

Modifications des propriétés thermiques d'une résine benzoxazine par l'incorporation d'argiles

Mémoire présenté par
Mathieu ROISEUX

en vue de l'obtention du grade de Master
Ingénieur civil en chimie et science des matériaux
Option(s): Polymères et Macromolécules, Nanotechnologie

Promoteur(s)
Christian BAILLY, Jérémy HORION

Lecteur(s)
Bernard NYSTEN, Leïla BONNAUD

Année académique 2016-2017

Résumé

Les propriétés des résines benzoxazines sont connues depuis une vingtaine d'années seulement et sont déjà utilisées dans de nombreux domaines en raison de leurs aspects intéressants. Ce mémoire se concentre sur l'étude des propriétés thermiques de la T-DDM une nouvelle résine de type benzoxazine. Différents types d'additifs sont utilisés dans les benzoxazines avec des résultats sur des propriétés différentes.

Deux additifs différents sont ajoutés à la résine dans ce mémoire, il s'agit de cloisite 10 A et d'halloysite. Le premier est une argile de structure lamellaire qui a été modifiée par l'insertion de cations organiques entre les différentes feuilles. Le second est également une argile de composition semblable aux feuilles du premier mais de structure tubulaire.

Les différents paramètres dont l'influence a été étudiée sont la concentration des différentes argiles utilisées et leur dispersion dans la matrice en résine. Pour jouer sur ce dernier point, différents temps de passages dans le bain à ultrason devant servir à mélanger l'ensemble ont été appliqués. L'efficacité de cette méthode de mélange a également été étudiée.

Les résultats observés varient d'un additif à l'autre. La cloisite 10 A se mélange très bien avec la résine et sa présence dans les mélanges permet, entre autre, d'augmenter la masse résiduelle après passage à $800^{\circ}C$, de diminuer la température de réticulation et d'accélérer celle-ci. Inversement, l'halloysite ne se mélange pas bien avec la résine et n'a pas d'influence positive sur la facilité de réticuler l'échantillon. Toutefois, l'ajout d'halloysite augmente légèrement la résistance à la dégradation en température.

Abstract

The benzoxazine resins properties are known since twenty years only and they are already used in many sectors due to their interesting aspects. This master thesis is focused on the thermal properties of the T-DDM, a new benzoxazine resin. Different products are added in benzoxazines with results on different properties.

Two different additives are added to the resin in this master thesis, the cloisite 10 A and the halloysite. The first one is a lamellar clay modified by the insertion of cations between the different layers. The second one is a clay with similar composition than the layers of the first one but with a tubular structure.

The different parameters studied are the effect of the variation of the concentration in clays and the effect of the dispersion in the matrix made of resin. For this last point, different times of use of the ultrasonic bath that served to mix everything have been applied. The effectiveness of this mixing method has been studied, too.

The results observed change from one additive to another. The cloisite 10 A is well mixed with inside the resin and its presence in the samples allows for example to increase the fraction of the samples that remains after heating to $800^{\circ}C$, to decrease the curing temperature and to speed the process. At the opposite, the halloysite cannot be mixed well with the resin and does not show positive influence on the ability to cure samples. However the addition of halloysite increase a bit the resistance to the degradation with temperature increase.

Table des matières

Résumé	I
Abstract	II
Liste des symboles et abréviations	VI
Table des figures	XI
Table des tableaux	XII
Introduction	1
I État de l'art	3
1 Benzoxazines	4
1.1 Propriétés	4
1.2 Fabrication	4
1.3 Réticulation	5
2 Additifs	7
2.1 Cloisite 10 A	7
2.1.1 Structure	7
2.1.2 Organomodification	8
2.1.3 Changement des propriétés	9
2.2 Halloysite	10
2.2.1 Structure	10
2.2.2 Changement des propriétés	10
3 Propriétés d'intérêts	12
3.1 Exfoliation et répartition des charges	12
3.1.1 SEM	12
3.1.2 EDX	12
3.1.3 MO	13
3.1.4 TEM	13
3.2 Propriétés thermiques	13
3.2.1 Température de transition vitreuse	14
3.2.2 Processus de réticulation	14
3.2.3 Dégradation en température	15
3.2.4 DSC	15
3.2.5 DMA	15
3.3 Nature chimique	15

3.3.1	FTIR	15
II	Matériaux et méthodes	17
4	Matériaux	18
4.1	Benzoxazine	18
4.2	Cloisite 10A	18
4.3	Halloysite	18
5	Méthodes	19
5.1	Mélange	19
5.2	Cuisson	19
5.3	Caractérisation chimique	20
5.3.1	FTIR	20
5.4	Caractérisation thermique	22
5.4.1	DSC	22
5.4.2	TGA	23
5.4.3	DMA	23
5.5	Caractérisation de la morphologie des mélanges	24
5.5.1	SEM et EDX	24
5.5.2	MO	24
5.5.3	TEM	24
III	Résultats et analyses	26
6	Analyse thermique	27
6.1	Mesures sur la résine réticulée et non réticulée	27
6.1.1	DSC	27
6.1.2	TGA	31
6.1.3	DMA	32
6.1.4	Résumé de l'analyse thermique de la T-DDM	33
6.2	Cloisite 10A	33
6.2.1	DSC	33
6.2.2	TGA	38
6.2.3	DMA	41
6.3	Halloysite	41
6.3.1	DSC	41
6.3.2	TGA	43
6.3.3	DMA	45
7	Étude de la morphologie	46
7.1	T-DDM	46
7.1.1	SEM	46
7.2	Cloisite 10 A	46
7.2.1	SEM	48
7.2.2	EDX	48
7.2.3	MO	48
7.2.4	TEM	52
7.3	Halloysite	53
7.3.1	SEM	57
7.3.2	EDX	57

7.3.3	TEM	57
8	Composition chimique	63
8.1	FTIR	63
8.1.1	TDDM	63
8.1.2	Argiles	64
8.1.3	Mélanges à base de cloisite 10 A	64
	Conclusion	68
	Bibliographie	70

Liste des symboles et abréviations

c	Vitesse de la lumière
DMA	Dynamic mechanical analysis
DSC	Differential scanning calorimetry
E	Énergie
eV	Électron volt
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
h	Constante de Planck
min	Minutes
%m	Pourcentage de la masse de l'échantillon
MO	Microscope optique
%pds	Pourcentage du poids de l'échantillon
SEM	Scanning electron microscope
T_d	Température de dégradation
T_{debut}	Température du début du pic de réticulation
TEM	Transmission electron microscopy
T_{fin}	Température de la fin du pic de réticulation
T_g	Température de transition vitreuse
TGA	Thermogravimetric analysis
$T_{début}$	Température du maximum du pic de réticulation
λ_e	Longueur d'onde de l'électron

Table des figures

1.1	Réactions menant à la formation d'une fonction benzoxazine.	5
1.2	Réaction d'ouverture d'un cycle benzoxazine.	5
1.3	Réaction de polymérisation pour une benzoxazine simple.	5
1.4	Réaction de polymérisation de la T-DDM par ouverture de cycle.	6
1.5	Schéma général d'une benzoxazine de classe A[13].	6
2.1	Structure générale de la famille des smectites. Dans le cas précis de la montmorillonite, les R désignent de l'aluminium[31].	8
2.2	Cation interstitiel de la cloisite 10 A.	8
2.3	Différentes échelles de la cloisite 10 A[32].	9
2.4	Différentes échelles de l'halloysite[36].	10
3.1	Variation de volume d'un matériau polymère en fonction de la température dans la région de T_g . La zone rayée représente le volume vide entre les différentes chaînes. T_0 est la température théorique à laquelle le changement de phase aurait lieu si le refroidissement de l'échantillon se déroulait infiniment lentement. Cette image est adaptée de l'article [50].	14
5.1	Cycle de cuisson idéal (pointillés verts) et cycle de cuisson utilisé en pratique (courbe bleue). Le refroidissement n'est pas représenté.	21
5.2	Machine d'analyse par infrarouge avec microscope.	22
6.1	Résultats DSC pour de la T-DDM sous forme de monomères (courbe noire) et sous forme réticulée (courbe rouge).	28
6.2	La courbe est le résultat d'une mesure DSC sur de la résine réticulée. Les trois droites sont des tangentes à la courbe permettant de déterminer l'endset et l'onset. Ce dernier est le croisement des deux premières tangentes et donne la valeur de la T_g	28
6.3	La courbe est le résultat d'une mesure DSC sur de la résine non réticulée. La droite tracée sous la cloche exothermique permet de calculer l'aire sous celle-ci donc l'enthalpie de réticulation. Dans le coin supérieur gauche se trouve la valeur de l'intégrale, les températures de début et de fin de la réticulation ainsi que la masse de l'échantillon.	29
6.4	Graph obtenu suite à un cycle thermique mettant en jeu deux chauffes et un refroidissement de la T-DDM. La première chauffe se déroule comme pour les autres mesures DSC avec les oscillations de la courbes autour de $100^\circ C$ et le grand pic exothermique dû à la réticulation de la résine. Le refroidissement est placé plus haut sur le graph. Cette descende est relativement plane et la seconde chauffe qui lui succède l'est tout autant.	30
6.5	Graph obtenu suite à un cycle thermique mettant en jeu deux chauffes et un refroidissement de la T-DDM. La première chauffe va jusqu'à $130^\circ C$. Le refroidissement ramène l'échantillon à $30^\circ C$. La seconde chauffe porte la température jusqu'à $300^\circ C$	31

6.6	Courbes TGA représentatives d'une résine T-DDM non cuite (courbe noire) et cuite (courbe rouge). L'abscisse désigne la température du four et l'ordonnée la fraction de la masse de départ toujours présente.	31
6.7	Courbes issue d'un essai en DMA avec de la T-DDM réticulée. La courbe présentant une cloche représente $\tan \delta$, l'axe correspondant est celui de gauche. L'autre courbe représente le module de cisaillement et correspond à l'axe de droite.	32
6.8	Courbes issues de tests DSC pour 75 minutes de sonication. La courbe noire provient d'un test sur de la T-DDM pure. 1% de cloisite 10 A, courbe rouge. 3%, courbe bleue. 5%, courbe verte. 10%, courbe mauve.	34
6.9	Courbes issues de tests DSC. La courbe noir est obtenue à partir de T-DDM pure non réticulée et sert de référence. Les autres courbes sont obtenues à partir de mélanges contenant 10% de cloisite 10 A mais de temps de passage dans le bain à ultrason différents. La courbe rouge pour 10min, la bleue pour 75min et la verte pour 180min.	35
6.10	Courbes issues de tests DSC. La courbe noir est obtenue à partir de T-DDM pure non réticulée et sert de référence. Les autres courbes sont obtenues à partir de mélanges contenant 5% de cloisite 10 A mais de temps de passage dans le bain à ultrason différents. La courbe rouge pour 30min, la bleue pour 45min et la verte pour 75min.	36
6.11	Courbes issues de tests DSC. La courbe noir est obtenue à partir de T-DDM pure non réticulée et sert de référence. La courbe rouge est obtenue à partir de la cloisite 10 A utilisée pour ce mémoire.	37
6.12	Courbe obtenue suite à une chauffe à $1^{\circ}Cmin^{-1}$ d'un mélange de deux masses identiques de T-DDM et cloisite 10 A sans passage dans un bain ultrason.	37
6.13	Courbe obtenue suite à une chauffe à $10^{\circ}Cmin^{-1}$ jusqu'à $150^{\circ}C$ d'un mélange de deux masses identiques de T-DDM et cloisite 10 A sans passage dans un bain ultrason. La chauffe est suivie d'une isotherme de deux heures à cette température.	38
6.14	Courbe obtenue suite au cycle thermique habituel de la DSC appliqué à un échantillon composé de deux masses identiques de cloisite 10 A et de T-DDM sans que ces composés aient été mélangés.	38
6.15	Résultats TGA de T-DDM pure réticulée avant l'essai en TGA (courbe noire pour référence) et de deux échantillons contenant 10% de cloisite 10 A et mis dix minutes dans le bain à ultrason, l'un non réticulé à l'avance (courbe rouge), l'autre si (courbe bleue).	39
6.16	Résultats TGA de T-DDM pure réticulée (courbe noire) et de la cloisite 10 A directement extraite du pot provenant du fournisseur (courbe rouge).	40
6.17	Résultats TGA de T-DDM pure réticulée (courbe noire) et de mélanges ayant subi 75min de sonication. La concentration en cloisite 10 A est de 1% pour la courbe rouge, 3% pour la courbe bleue, 5% pour la courbe verte et 10% pour la courbe mauve.	40
6.18	Résultats DSC pour de la T-DDM pure non réticulée (courbe noire) et d'halloysite pure (courbe rouge).	42
6.19	Résultats DSC pour de la T-DDM pure non réticulée (courbe noire) et d'halloysite pure (courbe rouge).	42
6.20	Résultats TGA pour de la T-DDM pure réticulée (courbe noire) et non réticulée (courbe rouge) et d'halloysite pure (courbe bleue).	43
6.21	Résultats TGA pour de la T-DDM pure réticulée (courbe noire) et de mélanges contenant 10% d'halloysite et soniqués 75min non réticulé (courbe rouge) ou réticulé (courbe bleue).	44

7.1	Images SEM de la T-DDM pure. L'image A correspond à un zoom de 500, la B de 1000, la C de 2000 et la D de 5000. Les lignes blanches dans la légende des images donnent l'échelle. En A, B et C, la ligne correspond à $10\mu m$ et à un micron en D	47
7.2	Images SEM de la T-DDM pure. L'image A correspond à un zoom de 10 000, la B de 20 000. Les lignes blanches dans la légende donnent l'échelle. Chaque ligne correspond à un micron.	47
7.3	Images SEM de mélanges contenant 10% de cloisite 10 A. Chaque image a été prise dans des conditions différentes. Les lettres indiquent le temps de sonication des échantillons, A <i>10min</i> , B <i>75min</i> , C <i>180min</i> . Les chiffres indiquent des zooms différents, 1 pour 1000 fois, 2 pour 2000 fois. Les lignes blanches sous chaque image correspondent à une longueur de $10\mu m$	49
7.4	Images SEM de mélanges contenant 10% de cloisite 10 A. Chaque image a été prise dans des conditions différentes. Les lettres indiquent le temps de sonication des échantillons, A <i>10min</i> , B <i>75min</i> , C <i>180min</i> . Les chiffres indiquent des zooms différents, 1 pour 5000 fois, 2 pour 10 000 fois. Les lignes blanches sous chaque image correspondent à une longueur de $1\mu m$	50
7.5	Images EDX d'un mélange contenant 10% de cloisite 10 A passé dix minutes dans le bain à ultrason. Chaque image a été prise pour détecter la présence d'atomes différents. En haut à gauche, l'aluminium. En bas à gauche, le silicium. En haut à droite, le carbone. En bas à droite l'oxygène.	51
7.6	Images au microscope optique réalisées avec un zoom 100 fois. L'image de gauche vient d'un échantillon soniqué <i>10min</i> contre <i>75min</i> pour celle de droite.	52
7.7	Images au microscope optique réalisées avec un zoom 10 fois pour celle de gauche et 100 fois pour celle de droite. Dans les deux cas, il s'agit du même échantillon, un mélange contenant 1% de cloisite 10 A soniqué <i>75min</i>	53
7.8	Images TEM réalisées sur des échantillons contenant 10% de cloisite 10 A. Les images d'une même colonne ont été obtenues avec le même grossissement, celui de la colonne de gauche est le plus faible. Les lignes correspondent de haut en bas à des échantillons soniqués pendant 10, 75 et 180 minutes.	54
7.9	Images TEM réalisées sur des échantillons contenant 10% de cloisite 10 A avec le même grossissement. Les deux images du haut proviennent d'un échantillon resté dix minutes dans le bain à ultrason. <i>75min</i> pour en bas à gauche et <i>180min</i> pour en bas à droite.	55
7.10	Images TEM réalisées sur un échantillon contenant 1% de cloisite 10 A soniqué <i>10min</i> . Le grossissement de chaque image croit selon l'ordre suivant : coin supérieur gauche, coin supérieur droit, coin inférieur gauche, coin inférieur droit.	56
7.11	Images SEM réalisées sur des échantillons de même composition (10% d'halloysite) mais ayant subi un temps sonication différent. Pour le haut, celui-ci a été de <i>10min</i> , <i>75min</i> pour le milieu et <i>180min</i> pour le bas. La colonne de gauche est obtenue avec un grossissement 1000 fois, les deux images supérieures de la colonne de droite avec un zoom de 2000 fois et la dernière avec un zoom de 3000 fois. . .	58
7.12	Images SEM réalisées sur des échantillons de même composition (10% d'halloysite) observés avec le même grossissement de 10 000 fois mais ayant subi un temps sonication différent. Pour le haut, celui-ci a été de <i>10min</i> , <i>75min</i> pour le milieu et <i>180min</i> pour le bas.	59
7.13	Images EDX réalisées sur un échantillon contenant 10% d'halloysite et soniqué durant <i>180min</i> . Chaque image met en avant la répartition d'un type d'atome, l'aluminium en haut à gauche, le silicium en bas à gauche, le carbone en haut à droite et l'oxygène en bas à droite	60

7.14	Images TEM d'échantillons contenant chacun 10% d'halloysite mais de temps de sonication différents. 10min pour la ligne supérieure, 75min pour celle du milieu et 180min pour celle du bas. Les zooms de chaque images sont différents mais ceux de gauche sont tous plus faibles que ceux de droite.	62
8.1	Spectre en transmittance de l'air sans purge.	64
8.2	Spectre end transmittance de l'air avec purge.	64
8.3	Résultats FTIR pour de la T-DDM pure réticulée (courbe verte) et non réticulée (courbe bleue).	65
8.4	Résultats FTIR pour de la T-DDM pure réticulée (courbe verte) et non réticulée (courbe bleue) dans la gamme de nombre d'onde la plus intéressante uniquement.	65
8.5	Résultats FTIR pour de la cloisite 10 A (courbe dorée) et de l'halloysite (courbe argentée) pures.	66
8.6	Résultats FTIR pour de la cloisite 10 A (courbe dorée) et de la T-DDM pure réticulée (courbe verte). La courbe bleue est obtenue en analysant un mélange contenant 10% de cloisite 10 A soniqué 75min puis réticulé.	66
8.7	Résultats FTIR pour des mélanges réticulés contenant 10% de cloisite 10 A ayant subi des temps de réticulation différents. 10min pour le spectre jaune, 75min pour le spectre bleu et 180min pour le spectre vert.	67
8.8	Résultats FTIR pour des mélanges soniqués durant 75min et de même concentration en cloisite 10 A. Le spectre orange est issu d'un mélange et les valeurs de ses pics principaux sont notées. Le spectre bleu correspond à l'échantillon réticulé.	67

Liste des tableaux

2.1	Données sur les propriétés thermiques d'une résine à base de benzoxazine en fonction de la concentration en montmorillonite modifiée[33].	9
2.2	Données sur les propriétés thermiques d'une résine à base de benzoxazine pour différentes concentrations en montmorillonite modifiée[34].	9
2.3	Données sur la température de dégradation et le charbonnement à 700°C d'une résine époxy contenant plus ou moins d'halloysite[47].	11
5.1	Liste complète des échantillons utilisés pour ce mémoire. Lorsque cela n'est pas précisé autrement, un U est ajouté dans le nom de l'échantillon pour préciser que celui-ci n'a pas encore été réticulé. Un C indique qu'une réticulation dans le four a été faite sur l'échantillon.	20
6.1	Valeurs moyennes des propriétés obtenues par TGA pour de la T-DDM cuite et non cuite.	32
6.2	Valeurs moyennes des propriétés obtenues par DSC,TGA et DMA pour de la T-DDM cuite et non cuite.	33
6.3	Valeurs moyennes des propriétés obtenues par DSC pour de la T-DDM non cuite contenant différents pourcentages de cloisite 10 A	34
6.4	Valeurs moyennes des propriétés obtenues par TGA pour de la T-DDM cuite et non cuite contenant 10% de cloisite 10 A pour différents temps de sonication . . .	39
6.5	Valeurs moyennes des propriétés obtenues par TGA pour de la T-DDM cuite contenant différents poucentages de cloisite 10 A mais ayant tous été soumis à 75min d'ultrason	41
6.6	T_g de différents mélanges réticulés	41
6.7	Valeurs moyennes des propriétés obtenues par DSC pour de la T-DDM non cuite contenant différents pourcentages d'halloysite et ayant subi différents temps de sonication.	43
6.8	Valeurs moyennes des propriétés obtenues par TGA pour de la T-DDM cuite ou non contenant différentes concentrations d'halloysite ayant été soumis pendant différents temps aux ultrasons. Le U dans le nom de l'échantillon désigne la résine non cuite et le C la résine cuite	45

Introduction

Dans de nombreux secteurs, les recherches sur les nouveaux matériaux occupent une place primordiale. Par exemple en aéronautique où les matériaux doivent répondre à la fois à des critères de légèreté et posséder des propriétés mécaniques suffisantes. Dans d'autres secteurs, des caractéristiques électriques précises sont recherchées, la résistance à la chaleur se veut en amélioration ou de nouveaux agents de coating sont développés.

Dans ce contexte, les matériaux à base de benzoxazine sont en train d'émerger depuis la toute fin du siècle dernier. Pourtant, ce type de composé organique a été créé pour la première fois en 1944. Dans les deux décennies qui ont suivi la découverte, la compréhension fondamentale de la chimie de composés légers à base de benzoxazine a été progressivement étouffée[1][2]. Dans les années 1970, les premiers oligomères à base de benzoxazine ont été réalisés menant à la formation des premières résines à base de monomères polyfonctionnels dans les années 1980[3]. A l'époque, celles-ci sont déjà produites en vue de servir de coating mais leurs propriétés ne sont réellement étudiées que depuis le milieu des années 1990. Depuis lors, l'intérêt pour ce type de résine augmente énormément.

L'incroyable diversité de composés présentant au moins une fonction benzoxazine permet de réaliser des résines avec des propriétés mécaniques faites sur mesure par rapport aux besoins. De bons résultats ont été obtenus du point de vue des propriétés thermiques, électriques[4], chimiques et mécaniques. Cela permet à ces matériaux de trouver une bonne place dans les applications modernes[7, 8, 9]. De plus, ce type de résine possède des propriétés peu communes dans le milieu des polymères. Par exemple, la réticulation ne produit pratiquement pas de changement de volume et aucun produit dérivé n'est émis lors du processus. Le tout pour un coup de production relativement faible.

Les résines benzoxazines sont également connues pour leurs excellentes propriétés thermiques. Une température de transition vitreuse élevée et une faible dégradation à haute température en comparaison avec d'autres résines organiques sont des exemples. Ces dernières propriétés sont au centre de ce mémoire.

L'utilisation d'additifs dans le but de créer des composites présentant des propriétés ne pouvant être atteintes autrement est de plus en plus rependue. Dans ce contexte, les benzoxazines ont été étudiées en tant que matrice dans laquelle plusieurs types d'additif ont été ajoutés afin d'améliorer diverses propriétés.

Le but de ce mémoire est d'étudier l'impact de deux additifs sur les propriétés thermiques de la T-DDM, une nouvelle benzoxazine. Ces deux additifs sont des argiles, la cloisite 10 A et l'halloysite. Si la première a déjà été utilisée dans d'autres benzoxazines, ce n'est pas le cas de la seconde à ma connaissance. Un des intérêts de ces argiles est la taille de leurs constituants de base inférieure au micron. Tous deux ont montré que leur ajout dans d'autres matériaux a permis d'améliorer les propriétés thermiques de ceux-ci.

Ce mémoire est composé de trois parties. La première est découpée en trois chapitres. Les deux premiers permettent d'apporter des informations sur les benzoxazines et les deux argiles utilisées. Le dernier explique quels sont les propriétés analysées et les principes de fonctionnement des appareils permettant leurs mesures. La seconde partie du mémoire donne la provenance des matériaux utilisés et les méthodes utilisées pour la préparation d'échantillons ainsi que pour les différentes analyses. La troisième partie se concentre sur l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus. Cela se fait une nouvelle fois en trois chapitres, un pour l'analyse thermique, un pour l'étude de la dispersion des charges dans la matrice et un pour l'étude de la chimie des mélanges.

Première partie

État de l'art

Chapitre 1

Benzoxazines

Ce chapitre aborde tout d'abord les benzoxazines de manière générale en présentant des caractéristiques communes aux matériaux pouvant être regroupés sous cette appellation.

Si les recherches concernant les benzoxazines ont pris de l'essor ces dernières années, leur invention ne date pas d'hier. La première référence à de la benzoxazine date de 1944 avec un article de Holly et Cope[5]. Quant au réel intérêt de la benzoxazine, il est mis en évidence par les recherches que publient Xing et Ishida en 1994, soit cinquante ans plus tard[6].

De nos jours, les benzoxazines trouvent des applications dans des secteurs variés tels que l'aérospatial, le secteur naval, l'électronique et l'automobile entre autre[7, 8, 9].

1.1 Propriétés

Si les benzoxazines sont utilisées à l'heure actuelle dans plusieurs secteurs en tant que résines c'est parce qu'elles présentent plusieurs propriétés intéressantes. Les avantages liés à son mode de production sont détaillés dans la section 1.2. Ces résines présentent de bonnes propriétés mécaniques et une faible absorption d'eau[10]. D'autres sont utilisées pour leurs propriétés électriques[4]. De plus, la réaction de polymérisation engendre un changement de volume très faible[11].

L'objet de ce mémoire est d'améliorer les propriétés thermiques d'une résine à base de benzoxazine par l'ajout d'argiles. Parmi ces propriétés thermiques il y a entre autre des températures de transition vitreuse (T_g) et de dégradation (T_d) élevées ainsi qu'une masse résiduelle après exposition à de hautes températures importante. Ces différentes propriétés étant centrales pour ce mémoire, elles sont détaillées dans le chapitre 3.

1.2 Fabrication

Les benzoxazines sont réalisées à partir de trois molécules organiques présentant des fonctionnalités différentes, amine, formaldéhyde et phénol. La possibilité d'utiliser différentes molécules lors de la conception de la benzoxazine, pourvu qu'elles présentent ces fonctionnalités, permet d'obtenir une très grande diversité de benzoxazines. Le fait que ces trois types de molécules puissent être obtenues à bas coût est un avantage pour la production.

Par exemple, certaines études rapportent l'utilisation de composés contenant du phénol provenant du charbon[12]. Une des conséquences de la diversité de matériaux produits est qu'il est possible d'en fabriquer de façon plus écologique. Par exemple, dans le projet Flycoat, une version partiellement biosourcée de la para-phénylènediamine (une benzoxazine) a pu être mise au point.

Les réactions menant à la formation d'un groupe benzoxazine sont reprises sur la figure 1.1. Habituellement, la production se fait en deux étapes et qu'elle s'accompagne de la formation d'eau[5].

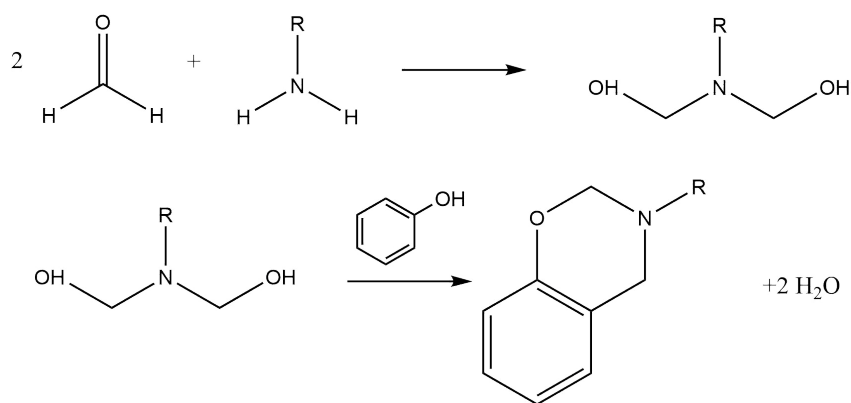


FIGURE 1.1 – Réactions menant à la formation d’une fonction benzoxazine.

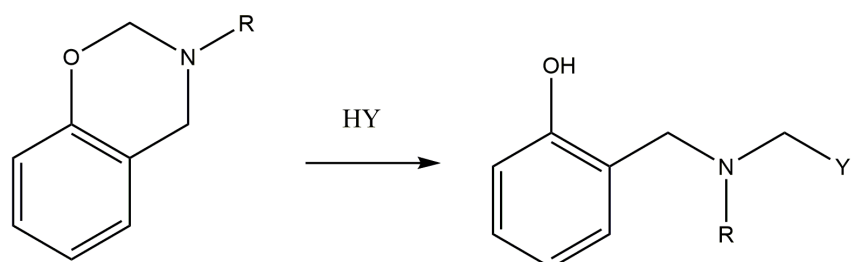


FIGURE 1.2 – Réaction d’ouverture d’un cycle benzoxazine.

1.3 Réticulation

Les matériaux produits en suivant le mécanisme décrit à la figure 1.1 sont des monomères et ne forment pas encore de réseau. Pour que cela puisse avoir lieu, il faut que les monomères polymérisent. L’ouverture de cycle se déroule comme indiqué à la figure 1.2. Dans le cas où le composé Y de la figure 1.2 est un autre groupe benzoxazine et que l’opération se répète, un polymère est formé comme le montre la figure 1.3. La réaction est auto catalytique et ne crée pas de produit dérivé. La benzoxazine dont le processus de polymérisation est montré sur la figure 1.4 est la T-DDM, la benzoxazine utilisée dans ce mémoire. En regardant le monomère qui se situe sur le haut de la figure, il est intéressant de remarquer que celui-ci contient deux fonctions benzoxazines.

Le fait que le monomère de la T-DDM soit bifonctionnel est important car un monomère ne présentant qu’une seule fonction va former des polymères linéaires tandis que des monomères plurifonctionnels vont créer un réseau. Par exemple, le dimère formé en bas de la figure 1.4 possède encore trois groupes benzoxazine pouvant s’ouvrir pour former des liaisons avec autant de molécules.

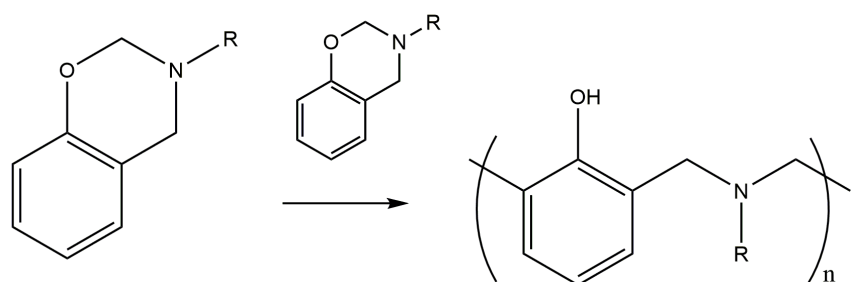


FIGURE 1.3 – Réaction de polymérisation pour une benzoxazine simple.

Il existe deux grandes familles de benzoxazine bifonctionnelles, celles de classe A formées à partir de d'un composé contenant deux groupements phénols et celles de classe B formées avec une diamine. La T-DDM appartient à la classe B. Le schéma général d'une benzoxazine de classe A est donné à la figure 1.5 pour comparaison.

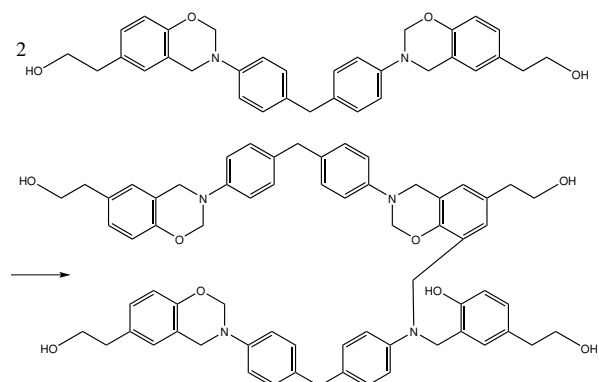


FIGURE 1.4 – Réaction de polymérisation de la T-DDM par ouverture de cycle.

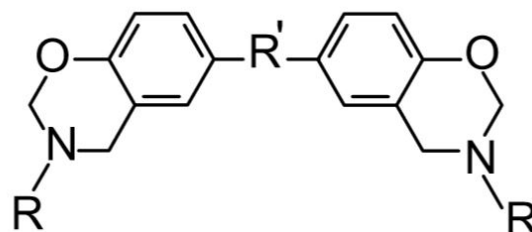


FIGURE 1.5 – Schéma général d'une benzoxazine de classe A[13].

La réaction de polymérisation aussi appelée réticulation se produit d'elle-même à température ambiante et même à des températures plus basses. Cependant, la vitesse du processus n'est pas importante dans ces conditions mais celui-ci peut-être indésirable. Afin de limiter au mieux la réticulation de la T-DDM et des mélanges non réticulés utilisés dans ce mémoire, ceux-ci ont été placés au frigo où la réaction se déroule encore plus lentement. Lorsque le but est d'accélérer la réticulation, les benzoxazines sont chauffées à des températures le plus souvent comprises entre 160 et 220°C.

Certaines recherches ont été menées avec des composés présentant d'autres fonctions en plus de la fonction benzoxazine. Parmi ces groupements se trouvent les vinyl [14], allyle [15], furan [16], cyano [17], norbornène [18], imide, propargyl éther [19], acétylène [20], époxy [21] et benzoxazole [22]. Certains de ces groupement permettent également de créer des liens entre les différentes molécules. Cela a pour conséquence de modifier la température minimale pour obtenir un réseau rapidement et d'augmenter la densité des liens créés.

Chapitre 2

Additifs

Afin d'améliorer diverses propriétés des benzoxazines, plusieurs types d'additifs ont été testés dans la littérature. Par exemple, les nanotubes de carbone[23] ou de l'oxyde de zinc[24].

Lorsque que l'objectif est d'améliorer les propriétés thermiques de la résine, deux principes peuvent être appliqués. La modification de la résine en elle-même en utilisant par exemple de monomères contenant des fonctions propargyl éther[19]. L'autre principe est d'ajouter des additifs spécifiques. Outre les argiles qui sont détaillés dans ce document, il existe plusieurs types de composés connus pour renforcer notamment la résistance au feu du matériau.

Dans le passé, les composés les plus utilisés contenaient des halogènes. Cependant, leur utilisation est de plus en plus rare. Cela est dû principalement à leur grande toxicité. D'autres composés un peu moins toxiques ont fait leur apparition et de nombreuses recherches se font sur des composés à base de phosphore[25, 26]. Ceux-ci ont tendance à mieux protéger les couches inférieures du feu. Un autre de leurs aspects positifs est leur faible émission de fumée et de produits nocifs[27]. Des additifs basés sur le silicium sont parfois utilisés, notamment ceux contenant du polysiloxane[28]. D'autres comme la triazine contiennent des atomes d'azotes[29]. Ces deux derniers types d'additif sont moins dangereux pour l'environnement.

Les additifs utilisés dans le cadre de ce mémoire sont deux argiles, la cloisite 10 A et l'halloysite. Les différentes sections de ce chapitre donnent plus de détails à leur sujet.

2.1 Cloisite 10 A

La cloisite 10 A est une argile obtenue par modification de la montmorillonite. La montmorillonite ou ses dérivés sont couramment utilisés comme additifs dans différents types de résines dont celles à base de benzoxazine. Cette section est dédiée aux explications à propos de la montmorillonite et à l'obtention de la cloisite 10 A à partir de celle-ci ainsi qu'aux effets de la cloisite sur les propriétés thermiques d'autres benzoxazines.

2.1.1 Structure

La montmorillonite est une argile appartenant à la famille des smectites et se trouve à l'état naturel. La composition de ce type d'argiles est une superposition de deux couches tétraédriques entre lesquelles une couche octaédrique vient s'intercaler. Les couches tétraédriques sont constituées d'atomes de silicium et oxygène. La couche octaédrique elle est faite d'atomes d'aluminium et de groupements OH . Les atomes d'oxygène partagés par les couches octaédriques et tétraédriques assurent la cohésion de l'ensemble. La figure 2.1 montre la structure générale de la famille des smectites. Dans le cas précis de la montmorillonite, les R désignent de l'aluminium.

Les feuillets de montmorillonite sont naturellement chargés négativement. Cela est dû à la substitution des ions positifs des couches tétraédriques et de la couche octaédrique par des ions de charge moindre. Par exemple, le Si^{4+} est substitué par du Al^{3+} ou du Fe^{3+} . Puisque les

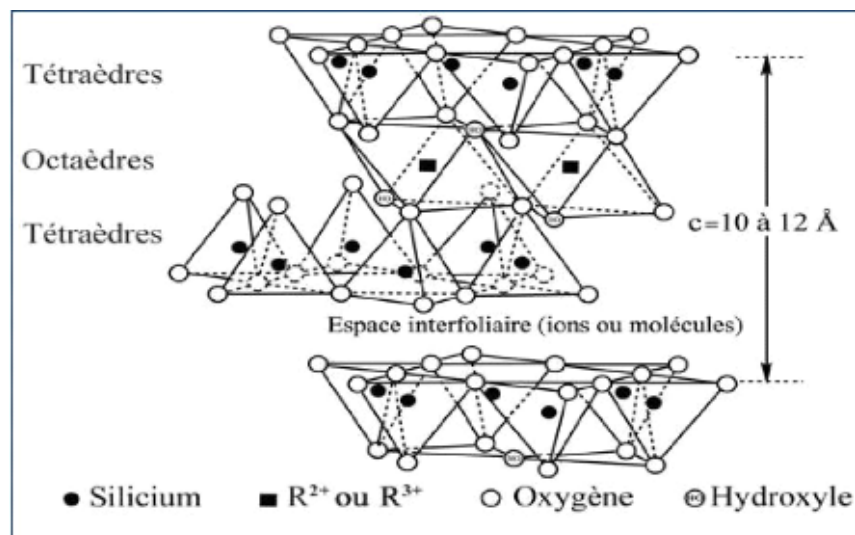


FIGURE 2.1 – Structure générale de la famille des smectites. Dans le cas précis de la montmorillonite, les R désignent de l'aluminium[31].

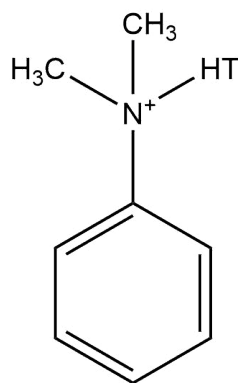


FIGURE 2.2 – Cation interstitiel de la cloisite 10 A.

oxygènes conservent leurs charges négatives, la charge totale du feuillet devient négative[30]. Ces charges sont compensées par des cations venant se placer entre les couches. Le plus souvent, il s'agit d'ions Na^+ . Des solvants polaires tels que l'eau peuvent également pénétrer entre les différentes couches donnant une distance variable entre celles-ci.

2.1.2 Organomodification

Cependant, la montmorillonite ne présente pas naturellement la composition finale de la cloisite 10 A, celle-ci est obtenue par un processus d'organomodification. Ce processus consiste à remplacer les cations naturellement présents entre les couches par d'autres. L'argile utilisée pour ce mémoire a été fournie en étant déjà modifiée.

Plusieurs types de molécules organiques ionisées peuvent être utilisés pour remplacer les ions Na^+ donnant la possibilité de fabriquer un large panel de montmorillonites organomodifiées différentes. La nature des ions interstitiels de la cloisite 10 A est présentée à la figure 2.2. Le cation s'articule autour d'un atome d'azote portant la charge et lié quatre fois. La présence du cycle de benzène stabilise le cation. Le symbole T sur l'image représente une courte chaîne contenant le plus souvent de 14 à 18 atomes de carbone.

Lorsque l'étape d'organomodification a été faite, les feuillets conservent leur empilement. Ces derniers sont répartis en agrégats. La figure 2.3 présente sous forme schématique les différents

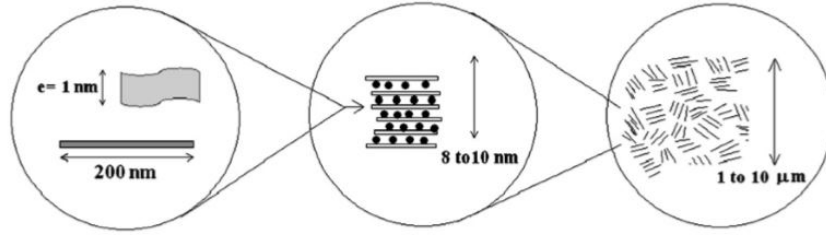


FIGURE 2.3 – Différentes échelles de la cloisite 10 A[32].

Échantillon	u-OMMt	OMMt1	OMMt2	OMMt3	OMMt4	OMMt5
%m de montmorillonite modifiée	0	1	2	3	4	5
T_{d5} ($^{\circ}C$)	376	386	388	392	393	395
T_{d10} ($^{\circ}C$)	387	394	395	400	402	403
charbonnement (%)	45.21	45.94	45.99	46.03	46.95	48.03
T_g ($^{\circ}C$)	249.8	259.2	261.3	262.5	263.6	264.7

TABLE 2.1 – Données sur les propriétés thermiques d’une résine à base de benzoxazine en fonction de la concentration en montmorillonite modifiée[33].

niveaux de structure observés dans la cloisite 10 A. Les boules noires présentes dans la deuxième bulle représentent les cations interstitiels. Cependant, l’épaisseur des empilements est en réalité fréquemment plus élevée que celle indiquée sur le schéma. En effet, il n’est pas rare que plusieurs dizaines de feuilletts s’empilent.

2.1.3 Changement des propriétés

Lorsque des mélanges à base de benzoxazine et de montmorillonite modifiée sont réalisés, différentes propriétés sont affectées. Même pour des concentrations en montmorillonite variant de 1 à 5% de la masse de l’échantillon (%m) des changements peuvent être observés. Les tableaux 2.1 et 2.2 contiennent des données provenant d’articles où l’influence de la concentration de montmorillonite organomodifiée dans un mélange à base de benzoxazine sur une série de propriétés thermiques a été étudiée[33, 34].

Le détail des différentes propriétés est expliqué dans le chapitre 3. De ces tableaux, il est possible toutefois d’obtenir des tendances générales. L’ajout d’une quantité plus importante de montmorillonite organomodifiée, la cloisite 10 A dans le cadre de ce mémoire, devrait apporter une augmentation des températures de dégradation. Cela est montré dans les travaux respectifs de Yiqun Wang et M.R.Vengetesan pour les températures T_{d5} et T_{d10} [33][34]. La température de transition vitreuse tend également à augmenter lorsque la concentration en argile devient plus importante. Le charbonnement, autrement dit le pourcentage de la masse de l’échantillon restant après une chauffe à $800^{\circ}C$, est également plus important pour une concentration en argile plus élevée.

Échantillon	Neat PBZ	PBZ+2.5 OMMT	PBZ+5 OMMT	PBZ+7.5 OMMT
%pds de montmorillonite	0	2.5	5	7.5
T_{d5} ($^{\circ}C$)	296	307	312	318
T_{d10} ($^{\circ}C$)	320	331	346	352
Charbonnement (%)	6.2	9.1	12.5	14.4
T_g ($^{\circ}C$)	181	187	195	206

TABLE 2.2 – Données sur les propriétés thermiques d’une résine à base de benzoxazine pour différentes concentrations en montmorillonite modifiée[34].

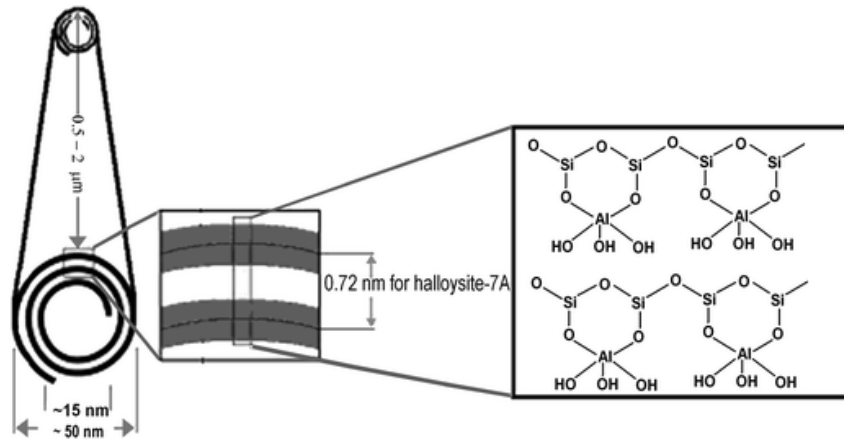


FIGURE 2.4 – Différentes échelles de l’halloysite[36].

L’article de Vengatesan et al. [34] donne également des informations sur les températures d’intérêt de la réaction de réticulation. Lors d’une chauffe dans un appareil de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la température à laquelle les pics de réticulation cessent reste constante malgré les changements de concentration en argile. La température à laquelle la réaction de réticulation émet le plus de chaleur ne change pas pourvu que seule de la montmorillonite organomodifiée ait été ajoutée comme additif. Par contre, une concentration plus élevée en montmorillonite organomodifiée accélère le début de la réticulation.

2.2 Halloysite

L’halloysite est une argile constituée de nanotubes et de même composition chimique que la montmorillonite. Pour être plus précis, la formule chimique de l’halloysite est $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$.

2.2.1 Structure

La superposition des couches n’est pas la même que pour la montmorillonite. Comme indiqué sur la figure 2.4, la couche interne dont la structure est octaédrale et qui est constituée d’alumine n’a pas exactement la même dimension que la couche externe faite de groupements silice ayant adoptés une configuration tétraédrale. Il en résulte que des contraintes internes apparaissent. Singh explique que la présence d’eau est nécessaire pour que la feuille d’halloysite s’enroule sur elle-même[35].

Suivant les articles, les dimensions des tubes peuvent être légèrement différentes puisqu’il s’agit d’un matériau naturel. Selon Mingxian et al. [37], celles-ci sont comprises entre 1 et $15\mu m$ pour la longueur des tubes, 10 à $30nm$ pour le diamètre interne et 50 à $70nm$ pour le diamètre externe. Elshad Abdullayev et Yuri Lvov ont, eux, travaillé sur des tubes de $50nm$ de diamètre et de $1\mu m$ de long[36]. Les images où des nanotubes sont visibles réalisées dans le cadre de ce mémoire se situent dans le chapitre 7. Le même argile a été utilisé dans les travaux de Jérémy Horion[38].

2.2.2 Changement des propriétés

Malgré mes recherches dans la littérature, je n’ai pas pu trouver d’article sur l’utilisation d’halloysite dans une matrice à base de benzoxazine. Cela peut s’expliquer en partie par le fait que l’intérêt pour ces matériaux est récent.

L’halloysite a toutefois été utilisée comme additif dans plusieurs matériaux polymères dont voici une liste non exhaustive. Le polypropylène[39], l’alcool polyvinylique[40], le polyoxyméthylène[41],

Échantillon %m d'halloysite	PE 0	PE/HNT1 1	PE/HNT3 3	PE/HNT5 5
T_{d10} ($^{\circ}C$)	165.0	148.7	154.7	156.5
Charbonnement (%)	13.1	11.6	14.5	15.8

TABLE 2.3 – Données sur la température de dégradation et le charbonnement à $700^{\circ}C$ d'une résine époxy contenant plus ou moins d'halloysite[47].

des composites à base de protéine de soja[42], les résines époxy[37, 43, 44], le poly(hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate)[45] et le vinylester[46] entre autres ont été testés pour différentes propriétés une fois combinés à de l'halloysite. Il en ressort généralement une amélioration de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques des composites.

Le tableau 2.3 reprend des données issues d'un article de H. Alamri et al. où l'influence de la concentration en halloysite dans une résine époxy est étudiée[47]. La résine seule possède une température de dégradation et un charbonnement plus élevé que le mélange où 1% d'halloysite a été ajouté. Toutefois, l'augmentation de la concentration d'argile dans les mélanges tend à améliorer ces propriétés.

Chapitre 3

Propriétés d'intérêts

L'objectif de ce mémoire est d'étudier l'évolution de certaines propriétés lorsque varient des paramètres tels que l'argile employée comme additif, sa concentration et le temps de sonication. Ce chapitre a pour but de détailler ces différentes propriétés qui sont analysées et d'expliquer quelles machines servent à mesurer ces propriétés.

3.1 Exfoliation et répartition des charges

Dans le cadre de ce mémoire, différentes expériences ont été réalisées afin d'obtenir des images et plus généralement des informations sur la qualité des mélanges.

3.1.1 SEM

La première expérience réalisée dans le but d'évaluer la dispersion des charges fut l'utilisation du microscope électronique à balayage (SEM). La préparation des échantillons et les références de la machine sont données à la sous-section 5.5.1. Le SEM permet d'obtenir des images de la surface de l'échantillon et sur une épaisseur de pénétration généralement inférieure à $10nm$ [48].

Les électrons secondaires sont produits à la suite d'interactions électron-matière en cascade. C'est-à-dire qu'après une première interaction fournissant un électron secondaire où l'électron incident perd de l'énergie et est redirigé celui-ci possède encore suffisamment d'énergie pour créer d'autres électrons secondaires. Il en résulte que ces électrons peuvent légèrement pénétrer l'échantillon tout en perdant la majeure partie de leur énergie initiale. La profondeur de pénétration maximale pour ces électrons se situe autour de $100nm$. Il est important de noter que le détecteur du SEM se situe du même côté de l'échantillon que le faisceau incident. En aucun cas, ces électrons n'ont traversé l'ensemble de l'échantillon et donnent des informations sur tout le volume de celui-ci. L'énergie des électrons collectés après cette cascade d'interactions se situe en dessous de $50eV$, ce qui est peu en regard de l'énergie du faisceau incident. Cependant, un grand nombre d'électrons subit ce genre d'interactions ce qui résulte en une intensité relativement importante.

Le SEM permet d'obtenir des images de la topographie de l'échantillon pouvant théoriquement atteindre une résolution de 1 à $5nm$ dans les meilleurs cas.

3.1.2 EDX

La méthode dite analyse dispersive en énergie (EDX) permet d'acquérir des informations sur la position des atomes proches de la surface et de les différencier en fonction de leur numéro atomique. La préparation des échantillons et les références de la machine employée pour faire les mesures de ce mémoire sont données à la sous-section 5.5.1.

Les électrons envoyés sur l'échantillon sont capables d'arracher un électron de cœur à un atome. Le remplissage du trou laissé par le départ de l'électron de cœur s'accompagne de l'émission d'un photon dans les longueurs d'onde des rayons X. La longueur d'onde de ces rayons X est liée à

la nature de l'atome. En collectant ces photons, il est donc possible d'obtenir une image de la composition atomique de la surface de l'échantillon.

3.1.3 MO

Le microscope optique (MO) permet d'obtenir des grossissements de l'échantillon. Le microscope utilisé dans le cadre de ce mémoire permet d'obtenir une image en mode opposition de phase. L'échantillon peut être directement observé à l'aide d'un binoculaire ou une caméra peut être installée afin de collecter des images pour être utilisées sur ordinateur. Un dispositif permet de passer rapidement de l'un à l'autre. Dans le cadre de ce mémoire, les deux approches ont été utilisées.

Le microscope optique a été utilisé car il permet de faibles grossissements. Cela donne un aperçu général de la répartition des charges dans la matière. Le type d'information obtenu pour des échantillons de l'ordre de la centaine de nm d'épaisseur est semblable à ce qui serait obtenu par le TEM à faible grossissement. Des images TEM sont disponibles à la sous-section 7.2.4.

3.1.4 TEM

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission (TEM) permet d'obtenir une image du volume d'une fine coupe de l'échantillon. Les détails sur la préparation de ces coupes et sur l'utilisation du TEM sont fournis à la section 5.5.3.

Comme son nom l'indique, le TEM permet de recréer une image de l'échantillon analysé à partir d'électrons transmis à travers celui-ci. Etant donné que l'intensité du faisceau d'électron décroît exponentiellement en fonction de l'épaisseur de l'échantillon traversé, la tranche doit demeurer fine. Cependant, le but de cette expérience est d'observer le volume de l'échantillon. Il est donc nécessaire de trouver le bon compromis afin de réaliser les observations dans les meilleures conditions, à savoir une coupe épaisse pour qu'elle ait de l'intrêt mais pas trop pour que les électrons puissent la traverser suffisamment.

Il est possible de placer un écran fluorescent afin d'observer directement l'échantillon grâce aux électrons qui l'ont traversé. Un binoculaire permet d'observer d'avantage de détails. Il est également possible de placer un dispositif permettant d'enregistrer l'image et de la traiter sur ordinateur.

La meilleure résolution obtenue par un TEM est de 0.05 nm . Cela est dû à la très petite longueur d'onde des électrons utilisés. Celle-ci se calcule selon la formule 3.1.

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E \left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}} \quad (3.1)$$

Dans la formule 3.1, λ_e représente la longueur d'onde de l'électron, h est la constante de Planck, m_0 la masse de l'électron, E l'énergie et c la vitesse de la lumière. Pour une tension de 300keV appliquée aux électrons, ceux-ci peuvent atteindre une vitesse de $0.78c$ et une longueur d'onde proche de 0.002nm .

Grâce au TEM et son grossissement plus important, il est possible d'observer l'empilement des feuillets de cloisite et les dimensions des tubes d'halloysite dispersés dans les différents mélanges analysés.

3.2 Propriétés thermiques

Le principal objectif de ce mémoire est l'analyse de différentes propriétés thermiques de la T-DDM et des différents mélanges réalisés avec les argiles. Cette section a pour but de présenter ces propriétés..

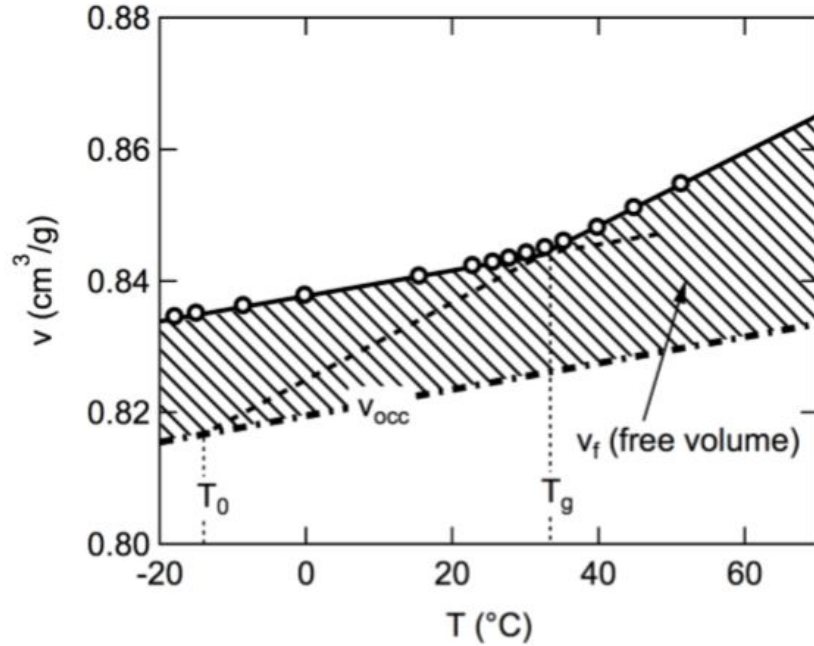


FIGURE 3.1 – Variation de volume d’un matériau polymère en fonction de la température dans la région de T_g . La zone rayée représente le volume vide entre les différentes chaînes. T_0 est la température théorique à laquelle le changement de phase aurait lieu si le refroidissement de l’échantillon se déroulait infiniment lentement. Cette image est adaptée de l’article [50].

3.2.1 Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) est une température à laquelle un changement d’état se produit. En dessous de cette température, les mouvements des molécules au sein du matériau sont bloqués et elles cesseront de bouger les unes par rapport aux autres. Au-dessus, ces molécules peuvent se déplacer et s’entremêler différemment. Cette température n’est pas toujours la même suivant l’histoire thermique du matériau. Lors d’analyse de la T_g , il est donc important de spécifier la vitesse de chauffe de l’échantillon.

La transition de phase depuis l’état gelé vers l’état où les molécules peuvent se mouvoir s’accompagne de plusieurs effets sur les propriétés des matériaux. Certaines de ces modifications peuvent être mises à profit par des outils capables de mesurer ces propriétés donc de déterminer la T_g des matériaux. L’un de ces effets est un changement de pente dans la courbe du volume de l’échantillon en fonction de la température comme représenté à la figure 3.1. Autrement dit, le coefficient de dilatation thermique du matériau change[51].

Dans le cadre de ce mémoire, deux techniques ont été utilisées pour déterminer la T_g des matériaux analysés. La première est la DSC et la seconde provient de mesure en analyse mécanique dynamique (DMA).

3.2.2 Processus de réticulation

Comme indiqué à la section 1.3 consacrée à ce processus, la réticulation s’opère sur une large gamme de température mais à des vitesses différentes. Une analyse d’échantillons non réticulés par DSC permet d’obtenir des informations sur le déroulement du processus.

En effet, un pic exothermique apparaît clairement lors de ces mesures. Celui-ci est dû à une importante modification de l’échantillon à attribuer à la réticulation. Ce pic peut s’étendre plus ou moins et présenter un épaulement, c’est à dire un pic secondaire accolé au principal.

Tout comme la température de cuisson, l’enthalpie de réticulation est une donnée extraite des

analyses DSC des mélanges. Cette enthalpie correspond à l'aire sous la courbe DSC à l'endroit du pic de réticulation.

3.2.3 Dégradation en température

Le pourcentage de la masse d'un échantillon restant après que celui-ci ait été amené à haute température est appelé charbonnement.

Les températures de dégradation sont notées T_{dx} dans le présent travail. Le x après le d fait référence à la fraction de la masse de l'échantillon qui a été éliminée par la chauffe. Dans la littérature, T_{d5} et T_{d10} sont couramment utilisées. Parfois, l'article spécifie les deux. Ces températures sont considérées suivant les cas comme les températures auxquelles la dégradation des échantillons commence. Bien qu'arbitraire, cette définition présente l'avantage de permettre des mesures faciles du début de la dégradation grâce à la TGA.

3.2.4 DSC

La DSC fonctionne sur le principe de comparaison entre une référence et l'échantillon. La référence est un creuset en aluminium comme celui qui contient l'échantillon à analyser à la différence que celui de la référence est vide. Les deux sont soumis au même traitement thermique qui peut être une combinaison d'isothermes, de chauffes ou de refroidissements. Des capteurs sont placés en dessous de chaque creuset afin de mesurer la température et d'enregistrer le flux thermique transmis à ceux-ci afin de les maintenir à la même température. La différence entre les deux correspond au flux thermique transmis à l'échantillon analysé.

La DSC fournit d'autres informations comme la température de réticulation et l'enthalpie de réticulation. Chacune de ces propriétés est expliquée dans la sous-section 3.2.2 qui leur est dédiée.

3.2.5 DMA

La DMA est basée sur la réalisation d'essais mécaniques durant lesquels la déformation ou la contrainte varie de façon sinusoïdale. Plusieurs configurations peuvent être adoptées, essais en traction, flexion ou cisaillement par exemple. Les appareils de DMA permettent de contrôler la température sur une large fourchette tout en appliquant une contrainte sinusoïdale à l'échantillon. Il s'agit d'une méthode efficace pour déterminer la T_g des échantillons réticulés.

3.3 Nature chimique

La composition chimique des différents constituants des mélanges utilisés dans ce mémoire est fournie dans les chapitres 1 et 2. Lorsque les différents mélanges ont été réalisés, il est intéressant de vérifier d'une part la répartition des éléments chimiques présents et d'autre part les liaisons chimiques qui se sont formées ou ont disparu. La technique employée dans ce mémoire pour connaître la répartition des différents atomes selon leur nature est l'EDX et n'est pas expliquée ici mais à la sous-section 5.5.1.

3.3.1 FTIR

La technique utilisée dans ce mémoire pour analyser les liaisons chimiques dans les différents échantillons est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette technique est basée comme son nom l'indique sur l'étude de la modification du spectre infrarouge provoqué par la présence de l'échantillon lorsqu'un flux d'onde électromagnétique le traverse. Cette partie du spectre fournit des renseignements sur les changements dans les liaisons chimiques des molécules[52].

Les molécules possèdent plusieurs modes de vibration qui ont chacun plusieurs fréquences propres au type de liaison et à la nature des atomes liés. Les liaisons seront détectables avec un instrument de détection à infrarouge seulement si au moins un mode de vibration induit un changement de moment dipolaire de la molécule. Des liaisons ayant plusieurs modes de vibration engendrant un changement du moment dipolaire auront plusieurs pics caractéristiques.

Il existe de nombreuses techniques pour préparer l'échantillon à analyser en FTIR. La réflexion totale atténuée (ATR-IR) consiste à placer un cristal transparent à l'infrarouge en contact avec la surface de l'échantillon à analyser. En faisant passer le rayon infrarouge de façon à ce qu'il se reflète totalement à plusieurs reprises, il est possible d'obtenir des informations uniquement sur la surface du matériau. La réflexion diffusive (DRIFT) permet d'obtenir des informations sur une faible profondeur de l'échantillon. Une autre méthode utilise un microscope. L'analyse directe est également possible en faisant traverser au rayonnement infrarouge un échantillon sous forme de film.

Deuxième partie

Matériaux et méthodes

Chapitre 4

Matériaux

Ce chapitre a pour but de donner les informations sur les matériaux utilisés dans ce mémoire et leurs fournisseurs respectifs.

4.1 Benzoxazine

La benzoxazine utilisée dans le cadre de ce mémoire est la T-DDM. Elle est fournie sous forme de poudre dans des pots de maximum $50g$ par le centre de recherches Materia Nova basée à Mons en Belgique. La benzoxazine reçue est non réticulé mais contient tout de même quelques olygomères en plus des monomères. La T-DDM contient toujours des traces de solvant au moment de sa réception. La T_g de la T-DDM réticulée obtenue par DSC est de $167^\circ C$ et de $198^\circ C$ par DMA selon le fournisseur.

4.2 Cloisite 10A

La cloisite 10 A provient de la société BYK basée en Allemagne et membre du groupe Altana. La cloisite 10 A fournie se présente sous la forme de poudre blanche d'une densité de $265gl^{-1}$. La concentration en eau est de moins de 3%. La distance entre les feuillets est de $1.9nm$.

4.3 Halloysite

L'halloysite est fournie par la compagnie Sigma Aldrich basée aux États-Unis. Le fournisseur prévoit un diamètre extérieur des nanotubes entre 30 et $70nm$ et une longueur allant de 1 à $3\mu m$. Cependant, il est possible d'observer des tubes de dimensions non comprises dans cette fourchette puisqu'il s'agit d'un matériau naturel.

Chapitre 5

Méthodes

5.1 Mélange

Différents mélanges sont réalisés avec les matériaux présentés au chapitre 4 afin d'obtenir les échantillons de nature composite étudiées dans le cadre de ce mémoire. La méthode utilisée pour obtenir ces mélanges est la même pour tous les échantillons afin de pouvoir comparer ceux-ci.

La benzoxazine et l'argile sont tout d'abord pesées afin de connaître les proportions du mélange qui sera obtenu. Ensuite, la benzoxazine et l'argile sont placées dans un récipient en verre. Le solvant utilisé pour réaliser les mélanges est du chloroforme. Comme indiqué dans la section 4.1, la poudre de benzoxazine contient elle-même des traces de solvant.

Suivant la quantité de matière à dissoudre, le contenu sera mélangé ou non à l'aide d'un barreau magnétique mis en rotation dans le récipient. Ensuite, le récipient est placé dans le bain à ultrason pour une durée déterminée. Les temps de sonication les plus utilisés dans ce mémoire sont *10min*, *75min* et *180min* mais d'autres temps de sonications ont parfois été utilisés. Ce paramètre est spécifié pour tous les résultats discutés dans la partie III. Depuis un mélange réalisé avec une certaine concentration en argile, plusieurs échantillons différents ont été produits. Pour ce faire, une partie du mélange a été prélevée après que le premier temps de sonication désiré pour un échantillon ait été atteint. Après cette opération, le reste du mélange est replacé dans le bain pour poursuivre son exposition aux ultrasons.

Le but de ce passage dans le bain à ultrason est de séparer les différentes particules d'argile afin d'homogénéiser le mélange. Dans le cas de la cloisite 10A, l'exfoliation des feuillets peut être favorisée par cette étape de la préparation des échantillons. Une exposition trop importante aux ultrasons peut nuire à l'intégrité des tubes d'halloysite ou des feuillets de cloisite. C'est pour cette raison que l'utilisation du bain a été préférée à l'utilisation de sondes plus puissantes et dommageables pour les argiles.

Après le passage dans le bain à ultrason, les différents mélanges sont traités afin de retirer le solvant. L'échantillon est placé dans le four à $150^{\circ}C$. Le solvant va s'évaporer progressivement. Comme précisé dans la section 1.3, la température atteinte par le four ne doit pas être trop élevée et le temps de dégazage trop important afin de limiter la cuisson des échantillons à l'intérieur de celui-ci. Afin d'accélérer le processus et d'obtenir un meilleur dégazage, le vide est fait progressivement à l'intérieur du four. Le solvant qui s'échappe de cette façon est récolté grâce à un piège à solvant afin d'éviter de contaminer l'huile de la pompe.

La liste des différents mélanges et de leur composition est reprise dans le tableau 5.1.

5.2 Cuisson

Le cycle de cuisson idéal, procurant une réticulation maximale, est propre à chaque benzoxazine et peut-être influencé par l'utilisation d'additifs. La recherche de ce cycle idéal dépasse le cadre de ce mémoire. Le cycle utilisé peut également être modifié en fonction des propriétés désirées.

Nom de l'échantillon	TDDM (%pds)	Cloisite 10A (%pds)	Halloysite (%pds)	Sonication (<i>min</i>)
TDDM	100	0	0	0
HL3/45	97	0	3	45
HL3/75	97	0	3	75
HL10/10	90	0	10	10
HL10/75	90	0	10	75
HL10/180	90	0	10	180
MMO1/30	99	1	0	30
MMO1/45	99	1	0	45
MMO1/60	99	1	0	60
MMO1/75	99	1	0	75
MMO3/45	97	3	0	45
MMO3/75	97	3	0	75
MMO5/30	95	5	0	30
MMO5/45	95	5	0	45
MMO5/75	95	5	0	75
MMO10/10	90	10	0	10
MMO10/75	90	10	0	75
MMO180/10	90	10	0	180

TABLE 5.1 – Liste complète des échantillons utilisés pour ce mémoire. Lorsque cela n'est pas précisé autrement, un U est ajouté dans le nom de l'échantillon pour préciser que celui-ci n'a pas encore été réticulé. Un C indique qu'une réticulation dans le four a été faite sur l'échantillon.

En pratique, celui utilisé pour ce mémoire est basé sur le cycle conseillé par le fournisseur de la benzoxazine. Les différents paliers conseillés sont les suivants :

- Deux heures à $150^{\circ}C$
- Quatre heures à $180^{\circ}C$
- Deux heures à $200^{\circ}C$
- Une heure à $220^{\circ}C$

Cependant, l'étuve disponible pour la réalisation de ce travail montrant des problèmes de fonctionnement au-delà de $200^{\circ}C$, le dernier palier n'est pas réalisé lors de la fabrication des échantillons. Le taux de chauffe entre les différents paliers a été fixé à $2^{\circ}Cmin^{-1}$. Les courbes de chauffe sont visibles sur la figure 5.1. Le refroidissement n'est pas représenté sur ce graphique. Dans la pratique, l'échantillon reste à l'intérieur du four qui retrouve progressivement la température ambiante.

5.3 Caractérisation chimique

La nature des matériaux et leur composition chimique est connue et détaillée dans le chapitre 4. Deux expériences effectuées pour ce mémoire peuvent fournir des informations sur la composition chimique des matériaux. L'EDX ayant été utilisé principalement pour récolter des informations sur la dispersion des charges dans la matrice, son fonctionnement est décrit ailleurs, dans la sous-section 5.5.1.

5.3.1 FTIR

La machine utilisée pour faire la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) est le Nicolet NEXUS 870 FTIR de Thermo electron corporation. Les nombres d'ondes observables sont entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Les parties principales de la machine sont la source, un interféromètre de Michelson et l'endroit prévu pour placer l'échantillon. La source est un corps noir

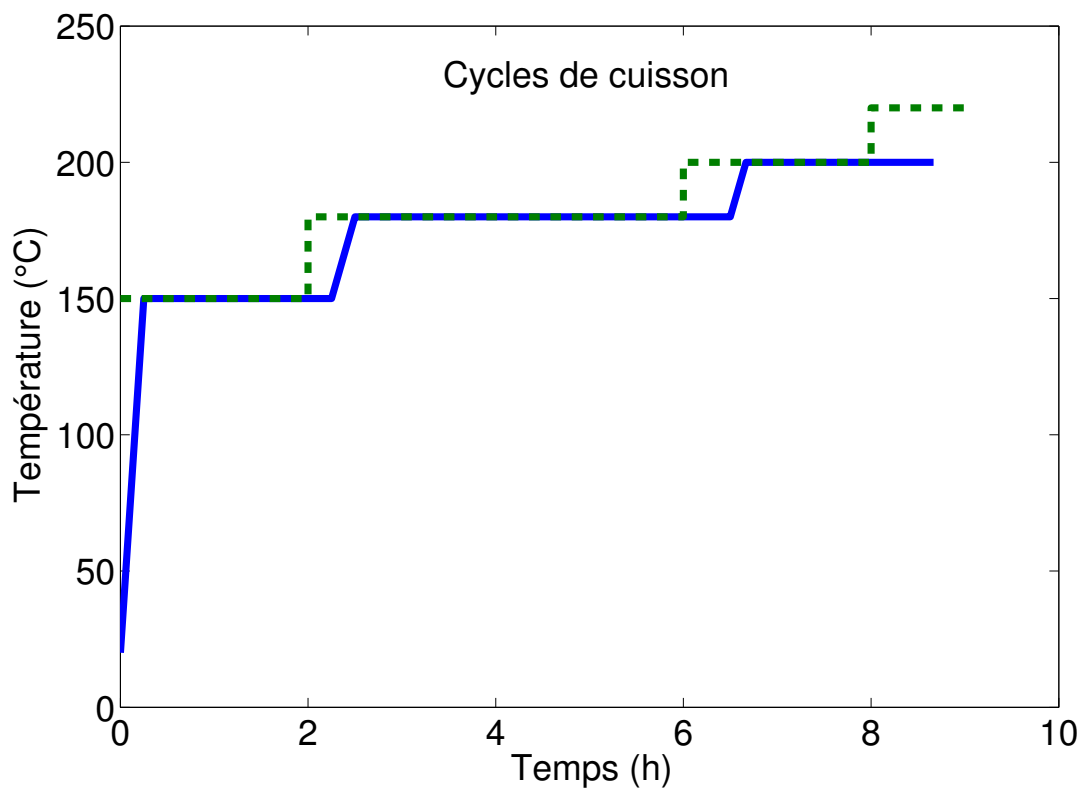


FIGURE 5.1 – Cycle de cuisson idéal (pointillés verts) et cycle de cuisson utilisé en pratique (courbe bleue). Le refroidissement n'est pas représenté.

ce qui signifie que l'intensité lumineuse suit la loi de Boltzmann. L'interféromètre de Michelson permet de faire varier le nombre d'onde utilisé lors de l'analyse. Une navette permettant d'analyser tantôt le spectre de l'échantillon et l'atmosphère contenue dans la cavité, tantôt cette atmosphère uniquement se trouve dans la partie sombre de la machine (visible sur la figure 5.2).

La cavité est fermée hermétiquement ce qui permet de purger l'atmosphère contenue en la remplaçant par de l'air sec. En effet, les molécules d'eau sont de grandes sources de perturbation lors des mesures. Enfin, les ondes électromagnétiques sont captées par un détecteur TGDS après le passage dans la partie contenant l'échantillon.

L'obtention des données de ce mémoire s'est fait en appliquant la même préparation pour tous les échantillons. Ils ont d'abord été broyés dans un mortier. La poudre ainsi obtenue a été mélangée avec de la poudre de KBr. Ce matériau est transparent à l'infrarouge sur une gamme de nombres d'onde allant de 400cm^{-1} à plus de 20000cm^{-1} [53]. Le mélange de poudre est ensuite comprimé pour obtenir une pastille qui sera placée sur la navette afin d'être analysée. 16 scans sont réalisés sur la pastille puis 16 sur l'atmosphère autour du porte échantillon afin de soustraire au mieux les perturbations provenant de l'atmosphère.

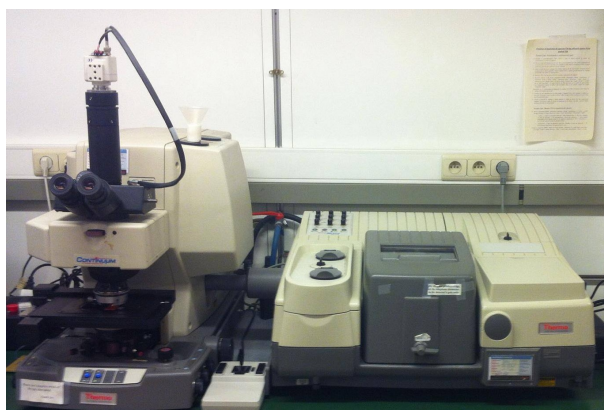


FIGURE 5.2 – Machine d'analyse par infrarouge avec microscope.

5.4 Caractérisation thermique

5.4.1 DSC

Les mesures de differential scanning calorimetry (DSC) ont été réalisées grâce à un appareil de modèle DSC 821 de la marque Mettler Toledo.

La technique de mesure se base sur la comparaison entre un récipient vide servant de référence et un récipient contenant l'échantillon à analyser. Ceux-ci sont placés tous les deux dans le four au moment de la mesure. Des capteurs permettent de mesurer précisément le flux de chaleur transmit à l'échantillon et à la référence.

Dans le cadre de ce mémoire, le même cycle a presque toujours été employé. Les exceptions sont mentionnées. Au début, un palier de cinq minutes à 30°C est appliqué afin de s'assurer que la température au sein de l'échantillon soit uniforme. Ensuite, une chauffe à $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ est appliquée jusqu'à 300°C .

Entre chaque mesure, la température du four est redescendue à la température ambiante. Le four n'est pas ventilé et l'atmosphère à l'intérieur de celui-ci est de l'azote. La dimension des échantillons doit leur permettre de tenir dans un creuset de $40\mu\text{l}$ pour une masse généralement comprise entre cinq et dix mg .

5.4.2 TGA

La TGA est une technique permettant de mesurer la perte de masse d'un échantillon tout en lui appliquant un cycle thermique déterminé. L'appareil utilisé pour obtenir les résultats TGA présentés dans ce mémoire est le modèle TGA/SDTA 851 de la marque Mettler Toledo.

Le fonctionnement de la TGA consiste à placer l'échantillon que l'on souhaite analyser dans un creuset spécial en alumine pouvant résister à de hautes températures sans se dégrader. Le creuset et le contenu sont placés sur une perche dans un four. La perche va mesurer de façon précise la masse perdue lors de l'analyse. Le four permet un contrôle de la température. L'atmosphère entourant l'échantillon peut être modifiée.

Les différents tests TGA réalisés pour ce mémoire ont tous été menés dans les mêmes conditions. Le cycle thermique consiste en un palier de cinq minutes à 30°C et en une montée jusqu'à 800°C à une vitesse de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. L'atmosphère autour de l'échantillon est soumise à un flux de N_2 d'un débit de 100mls^{-1} .

5.4.3 DMA

Dans le cadre de ce mémoire, la DMA a été effectuée selon la méthode de cisaillement. Ce choix est dû à la difficulté de mise en œuvre de certains mélanges. En effet, les autres techniques requièrent une bonne maîtrise des dimensions des échantillons mesurés et surtout une porosité la plus faible possible pour obtenir des résultats corrects. Puisque ce mémoire se concentre sur l'analyse de propriétés thermiques, la méthode en cisaillement est amplement suffisante. Cependant les résultats obtenus pour les propriétés mécaniques qui découlent de ce test ne sont pas exploitables.

L'amplitude du déplacement et la force appliquée pour tester l'échantillon est mesurée par la machine. La sollicitation de l'échantillon se fait selon une fréquence à définir qui peut varier de quelques centièmes à plusieurs milliers de Hz .

Plusieurs paramètres peuvent influencer la T_g mesurée avec cette méthode. La vitesse de chauffe comme dans le cas de la DSC ainsi que la fréquence de sollicitation de l'échantillon doivent rester constantes afin de pouvoir comparer les différentes mesures. La vitesse de chauffe pour ces tests a été fixée à $3^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ ce qui est plus faible que pour les autres analyses thermiques. Cela est dû à la taille plus importante des échantillons qui doivent donc être chauffés plus doucement pour que la température dans ceux-ci soit homogène. Le fournisseur de la T-DDM indique que la T_g obtenue pour la T-DDM par une méthode DMA est de 198°C sans spécifier ni le type d'essais mécanique ni la fréquence de sollicitation ou la vitesse de chauffe. Malheureusement cela rend cette information inexploitable.

La réalisation d'une DMA en cisaillement se déroule comme ceci. Deux morceaux de l'échantillon de mêmes dimensions sont placés de part et d'autre d'une pièce en aluminium mobile. Deux autres pièces en aluminium mais fixes maintiennent les morceaux de l'échantillon plaqués contre la pièce centrale. Cette pièce est mise en mouvement verticalement de façon contrôlée. Ce mouvement vertical induit un cisaillement dans les deux morceaux étant donné que deux faces parallèles se déplacent l'une par rapport à l'autre tout en conservant la même distance de séparation. La force et le déplacement vertical de la partie mobile sont enregistrés. En connaissant les dimensions des échantillons, le programme est capable de déterminer une série de propriétés mécaniques de l'échantillon telles que le facteur de perte, le module de cisaillement et $\tan \delta$. La T_g est dans la zone où un changement relativement important de ces propriétés a lieu. Dans le cadre de ce mémoire, le maximum du paramètre $\tan \delta$ est utilisé pour déterminer la T_g .

La fréquence choisie pour réaliser les essais en DMA est de 1000Hz . Afin de choisir de façon optimale la force maximale et le déplacement maximal à exercer, un prétest a été réalisé. Ce prétest consiste à soumettre l'échantillon à des déplacements de plus en plus grands tout en mesurant la force appliquée par la machine. Le graphique obtenu grâce à cela permet de savoir pour quelle force et quel déplacement l'échantillon entre en plasticité.

Suite au prétest, la déformation maximale pour les différents essais a été fixée à $0.4\mu m$ et la force maximale appliquée à $2N$. La géométrie des morceaux placés de part et d'autre de la pièce mobile est un parallélépipède à base carrée approximatif de $5mm$ de côté pour $1mm$ d'épaisseur.

Bien que la géométrie des échantillons n'est pas parfaitement reproductible et que certains sont poreux à cause des difficultés de mise en œuvre, les informations collectées sur la T_g des mélanges sont valables car elles ne dépendent pas de ces facteurs.

5.5 Caractérisation de la morphologie des mélanges

Les différentes techniques expliquées dans cette section sont utilisées principalement pour déterminer la morphologie des mélanges. Cela permet notamment d'observer la dispersion des charges dans la matrice de benzoxazine.

5.5.1 SEM et EDX

Les expériences de SEM et d'EDX furent réalisées à l'aide d'un appareil JEOL 7600F. Pour pouvoir observer un échantillon avec le SEM ou l'EDX, il est nécessaire de casser celui-ci si d'autres résultats sont souhaités que simplement l'analyse de surface.

Pour obtenir une cassure correcte, l'échantillon est d'abord plongé dans un liquide cryogénique afin de faire tomber sa température. L'échantillon est ensuite cassé.

Dans l'appareil de mesure, des électrons sont émis puis accélérés à l'aide d'électrodes dont la tension peut être réglée. Ces électrons sont ensuite concentrés en faisceau à l'aide de lentilles. Lorsque ceux-ci entrent en contact avec l'échantillon, différents phénomènes d'interaction électron-matière se produisent. Dans le cadre de l'utilisation du SEM, seuls les électrons secondaires sont utilisés, dans la configuration EDX, les informations proviennent des rayons X collectés.

Pour évacuer les charges électriques provenant des électrons envoyés sur l'échantillon, celui-ci est métallisé. Cette opération consiste à placer une fine couche de métal à la surface de l'échantillon. Les matériaux disponibles au laboratoire pour pratiquer une telle opération sont le chrome, l'or et le C . Dans le cadre de ce mémoire, les échantillons ont été recouverts d'une couche de chrome de $20nm$ à l'aide d'un métalliseur Sputter pour métaux. Le chrome a été choisi car celui-ci ne fait pas écran aux rayons X caractéristiques des éléments dont l'observation est souhaitée avec l'EDX.

L'acquisition des images SEM se fait par balayage. Cela signifie qu'au lieu d'obtenir l'image en une fois, les informations sont recueillies localement avant d'être assemblées pour que le résultat final soit obtenu. Lignes après lignes, une image complète de la topographie de la zone visée est obtenue.

5.5.2 MO

Les images de microscopie optique collectées pour ce mémoire l'ont été grâce à un microscope OLYMPUS AX70/Provis. Les niveaux de grossissements utilisés sont 10 et 100 fois.

Les échantillons analysés au microscope optique ont été préparés comme ceux du TEM. Les détails sont fournis à la sous-section 5.5.3. Une fois les lamelles obtenues, elles ont été placées sur une plaque de verre puis enduite d'une huile spéciale avant d'être recouverte d'une autre plaque de verre plus fine. L'objectif de cette manipulation est de minimiser le nombre d'interface entre milieux présentant des indices de réfractions forts différents comme ce serait le cas avec de l'air.

5.5.3 TEM

Dans le cadre de ce mémoire, les images TEM des échantillons ont été prises grâce à un appareil TEM LEO 922 OMEGA opérant à $200kV$. Des coupes d'environ $95nm$ d'épaisseur ont du être réalisées à l'aide de microtomes Cryo-ultra microtomes Reichert.

La première étape consiste à former un bout trapézoïdal de l'ordre du mm à une extrémité de l'échantillon. Cela se fait avec un couteau en verre. La seconde étape fait appel à un autre type de couteau, un couteau en diamant naturel. À l'arrière de ce couteau, une petite réserve d'eau est constituée. C'est cette seconde étape qui permet d'obtenir les coupes de l'épaisseur désirée. Le couteau doit être propre et non abimé pour limiter le nombre de griffes qui seront observées lors du passage au TEM.

Lorsque la machine est mise en route, les tranches sont découpées les unes après les autres. Après chaque découpe, les tranches sont poussées par les suivantes sur la surface de l'eau arrivant jusqu'au couteau. Le fait qu'elles flottent va permettre de récupérer les coupes plus facilement. Cette opération se déroule également en observant la manipulation à l'aide d'un microscope optique. Les tranches présentent des couleurs différentes en fonction de leur épaisseur. En ce qui concerne celles de $95nm$, elles apparaissent dorées ce qui permet de vérifier leur épaisseur approximative.

Cette épaisseur est également adaptée à l'observation TEM. Pour une épaisseur trop importante, les électrons ne pourront plus traverser la coupe pour une énergie donnée. Pour une épaisseur trop fine et les coupes se casseront trop facilement.

La dernière étape de la préparation des échantillons pour un passage au TEM consiste à les récolter à la surface de l'eau. Cela se fait avec une tige, appelée perfect loop, au bout de laquelle un petit anneau est placé. Grâce à la tension de surface de l'eau, une goutte avec des coupes à sa surface peut être prélevée. Celles-ci sont ensuite placées sur des petites grilles prévues à cet effet. Il est possible de mettre trois tranches sur une grille.

Il existe deux modes de fonctionnement du TEM, le mode champ clair et le mode diffraction aussi appelé champ sombre. Dans ce mémoire, seul le mode champ clair a été utilisé, cela signifie que, sur les images TEM réalisées, les zones les plus claires sont les zones les plus fines et/ou contenant des atomes de masse plus faible[49].

Troisième partie

Résultats et analyses

Chapitre 6

Analyse thermique

Ce chapitre porte sur les résultats des différentes expériences réalisées qui permettent d'obtenir des informations sur les propriétés thermiques des matériaux et l'analyse de ces résultats. La recherche de l'amélioration de ces propriétés est le point central de ce mémoire. Afin d'obtenir des informations correctes et de comprendre certains résultats, d'autres types de mesures ont été réalisées. L'analyse de ces autres mesures est faite dans les chapitres 7 et 8. Ici, il est question des données et de l'interprétation des résultats de la DSC, de la TGA et de la DMA.

6.1 Mesures sur la résine réticulée et non réticulée

Dans cette section, il est question de l'interprétation des résultats des expériences menées sur la T-DDM pure. Celle-ci constituant au minimum 90% de la masse de tous les mélanges réalisés pour ce mémoire, il est important d'en connaître les propriétés. Cela afin de pouvoir avoir des mesures de références que ce soit pour la résine réticulée ou non.

6.1.1 DSC

Sur la figure 6.1 sont présentées deux courbes DSC qui ont été normalisées afin que l'axe des ordonnées soit exprimé en Wg^{-1} . L'abscisse indique la température du four. La courbe noire provient d'une mesure faite sur la résine non réticulée et la courbe rouge correspond à de la résine après le cycle de cuisson. Plusieurs mesures ont été réalisées sur des échantillons de mêmes constitutions. Les deux courbes présentées sont représentatives des différents résultats obtenus.

L'allure générale des deux courbes est très différente. La courbe correspondant à la résine réticulée est relativement plate. Par contre l'autre présente un fort pic exothermique dont le maximum se situe au-delà de $200^{\circ}C$ et une série de pics endothermiques et exothermiques commençant près de la température ambiante.

Le premier pic endothermique correspond à la chaleur mise en jeu lors de la transition vitreuse de la résine non réticulée. La T_g de la résine réticulée est plus difficile à mettre en avant à cause de l'aspect plat de la courbe. La figure 6.2 est un zoom en ordonné sur la courbe DSC de la résine réticulée. La méthode utilisée pour déterminer la T_g y est illustrée. Le logiciel STARe evaluation version 15.1 a été utilisé pour tracer les tangentes présentes sur la figure. Les deux premières tangentes se croisent en un point appelé Onset. La température correspondant à ce point est la T_g de l'échantillon analysé.

Les mesures ont été répétées sur plusieurs échantillons et les T_g moyennes obtenues avec cette méthode sont de $40^{\circ}C$ pour la résine non réticulée et $141^{\circ}C$ pour la résine réticulée. Les résultats obtenus avec cette méthode pour la résine réticulée ne sont pas très précis. Pour cette raison, la DMA a été utilisée pour tenter d'obtenir des valeurs plus exploitables.

La DSC permet de mettre en avant d'autres propriétés au niveau de la réticulation des monomères lors de la chauffe. L'aire sous le pic exothermique dû à la réaction de réticulation

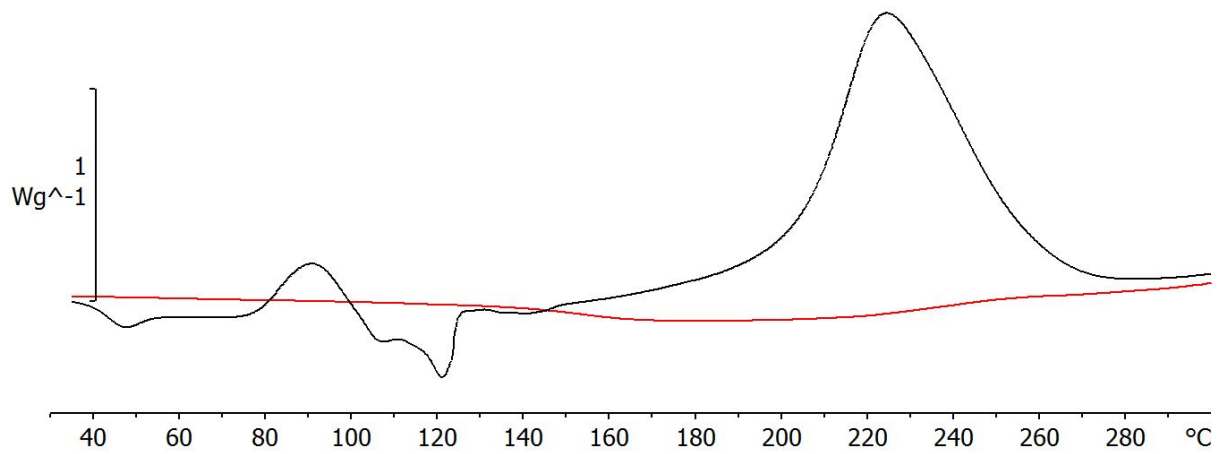


FIGURE 6.1 – Résultats DSC pour de la T-DDM sous forme de monomères (courbe noire) et sous forme réticulée (courbe rouge).

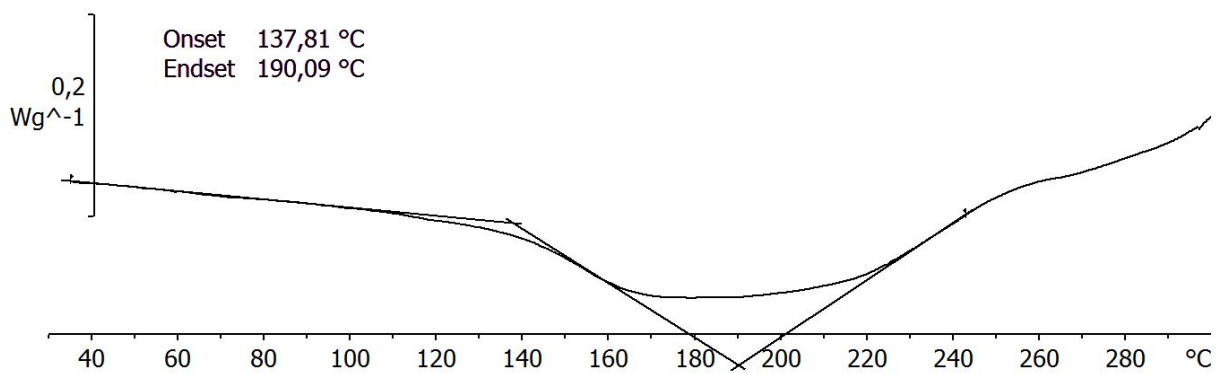


FIGURE 6.2 – La courbe est le résultat d'une mesure DSC sur de la résine réticulée. Les trois droites sont des tangentes à la courbe permettant de déterminer l'endset et l'onset. Ce dernier est le croisement des deux premières tangentes et donne la valeur de la T_g .

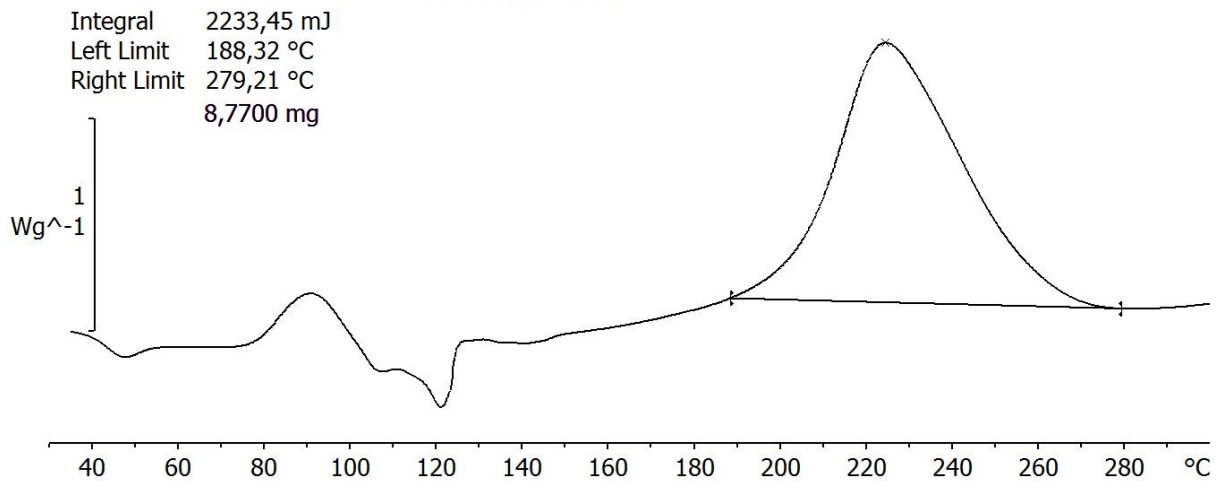


FIGURE 6.3 – La courbe est le résultat d’une mesure DSC sur de la résine non réticulée. La droite tracée sous la cloche exothermique permet de calculer l’aire sous celle-ci donc l’enthalpie de réticulation. Dans le coin supérieur gauche se trouve la valeur de l’intégrale, les températures de début et de fin de la réticulation ainsi que la masse de l’échantillon.

fourni l’enthalpie de réticulation de l’échantillon. En supposant que chaque gramme de benzoxazine libère la même enthalpie lorsque la réaction de réticulation se déroule complètement, il est possible de comparer la fraction de monomères ayant réticulé lors de la chauffe de différents échantillons.

Les différentes courbes DSC donnent une enthalpie de réticulation moyenne de $249.8 Jg^{-1}$. Le maximum du pic de réticulation de la T-DDM se situe en moyenne à $225^{\circ}C$ tandis que la réticulation commence, toujours en moyenne, à $189^{\circ}C$ pour s’achever à $279^{\circ}C$. La courbe présente systématiquement une forme en cloche sans épaulement. La figure 6.3 montre une courbe DSC d’un échantillon non réticulé. La droite sur cette figure indique où commence et où termine la réticulation. L’aire entre cette droite et la courbe donne l’enthalpie de réticulation.

Les courbes DSC de la T-DDM non réticulée présentent une succession de pics entre 80 et $130^{\circ}C$ environ. Ces pics sont pratiquement placés au même endroit pour chaque mesure. Seules les toutes premières mesures réalisées sur la T-DDM pure présentent une courbe lisse entre ces températures. Puisque les mesures les plus récentes viennent d’un batch différent du premier utilisé, il est probable qu’il existe une petite différence de composition.

Afin de déterminer le phénomène responsable de ces grosses ondulations des courbes DSC, des expériences avec des cycles thermiques différents de celui utilisé habituellement ont été réalisées. La figure 6.4 est obtenue à partir de T-DDM non réticulée subissant le cycle thermique suivant :

- Isotherme de cinq minutes à $30^{\circ}C$.
- Chauffe à $10^{\circ}Cmin^{-1}$ jusqu’à $300^{\circ}C$.
- Isotherme de cinq minutes à $300^{\circ}C$.
- Refroidissement à $10^{\circ}Cmin^{-1}$ jusqu’à $30^{\circ}C$.
- Isotherme de cinq minutes à $30^{\circ}C$.
- Chauffe à $10^{\circ}Cmin^{-1}$ jusqu’à $300^{\circ}C$.

La première chauffe se déroule comme pour les autres mesures DSC avec la présence d’oscillations de la courbes autour de $100^{\circ}C$ et le grand pic exothermique dû à la réticulation de la résine. Le refroidissement est placé plus haut sur le graph. Cette descende est relativement plane et la seconde chauffe l’est tout autant. Plusieurs conclusions s’imposent.

Premièrement, la portion correspondant au refroidissement ne présente pas de grand pic endothermique. Cela confirme le fait que la réticulation est irréversible et que le refroidissement ne s’accompagne pas d’une rupture des liaisons créées lors de la chauffe.

Deuxièmement, il n’y a plus d’oscillation de la courbe ou de pic exothermique lors de la deuxième chauffe. Cela signifie que le phénomène se déroulant autour de $100^{\circ}C$ lors de la première

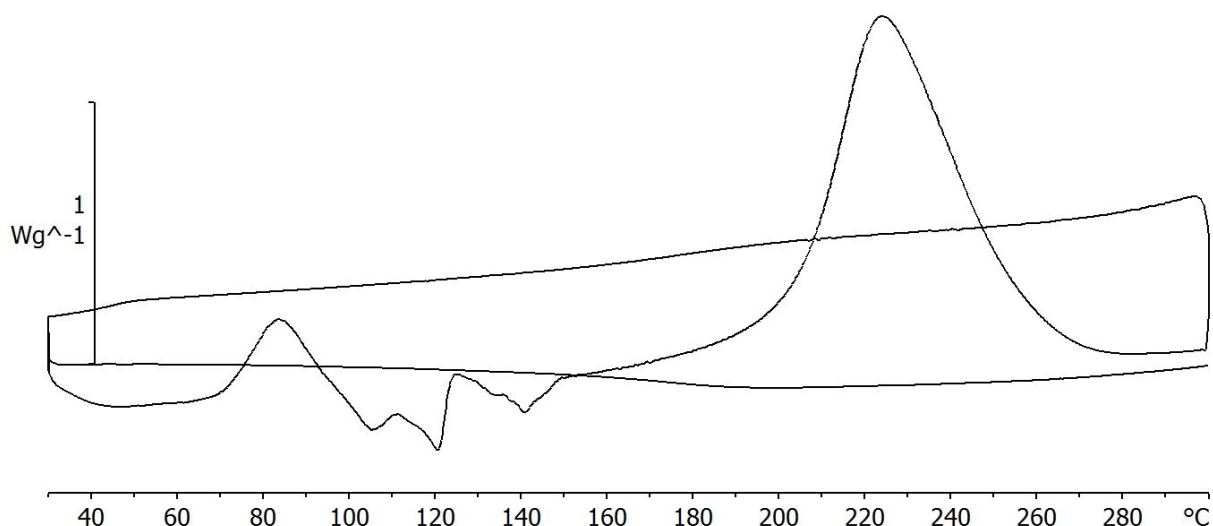


FIGURE 6.4 – Graph obtenu suite à un cycle thermique mettant en jeu deux chauffes et un refroidissement de la T-DDM. La première chauffe se déroule comme pour les autres mesures DSC avec les oscillations de la courbes autour de 100°C et le grand pic exothermique dû à la réticulation de la résine. Le refroidissement est placé plus haut sur le graph. Cette descende est relativement plane et la seconde chauffe qui lui succède l'est tout autant.

chauffe n'est observable que pour de la résine encore non réticulée. De plus, l'absence de pic exothermique indique qu'il ne reste plus beaucoup de groupes benzoxazines encore capables de s'ouvrir et de former des liens supplémentaires.

Troisièmement, les légers changements de pentes lors du refroidissement et de la seconde chauffe ne se déroulent pas aux mêmes températures. Cela signifie que lors du refroidissement, la transition vitreuse s'opère à plus haute température que lors de la seconde chauffe.

Afin de déterminer si le processus créant les oscillations de la courbe autour de 100°C peut se produire plusieurs fois par échantillon tant que celui-ci n'a pas réticulé au-delà d'un certain niveau, des échantillons de T-DDM ont été soumis à un troisième cycle thermique. Ce nouveau cycle est le même que celui utilisé pour obtenir la figure 6.4 si ce n'est que la première chauffe s'arrête à 130°C afin d'observer les oscillations sans faire réticuler la résine. La courbe présente sur la figure 6.5 est le résultat d'une de ces expériences.

Lors de la première chauffe, un pic exothermique est observé aux alentours de 80°C . Ensuite, une portion endothermique s'étend de 100 à 125°C environ. Lors du refroidissement, un pic exothermique se produit autour de 100°C . Lors de la seconde chauffe, la courbe a approximativement le même comportement que lors de la première chauffe puis continue jusqu'à 300°C comme les courbes obtenues lors d'une simple chauffe de l'ambiante à 300°C .

Le comportement de la courbe sur la figure 6.5 peut s'expliquer par la cristallisation de la résine non réticulée. À la fin du dégazage de la T-DDM non réticulée, celle-ci est refroidie rapidement puisqu'elle est directement posée sur une table froide une fois qu'elle est retirée du four. Cette trempe de la matière ne lui laisse pas le temps de cristalliser comme le ferait un refroidissement plus lent.

Le pic exothermique aux alentours de 80°C est provoqué par la cristallisation d'une partie de la résine. La portion endothermique est provoquée par la fonte de la fraction cristalline du matériau. Le refroidissement qui suit est suffisamment lent que pour permettre à une partie de la résine de recristalliser. C'est ce qui provoque le pic exothermique sur la portion correspondant à la baisse de température. Lors de la seconde chauffe, le pic exothermique est plus faible car la résine a pu cristalliser plus durant ce refroidissement que lors de la trempe à la sortie du four. De plus, le passage à plus d'une centaine de degré a provoqué une faible réticulation. L'intensité

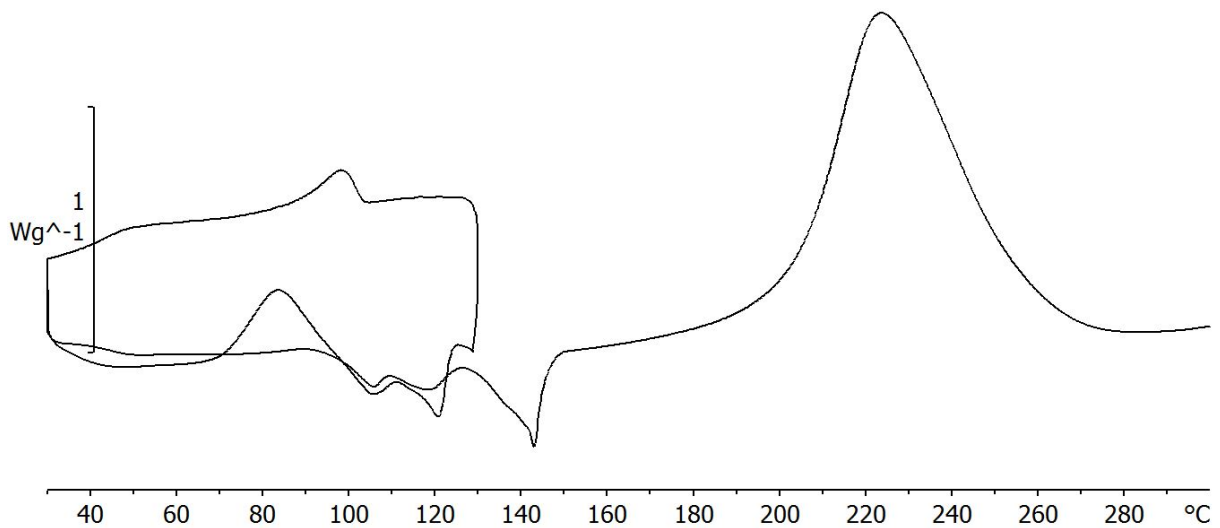


FIGURE 6.5 – Graph obtenu suite à un cycle thermique mettant en jeu deux chauffes et un refroidissement de la T-DDM. La première chauffe va jusqu'à 130°C . Le refroidissement ramène l'échantillon à 30°C . La seconde chauffe porte la température jusqu'à 300°C .

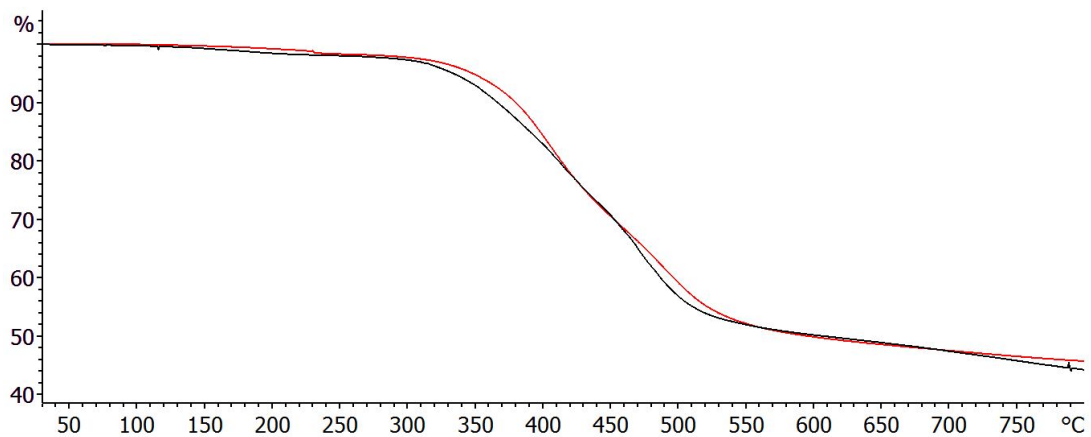


FIGURE 6.6 – Courbes TGA représentatives d'une résine T-DDM non cuite (courbe noire) et cuite (courbe rouge). L'abscisse désigne la température du four et l'ordonnée la fraction de la masse de départ toujours présente.

de la portion endothermique est également plus faible que lors de la première chauffe à cause de cette fraction de matière réticulée. Près de 140°C , un pic endothermique est visible. Celui-ci correspond à une fonte totale de la partie encore cristalline de la résine. La fin de la seconde chauffe se déroule selon le schéma classique de réticulation de la benzoxazine.

6.1.2 TGA

La TGA permet d'obtenir le charbonnement d'un matériau et les différentes températures de dégradation de celui-ci. La figure 6.6 montre des courbes TGA pour de la résine non réticulée (courbe noire) et de la résine réticulée (courbe rouge). Le tableau 6.1 reprend les valeurs moyennes pour différentes propriétés mesurées sur la T-DDM pure cuite ou non.

L'analyse des résultats TGA indique que la résine déjà réticulée avant le test commence à se dégrader à une température semblable à l'autre (valeurs de T_{d5} et T_{d10}). De plus la masse résiduelle après la chauffe jusque 800°C est plus importante de quelques pourcents. Cela peut s'expliquer par le fait que la résine non réticulée peut libérer plus facilement des composés

Nom de l'échantillon	T_{d5} ($^{\circ}C$)	T_{d10} ($^{\circ}C$)	Charbonnement (%)
T-DDM non réticulée	328	362	44.13
T-DDM réticulée	325	364	46.79

TABLE 6.1 – Valeurs moyennes des propriétés obtenues par TGA pour de la T-DDM cuite et non cuite.

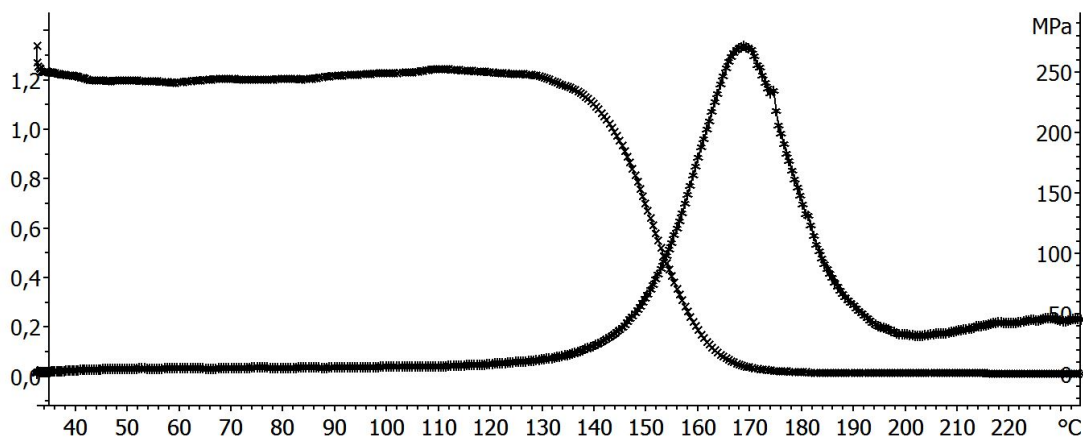


FIGURE 6.7 – Courbes issue d'un essai en DMA avec de la T-DDM réticulée. La courbe présentant une cloche représente $\tan \delta$, l'axe correspondant est celui de gauche. L'autre courbe représente le module de cisaillement et correspond à l'axe de droite.

volatiles qu'un réseau plein de liens et plus difficile à mettre en mouvement. Même si la résine non réticulée cuit lors de la chauffe, le phénomène n'est pas tout à fait complet. L'allure générale des courbes reste toutefois semblable. Dans les deux cas, une pente plus ou moins constante s'établit depuis l'initiation de la dégradation jusqu'à 500 $^{\circ}C$ où la dégradation se ralentit considérablement. Ce changement de pente indique qu'une partie du composé de base qui se dégrade plus facilement a été éliminée et que le reste est plus résistant à cette dégradation thermique.

6.1.3 DMA

Les tests en DMA ont été réalisés pour obtenir une valeur de la T_g des résines réticulées selon une méthode plus reproductible que la DSC. Les résines non réticulées n'ont pas été soumises à ce test car elles risqueraient de fondre dans l'appareil de mesure.

Les données extraites de l'essai en DMA pour la T-DDM pure sont reprises à la figure 6.7. La courbe présentant deux plateaux séparés par une descente correspond à l'évolution du module de cisaillement. Tandis que la courbe présentant une cloche correspond à $\tan \delta$, c'est-à-dire le ratio du module de perte sur le module de conservation du matériau. Comme expliqué au point 5.4.3 les valeurs des propriétés mécaniques ne sont pas à prendre telles quelles car les essais n'ont pas été réalisés avec des échantillons adaptés en raison de la difficulté de mise en œuvre de certain mélange. Cependant, la valeur de la T_g obtenue par cette méthode l'est de façon tout à fait valable. Celle-ci correspond à la température pour laquelle la valeur de $\tan \delta$ est maximale. Dans le cas de la T-DDM, la DMA renseigne une température de transition vitreuse de 169 $^{\circ}C$. Cette valeur est plus faible que celle donnée par le fournisseur de la résine (198 $^{\circ}C$). Cependant, les conditions des tests qu'ils ont réalisés ne sont pas connues. De plus, le cycle de cuisson qui a pu être utilisé pour réaliser ce mémoire est incomplet. De ce fait, les tests du fournisseur ont certainement été menés sur des résines plus réticulées et il est normal que la T_g s'en trouve plus élevée.

Nom de l'échantillon	T-DDM non réticulée	T-DDM réticulée
T_{gDSC} ($^{\circ}C$)	40	141
T_{gDMA} ($^{\circ}C$)		169
Enthalpie de réticulation (Jg^{-1})	249.8	
Maximum du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	225	
Début du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	189	
Fin du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	279	
T_{d5} ($^{\circ}C$)	328	325
T_{d10} ($^{\circ}C$)	362	364
charbonnement (%)	44.13	46.79
Possibilité de cristalliser	oui	non

TABLE 6.2 – Valeurs moyennes des propriétés obtenues par DSC, TGA et DMA pour de la T-DDM cuite et non cuite.

6.1.4 Résumé de l'analyse thermique de la T-DDM

Suite aux trois types d'expériences menés sur la T-DDM, plusieurs conclusions ont été tirées sur ce matériau. Il a été démontré que les monomères peuvent former un composé partiellement cristallin tandis que la résine réticulée ne présente pas ce genre de phase. La résine réticulée possède une T_g bien plus élevée qu'avant la polymérisation. La résine réticulée se dégrade moins rapidement et de façon moins importante que la résine non réticulée lorsque celles-ci sont amenées à haute température.

Un résumé de toutes les valeurs chiffrées de cette section est présenté dans le tableau 6.2.

6.2 Cloisite 10A

Dans cette section, les propriétés thermiques de différents mélanges à base de cloisite 10 A et T-DDM sont analysées depuis des résultats provenant de mesures en DSC, TGA et DMA. Les valeurs obtenues ici sont comparées avec celle de la T-DDM pure provenant de la section 6.1. D'ailleurs, dans toutes les figures DSC et TGA de cette section, les courbes noires indiquent les résultats issues de mesures sur la T-DDM réticulée ou non selon les cas.

Les résultats sont organisés de façon à mettre en évidence l'influence de deux paramètres sur les propriétés. Le premier est la concentration en argile, le %m de cloisite 10 A inséré dans la résine avant le processus de mélange. Le second, est le temps d'utilisation du bain à ultrason utiliser pour disperser les charges dans la matrice.

6.2.1 DSC

Dans un premier temps, la comparaison est faite entre les résultats issus de résines non réticulées de concentration en argile différentes mais de même temps de passage dans le bain à ultrason. La figure 6.8 reprends les courbes issues d'un test avec de la T-DDM pure et d'échantillons contenant respectivement 1, 3, 5 et 10% de cloisite 10 A. Tous les échantillons contenant de l'argile ont été passés 75min dans le bain.

Lorsque la concentration en argile s'accroît, un épaulement de plus en plus important se forme sur la gauche du pic de réticulation principale. Seule la courbe correspondant à une concentration en cloisite 10 A de 10% semble échapper à cette constatation. Cependant, en se penchant plus attentivement sur l'analyse de cette courbe, il apparaît qu'un pic endothermique provenant de la fonte de la partie cristalline contenue dans l'échantillon altère la courbe là où l'épaulement devrait commencer. De plus, la moyenne de l'enthalpie de réticulation associée aux échantillons produits dans les mêmes conditions est plus faible que pour les autres concentrations en cloisite 10 A. Tout cela combiné laisse penser que l'épaulement de l'échantillon le plus riche en argile

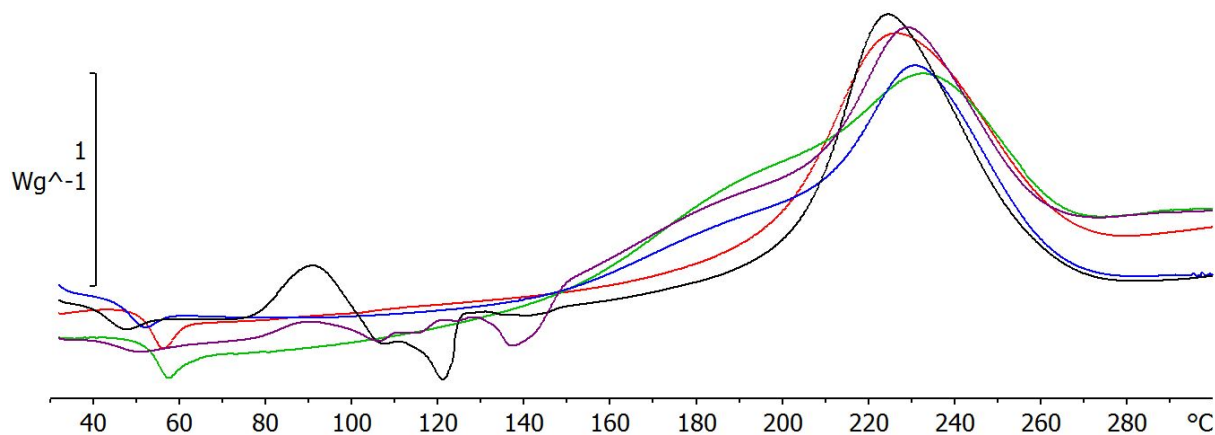


FIGURE 6.8 – Courbes issues de tests DSC pour 75 minutes de sonication. La courbe noire provient d’un test sur de la T-DDM pure. 1% de cloisite 10 A, courbe rouge. 3%, courbe bleue. 5%, courbe verte. 10%, courbe mauve.

Nom de l’échantillon	MMO1/75	MMO3/75	MMO5/75	MMO10/75
T_{gDSC} ($^{\circ}C$)	51	46	52	41
Enthalpie de réticulation (Jg^{-1})	286	318	308	275
Max du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	227	231	233	228
Début du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	158	125	122	150
Fin du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	280	283	282	275

TABLE 6.3 – Valeurs moyennes des propriétés obtenues par DSC pour de la T-DDM non cuite contenant différents pourcentages de cloisite 10 A .

devrait bien être le plus important normalement mais que le début de celui-ci est difficile à mettre en évidence ce qui perturbe la mesure.

L’analyse de l’enthalpie de réticulation apporte une autre information. Là où la T-DDM pure possède une enthalpie de réticulation de $249.6Jg^{-1}$, tous les mélanges contenant de la cloisite 10 A en possède une de plus de $286Jg^{-1}$. Cela indique que la cloisite 10 A, même à 1% de concentration favorise la réaction de réticulation. Pour une concentration de 3%, l’enthalpie de réticulation grimpe jusqu’à $318.0Jg^{-1}$ soit une augmentation de la réticulation de 27%.

L’analyse des T_g permet de se faire une idée du taux de réticulation des échantillons avant le passage dans la DSC. Une T_g basse indiquera que l’échantillon est peu réticulé à l’inverse d’une T_g élevée indiquant que la réaction s’est produite partiellement. Tous les échantillons contenant de la cloisite 10 A ont une T_g supérieure à $40^{\circ}C$, celle de la T-DDM pure. Cela signifie que la réaction de réticulation est systématiquement plus avancée. Outre le temps de dégazage qui varie d’un échantillon à l’autre et qui peut expliquer une partie de la chaleur apportée favorisant la réticulation. Cela met surtout en évidence que le passage dans le bain à ultrason pendant 75 minutes chauffe suffisamment l’échantillon que pour le faire réticuler partiellement.

Les données issues des groupes d’échantillons représentés à la figure 6.8 sont fournies dans le tableau 6.3. L’observation des T_g apprend également que l’échantillon à 10% de cloisite 10 A est vraisemblablement celui le moins réticulé au début du test. Cela explique pourquoi celui-ci présente les oscillations caractéristiques de la cristallisation partielle du matériau alors que les autres non. La T_g de l’échantillon contenant 3% d’argile est la seconde plus basse. Cela explique que l’enthalpie de réticulation observée pour ces tests soit plus importante que les autres puisqu’une fraction plus importante de benzoxazine est susceptible de réagir.

Un autre constat est que l’augmentation de la concentration en argile tend à augmenter légèrement la température pour laquelle le maximum du pic de réticulation est atteint. La

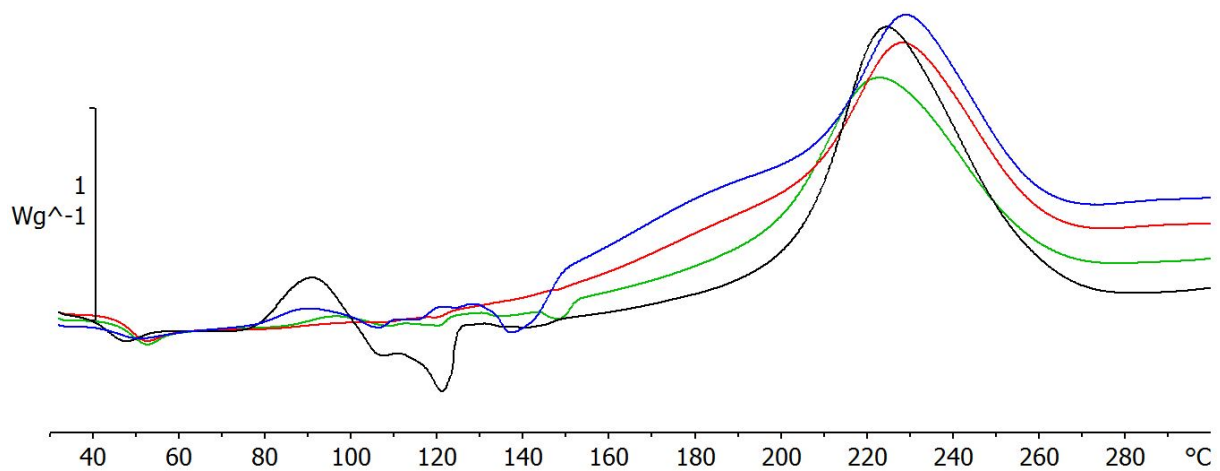


FIGURE 6.9 – Courbes issues de tests DSC. La courbe noir est obtenue à partir de T-DDM pure non réticulée et sert de référence. Les autres courbes sont obtenues à partir de mélanges contenant 10% de cloisite 10 A mais de temps de passage dans le bain à ultrason différents. La courbe rouge pour 10min, la bleue pour 75min et la verte pour 180min.

température à laquelle le pic de réticulation s’achève est également plus ou moins constante. Ces derniers résultats vont dans la même direction que ceux trouvés dans l’article [34].

Le graphique de la figure 6.9, représente la courbe DSC servant de référence en noire avec trois autres courbes issues d’échantillon contenant tous 10% de cloisite 10 A. Toutefois, le temps de mélange des charges dans le bain à ultrason n’est pas le même. La courbe rouge correspond à 10min, la bleue à 75min et la verte à 180min.

En moyenne, l’enthalpie de réticulation des courbes diminue lorsque le temps de sonication augmente. Cela indique que la résine réticule moins lors de l’essai DSC après un long passage dans le bain. Cela est provoqué par le fait que le bain chauffe la résine lors du processus de mélange. Toutefois, la T_g semble relativement constante indépendamment du temps de sonication. Ce qui indiquera un taux de réticulation initial semblable. La diminution de l’enthalpie de réticulation peut une nouvelle fois s’expliquer par la difficulté à trouver le début de l’épaulement à cause des oscillations des courbes provoquées par la fonte de la partie cristalline des matériaux.

L’intensité de la fonte des différentes parties cristallines renseigne également de façon qualitative sur le taux initial de réticulation. Plus la résine sera réticulée, moins ces pics seront marqués. La courbe correspondant à 10min de sonication ne montrant pratiquement pas de signe de la présence d’une phase cristalline est probablement plus réticulée que les deux autres échantillons. Cela s’explique par des conditions de dégazage probablement plus propices à la cuisson du matériau.

La conclusion qui peut être tirée à partir des résultats sur la T-DDM contenant 10% de cloisite 10 A est que le temps de sonication en lui-même n’apporte pas beaucoup d’influence sur les propriétés thermiques cependant, un trop long temps dans le bain à ultrason permet à l’échantillon de réticuler d’avantage que les échantillons restant moins longtemps. Le seul changement notable est que l’intensité de l’épaulement augmente lorsque le temps de sonication passe de 10 à 75 minutes. Cela s’explique par une meilleure répartition de la cloisite dans la résine. Toutefois, entre 75min et 180min l’effet d’une meilleure répartition est masqué par le trop long temps passé au-delà de la température ambiante.

La figure 6.10 est obtenue d’après des analyses DSC réalisées sur des échantillons contenant 5% de cloisite 10 A. Les différents temps de sonication sont de 30min pour la courbe rouge, 45min pour la courbe bleue et 75min pour la verte. Cette figure ainsi que les résultats obtenus pour des temps de sonication identiques mais pour des concentrations en argile plus faible permet

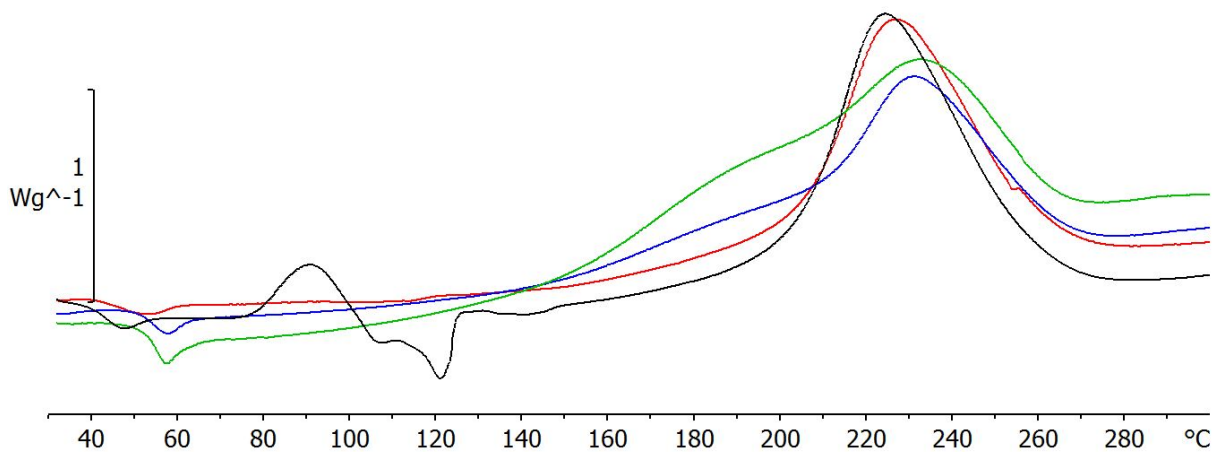


FIGURE 6.10 – Courbes issues de tests DSC. La courbe noir est obtenue à partir de T-DDM pure non réticulée et sert de référence. Les autres courbes sont obtenues à partir de mélanges contenant 5% de cloisite 10 A mais de temps de passage dans le bain à ultrason différents. La courbe rouge pour 30min, la bleue pour 45min et la verte pour 75min.

d'améliorer les conclusions tirées avec la figure 6.9 et les résultats qui s'y rapportent.

La première chose visible est que la hausse du temps de sonication implique l'accroissement de l'épaulement. Cela s'accompagne par une hausse de l'enthalpie de réticulation donc en améliorant la répartition des charges dans la résine celle-ci cuit plus facilement et de façon plus significative pour des températures en dessous de la température du début de réticulation de la résine pure. Cela est valable même si une T_g plus importante pour les temps de sonication plus long indique que les échantillons correspondants sont d'avantage réticulés au début des tests.

Un faible décalage du maximum de l'enthalpie de réticulation est observé. De manière générale, un temps de passage dans le bain à ultrason plus important tend à augmenter de quelques degrés la température où se situe ce pic. La température de fin de réticulation tend à diminuer légèrement lorsque le temps de sonication est plus long. Cela s'explique par le fait qu'une part plus importante de la résine a déjà réticulé.

Afin de mieux comprendre le phénomène menant à l'apparition de l'épaulement, plusieurs tests DSC ont été menés avec d'autres échantillons. Ceux-ci étaient composés de mélanges contenant plus ou moins la même masse de résine que de cloisite 10 A et n'ayant pas été mélangés par passage dans le bain ultrason. Afin de comprendre les différentes figures issues de ces tests, la figure 6.11 est présentée. Celle-ci montre le comportement en DSC de la cloisite 10 A (courbe rouge) par rapport à la T-DDM (courbe noire).

Le résultat du premier test est visible à la figure 6.12. Ce test consiste à chauffer le mix de T-DDM et cloisite 10 A depuis 30°C jusqu'à 300°C à 1°Cmin^{-1} afin de laisser plus de temps aux différentes réactions de se dérouler durant la chauffe. Sur cette courbe, outre les différents effets imputables à la T-DDM ou la cloisite 10 A seule, un pic exothermique se produit autour de 180°C . Ce pic est bien distinct de celui dû à la réticulation de la T-DDM puisque celui-ci se produit autour de 230°C . Cela met en évidence que la réaction se déroulant lors de l'épaulement est due à l'insertion de cloisite 10 A dans la benzoxazine. Il est logique que la sonication entraînant une meilleure répartition des charges dans la résine, les interactions entre les deux soient plus nombreuses suite à ce processus. Dès lors, l'épaulement apparaît plus prononcé.

Le second test a permis d'obtenir la figure 6.13. Il s'agit d'une chauffe au taux habituel jusqu'à 150°C suivie par une longue période isotherme. Outre un artéfact dans les mesures lors du passage à la section isotherme, il ne se passe pas grand-chose. La réaction de réticulation se déroulant aux contacts entre la résine et l'argile se termine au bout d'une dizaine de minutes

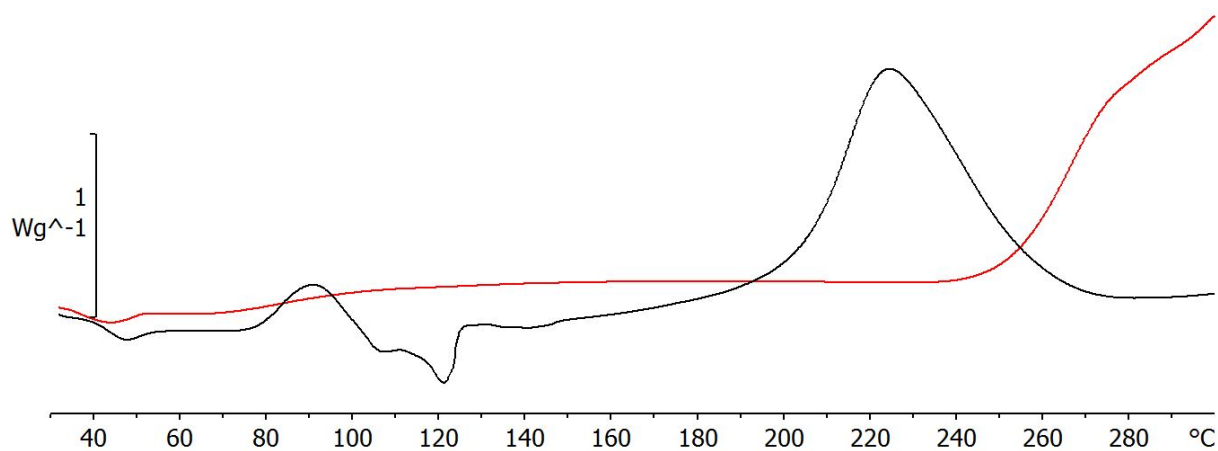


FIGURE 6.11 – Courbes issues de tests DSC. La courbe noir est obtenue à partir de T-DDM pure non réticulée et sert de référence. La courbe rouge est obtenue à partir de la cloisite 10 A utilisée pour ce mémoire.

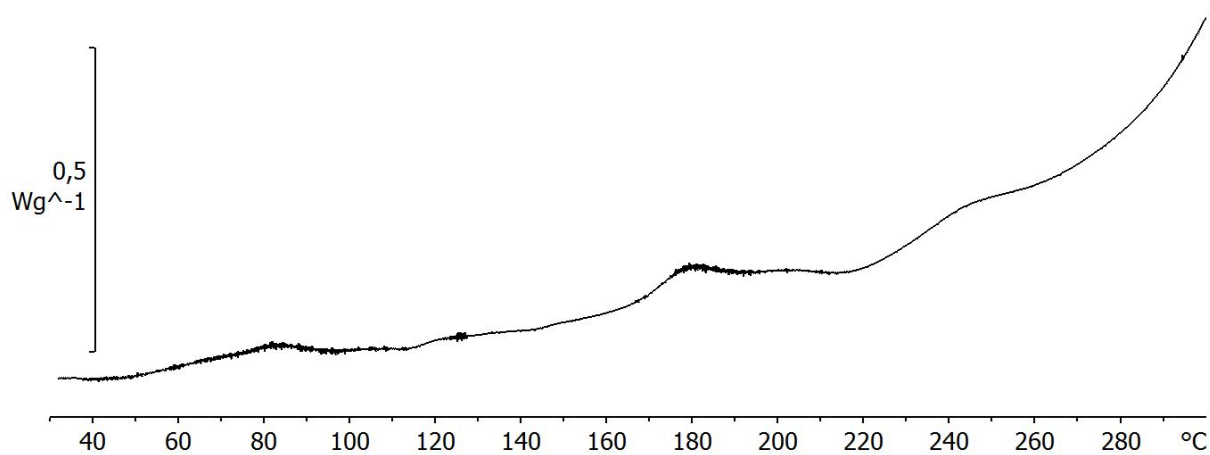


FIGURE 6.12 – Courbe obtenue suite à une chauffe à $1^{\circ}Cmin^{-1}$ d'un mélange de deux masses identiques de T-DDM et cloisite 10 A sans passage dans un bain ultrason.

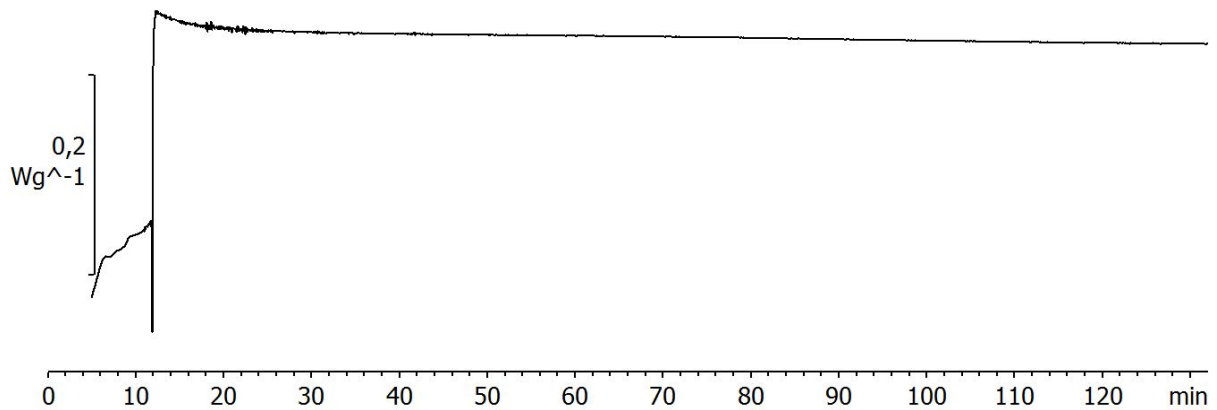


FIGURE 6.13 – Courbe obtenue suite à une chauffe à $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ jusqu'à 150°C d'un mélange de deux masses identiques de T-DDM et cloisite 10 A sans passage dans un bain ultrason. La chauffe est suivie d'une isotherme de deux heures à cette température.

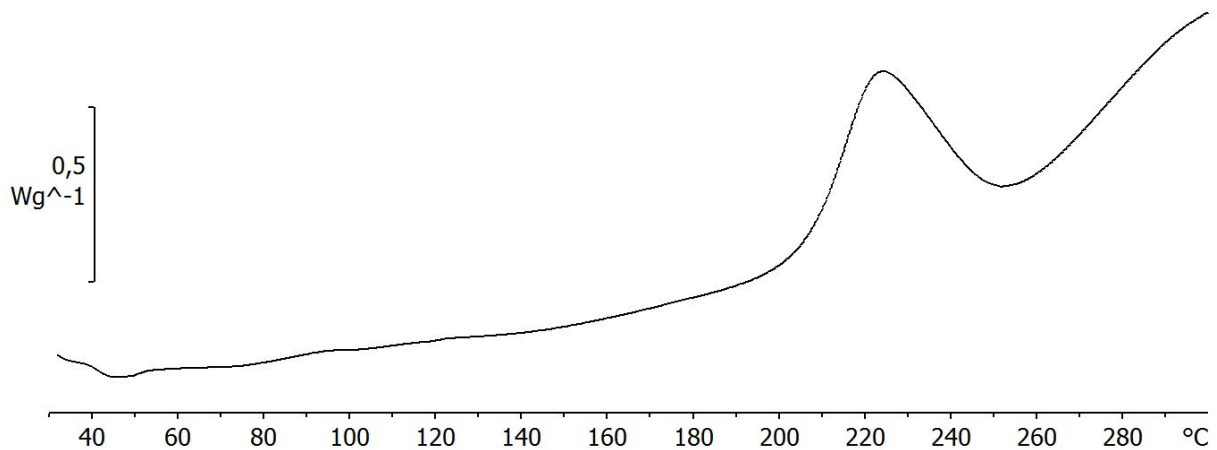


FIGURE 6.14 – Courbe obtenue suite au cycle thermique habituel de la DSC appliqué à un échantillon composé de deux masses identiques de cloisite 10 A et de T-DDM sans que ces composés aient été mélangés.

seulement.

Le troisième et dernier test mené sur un mix de deux masses identiques de T-DDM et cloisite 10 A est simplement l'application du cycle thermique habituel. Le résultat présenté à la figure 6.14 montre ce qui se passe en absence d'un processus de mélange des matériaux et sans sonication. La surface de contact entre la résine et les charges est largement insuffisante malgré l'abondance de celles-ci. La courbe résultante est simplement la moyenne des courbes des composés pris séparément. Cela indique clairement que le processus permettant l'apparition de l'épaulement dans les échantillons contenant de la cloisite 10 A se déroule à l'interface entre la résine et l'argile.

La chapitre 8 apporte d'autres informations sur le processus responsable de l'apparition de l'épaulement. La somme des informations récoltés à ce propos est discutée dans la conclusion du mémoire.

6.2.2 TGA

La sous-section 6.1.2 montre que la T-DDM réticulée apporte de meilleurs résultats que la T-DDM non réticulée du point de vue de la résistance à la dégradation thermique. Des tests TGA ont été réalisés sur des échantillons provenant de mélanges contenant de la cloisite 10 A réticulés et non réticulés pour vérifier que cela reste valable.

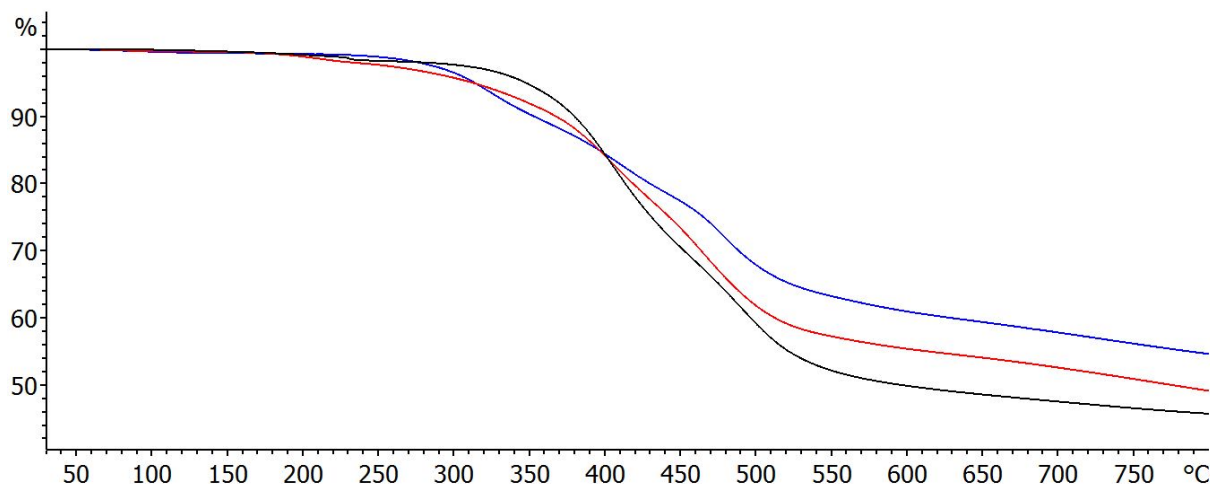


FIGURE 6.15 – Résultats TGA de T-DDM pure réticulée avant l’essai en TGA (courbe noire pour référence) et de deux échantillons contenant 10% de cloisite 10 A et mis dix minutes dans le bain à ultrason, l’un non réticulé à l’avance (courbe rouge), l’autre si (courbe bleue).

Nom	$T_{d5}(^{\circ}C)$	$T_{d10}(^{\circ}C)$	Charbonnement(%)	Réticulation préalable
MMO10/10U	307	363	49.01	non
MMO10/75U	308	368	49.55	non
MMO10/180U	321	373	48.66	non
MMO10/10C	318	358	50.37	oui
MMO10/75C	313	355	51.61	oui
MMO10/180C	317	361	49.53	oui

TABLE 6.4 – Valeurs moyennes des propriétés obtenues par TGA pour de la T-DDM cuite et non cuite contenant 10% de cloisite 10 A pour différents temps de sonication .

La figure 6.15 permet la comparaison entre la T-DDM pure réticulée avant l’essai en TGA (courbe noire pour référence) et deux échantillons contenant 10% de cloisite 10 A et mis dix minutes dans le bain à ultrason, l’un non réticulé à l’avance (courbe rouge), l’autre si (courbe bleue). Sur cette figure, il est clairement visible que l’ajout de cloisite 10 A renforce la proportion de la masse résistant à une température de $800^{\circ}C$ par rapport à de la T-DDM pure. La réticulation préalable des mélanges garanti également un charbonnement plus important. Les observations issues de cette figure sont confirmées pour d’autres temps de sonication comme en témoigne le tableau 6.4.

Quant aux températures de dégradation, le comportement est différent pour une perte de masse de 5 et de 10%. Les échantillons non préalablement réticulés atteignent perdent plus rapidement les cinq premiers pourcents de leur masse mais perdent plus difficilement les cinq suivant que les résines cuites avant les tests TGA. Dans les deux cas, la dégradation des échantillons commence beaucoup plus tôt que pour de la T-DDM pure. La figure 6.16 permet d’apporter la raison de ce phénomène.

La cloisite 10 A a été soumise également à des tests TGA. Un petit couvercle percé a été placé au-dessus de chaque creuset pour éviter que le flux de N_2 n’emporte une partie de l’argile. Le tracé des courbes obtenues ne fluctue pratiquement pas d’un échantillon à l’autre par comparaison avec des échantillons organiques. De tous ces résultats, il en ressort que T_{d5} de la cloisite 10 A est seulement de $230^{\circ}C$ soit une centaine de degré de moins que pour la résine pure. Cela explique que les mélanges riches en argiles aient également une dégradation apparaissant à plus basse température. La masse résiduelle de la cloisite 10 A est de 63.97% à $800^{\circ}C$ ce qui est bien plus haut que pour la T-DDM. Cependant, cela reste insuffisant pour que l’augmentation

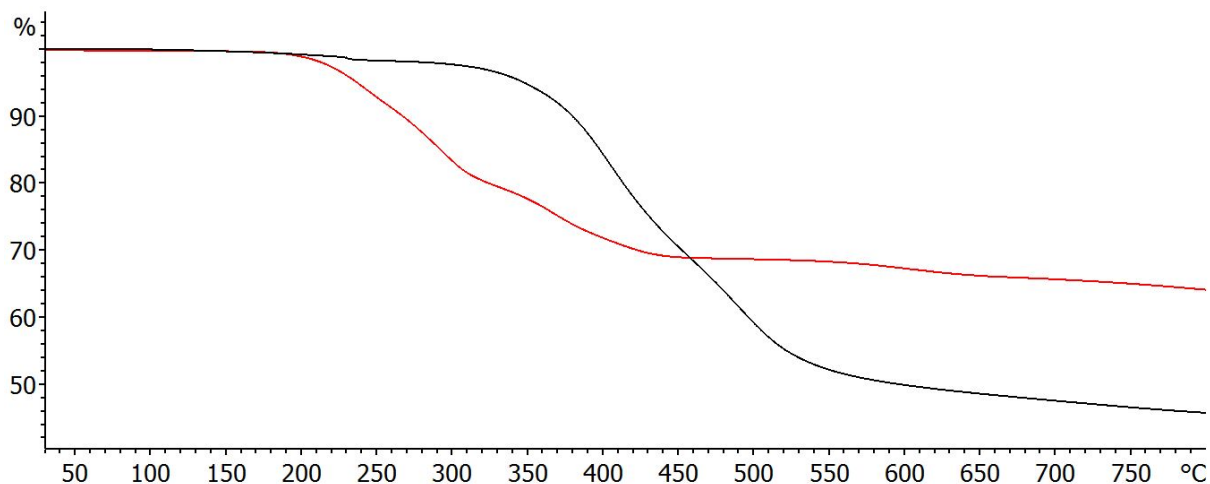


FIGURE 6.16 – Résultats TGA de T-DDM pure réticulée (courbe noire) et de la cloisite 10 A directement extraite du pot provenant du fournisseur (courbe rouge).

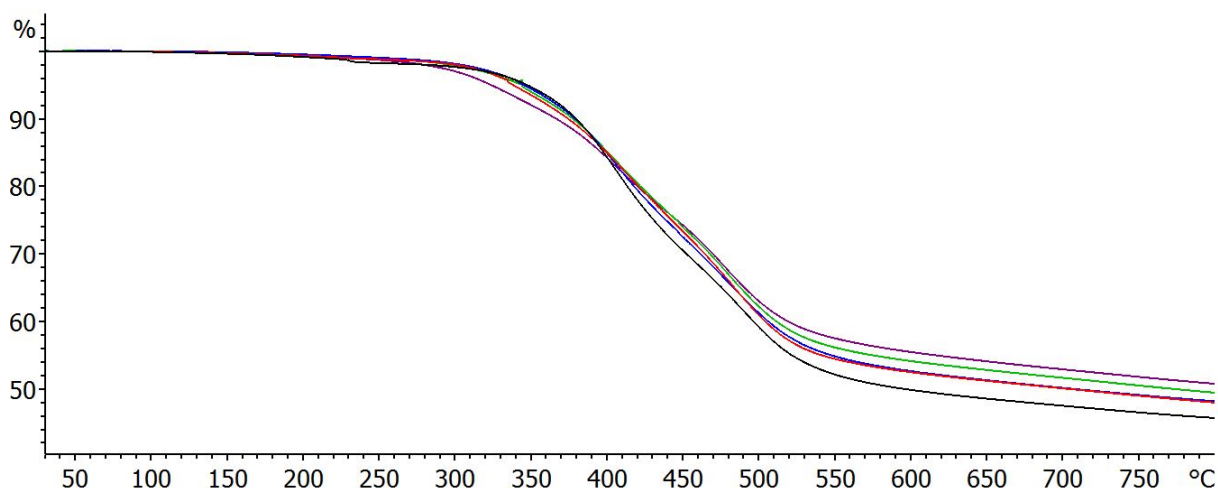


FIGURE 6.17 – Résultats TGA de T-DDM pure réticulée (courbe noire) et de mélanges ayant subi $75min$ de sonication. La concentration en cloisite 10 A est de 1% pour la courbe rouge, 3% pour la courbe bleue, 5% pour la courbe verte et 10% pour la courbe mauve.

du charbonnement des mélanges contenant de la cloisite 10 A s'explique uniquement par une moyenne pondérée.

L'analyse des résultats pour différents temps de sonication que ce soit pour des mélanges contenant dix ou trois pourcents d'argiles ne montre pas d'effet visible. Que ce soit les températures de dégradation ou le charbonnement, aucune tendance ne se dégage.

La figure 6.17 reprend des courbes TGA issues d'échantillons ayant tous subi un temps de passage dans le bain à ultrason de $75min$ et une cuisson avant le test. Toutefois, la concentration en cloisite varie. La première constatation face à cette courbe est la nette hausse du charbonnement même avec de faibles pourcentages de cloisite 10 A. Plus la quantité d'argile dans la résine est importante plus le charbonnement le sera.

Le tableau 6.5 apporte les valeurs chiffrées obtenues en faisant la moyenne sur différents échantillons de même composition et temps de sonication. Celui-ci indique en plus de l'information sur le charbonnement que dans un premier temps, les températures de dégradation augmentent avec la quantité de cloisite 10 A. Cependant, pour 10% de cloisite 10 A, l'effet néfaste de l'argile

Nom	$T_{d5}(^{\circ}C)$	$T_{d10}(^{\circ}C)$	Charbonnement(%)
MMO1/75	330	367	47.46
MMO3/75	336	372	48.37
MMO5/75	338	373	48.38
MMO10/75	313	355	51.61

TABLE 6.5 – Valeurs moyennes des propriétés obtenues par TGA pour de la T-DDM cuite contenant différents pourcentages de cloisite 10 A mais ayant tous été soumis à 75min d’ultrason .

Nom	$T_g(^{\circ}C)$	Concentration en cloisite 10 A (%pds)	Temps de sonication (min)
MMO1/75	170	1	75
MMO3/75	164	3	75
MMO5/75	149	5	75
MMO10/10	162	10	10
MMO10/75	167	10	75
MMO10/180	128	10	180

TABLE 6.6 – T_g de différents mélanges réticulés .

sur le début de la dégradation devient plus marqué et T_{d5} comme T_{d10} plongent.

6.2.3 DMA

Des tests DMA ont été réalisés afin de mettre en avant l’évolution de la T_g des mélanges réticulés en fonction de la concentration en cloisite 10 A et du temps de sonication. De façon surprenante, la tendance est clairement à la baisse de la T_g lorsque la concentration en cloisite 10 A augmente. Malheureusement, les valeurs obtenues pour comparer les différents temps de sonication ne suffisent pas à indiquer si une tendance se dégage. L’une des pistes à explorer pour compléter les recherches faites pour ce mémoire est de refaire des tests DMA pour vérifier si les résultats sont reproductibles. Les valeurs obtenues pour les T_g sont toutefois renseignées dans le tableau 6.6.

6.3 Halloysite

Dans cette section, les résultats de différentes analyses sur des mélanges de T-DDM et d’halloysite sont présentés. Les analyses en question sont de la DSC, de la TGA et de la DMA comme pour les autres échantillons discutés jusqu’ici.

6.3.1 DSC

La figure 6.18 rapporte les résultats DSC pour de la T-DDM pure (courbe noire) et de l’halloysite provenant directement du flacon reçu du fournisseur (courbe rouge). La courbe correspondant à l’halloysite est relativement plate même si entre 40 et 150°C environ, une petite dépression endothermique est observable. Une autre portion endothermique semble démarrer à 270°C. Toutefois, l’ampleur de ces variations reste bien inférieure au pic exothermique de la T-DDM et même des oscillations dues à l’apparition et la fonte d’une phase cristalline dans la résine non cuite.

L’influence du temps de mélange par ultrason a été réalisée sur deux groupes d’échantillons de concentrations différentes. Le premier groupe possède 10%*m* d’halloysite et des courbes issues de celui-ci sont visibles sur la figure 6.19. Le second ne contient que 3% d’halloysite.

Du point de vue de l’influence sur les propriétés, un temps de sonication plus long diminue l’enthalpie de réticulation du mélange. Comme pour les mélanges à base de cloisite 10 A, le temps

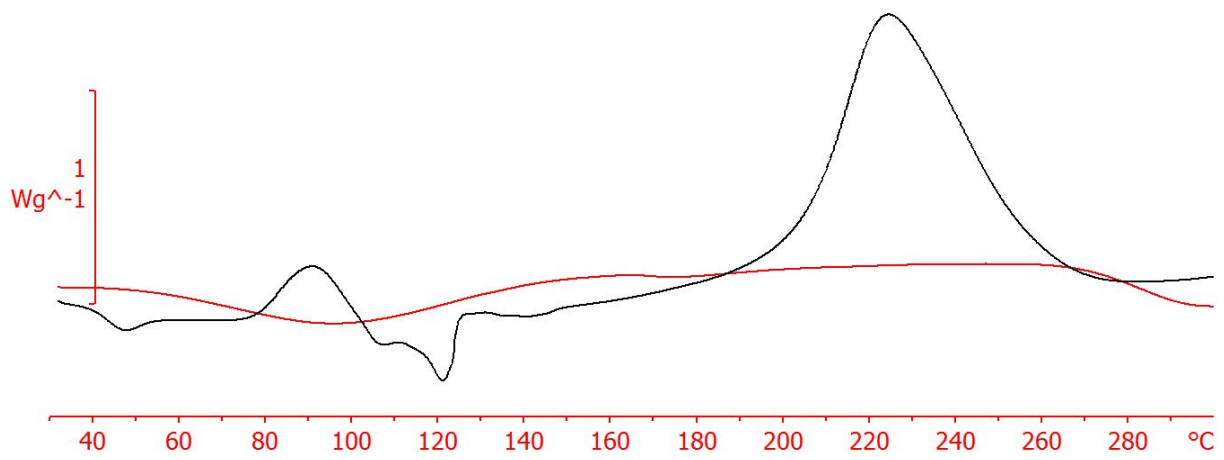


FIGURE 6.18 – Résultats DSC pour de la T-DDM pure non réticulée (courbe noire) et d’halloysite pure (courbe rouge).

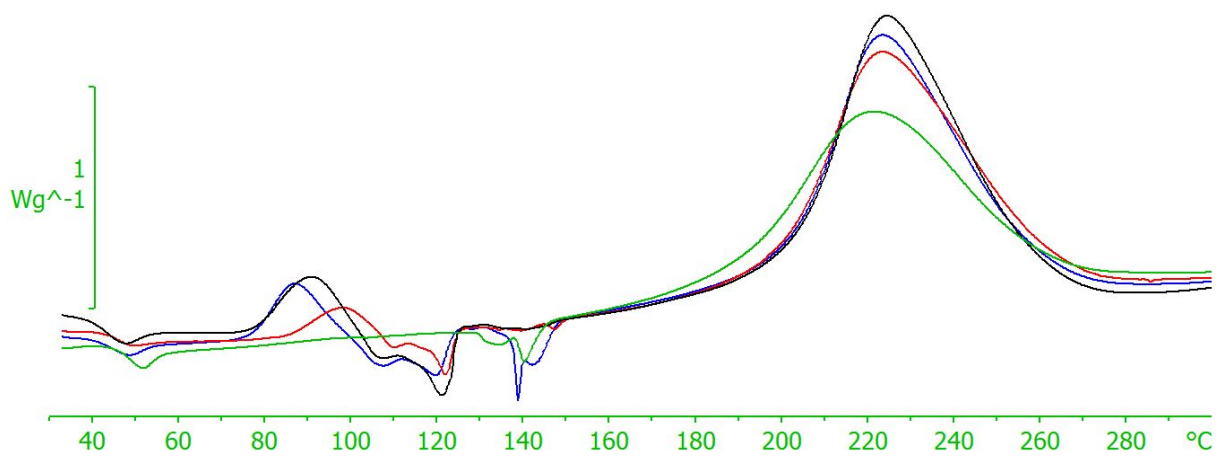


FIGURE 6.19 – Résultats DSC pour de la T-DDM pure non réticulée (courbe noire) et d’halloysite pure (courbe rouge).

Nom de l'échantillon	HL10/10	HL10/75	HL10/180	HL3/45	HL3/75
T_{gDSC} ($^{\circ}C$)	43.27	40.58	44.87	41.66	
Enthalpie de réticulation (Jg^{-1})	265	254	208	259	230
Max du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	224	223	222	224	223
Début du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	167	175	163	153	173
Fin du pic de réticulation ($^{\circ}C$)	281	278	274	279	276

TABLE 6.7 – Valeurs moyennes des propriétés obtenues par DSC pour de la T-DDM non cuite contenant différents pourcentages d'halloysite et ayant subi différents temps de sonication.

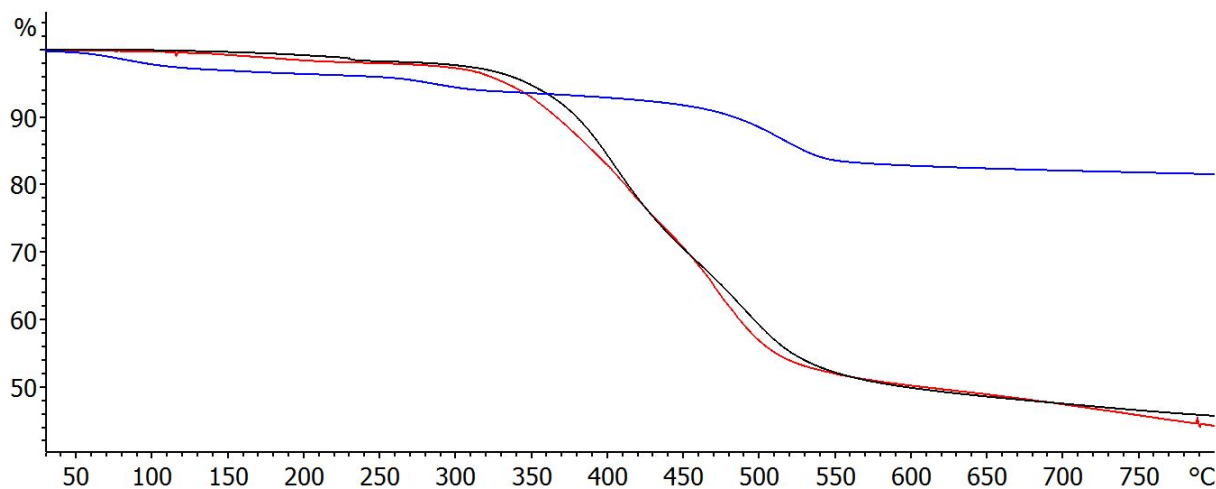


FIGURE 6.20 – Résultats TGA pour de la T-DDM pure réticulée (courbe noire) et non réticulée (courbe rouge) et d'halloysite pure (courbe bleue).

passé au-delà de la température ambiante dans le bain semble avoir augmenté la réticulation de l'échantillon avant le passage dans l'appareil de mesure. Toutefois, les échantillons correspondant à des temps de sonication de 10 et 75min montrent de façon claire qu'ils sont suffisamment peu réticulé que pour présenter une phase cristalline.

Le temps de sonication a une petite influence sur le pic de réticulation. Une exposition prolongée aux ultrasons induit une faible réduction de la température du maximum de réticulation et de la fin de la réticulation. Cela s'applique également pour les deux concentrations en halloysite testées.

Étant donné que les différentes propriétés observables en DSC ne varient pas beaucoup avec la concentration en halloysite et que l'allure des courbes reste globalement la même que pour la référence, il ne semble pas y avoir d'interaction entre la résine et l'argile. Il n'y a par exemple aucune trace d'un épaulement contrairement à celui présent pour les mélanges étudiés à la sous-section 6.1.1 qui contiennent de la cloisite 10 A. Le tableau 6.7 reprend les différentes valeurs chiffrées obtenues lors des essais en DSC sur les échantillons contenant de l'halloysite.

6.3.2 TGA

Dans cette sous-section où des échantillons basés sur des mélanges de T-DDM et d'halloysite sont analysés, la figure 6.20 prend toute son importance. Il s'agit de courbes TGA de la résine pure réticulée (courbe noire) et non réticulée (courbe rouge) ainsi que d'halloysite (courbe bleue). La discussion se rapportant à la comparaison entre résine réticulée et non réticulée se trouve dans la sous-section 6.1.2.

Sur la figure 6.20, il est clairement visible que l'halloysite se dégrade légèrement pratiquement dès le début des mesures. Après une première vague de tests présentant tous cette faible

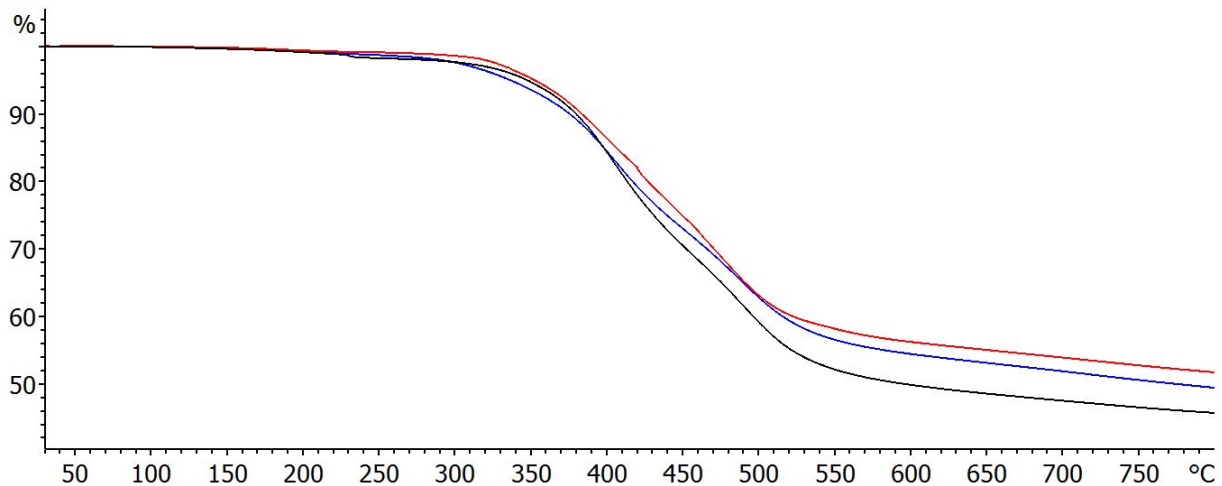


FIGURE 6.21 – Résultats TGA pour de la T-DDM pure réticulée (courbe noire) et de mélanges contenant 10% d’halloysite et soniqués 75min non réticulé (courbe rouge) ou réticulé (courbe bleue).

dégradation quasiment continue, une seconde vague de tests a été réalisée avec un couvercle percé placé sur chaque creuset. Ce dispositif permet d’éviter que le flux continu de N_2 dans le four n’emporte une partie de l’argile hors des creusets. La courbe bleue présente sur la figure 6.20 est issue de cette seconde vague de test. Force est de constater que la perte presque continue de masse demeure présente. De plus, les tests TGA réalisés sur l’halloysite sont tous très semblables les uns aux autres par comparaison avec des échantillons organiques dont les mesures sont plus difficiles à reproduire. La dégradation provient donc de l’halloysite avec certitude. Les feuilles étant constituées de matériaux très résistants aux hautes températures, la dégradation est due à des composés volatils coincés entre celles-ci. De l’eau est naturellement présente entre les différents niveaux d’enroulement. Le fait qu’elle soit piégée par les feuillets permet d’expliquer que la libération de matière se fait de façon plus continue et pas uniquement aux alentours du point d’ébullition de l’eau. De plus, l’argile étant d’origine naturelle, il est probable que d’autres composés susceptibles de se dégrader soient présents sous forme de traces dans les échantillons analysés. La masse résiduelle à $800^\circ C$ de l’halloysite est de 81.5% ce qui est plus que pour tous les autres matériaux testés y compris la cloisite 10 A.

L’effet de la réticulation préalable des mélanges à base d’halloysite avant le passage dans l’appareil de mesure va dans le sens contraire des résultats obtenus pour la résine pure et les mélanges à base de cloisite 10 A. Dans ce cas-ci, la réticulation préalable de l’échantillon semble avoir une influence néfaste sur la résistance à la dégradation en température. La figure 6.21 illustre ce fait pour deux échantillons contenant 10% d’argile et soniqués pendant 75min mais seul un des deux a été cuit préalablement. Les données du tableau 6.8 confirment cette tendance.

Les données contenues dans le tableau montrent d’autres tendances. Contrairement à la DSC, le temps de sonication a un impact sur les propriétés mesurées avec la TGA. Celui-ci va dans la direction souhaitée à savoir, une augmentation des températures de dégradation et du charbonnement lorsque le temps de sonication augmente. Un plus long passage dans le bain à ultrason diminue les écarts entre les propriétés des échantillons cuits ou non avant les mesures de la machine. Une concentration plus importante en argile permet d’augmenter les températures T_{d5} et T_{d10} ainsi que le charbonnement. Celui-ci demeure moins important que celui observé pour des concentrations identiques en cloisite 10 A sauf pour un temps de sonication de 180min. Cela malgré que le charbonnement de l’halloysite pure soit le plus important.

Nom	$T_{d5}(^{\circ}C)$	$T_{d10}(^{\circ}C)$	Charbonnement(%)
HL10/10U	359	389	52
HL10/75U	348	380	52
HL10/180U	343	379	54
HL10/10C	333	371	48
HL10/75C	336	373	48
HL10/180C	334	376	52
HL3/45	303	349	45
HL3/75	319	363	50

TABLE 6.8 – Valeurs moyennes des propriétés obtenues par TGA pour de la T-DDM cuite ou non contenant différentes concentrations d’halloysite ayant été soumis pendant différents temps aux ultrasons. Le U dans le nom de l’échantillon désigne la résine non cuite et le C la résine cuite

6.3.3 DMA

Des essais DMA ont été réalisés sur des échantillons cuits contenant tous 10% d’halloysite mais mélangés durant des temps différents dans le bain à ultrason. Les T_g exprimées en $^{\circ}C$ obtenues par DMA sont respectivement 145 pour 10min de sonication, 161 pour 75min et 160 pour 180min. Toutes ces valeurs sont en dessous des $169^{\circ}C$ obtenus pour la T-DDM. Les valeurs obtenues pour différents temps de sonication indiquent que dans un premier temps une sonication plus longue augmente la T_g mais qu’à partir d’un moment celle-ci n’évolue plus.

Chapitre 7

Étude de la morphologie

Dans ce chapitre, différentes expériences portant sur l'analyse de la morphologie des échantillons sont discutées. Dans un premier temps, les résultats du SEM pour de la T-DDM pure sont donnés afin de servir de référence pour les expériences menées avec la même méthode sur les autres échantillons.

Pour les autres expériences de ce chapitre, aucune mesure sur de la T-DDM pure n'a été réalisée car ce n'était pas nécessaire puisqu'elles cherchent à mettre en avant la répartition des charges. Charges absentes par conception de la benzoxazine sans additifs.

Dans ce chapitre, aucune expérience n'a été réalisée sur des échantillons non cuits. Les appareils utilisés pour le SEM, l'EDX et le TEM nécessitent de faire le vide autour des échantillons analysés. Les échantillons non réticulés sont plus susceptibles d'émettre des composés volatils dans ces conditions. Ces derniers saliraient les appareils de mesures et les endommageraient.

7.1 T-DDM

Puisque la T-DDM utilisée pure ne contient pas de charges, il est inutile de réaliser des expériences ayant pour but de déterminer leur dispersion. Cependant, l'utilisation d'une référence pour le SEM est nécessaire afin de comparer la topologie des différents mélanges avec celle de la T-DDM. Cela afin d'éviter d'attribuer des résultats à la présence de charges alors que la matrice est responsable de ceux-ci.

7.1.1 SEM

La figure 7.1 présente des images de la T-DDM prises au même endroit sur la cassure de l'échantillon pour des zooms de plus en plus importants. Les structures linéaires visibles sur ces images sont des river cracks, des formations caractéristiques d'une rupture fragile du matériau. Ce genre de structure est visible dans la majeure partie de surface provenant de la rupture à froid de l'échantillon.

La figure 7.2 est toujours issue de l'échantillon observé à la figure 7.1 mais sur d'autres portions et à des zooms plus élevés.

7.2 Cloisite 10 A

L'ensemble des images de la section a été obtenu pour des mélanges contenant 10% d'argile sauf quelques images TEM pour lesquels c'est précisé. De ce fait, hormis pour le TEM, seule l'influence de la réticulation a pu être observée. Les échantillons contenant de la cloisite 10 A sont les seuls à avoir été observés au microscope optique suite aux recommandations de la personne ayant également réalisé les images TEM de cette section.

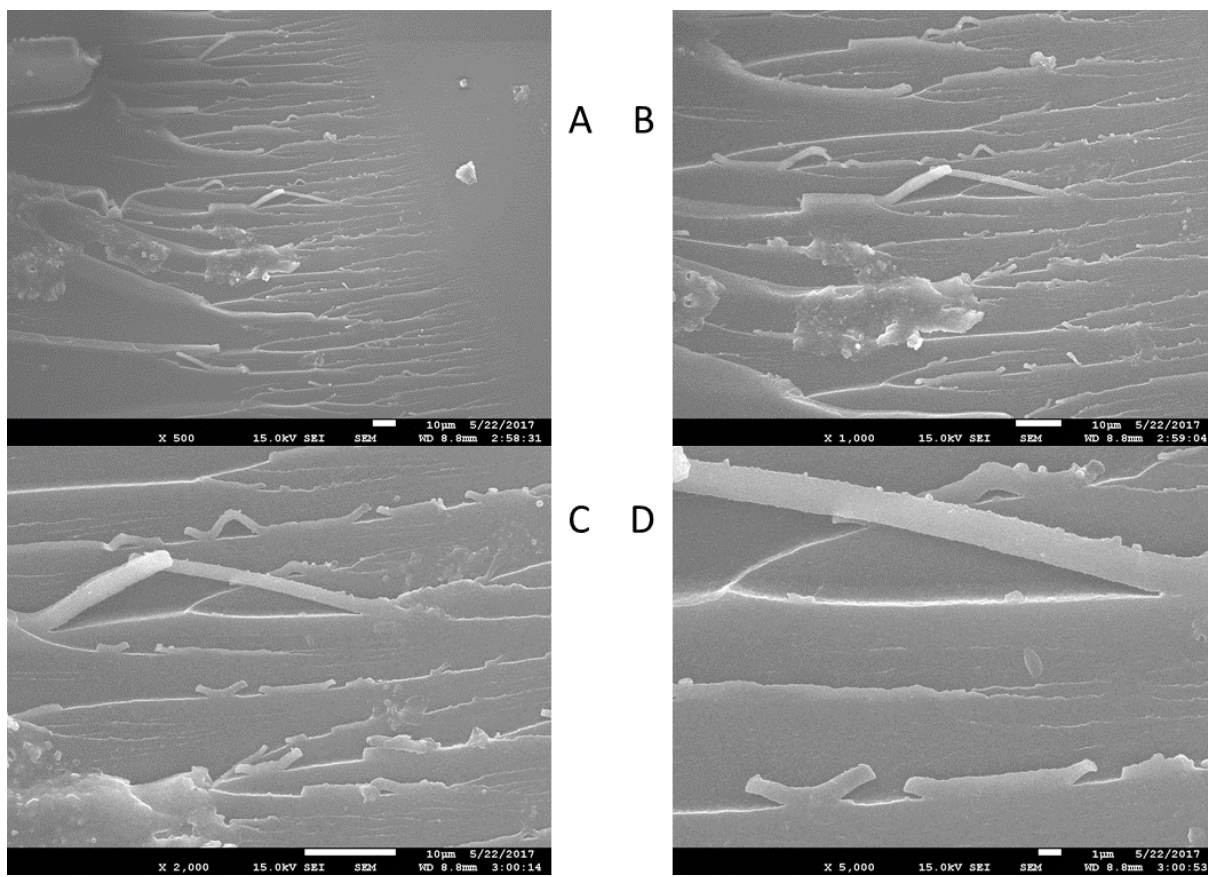


FIGURE 7.1 – Images SEM de la T-DDM pure. L'image A correspond à un zoom de 500, la B de 1000, la C de 2000 et la D de 5000. Les lignes blanches dans la légende des images donnent l'échelle. En A, B et C, la ligne correspond à $10\mu\text{m}$ et à un micron en D

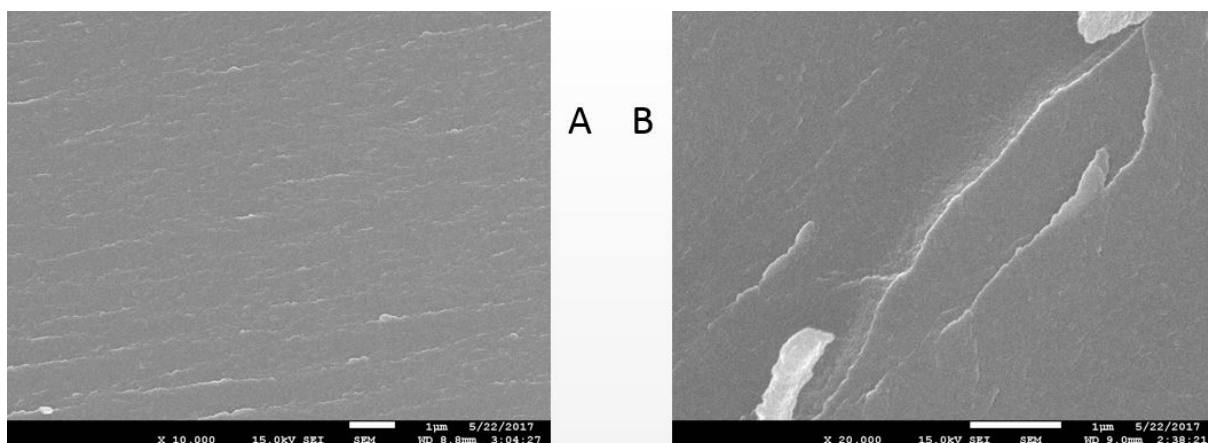


FIGURE 7.2 – Images SEM de la T-DDM pure. L'image A correspond à un zoom de 10 000, la B de 20 000. Les lignes blanches dans la légende donnent l'échelle. Chaque ligne correspond à un micron.

7.2.1 SEM

La figure 7.3 permet de comparer des images obtenues pour différents échantillons à l'aide du SEM. Les images A proviennent d'un échantillon ayant passé dix minutes dans le bain à ultrason, les B *75min* et les C *180min*. Les images de la première colonne sont des zooms 1000 fois et celles de la seconde 2000 fois.

Les images provenant d'un zoom 1000 fois mettent bien en évidence le problème majeur rencontré lors de la mise en œuvre des échantillons durant ce mémoire. Les échantillons forment des bulles. Si cela reste minime pour la T-DDM pure ou les mélanges à base d'halloysite, cela devient rapidement difficile à contrôler dès qu'un peu de cloisite 10 A est présente dans la résine. Sur les images de la figure 7.3 cela se traduit par la présence de zones d'apparence plus lisse. Le haut de l'image A1, la droite de l'image B1 et le coin supérieur gauche de l'image C1 sont de bons exemples de surfaces lisses provenant de l'intérieur de bulles contenues dans les échantillons.

Toutefois, la partie intéressante à observer sur chacune des images est la partie issue de la fracture à froid du matériau. Celles-ci sont les zones d'apparences rugueuses visibles sur chacune des images.

Il est difficile de tirer des conclusions quant à la dispersion des charges avec ces images et les zooms plus importants fournis à la figure 7.4 n'apportent pas d'aide. Cela est d'autant plus vrai que ces images ne sont que le reflet de ce qui se passe sur une petite zone de l'échantillon. Il serait incorrect à ce stade d'extrapoler à partir des informations collectées à l'ensemble du matériau.

Toutefois, une première conclusion quant à la mécanique de rupture s'impose. La propagation des fissures se produit différemment par rapport à ce qui se passe pour de la T-DDM pure. L'ajout de cloisite 10 A permet clairement de bloquer la propagation. Les rugosités observées impliquent que celle-ci se déroule par à-coups tandis que les river cracks proviennent d'une rupture fragile montrant peu de résistance à la propagation des fissures.

7.2.2 EDX

Suite à l'incapacité d'obtenir une information exploitable à l'aide du TEM, des mesures ont été effectuées avec l'EDX pour tenter d'observer la répartition de la cloisite 10 A dans les échantillons. Les éléments ciblés lors des mesures étaient le silicium et l'aluminium pour mettre en évidence la présence de l'argile, ainsi que le C et l'oxygène présents dans l'argile organomodifié et dans la résine mais d'avantages représentatifs de la répartition de cette dernière.

La figure 7.5 montre le résultat obtenu sur une portion d'un échantillon passé *10min* dans le bain à ultrason avec un zoom de 5000 fois. Les atomes représentatifs de la présence d'argiles sont indiqués sur les figures de gauche et ceux montrant la résine sur celles de droite. Les atomes de silicium et d'aluminium sont très peu visibles sur les images. Les informations fournis par l'EDX en plus de l'image indiquent que la somme des signaux dus à ces atomes correspondrait à une fraction massique cumulée de ceux-ci de moins d'un pourcent. Ce chiffre est nettement inférieur à ce quoi on pourrait s'attendre avec 10% d'argile dans le mélange.

Pour des temps de sonication plus long, les images n'apportent pas non plus d'informations claires sur la répartition des charges. Toutefois, la fraction d'atomes provenant exclusivement de l'argile est plus importante. Ce chiffre atteint 4% pour un temps de sonication de *180min*. Il faut garder à l'esprit que cela ne signifie pas grand-chose car la concentration globale en argile est de 10% pour tous les échantillons et que les résultats sont obtenus sur de très petites zones sans savoir si celles-ci sont représentatives de l'ensemble.

7.2.3 MO

Lors de la fabrication des coupes pour l'analyse au TEM, un bon nombre est produit en surplus. Quelques-unes ont été observées par microscopie optique. Les images obtenues permettent de se faire une idée plus globale de ce qui se trouve dans l'échantillon avant de pratiquer de plus gros zooms au TEM sur d'autres coupes.

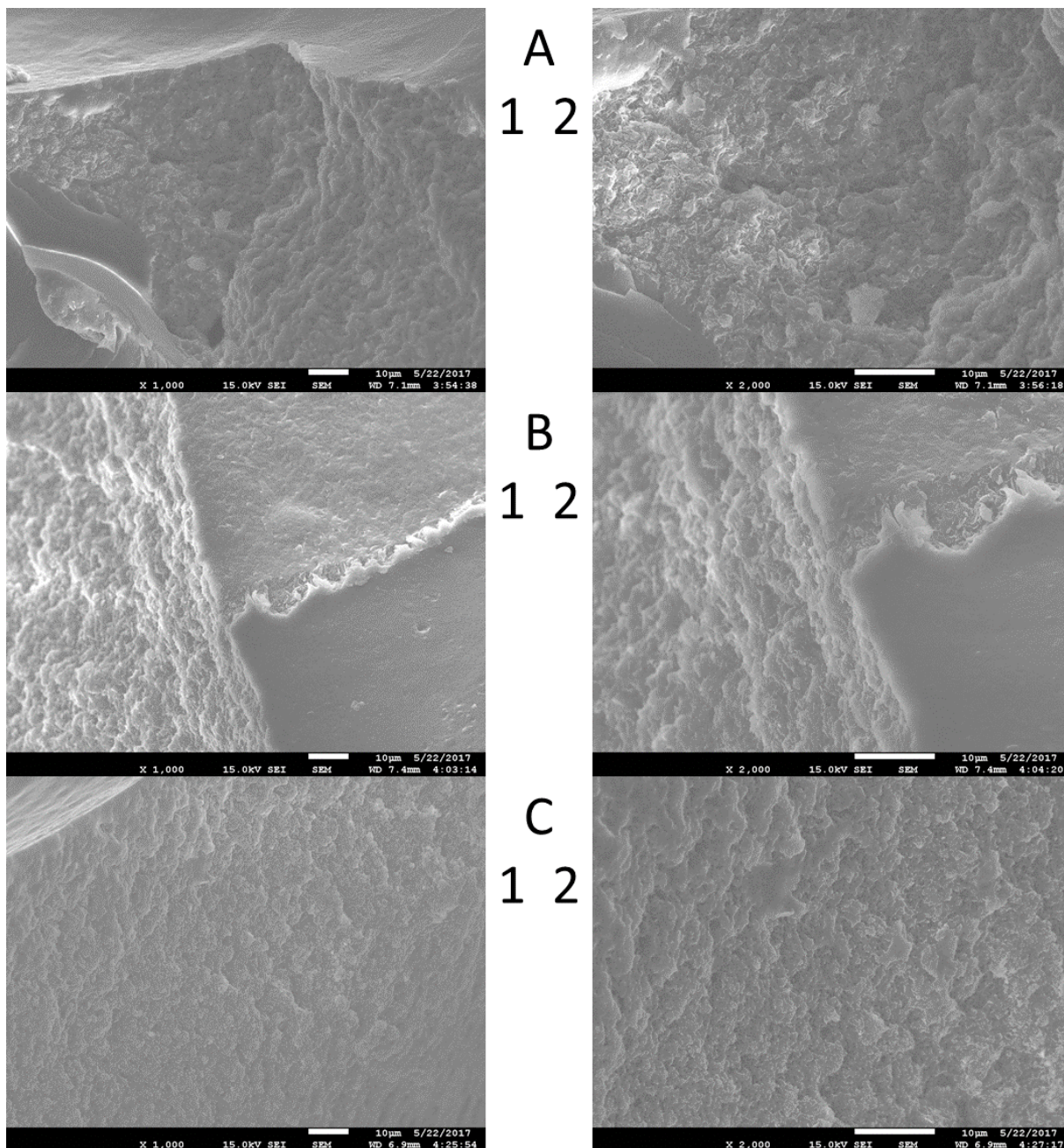


FIGURE 7.3 – Images SEM de mélanges contenant 10% de cloisite 10 A. Chaque image a été prise dans des conditions différentes. Les lettres indiquent le temps de sonication des échantillons, A 10min, B 75min, C 180min. Les chiffres indiquent des zooms différents, 1 pour 1000 fois, 2 pour 2000 fois. Les lignes blanches sous chaque images correspondent à une longueur de $10\mu m$.

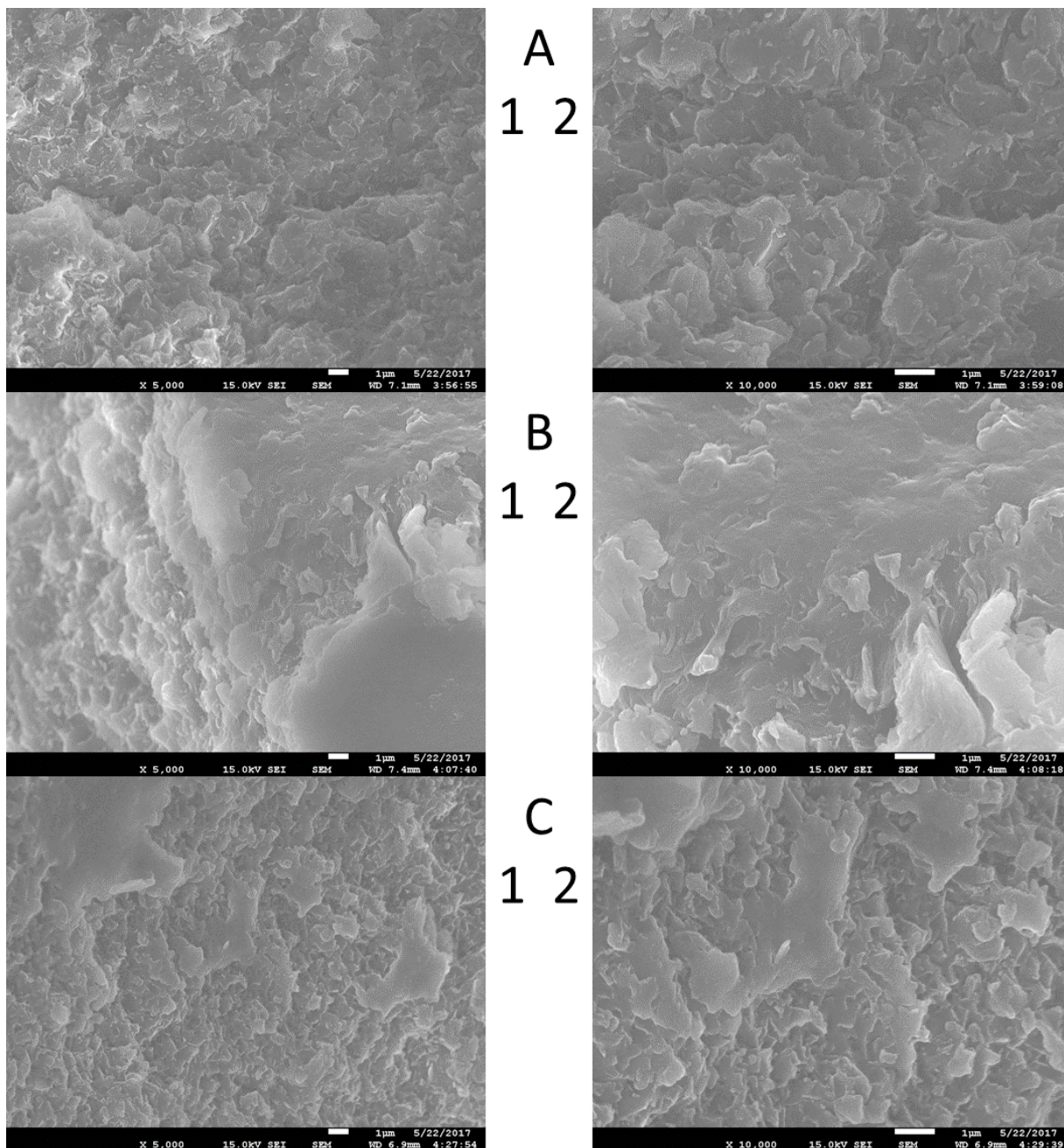


FIGURE 7.4 – Images SEM de mélanges contenant 10% de cloisite 10 A. Chaque image a été prise dans des conditions différentes. Les lettres indiquent le temps de sonication des échantillons, A 10min, B 75min, C 180min. Les chiffres indiquent des zooms différents, 1 pour 5000 fois, 2 pour 10 000 fois. Les lignes blanches sous chaque image correspondent à une longueur de 1µm.

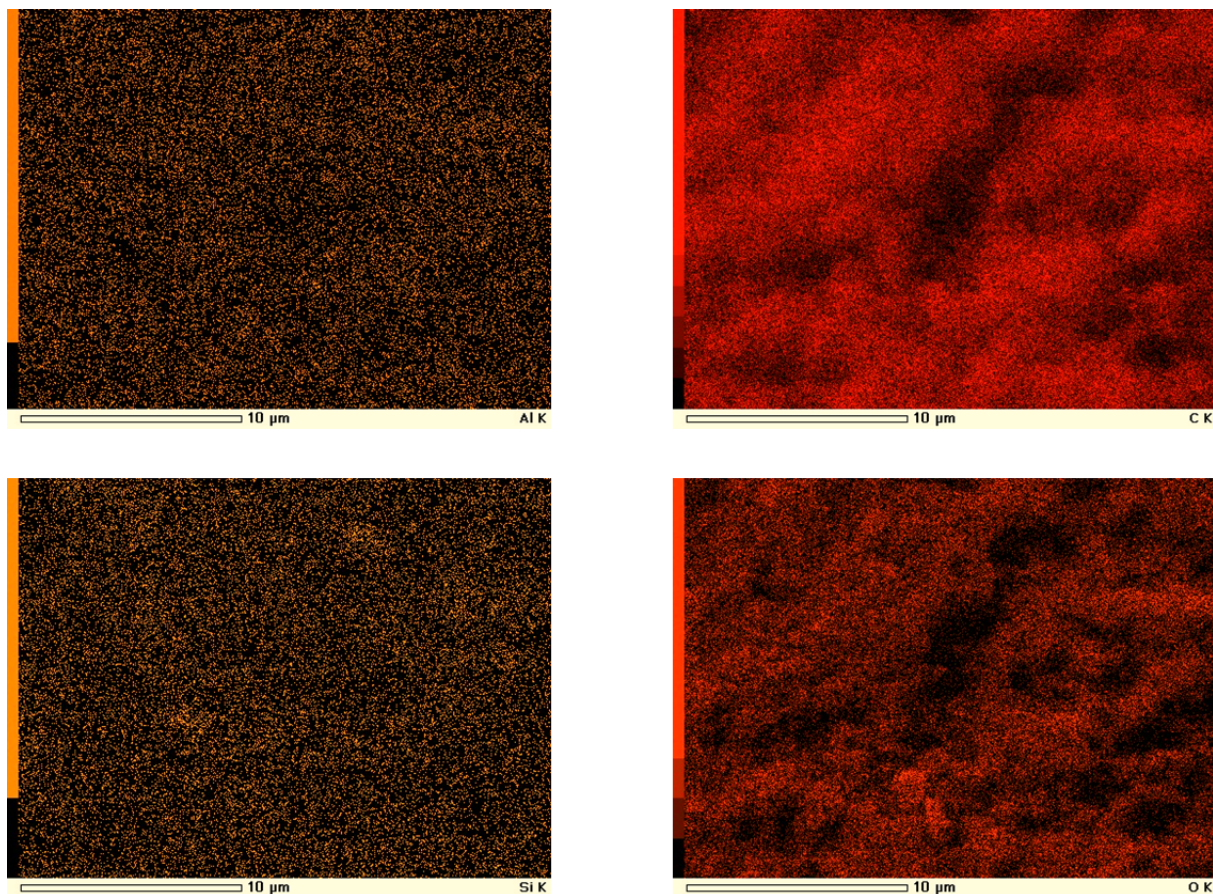


FIGURE 7.5 – Images EDX d'un mélange contenant 10% de cloisite 10 A passé dix minutes dans le bain à ultrason. Chaque image a été prise pour détecter la présence d'atomes différents. En haut à gauche, l'aluminium. En bas à gauche, le silicium. En haut à droite, le carbone. En bas à droite l'oxygène.

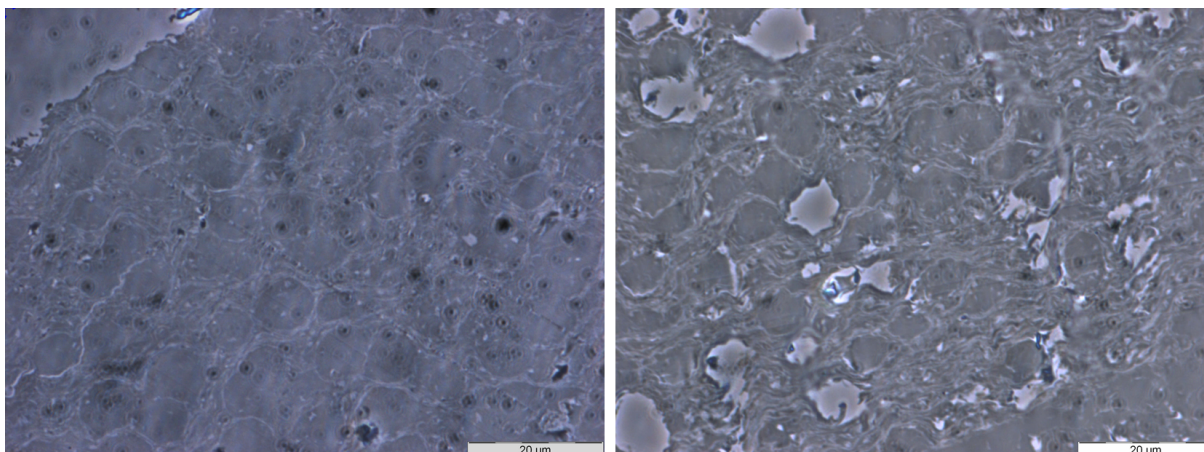


FIGURE 7.6 – Images au microscope optique réalisées avec un zoom 100 fois. L'image de gauche vient d'un échantillon soniqué 10min contre 75min pour celle de droite.

La figure 7.6 présente des images obtenues pour un zoom de 100 fois sur deux tranches provenant d'échantillons différents. Celui de gauche est issue d'un mélange soniqué pendant 10min et celui de droite pendant 75min. Sur les deux images, des points noirs apparaissent et ce même en dehors des tranches. Ils sont produits par des crasses mais ne font pas partie des échantillons. Les zones plus claires sont dues à une absence de matière, en d'autres mots, à la porosité des échantillons. Les deux échantillons possèdent également des formes plus ou moins rondes sur le gris entrecoupées par des filaments plus clairs. Le microscope optique ne permet pas de savoir de quoi il s'agit mais leur nature est discutée dans la sous-section 7.2.4 où les résultats du TEM sont présentés.

La figure 7.7 contient deux images provenant du même échantillon mais prises avec différents zooms. Celle de gauche correspond à un zoom 10 fois et celle de droite 100 fois. L'échantillon en question est le seul mélange ne contenant pas 10% de cloisite 10 A mais seulement 1%. Lors de sa préparation, l'échantillon est resté 75 minutes dans le bain à ultrason. L'image de gauche permet de constater que les grosses porosités sont moins présentes dans cet échantillon que dans ceux contenant plus d'argile. Cela va dans le sens des observations globales des échantillons à l'œil nu. L'image correspondant au plus gros zoom ne montre pas les structures globulaires observées sur des échantillons plus riches en cloisite 10 A. Cependant, quelques petites taches plus claires sont observées un peu partout dans la coupe. Leur nature est également discutée dans la sous-section 7.2.4 grâce aux images TEM.

7.2.4 TEM

Le microscope optique a permis de se faire une idée de la structure des différentes coupes observées au TEM à plus grande échelle. Deux parties distinctes se détachent. Des filaments apparaissant plus clairs au microscope optiques et des zones plus sombres coincées entre ceux-ci. Au TEM, les filaments vont apparaître plus sombres que les zones qu'ils entourent.

La figure 7.8 présente six images TEM obtenue avec deux grossissements différents. Celui de la colonne de gauche est plus faible que celui de la colonne de droite. Chaque image d'une ligne provient d'un même échantillon. La ligne supérieure correspond à un temps de sonication de dix minutes. En descendant, les images correspondent à des échantillons passés plus longtemps au bain à ultrason, respectivement 75 et 180 minutes.

En observant ces images, les filaments sont visibles sur une très grande fraction des sections observées des échantillons. Les dimensions de ce réseau sont largement supérieures à celles d'un agrégat de cloisite 10 A dont la taille maximale est de l'ordre de $10\mu\text{m}$. Les images de la figure

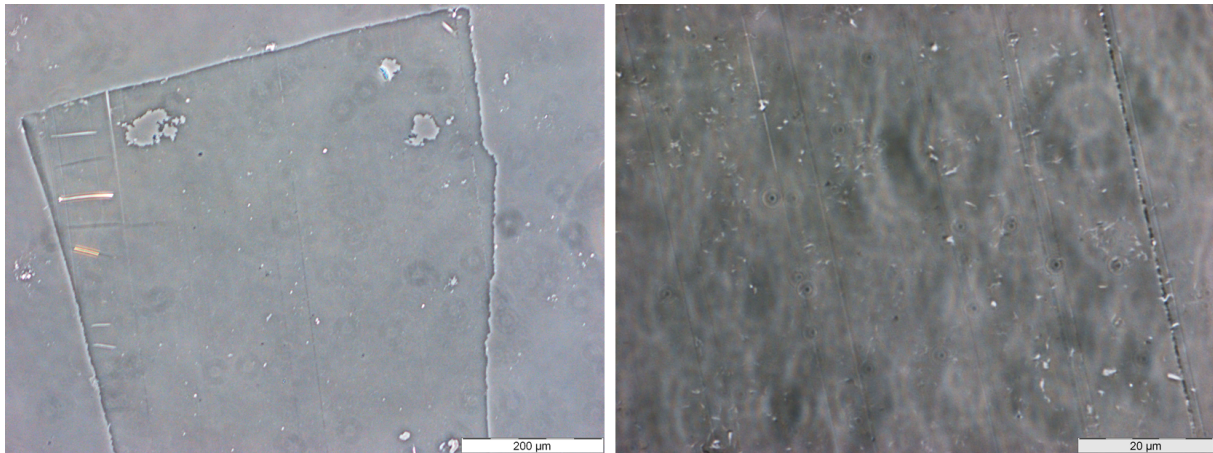


FIGURE 7.7 – Images au microscope optique réalisées avec un zoom 10 fois pour celle de gauche et 100 fois pour celle de droite. Dans les deux cas, il s’agit du même échantillon, un mélange contenant 1% de cloisite 10 A soniqué 75min.

7.8 pourraient laisser croire que les filaments sont moins présents dans l’échantillon correspondant à un temps moyen d’exposition aux ultrasons. Toutefois, ces images ne sont que des informations sur une petite zone des échantillons. La tendance observée en se promenant à ces grossissements sur les tranches indiquerait plus que les filaments sont présents sur l’ensemble des échantillons et que la surface des zones claires entre ceux-ci tend à diminuer lorsque le temps de sonication a été augmenté.

Les images de la figure 7.9 sont toutes obtenues avec le même grossissement. Celui-ci est plus important que ceux utilisés pour la figure 7.8. Les deux images du haut proviennent d’un échantillon dont le temps de sonication est de dix minutes. Celui d’en bas à gauche est resté 75min dans le bain et en bas à droite 180min. Cette figure montre que les filaments sont en réalité des feuillets de cloisite 10 A qui se sont mis bout à bout et côte à côte pour former une sorte de réseau s’étendant sur l’ensemble des échantillons. L’image supérieure droite montre que des feuillets ont pu se séparer totalement par petit groupe du reste de l’argile. Ce cas n’est pas isolé. En observant les autres images qui elles ont été prises dans des endroits où les filaments sont plus compactes, il apparaît que les feuillets se séparent les uns des autres et que de la benzoxazine a pu s’insérer entre ceux-ci. Le phénomène est plus important lorsque le temps de sonication augmente. Le fait que la benzoxazine pénètre de plus en plus ces filaments quand le temps de mélange augmente explique pourquoi ceux-ci semblent prendre de plus en plus de surface sur les images de plus faible grossissement.

Le TEM permet donc d’enfin mettre en évidence le fait que la cloisite 10 A semble mieux s’exfolier et se répartir dans la résine avec un temps de sonication plus long. La présence de grosses structures sous forme de filament laisse penser qu’une proportion trop importante d’argile a été insérée que pour permettre à celle-ci d’occuper de façon homogène la résine. La figure 7.10 est une succession d’images réalisées sur un échantillon contenant seulement 1% de cloisite 10 A. Les images prises à différents grossissements montrent que la structure globale filamentaire a disparu au profit de petites lignes composées de quelques feuillets seulement. Les filaments sont donc bien signe d’une certaine saturation de l’échantillon en cloisite 10 A.

7.3 Halloysite

Toutes les images de cette section ont été réalisés sans exception sur des échantillons contenant 10% d’halloysite. Ce choix a été réalisé afin de repérer plus facilement l’argile sur les images. Le

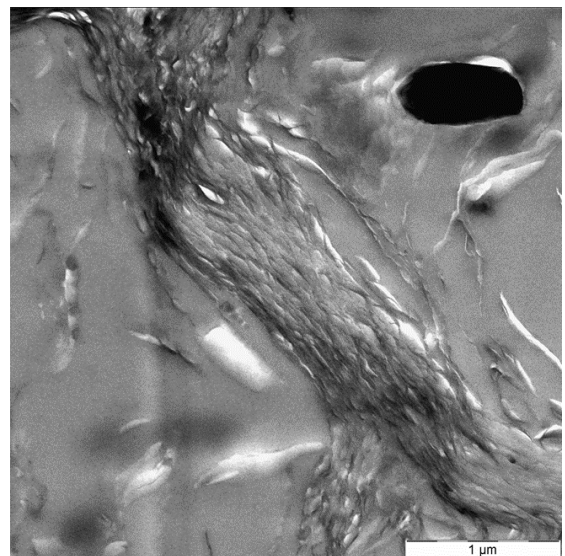
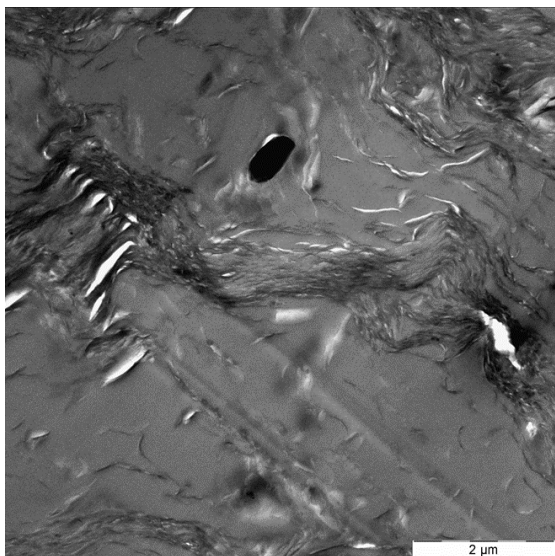
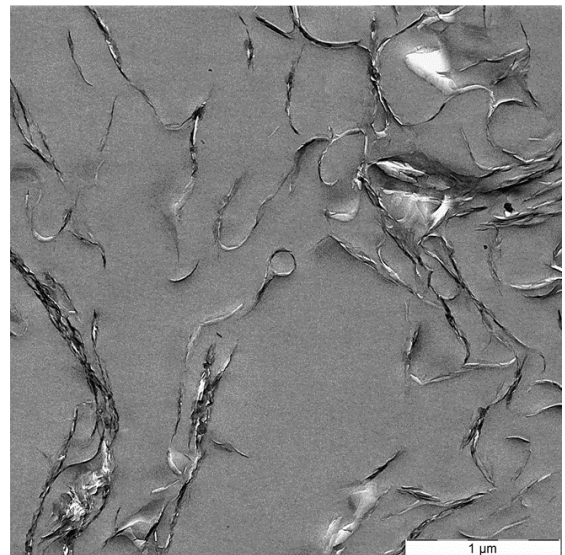
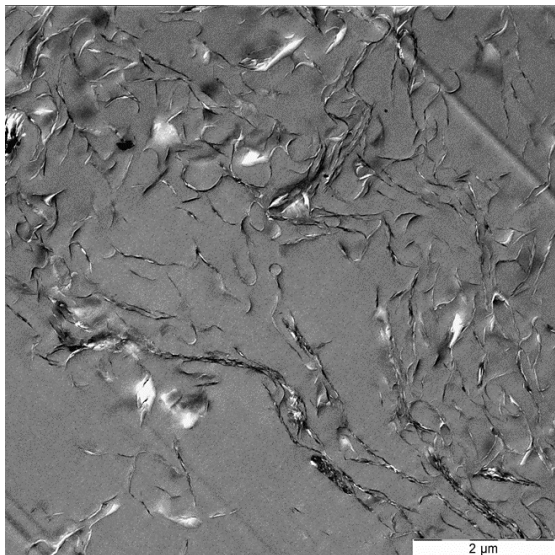
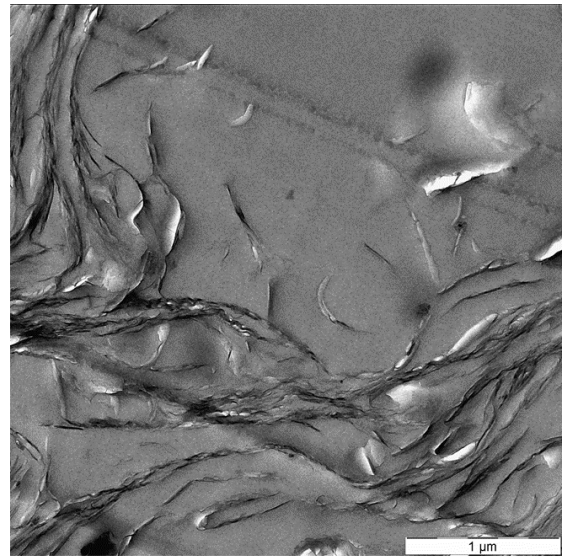
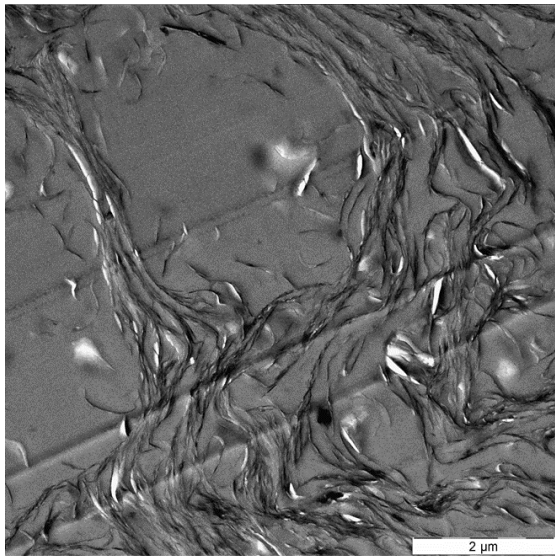


FIGURE 7.8 – Images TEM réalisées sur des échantillons contenant 10% de cloisite 10 A. Les images d'une même colonne ont été obtenues avec le même grossissement, celui de la colonne de gauche est le plus faible. Les lignes correspondent de haut en bas à des échantillons soniqués pendant 10, 75 et 180 minutes.

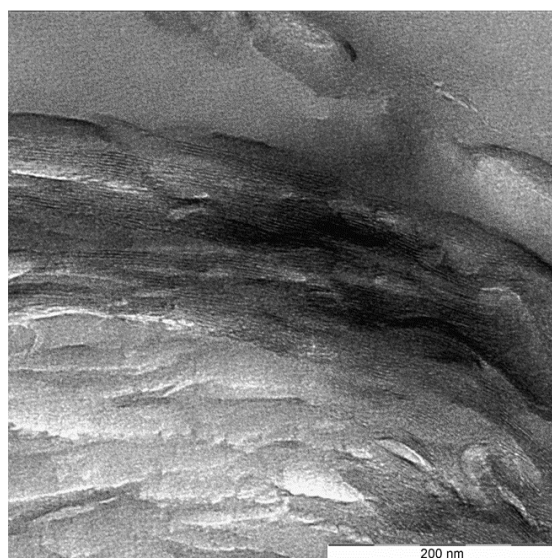
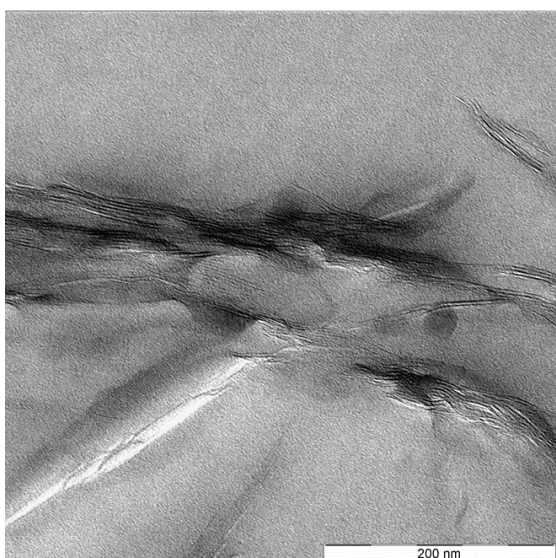
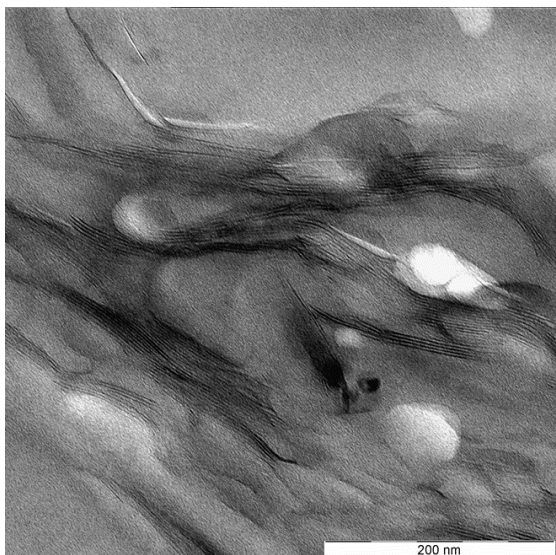


FIGURE 7.9 – Images TEM réalisées sur des échantillons contenant 10% de cloisite 10 A avec le même grossissement. Les deux images du haut proviennent d'un échantillon resté dix minutes dans le bain à ultrason. 75min pour en bas à gauche et 180min pour en bas à droite.

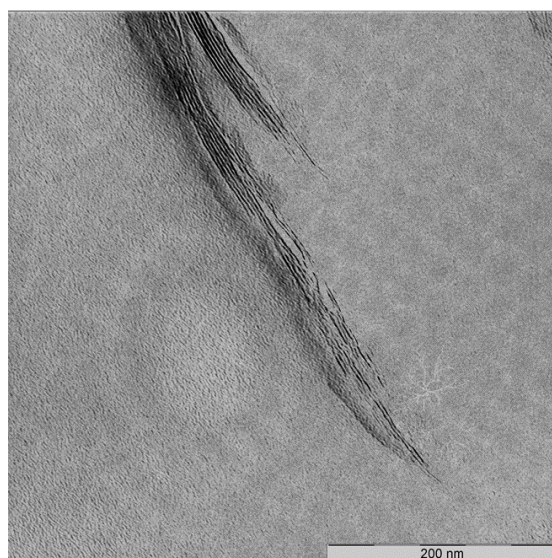
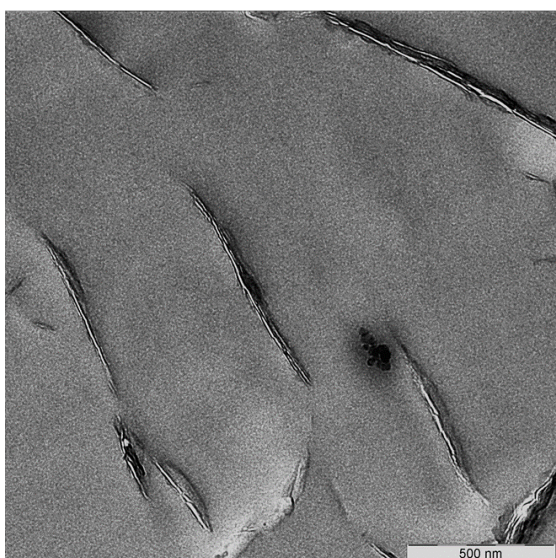
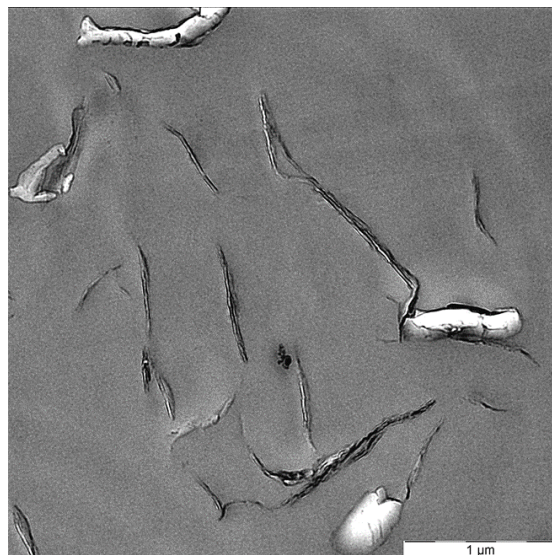
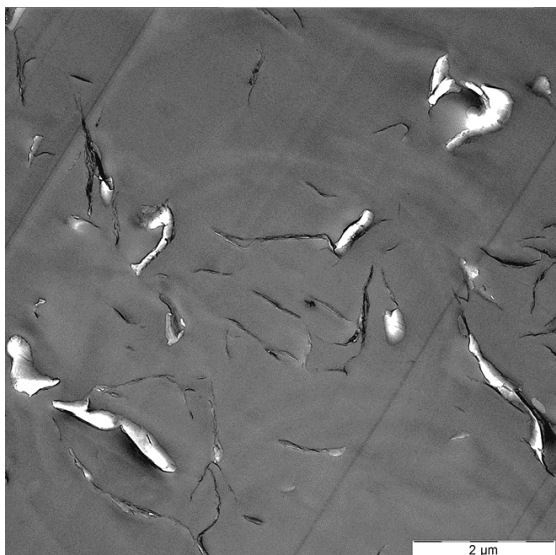


FIGURE 7.10 – Images TEM réalisées sur un échantillon contenant 1% de cloisite 10 A soniqué 10min. Le grossissement de chaque image croit selon l'ordre suivant : coin supérieur gauche, coin supérieur droit, coin inférieur gauche, coin inférieur droit.

seul paramètre changeant d'un échantillon à l'autre est donc le temps de sonication. Les trois temps utilisés sont $10min$, $75min$ et $180min$.

7.3.1 SEM

La figure 7.11 présente des images SEM d'échantillons contenant de l'halloysite. De haut en bas, les images correspondent à des temps de sonication de plus en plus longs. La colonne de gauche est obtenue avec un zoom grossissant 1000 fois. Les deux premières images de la colonne de droites sont des grossissements de 2000 fois tandis que la dernière image est obtenue avec un grossissement de 3000 fois.

Si chaque échantillon semble relativement différent, le premier constat est qu'aucun ne présente la surface contenant des river cracks caractéristique de la référence constituée de T-DDM uniquement. L'échantillon obtenu après un passage de $10min$ dans le bain à ultrason présente des taches blanchâtres de tailles de l'ordre de $10\mu m$. Les autres échantillons semblent de plus en plus craquelés avec l'augmentation du temps de sonication.

La figure 7.12 reprend les trois échantillons dans le même ordre mais tous observés avec un grossissement de 10 000 fois. Pour ne pas interpréter de façon inadaptée ces images, il faut garder à l'esprit qu'elles ne sont obtenues qu'en observant une très petite portion des échantillons et qu'il n'est pas possible à ce stade de tirer des conclusions pour un échantillon complet. Par exemple, l'image supérieure met en avant un nanotube d'halloysite solitaire. Cependant, celui-ci n'est absolument pas représentatif de l'ensemble car il n'y a pas d'autres tubes seuls dans les environs de celui-ci. L'image centrale montre un petit amoncellement de tubes atteignant une taille de plusieurs microns. Bien que cette image ne soit pas issue du même échantillon, elle permet de supposer que les taches blanches de la figure 7.11 observées sur le premier échantillon soient également des agrégats d'halloysite. La dernière image montre une surface plus chaotique. Bien que quelques tubes entiers semblent présents, la plus grosse partie des aspérités semblent de tailles plus petites.

7.3.2 EDX

Les images SEM de la sous-section 7.3.1 n'ont pas permis de mettre en avant la répartition des charges dans l'échantillon passé le plus longtemps au bain à ultrason. La figure 7.13 reprend les résultats sur la dispersion de certains atomes dans l'échantillon obtenus par mesure EDX. Les zones plus jaunes dans les images de gauche indiquent que l'argile reste groupée en agrégats. Contrairement au cas de la cloisite 10 A, les points riches en oxygène se situent là où l'argile se trouve et non où la résine est présente. Les zones pauvres en carbone indiquent toujours un manque de résine à ces endroits. La position des taches et leur intensité ne correspondent pas exactement d'une image à l'autre. Cela démontre l'utilité de ne pas baser ses mesures sur l'observation d'un seul type d'atome.

Des mesures semblables ont été réalisées sur les autres échantillons mais ne sont pas présentées ici. Celles-ci vont également dans les sens que l'halloysite resterait sous forme d'agrégats et ne se disperserait pas correctement dans la benzoxazine.

Pour chacune des mesures EDX réalisés, la concentration massique cumulée en silicium et en aluminium reste sous les 2.8% et passe sous le pourcent dans certains cas. Cela semble peu puisque l'argile représente 10% de la masse des échantillons. Une nouvelle fois, cela indique que les informations obtenues les sont sur de très petites zones par rapport à la taille de l'échantillon.

7.3.3 TEM

Les informations récoltées par le SEM et l'EDX sur les mélanges à base d'halloysite indiquent que l'argile ne se mélange que très peu avec la résine et préfère rester sous forme d'agrégats. Cette sous-section présente différentes images TEM réalisées en espérant mieux comprendre ce

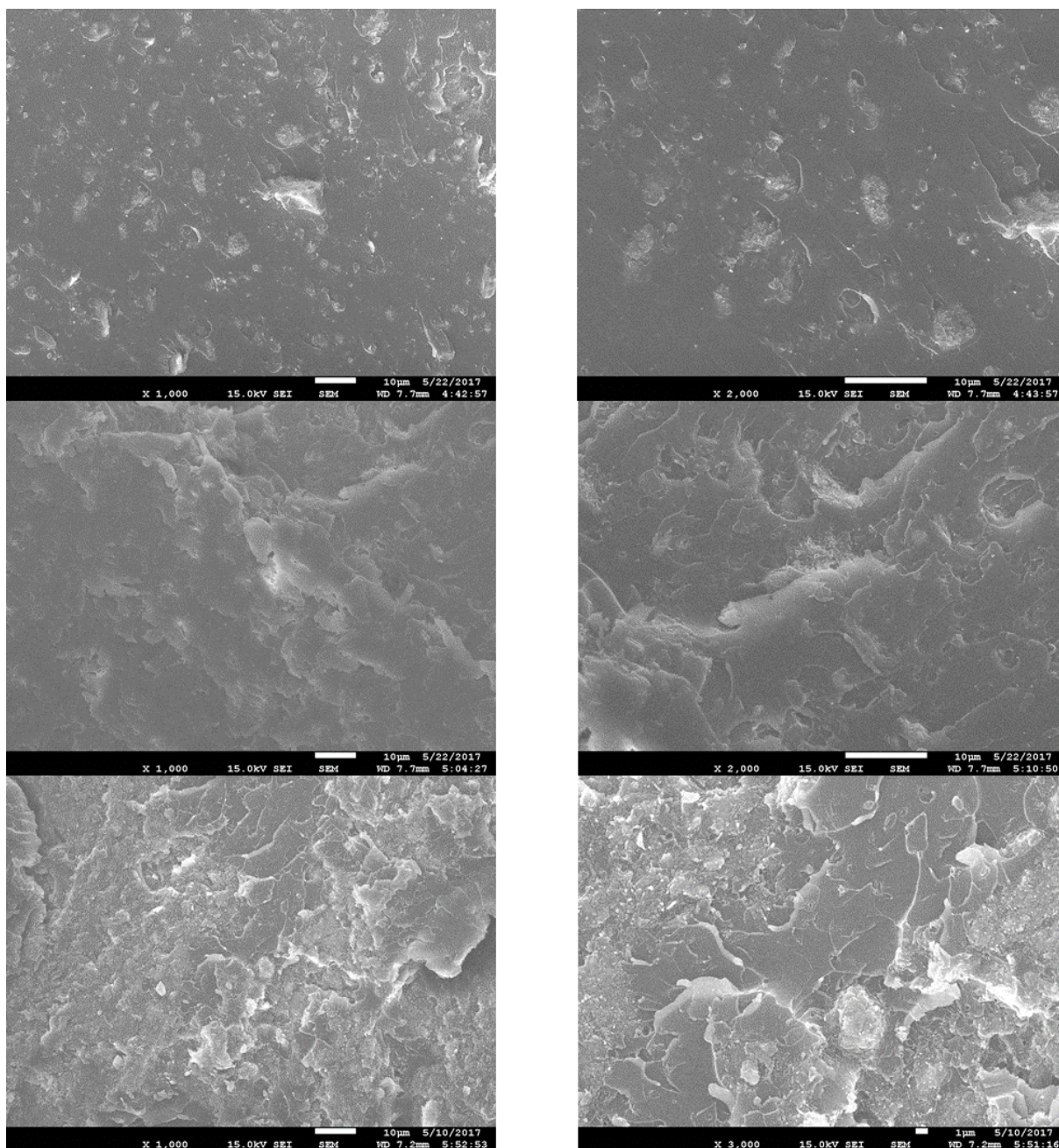


FIGURE 7.11 – Images SEM réalisées sur des échantillons de même composition (10% d'halloysite) mais ayant subi un temps sonication différent. Pour le haut, celui-ci a été de 10min, 75min pour le milieu et 180min pour le bas. La colonne de gauche est obtenue avec un grossissement 1000 fois, les deux images supérieures de la colonne de droite avec un zoom de 2000 fois et la dernière avec un zoom de 3000 fois.

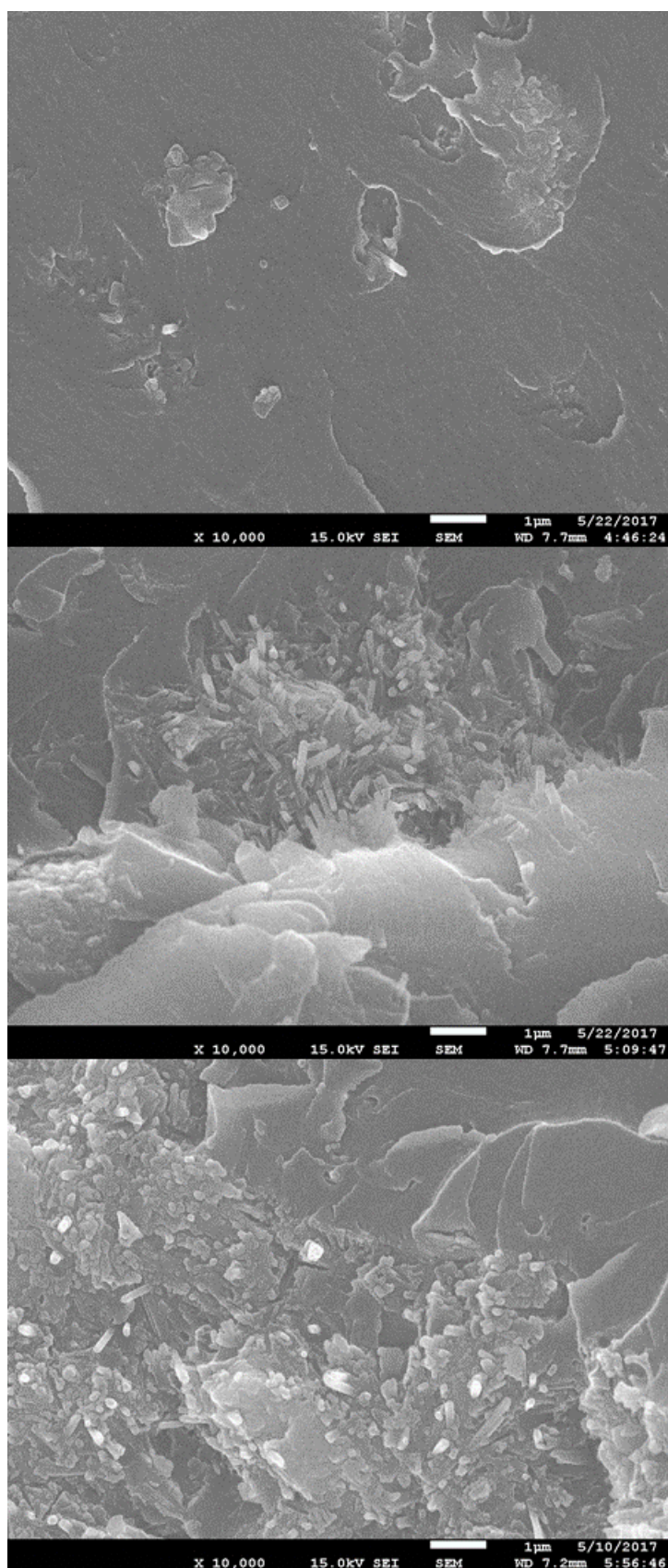


FIGURE 7.12 – Images SEM réalisées sur des échantillons de même composition (10% d'halloysite) observés avec le même grossissement de 10 000 fois mais ayant subi un temps sonication différent. Pour le haut, celui-ci a été de 10min, 75min pour le milieu et 180min pour le bas.

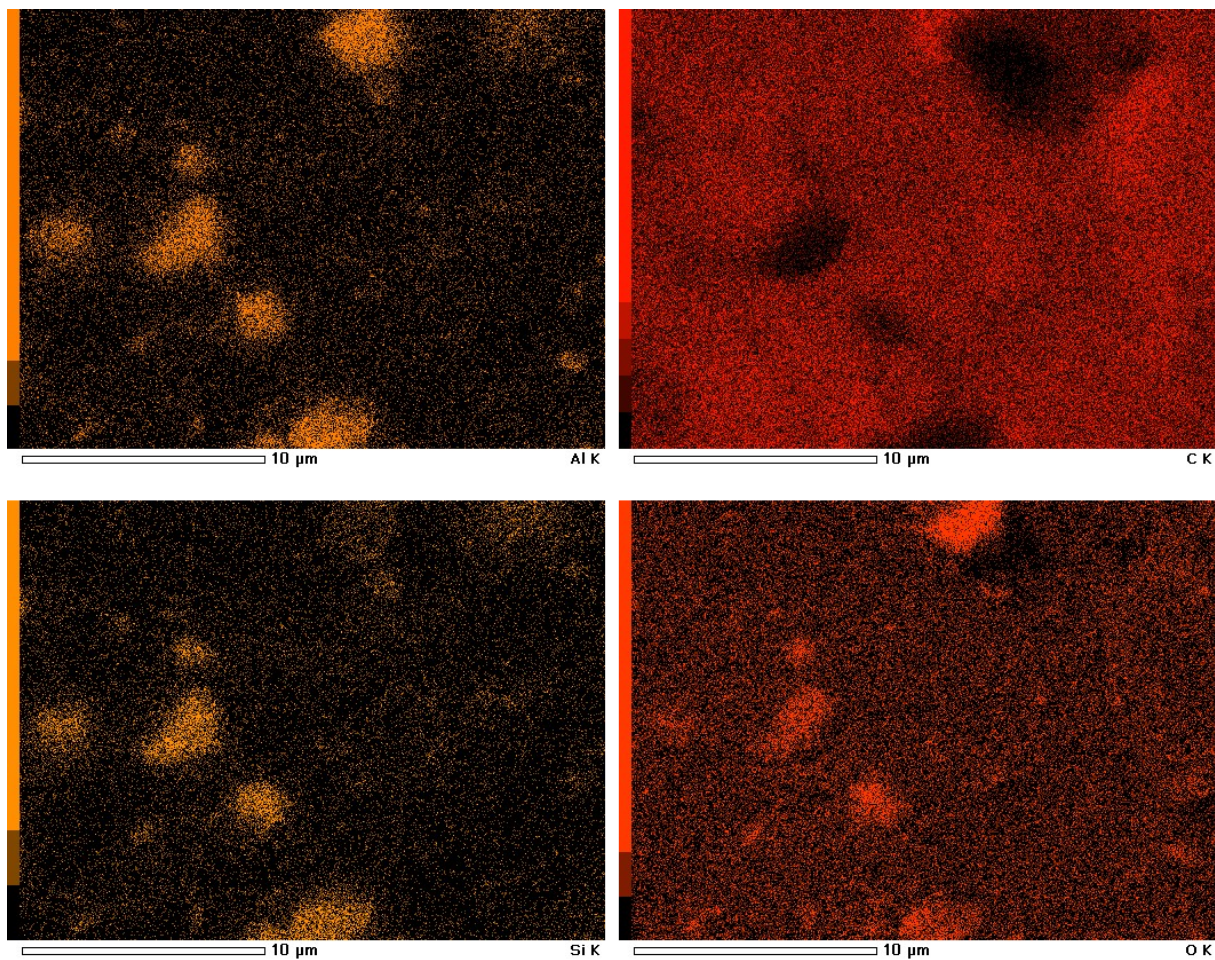


FIGURE 7.13 – Images EDX réalisées sur un échantillon contenant 10% d’halloysite et soniqué durant 180min. Chaque image met en avant la répartition d’un type d’atome, l’aluminium en haut à gauche, le silicium en bas à gauche, le carbone en haut à droite et l’oxygène en bas à droite

qui se passe dans l'échantillon et pas seulement au niveau des ruptures observées avec les deux autres méthodes.

La figure 7.14 présente des images TEM d'échantillons de même composition mais chaque ligne correspond à un temps de sonication différent. La première ligne correspond à un passage de *10min*, la seconde de *75min* et la troisième de *180min*. Malheureusement, l'ensemble des images est obtenus pour des grossissements différents. Ceux de gauche étant tous plus faibles que ceux de droite. Les échelles dans le bas de chaque image permettent de comparer les dimensions des objets observés.

Les images sur la gauche montrent toutes des agrégats d'halloysite plus foncés que la résine. Lorsque le temps de sonication augmente, de plus en plus de petits points sombres apparaissent sur les images. Les deux images supérieures sur la droite de la figure montrent que les taches noires sont bien des agrégats d'halloysite puisque les tubes les constituants sont visibles. La dernière image est obtenue en zoomant sur des points noirs visibles à plus faible grossissement. De près, ces points apparaissent comme étant des tubes d'halloysite. La longueur des tubes semble plus faible que pour des temps de sonication plus courts et des objets de la même teinte que les tubes sont visibles autour de ceux-ci. Ces objets n'ont pas des dimensions correspondant exactement avec la largeur ou la longueur des tubes. Ceux-ci sont certainement des morceaux de tubes arrachés, brisés et n'étant plus parfaitement enroulés.

Les différentes observations menées dans cette section montrent que l'halloysite se disperse très mal dans la benzoxazine et que le temps de sonication n'a qu'une faible influence sur la répartition des charges. Par contre, les images SEM et TEM sur des échantillons soniqués durant *180min* laissent penser que ce traitement endommage les tubes et forme de plus petits morceaux.

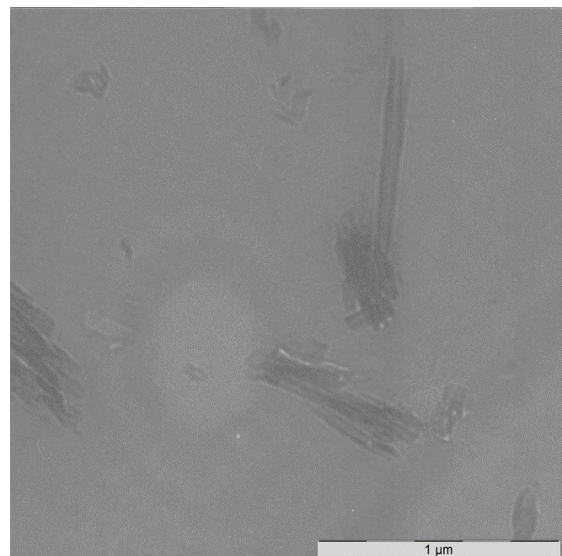
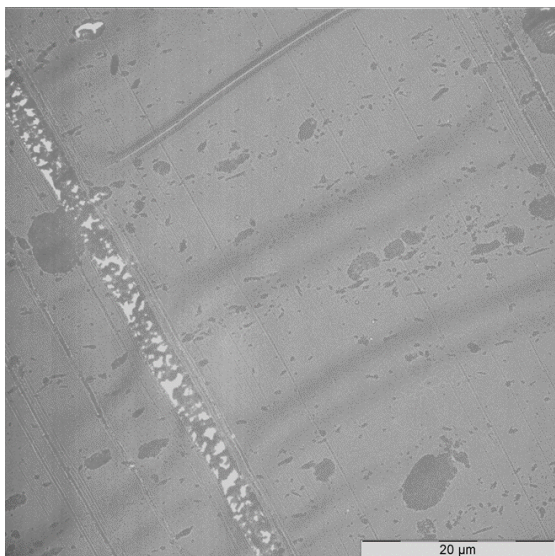
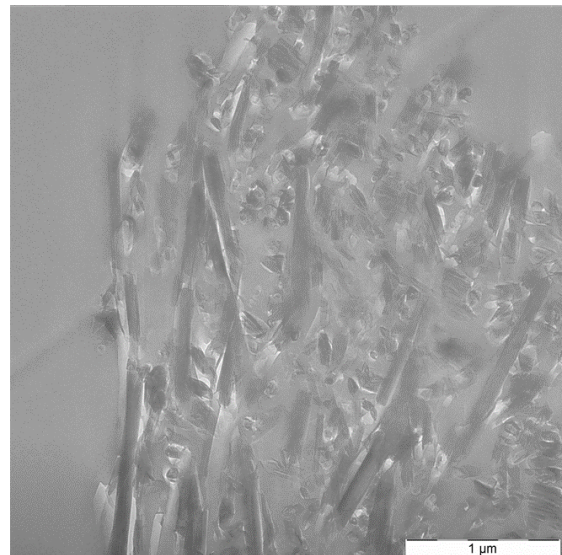
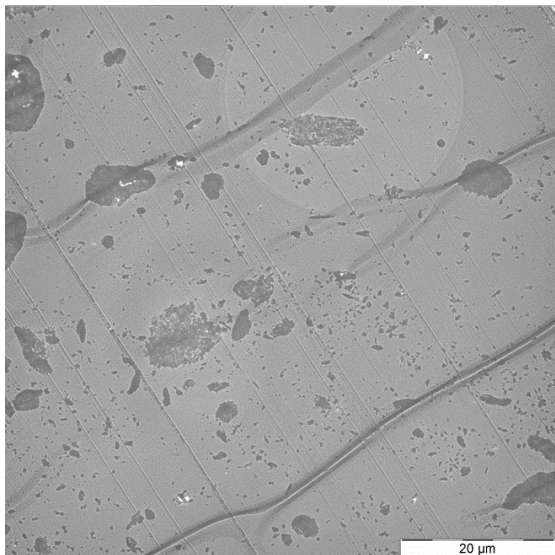
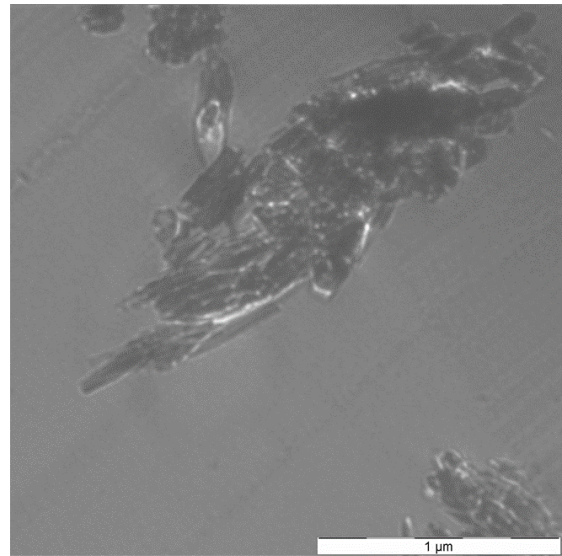
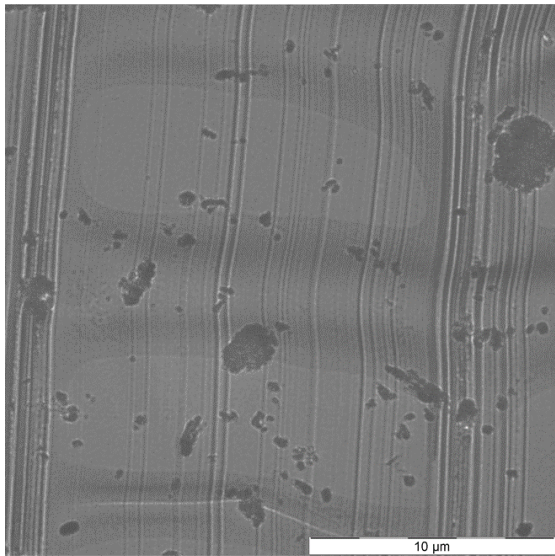


FIGURE 7.14 – Images TEM d'échantillons contenant chacun 10% d'halloysite mais de temps de sonication différents. 10min pour la ligne supérieure, 75min pour celle du milieu et 180min pour celle du bas. Les zooms de chaque image sont différents mais ceux de gauche sont tous plus faibles que ceux de droite.

Chapitre 8

Composition chimique

Dans ce chapitre, les résultats d'une seule expérience sont présentés, la FTIR. L'EDX dont les résultats sont présentés dans le chapitre 7 donne également des renseignements sur la composition chimique. Là où l'EDX permet d'obtenir un résultat chiffré sur le pourcentage d'atome d'un certain type présent sur les images, la FTIR ne fournit que des résultats qualitatifs. L'intensité des pics observés n'est pas linéairement proportionnelle à la quantité de liaisons correspondantes présentes dans l'échantillon.

8.1 FTIR

L'utilisation de la FTIR provient de la volonté de mieux comprendre la chimie du phénomène responsable de l'épaulement dans les courbes DSC des échantillons contenant de la cloisite 10 A (voir sous-section 7.2.2). L'halloysite n'engendrant pas une telle modification sur les courbes DSC des mélanges où elle est insérée, ceux-ci n'ont pas été analysés par cette méthode. Une courbe a tout de même été réalisée pour l'halloysite pure afin de vérifier que sa composition est bien semblable à celle de la cloisite 10 A. Le fait que les courbes FTIR soient plus ou moins hautes sur les graphes dépend de la quantité de matière placée dans les pastilles de KBr ayant servies aux analyses et pas de l'intensité des pics qui changera d'un échantillon à l'autre. Les différents graphes présentés dans cette section sont tous obtenus en absorbance.

La figure 8.1 montre le signal obtenu lors d'une mesure sur l'air ambiant et la figure 8.2 est une mesure de l'air à l'intérieur de la partie contenant l'échantillon après que la purge ait été faite. Le pic entre 2000 et 2500 cm^{-1} provient de la présence de CO_2 . Tandis que les deux zones présentant de fortes oscillations autour de 1500 et 3700 cm^{-1} sont dues à l'eau. Cela montre l'importance de la purge de l'atmosphère afin de pouvoir observer les pics provenant des échantillons. Ceux caractéristiques de la présence d'une fonction benzoxazine sont situés au tour de 1230 cm^{-1} pour les liaisons $C - O - C$ asymétriques, 1506 cm^{-1} et 980 cm^{-1} pour le cycle benzène tri substitué[54].

8.1.1 TDDM

Les courbes FTIR obtenues pour la T-DDM pure réticulée ou non sont visibles sur la figure 8.3. La figure 8.4 est un zoom de la figure 8.3 sur la partie du spectre intéressante. Sur cette dernière, trois pics caractéristiques de la fonction benzoxazine sont mis en avant. Ceux à 1500 et 945 cm^{-1} correspondent à la présence de cycles benzènes tri substitués. Celui à 1227 cm^{-1} provient de l'étirement asymétrique de liaisons $C - O - C$. La courbe bleu correspondant à la résine non réticulée possède des pics bien plus importants pour ces nombres d'onde que l'autre courbe. Cela montre bien que l'échantillon dont est issu la courbe verte est réticulé puisque l'intensité des pics benzoxazines est nettement plus faible.

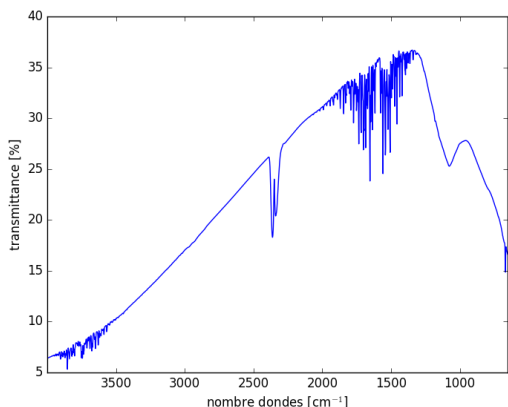


FIGURE 8.1 – Spectre en transmittance de l'air sans purge.

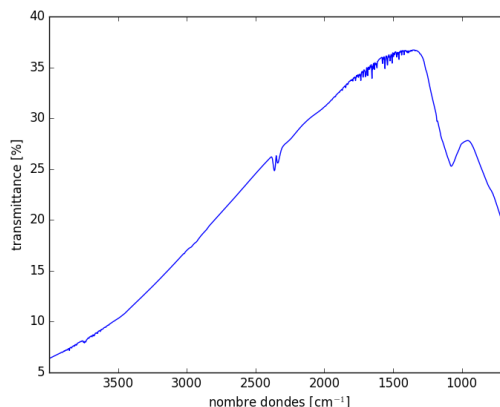


FIGURE 8.2 – Spectre end transmittance de l'air avec purge.

8.1.2 Argiles

La figure 8.5 présente les résultats FTIR pour l'halloysite (courbe argentée) et la cloisite 10 A (courbe dorée). Hormis les pics présents sur la courbe de la cloisite 10 A autour de 2900cm^{-1} , les pics des deux matériaux se situent au mêmes nombres d'onde. Cela témoigne que les liaisons chimiques des deux argiles sont de même nature. Les pics supplémentaires de la cloisite 10 A proviennent des composés organiques insérés entre les feuillets lors de la modification de la montmorillonite.

8.1.3 Mélanges à base de cloisite 10 A

Les mélanges analysés lors des tests FTIR sont tous composés de $10\%_{pds}$ de cloisite 10 A. Trois temps de sonications différents ont été utilisés pour fabriquer les échantillons, 10min , 75min et 180min . Chaque type d'échantillon a été analysé dans une version réticulée et une non réticulée.

La figure 8.6 montre que les différents pics obtenus pour un mélange réticulé (courbe bleue) sont déjà visibles dans les spectres de l'argile (courbe dorée) et de la résine réticulé (courbe verte). Cela signifie qu'aucune liaison d'un nouveau genre n'est détectée par la FTIR. Le mélange dont les résultats FTIR sont présents sur cette figure est celui dont le temps de sonication est de 75min . Ce résultat est valable pour tous les temps de sonication comme le montre la figure 8.7. Les spectres de tous les échantillons réticulés sont repris sur cette dernière et aucune différence n'apparaît au niveau de la position des pics. Cela indique que les mêmes liaisons chimiques sont présentes dans tous ces échantillons. Les résultats provenant d'échantillons non réticulés aboutissent aux mêmes conclusions et ne sont donc pas repris dans ce document. Toutes les liaisons chimiques contenues dans les mélanges non réticulés sont déjà présentes soit dans la résine non réticulée soit dans la cloisite 10 A et le temps de sonication n'a pas d'influence à ce niveau.

La figure 8.8 montre les différences entre deux mélanges de mêmes compositions et tous les deux soniqués pendant 75min où l'un est cuit (courbe bleue) et l'autre non (courbe orange). Cette image confirme le fait que les mélanges montrant uniquement des pics provenant de l'argile ou de la résine pure dans le même état de réticulation, il existe également des diminutions d'intensité pour les mêmes pics lors de la cuisson que dans le cas de la résine pure.

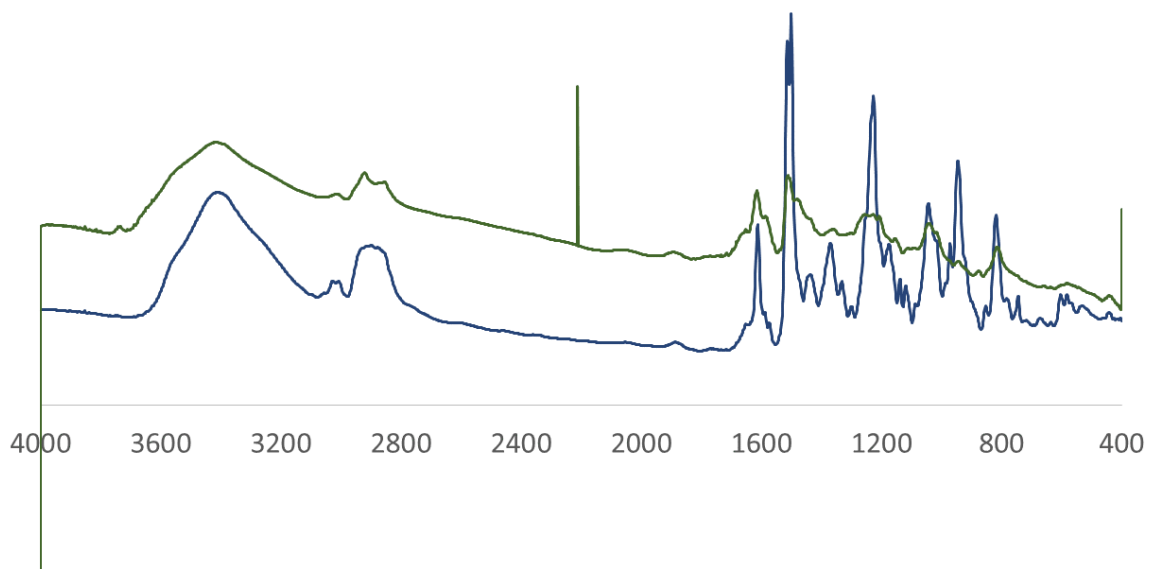


FIGURE 8.3 – Résultats FTIR pour de la T-DDM pure réticulée (courbe verte) et non réticulée (courbe bleue).

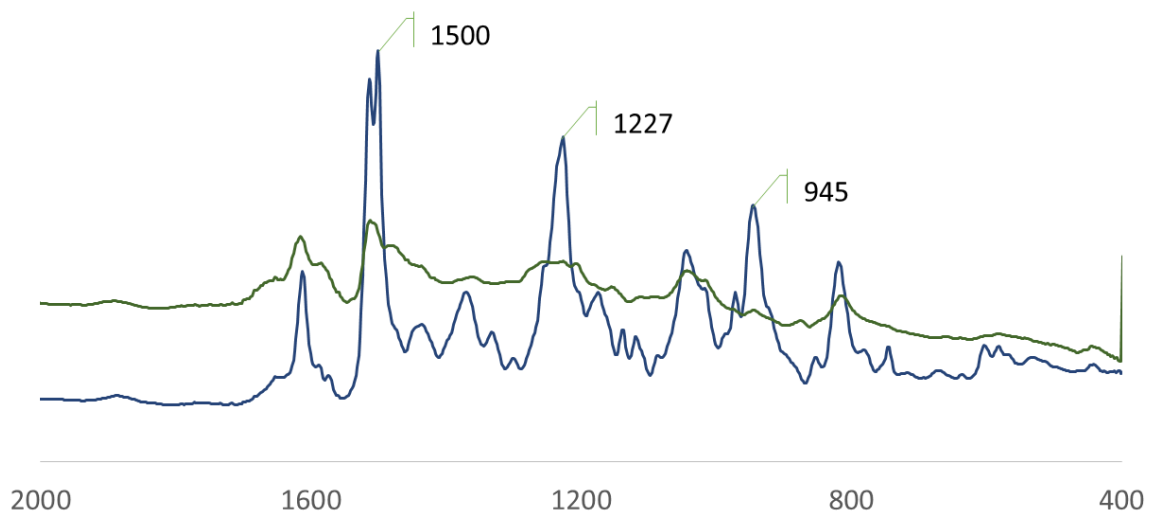


FIGURE 8.4 – Résultats FTIR pour de la T-DDM pure réticulée (courbe verte) et non réticulée (courbe bleue) dans la gamme de nombre d'onde la plus intéressante uniquement.

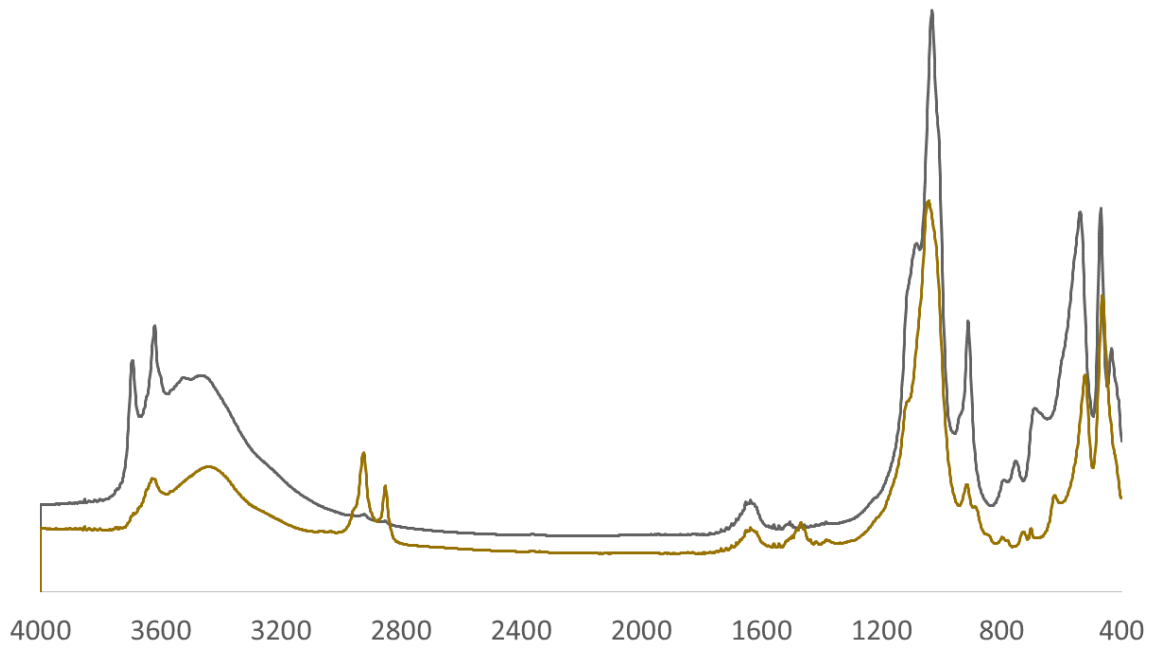


FIGURE 8.5 – Résultats FTIR pour de la cloisite 10 A (courbe dorée) et de l’halloysite (courbe argentée) pures.

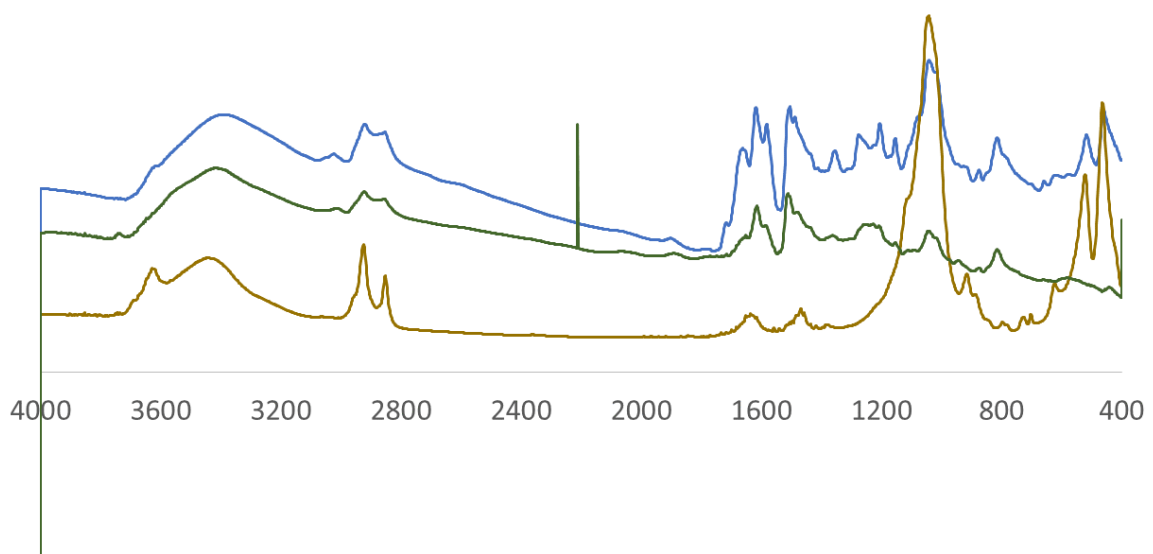


FIGURE 8.6 – Résultats FTIR pour de la cloisite 10 A (courbe dorée) et de la T-DDM pure réticulée (courbe verte). La courbe bleue est obtenue en analysant un mélange contenant 10% de cloisite 10 A soniqué 75min puis réticulé.

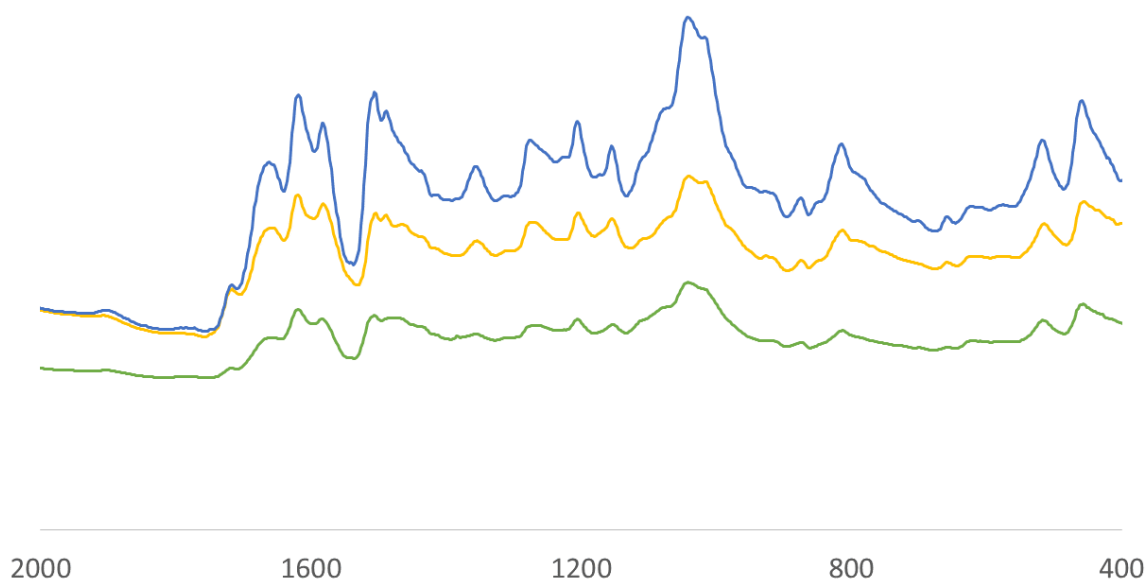


FIGURE 8.7 – Résultats FTIR pour des mélanges réticulés contenant 10% de cloisite 10 A ayant subi des temps de réticulation différents. 10min pour le spectre jaune, 75min pour le spectre bleu et 180min pour le spectre vert.

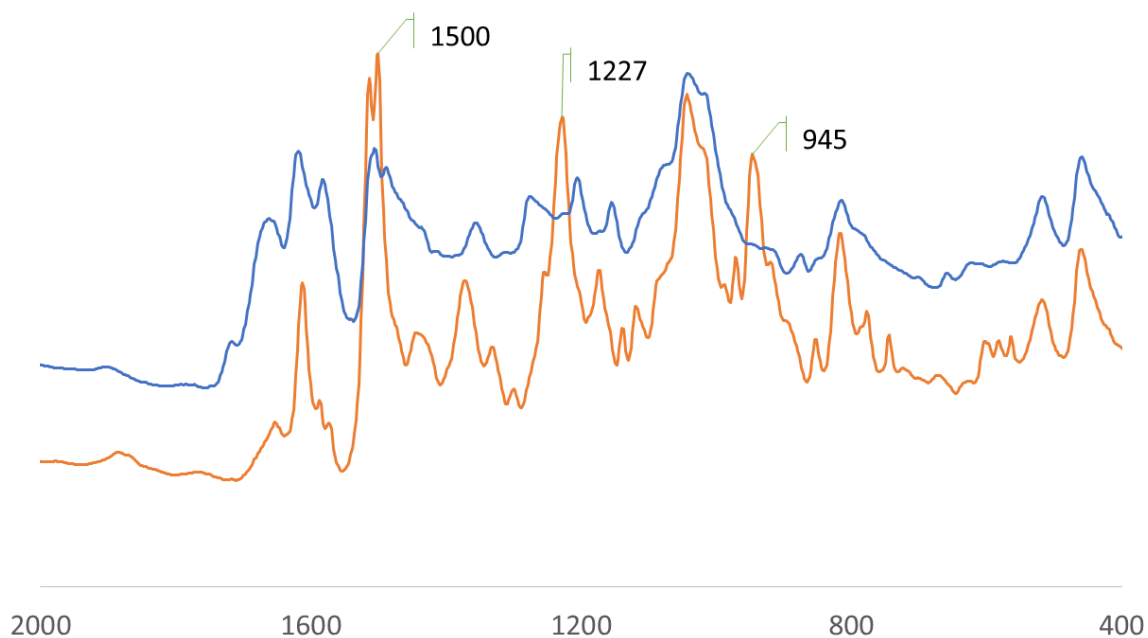


FIGURE 8.8 – Résultats FTIR pour des mélanges soniqués durant 75min et de même concentration en cloisite 10 A. Le spectre orange est issu d'un mélange et les valeurs de ses pics principaux sont notées. Le spectre bleu correspond à l'échantillon réticulé.

Conclusion

Les benzoxazines sont des matériaux présentant entre autre de bonnes propriétés thermiques. Former des nanocomposites à partir de résine benzoxazine et d'additifs connus pour influencer positivement ces propriétés semble donc une bonne idée.

Dans les faits, la réponse est plus nuancée. L'ajout de cloisite 10 A ou d'halloysite a permis d'augmenter le pourcentage de la masse de l'échantillon résistant à la dégradation lors d'une chauffe à 800°C. Dans le cas de l'halloysite, le début de la dégradation se fait à plus haute température au fur et à mesure que la concentration en argile augmente. Cependant, si cela est aussi valable pour de faibles concentrations en cloisite 10 A, au-delà d'un certain pourcentage d'argile, la dégradation s'amorce plus tôt en raison du fait que la cloisite 10 A pure se dégrade plus rapidement que la résine pure.

La grosse différence entre les deux types d'additif qui est observable en DSC est l'apparition d'un épaulement dans les courbes provenant d'échantillons contenant de la cloisite 10 A mais pas dans les autres. L'épaulement prend de plus en plus d'ampleur lorsque la concentration en argile et/ou le temps de mélange sont augmentés. Des tests ont permis de déterminer que cet épaulement provient d'un phénomène se passant uniquement aux interfaces entre la cloisite 10 A et la benzoxazine puisqu'une augmentation de la surface correspondante augmente le pic et que le phénomène s'arrête après un moment si la chauffe est suffisamment lente. L'analyse FTIR n'a pas permis de mettre en avant la formation de liaisons chimiques d'un nouveau type lors de la réticulation en présence de cloisite 10 A. Cela suggère que le phénomène qui a lieu est d'origine catalytique. Puisque la composition chimique de l'halloysite est la même que celle des feuilles de montmorillonite, la partie de la cloisite 10 A jouant le rôle de catalyseur est certainement les cations insérés entre ces feuilles.

En ce qui concerne la répartition des charges dans la résine, le comportement entre les deux argiles est une nouvelle fois différent. Tous les tests menés sur les mélanges à base d'halloysite indiquent que celle-ci reste principalement sous forme d'agrégats et les tubes se séparent rarement les uns des autres pour se disperser dans la résine. Le temps passé dans le bain à ultrason ne semble pas améliorer de façon satisfaisante l'éclatement des agrégats en plusieurs tubes solitaires. Par contre, les tubes eux-mêmes semblent souffrir de ce traitement et un passage trop long dans le bain les briserait sans défaire les agrégats.

Dans le cas de la cloisite 10 A, le mélange s'opère plus efficacement. Les résultats du SEM et de l'EDX ne permettent pas de comprendre grand-chose sur la dispersion de cette argile dans la résine mais les images TEM sont riches en informations. Les agrégats qui forment la poudre de cloisite 10 A pure ne sont plus visibles, cela même pour un temps de sonication de dix minutes et la concentration en argile la plus importante. Les images TEM révèlent que pour une concentration de 10% en argile, le mélange a l'air saturé. En regardant à de plus gros grossissements, il apparaît que l'argile s'exfolie tout de même et que de processus est légèrement plus important pour des temps de sonication plus long. Cela renforce l'idée que le phénomène responsable de l'épaulement DSC est dépendant de la surface de contact entre la résine et l'argile.

Les images obtenues pour une faible concentration en cloisite 10 A montrent que les grosses structures visibles dans les échantillons riches en argile ne sont pas présentes et résultent bien d'une trop grande proportion en cloisite 10A.

Il ressort de tout ça que la cloisite 10 A est un additif intéressant mais que l'utilisation d'une quantité de 10% dans les mélanges n'est pas nécessaire. Cela complique le processus de mélange et se traduit par la dégradation de certaines propriétés comme la baisse de la température à laquelle les échantillons commencent à se dégrader et une diminution de la T_g . La cloisite 10 A est également intéressante de par sa capacité à catalyser la réaction de réticulation de la résine. Cependant, la réalisation d'échantillons non poreux a été un véritable casse-tête tout au long de ce mémoire et semble compromettre la faisabilité d'exploiter un jour ces mélanges dans des applications nécessitant un matériau plein.

Quant à l'halloysite, sa faible capacité à se mélanger avec la résine n'apporte pas d'effet spectaculaire sur celle-ci. Toutefois, une légère amélioration du charbonnement et des températures de dégradation est observée à chaque fois que la concentration est augmentée. Un passage prolongé dans le bain à ultrason n'est clairement pas la bonne option pour améliorer la dispersion des tubes puisqu'aucun effet n'est clairement visible et que cela entraîne une dégradation des tubes.

La réalisation de tests supplémentaires est une piste à envisager. Par exemple, la montmorillonite posséderait selon la littérature la capacité d'augmenter la résistance au feu. Un test sur différents échantillons contenant plus ou moins de cloisite 10 A où l'on évalue la concentration en oxygène nécessaire à maintenir une flamme serait une façon de vérifier si cela est vrai pour les mélanges créés dans ce mémoire.

Pour améliorer les résultats obtenus avec l'halloysite, d'autres méthodes de mélanges peuvent être investiguées. Par exemple, procéder au mélange en deux temps. Premièrement mettre l'halloysite dans une matrice où les tubes se séparent facilement. Puis mettre le tout en présence de la matrice principale en espérant que les tubes ne se rapprochent pas les uns des autres.

Bibliographie

- [1] W. J. Burke, Carl Weatherbee, *3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of Polyhydroxybenzenes with N-Methylolamines*, J. Am. Chem. Soc., (1950), 72 (10), pp 4691–4694
- [2] W. J. Burke, J. L. Bishop, E. L. Mortensen Glennie, W. N. Bauer Jr., *A New Aminoalkylation Reaction. Condensation of Phenols with Dihydro-1,3-oxazines*, J. Org. Chem., (1965), 30 (10), pp 3423–3427
- [3] Harold P. Higginbottom, Manuel F. Drumm, *Process for deposition of resin dispersions on metal substrates*, Brevet US 4557979 A
- [4] Yiqun Wang, Guanglei Wu, Kaichang Kou, Chen Pan, Ailing Feng, *Mechanical, thermal conductive and dielectrical properties of organic montmorillonite reinforced benzoxazine/cyanate ester copolymer for electronic packaging*, J Mater Sci : Mater Electron, 27 :8279–8287, (2016)
- [5] Frederick W. Holly, Arthur C. Cope, *Condensation Products of Aldehydes and Ketones with o-Aminobenzyl Alcohol and o-Hydroxybenzylamine*, J. Am. Chem. Soc., 66 (11), pp 1875–1879, (1944)
- [6] Xin Ning, Hatsuo Ishida, *Phenolic materials via ring-opening polymerization : Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers*, Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry Volume 32, Issue 6, pages 1121–1129, (1994)
- [7] Hamerton I and Mooring L, *The use of thermosets in aerospace applications, in Thermosets, Structure, Properties and Applications*, ed. by Guo Q. Woodhead Publishing, Oxford, Chap. 7, pp. 189–227, (2012)
- [8] Sorina-Alexandra Gârea, Horia Iovu, Alina Nicolescu, Calin Deleanu, *Thermal polymerization of benzoxazine monomers followed by GPC, FTIR and DETA*, Elsevier, Polymer Testing 26 (2007) 162-171
- [9] Thanyalak Chaisuwan, Hatsuo Ishida, *High-performance maleimide and nitrile-functionalized benzoxazines with good processibility for advanced composites applications*, Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci 101 : 548–558, (2006)
- [10] Hatsuo Ishida, Douglas J. Allen, *Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines*, Journal of polymer science, Volume 34, Issue 6, Pages 1019–1030 (1996)
- [11] Xin Liu, Yi Gu, *Study on the volumetric expansion of benzoxazine curing with different catalysts*, Wiley Periodicals, Inc. J Appl Polym Sci 84 : 1107–1113, (2002)
- [12] Tulay Y.Inan, Birsen Y.Karaca, H.Dogan, *Synthesis and Characterizations of Polybenzoxazines from Coal-Based Products via Microwave and Conventional Heat Treatments*, Wiley Periodicals, Inc. J. Appl. Polym. Sci. 128 : 2046–2055, (2013)
- [13] S.A.Gârea, H.Iovu, A.Nicolescu, C.Deleanu, *A new strategy for polybenzoxazine-montmorillonite nanocomposites synthesis*, Elsevier, Polymer Testing 28, 339-347, (2009)
- [14] Ying-Xuan Liu, He-Ming Ma, Yun Liu, Jin-Jun Qiu, Cheng-Mei Liu, *A well-defined poly(vinyl benzoxazine) obtained by selective free radical polymerization of vinyl group in bifunctional benzoxazine monomer*, Elsevier, Polymer 82 (2016) 32-39

- [15] Ludovic Dumas, Leïla Bonnaud, marjorie Olivier, Marc Poorteman, Philippe Dubois, *Bio-based high performance thermosets : Stabilisation and reinforcement of eugenol-based benzoxazine networks with BMI and CNT*, Elsevier, European Polymer Journal 67 (2015) 494-502
- [16] Ludovic Dumas, Leïla Bonnaud, Marjorie Olivier, Marc Poorteman, Philippe Dubois, *High performance bio-based benzoxazine networks from resorcinol and hydroquinone*, Elsevier, European Polymer Journal 75 (2016) 486-494
- [17] G.P.Cao, W.J.Chen, W.B.Liu, *Synthesis and thermal properties of the thermosetting resin based on cyano functionalized benzoxazine*, Elsevier, Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 739-744
- [18] Kan Zhang, Hatsuo Ishida, *Thermally stable polybenzoxazines via ortho-norbornene functional benzoxazine monomers : Unique advantages in monomer synthesis, processing and polymer properties*, Elsevier, Polymer 66 (2015) 240-248
- [19] Tarek Agag and Tsutomu Takeichi, *Novel Benzoxazine Monomers Containing p-Phenyl Propargyl Ether : Polymerization of Monomers and Properties of Polybenzoxazines*, ACS, Macromolecules (2001), 34, 7257-7263
- [20] H.J. Kim, Z. Brunovska, H. Ishida, *Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers*, Elsevier, Polymer 40 (1999) 6565-6573
- [21] B.S.Rao, Aruna Palanisamy, *Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol : Thermal and viscoelastic properties*, Elsevier, European Polymer Journal 49 (2013) 2365-2376
- [22] Kan Zhang, Qixin Zhuang, Xiaoyun Liu, Guang Yang, Ruilong Cai, and Zhewen Han, *A New Benzoxazine Containing Benzoxazole-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and the Corresponding Polybenzoxazine Nanocomposites*, ACS publications, Macromolecules (2013), 46, 2696-2704
- [23] Qiao Chenc, Riwei Xua, Dingsheng Yu, *Multiwalled carbon nanotube/polybenzoxazine nanocomposites : Preparation, characterization and properties*, Elsevier, Polymer Volume 47, Issue 22, (2006), Pages 7711-7719
- [24] Revathi Rajamanikam, Prabunathan Pichaimani, Manmohan Kumar, Alagar Muthukaruppan, *Optical and thermomechanical behavior of benzoxazine functionalized ZnO reinforced polybenzoxazine nanocomposites*, Polym Compos. doi : 10.1002/pc.23758 (2015)
- [25] Siqi Huo, Jun Wang, Shuang Yang, Bin Zhang, Yushan Tang, *A phosphorus-containing phenolic derivative and its application in benzoxazine resins : Curing behavior, thermal, and flammability properties*, J. APPL. POLYM. SCI. (2016)
- [26] Ching Hsuan Lin, Sheng Xiong Cai, Tsu Shang Leu, Ting Yu Hwang, Hao Hsin Lee, *Synthesis and Properties of Flame-Retardant Benzoxazines by Three Approaches*, Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, Vol. 44, 3454-3468 (2006)
- [27] Hongquiang Yan, Chuang Sun, Zhengping Fang, Xiaoqing Liu, Jun Zhu, Hao Wang, *Synthesis of an intrinsically flame retardant bio-based benzoxazine resin*, Elsevier, Polymer 97 (2016) 418-427
- [28] Chia-Yun Hsieh, Wen-Chiung Su, Chuan-Shao Wu, Liang-Kai Lin, Keh-Ying Hsu, Ying-Ling Liu, *Benzoxazine-containing branched polysiloxanes : Highly efficient reactive-type flame retardants and property enhancement agents for polymers*, Elsevier, Polymer 54 (2013) 2945-2951
- [29] Xiaorui Zhang, Lizhu Liu, Yang Yu, Ling Weng, *Flame-Retardant Mechanism of Benzoxazine Resin with Triazine Structure*, Advances in Polymer Technology, Vol. 00, No. 0, (2016).
- [30] Faheem Uddin, *Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals*, Metallurgical and Materials Transactions A. Volume 39. 2804- 2814 (2008)

- [31] Djoudi A. Krim NEDJAH A. RAOUF, *Stabilisation des sols gonflants*, Université SOUK AHRAS - Master en Géotechnique (2015)
- [32] M.Hernandez, B.Sixoub, J.Ducheta, H.Sautereau, *The effect of dispersion state on PMMA-epoxy-clay ternary blends : In situ study and final morphologies*, Elsevier, Polymer 48 (2007) 4075-4086
- [33] Yiqun Wang, Guanglei Wu, Kaichang Kou, Chen Pan, Ailing Feng, *Mechanical, thermal conductive and dielectrical properties of organic montmorillonite reinforced benzoxazine/cyanate ester copolymer for electronic packaging*, J Mater Sci : Mater Electron (2016) 27 :8279-8287
- [34] M.R. Vengatesan, S. Devaraju, K. Dinakaran, M. Alagar, *Studies on Thermal and Dielectric Properties of Organo Clay and Octakis (dimethylsiloxypropylglycidylether) Silsesquioxane Filled Polybenzoxazine Hybrid Nanocomposites*, POLYMER COMPOSITES (2011) 1701-1711
- [35] Balbir Singh, *Why does halloysite roll? - A new model*. Clays and Clay Minerals, 44(2) :191-196, (1996)
- [36] Elshad Abdullayev, Yuri Lvov, *Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation : release control with end stoppers*, Journal of Materials Chemistry, Issue 32, (2010)
- [37] Mingxian Liu, Baochun Guo, Mingliang Du, Xiaojia Cai and Demin Jia, *Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems*, Nanotechnology volume 18 number 45 (2007)
- [38] Jérémie Horion, *Mesure du module élastique de nanotubes d'halloysite par microscopie AFM*, Mémoire à l'UCL (2012)
- [39] H.Ismail, B.K.Tan, Neng Sri Suharty, Salmah Husseinsyah, A.G. Supri, *Effects of Halloysite Nanotubes on the Properties of Polypropylene/(Recycled Natural Rubber Gloves)/(Halloysite Nanotubes Composites)*, JOURNAL OF VINYL and ADDITIVE TECHNOLOGY (2016)
- [40] M.Liu, B.Guo, M.Du, D.Jia, *Drying induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinylalcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film*, Appl.Phys.A88,391-395(2007)
- [41] Parthajit Pal, Mrinal Kanti Kundu, Asish Malas, Chapal Kumar Das, *Compatibilizing Effect of Halloysite Nanotubes in Polar-Nonpolar Hybrid System*, J. APPL. POLYM. SCI. (2014)
- [42] R.Nakamura, A.N.Netravali, A.B.Morgan, M.R.Nyden and J.W.Gilman, *Effect of halloysite nanotubes on mechanical properties and flammability of soy protein based green composites*, Fire Mater. (2013) ; 37 :75-90
- [43] T.V.Brantseva, S.O.Ilyin, I.Yu.Gorbunova, S.V.Antonov, Yu.M.Korolev, M.I.Kerber, *Epoxy reinforcement with silicate particles : Rheological and adhesive properties - Part II : Characterisation of composites with halloysite*, Elsevier, International Journal of Adhesion and Adhesives Volume 68 (2016) Pages 248-255
- [44] Yueping Ye, Haibin Chen, Jingshen Wu, Chi Ming Chan, *Evaluation on the thermal and mechanical properties of HNT-toughened epoxy/carbon fibre composites*, Elsevier, Composites : Part B 42 (2011) 2145-2150
- [45] Larissa N.Carli, Janaina S.Crespo, Raquel S.Mauler, *PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite : The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties*, Elsevier, Composites : Part A 42 (2011) 1601-1608
- [46] A.Alhuthali, I.M.Low, *Water absorption, mechanical, and thermal properties of halloysite nanotube reinforced vinyl-ester nanocomposites*, J Mater Sci (2013) 48 :4260-4273
- [47] H. Alamri, I. M. Low, *Microstructural, Mechanical, and Thermal Characteristics of Recycled Cellulose Fiber-Halloysite-Epoxy Hybrid Nanocomposites*, POLYMER COMPOSITES (2012), 589-600

- [48] Arnaud Delcorte. MAPR2631 - Surface Analysis. Cours magistral du master [120] : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, Université Catholique de Louvain, (2016). Cours 2 - Electron-matter interactions
- [49] Arnaud Delcorte. MAPR2011 - Molecules and materials analysis. Cours magistral du master [120] : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, Université Catholique de Louvain, (2016). Cours 6 - ELECTRON-MATTER INTERACTION AND ELECTRONIC MICROSCOPIES
- [50] A. J. Kovacs, *La contraction isotherme du volume des polymères amorphes*, J. Polym. Sci. (1958), 30, 131
- [51] Alain Jonas, MAPR2019 - Polymer Science and Engineering. Cours magistral du master [120] : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, Université Catholique de Louvain, (2015). Partie physique - Chapitre 4 : Polymer glasses and the glass transition
- [52] Sophie Hermans. MAPR2011 - Molecules and materials analysis. Cours magistral du master [120] : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, Université Catholique de Louvain, (2016). Cours 3 - SPECTROSCOPIC METHODS – BASICS
- [53] Sophie Hermans. MAPR2011 - Molecules and materials analysis. Cours magistral du master [120] : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, Université Catholique de Louvain, (2016). Cours 4 - Absorption/emission spectro : Infrared
- [54] Kubra Dogan Demir, Mehmet Atilla Tasdelen, Tamer Uyar, Asei William Kawaguchi, Atsushi Sudo, Takeshi Endo, Yusuf Yagci1, *Synthesis of Polybenzoxazine/Clay Nanocomposites by In Situ Thermal Ring-Opening Polymerization Using Intercalated Monomer*, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A : POLYMER CHEMISTRY (2011), 49, 4213–4220

