à l'augmentation de l'intensité des bandes à  $1740$ ,  $1710$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ , celle-ci traduit une oxydation croissante au cours de la désorption.*

### **3 . 4 . Caractérisation des systèmes polymères vieillis en traction**

Ces essais de traction sont réalisés sur les mêmes types d'éprouvettes de formes haltères. Afin de déterminer l'influence de la température sur le comportement des systèmes polymères, les essais sont également réalisés à trois températures imposées par l'industriel,  $-40$ ,  $25$  et  $70^\circ\text{C}$ , qui sont les températures auxquelles les structures aéronautiques sont souvent soumises.

Pour chaque température et chaque polymère, 3 éprouvettes ont été fabriquées et testées en utilisant une machine de type INSTRON, équipée d'une cellule de charge de  $5000\text{ N}$  et d'un extensomètre INSTRON, à une vitesse de  $0,2\text{ mm/min}$ .

En raison des difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre des essais de traction à  $-40^\circ\text{C}$  et à  $70^\circ\text{C}$ , les analyses sont basées sur les tendances observées.

Les Figure IV.27, Figure IV.28 et Figure IV.29 présentent respectivement l'évolution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la déformation du système B en fonction de la durée du vieillissement et de la température d'essai.

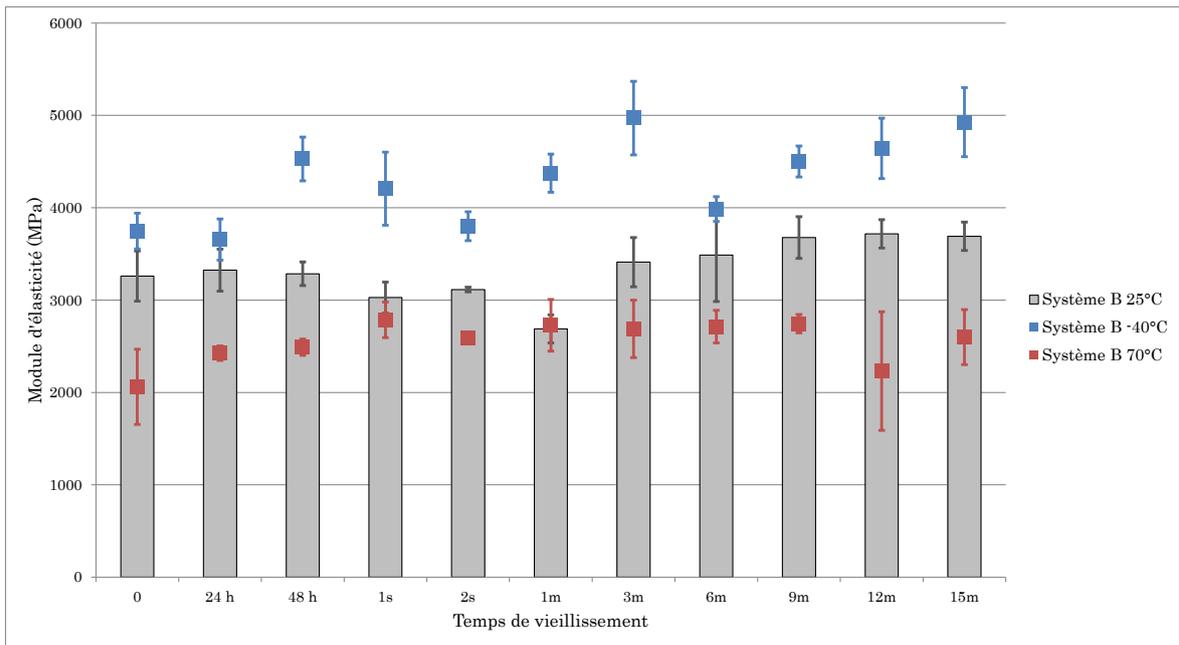


Figure IV.27 : Evolution du module d'élasticité du système B en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

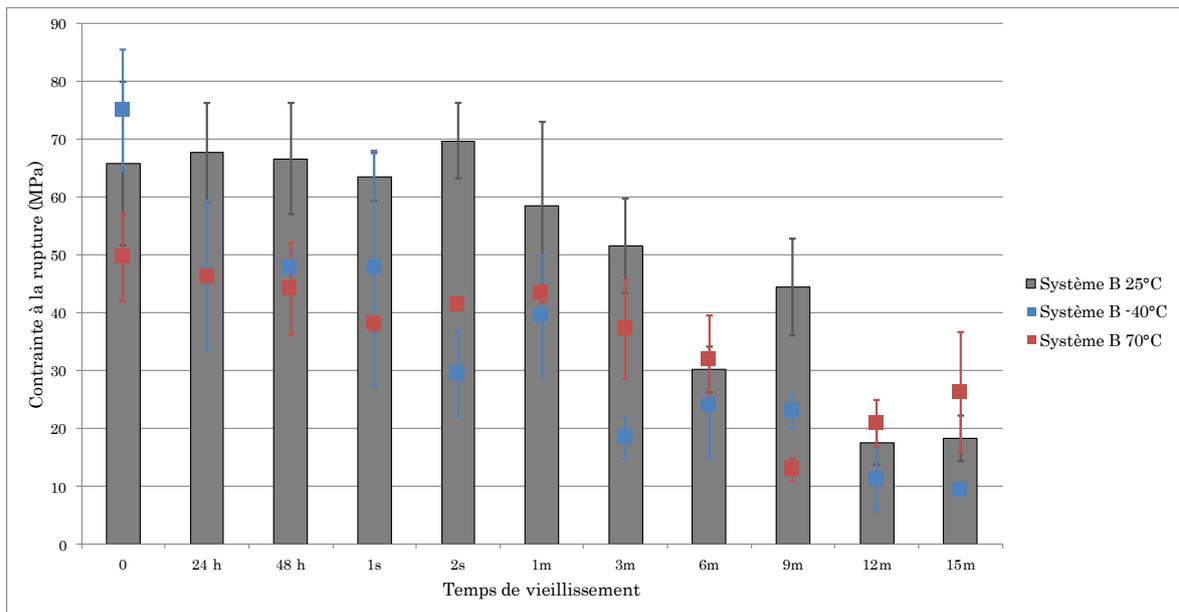


Figure IV.28 : Evolution de la contrainte à la rupture du système B en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

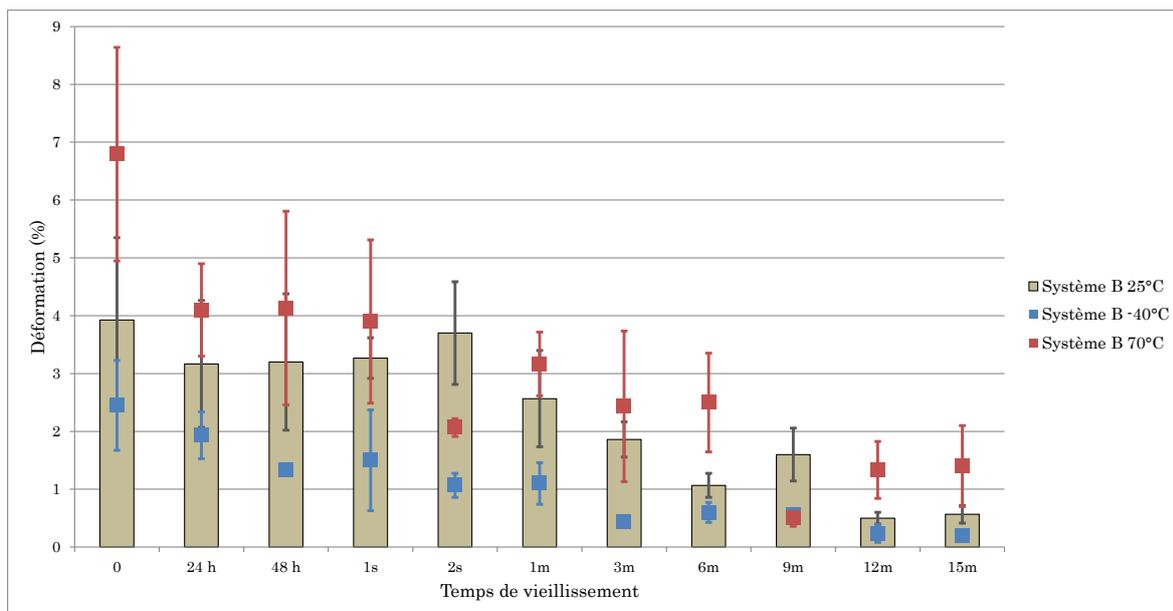


Figure IV.29 : Evolution de la déformation du système B en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

Les essais réalisés à température ambiante montrent une légère diminution du module d'Young jusqu'à un mois de vieillissement puis, au-delà, une légère augmentation de celui-ci. Sa contrainte et sa déformation sont constantes aux incertitudes près durant le premier mois puis diminuent au-delà.

Ces observations corrélient celles émises à l'issue des essais de gravimétrie et de rhéologie. Les échantillons subissent dès les premiers temps de vieillissement une plastification due à la pénétration de l'eau mais qui reste relativement faible et qui conduit à une diminution du module d'Young. Mais à des temps plus longs, le système se rigidifie et le réseau est irrémédiablement affecté suite à l'hydrolyse mise en évidence par infrarouge.

Les essais réalisés à  $-40^{\circ}\text{C}$  fragilisent encore plus le réseau polymère qui voit son module d'Young augmenter et sa contrainte et déformation à la rupture diminuer.

En revanche, à  $70^{\circ}\text{C}$ , le module d'élasticité et la contrainte à la rupture sont plus faibles et la déformation est supérieure aux valeurs prélevées à  $25^{\circ}\text{C}$ .

Les éprouvettes semblent plus ductiles mais une certaine fragilité est notable de par les plus faibles valeurs de la contrainte à la rupture.

Notons tout de même une augmentation de la contrainte à la rupture et de la déformation pour des temps de vieillissement supérieurs à 9 mois. En effet, la température d'essai est proche de la zone de la mobilité macromoléculaire. Le matériau est donc dans sa zone ductile qui engendre une hausse de la contrainte et de la déformation.

Les Figure IV.30, Figure IV.31 et Figure IV.32 présentent respectivement l'évolution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la déformation du système A-185 en fonction de la durée du vieillissement et de la température d'essai.

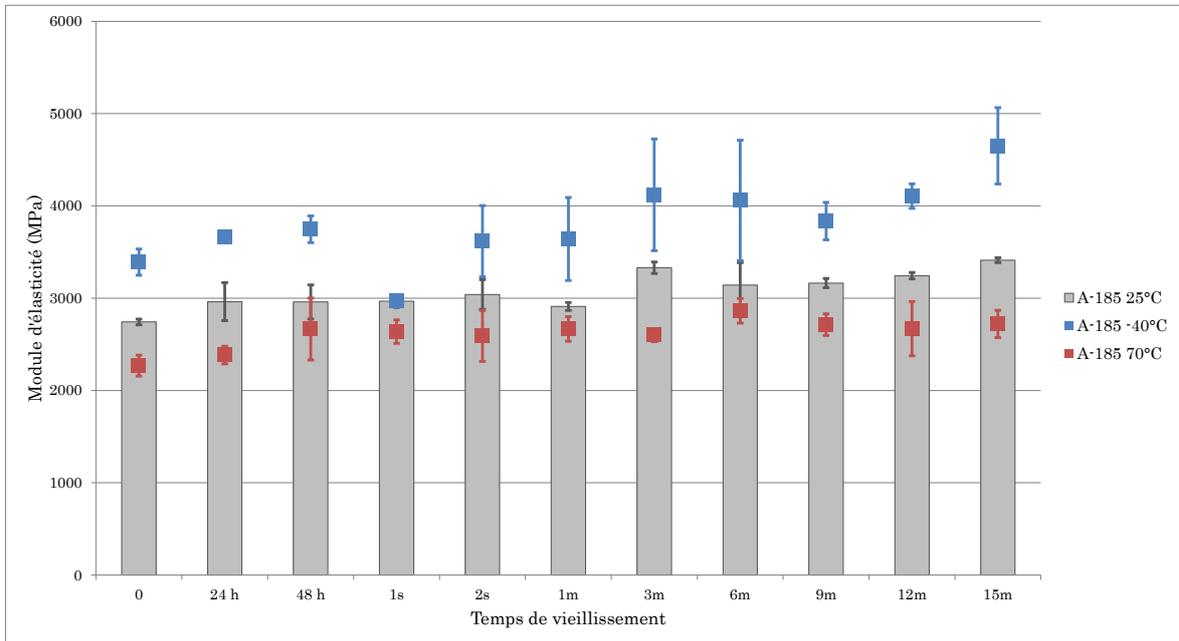


Figure IV.30 : Evolution du module d'élasticité du système A-185 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

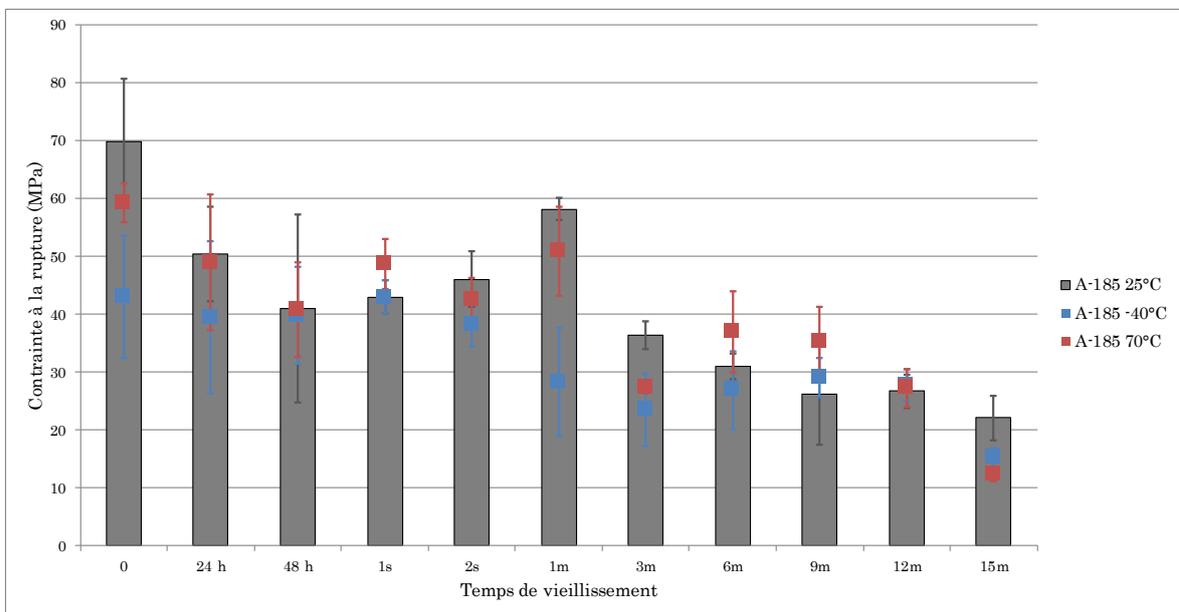


Figure IV.31 : Evolution de la contrainte à la rupture du système A-185 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

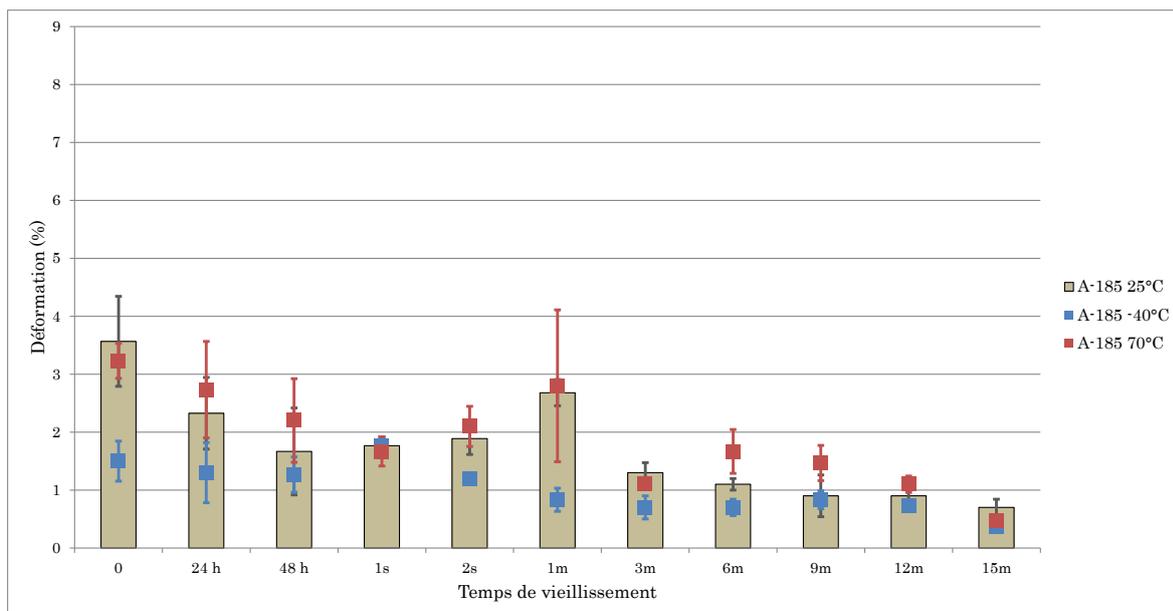


Figure IV.32 : Evolution de la déformation du système A-185 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

Ce système voit son module d'élasticité augmenter légèrement au cours du vieillissement. Alors que l'évolution de la contrainte et de la déformation semble se faire en trois temps. Tout d'abord une diminution des propriétés au cours de la première semaine, puis celles-ci augmentent jusqu'à 1 mois pour diminuer jusqu'à la fin du vieillissement.

L'oxydation initiale des échantillons semble faire chuter les propriétés dans un premier temps puis la forte absorption d'eau plastifie le réseau et améliore les propriétés mécaniques jusqu'à 1 mois de vieillissement. Par la suite, l'oxydation est prépondérante, fragilisant totalement les éprouvettes et le réseau polymère perd complètement ses propriétés mécaniques.

Les essais réalisés à -40°C fragilisent encore plus la structure de par la chute des propriétés alors que les essais à 70°C montrent la même évolution qu'à la température ambiante avec un réseau légèrement plus ductile.

Les Figure IV.33, Figure IV.34 et Figure IV.35 présentent respectivement l'évolution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la déformation du système A-150 en fonction de la durée du vieillissement et de la température d'essai.

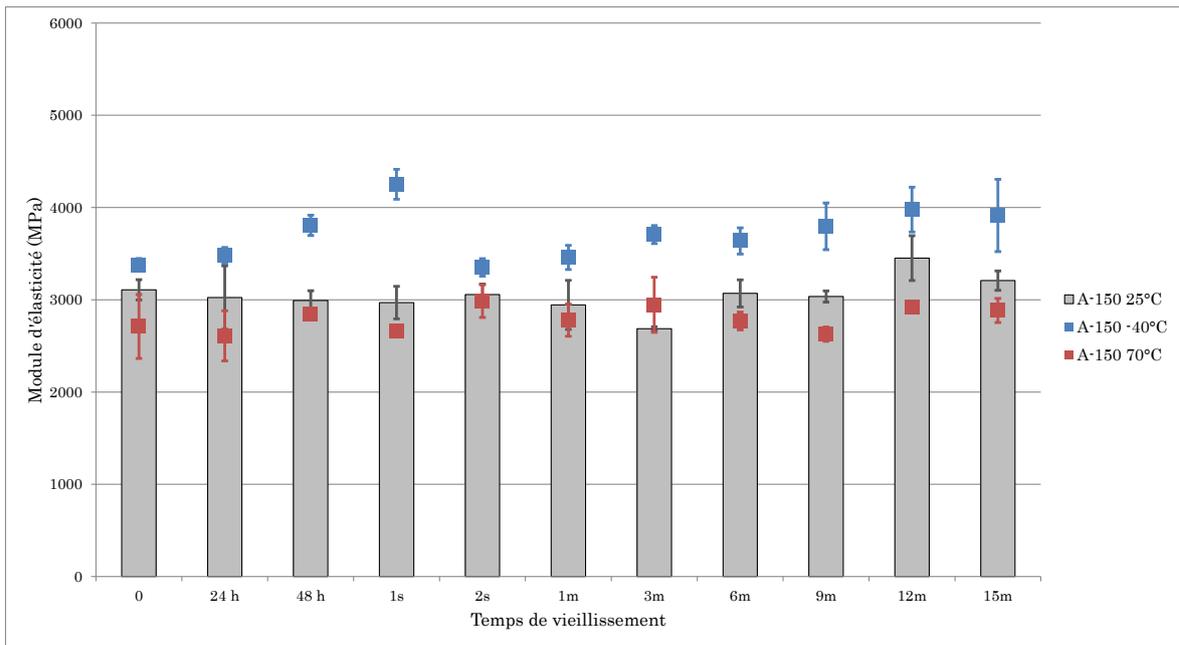


Figure IV.33 : Evolution du module d'élasticité du système A-150 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

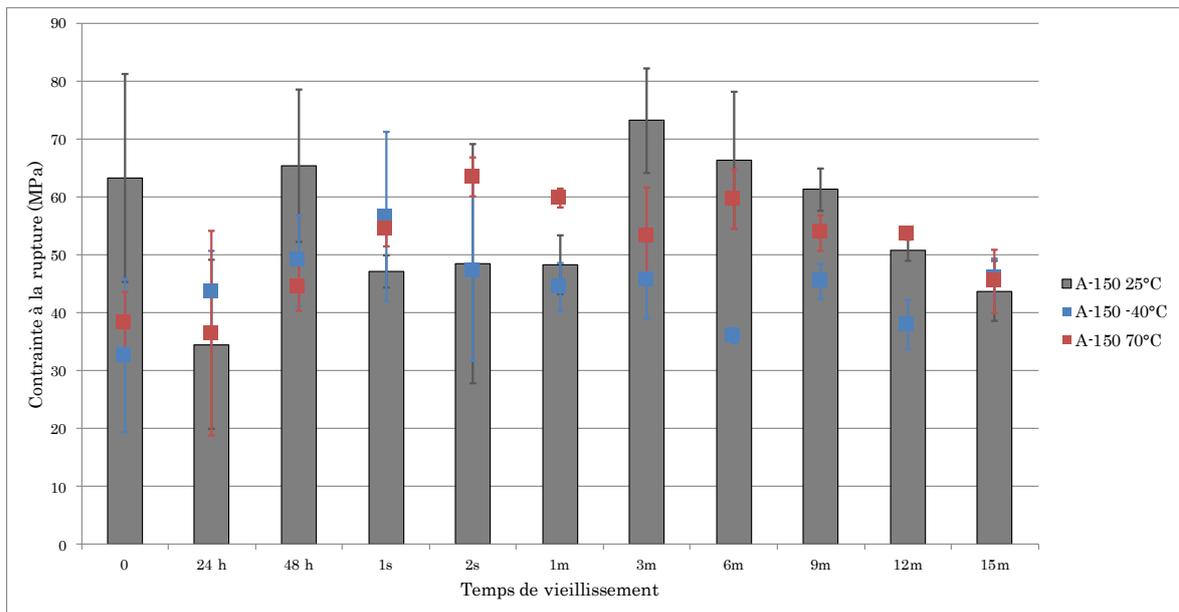


Figure IV.34 : Evolution de la contrainte à la rupture du système A-150 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

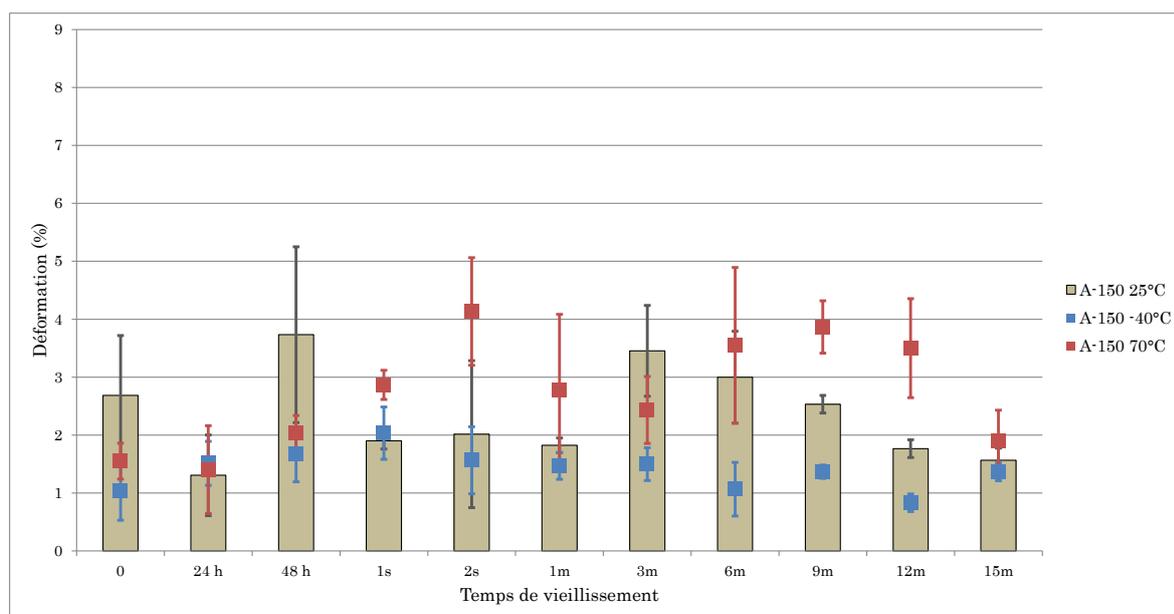


Figure IV.35 : Evolution de la déformation du système A-150 en fonction du temps de vieillissement et de la température d'essai

Le module d'Young reste pratiquement constant jusqu'à 3 mois de vieillissement. Au-delà, il voit ses valeurs légèrement augmenter et ce jusqu'à la fin du vieillissement.

Par contre, les valeurs de la contrainte à la rupture et de la déformation oscillent sans cesse entre 0 et un mois. En ce qui concerne l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture, aucune tendance n'est relevée jusqu'à 3 mois de vieillissement. Ensuite, les valeurs de ces deux grandeurs diminuent au cours du vieillissement.

Comme le polymère A-150 contient une phase soluble, lors des premiers temps de vieillissement, il y a une compétition entre la diffusion de l'eau et la perte de faibles masses par lessivage observée lors de l'étude rhéologique. Donc la superposition de ces deux phénomènes engendre des conséquences contraires : une prise d'eau conduit à une diminution des contraintes et à une augmentation des déformations alors qu'une perte de faibles masses, qui jouent le rôle de plastifiant, conduit à une augmentation des contraintes et une diminution des déformations car nous avons rigidification de la structure.

Au-delà de un mois de vieillissement, l'oxydation mise en évidence précédemment, fragilise le réseau polymères qui voit ses propriétés chuter mais les valeurs atteintes restent tout de même supérieures à celles obtenues pour le polymère A-185.

Nous retrouvons un système fragile à -40°C et ductile à 70°C avec des valeurs de contrainte et de déformation à la rupture toujours supérieures par rapport à celles du A-185.

### 3. 5. Caractérisation de la tenue au choc des systèmes polymères vieillis

Afin de compléter cette étude de caractérisation mécanique, la résistance au choc a été déterminée à température ambiante pour différents temps de vieillissement (Figure IV.36).

Le système B présente la même résistance au choc, au regard des fortes incertitudes, jusqu'à un mois de vieillissement. Ensuite, cette résistance s'effondre fortement au cours du temps. Cette diminution de la résistance au choc vient conforter toutes les observations émises par les études précédentes, à savoir une rigidification du réseau qui est affecté suite à l'oxydation et à l'hydrolyse.

La résistance aux chocs du système A-185 diminue tout au long du vieillissement. L'oxydation initiale du système a fragilisé la structure dès les premiers temps et les conditions et la durée du vieillissement semblent l'accentuer.

La résistance au choc du système A-150 augmente jusqu'à un mois de vieillissement. Ceci est dû à la forte prise en eau aux premiers temps de vieillissement qui plastifie le système. Ensuite, le lessivage prend le pas sur la prise en eau et cette perte des faibles masses ainsi que l'oxydation rigidifient le réseau polymère qui voit sa résistance au choc diminuer.

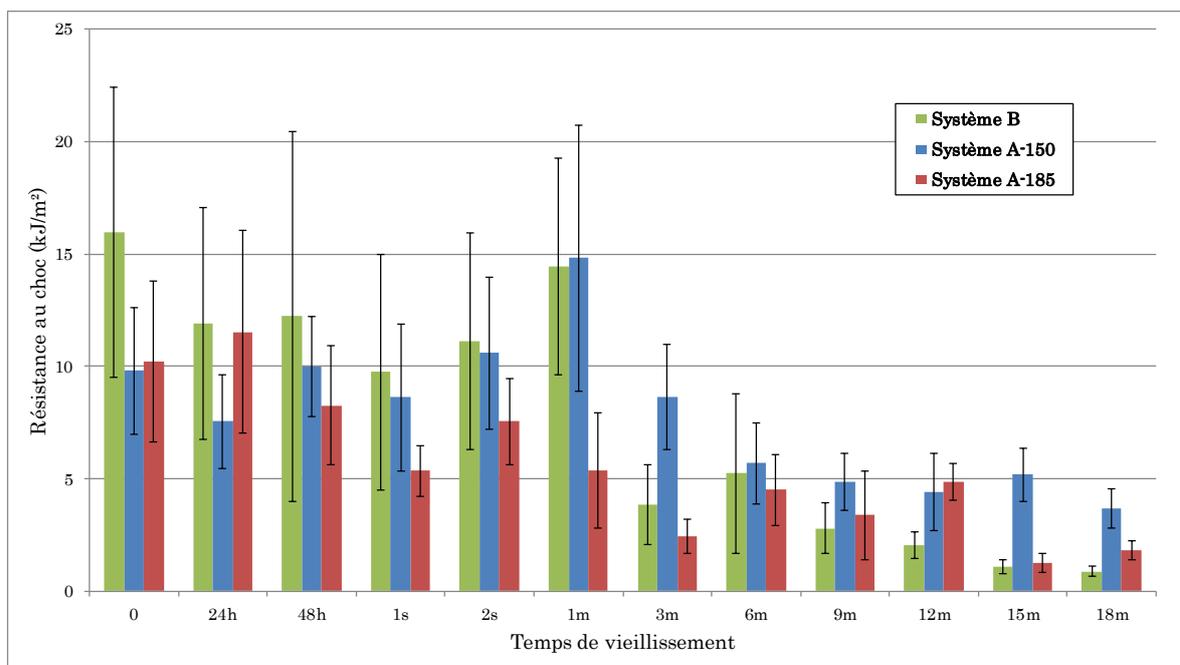


Figure IV.36 : Evolution de la résistance des matériaux en fonction du temps de vieillissement

## 4 . CONCLUSIONS

Ce chapitre a été consacré à l'influence d'un vieillissement hygrothermiques sur les différentes propriétés des systèmes polymères. Ce vieillissement génère des mécanismes physiques et chimiques qui, à terme, peuvent dégrader le polymère.

L'étude gravimétrique en vieillissement sur une durée de 31 mois a révélé, pour le système B, un faible coefficient de diffusion par rapport aux deux autres systèmes et une faible prise en eau qui se stabilise rapidement. Il est donc probable que le nombre d'interaction eau/polymère soit supérieur pour ce système par rapport au système A, favorisant ainsi l'absorption des molécules d'eau.

Le polymère A-185 possède un coefficient de diffusion et une prise en masse supérieurs à ceux du A-150. Cette disparité est due à la différence de volume libre au sein des polymères mais également à la présence d'oxydation à la surface des échantillons A-185 qui favorise la cinétique de diffusion.

La prise en masse moins importante du polymère A-150 même s'il n'est pas complètement polymérisé, peut s'expliquer par une compétition entre le lessivage de la phase soluble et la diffusion de l'eau.

Au-delà de 12000 heures de vieillissement, le système A-150 voit sa prise en masse se stabiliser alors que les systèmes A-185 et B subissent un lessivage dû à l'hydrolyse puisque la prise en masse diminue.

Les essais de désorption ont montré un phénomène d'hydrolyse et de lessivage des trois polymères, qui se stabilisent pour les deux systèmes A mais qui continue pour le système B. Il en ressort tout de même que l'hydrolyse subie par le A-150 est moindre même si son taux de réticulation est faible par rapport au A-185.

Les études thermomécaniques ont confirmé la présence d'eau dans les différents systèmes. Elles ont également permis d'évaluer l'évolution de la température de transition  $\alpha$ , signature d'un état vitreux à un état caoutchoutique au cours du vieillissement et des modules élastiques et vitreux. Les modules vitreux varient peu pour les trois systèmes, par contre les modules caoutchoutiques diminuent montrant ainsi une dilution des polymères au cours du vieillissement. Les  $T_{\alpha}$  des trois polymères diminuent au cours du vieillissement pour se stabiliser autour de 105°C pour le système B, 185°C pour le A-185 et 173°C pour le A-150. Il est à remarquer que

le système B ne répond pas au critère de température de transition vitreuse après vieillissement imposé par le cahier des charges, à savoir 118°C.

Les essais de désorption ont montré, qu'après plus de deux ans de vieillissement et malgré une désorption à 140°C, la prise en eau est partiellement irréversible. Ceci met en évidence de fortes interactions entre l'eau et les polymères, surtout pour les systèmes A. L'étude des modifications des systèmes polymères par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis, d'une part de confirmer la présence d'eau de plus en plus importante au cours du vieillissement mais également la présence de modifications chimiques irréversibles pour les trois polymères. Les groupements amides, qui proviennent de l'action de l'oxygène sur les amines [PEI 2011] sont hydrolysés et transformés en acides carboxyliques. Ceci confirme les observations faites lors de l'étude gravimétrique.

L'étude de la variation des propriétés mécaniques en traction et par détermination de la résilience, montre lors du premier mois de vieillissement, une plastification des systèmes B et A-185 et une compétition entre la diffusion de l'eau et la perte de faibles masses par lessivage pour le système A-150. S'ensuit un effondrement des propriétés mécaniques à partir de 3 mois de vieillissement dû à la fragilisation des systèmes générée par l'oxydation et l'hydrolyse au cours du vieillissement. Il est tout de même intéressant de remarquer que malgré une réticulation non optimisée, les caractéristiques mécaniques du polymère A-150 qui étaient initialement inférieures, sont supérieures à celles des deux autres systèmes au bout de 1 an de vieillissement.

Ce chapitre nous a permis d'établir les variations des propriétés des systèmes polymères au cours du vieillissement. Il nous permet d'exclure l'utilisation du système B pour le remplacement du système A. De plus, l'optimisation du cycle de polymérisation du polymère A a oxydé le système polymère dont les propriétés mécaniques se trouvent très affectées pour des temps longs de vieillissement alors que pour le A-150, ses propriétés certes diminuent aussi au cours du vieillissement mais restent supérieures à celles du A-185. Il serait intéressant de suivre l'évolution des propriétés d'échantillons de composites réalisés avec le système A et le renfort, réticulés suivant les deux cycles.



# CHAPITRE V

## *Caractérisation de l'interface Renfort/Matrice*

---

<b>1 . Caractérisation de l'interface Renfort/Matrice : Etat de l'art .....</b>	<b>123</b>
1 . 1 . Les théories de l'adhésion.....	123
1 . 2 . L'adhérence .....	125
1 . 3 . Tests de caractérisation de l'interface fibre/matrice polymère .....	125
<b>2 . Caractérisation de l'interface Renfort/Matrice : Etude expérimentale .....</b>	<b>129</b>
2 . 1 . Les matériaux .....	129
2 . 2 . Géométrie de l'éprouvette de déchaussement .....	129
2 . 3 . Réalisation des éprouvettes de déchaussement .....	130
2 . 4 . Evaluation de l'adhérence renfort/matrice .....	131
2 . 5 . Influence du poudrage sur l'adhérence renfort/matrice.....	136
<b>3 . Conclusion .....</b>	<b>138</b>



Il est connu que la qualité de l'adhésion entre la fibre et la matrice et l'adhérence qui la quantifie sont des facteurs importants qui affectent les propriétés mécaniques d'un matériau composite. L'interface fibre/matrice est fortement liée à la structure et aux propriétés du composite. De plus, lors de la mise en contact entre la fibre et le polymère se crée une interphase qui, par la « graduation » des propriétés, peut représenter le maillon faible du matériau composite.

Pour évaluer la résistance au cisaillement de l'interface fibre/matrice polymère, plusieurs tests micromécaniques ont été proposés dans la littérature et vont constituer la première partie de ce cinquième chapitre. Ces tests, soit nécessitent le dimensionnement d'éprouvettes dans lesquelles la fibre de dimension micrométrique (test de la micro-goutte) est seule dans la résine, l'objectif étant de quantifier la contrainte de cisaillement à l'interface fibre/matrice, soit considèrent un renfort dans sa globalité (tissu, feutre, UD ...). On parle alors de « pull out » ou d'extraction.

Notre objectif est l'étude d'une interface renfort/matrice. Par conséquent, suite à un état de l'art, nous avons adapté les tests pré-existants à notre problématique qui utilisent une mèche, de diamètre avoisinant le millimètre, comme renfort. Une géométrie d'éprouvette, s'inspirant du test de la « micro-goutte », a donc été proposée et développée pour caractériser l'interface fibre/matrice polymère.

## **1 . CARACTERISATION DE L'INTERFACE**

### **RENFORT/MATRICE : ETAT DE L'ART**

La caractérisation de l'interface renfort/matrice nécessite la connaissance des phénomènes physiques, chimiques et électriques à l'origine de l'adhésion entre un polymère et le substrat quelle que soit sa nature. Ces phénomènes interviennent dans les diverses théories de l'adhésion développées dans ce qui suit.

#### **1 . 1 . Les théories de l'adhésion**

La compréhension des phénomènes d'adhésion et leurs mécanismes élémentaires est de la plus grande importance car une adhésion optimale est requise pour consolider la structure. Le terme « adhésion » possède une signification intuitive mais une définition exclusive est plus difficile à établir [GOOD 1990]. Par contre, si on s'intéresse à la cause de ce phénomène, l'adhésion peut être définie comme étant

l'ensemble des forces intermoléculaires permettant d'obtenir un contact interfacial intime entre deux matériaux (ou deux corps en contact).

Dans la pratique, nous sommes seulement capables de mesurer « l'adhérence ». Cette grandeur est caractérisée par la force nécessaire pour séparer deux matériaux en contact. Lors de l'établissement de ce contact, il peut se former à l'interface des zones appelées « interphases » qui présentent des propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes de celles des deux matériaux. Donc les propriétés de la surface et celles du polymère vont donc conditionner les forces susceptibles d'interagir à l'interface substrat/adhésif lors de leur contact.

La diversité des théories de l'adhésion (Tableau V.1) illustre la pluridisciplinarité de cette science.

Théorie ou modèle	Auteur(s) (Date) [Réf.]	Principe(s)	Remarque(s)
<b>Ancrage mécanique</b>	Mac Bain, Hopkins (1925) [MC BAIN 1925]	L'adhésion résulte de l'ancrage de l'adhésif dans les anfractuosités du substrat.	Théorie valable pour les substrats rugueux ou poreux (bois, alliages métalliques anodisés,...). L'adhésion est possible avec des surfaces lisses.
<b>Couches interfaciales de faible cohésion</b>	Bikerman (1947) [BIKERMAN 1947]	Théorie basée sur la présence d'une couche de faible cohésion (notion d'interphase) et sur l'absence de ruptures purement interfaciales.	Ne donne pas une explication du phénomène d'adhésion.
<b>Electrostatique</b>	Deryagin, Krotova (1948) [DERYAGIN 1982]	L'adhésion résulte des attractions électrostatiques à l'interface entre deux matériaux différents.	Analogie avec le condensateur. Théorie controversée : Les phénomènes électrostatiques observés lors de la rupture des joints seraient la conséquence et non la cause d'une bonne adhésion.
<b>Diffusion / Interdiffusion</b>	Voyutskii (1949) [VOYUTSKII 1964]	L'interdiffusion des chaînes moléculaires à l'interface explique l'adhésion de polymères. Création d'une interphase.	Valable pour les polymères présentant une solubilité mutuelle ou une mobilité suffisante des macromolécules ou des segments de chaînes.
<b>Adsorption / Mouillabilité</b>	Sharpe, Schonhorn (1963) [SHARPE 1964]	Le critère d'adhésion est un critère de mouillabilité de l'adhésif sur la surface du substrat. Notion d'énergie de surface, de travail d'adhésion.	Condition en général nécessaire mais pas suffisante.
<b>Rhéologique</b>	Gent, Schultz (1972) [GENT 1972]	L'énergie de séparation d'un assemblage dépend de l'énergie dissipée au cours du test (déformations viscoélastiques, dissipation moléculaire).	Meilleure interprétation de l'énergie de rupture cohésive ou interfaciale des matériaux polymères et assemblages des composites.
<b>Moléculaire / Liaison chimique</b>	Ahagon, Gent (1975) [AHAGON 1975]	L'adhésion est due à la présence de véritables liaisons chimiques à l'interface.	Exemple du laitonnage et principe des agents de couplage.

Tableau V.1 : Principales théories de l'adhésion

Appréhender les phénomènes d'adhésion, c'est donc connaître différents concepts scientifiques tels que la physico-chimie des surfaces, la rhéologie et la chimie des polymères, la mécanique de la rupture... .

On constate depuis longtemps qu'il est difficile de concevoir une théorie générale permettant d'expliquer les phénomènes d'adhésion et qu'il n'est pas plus simple de prévoir les propriétés d'adhérence des matériaux.

## **1 . 2 . L'adhérence**

Les théories de l'adhésion tentent d'expliquer les phénomènes qui ont lieu en même temps entre deux matériaux mais ne peuvent les quantifier. L'adhérence est alors la manifestation mécanique du phénomène d'adhésion. Elle est quantifiable et se mesure par l'intermédiaire de tests mécaniques.

Elle tient compte à la fois :

- du travail nécessaire pour rompre les liaisons d'interactions entre les deux matériaux
- mais aussi du travail nécessaire pour déformer les deux matériaux
- de l'énergie calorifique dissipée au cours de l'essai.

L'étude de la rupture devient l'étude de l'adhérence lorsque la rupture est de type interfaciale, c'est-à-dire lorsque l'amorçage et la propagation de la fissure ont lieu au sein de la zone interfaciale considérée.

## **1 . 3 . Tests de caractérisation de l'interface fibre/matrice polymère**

Il existe plusieurs modèles sur les relations structures et propriétés des composites à l'interface renfort/matrice. Les tests correspondants ont été largement décrits par Herrera-Franco [HERRERA-FRANCO 1992]. La littérature propose notamment le développement de tests micromécaniques adaptés à l'évaluation de la résistance au cisaillement de l'interface fibre/matrice polymère. Le premier test qui a permis de caractériser cette interface est le test pull-out développé par Broutman [BROUTMAN 1969]. Il consiste à extraire la fibre de la matrice qui peut être sous forme de bloc, de goutte ou de disque de résine (Figure V.1).



Figure V.1 : Schéma d'une éprouvette d'extraction de la fibre

La longueur enchâssée  $L_e$  doit être faible pour ne pas provoquer la rupture de la fibre avant l'extraction de celle-ci. Ce test permet de caractériser l'interface fibre/matrice de nature therm durcissable ou thermoplastique par détermination des contraintes de cisaillement.

Afin de réduire les variations au niveau des résultats obtenus dues aux géométries utilisées, il a été convenu d'utiliser une goutte de résine avec de petites dimensions. Cette technique est le test de la micro-goutte qui a été développée par Miller [MILLER 1991]. Ce test est le plus utilisé et il consiste à déchausser une micro-goutte de résine préalablement déposée sur une fibre unitaire débouchante.

Cet essai présente l'avantage de permettre le contrôle de la longueur de goutte. La fibre est sollicitée en traction à 0,1 mm/min alors que la goutte est bloquée par deux couteaux contrôlés par des vis micrométriques comme présenté en Figure V.2.

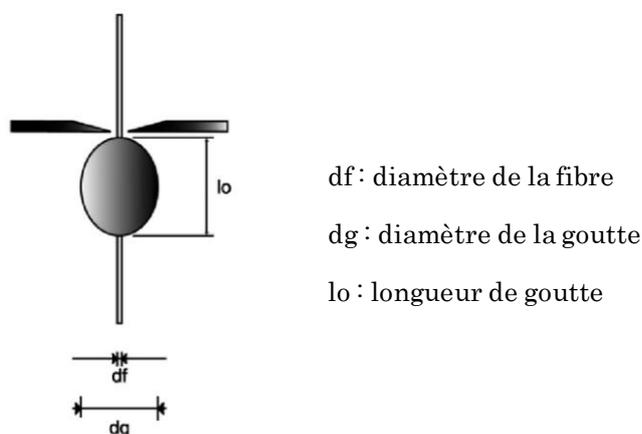


Figure V.2 : Schéma représentatif d'un essai de déchaussement de microgoutte

Des contraintes de cisaillement sont ainsi générées à l'interface fibre/matrice. La force et le déplacement sont enregistrés (Figure V.3) et permettent d'identifier la force nécessaire au déchaussement de la goutte ainsi que les forces de friction [ZINCK 2001].

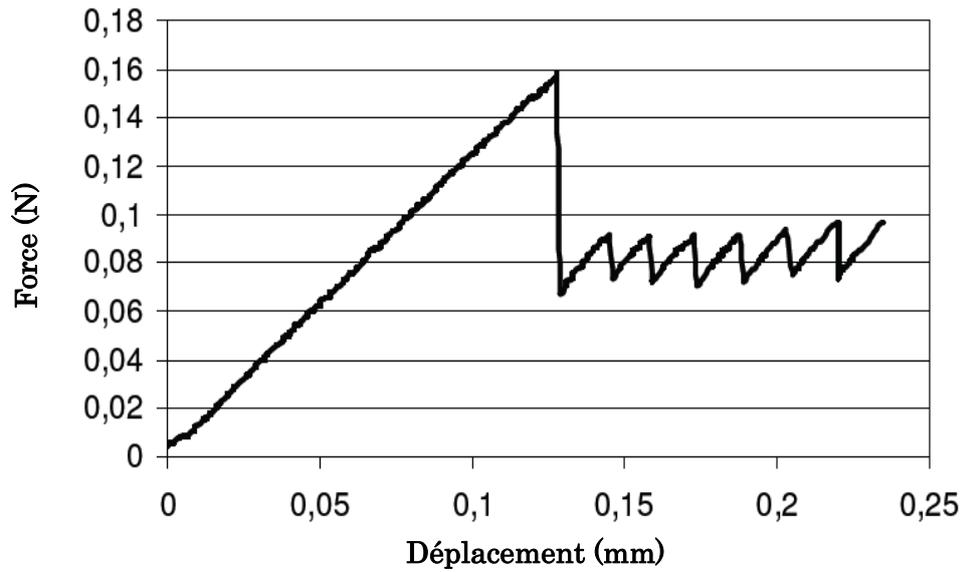


Figure V.3 : Courbe de déchaussement donnant la force en fonction du déplacement [LE DUIGOU 2009]

Suite à cette étude, des modélisations par éléments finis ont mis en évidence que les contraintes normales et de cisaillement varient le long de la longueur de la fibre enrobée par le polymère et qu'apparaît une forte concentration des contraintes au niveau du bord libre supérieur de la fibre soit le point A sur la Figure V.4, qui engendrent son déchaussement. Il a aussi été démontré que le niveau de ces contraintes diminue en ce point quand la longueur de la fibre enrobée et le diamètre de la goutte diminuent [YANG 2003] [DELFOLIE 1999].

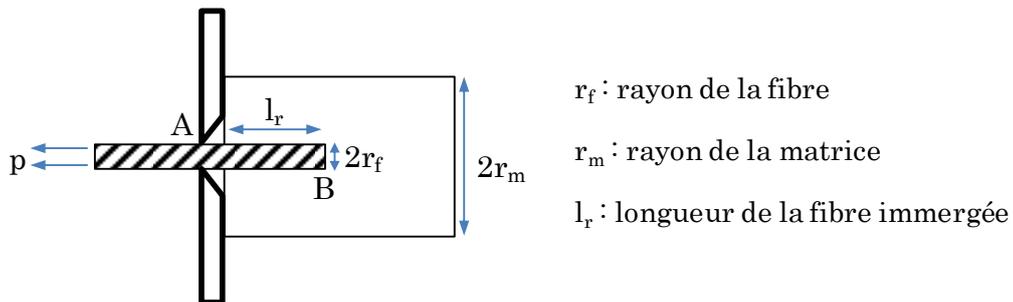


Figure V.4 : Modèle géométrique du test pull-out

Citons aussi le test de fragmentation développé par Kelly et Tyson pour étudier les propriétés interfaciales des matériaux composites par la détermination de la contrainte de cisaillement à l'interface [KELLY 1965]. Une fibre non débouchante est immergée au milieu de l'éprouvette de forme cylindrique ou haltère (Figure V.5). Le matériau polymère utilisé doit avoir une contrainte à la rupture au moins trois fois supérieure à celle de la fibre.

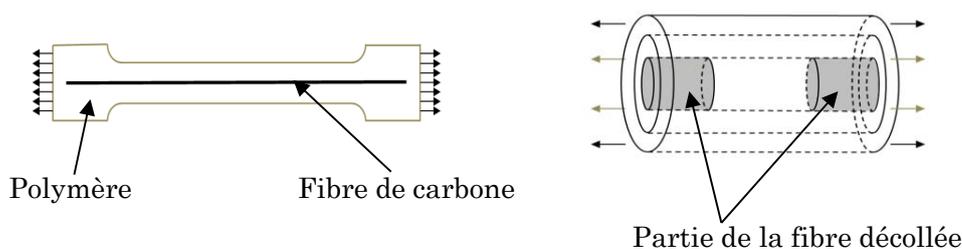


Figure V.5 : Eprouvettes haltère et cylindrique pour le test de fragmentation

Lors de la mise en tension de l'échantillon et une fois l'allongement à la rupture de la fibre dépassé, le processus de fragmentation a lieu. Ce processus continue jusqu'à ce que la longueur de la fibre soit insuffisante pour transmettre les contraintes permettant sa fragmentation [KELLY 1965] [COPPONNEX 1996].

D'autres géométries et techniques ont été développées afin de déterminer les contraintes de cisaillement générées à l'interface fibre/matrice. Narkis proposent de caractériser le déchaussement de la fibre située dans le plan neutre d'une poutre en composite [NARKIS 1988]. Ko utilise l'analyse mécanique dynamique (DMA) pour observer les variations des propriétés interfaciales fibre/époxy [KO 1982]. Ces variations vont induire un changement au niveau du pic de  $\tan\delta$ .

Il existe aussi des tests macroscopiques basés sur le principe du pull-out mais utilisant des échantillons découpés dans une plaque de matériau composite dont les charges sont des renforts tissés (Figure V.6).

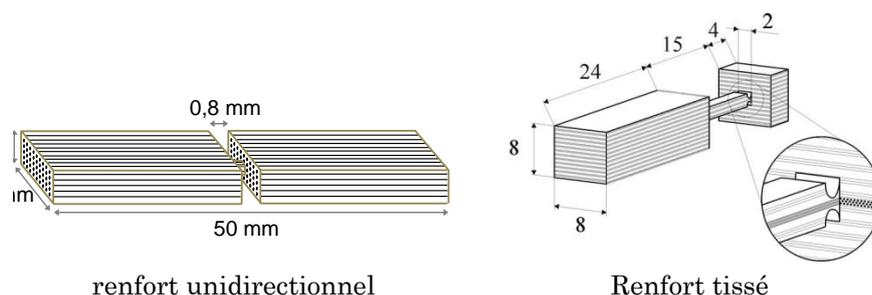


Figure V.6 : Types d'échantillons pour le test pull-out sur matériau composite

Ces tests d'extraction permettent de déterminer les propriétés de l'interface fibre/matrice pour des renforts unidirectionnels ou tissés [SAKAI 2000] [BRANDSTETTER 2003].

Les techniques de caractérisation de l'interface sont nombreuses mais ne sont pas réellement adaptées à notre contexte.

En effet, le test de la micro-goutte est intéressant mais il utilise des éprouvettes fabriquées à partir d'un filament. Pour le test de fragmentation, il est nécessaire d'avoir une contrainte à la rupture de la résine supérieure à celle de la fibre. Or ce n'est pas notre cas puisque lors de cette étude nous utilisons une fibre de carbone qui possède une contrainte à la rupture largement supérieure à nos systèmes polymères (3,9 GPa pour la fibre et environ 65 MPa pour les systèmes polymères). Et les éprouvettes en matériau composite utilisées dans les tests d'extraction nécessitent une préparation longue et fastidieuse.

Suite à cet état de l'art, nous nous sommes inspirés du test de la « micro-goutte » et avons proposé une nouvelle géométrie d'éprouvette pouvant caractériser l'interface mèche/polymère. Le travail qui suit porte donc sur la mise en place de ce nouveau test.

## **2 . CARACTERISATION DE L'INTERFACE**

### **RENFORT/MATRICE : ETUDE EXPERIMENTALE**

#### **2 . 1 . Les matériaux**

Lors de la réalisation des pièces en composite (Chapitre 2), le renfort utilisé est un tissu carbone G0926 sur lequel est déposé un poudrage à base de résine époxy et subissant un cycle de polymérisation à 110°C pendant une heure afin de préformer les renforts.

Par conséquent, le renfort qui servira de base à cette étude est une mèche poudrée prélevée sur ce tissu et ayant vu ce même cycle de préformage que l'on nommera PR (Poudré Réticulé).

Le polymère choisi est le polymère sélectionné suite au cahier des charges, le système B. Ce système possède une viscosité relativement faible (250 cP) à température ambiante ce qui facilite sa manipulation et par conséquent rend aussi aisée la fabrication des éprouvettes.

#### **2 . 2 . Géométrie de l'éprouvette de déchaussement**

L'objectif de ce travail est d'évaluer la tenue des interfaces mèche/résine par le biais d'un test d'adhérence. L'adhérence n'est pas une propriété intrinsèque mais dépend de

plusieurs facteurs tels que l'énergie d'interface, la dissipation d'énergie pendant l'essai et pendant la déformation des matériaux, les contraintes internes et la géométrie des échantillons.

Comme il a été indiqué précédemment, le matériau utilisé dans cette étude est une mèche de carbone, de 2 mm de largeur et 0,2 mm d'épaisseur, constituée de 6000 filaments (mèche 6K). Son module élastique en traction est égal à 238 GPa.

La première étape de notre étude a abouti à la définition d'une géométrie d'éprouvette représentée en Figure V.7.

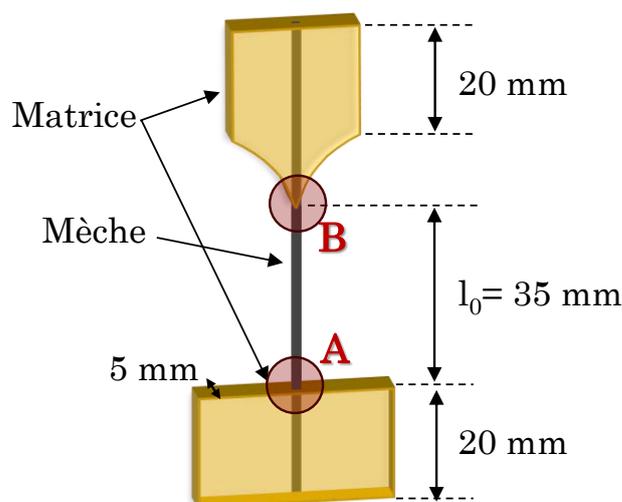


Figure V.7 : Géométrie et dimensions de l'éprouvette retenue

L'objectif recherché est de maîtriser la localisation de la fissure par concentration des contraintes dans une zone restreinte. Cet objectif est atteint en proposant une variation brutale de section au point A (Figure V.7) contrairement au point B qui correspond à un profil d'éprouvette haltère. Cette concentration devrait permettre d'engendrer une initiation de la fissure suivie de sa propagation le long de l'interface mèche/résine.

### 2 . 3 . Réalisation des éprouvettes de déchaussement

Pour la confection des éprouvettes, nous avons choisi un moule en silicone afin de faciliter le démoulage car celles-ci sont très fragiles.

Ces moules en silicone sont préalablement fabriqués dans un master dans lequel est usiné l'empreinte positive des différentes parties de l'éprouvette (Figure V.8).

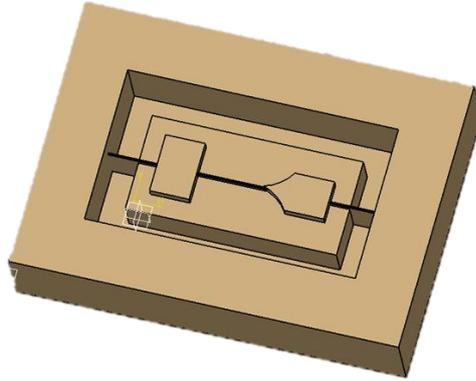


Figure V.8 : Master utilisé pour la fabrication des éprouvettes

Avant sa coulée, le système polymère, préparé dans des proportions stœchiométriques entre la résine et le durcisseur, est dégazé à température ambiante.

Celui-ci est ensuite coulé dans le moule en silicone puis replacé dans l'enceinte à vide afin de dégazer à nouveau le système polymère.

Pour finir, la mèche de carbone est positionnée dans son emplacement et maintenue tendue par de petits poids (Figure V.9).

L'ensemble du montage est placé en étuve pour la polymérisation.

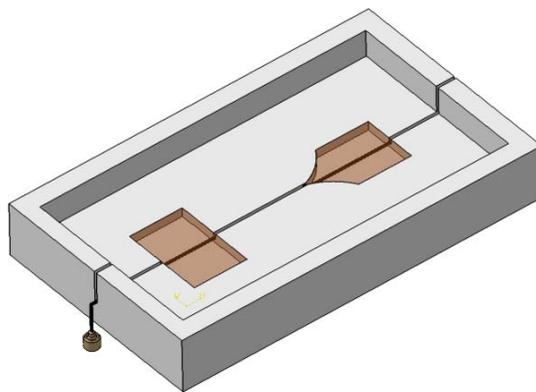


Figure V.9 : Schéma du principe de fabrication des éprouvettes

## 2 . 4 . Evaluation de l'adhérence renfort/matrice

Le but de cette partie est d'évaluer le comportement de l'interface mèche/résine. Pour ce faire, trois éprouvettes PR ont été réalisées. Ces éprouvettes, dont les dimensions ont été représentées sur la Figure V.7, sont testées sur la machine de traction INSTRON 4204 équipée d'une cellule de charge de 5000 N. Pendant l'essai, la partie supérieure de l'éprouvette est prise entre les mors supérieurs de la machine de traction. La mèche de carbone est soumise à un effort croissant. La partie inférieure

de l'éprouvette, de forme parallélépipédique, est bloquée dans un support d'adaptation maintenu fixe par le mors inférieur de la machine de traction (Figure V.10).

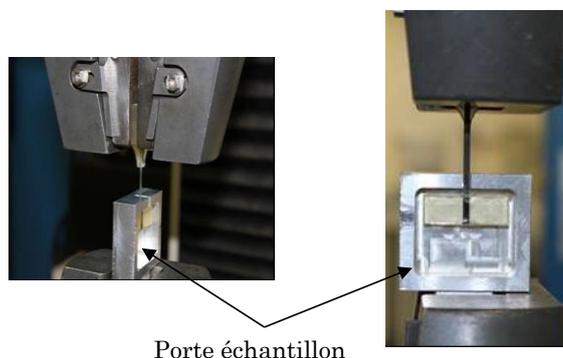


Figure V.10 : Dispositif d'adaptation du test

Pour se rapprocher de la structure d'un matériau composite, la fibre est imprégnée de polymère B lors de la réalisation des éprouvettes.

Les courbes force-déplacement sont représentées sur la Figure V.11 pour trois éprouvettes.

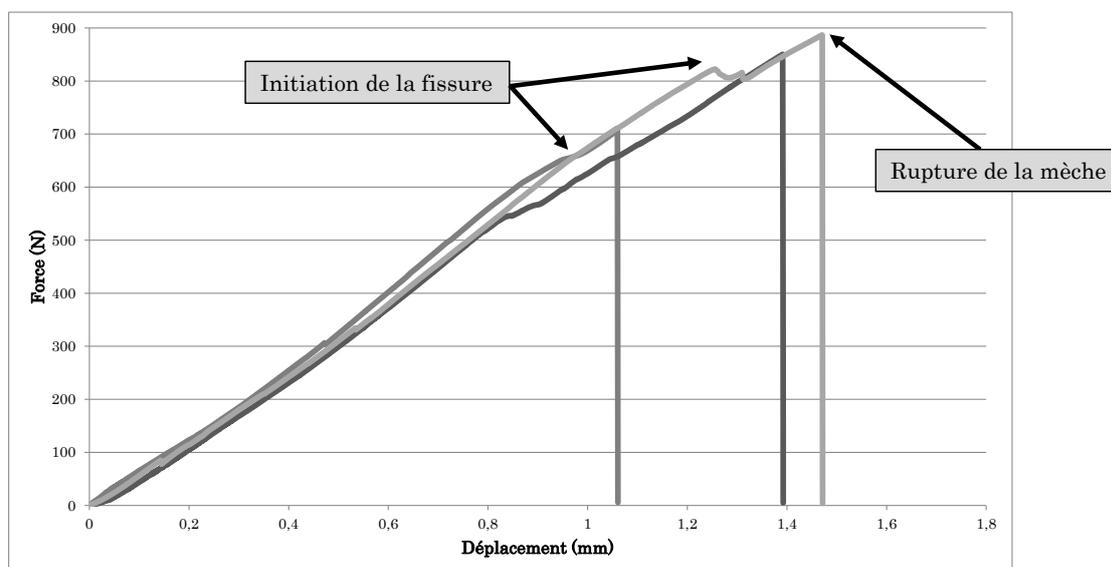


Figure V.11 : Courbes Force/Déplacement relatives à l'essai

Ces courbes montrent, dans une première partie, une déformation linéaire attribuable à la déformation de l'éprouvette. Puisque l'échantillon correspond à un composite unidirectionnel sollicité dans le sens de la mèche, nous postulons que ce comportement est celui de la mèche, imprégnée de polymère B, sollicitée dans sa zone élastique.

Pour vérifier notre postulat, le module élastique de la mèche a été déterminé par la relation (9) suivante :

$$E = \frac{F}{d} \times \frac{l_0}{S} \quad (9)$$

avec  $l_0$  la longueur de la mèche,  $d$  le déplacement,  $F$  la force mesurée correspondant au déplacement  $d$  et  $S$  la section de la mèche.

Nous obtenons  $E = 63 \pm 5$  GPa. Cette valeur est bien inférieure au module de la mèche donné par le fournisseur (238 GPa). Cet écart était attendu puisque la mèche entre les points A et B est imprégnée de polymère.

Dans une seconde partie de la courbe force-déplacement, l'énergie stockée est ensuite libérée avec l'apparition d'une première inflexion témoignant d'une fissure et donc d'un début de décohésion entre la mèche et la résine, suivie d'une cassure franche due à la rupture de la mèche de carbone. Afin d'étayer ce raisonnement, nous avons analysé les faciès de rupture représentés en Figure V.12.

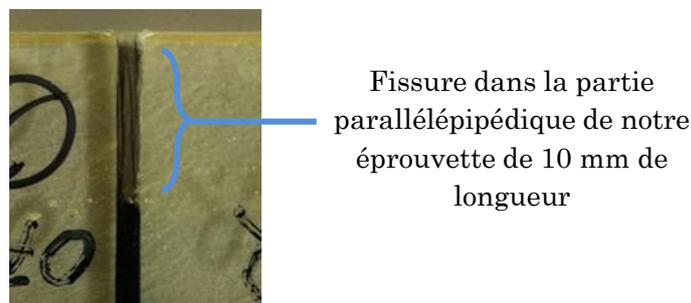


Figure V.12 : Fissure initiée et propagée à l'interface pour la mèche PR

L'initiation de la fissure a bien eu lieu au point A, due à une concentration maximale des contraintes en ce point. Comme le montrent les faciès de rupture, la fissure s'est propagée sur 10 mm avant rupture de la fibre.

La photographie présentée en Figure V.13, prise au microscope optique en lumière polarisée, montre les franges iso-contraintes formées lors de la propagation de la fissure le long de l'interface mèche/résine. La répartition des franges confirme la localisation des concentrations de contraintes au point A.

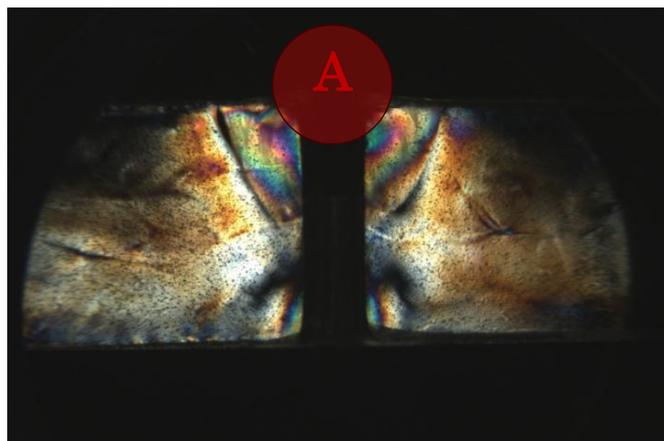


Figure V.13 : Visualisation des champs de contraintes par micrographie à lumière polarisée

Il faut cependant noter que bien que le profil des trois courbes soit identique, l'apparition de la première fissure est variable. Cet écart est, en partie, probablement dû au non contrôle du taux de résine qui a imprégné la fibre comprise entre A et B. Nous constatons que le test ainsi dimensionné conduit à une rupture mixte en deux étapes : décohésion interfaciale suivie d'une déviation de la fissure au sein de la mèche conduisant à sa rupture.

Afin d'améliorer la répétabilité du test, la distance entre les points A et B a été diminuée de 35 à 25 mm. De plus, afin de privilégier l'endommagement et la rupture interfaciale et non la rupture de la mèche, la hauteur du parallélépipède en polymère a été diminuée à 10 mm comme le montre la Figure V.14.

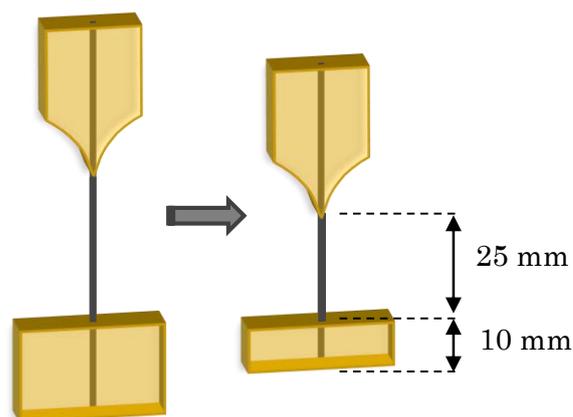


Figure V.14 : Nouvelles dimensions de l'éprouvette du test d'adhérence

Les essais de traction sur des éprouvettes de nouvelles dimensions ont été menés dans les mêmes conditions que précédemment (cellule de charge de 5 kN, vitesse de sollicitation égale à 0,5 mm/min).

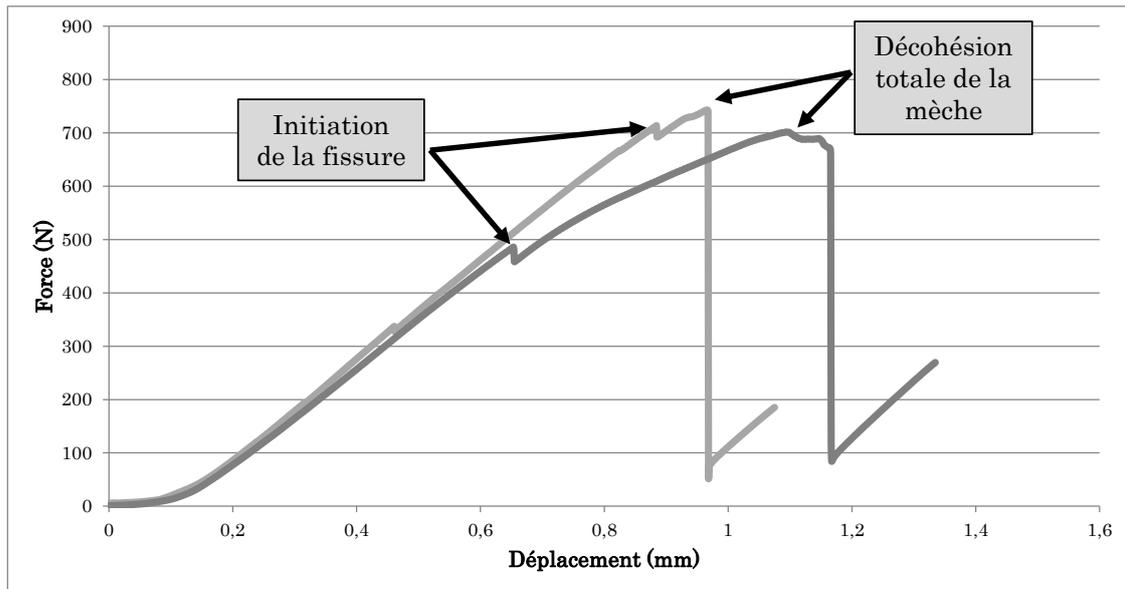


Figure V.15 : Courbes Force/Déplacement relatives à l'essai de déchaussement mèche/résine avec les nouvelles dimensions

Il faut tout d'abord noter une meilleure répétabilité des essais. Les courbes présentées en Figure V.15 montrent, aux petites déformations, une déformation linéaire de l'éprouvette due à celle de la mèche de carbone imprégnée de résine. Ensuite l'énergie stockée est libérée par fissuration (première inflexion de la courbe) qui correspond au début de la décohésion entre la mèche et la résine, suivie d'une cassure franche de la courbe due cette fois-ci à la propagation de la fissure le long de l'interface et donc à la décohésion totale mèche/résine comme en témoigne les faciès de rupture présentés en Figure V.16. Il s'en suit une remontée de la courbe déjà identifiée par Zinck lors d'un test de micro-goutte, qui l'attribue au frottement par glissement entre la mèche de carbone et la résine [ZINCK 2001].

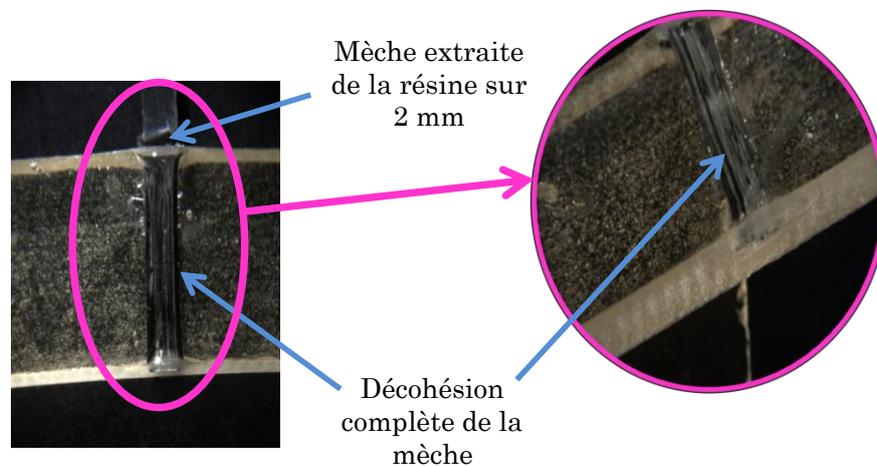


Figure V.16 : Faciès de rupture obtenu lors de l'essai

Les dimensions définitives retenues, permettant d'obtenir des ruptures interfaciales, sont donc 10mm de hauteur du parallélépipède en résine et 25 mm pour la longueur de la mèche.

## 2 . 5 . Influence du poudrage sur l'adhérence renfort/matrice

Afin de mettre en évidence l'influence du poudrage présent à la surface du renfort sur le test, nous avons réalisé cette même étude avec des mèches de carbone ne possédant pas de poudrage en leur surface mais également avec des mèches contenant du poudrage mais n'ayant pas subi le cycle de préformage.

Les dimensions des éprouvettes sont celles retenues lors de l'étude précédente, à savoir 10mm de hauteur du parallélépipède en résine et 25 mm pour la longueur de la mèche.

Les appellations sont les suivantes :

- les éprouvettes fabriquées avec des mèches non poudrées sont nommées NP (Non Poudrées),
- les éprouvettes fabriquées avec des mèches poudrées et non réticulées sont nommées PNR (Poudrées Non Réticulées).

Les courbes relevées lors des essais de traction des éprouvettes réalisées avec des mèches NP sont représentées en Figure V.17.

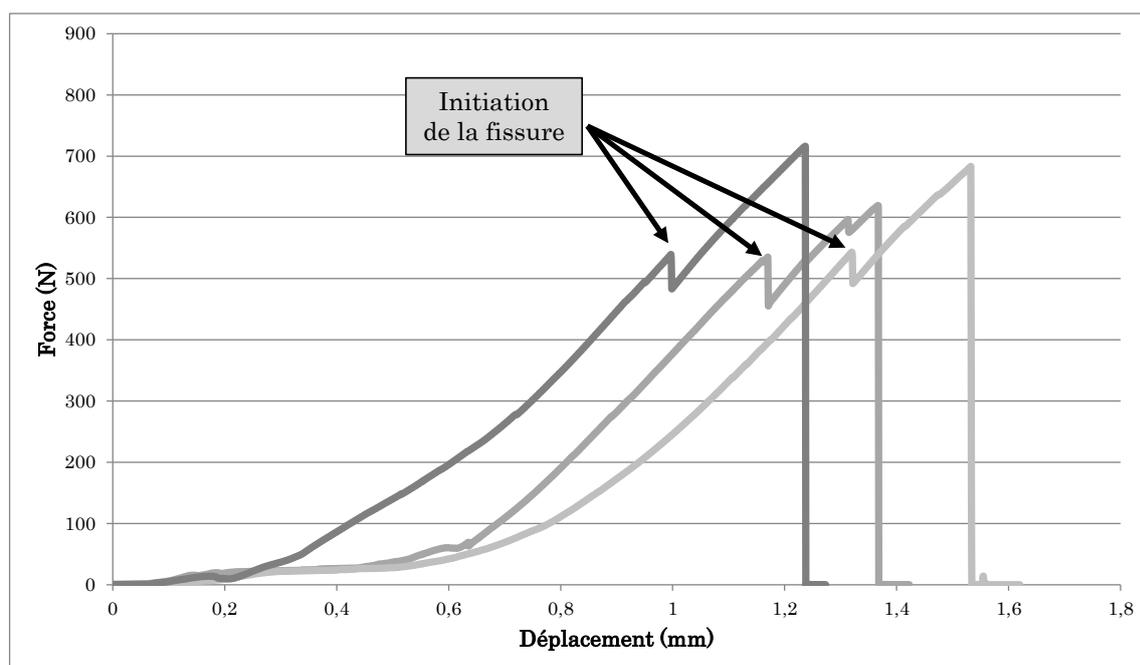


Figure V.17 : Courbes Force/Déplacement pour les éprouvettes NP

Nous retrouvons une première partie linéaire des courbes et les inflexions caractéristiques des initiations de fissure au point A. Ces fissures se propagent sur 2 à 3 mm seulement comme le montre la Figure V.18 et sont suivies d'une cassure franche due à la rupture de la mèche.

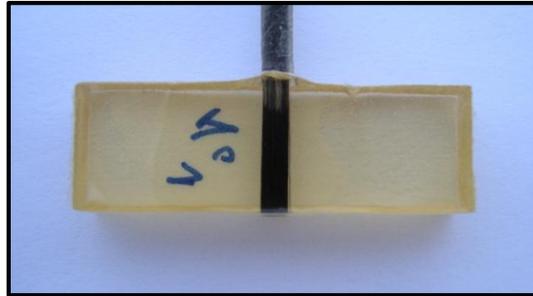


Figure V.18 : Faciès de rupture obtenu lors de l'essai pour les éprouvettes NP

Pour les éprouvettes PNR, le comportement est similaire à celui des éprouvettes NP. Les fissures se propagent aussi sur 3 mm et la mèche rompt par la suite.

Il apparaît donc que les mèches NP et PNR présentent une meilleure adhérence que la mèche PR. Pour comprendre cette différence de comportement, des micrographies au microscope optique (Figure V.19) ont été réalisées sur l'état de surface des 3 types de mèche.

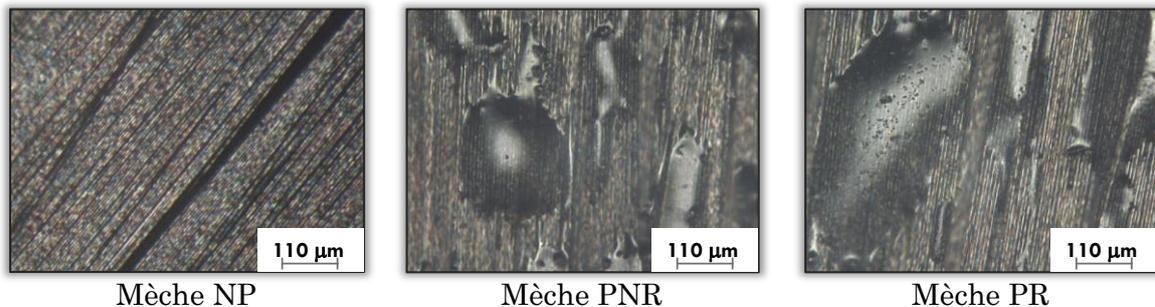


Figure V.19 : Observation microscopique des mèches NP, PNR et PR

Pour la mèche NP, les filaments sont reliés entre eux par simple compaction et n'ont, par conséquent, aucune cohésion entre eux.

Dès lors, au cours de la fabrication des éprouvettes, le système polymère peut s'infiltrer entre les filaments et rendre ainsi plus difficile le déchaussement de la mèche.

En ce qui concerne la mèche PNR, la micrographie montre que le poudrage déposé sur les filaments n'est pas uniforme, il se présente sous forme de gouttelettes réparties de manière aléatoire sur la surface des fibres. Lors de la réalisation des éprouvettes, la résine sera en contact avec le poudrage et peut aussi infiltrer les filaments poudrés. Or, il a été démontré dans le Chapitre 3, une compatibilité chimique entre la résine qui constitue le poudrage et le système B. Nous avons donc une mouillabilité interdiffusionnelle entre le système B et le poudrage de la mèche de par leur affinité naturelle. Nous nous retrouvons dans le cas de la mèche NP avec un déchaussement de la mèche difficile.

Il a été montré plus haut qu'un déchaussement a été obtenu pour la mèche PR. La micrographie réalisée sur la mèche PNR, montre que le poudrage non réticulé ne mouille pas complètement les filaments. Ce constat est fait aussi sur la micrographie de la mèche PR avec par contre l'apparition d'aspérités sur le poudrage réticulé probablement due au dégazage d'entités chimiques lors du cycle de préformage. Nous n'avons donc pas une parfaite compatibilité chimique entre le poudrage et les filaments de carbone qui constituent la mèche. Il y a donc probablement création d'une interphase qui constitue une couche de faible cohésion lors de la réalisation des éprouvettes et qui conduit au déchaussement de la mèche.

### **3 . CONCLUSIONS**

Ce travail a porté sur la mise en place d'un test mécanique pouvant caractériser l'interface mèche/résine. Les dimensions retenues sont donc 10 mm de hauteur du parallélépipède en résine et 25 mm de longueur de la fibre non noyée dans la résine. Lors de l'essai, sont générées des contraintes de cisaillement à l'interface mèche/résine avec une concentration des contraintes due à la discontinuité de rigidité des matériaux au point A permettant l'initiation de la fissure et sa propagation le long de l'interface mèche/résine. Nous avons pu ainsi obtenir un déchaussement total de la mèche montrant la sensibilité du test à mesurer l'adhérence mèche/matrice. Nous avons pu aussi montrer sa sensibilité au traitement de surface subi par la mèche. Afin de compléter ce travail, il serait intéressant d'effectuer une étude par éléments finis pour moduler les dimensions de l'éprouvette et appréhender ainsi leur influence sur la répartition des contraintes.

*Conclusions et Perspectives*

---



Dans un contexte actuel de plus en plus axé sur la réduction des coûts (coûts d'utilisation, coûts de production, coûts de maintenance...), les composites constituent une alternative intéressante aux métaux plus traditionnellement utilisés.

Un rapide état de l'art a révélé le potentiel du procédé LRI de par sa réduction des coûts de stockage des matières, de fabrication, d'intégration de fonctions et de la simple utilisation du vide pour transférer la résine.

Un cahier des charges a été mis en place afin de trouver le système polymère idéal pour ce procédé.

Ce mémoire a tout d'abord permis de démontrer la faisabilité de pièces composites en utilisant le procédé d'infusion. Pour ce faire, le système polymère employé, dans un premier temps, est une résine certifiée aéronautique utilisée généralement en RTM et nommée A. C'est pourquoi certains paramètres, comme la température de mise en œuvre, ont été adaptés afin d'assurer une infusion complète de la pièce et garantir les fonctions des tissus d'environnements. Le cycle de polymérisation retenu est 2 heures à 150°C.

Le procédé d'infusion est maîtrisé dans la mesure où le taux de porosité est inférieur à 2% correspondant au seuil d'acceptabilité. Les caractéristiques mécaniques obtenues avec ce cycle corrént parfaitement celles définies dans le cahier des charges et la valeur de la  $T_{\alpha}$  est de 173°C. En revanche, le taux de conversion mesuré atteint seulement 89 % et témoigne d'une polymérisation incomplète.

Un deuxième système, nommé B, est proposé et répond parfaitement aux critères de coûts, température et viscosité demandés pour l'élaboration de pièces composites.

Afin de prétendre à un taux de conversion optimal, nous avons défini, pour les deux systèmes, des cycles de polymérisation optimaux, à savoir :

- pour le système B : un cycle comprenant un premier palier à 100°C pendant 2 heures suivi d'un second palier à 140°C pendant 3 heures,
- pour le système A : 2 heures à 185°C.

Les températures de transition vitreuse obtenues avec de tels cycles de polymérisation sont 135°C pour le polymère B et 214°C pour le polymère A montrant ainsi une meilleure tenue à la température pour ce dernier.

Le profil comportemental des deux polymères, établi à l'aide de leur caractérisation à l'état initial, montre une différence notable entre les deux. Le système B présente un comportement plus ductile que le système A. La fragilité de celui-ci est probablement

la conséquence de la présence de l'oxydation à la surface des échantillons mise en évidence au cours de notre étude.

L'étude en vieillissement hygrothermique du polymère B révèle que ce système possède une structure qui favorise une absorption des molécules d'eau en comparaison au système A et générant ainsi une forte chute de la  $T\alpha$  ( $T\alpha_{\text{vieillie}} = 105^\circ\text{C}$ ) ne répondant plus au critère de température de transition vitreuse après vieillissement imposé par le cahier des charges ( $Tg_{\text{vieillie imposée}} = 118^\circ\text{C}$ ). Il est à noter également que les propriétés mécaniques ne sont stables seulement pour des temps de vieillissement inférieurs à un mois.

Ces différentes études nous ont permis de mettre en avant la bonne adaptabilité de ce système pour le procédé LRI, cependant la perte de ces propriétés au cours du vieillissement nous oblige à envisager une éventuelle reformulation chimique.

Le système A-185 a montré au cours du vieillissement une diminution de la  $T\alpha$  ( $T\alpha=185^\circ\text{C}$ ) due à une forte présence d'eau conséquence d'un système continuellement oxydé et fragilisé. Les propriétés mécaniques sont affectées et chutent dès le premier mois de vieillissement.

Il est donc nécessaire d'éviter cette oxydation et par conséquent de réticuler ce système à plus basse température mais nous amenant vers un système incomplètement polymérisé comme le A-150.

Le vieillissement hygrothermique de tels systèmes révèle une compétition entre le lessivage de la phase soluble (mise en évidence par la méthode d'extraction Soxhlet) et la diffusion de l'eau. Les tendances observées lors des essais de caractérisation mécanique montrent une forte influence de cette compétition pendant les premiers mois de vieillissement (inférieurs à 3 mois). Au-delà de trois mois, ce système voit ces caractéristiques mécaniques se dégrader. Nous retrouvons le même comportement que les deux autres systèmes mais décalé dans le temps. La  $T\alpha$  du système A-150 diminue mais plus lentement comparé au A-185. Elle reste cependant inférieure à ce dernier et sa valeur est de  $173^\circ\text{C}$ .

L'intérêt des composites réside dans la mise en commun des propriétés du renfort et de la matrice. Il serait donc judicieux de suivre l'évolution des propriétés d'échantillons de composites lors d'un vieillissement hygrothermique. Cette série

d'essais de longue durée permettrait de mettre en avant l'implication de l'interface renfort/matrice lors de la diffusion de l'eau. En effet, celle-ci peut accentuer la vulnérabilité du matériau.

Cette interface est caractérisée par un test d'adhérence, entre une mèche de carbone et de la résine, mis en place dans la dernière partie de ce manuscrit. Il aboutit à une géométrie d'éprouvette générant des concentrations de contraintes en un point permettant l'initiation de fissure suivie de sa propagation et, pour un type de traitement de surface subi par la mèche, d'un déchaussement. Les résultats obtenus sont encourageants et ouvrent des perspectives prometteuses. Une étude par éléments finis compléterait ce travail. Elle consisterait à moduler les dimensions de l'éprouvette et à appréhender ainsi leur influence sur la répartition des contraintes. Une étude en vieillissement hygrothermique pourrait également être menée afin de définir son influence sur l'évolution de l'adhérence.



*Références Bibliographiques*

---



- [ADAMSON 1980] M.J. Adamson. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 15(7):1736-1745, 1980.
- [AFNOR EN 2563] AFNOR EN 2563 : Plastiques renforcés de fibres de carbone - Détermination de la résistance apparente au cisaillement interlaminaire, 1997.
- [AFNOR EN 2564] AFNOR EN 2564 : Stratifiés de fibres carbone - Détermination de la teneur en fibres, en résine et du taux de porosité, 1998.
- [AFNOR EN 2597] AFNOR EN 2597 : Plastiques renforcés de fibres de carbone - Essai de traction perpendiculairement à la direction des fibres, 1998.
- [AFNOR EN 2850] AFNOR EN 2850 : Carbon fibre thermosettings resin unidirectionnal laminates – Compression test parallel to fibre direction, 1997.
- [AHAGON 1975] A. Ahagon and A.N. Gent. Effect of interfacial bonding on the strength of adhesion. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 13(7):1285-1300, 1975.
- [ALFREY 1996] T. Alfrey, E.F. Gurnee, and W.G. Lloyd. Diffusion in glassy polymers. *Journal of polymer science*, 12:249-261, 1996.
- [APICELLA 1979] A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita et E. Drioli. Effect of thermal history on water sorption, elastic properties and the glass transition of epoxy resins. *Polymer*, vol.22, p.1064-1067, 1979.
- [BARTOLOMEO 2001] P. Bartolomeo, J.F. Chailan, and J.L. Vernet. Curing of cyanate ester resin: a novel approach based on ftir spectroscopy and comparison with other techniques. *European Polymer Journal*, 37(4):659-670, 2001.
- [BATHIAS 2009] C. Bathias. *Matériaux composites*. Dunod, 2<sup>ème</sup> édition, 2009.

- [BELLAMY 1975] L.J. Bellamy. The infra-red spectra of complex molecules, Chapman and Hall, 1975.
- [BELLENGER 1989] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel. Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures. *Journal of Materials Science*, 24(1):63-68, 1989.
- [BERBAIN 1997] F. Berbain, A. Chevalier et C. Choudin. Mise en œuvre des composites : méthodes et matériels. *Techniques de l'ingénieur*, A 3 720, 1997.
- [BIKERMAN 1947] J. J. Bikerman. The fundamentals of tackiness and adhesion. *Journal of Colloid Science*, 2(1):163-175, 1947.
- [BINETRUY 2000] C. Binétruy. Physique du moulage des composites avancés : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, AM 3 718, 2000.
- [BIZEUL 2009] M. Bizeul. Contribution à l'étude de la propagation de coupure en fatigue dans les revêtements composites tissés minces. PhD thesis, Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace, 2009.
- [BRANDSTETTER 2003] J. Brandstetter, H. Peterlik, K. Kromp, R. Weiss, *Composites Science and Technology*, vol.63, p.653-660, 2003.
- [BROUTMAN 1969] L.J. Broutman, *Interface in Composites*, p.27-41, 1969.
- [CHATEAUMINOIS 1991] A. Chateauminois, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I, 1991.
- [COLOMBINI 2002] D. Colombini, J.J. Martinez-Vega, and G. Merle. Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system. *Polymer*, 43(16):4479-4485, 2002.
- [COPPONNEX 1996] T.J. Copponnex, *Composites Sciences and Technology*, vol.56, p.896-909, 1996.

- [COTUGNO 2001] S. Cotugno, D. Larobina, G. Mensitieri, P. Musto, and G. Ragosta. A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water epoxy system. *Polymer*, 42(15):6431-6438, 2001.
- [CUKIERMAN 1991] S. Cukierman, J.L. Halary, and L. Monnerie. Dynamic mechanical response of model epoxy networks in the glassy state. *Polymer Engineering & Science*, 31(20):1476-1482, 1991.
- [DELFOLIE 1999] C. Delfolie, C. Depecker, J.M. Lefebvre, *Journal of Material Science*, vol.34, p.481-495, 1999.
- [DE NEVE 1993] B. De Nève, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993.
- [DERYAGIN 1982] B. V. Deryagin and Yu. P. Toporov. Role of the electric double layer in adhesion. *Russian Chemical Bulletin*, 31(8):1544-1548, 1982.
- [DYAKONOV 1996] T. Dyakonov, P.J. Mann, Y. Chen, and W.T.K. Stevenson. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems. II: Residues of degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 54(1):67-83, 1996.
- [ENNIS 1989] B.C. Ennis, P.J. Pearce, and C.E.M. Morris. Aging and performance of structural film adhesives. III. Effect of humidity on a modern aerospace adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(1):15-32, 1989.
- [FRISCH 1980] H.L. Frisch. Sorption and transport in glassy polymers. A review. *Polymer Engineering & Science*, 20(1):2-13, 1980.
- [GARNIER 2011] C. Garnier. Etude du comportement dynamique des structures composites réalisées par LRI. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2011.
- [GAY 1997] D. Gay. *Matériaux composites*. Hermès, 5<sup>ème</sup> édition, 1997.

- [GENT 1972] A.N. Gent and J. Schultz. Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic material. *The Journal of Adhesion*, 3(4):281-294, 1972.
- [GILLHAM 1974] J.K. Gillham, J.A. Benci, and A. Noshay. Isothermal transitions of a thermosetting system. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 46(1):279-289, 1974.
- [GLEDHILL 1980] R.A. Gledhill, A.J. Kinloch, and S.J. Shaw. A model for predicting joint durability. *The Journal of Adhesion*, 11(1):3-15, 1980.
- [GOOD 1990] R.J. Goog and M.K. Chaudhury. *Fundamentals of adhesion*, chapter 3. L.H. Lee, 1990.
- [GUPTA 1985] V.B. Gupta, L.T. Drzal, and M.J. Rich. The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(11):4467-4493, 1985.
- [HASSOUNE 1998] B. Hassoune. "Étude d'une liaison par adhésion alumine poreuse/polymère", thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 1998.
- [HERRERA-FRANCO 1992] P.J. Herrera-Franco, L.T. Drazl, *Composites*, vol. 23, 1, 1992.
- [HONG 1998] S.G. Hong and C.S. Wu. DSC and FTIR analysis of the curing behaviors of epoxy/DICY/solvent open systems. *Thermochimica Acta*, 316(2):167-175, 1998.
- [HONG 2000] S.G. Hong and C.S. Wu. DSC and FTIR analyses of the curing behavior of epoxy/dicy/solvent systems on hermetic specimens. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59(3):711-719, 2000.
- [HOPFENBERG 1974] H.B. Hopfenberg. Permeability of plastic films and coatings to gases, vapors, and liquids. In H.B. Hopfenberg, editor, *Polymer science and technology*, volume 6, Los Angeles, CA, USA. Conference : 167. National meeting of the American Chemical Society, Plenum Press, New York, NY, 1974.

- [ISO 527-2] ISO 527-2 : Plastiques - Détermination des propriétés en traction - Partie 2 : conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion, 2012.
- [ISO 179-1] ISO 179-1 : Plastiques : Détermination des caractéristiques au choc Charpy - Partie 1 : essai de choc non instrumenté, 2010.
- [IVANOVA 2000] K.I. Ivanova, R.A. Pethrick, S. Affrosman. Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy. *Polymer*, vol.41, p.6787-6796, 2000.
- [KAPLAN 1991] M.L. Kaplan. Solvent penetration in cured epoxy networks. *Polymer Engineering & Science*, 31(10):689-698, 1991.
- [KARAD 2005] S.K. Karad and F.R. Jones. Mechanisms of moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices: the clustering of water molecules. *Polymer*, 46(8):2732-2738, 2005.
- [KELLEY 1961] F.N. Kelley and F. Bueche. Viscosity and glass temperature relations for polymer diluent systems. *Journal of Polymer Science*, 50(154):549-556, 1961.
- [KELLY 1965] A. Kelly, W.R. Tyson, *J.Mech.Solids*, vol.13, p.329-350, 1965.
- [KISSINGER 1957] H.E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29(11):1702-1706, 1957.
- [KIUNA 2002] N. Kiuna, C.J. Lawrence, Q.P.V. Fontana, P.D. Lee, T. Selerland, P.D.M. Spelt. A model for resin viscosity during cure in the resin transfer moulding process. *Composites : Part A* (33):1497-1503, 2002.
- [KO 1982] Y.S. Ko, W.C. Forsman, T.S. Dziemiaowicz, *Polym Engng and Sci.*, vol 22, p.805-814, 1982.

- [LE DUIGOU 2009] A. Le Duigou, P. Davies and C. Baley. Etude de la liaison interfaciale fibre de lin/acide poly(L-lactique). JNC 16, Toulouse, 2009.
- [LEE 1998] D.G. Lee, J.W. Kwon and D.H. Cho. Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12:1253-1275, 1998.
- [LE HUY 1990] H.M. Le Huy. Vieillissement d'un réseau epoxy-anhydride. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, 1990.
- [MAGGANA 1999] C. Maggana and P. Pissis. Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(11):1165-1182, 1999.
- [MAXWELL 1983] I.D. Maxwell and R.A. Pethrick. Dielectric studies of water in epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(7):2363-2379, 1983.
- [MCBAIN 1925] J. W. McBain and D. G. Hopkins. On adhesives and adhesive action. *The Journal of Physical Chemistry*, 29(2):188-204, 1925.
- [MERDAS 2002] I. Merdas, F. ThomINETTE, A. Tcharkhtchi, and J. Verdu. Factors governing water absorption by composite matrices. *Composites Science and Technology*, 62(4):487-492, 2002.
- [MIKOLS 1982] W.J. Mikols, J.C. Seferis, A. Apicella, and L. Nicolais. Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies. *Polymer Composites*, 3(3):118-124, 1982.
- [MILLER 1991] B. Miller, U. Gaur, D.E. Hirt. Measurement and mechanical aspect of the microbond pull-out technique for obtaining fiber/resin interfacial shear strength. *Composites science and technology*, 42, p.207-219, 1991.

- [MONTTOIS 2003] P. Montois. "Durabilité de joints collés structuraux époxy/alliage de titane. Application à l'étude d'une interphase modèle", thèse de doctorat, INPT, 2003.
- [MONTTOIS 2006] P. Montois, V. Nassiet, J.A. Petit, and Y. Baziard. Viscosity effect on epoxydiamine/metal interphases : Part I : Thermal and thermomechanical behaviour. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26(6):391-399, 2006.
- [MONTTOIS 2007] P. Montois, V. Nassiet, J.A. Petit, and D. Adrian. Viscosity effect on epoxydiamine/metal interphases : part II : Mechanical resistance and durability. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(2):145-155, 2007.
- [MOREL 1985] E. Morel, V. Bellenger, and J. Verdu. Structure-water absorption relationships for amine-cured epoxy resins. *Polymer*, 26(11):1719-1724, 1985.
- [MORGAN 1980] R.J. Morgan, J.E. O'neal, and D.L. Fanter. The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies. *Journal of Materials Science*, 15(3):751-764, 1980.
- [MOY 1980] P. Moy et F.E. Karasz. Epoxy-Water interactions. *Polym. Eng. Sci*, vol.20, p.315-319, 1980.
- [NAKANISHI 1977] K. Nakanishi, P.H. Solomon. Infrared Absorption Spectroscopy, second edition. Emerson-Adams Press, 1977.
- [NARKIS 1988] M. Narkis, E.J.H. Chen, R.B. Pipes, *Polymer Composites*, vol 9, 4, p.245-251, 1988.
- [NASSIET 2006] 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. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(3):679-690, 2006.

- [NAVABPOUR 2006] P. Navabpour, A. Nesbitt, B. Degamber, G. Fernando, T. Mann, R. Day. Comparison of the curing kinetics of the A epoxy resin system using differential scanning calorimetry and a microwave-heated calorimeter. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, p.3658-3668, 2006.
- [NDJIONHOU 2010] A. Njionhou, F. Berthet, B. Castanie. Optimisation de la résistance au cisaillement interlaminaire (RCIL) des matériaux composites fabriqués par LRI en fonction des paramètres de fabrication. *Matériaux & Techniques* 98, p.151-163, 2010.
- [NGONO 1999] Y. Ngonon. Comportement à long terme des résines thermodurcissables en milieu irradiant : rôle et action de l'eau. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble, 1999.
- [PARK 2005] S-J. Park, F-L. Jin, and C. Lee. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres-reinforced epoxy matrix resins. *Materials Science and Engineering: A*, 402(1-2):335-340, 2005.
- [PEI 2011] Y. Pei, K. Wang, M. Zhan, W. Xub, X. Ding. Thermal-oxidative aging of DGEBA/EPN/LMPA epoxy system : Chemical structure and thermomechanical properties. *Polymer degradation and stability*, 96:1179-1186, 2011.
- [PERROT 2009] Y. Perrot, D. Choqueuse, N. Baral, P. Davies. Contrôle qualité des matériaux composites marins. Influence de plis orientés sur la contrainte de cisaillement interlaminaire mesurée par essai de flexion. *JNC 16*, Toulouse, 2009.
- [POPINEAU 2005] S. Popineau, C. Rondeau-Mouro, C. Sulpice-Gaillet, and M.E.R. Shanahan. Free/bound water absorption in an epoxy adhesive. *Polymer*, 46(24):10733-10740, 2005.
- [SABRA 1987] A. Sabra, T.M. Lam, J.P. Pascault, M.F. Grenier-Loustalot, and P. Grenier. Characterization and behaviour of epoxy-based diaminodiphenylsulphone networks. *Polymer*, 28(6):1030-1036, 1987.

- [SAKAI 2000] M. Sakai, R. Matsuyama, T. Miyajima, *Carbon*, vol.38, p.2123-2131, 2000.
- [SHARPE 1964] L.H. Sharpe and H. Schonhorn. Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints. *American chemical society, Washington, D.C.*, 1964.
- [SOLES 2000] C.L. Soles, F.T. Chang, D.W. Gidley, and A.F. Yee. Contributions of the nanovoid structure to the kinetics of moisture transport in epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(5):776-791, 2000.
- [TCHARKHTCHI 2000] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, and J. Verdu. Water absorption characteristics of diglycidylether of butanediol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks. *Polymer*, 41(15):5777-5785, 2000.
- [TRELOAR 1975] L.R.G Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [VANLANDINGHAM 1999] M.R. Vanlandingham, R.F. Eduljee, and J.W. Gillespie Jr. Moisture diffusion in epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(5):787-798, 1999.
- [VERDU 2000] J. Verdu. Action de l'eau sur les plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, p.1-8, 2000.
- [VOLLHARDT 2004] K.P.C Vollhardt and N.E Schore, "Traité de Chimie Organique", Boeck and Larcier s.a, Bruxelles, 2004.
- [VOYUTSKII 1964] S.S. Voyutskii and V.L. Vakula. Self-diffusion and interdiffusion in polymer systems. *Russian Chemical Reviews*, 33(2):103, 1964.
- [VRENTAS 1985] J.S. Vrentas, J.L. Duda, H.C. Ling, and A.C. Hou. Free-volume theories for selfdiffusion in polymer-solvent systems. ii. predictive capabilities. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 23(2):289-304, 1985.

- [WISE 1997] C.W. Wise, W.D. Cook, A.A. Goodwin : Chemico-diffusion kinetics of model epoxy-amine resins. *Polymer*, 38(13):3251-3261, 1997.
- [XIAO 1998] G.Z. Xiao and M.E.R. Shanahan. Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing. *Polymer*, 39(14):3253-3260, 1998.
- [YANG 2003] Q.S. Yang, Q.H. Qin, X-R. Peng, *Composite Structures*, vol.61, p.193-198, 2003.
- [ZHOU 1999 I] J. Zhou and J.P. Lucas. Hygrothermal effects of epoxy resin. part I: the nature of water in epoxy. *Polymer*, 40(20):5505-5512, 1999.
- [ZHOU 1999 II] J. Zhou and J.P. Lucas. Hygrothermal effects of epoxy resin. part II: variations of glass transition temperature. *Polymer*, 40(20):5513-5522, 1999.
- [ZINCK 2001] P. Zinck and al, *Polymer*, vol.42, 12, p.5401-5413, 2001.

*Annexe 1 : Techniques expérimentales*



Les caractéristiques thermomécaniques et thermiques sont identifiées par rhéométrie et calorimétrie différentielle à balayage. L'analyse chimique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'étudier la composition chimique des systèmes. Les principaux dispositifs expérimentaux utilisés sont présentés de même que les principes des méthodes.

## **1 . CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier les variations d'énergie caractéristiques des changements d'état d'un polymère lorsqu'il est soumis à une variation de température.

Son principe consiste à mesurer la différence calorifique entre un échantillon et une référence alors que ces derniers sont tous deux soumis à une même rampe en température sous atmosphère contrôlée. Cette technique est également apte à suivre la cinétique de réticulation d'un polymère et à déterminer les paramètres suivants : la température de début et de fin de polymérisation, la chaleur de réaction  $\Delta H_r$ , la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ou encore les enthalpies et températures de cristallisation et fusion.

L'appareil utilisé pour nos mesures est une DSC 50 de Shimadzu, elle permet d'optimiser le protocole de polymérisation des différents systèmes, de déterminer les températures de transition vitreuse et suivre leur évolution au cours du vieillissement hygrothermique.

## **2 . ANALYSE CHIMIQUE PAR SPECTROSCOPIE**

### **INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER : IRTF**

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques existantes au sein d'un matériau organique. La plupart des polymères absorbent les radiations électromagnétiques dans le domaine des longueurs d'onde comprises entre 2 à 30  $\mu\text{m}$  (infrarouges). Si la fréquence de radiation correspond à la fréquence propre d'une liaison (on peut

assimiler la liaison à un ressort qui se tend et se détend à une fréquence  $\nu$  et reliant deux atomes), cela se traduit par une bande d'absorption. Cette théorie pourrait nous amener à penser que chaque liaison dans une molécule donne lieu à une bande d'absorption spécifique dans le spectre infrarouge. Dans la pratique, l'interprétation d'un spectre infrarouge est plus compliquée, car les molécules qui absorbent des radiations infrarouges subissent non seulement des élongations mais également divers mouvements de déformation angulaire, voire une combinaison de ces effets. A chaque mode de vibration correspond une bande. Les différents types de vibrations fondamentales présents dans la molécule sont :

- Les vibrations d'élongations ( $\nu$ ) dues au battement relatif de deux atomes suivant l'axe de la liaison qui les relie (Figure 20)

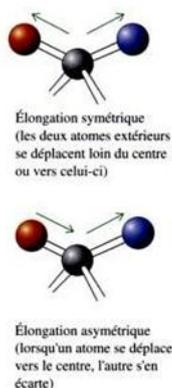


Figure 20 : Représentation schématique des vibrations d'élongation d'une liaison d'après Vollhardt [VOLLHARDT 2004]

- Les vibrations de déformation angulaire ( $\delta$ ) entre deux liaisons de valence dans le plan principal de la molécule ou en dehors du plan (Figure 21)

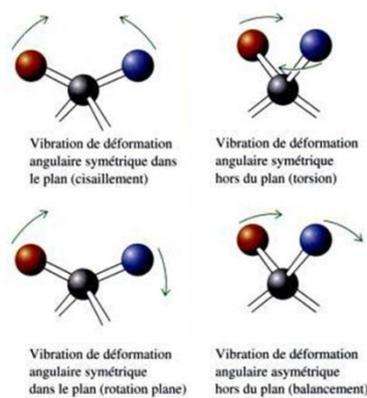


Figure 21 : Représentation schématique des vibrations de déformation angulaire d'une liaison d'après Vollhardt [VOLLHARDT 2004]

Les expériences sont effectuées au laboratoire LGP sur l'appareillage Perkin Elmer Spectrum 200 en universal ATR (Attenuated Total Reflectance), technique permettant d'étudier liquide et solide sans préparation d'échantillon.

Les spectres sont obtenus par la méthode de la réflexion totale atténuée en utilisant un cristal de diamant. Le faisceau émis se réfléchit sur l'échantillon en onze points distincts sur une surface inférieure à 100 $\mu\text{m}^2$ .

La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 micromètres, les informations recueillies sont donc des informations de surface.

*La spectroscopie infrarouge est utilisée pour le suivi semi-quantitatif de la réaction de polymérisation des systèmes polymères et celui de leurs modifications chimiques lors de vieillissements hygrothermiques.*

### 3 . ANALYSE RHEOLOGIQUE

La rhéologie a permis de caractériser thermomécaniquement les systèmes polymères. Elle se définit comme étant la science qui étudie l'écoulement de matériaux (polymères notamment) sous l'effet d'un gradient de pression et de température afin de déterminer le champ des contraintes et des déformations. Ainsi, les grandeurs mécaniques (modules, viscosité,...) du matériau sont accessibles au travers de l'établissement de lois comportementales, lorsque la température est constante, de la forme  $\sigma = f(\varepsilon, \dot{\varepsilon})$  où  $\sigma$  est la contrainte,  $\varepsilon$  la déformation et  $\dot{\varepsilon}$  la vitesse de déformation. Les contraintes et déformations étudiées peuvent résulter, entre autres, de sollicitations dynamiques. L'application d'une sollicitation harmonique en déformation sur un polymère, par exemple en cisaillement ( $\gamma$ ), conduit, dans le cas d'un comportement linéaire, à une contrainte sinusoïdale ( $\sigma$ ) de même pulsation  $\omega$  et déphasée d'un angle  $\delta$  par rapport à la déformation. Le module dynamique qui exprime le rapport de la contrainte à la déformation peut être donné sous forme complexe :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G_r \exp(i\delta) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (10)$$

$G'(\omega)$  est le module élastique en phase avec la déformation appelé aussi module de conservation. Il représente l'énergie stockée dans l'échantillon sous forme élastique récupérable.

$G''(\omega)$  est le module visqueux déphasé par rapport à la déformation, appelé aussi module de perte. Il représente l'énergie dissipée par le système.

$\delta$  est l'angle de perte qui est aussi le déphasage de la déformation par rapport à la contrainte. Il peut être exprimé par le rapport de  $G''(\omega)$  sur  $G'(\omega)$  dans la relation (11) :

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{G_r \sin(\delta)}{G_r \cos(\delta)} \quad (11)$$

Lorsque  $\tan \delta$  atteint son maximum pour une température donnée, cette température correspond à une transition qui témoigne d'une mobilité accrue des macromolécules. Cette température notée  $T\alpha$  est la représentation mécanique de la transition vitreuse d'origine thermique  $T_g$ .

Le rhéomètre qui a permis la caractérisation des systèmes polymères et l'étude de leur vieillissement hygrothermique est le rhéomètre à déformation imposée ARES.

### **3 . 1 . Le rhéomètre à déformation imposée : ARES**

L'Advanced Rheometer Expansion System (ARES) de la société Rheometric Scientific® est un rhéomètre à déformation imposée qui permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des polymères à l'état liquide, caoutchoutique ou vitreux essentiellement en mode de cisaillement. Il est programmable en écoulement transitoire, permanent ou dynamique par variation de la déformation, de la vitesse de déformation, de la fréquence et de la température. La précision de la mesure dépend de la sensibilité du capteur utilisé. Les géométries majoritairement employés sont la torsion rectangulaire et cuvette/plan.

### **3 . 2 . La torsion rectangulaire**

La torsion rectangulaire est utilisée pour la caractérisation à l'état vitreux des polymères à travers la mesure de la  $T\alpha$  et des modules  $G'$ ,  $G''$  (Figure 22).

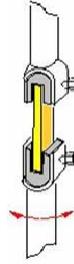


Figure 22 : Schéma de principe du dispositif de torsion rectangulaire

Un moteur, solidaire d'une des extrémités de l'échantillon, impose un mouvement de torsion sinusoïdale, et donc une déformation sinusoïdale  $\gamma^*(\omega)$  à l'échantillon. Une cellule de mesure couplée à l'autre extrémité permet de mesurer le couple de torsion  $T^*(\omega)$ . Dans ce cas, le module de cisaillement complexe  $G^*$  est donné par la relation (12) :

$$G^*(\omega) = \frac{3}{ab^3 \left(1 - 0,63 \frac{a}{b}\right)} \frac{T}{\theta} e^{j\delta} \quad (12)$$

et  $0,1 \leq \frac{b}{a} \leq 0,25$

où  $a$  est la largeur et  $b$  l'épaisseur de l'échantillon et  $\theta$  l'angle de torsion unitaire.

De plus, il est possible de déterminer un module de cisaillement  $G_r$  sur le plateau caoutchoutique relié à la masse entre points de réticulation  $M_c$  [TRELOAR 1975] par la relation :

$$G_r = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (3)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\rho$  la masse volumique et  $T$  la température absolue. Ainsi, un module plus élevé signifie un pontage plus serré et par conséquent un état plus avancé de la réaction.

*Ce rhéomètre est utilisé pour la caractérisation thermomécanique ( $G'$ ,  $\tan\delta$ ,  $T\alpha$ ) des systèmes polymères réticulés et permet de suivre l'évolution de la  $T\alpha$  au cours du vieillissement hygrothermique.*

## 4 . DETERMINATION DU TAUX DE POROSITE (SELON LA NORME EN 2564)

---

**norme européenne** **NF EN 2564**  
**norme française** **807 0991** Novembre 1998  
Indice de classement : L 17-413

---

ICS : 49.025.40

Série aérospatiale

### **Stratifiés de fibres de carbone – Détermination de la teneur en fibres en résine et du taux de porosité**

E: Aerospace series – Carbon fibre laminates – Determination of the fibre,  
resin and void contents

D: Luft- und Raumfahrt – Kohlenstoffaser-Laminat – Bestimmung der Faser-,  
Harz- und Porenanteile

---

#### **Norme française homologuée**

par décision du Directeur Général de l'AFNOR le 5 octobre 1998 pour  
prendre effet le 5 novembre 1998.

---

#### **Correspondance**

La présente norme reproduit la norme européenne EN 2564 édition 1 ratifiée  
par le CEN le 15 mai 1998.

---

#### **Analyse**

La présente norme spécifie les méthodes de détermination de la teneur  
volumique et massique en fibres, et par corrélation, de la teneur volumique et  
massique en résine et du taux volumique de porosité des stratifiés de  
carbone polymérisés pour applications aérospatiales.

---

#### **Descripteurs**

Thésaurus International Technique : Industrie aéronautique, plastique  
renforcé, stratifié, fibre de carbone, détermination de la teneur, fibre, résine,  
porosité

---

#### **Modifications**

---

#### **Corrections**

---

Édité et diffusé par le Bureau de Normalisation de l'Aéronautique et de l'Espace (BNAE) - Technopolis 54  
199, rue Jean-Jacques Rousseau - 92138 Issy-les-Moulineaux cedex - Tél. : 01-47-85-70-00

Diffusé par l'Association Française de Normalisation (AFNOR), Tour Europe 92049 Paris La Défense Cedex - Tél. : 01-42-91-55-55

1/10

© bnze 1998

1er tirage 98-11

NF EN 2564  
L 17-413

2

807 0992

### **AVANT-PROPOS**

*La norme NF EN 2564 reproduit intégralement la norme européenne EN 2564 acceptée en 1998, après un vote formel favorable de la France.*

*Conformément au Règlement Intérieur du CEN/CENELEC, la présente publication constitue la mise en application de la norme européenne.*

*La prénorme AECMA mentionnée à l'article "Références normatives" n'a pas de correspondance dans la collection des normes françaises : elle peut être obtenue auprès du B.N.A.E.*

NORME EUROPÉENNE  
EUROPÄISCHE NORM  
EUROPEAN STANDARD

**EN 2564**  
**807 0993**

Juillet 1998

ICS : 49.025.40

Descripteurs : Industrie aéronautique, stratifié, fibre de carbone, essai, dosage, fibre, résine, détermination, porosité

Version française

Série aérospatiale  
Stratifiés de fibres de carbone  
Détermination de la teneur en fibres  
en résine et du taux de porosité

Luft- und Raumfahrt  
Kohlenstoffaser-Laminat  
Bestimmung der Faser-  
Harz und Porenanteile

Aerospace series  
Carbon fibre laminates  
Determination of the fibre, resin  
and void contents

La présente Norme Européenne a été adoptée par le CEN le 1998-05-15. Les membres du CEN sont tenus de se soumettre au Règlement Intérieur du CEN/CENELEC qui définit les conditions dans lesquelles doit être attribué, sans modification, le statut de norme nationale à la Norme Européenne.

Les listes mises à jour et les références bibliographiques relatives à ces normes nationales peuvent être obtenues auprès du Secrétariat Central ou auprès des membres du CEN.

Les Normes Européennes existent en trois versions officielles (allemand, anglais, français). Une version faite par traduction sous la responsabilité d'un membre du CEN dans sa langue nationale et notifiée au Secrétariat Central, a le même statut que les versions officielles.

Les membres du CEN sont les organismes nationaux de normalisation des pays suivants : Allemagne, Autriche, Belgique, Danemark, Espagne, Finlande, France, Grèce, Irlande, Islande, Italie, Luxembourg, Norvège, Pays-Bas, Portugal, République Tchèque, Royaume-Uni, Suède et Suisse.

**CEN**

Comité Européen de Normalisation  
Europäisches Komitee für Normung  
European Committee for Standardization

Secrétariat Central : Rue de Stassart, 36, B - 1050 Bruxelles

© 1998 Tous droits d'exploitation sous quelque forme et de quelque manière que ce soit réservés dans le monde entier aux membres nationaux du CEN.

Réf. N° EN 2564 : 1998 F

807 0994

**Avant-propos**

La présente Norme Européenne a été préparée par l'Association Européenne des Constructeurs de Matériel Aérospatial (AECMA).

Après enquêtes et votes effectués suivant les règles de cette Association, cette norme a reçu l'approbation des Groupements Nationaux et des Services Officiels des pays membres de l'AECMA, avant sa présentation au CEN.

Cette norme européenne devra recevoir le statut de norme nationale, soit par publication d'un texte identique, soit par entérinement, au plus tard en janvier 1999, et toutes les normes nationales en contradiction devront être retirées au plus tard en janvier 1999.

Selon le Règlement Intérieur du CEN/CENELEC, les instituts de normalisation nationaux des pays suivants sont tenus de mettre cette norme européenne en application : Allemagne, Autriche, Belgique, Danemark, Espagne, Finlande, France, Grèce, Irlande, Islande, Italie, Luxembourg, Norvège, Pays-Bas, Portugal, République Tchèque, Royaume-Uni, Suède et Suisse.

**807 0995****1 Domaine d'application**

La présente norme spécifie les méthodes de détermination de la teneur volumique et massique en fibres, et par corrélation, de la teneur volumique et massique en résine et du taux volumique de porosité des stratifiés de carbone polymérisés pour applications aérospatiales.

**2 Références normatives**

Cette Norme Européenne comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Ces références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et les publications sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent à cette Norme Européenne que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière édition de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

ISO 10119	Fibres de carbone - Détermination de la masse volumique
ISO 1183	Plastiques - Méthodes pour déterminer la masse volumique et la densité relative des plastiques non alvéolaires
EN 2743	Série aérospatiale - Matières plastiques renforcées - Procédures normalisées pour le conditionnement avant essais <sup>1)</sup>

**3 Principe**

Détermination de la différence de masse d'éprouvettes avant et après extraction de la résine par une attaque d'acide sulfurique.

Deux méthodes sont applicables :

- la méthode A est la méthode de référence,
- la méthode B est la méthode simplifiée.

**4 Appareillage et réactifs**

- 4.1** Balance précise à  $\pm 0,1$  mg
- 4.2** Pinces
- 4.3** Outil de découpe tel que scie diamantée ou tout autre moyen approprié

<sup>1)</sup> Publiée comme Prénorme AECMA à la date de publication de la présente norme

- 4.4** Erlenmeyer de 250 ml à double encolure équipée d'un entonnoir compte-gouttes de 50 ml à entrée d'air et d'une trompe à eau
- 4.5** Bechers de diverses capacités y compris 400 ml
- 4.6** Creuset filtrant de 20 ml en verre fritté (porosité n°2) et appareillage de filtrage approprié
- 4.7** Desiccateur contenant un agent de séchage approprié (par exemple : gel de silice, chlorure de calcium ou anhydride phosphorique)
- 4.8** Acide sulfurique concentré (densité : 1,84 à 1,89)
- 4.9** Eau oxygénée (300 g/l à 500 g/l)
- 4.10** Acétone (propanone)
- 4.11** Eau distillée
- 4.12** Source de chaleur réglée en température
- 4.13** Hotte de type Sorbonne (pour la méthode B, voir 8.2)
- 4.14** Thermomètre capable de mesurer 180 °C
- 4.15** Bain de sable (pour la méthode B, voir 8.2)
- 4.16** Étuve électrique capable de maintenir une température de  $(120 \pm 5)$  °C
- 4.17** Équipement de protection comprenant des gants de caoutchouc, pour manipuler les solutions d'acide sulfurique et d'eau oxygénée
- 4.18** Écran de sécurité

## 5 Éprouvettes

### 5.1 Forme et dimensions

L'éprouvette doit avoir la forme de rectangle, 20 mm x 10 mm, épaisseur 2 mm.

Des éprouvettes de dimensions différentes peuvent être utilisées, après accord entre utilisateur et fabricant.

### 5.2 Nombre et répartition

On doit utiliser au minimum trois éprouvettes.

Elles doivent être régulièrement distribuées dans le stratifié et prélevées à 10 mm au moins des bords.

## 6 Sécurité, hygiène et protection de l'environnement

Cette norme peut concerner des matériaux, opérations et équipement dangereux. Cette norme ne prétend pas couvrir tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Avant mise en œuvre, il est de la responsabilité de l'utilisateur de cette norme de mettre en place les consignes d'hygiène et sécurité applicables et de déterminer l'applicabilité des contraintes réglementaires.

807 0997

## 7 Atmosphères de conditionnement et d'essai

### 7.1 Conditionnement

Sauf spécification contraire, les éprouvettes doivent être conditionnées à l'atmosphère d'essai (voir 7.2) pendant au moins 2 h.

### 7.2 Atmosphère pour les essais

EN 2743 B

### 7.3 Intervalle de temps entre le conditionnement et l'essai

Après conditionnement, l'échantillon doit être maintenu à l'atmosphère d'essai. Sauf spécification contraire, l'essai doit être réalisé dans les 6 h.

## 8 Procédure

Employer un vêtement de protection et des gants de caoutchouc pour manipuler les solutions d'eau oxygénée et d'acide sulfurique concentré. Les réactions doivent se faire derrière l'écran de sécurité pour assurer la protection des yeux.

### 8.1 Méthode A

**8.1.1** Sécher les éprouvettes en dessiccateur jusqu'à masse constante : différence de masse constatée lors de deux pesées successives inférieure à 2 mg. Relever  $m_1$ .

**8.1.2** Déterminer la masse volumique ( $\rho_2$ ) de chaque éprouvette selon ISO 1183, méthode A.

**8.1.3** Introduire l'éprouvette dans l'Erlenmeyer et verser avec précaution 20 ml d'acide sulfurique concentré dans le flacon. Adapter l'entonnoir à l'un des cols et la trompe à eau à l'autre.

**8.1.4** Verser une quantité convenable d'eau oxygénée (par exemple 20 ml à 500 g/l ou 40 ml à 300 g/l) dans l'entonnoir et chauffer doucement à  $(160 \pm 10)^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que l'acide commence à fumer. Cesser le chauffage et laisser tomber goutte à goutte l'eau oxygénée à la cadence d'environ une goutte toutes les deux secondes. Accroître d'une goutte par seconde après 5 min. Si, après avoir utilisé toute la solution d'eau oxygénée, la solution reste brune, en rajouter ensuite par quantité de 5 ml à la cadence précédente et continuer à chauffer jusqu'à ce que la solution devienne et reste claire.

**8.1.5** Cesser le chauffage. Quand le col de l'Erlenmeyer est suffisamment froid pour être manipulé, s'assurer que l'entrée d'air est ouverte, fermer la trompe à eau, retirer les attaches de l'Erlenmeyer et refroidir l'Erlenmeyer et son contenu à l'eau courante jusqu'à température ambiante.

**8.1.6** Verser le contenu de l'Erlenmeyer dans un bécher de 400 ml contenant 100 ml d'eau distillée ; puis laver à l'eau distillée, dans ce bécher, les fibres qui pourraient adhérer à l'Erlenmeyer.

**8.1.7** Filtrer le contenu du bécher dans le creuset en verre fritté, préalablement séché et pesé ( $m_2$ ), en lavant le bécher et le contenu du creuset à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de rinçage soit dépourvue d'acide, puis laver avec 10 ml d'acétone.

**8.1.8** Sécher le creuset et son contenu à  $120^\circ\text{C}$ , pendant au moins 45 min, refroidir dans le dessiccateur, pendant 20 min et peser ( $m_3$ ) à  $\pm 1$  mg.

**8.2 Méthode B**

Cette méthode simplifiée peut être utilisée dans les laboratoires où un grand nombre d'essais est réalisé pourvu que des mesures de sécurité appropriées soient prises.

L'opération se déroule dans une hotte de type Sorbonne, en utilisant des béchers au lieu d'Erlenmeyer, chauffés en bain de sable.

Dans ce cas, seule l'eau oxygénée à 300 g/l doit être utilisée.

**8.2.1** Sécher les éprouvettes en dessiccateur jusqu'à masse constante : différence de masse constatée lors de deux pesées successives inférieure à 2 mg. Relever  $m_1$ .

**8.2.2** Déterminer la masse volumique ( $\rho_c$ ) de chaque éprouvette selon ISO 1183, méthode A.

**8.2.3** Placer chaque éprouvette dans un bécher contenant 20 ml d'acide sulfurique concentré.

**8.2.4** Placer chaque bécher dans le bain de sable à  $(160 \pm 10)$  °C.

**8.2.5** Quand la résine commence à se dissoudre, ce qui se manifeste par la coloration noire de l'acide sulfurique, ajouter très lentement 25 ml d'eau oxygénée à 300 g/l.

La solution devient claire et les fibres montent à la surface. Continuer le chauffage jusqu'à l'arrêt du dégagement gazeux et jusqu'à la réapparition des fumées blanches d'anhydride sulfurique. Si la solution s'assombrit de nouveau, répéter l'opération.

**8.2.6** Quand la solution reste claire, enlever les béchers du bain de sable et les laisser refroidir jusqu'à température ambiante.

**8.2.7** Verser le contenu de chaque bécher dans un bécher de 400 ml contenant 100 ml d'eau distillée, puis laver avec l'eau distillée les fibres qui pourraient adhérer au premier bécher en les entraînant dans le second.

**8.2.8** Filtrer le contenu de chaque bécher dans le creuset en verre fritté préalablement séché et pesé ( $m_2$ ), en lavant le bécher et le contenu du creuset à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de rinçage soit dépourvue d'acide, puis laver avec 10 ml d'acétone.

**8.2.9** Sécher le creuset et son contenu à 120 °C pendant au moins 45 min, refroidir dans le dessiccateur pendant 20 min et peser ( $m_3$ ) à  $\pm 1$  mg.

**9 Expression des résultats****9.1 Teneur massique en fibres ( $W_f$ )**

$$W_f = 100 \times \frac{(m_3 - m_2)}{m_1}$$

où :

$W_f$  est la teneur massique en fibres exprimée en pourcentage de la masse initiale ;

$m_1$  est la masse initiale de l'éprouvette, en grammes ;

$m_2$  est la masse du creuset en verre fritté, en grammes ;

$m_3$  est la masse totale finale du creuset et des résidus d'attaque acide, en grammes.

807 0999

**9.2 Teneur volumique en fibres ( $V_f$ )**

$$V_f = W_f \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f}$$

où :

- $V_f$  est la teneur volumique en fibres exprimée en pourcentage du volume initial ;
- $W_f$  est la teneur massique en fibres exprimée en pourcentage de la masse initiale ;
- $\rho_c$  est la masse volumique de l'éprouvette, en grammes par centimètre cube ;
- $\rho_f$  est la masse volumique des fibres, en grammes par centimètre cube, déterminée suivant ISO 10119 ou indiquée dans le rapport d'essai du fournisseur.

**9.3 Teneur massique en résine ( $W_r$ )**

$$W_r = 100 - W_f$$

où :

- $W_r$  est la teneur massique en résine exprimée en pourcentage de la masse initiale ;
- $W_f$  est la teneur massique en fibres exprimée en pourcentage de la masse initiale.

**9.4 Teneur volumique en résine ( $V_r$ )**

$$V_r = (100 - W_f) \cdot \frac{\rho_c}{\rho_r}$$

où :

- $V_r$  est la teneur volumique en résine exprimée en pourcentage du volume initial ;
- $W_f$  est la teneur massique en fibres exprimée en pourcentage de la masse initiale ;
- $\rho_c$  est la masse volumique de l'éprouvette, en grammes par centimètre cube ;
- $\rho_r$  est la masse volumique de la résine polymérisée, en grammes par centimètre cube, déterminée suivant ISO 1183 (méthode A) sur une éprouvette polymérisée ou indiquée dans le rapport d'essai du fournisseur.

## 807 1000

9.5 Taux volumique de porosité ( $V_0$ )

$$V_0 = 100 - \left[ W_f \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f} + (100 - W_f) \cdot \frac{\rho_c}{\rho_r} \right]$$

où :

- $V_0$  est le taux volumique de porosité exprimé en pourcentage du volume initial ;  
 $W_f$  est la teneur volumique en fibres exprimée en pourcentage de la masse initiale ;  
 $\rho_c$  est la masse volumique de l'éprouvette, en grammes par centimètre cube ;  
 $\rho_f$  est la masse volumique des fibres, en grammes par centimètre cube, déterminée suivant ISO 10119 ou donnée dans le rapport d'essai du fournisseur ;  
 $\rho_r$  est la masse volumique de la résine polymérisée, en grammes par centimètre cube, déterminée suivant ISO 1183 (méthode A) sur une éprouvette polymérisée ou indiquée dans le rapport d'essai du fournisseur.

NOTE : L'erreur absolue sur la détermination du taux volumique de porosité est de l'ordre de  $\pm 1$  % en raison des incertitudes cumulées sur les masses volumiques.

## 10 Désignation

EXEMPLE :



## 11 Rapport d'essai

Il doit indiquer :

- la désignation (voir 10) ;
- toutes les informations permettant d'assurer la traçabilité du matériau (marque commerciale, marquage d'identification, date de réception, numéro de lot, etc.) ;
- toutes les informations sur la méthode d'échantillonnage ;
- les dimensions des éprouvettes si celles-ci diffèrent de 5.1 ;
- le temps de conditionnement ;
- le temps de maintien à l'atmosphère d'essai ;
- les teneurs massiques et volumiques en fibres et résine, et le taux volumique de porosité ;
- les valeurs individuelles et moyenne arithmétique ;
- tout incident susceptible d'avoir agi sur les résultats.



*Annexe 2 : Résultats expérimentaux*



Par souci de clarté, tous les résultats concernant l'étude de l'évolution des propriétés thermomécaniques en fonction du vieillissement n'ont pas été présentés dans le Chapitre 4.

Par conséquent, cette annexe rassemble tous les résultats à tous les temps de vieillissement.

## 1. SYSTEME B

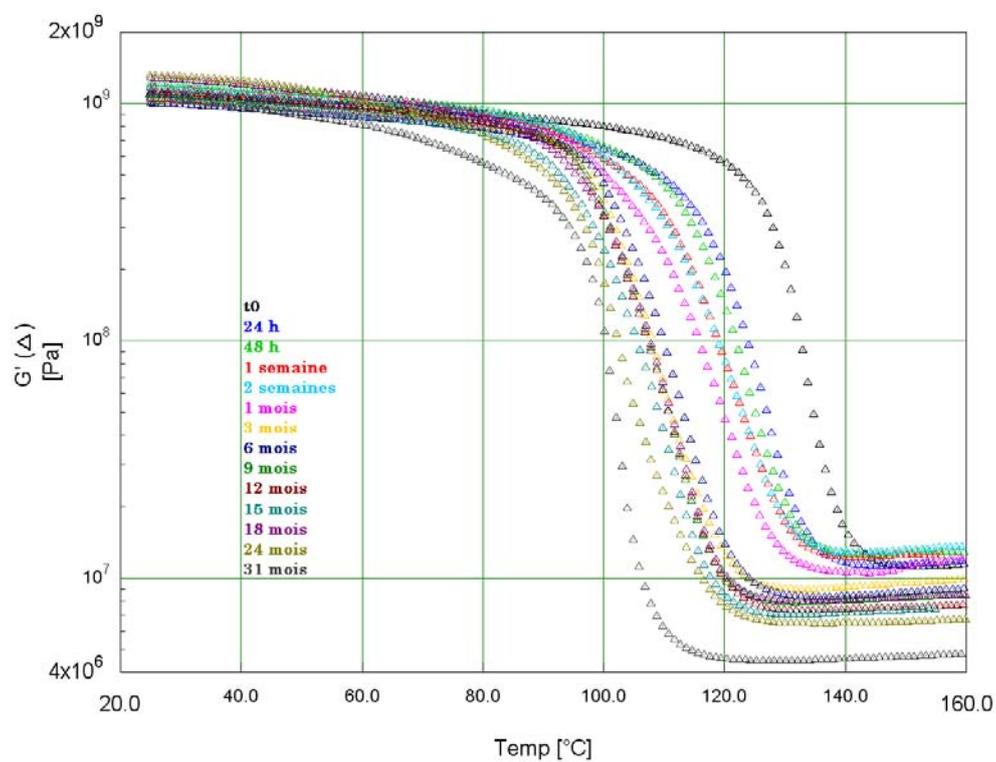


Figure 23 : Evolution du module élastique  $G'$  du système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

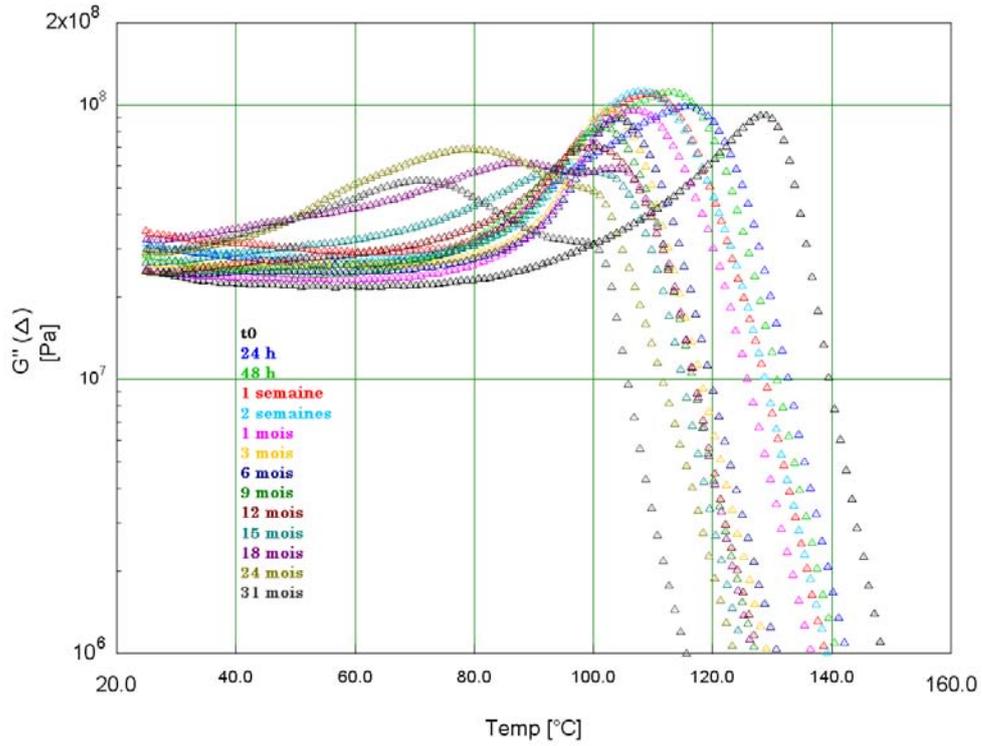


Figure 24 : Evolution du  $G'$  pour le système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hydrothermique

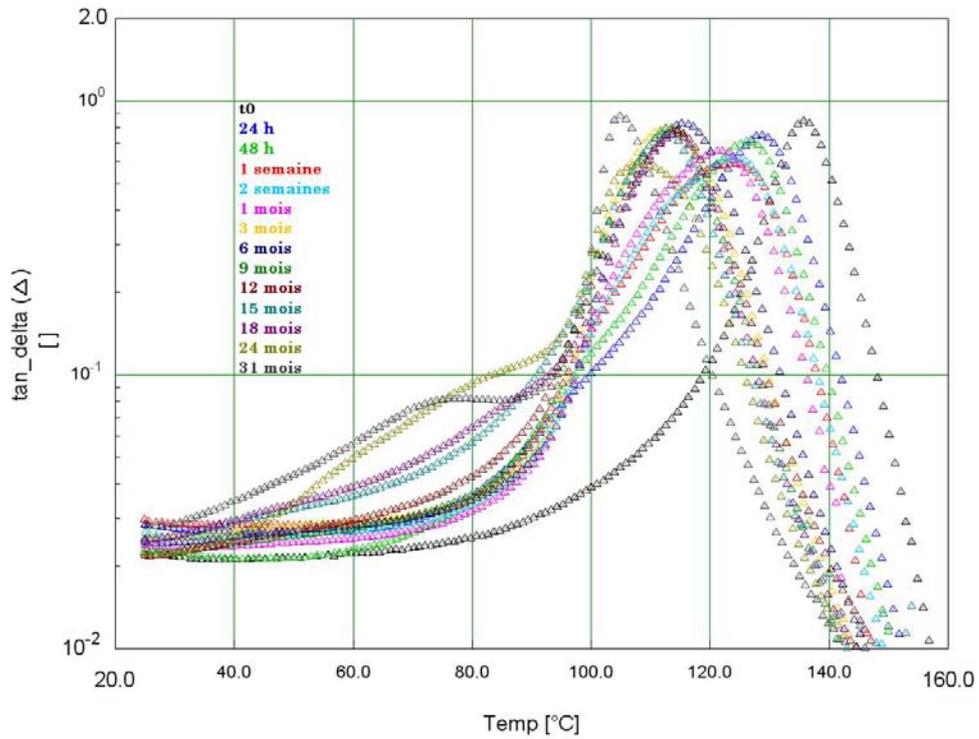


Figure 25 : Evolution de  $\tan(\delta)$  pour le système B en fonction de la température et de la durée du vieillissement hydrothermique

## 2 . SYSTEME A-185

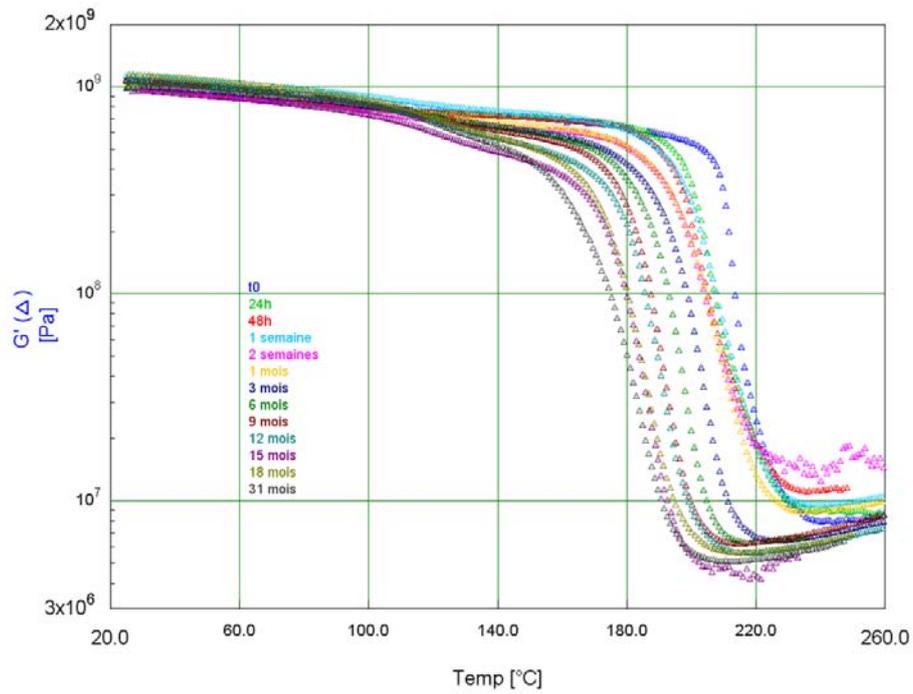


Figure 26 : Evolution du module élastique  $G'$  du système A-185 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hydrothermique

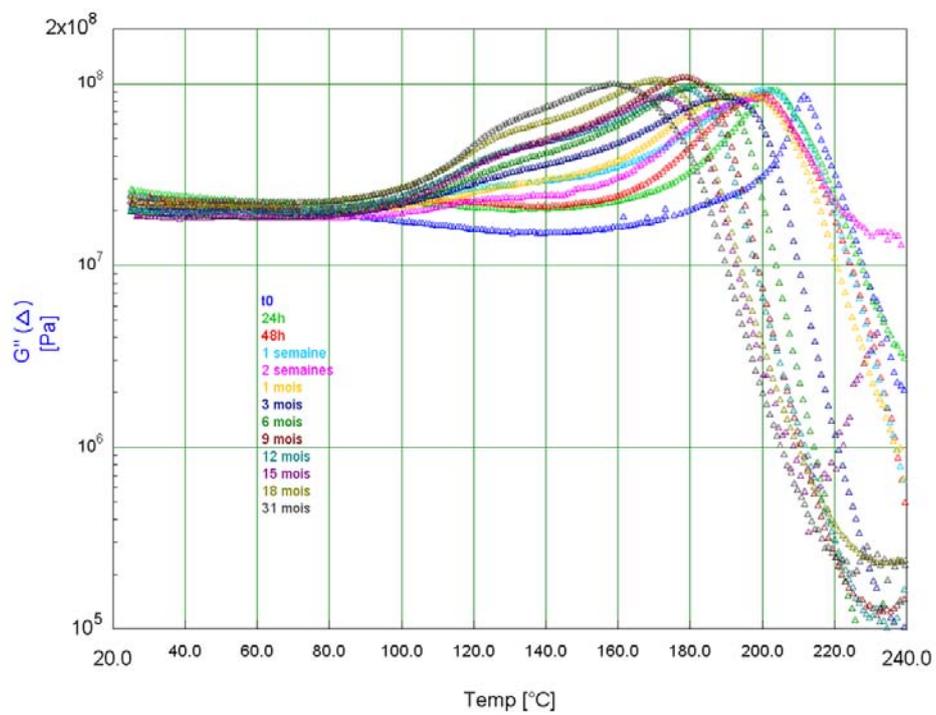


Figure 27 : Evolution du  $G''$  pour le système A-185 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hydrothermique

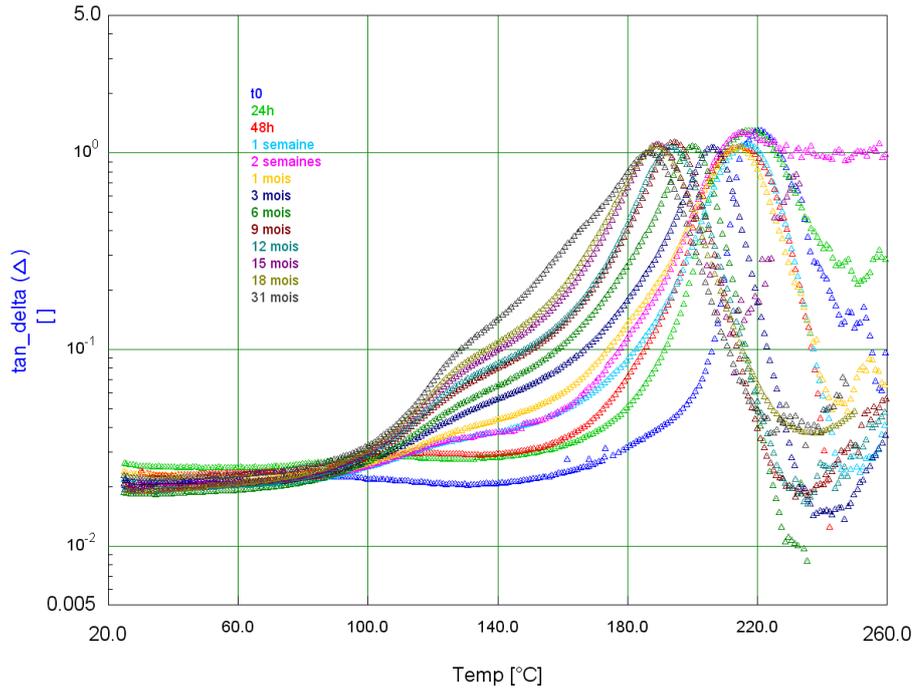


Figure 28 : Evolution de  $\tan(\delta)$  pour le système A-185 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

### 3 . SYSTEME A-150

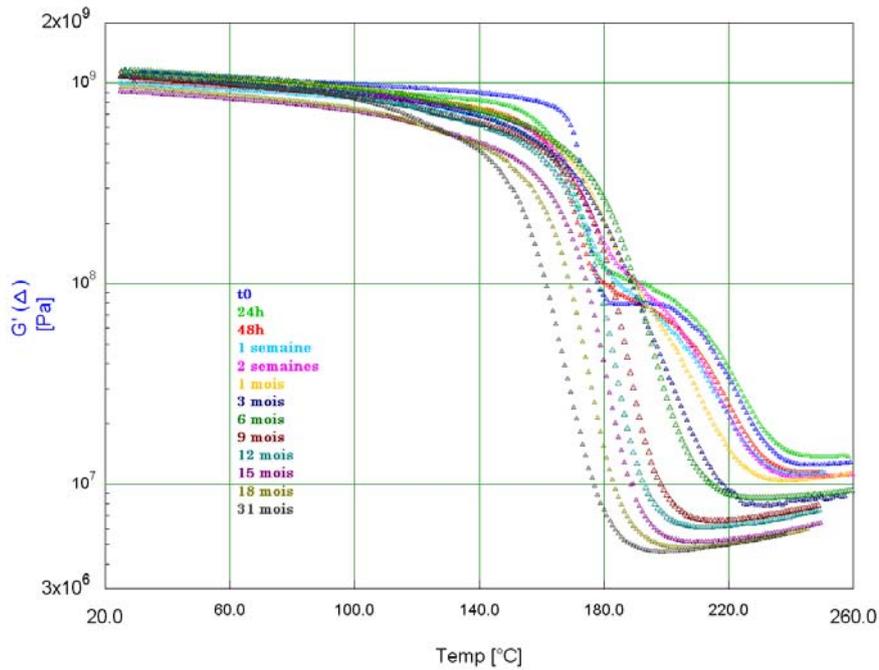


Figure 29 : Evolution du module élastique  $G'$  du système A-150 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

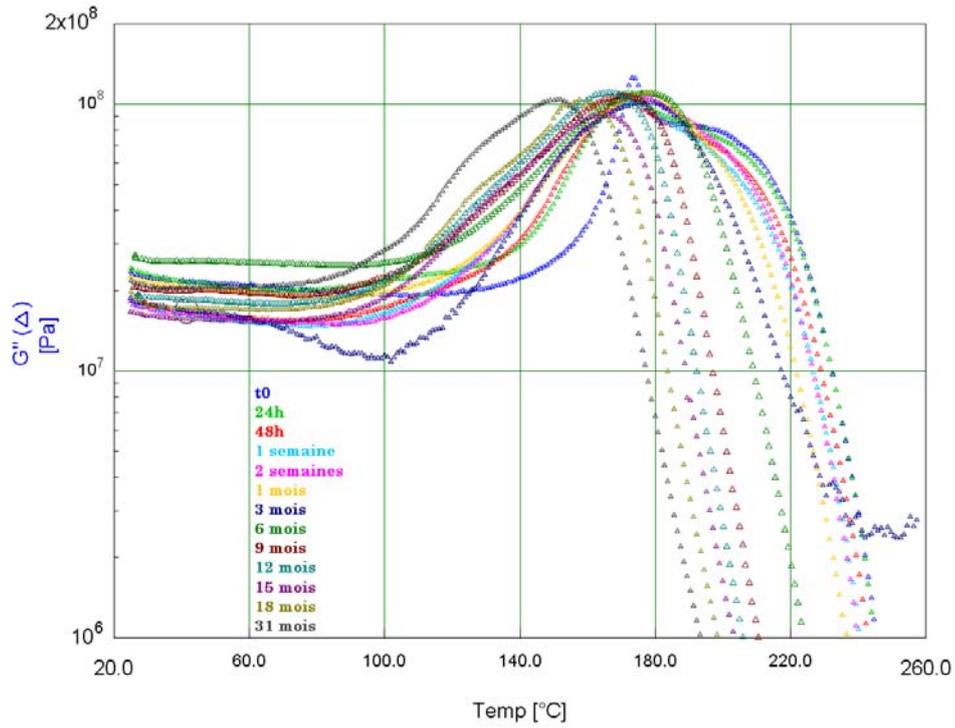


Figure 30 : Evolution du  $G''$  pour le système A-150 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

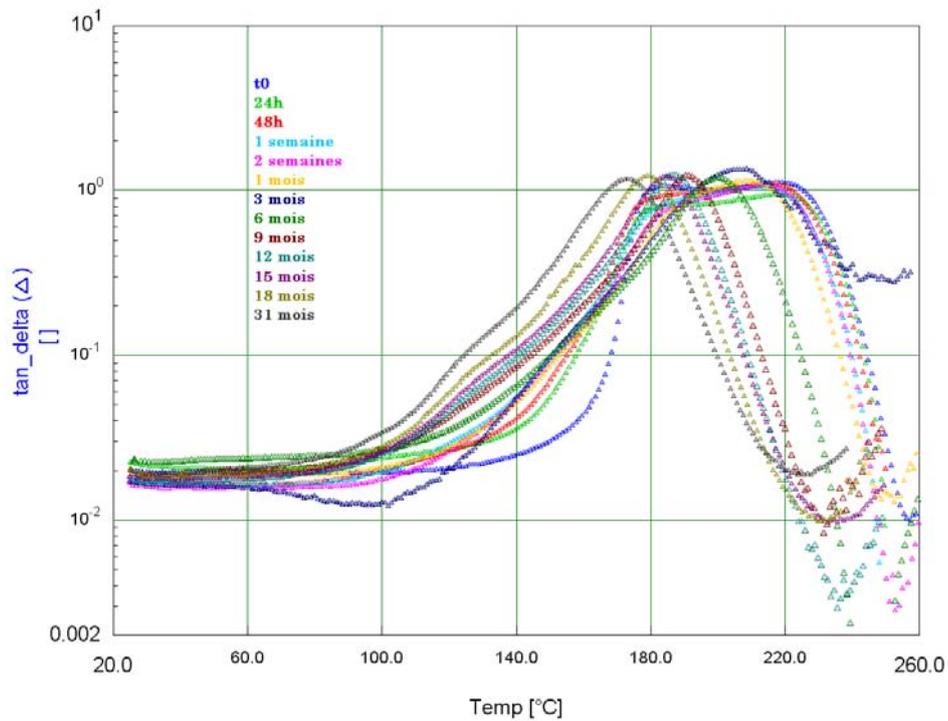


Figure 31 : Evolution de  $\tan(\delta)$  pour le système A-150 en fonction de la température et de la durée du vieillissement hygrothermique

## **Adaptation de résines à la mise en œuvre par infusion pour la fabrication d'un fuselage composite**

**Résumé :** Ce travail de thèse vise à adapter un système polymère au procédé d'élaboration par infusion d'une structure en matériaux composite pour fuselage d'avion. Ce système doit répondre à certaines exigences de viscosité, de température d'infusion, de stockage mais également de prix. La méthodologie mise en place consiste à s'approprier le procédé de mise en œuvre afin de valider le choix des résines, de les caractériser à l'état initial et enfin d'étudier leur durabilité vis-à-vis d'un vieillissement hygrothermique. La caractérisation des propriétés a mis en évidence des comportements différents à l'état initial en termes de transition vitreuse, résilience et viscosité. L'étude du vieillissement hygrothermique montre une chute des propriétés fortement liée à l'évolution chimique des réseaux polymères qui a pour origine majeure l'hydrolyse de plusieurs liaisons. Enfin, un test d'adhérence est mis en place afin d'évaluer l'interface fibre/résine. Ce test a permis d'estimer les différents traitements de surface effectués sur les fibres.

**Mots clés :** Matériaux composites, infusion, résine époxyde, interface fibre/matrice, adhérence, vieillissement hygrothermique, durabilité.

## **Adaptation of resins employment by infusion for the manufacture of a composite fuselage**

**Abstract:** The work presented in this thesis was done to adapt a polymer to selected elaboration process by infusion of a composite material structure for an aircraft fuselage. The polymer system must meet certain requirements such as viscosity, infusion temperature, storage but also the price. Our methodology is to understand the process putting into practice in order to validate the resins choice, to characterize the initial state and the study their sustainability towards a hydrothermal ageing. Properties characterization showed different behaviours in initial state, in terms of glass transition, resilience and viscosity. The study of hydrothermal ageing reveals a drop properties closely related to the chemical evolution of polymer networks which has for major origin multiple links hydrolysis. At least an adherence test is carried out to assess the interface fiber/resin. This test was used to estimate the different surface treatments on the fiber.

**Keys Words:** Composite materials, infusion, epoxy resin, matrix/fiber interface, adherence, hydrothermal ageing, durability.