UCL Université catholique de Louvain

École polytechnique de Louvain (EPL)

Effet de synergie entre du phénoxy et des CSRs sur la ténacité d'une résine époxy hautement réticulée

Mémoire présenté par
Sarah GABRIEL

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

Promoteur(s)
Christian BAILLY

Lecteur(s)
Wael BALLOUT, Jacques DEVAUX , Thomas PARDOEN

Année académique 2016-2017

Remerciements

J'adresse mes remerciements aux personnes qui m'ont aidée dans la réalisation de ce mémoire.

En préalable, ces remerciements vont au corps professoral de l'EPL, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploie de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

Je tiens à remercier grandement Monsieur Christian Bailly, Professeur Ordinaire à l'Ecole Polytechnique de Louvain (EPL) de l'Université Catholique de Louvain (UCL). En tant que Promoteur de ce mémoire, il m'a accueilli dans son service et m'a permis d'œuvrer dans le passionnant domaine de l'étude des matériaux.

Je souhaite particulièrement remercier Monsieur Wael Ballout pour son aide, son soutien et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de cette année pour me permettre de mener mon travail à son terme.

Je remercie également chaleureusement Monsieur Pascal Van Velthem pour sa contribution à mon travail de recherche. Il s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de cette étude.

J'adresse aussi ma gratitude à Madame Sabine Bebelman pour son aide avec la spectroscopie infrarouge, Madame Pascale Lipnik pour la réalisation des observations TEM et Monsieur Jean-Marc pour l'usinage des nombreuses éprouvettes SENB.

J'adresse enfin ma reconnaissance à mes parents, mes grands-parents, mes proches et mes amis pour leurs soutiens et leurs encouragements durant mes cinq années d'étude.

Enfin, Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à mes recherches et à l'élaboration de ce mémoire.

Résumé

Les résines époxy sont utilisées dans de nombreuses applications en raison de leurs propriétés très intéressantes, à savoir de très bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques, une bonne adhésion, une excellente résistance à la corrosion et aux solvants et une faible densité. Ces applications comprennent les additifs, les revêtements et particulièrement les matrices des matériaux composites. Ces résines sont cependant limitées dans leurs applications par une faible résistance à la propagation des fissures. Ceci est dû au réseau de réticulation dense qui les compose. Pour augmenter leur ténacité, plusieurs méthodes sont possibles mais l'ajout d'une seconde phase est la plus courante.

Ce travail est centré sur deux types d'additifs. Le premier est un thermoplastique appelé phénoxy. Il est utilisé sous la forme de particules de PKHH. Le second type d'additif est un produit constitué de particules nommées *core-shell rubber* pré-dispersées dans la résine époxy tétrafonctionnelle TGDDM. Ces produits sont dénommés Kane Ace. Cette résine est celle qui est utilisée dans ce travail. Le durcisseur utilisé est le DDS. L'objectif de ce travail est d'améliorer la ténacité de la résine époxy hautement réticulée par l'ajout de ces additifs sous différentes proportions sans amoindrir les autres propriétés du matériau.

Différents paramètres sont étudiés dans ce travail, le premier étant l'influence de la proportion en additif dans le système époxy modifié. L'influence du temps de mélange est un autre paramètre évalué. Enfin, la synergie entre les différents additifs est aussi étudiée à travers différentes techniques de caractérisation.

L'ajout de PKHH comme seconde phase permet d'obtenir des résultats probants en matières d'augmentation de la ténacité. Ces systèmes sont cependant limités par leur forte viscosité et leur faible tenue mécanique. L'augmentation du temps de mélange est favorable à l'augmentation de la ténacité du système sans que cela ait une influence sur la tenue mécanique du matériau. L'ajout de CSRs permet de combiner une forte augmentation de la ténacité, une faible chute du module sur une large gamme de température et une faible viscosité. Une importante synergie a été observée pour le système époxy modifié avec 18% de PKHH et 2% de Kane Ace.

Abstract

Epoxy resins are used in many applications because of their very interesting properties, namely very good mechanical, electrical and thermal properties, good adhesion, excellent corrosion and solvents resistance as well as a low density. The applications include additives, coatings and particularly the matrices of composite materials. These resins are however limited in their applications by a slight resistance to the crack propagation. This is due to the dense crosslinking network that make them up. To increase their toughness, several methods exist but the addition of a second phase is the most used.

This work focuses on two types of additives. The first is a thermoplastic called phenoxy. It is used in the form of PKHH particles. The second type of additive is a product consisting of particles, called core-shell rubber, pre-dispersed in a tetrafunctional epoxy resin TGDDM. These products are referred to as Kane Ace. This resin is the one which will be used throughout this work. The hardener used is the DDS. The goal of this research is to improve the toughness of the highly crosslinked epoxy resin by adding these additives in different proportions without diminishing the other properties of the material.

Different parameters are studied in this study, the first being the influence of the proportion in the additive in the modified epoxy system. The influence of the time of mixing is another factor which is evaluated. Finally, the synergy between the various additives is studied through different characterization techniques.

The addition of PKHH as a second phase allows to obtain convincing results in terms of quality improvement. These systems are still limited by their high viscosity and low mechanical property. The increase in the mixing time is favorable for increasing the capacity of the system without affecting the modulus of the material. Adding CSRs makes it possible to combine a strong increase in toughness, a low drop of the module over a wide temperature range and a low viscosity. Significant synergy was observed for the modified epoxy system with 18% PKHH and 2% Kane Ace.

Table des matières

Liste des abréviations et symboles **vii**

Liste des abréviations et symboles **viii**

Liste des figures **xiv**

Liste des tableaux **xvi**

Introduction **1**

I État de l'art **4**

1 Matériaux composites **5**
1.1 Matériaux constitutifs . . . 5
1.1.1 Matrice . . . 5
1.1.2 Renforts . . . 6
1.1.3 Charges et additifs . . . 7
1.2 Qualité de l'interface et mécanismes d'endommagements . . . 8
1.3 Propriétés des matériaux composites . . . 9
1.3.1 Densité . . . 9
1.3.2 Propriétés mécaniques . . . 9
1.3.3 Propriétés mécaniques spécifiques . . . 10

2 Système époxy **12**
2.1 Résines époxy . . . 12
2.1.1 Groupe époxyde . . . 12
2.1.2 Monomères utilisés dans les résines époxy . . . 13
2.1.3 Liens entre la structure moléculaire et les propriétés des époxy . . . 13
2.1.4 Synthèse de la résine TGDDM . . . 14
2.2 Agent de réticulation . . . 15
2.3 Mécanisme de réticulation . . . 15
2.3.1 Première réaction . . . 15
2.3.2 Deuxième réaction . . . 16
2.3.3 Troisième réaction . . . 17
2.3.4 Formation du réseau . . . 17
2.3.5 Changement en volume libre dans la structure . . . 18
2.3.6 Phénomènes de gélification, de vitrification et de dégradation . . . 19
2.3.6.1 Diagramme TTT . . . 19
2.3.6.2 La gélification . . . 20
2.3.6.3 La vitrification . . . 22
2.3.6.4 La dégradation . . . 22

2.3.7 Conversion et cinétique de réaction . . . 22

3 Renforcement du système époxy par des additifs 24
3.1 Étude des mélanges de polymères . . . 24
3.1.1 Critères de miscibilité . . . 25
3.1.2 Influences de l'enthalpie et de l'entropie de mélange . . . 26
3.1.3 Diagrammes de phase . . . 27
3.1.4 Morphologies résultantes . . . 29
3.2 Étude mécanique . . . 30
3.2.1 Mécanismes d'endommagements et de rupture du système époxy . . . 30
3.2.2 Mécanique de la rupture . . . 31
3.2.2.1 Généralité sur la mécanique linéaire élastique de la rupture . . . 32
3.2.2.2 Facteur d'intensité de contrainte . . . 32
3.2.2.3 Taux de restitution d'énergie . . . 33
3.2.2.4 Lien entre le facteur d'intensité de contrainte et le taux de restitution de l'énergie . . . 33
3.2.2.5 Critère de Griffith . . . 33
3.2.2.6 Résistance à la propagation de la fissure . . . 34
3.2.3 Mécanismes de renforcement d'un système époxy . . . 34
3.2.3.1 Mécanismes de renforcement associé aux particules thermoplastiques . . . 34
3.2.3.2 Mécanismes de renforcement associés aux particules *core-shell-rubber* . . . 39
3.3 Application aux systèmes époxy modifiés avec du phénoxy . . . 40
3.4 Application aux systèmes époxy modifiés avec particules de type *core-shell rubber* 44
3.5 Systèmes combinant plusieurs agents ténacifiants . . . 45

II Matériaux et méthodes 49

4 Matériaux 50
4.1 Résine époxy (TGDDM) . . . 50
4.2 Agent de réticulation (DDS) . . . 51
4.3 Phénoxy . . . 51
4.4 *Core-shell rubbers* (CSRs) . . . 52
4.4.1 Kane Ace A . . . 52
4.4.2 Kane Ace B . . . 53

5 Méthodes 54
5.1 Réalisation des mélanges . . . 54
5.2 Techniques de caractérisation . . . 57
5.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) . . . 57
5.2.2 Flexion trois points . . . 58
5.2.2.1 Préparation des échantillons . . . 58
5.2.2.2 Tests de flexion trois points (SENB) . . . 59
5.2.2.3 Analyse des pré-fissures au binoculaire . . . 60
5.2.2.4 Méthode de calcul des G_{IC} et K_{IC} . . . 60
5.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) . . . 61
5.2.4 Analyse mécanique dynamique (DMA) . . . 62
5.2.5 Tests rhéologiques . . . 63
5.2.6 Microscopie électronique à balayage (SEM) . . . 64
5.2.7 Microscopie électronique en transmission (TEM) . . . 65

III Résultats et discussion **67**

6 Analyse de l'influence de la proportion en phénoxy sur les propriétés du système époxy modifié pour différents temps de mélange **69**
6.1 Analyse mécaniques dynamiques (DMA) 69
6.2 Étude rhéologique 73
6.3 Étude de l'amélioration de la ténacité 77
6.4 Analyse des faciès de rupture (SEM) 79
6.5 Synthèse des résultats 84

7 Analyse de l'influence de la proportion en *core-shell rubber* sur les propriétés du système époxy modifié pour des particules de nature différente **87**
7.1 Détermination de la composition du Kane Ace B (FTIR) 87
7.2 Étude rhéologique 89
7.3 Analyse de la morphologie (TEM) 92
7.4 Étude de l'amélioration de la ténacité 94
7.5 Analyse des faciès de rupture (SEM) 94
7.6 Synthèse des résultats 96

8 Analyse de l'influence des différentes proportions en phénoxy et en CSR sur les propriétés du système époxy ternaire **98**
8.1 Analyse thermique (DSC) 98
8.2 Analyse mécanique dynamique (DMA) 101
8.3 Étude rhéologique 105
8.4 Analyse de la morphologie 108
8.5 Étude de l'amélioration de la ténacité 110
8.6 Analyse des faciès de rupture (SEM) 113
8.7 Synthèse des résultats 117

Conclusion et perspectives **120**

Références bibliographique **122**

Annexes **129**
8.7.1 Courbes de viscosité 129

Liste des abréviations

CSR	Core Shell Rubber
CNT	Carbon Nanotube
CTBN	Carboxyl-Terminated Butadiene and butadiene-acrylonitrile copolymers
DDM	Diamino Diphenyl Methane
DDS	4,4-Diamino Diphenyl Sulphone
DGEB	Diglycidyl ether of butanediol
DGEBA	Di Glycidyl Ether de Bisphenol A
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
HDDGE	Hexaneiol Diglycidylether
LCST	Lower Critical Solution Temperature
LEFM	Linear Elastic Fracture Mechanics
PBb	Poly Butadiene
PEI	Poly Ether Imide
PES	Poly Ether Sulfone
PMMA	Poly(Methyl Methacrylate)
RTM	Resin Transfer Molding
SEM	Scanning Electronic Microscopy
SENB	Single-Edge-notch Bending
SQRTM	Same Qualified Resin Transfer Molding
TEM	Transmission Electronic Microscopy
TGAP	Tri-Glycidyl para-Amino Phenol
TGDBBz	Tetra Glycidyl of Diaminobibenzyl
TGDDE	Tetra Glycidyl of Diaminodiphenylether
TGDDM	Tetra Glycidyl 4,4-Diamino Diphenyl Methane
TTT	Temps Température Transformation
UCST	Upper Critical Solution Temperature

Liste des symboles

a	Longueur de la pré-fissure
E'	Module de conservation en traction
E"	Module de perte en compression
E*	Module complexe
$\widetilde{E}_b$	Limite supérieure du module de Young du composite
$\widetilde{E}_h$	Limite inférieure du module de Young du composite
E_m	Module de Young de la matrice
E_r	Module de Young du renfort
f	Fraction volumique
F	Force
ΔG_m	Enthalpie libre de mélange
G'	Module de conservation en cisaillement
G"	Module de perte en cisaillement
G_{Ic}	Taux de restitution de l'énergie critique
g_v	Enthalpie libre par unité de volume
ΔH_m	Enthalpie de mélange
K_{Ic}	Facteur d'intensité de contraintes critique
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en poids
P	Énergie potentielle
R	Constante des gas parfaits
ΔS_m	Entropie de mélange
S_N	Substitution Nucléophile
T	Température
tan δ	Facteur de perte
t_g	Temps de gel
T_g	Température de transition vitreuse
U	Énergie
u	Déplacement
u_c	Déplacement corrigé
V	Volume du mélange
V_r	Volume de référence

α	Taux de conversion
γ_s	Énergie de surface
η	Viscosité
μ	Potentiel chimique
ν	Coefficient de Poisson
$\widetilde{\rho}$	Densité du composite
ρ_m	Densité de la matrice
ρ_r	Densité du renfort
σ	Contrainte
σ_Y	Résistance à la traction
χ_{AB}	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins

Liste des figures

1 Pourcentage en poids des différents matériaux constituant la structure du Boeing 787 [8]. 2

1.1 Distinction entre les différents types de renforts dans une matrice (en bleu) constituant un matériau composite. 7
1.2 Mécanismes d'endommagement d'un composite renforcé avec des fibres [13]. . . . 8
1.3 Valeurs prédites par les limites inférieures et supérieures du module de Young en fonction de la densité pour un composite formé d'une résine époxy et de renfort sous forme de fibres de carbone, verre ou carbure de silicium. f représente la fraction volumique du renfort et M les critères d'excellences [15]. 10
1.4 Module spécifique en fonction de la rigidité spécifique des matériaux [30]. 11

2.1 Représentation d'un groupe époxyde [36]. 13
2.2 Représentation d'un oxirane [36]. 13
2.3 Représentation d'un époxyde terminal [36]. 13
2.4 Synthèse de la résine TGDDM [41]. 14
2.5 Réaction entre un époxyde et une amine primaire : (a) attaque nucléophile et ouverture du cycle époxyde ; (b) réarrangement des électrons [44]. 16
2.6 Réaction entre un époxyde et l'amine secondaire obtenu à la première étape [44]. 16
2.7 Réaction d'éthérification [50]. 17
2.8 Création du réseau dans la structure moléculaire d'un époxy [44]. 18
2.9 Changement de volume d'un polymère amorphe en fonction de la température [39]. 19
2.10 Diagramme TTT pour (a) un matériau thermodurcissable, (b) le système TGDDM/DDS [53]. 20
2.11 Viscosité du système TGDDM/DDS en fonction du temps pour différentes températures isothermes [56]. 21
2.12 Détermination du temps de gel : (a) module de perte et module de conservation en fonction du temps, (b) facteur de perte en fonction du temps [59]. 21
2.13 Spectres FTIR du système TGDDM/DDS pour différents temps de cuisson (en minutes) [60]. 22
2.14 Conversion des groupes époxydes en fonction du temps pour différentes températures de chauffe isothermes [64]. 23
2.15 Degré de conversion en fonction de la température de transistion visqueuse pour une résine époxy [65]. 23

3.1 Diagramme de l'enthalpie libre d'un système à deux constituants en fonction de la fraction volumique d'une des deux espèces pour une température donnée [66]. 26
3.2 (a) Courbe d'enthalpie libre de mélange en fonction de la composition pour une température T_0 ; (b) Diagramme de phase Température - Composition UCST avec les courbes binodale et spinodale [67]. 28
3.3 Diagrammes Température - Composition en fonction de la conversion du système (α) : (a) comportement LCST et (b) comportement UCST [68]. 29

3.4 Morphologies résultantes d'un mélange de deux polymères [66]. 30
3.5 Différents types de rupture des systèmes époxy : (a) rupture fragile stable, (b) rupture fragile instable et (c) rupture ductile stable [77]. 31
3.6 Différents modes d'ouverture de la fissure [70]. 32
3.7 Mécanismes d'augmentation de la ténacité des systèmes époxy associés à l'ajout de particules thermoplastiques : (1) épinglage des fissures, (2) pontage des fissures, (3) déviation du front de fissures, (4) plastification des particules, (5) plastification des particules induisant des bandes de cisaillement et (6) micro-fissuration [80]. . 35
3.8 Mécanisme d'épinglage et de courbure des fissures des systèmes époxy modifiés avec des particules thermoplastiques [83]. 35
3.9 Image SEM des mécanismes d'épinglage (A) et de courbure (B) des fissures des systèmes époxy modifiés avec des particules thermoplastiques [87]. 36
3.10 Image SEM du mécanisme de pontage des fissures des systèmes époxy modifiés avec des particules thermoplastiques [88]. 37
3.11 Image SEM des mécanismes de déviation du front de fissures des systèmes époxy modifiés avec des particules thermoplastiques [92]. 38
3.12 Schéma des mécanismes ténacifiants associés à l'ajout de particules de CSR dans une résine époxy [93]. 39
3.13 Image SEM du faciès de rupture d'une résine époxy modifiée avec des CSRs montrant la décohésion des particules et la croissance des vides [95]. 40
3.14 Réaction d'éthérification entre le groupement hydroxyle du phénoxy et un groupement époxyde restant de réseau TGDDM/DDS [100]. 42
3.15 Valeurs de G_{Ic} pour un système époxy modifié par des particules de CSRs et de silices avec et sans ajout de diluant [116]. 47

4.1 Représentation de la résine tetraglycidyl 4,4′-diaminodiphenylmethane (TGDDM) [121]. 50
4.2 Représentation de l'agent de réticulation 4,4-diaminodiphenylsulfone (DDS) [122] 51
4.3 Représentation de la résine phénoxy (polyhydroxyether) [125]. 51
4.4 Représentation d'un *core-shell rubber* et de la pré-dispersion des particules dans matrice époxy [126]. 52
4.5 Représentation de la molécule de polybutadiene sous ses différentes formes [128]. 53
4.6 Représentation de la molécule de poly(methyl methacrylate). 53

5.1 Graphe de la température en fonction du temps représentant le cycle de cuisson des mélanges. 56
5.2 Schéma de la technique de spectroscopie FTIR [130]. 58
5.3 Schéma d'une éprouvette SENB [131]. 58
5.4 Montage pour le test de flexion trois points. 59
5.5 Analyse des micro-fissures au binoculaire : a. pré-fissure trop petite, b. pré-fissure correcte, c. pré-fissure trop grande. 60
5.6 Courbe force (P) -déplacement (u) résultant d'un test de flexion trois points [131]. 61
5.7 Schéma du montage à respecter pour les tests rhéologiques [104]. 63
5.8 Cycle appliqué pour les tests rhéologiques. 64
5.9 Représentation de la poire d'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la matière [130]. 65
5.10 Schéma du principe de fonctionnement du TEM [132]. 66

6.1 Courbes du module de conservation, du module de perte et du facteur de perte en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS 70

6.2 Courbes du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS et les systèmes modifiés avec 15% de PKHH (slurry et homogène). 71
6.3 Graphe de la viscosité de la résine en fonction de la température pour les systèmes époxy modifiés avec des particules de PKHH. 74
6.4 Graphe de la viscosité en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec des particules de PKHH. L'encadré correspond au temps de gel associé à ces systèmes. 75
6.5 Graphe du temps de gel en fonction de la proportion en PKHH dans le système époxy avec des temps de mélange différents. 76
6.6 Graphe de la viscosité en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec 20% de PKHH en mode slurry et homogène. L'encadré correspond à la variation des modules de conservation de ces systèmes. 77
6.7 Graphe de G_{Ic} et de K_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH dans le système époxy. 78
6.8 Graphe de G_{Ic} et de K_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH dans le système époxy et du temps de mélange appliqué. 79
6.9 Image SEM du faciès de rupture du système de référence TGDDM/DDS. 80
6.10 Images SEM du faciès de rupture du système époxy modifié avec 10% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 7000x, (à droite) image agrandie 19000x. . 81
6.11 Images SEM du faciès de rupture du système époxy slurry modifié avec 15% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 50x, (à droite en haut) image agrandie 1400x, (à droite en bas) image agrandie 8000x. 82
6.12 Images SEM du faciès de rupture du système époxy homogène modifié avec 15% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 50x, (à droite en haut) image agrandie 1400x, (à droite en bas) image agrandie 8000x. 82
6.13 Images SEM du faciès de rupture du système époxy slurry modifié avec 20% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 150x, (à droite en haut) image agrandie 450x, (à droite en bas) image agrandie 4000x. 83
6.14 Images SEM du faciès de rupture du système époxy intermédiaire modifié avec 20% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 150x, (à droite en haut) image agrandie 1000x, (à droite en bas) image agrandie 7000x. 84
6.15 Images SEM du faciès de rupture du système époxy homogène modifié avec 20% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 1000x, (à droite) image agrandie 2000x. 84
6.16 Image SEM du faciès de rupture du système TGDDM/DDS/PKHH co-continu obtenu après un procédé de *etching* [101]. 85

7.1 Comparaison des spectres FTIR de la résine TGDDM et du produit Kane Ace B. 88
7.2 Comparaison des spectres FTIR des produits Kane Ace A et Kane Ace B. 89
7.3 Graphe de la viscosité en fonction de la température pour les systèmes époxy modifiés avec des particules de CSRs. 90
7.4 Graphe de la variation du module de conservation en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec du Kane Ace A et du Kane Ace B. 91
7.5 Graphe du temps de gel en fonction de la proportion en Kane Ace dans les systèmes époxy modifiés. 92
7.6 Image TEM du système époxy modifié avec 10% de Kane Ace A (agrandissement 2300x). 93
7.7 Image TEM du système époxy modifié avec 10% de Kane Ace B (agrandissement 2300x). 93
7.8 Image TEM du système époxy modifié avec 20% de Kane Ace A (agrandissement 2300x). 93

7.9 Image TEM du système époxy modifié avec 20% de Kane Ace B (agrandissement 2300x). 93
7.10 Graphe de G_{Ic} et de K_{Ic} en fonction de la proportion en Kane Ace (A et B) dans le système époxy. 94
7.11 Images SEM du faciès de rupture du système de époxy modifié avec 10% en poids de Kane Ace A : (à gauche) image agrandie 1400x, (à droite en haut) image agrandie 9000x, (à droite en bas) image agrandie 19000x. 95
7.12 Images SEM du faciès de rupture du système de époxy modifié avec 10% en poids de Kane Ace B : (à gauche) image agrandie 1400x, (à droite en haut) image agrandie 9000x, (à droite en bas) image agrandie 19000x. 96

8.1 Courbe DSC du système époxy de référence (TGDDM/DDS). 99
8.2 Courbes DSC des systèmes époxy modifiés avec 10% d'additifs (PKHH et Kane Ace A). 100
8.3 Courbes DSC des systèmes époxy modifiés avec 20% d'additifs (PKHH et Kane Ace A). 101
8.4 Courbes du facteur de perte en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS et les systèmes modifiés avec 10% d'additifs (PKHH et Kane Ace A). 102
8.5 Courbes du module de conservation en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS et les systèmes modifiés avec 10% d'additifs (PKHH et Kane Ace A). 103
8.6 Courbes du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS et les systèmes modifiés avec 20% d'additifs (PKHH et Kane Ace A). 105
8.7 Graphe de la viscosité en fonction de la température pour les systèmes époxy modifiés du PKHH et du Kane Ace A. 106
8.8 Graphe des temps de gel en fonction des différents systèmes époxy modifiés avec 10% de PKHH et de Kane Ace A. 107
8.9 Graphe des temps de gel en fonction des différents systèmes époxy modifiés avec 20% de PKHH et de Kane Ace A. 108
8.10 Image TEM du système époxy modifié avec 5% de PKHH et 5% de Kane Ace A (agrandissement 2300x). 109
8.11 Images TEM du système époxy modifié avec 5% de PKHH et 15% de Kane Ace A : (à gauche) agrandissement 2300x, (à droite) agrandissement 16000x. 109
8.12 Image TEM du système époxy modifié avec 10% de PKHH et 10% de Kane Ace A (agrandissement 2300x). 110
8.13 Graphe des valeurs de K_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH et Kane Ace A dans le système époxy avec 10% de ces additifs. 111
8.14 Graphe des valeurs de G_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH et Kane Ace A dans le système époxy avec 10% de ces additifs. 111
8.15 Graphe des valeurs de K_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH et Kane Ace A dans le système époxy avec 20% de ces additifs. 112
8.16 Graphe des valeurs de G_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH et Kane Ace A dans le système époxy avec 20% de ces additifs. 112
8.17 Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 5% de PKHH et 5% de Kane Ace A : (à gauche) image agrandie 7000x, (à droite) image agrandie 19000x. 114
8.18 Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 7.5% de PKHH et 2.5% de Kane Ace A : (à gauche) image agrandie 7000x, (à droite) image agrandie 19000x.114
8.19 Images SEM du faciès de rupture du système époxy modifié avec 5% de PKHH et 15% de Kane Ace A (agrandissent 13000x). 115

8.20 Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 15% de PKHH et 5% de Kane Ace A : (à gauche) image agrandie 1500x, (en haut à droite) image agrandie 1400x, (en bas à droite) image agrandie 19000x. 116
8.21 Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 18% de PKHH et 2% de Kane Ace A, (à gauche) image agrandie 150x, (en haut à droite) image agrandie 800x, (en bas à droite) image agrandie 1400x. Partie supérieure du faciès de rupture (à proximité de la pré-fissure). 117
8.22 Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 18% de PKHH et 2% de Kane Ace A, (à gauche) image agrandie 150x, (à droite) image agrandie 1400x. Partie inférieure du faciès de rupture (éloignée de la pré-fissure). 117
8.23 Graphe de la viscosité de la résine en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec 10% de particules de PKHH 129
8.24 Graphe de la viscosité de la résine en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec 15% de particules de PKHH 130
8.25 Graphe de la viscosité de la résine en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec 20% de particules de PKHH 131

Liste des tableaux

1.1 Valeurs de la densité, des propriétés mécaniques et des propriétés mécaniques spécifiques de certains matériaux 11

2.1 Monomères des résines époxy et leur fonctionnalité. 13
2.2 Rapport des réactivités k_1 et k_2 pour différentes natures de durcisseurs aminés [47]. 17

3.1 Propriétés physiques du système TGDDM/DDS modifié avec du phénoxy (PKHP-200) [101]. 42
3.2 Propriétés du système TGDDM/DDS modifié avec du phénoxy (10 pcc) et différentes proportions d'accélérateur (CEMI) [103]. 43
3.3 Effets de la composition de la couche externe des particules de CSR sur la ténacité, le module de Young et la résistance à la traction du système époxy modifié [110]. 45
3.4 Valeurs des propriétés des systèmes époxy modifiés avec différentes proportions de PMMA et phénoxy [112]. 46
3.5 Valeurs de K_{Ic} et G_{Ic} pour un système époxy modifié avec différentes proportions de CSR et nanotubes de carbone (MWCNT) [120]. 48

4.1 Propriétés de la résine époxy *Araldite® MY 721* [121]. 50
4.2 Propriétés de l'agent de réticulation *Aradur® 9664-1* [122]. 51
4.3 Propriétés de l'agent de réticulation *Aradur® 9664-1* [123, 124]. 52
4.4 Propriétés du produit *Kane Ace® MX 416* [129]. 53

5.1 Liste de tous les mélanges réalisés et de leur composition. 55

6.1 Valeurs des températures de transition vitreuse de la phase riche en phénoxy et la phase riche en époxy ainsi que les valeurs des pics de la courbe du facteur de perte correspondant à ces températures de transition vitreuse obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH (slurry et homogène) 71
6.2 Valeurs des modules de conservation à différentes températures et des pertes de module obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH (slurry et homogène). 72

7.1 Comparaison entre les propriétés des systèmes sélectionnés après analyse des résultats. 97

8.1 Valeurs des températures de transition vitreuse de la phase riche en phénoxy et la phase riche en époxy ainsi que les valeurs des pics de la courbe du facteur de perte correspondant à ces températures de transition vitreuse obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A (10% d'additifs). 102

8.2 Valeurs des modules de conservation à différentes températures et des pertes de module obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A (10% d'additifs). 103
8.3 Valeurs des températures de transition vitreuse de la phase riche en phénoxy et la phase riche en époxy ainsi que les valeurs des pics de la courbe du facteur de perte correspondant à ces températures de transition vitreuse obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A (20% d'additifs). 104
8.4 Valeurs des modules de conservation à différentes températures et des pertes de module obtenus à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A (20% d'additifs). 104
8.5 Comparaison entre les propriétés des systèmes sélectionnés après analyse des résultats. 119

Introduction

Dans le secteur aéronautique, la sélection et l'évolution des matériaux sont essentielles. Cette sélection de matériaux se fait selon plusieurs critères, dont la légèreté qui a toujours été un paramètre primordial, d'abord parce que les moteurs des premiers avions n'étaient pas assez puissant, ensuite en raison du coût du carburant qui est devenu un élément critique et enfin pour des questions environnementales et des questions de rentabilité [1, 2]. En effet, ces dernières décennies ont été marquées par une prise de conscience croissante du développement durable, ce qui a mis en avant le besoin d'économiser l'énergie en sauvegardant les combustibles fossiles tout en limitant le rejet de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Étant donné que la consommation en carburant est directement liée au poids de l'avion, la légèreté est un paramètre clé pour réduire la consommation en énergie et ainsi diminuer les coûts et l'impact environnemental [3 - 5].

En raison de leurs propriétés mécaniques spécifiques exceptionnelles, les matériaux composites se sont alors naturellement imposés pour les applications aéronautiques. En effet, l'utilisation des matériaux composites dans la structure des avions a considérablement augmenté ces dernières décennies, permettant une économie de poids allant jusque 20% par rapport aux alliages d'aluminium traditionnels [6]. La recherche de la légèreté ne se fait pas au dépend des autres propriétés car les matériaux composites ont l'avantage de présenter une combinaison de propriétés très intéressante, à savoir une excellente résistance mécanique, une rigidité très élevée et une faible densité [7]. En 2007, la proportion en composites dans la structure des avions civils n'était que de 20% alors qu'aujourd'hui cette proportion a augmenté jusque 50% dans le Boeing 787, représenté sur la figure 1, et jusque 53% dans l'Airbus 353 XWB [8].

Les matériaux composites utilisés dans le secteur aéronautique sont typiquement constitués d'une matrice organique renforcée avec des fibres de carbone ou de verre. Bien que les matériaux composites aient considérablement évolués pendant plus d'un demi siècle, ce type de matériaux est toujours en développement, tant au niveau de la matrice que du renforcement, afin d'obtenir le matériau regroupant les meilleures propriétés possible et de trouver le matériau de demain.

Les matrices organiques peuvent être composées de polymères thermoplastiques ou thermodurcissables mais ce sont les résines thermodurcissables de type époxy qui sont les plus utilisées dans le milieu aéronautique. Cela se justifie par les propriétés avantageuses des résines époxy, à savoir d'excellentes propriétés mécaniques, de bonnes propriétés électriques, une haute stabilité thermique, une très bonne adhésion et une excellente résistance à la corrosion et aux solvants. Ces propriétés ont rendu les résines époxy favorables à de nombreuses applications : adhésifs, revêtements, liants ou encore matrice dans les composites. Cependant, les résines époxy présentent aussi certaines limitations. En effet, ce type de polymère est constitué d'un réseau tridimensionnel avec une haute densité de réticulation. Celle-ci confère les propriétés thermiques nécessaires aux applications aéronautiques mais rend en même temps le matériaux fragile avec une faible ténacité et une faible résistance aux chocs [9, 10].

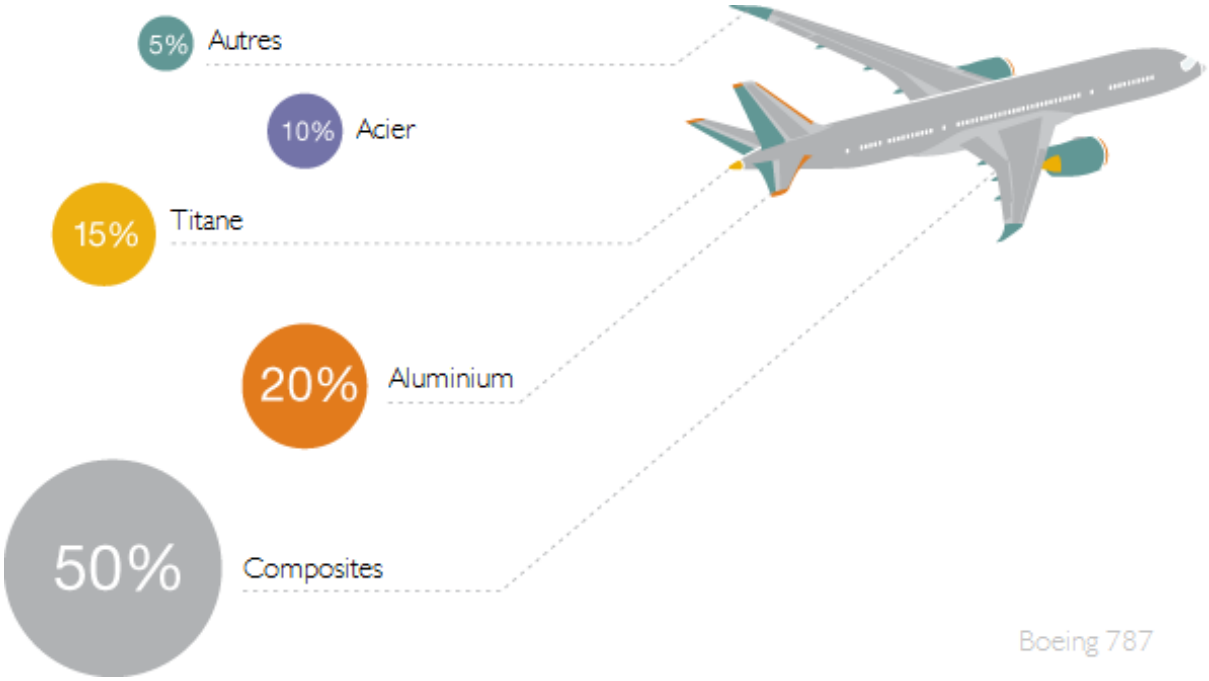

FIGURE 1 – Pourcentage en poids des différents matériaux constituant la structure du Boeing 787 [8].

En conséquence, d'important efforts ont été effectués au cours des dernières décennies pour améliorer la ténacité des résines époxy, sans pour autant réduire les autres propriétés du matériau. Plusieurs solutions sont possibles pour améliorer la ténacité des résines époxy mais la plus courante consiste à lui ajouter une seconde phase. Celle-ci peut être de différentes natures comme des particules de caoutchouc, des polymères thermoplastiques, des nanotubes de carbone, des sphères de silices, etc. Ce sont les particules caoutchouteuses qui ont d'abord été utilisées. Leur addition dans la résine époxy induit une nette amélioration de la ténacité mais elle a pour conséquence la diminution de la température de transition vitreuse et des propriétés mécaniques du matériau. Pour contourner ce problème, la seconde génération de particules de caoutchouc a été introduite, à savoir les *core-shell rubbers*. Ces particules sont structurées avec un noyau caoutchouteux et une couche externe mince thermoplastique. Cela permet d'augmenter la ténacité tout en conservant les autres propriétés du matériau époxy [11]. Une autre solution est l'ajout d'une phase thermoplastique. Les thermoplastiques permettent de conserver de meilleures propriétés thermo-mécaniques par rapport aux particules caoutchouteuses habituelles tout en améliorant grandement la ténacité. L'ajout d'une inclusion dure permet d'améliorer en même temps la ténacité et le module du matériau. L'amélioration de la ténacité est cependant plus faible qu'avec les autres méthodes [12].

L'objectif de ce travail de fin d'étude est d'améliorer la ténacité d'une résine époxy hautement réticulée par l'ajout de phases thermoplastiques et caoutchouteuses dans le but d'être utilisée en tant que matrice dans un matériau composite à application aéronautique. Les agents utilisés pour augmenter la ténacité des matériaux époxy comprennent du phénoxy (PKHH) et deux types de *core-shell rubber*. Ces additifs sont ajoutés séparément en différentes proportions et ensemble pour déterminer d'éventuelles synergies. Ces résultats sont corrélés avec des analyses thermiques, mécaniques dynamiques, morphologiques et rhéologiques.

La première partie de ce rapport comprend les éléments théoriques sur lesquels repose ce travail ainsi que les avancées scientifiques sur ce sujet. Dans cette partie, nommée état de l'art, les matériaux composites vont tout d'abord être revus pour comprendre les enjeux liés aux époxy qui seront intégrés comme matrices dans des matériaux composites. Une fois ceux-ci introduits, les systèmes époxy vont être développés, comprenant le mécanisme de réticulation entre la résine époxy et le durcisseur, les aspects rhéologiques et les aspects cinétiques. Le dernier chapitre de cette partie reprend les différents mécanismes et méthodes pour améliorer la ténacité des époxy ainsi que les considérations liées aux mélanges de plusieurs phases. La deuxième partie de ce rapport reprend les explications sur les matériaux les techniques de caractérisations utilisés. Enfin, la troisième partie est consacrée aux résultats obtenus avec les méthodes de caractérisation pour les différents systèmes époxy modifiés qui ont été réalisés. Les résultats sont discutés et corrélés entre eux. Cette dernière partie comprend trois chapitres différenciés par les agents ténacifiants utilisés. Les deux premiers chapitres sont respectivement consacrés à l'addition de PKHH et de CSRs dans le système. Le dernier concerne l'étude de la synergie entre ces deux types d'additifs. Finalement, la conclusion reprendra les résultats majeurs qui ressortent de ce travail ainsi que les perspectives d'avenir possible.

Première partie

État de l'art

Chapitre 1

Matériaux composites

Par définition, un matériau composite est un assemblage de deux ou plusieurs matériaux permettant d'obtenir des propriétés supérieures aux propriétés des matériaux seuls tout en gardant leurs identités chimique, physique et mécanique [13, 14]. Le composite est alors constitué d'une phase continue appelée matrice et d'une phase discontinue répartie dans la matrice nommée renfort. La matrice assure la cohésion de la structure et la retransmission des forces vers les renforts alors que ces derniers assurent la tenue mécanique de la structure [15]. La matrice et le renfort doivent être de nature différente et non-miscibles pour former une structure hétérogène mais doivent aussi être compatibles et se solidariser pour garantir l'amélioration des propriétés du matériau final. Pour cela, la qualité de l'interface entre la matrice et le renfort est primordiale. En plus de la matrice et du renfort, le matériau composite peut contenir des charges et des additifs qui permettent d'apporter des caractéristiques particulières au matériau ou bien d'en réduire le coût.

1.1 Matériaux constitutifs

Un composite est donc constitué de deux éléments principaux, à savoir la matrice et le renfort, ainsi que de charges et additifs pour améliorer certaines propriétés du matériau final. Ces trois éléments vont être successivement revus dans cette section.

1.1.1 Matrice

La matrice correspond à la phase primaire dans un matériau composite. Celle-ci a pour buts de maintenir les renforts dans la bonne orientation (dans le cas de renforts sous forme de fibres), de protéger les renforts de l'abrasion et des agressions extérieures, de rediriger et distribuer les efforts vers ces renforts et de donner la forme finale au matériau [1].

Les matériaux composites peuvent être classés en trois catégories selon la nature de leur matrice :

- Les composites à matrice métallique
- Les composites à matrice céramique
- Les composites à matrice organique

Dans ce travail, la matrice utilisée est de nature organique. Les matrices organiques peuvent être des thermoplastiques ou des thermodurcissables. En fonction du groupe auquel elles appartiennent, elles vont présenter des propriétés très différentes.

Les matériaux thermoplastiques se présentent sous forme solide. La matrice se met en forme en chauffant cette matière plastique pour la rendre déformable et ensuite en la refroidissant pour la solidifier dans la géométrie désirée. Plus précisément, la structure des thermoplastiques

est composée de longues chaines linéaires (ou légèrement ramifiées) enchevêtrées qui sont maintenues entre elles par des liaisons de Van der Waals. Ces liaisons étant de faible énergi, elles se rompent sous l'effet de la chaleur permettant aux chaines de se mouvoir et donc à la matrice de se déformer. Pour reformer ces liaisons, un refroidissement est nécessaire. Ce type de matériau présente l'avantage de pouvoir être recyclé car leur transformation est réversible [1, 16].

Les polymères thermoplastiques sont les plus utilisés pour les matrices organiques. L'état de base de ces matériaux est un liquide visqueux qui va être polymérisé par l'ajout d'un agent de réticulation et sous l'action de la chaleur. La polymérisation requiert un long cycle de cuisson, ce qui est un désavantage comparé aux thermoplastiques mais la mise en forme d'un composite à matrice thermodurcissable est plus facile car le matériau de base est à l'état liquide. La polymérisation induit une structure tridimensionnelle faite de liaisons chimiques fortes (liaisons covalentes) entre les macromolécules. Une fois la mise en œuvre appliquée, la transformation est irréversible [16]. Ce réseau tridimensionnel fait de liaisons fortes induit une température de transition vitreuse élevée au matériau. Ce type de matériau comprend, entre autres, les polyesters et les résines époxy [17, 18]. Les systèmes époxy seront développés plus en détail dans la section 2.

1.1.2 Renforts

Les renforts sont nécessaires pour assurer la tenue mécanique des matériaux composites. Ceux-ci modifient les propriétés mécaniques du matériau en améliorant la résistance et la rigidité de la pièce dans laquelle ils sont incorporés. Les matériaux composites peuvent être distingués selon le type de renfort qu'ils contiennent. Cette distinction peut se faire au niveau de la nature des renforts ou bien de leur architecture [19]. Des renforts avec des natures très différentes peuvent être utilisés dans un matériau composite comme des fibres naturelles (lin, jute, chanvre, etc.) ou encore des fibres synthétiques (fibres de verre, fibres de carbone, fibres d'aramide, etc.) [20].

Le classement peut aussi se faire selon l'architecture et l'orientation des renforts, comme représenté sur la figure 1.1. Cette distinction contient deux types de renfort : les fibres et les particules [21, 22].

Les renforts sous forme de fibres sont les plus communément utilisés, particulièrement pour les applications aéronautiques. L'*aspect ratio* est un paramètre important pour les caractériser. Ce paramètre correspond au rapport de la longueur de la fibre sur son diamètre [23]. Si sa valeur est élevée, il s'agit de fibres longues qui adoptent une géométrie continue dans la matrice. Dans le cas contraire, il s'agit de fibres courtes qui présentent un arrangement discontinu. Les fibres longues ont généralement des orientations préférentielles alors que les fibres courtes s'orientent le plus souvent de façon aléatoire. Les fibres longues montrent de meilleures propriétés mécaniques et ont un comportement anisotrope. Elles sont donc utilisées pour des applications demandant une résistance à des efforts importants (applications structurelles) avec les fibres orientées dans la direction de l'effort. Les propriétés du composite peuvent être fortement modulées en fonction de la nature, de la proportion et de l'orientation des fibres.

Les particules ont des dimensions qui sont globalement égales dans toutes les directions. Elles sont utilisées pour améliorer certaines propriétés comme la rigidité, la stabilité thermique, la résistance à l'abrasion, etc. Cependant, les particules ont un effet moins grand sur les propriétés du matériau que les renforts sous forme de fibres. C'est pourquoi les particules sont parfois simplement utilisées pour réduire le coût du matériau sans réduire ses propriétés.

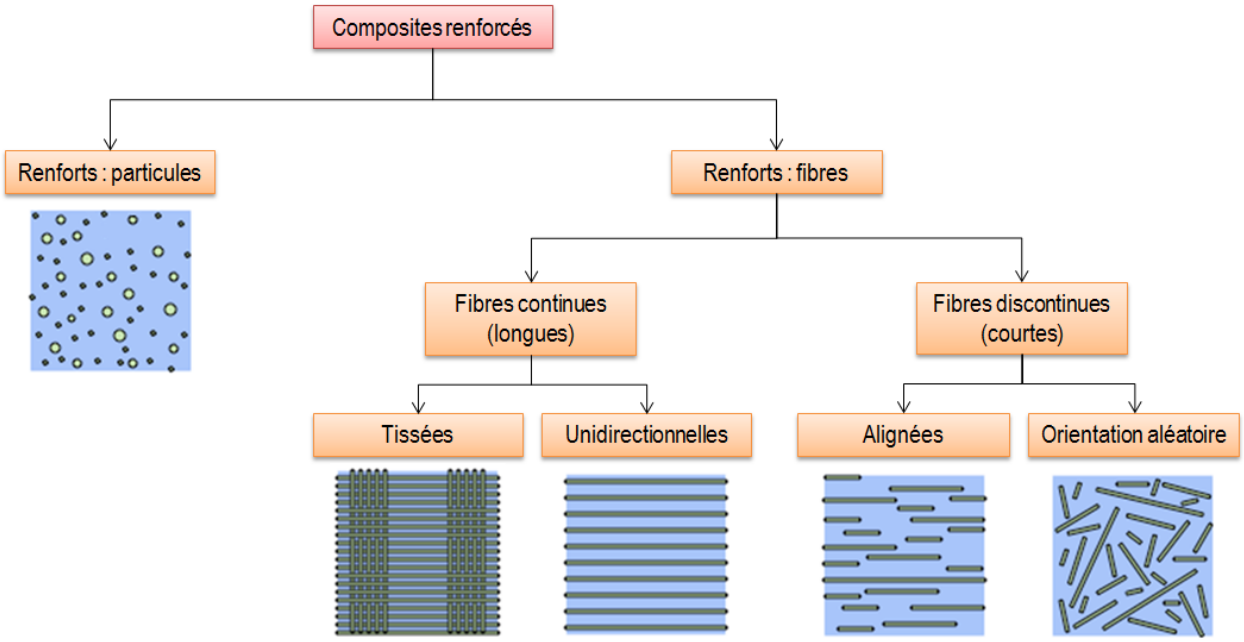

FIGURE 1.1 – Distinction entre les différents types de renforts dans une matrice (en bleu) constituant un matériau composite.

1.1.3 Charges et additifs

Des charges et des additifs peuvent être ajoutés au matériau composite pour modifier ses propriétés mécaniques, électriques, chimiques ou rhéologiques, pour améliorer l'aspect de surface, pour faciliter la mise en œuvre ou encore pour en diminuer le coût de revient. Cette section va alors revoir les différents types de charges et d'additifs ainsi que les propriétés qui peuvent être améliorées [21].

Les charges peuvent être de type "renforçantes" et sont utilisées pour améliorer les propriétés du matériau ou bien de type "non renforçantes" pour réduire le coût du matériau final. Parmi ces charges, il est possible de trouver [16, 24, 25] :

- Les microbilles de verre creuses : allègent le matériau, augmente le module et améliorent la tenue en compression ;
- Les microbilles de verre pleines : améliorent la résistance à l'abrasion et la dureté ;
- Les billes thermoplastiques : améliorent la ténacité
- Les micas : amènent des propriétés diélectriques et thermiques (pièces isolantes) ;
- Les noirs de carbone : modifient la conductibilité thermique et électrique et amènent des propriétés antioxidantes ;
- Les hydrates d'alumine et l'oxyde d'antimoine : améliorent la résistance au feu ;
- Les poudres ou paillettes métalliques (aluminium, cuivre, argent, bronze) : modifient la conductibilité thermique et électrique et améliorent la résistance aux chocs.

Les additifs sont incorporés à la matrice en très faible pourcentage et interviennent comme [16, 24, 25] :

- Agents d'interface : améliorent la qualité d'interface entre la matrice et le renfort ;
- Agents de démoulage : réduisent l'adhésion de la matrice au moule et facilite le démoulage ;
- Pigments et colorants : utilisés pour des raisons esthétiques ou pour améliorer la résistance au agressions extérieures ;

– Agents anti-ultraviolets : absorbent le rayonnement ultraviolet pour éviter une détérioration de la matrice ;
– Ignifugeant : améliorent la résistance à la combustion ;
– etc.

1.2 Qualité de l'interface et mécanismes d'endommagements

Les matériaux composites étant hétérogènes, ils présentent des interfaces entre les différents matériaux qui le constituent. Les propriétés du matériau composite final vont être fortement dépendantes de la qualité de ces interfaces entre la matrice et les renforts [26]. S'il n'y a pas une forte liaison d'interface, ce dernier ne peut pas améliorer la résistance mécanique du matériau composite de manière optimale. Aussi, si le matériau composite est soumis à des efforts et que des fissures apparaissent dans le matériau, l'interface va jouer un grand rôle dans la résistance à la propagation de ces fissures. La qualité de l'interface a donc une influence sur la résistance et sur la ténacité du matériau composite [27, 28].

Dans un matériau composite constitué de renforts sous forme de fibres, la propagation d'une fissure peut se faire selon plusieurs mécanismes. Ceux-ci sont représentés à la figure 1.2. Les deux mécanismes les plus importants, en termes d'absorption d'énergie lors de la propagation de la fissure, sont la décohésion à l'interface entre la matrice et la fibre et le déchaussement des fibres. Le premier mécanisme dépend de l'adhésion entre la matrice et le renfort. Pour une forte adhésion, la fissure va s'initier dans la matrice ou dans le renfort et la rupture va se propager successivement dans la matrice et dans les fibres jusqu'à la rupture totale du matériau. Par contre, pour une faible adhésion, le front de fissuration s'accompagne de la décohésion du renfort de la matrice. Lorsque la fissure atteint l'interface, il y aura un décollement progressif entre la matrice et le renfort. La fissure va alors suivre la surface de la fibre à la place de la fracturer [29]. Le déchaussement des fibres se produit car les fibres ne se fracturent pas obligatoirement dans le plan de propagation de la fissure. Comme cette fissure peut s'initier n'importe où dans la fibre, l'augmentation des efforts va mener au déchaussement d'une des deux parties de la fibre après la rupture [13].

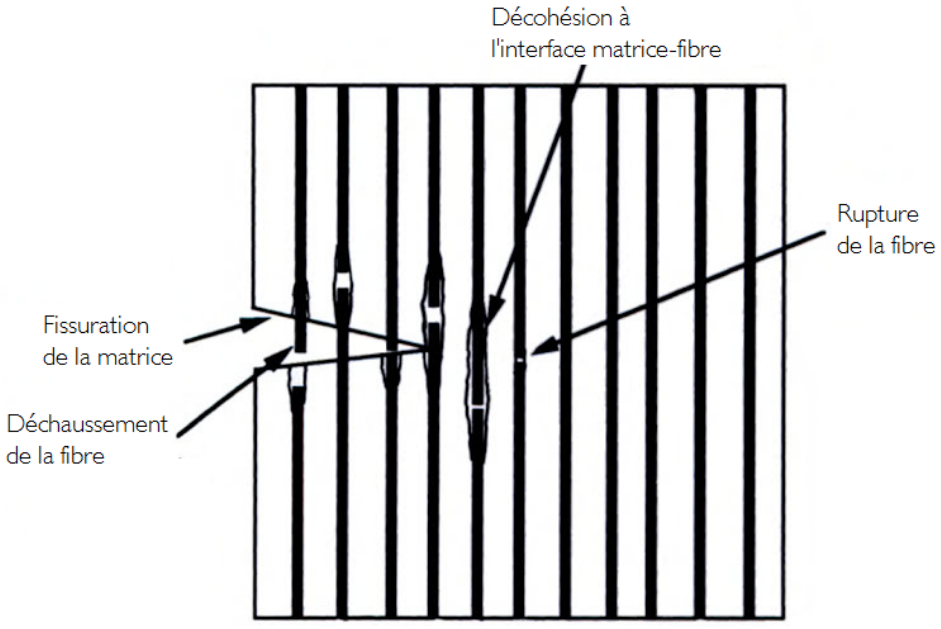

FIGURE 1.2 – Mécanismes d'endommagement d'un composite renforcé avec des fibres [13].

Pour les composites à matrices métalliques et organiques, de fortes liaisons à l'interface sont souhaitées pour obtenir un matériau résistant et rigide. Les efforts sont alors transmis de la matrice aux renforts par contraintes de cisaillement à l'interface. Dans le cas d'une matrice céramique c'est le contraire car la céramique est un matériau fragile. La propagation de la fissure se fera donc très rapidement dans la matrice céramique et une forte adhésion à l'interface va mener à la rupture des fibres et à une rupture brutale du composite. Avec une faible adhésion à l'interface le mécanisme de décohésion sera privilégié, augmentant ainsi la ténacité du matériau [13].

1.3 Propriétés des matériaux composites

Les matériaux composites offrent l'avantage de présenter une excellente combinaison de propriétés (faible densité, rigidité et résistance mécanique). Elles résultent des propriétés intrinsèques des matériaux qui le constitue, de l'architecture et l'orientation du renfort, de la proportion de matrice et de renfort, de leur compatibilité ou encore du procédé de fabrication.

1.3.1 Densité

La densité d'un matériau composite est déterminée par la loi de mélange entre la matrice et le renfort. La densité du composite ($\widehat{\rho}$) est alors déterminée par la formule suivante [30] :

$$\widetilde{\rho} = f\rho_r + (1-f)\rho_m \tag{1.1}$$

Avec f la fraction en volume du renfort, ρ_r la densité du renfort et ρ_m la densité de la matrice.

1.3.2 Propriétés mécaniques

Déterminer les propriétés mécaniques des matériaux composites n'est pas aisé car ces propriétés dépendent de nombreux éléments (cités plus haut). À la place de calculer de manière précise la valeur d'une propriété mécanique, des limites supérieures et inférieures sont déterminées en sachant que la valeur de la propriété en question se situe entre ces deux limites.

Par exemple, la rigidité du matériau composite va être donnée par la limite supérieur et la limite inférieure du module de Young. La limite supérieure ($\widetilde{E}_h$) postule que la matrice et le renfort subissent la même déformation lors d'une sollicitation alors que la limite inférieure ($\widehat{E}_b$) est déterminée en prenant une déformation qui est une moyenne volumique des déformations locales [15, 30].

$$\widetilde{E}_h = fE_r + (1-f)E_m \quad et \quad \widetilde{E}_b = \frac{E_m E_r}{fE_m + (1-f)E_r} \tag{1.2}$$

Avec f la fraction en volume du renfort, E_r le module de Young du renfort et E_m le module de Young de la matrice.

La graphique présenté à la figure 1.3 montre les valeurs prédites du module de Young en fonction de la densité pour un composite à matrice époxy renforcé avec des fibres de verre, carbone ou carbure de silicium. Les zones grisées qui se situent entre les limites inférieures et supérieures représentent les valeurs possible du module de Young.

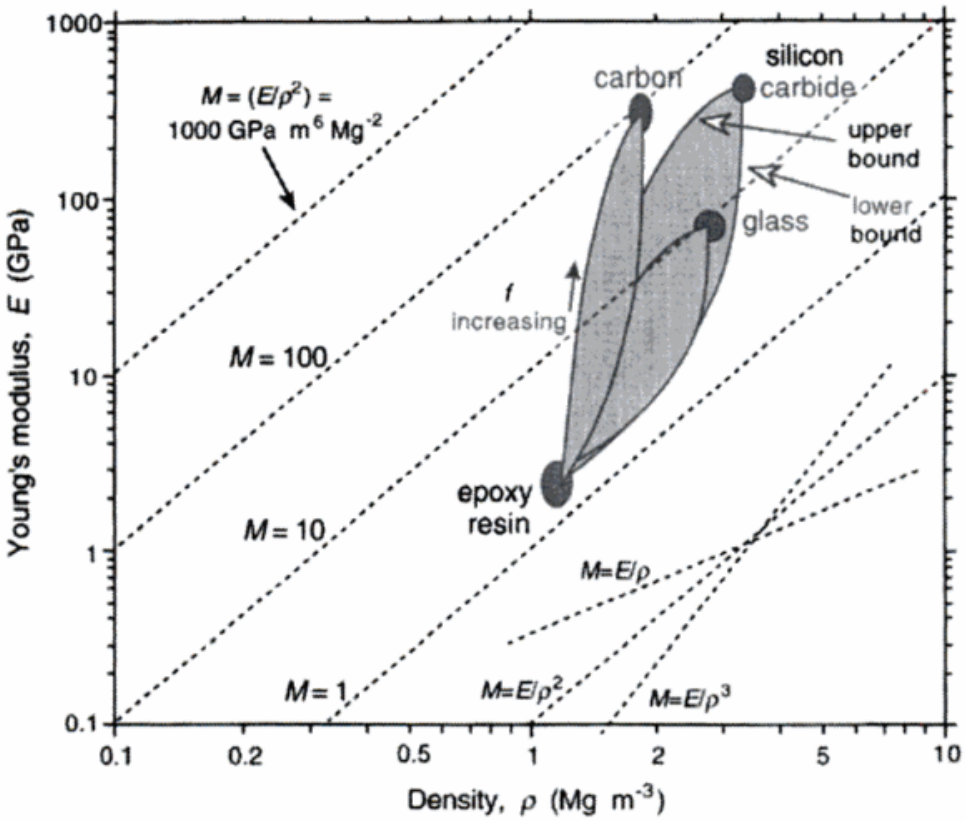

FIGURE 1.3 – Valeurs prédites par les limites inférieures et supérieures du module de Young en fonction de la densité pour un composite formé d'une résine époxy et de renfort sous forme de fibres de carbone, verre ou carbure de silicium. f représente la fraction volumique du renfort et M les critères d'excellences [15].

1.3.3 Propriétés mécaniques spécifiques

Leurs propriétés mécaniques spécifiques (rapport de la valeur de la propriété sur la densité du matériau) sont nettement supérieures à celles de la plupart des matériaux usuels comme les métaux ou encore les polymères. Ceci est visible sur la figure 1.4 qui confronte le module spécifique et la résistance spécifique des matériaux.

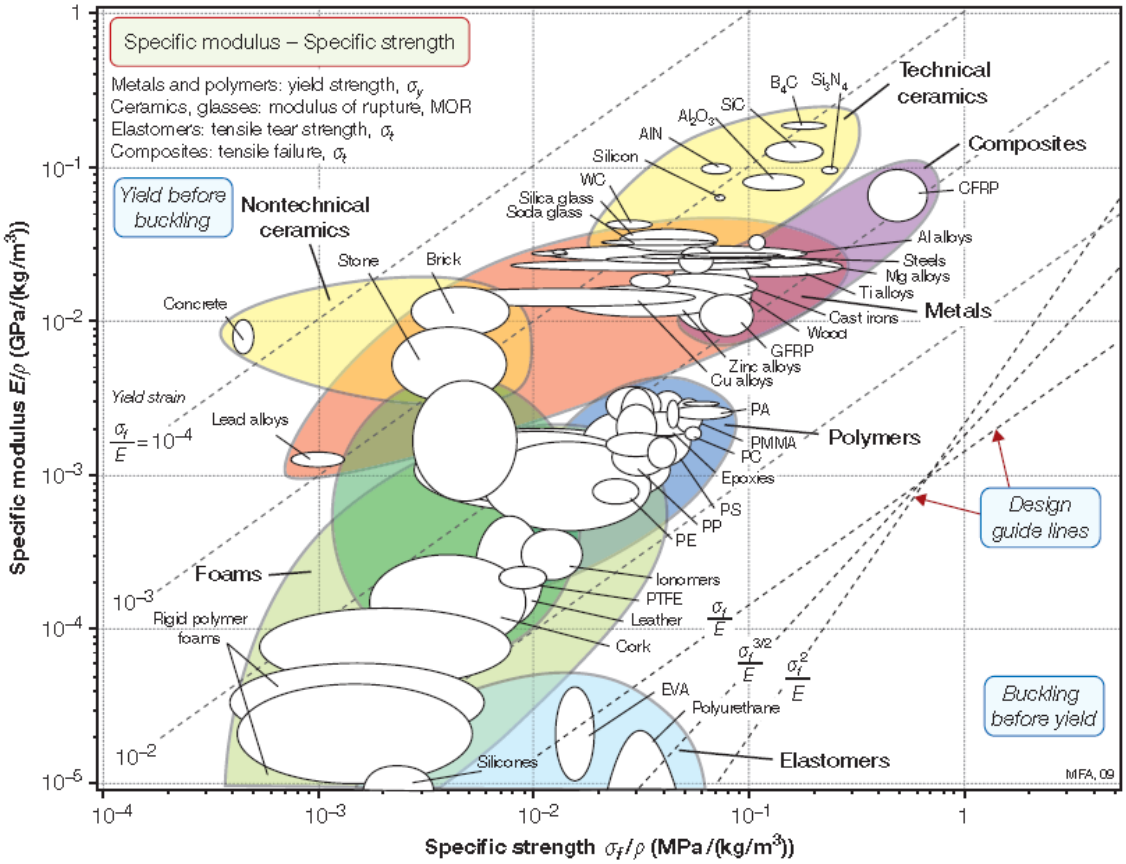

FIGURE 1.4 – Module spécifique en fonction de la rigidité spécifique des matériaux [30].

La tableau 1.1 compare les valeurs typiques de densité, propriétés mécaniques et propriétés mécaniques spécifiques des différents matériaux provenant de la littérature [21, 31]. La densité des composites étant très faible, leurs propriétés mécaniques spécifiques sont parmi les plus élevées.

Matériau	Densité (10^3 kg/m^3)	Module de Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)	Module spécifique (GPa*m^3/kg)	Résistance spécifique (MPa*m^3/kg)
Aluminium	2.6	68.95	275.8	0.02652	0.1061
Acier	7.8	206.84	648.1	0.02652	0.0839
Fibre de carbone	1.8	230.00	2067	0.1278	1.148
Fibre d'aramide	1.4	124.00	1379	0.08857	0.9850
Fibre de verre	2.5	85.00	1550	0.0340	0.6200
Epoxy/fibres de carbone unidirectionnelles	1.6	181.00	1500	0.1131	0.9377
Epoxy/fibres de verre unidirectionnelles	1.8	38.60	1062	0.02144	0.5900

TABLE 1.1 – Valeurs de la densité, des propriétés mécaniques et des propriétés mécaniques spécifiques de certains matériaux

Chapitre 2

Système époxy

Les époxy ou polyépoxydes sont des matériaux bien connus des applications aéronautiques. Ils résultent de la polymérisation entre la résine époxy et un agent de réticulation sous un certain cycle de cuisson. Il existe de nombreux types de résines époxy et tout autant d'agents de réticulation. L'association faite de ces deux composants ainsi que le choix du cycle de polymérisation donnera les propriétés de l'époxy résultant.

La résine étudiée dans ce travail est une résine époxy tétrafonctionnelle nommée tetraglycidyl 4,4′-diaminodiphenylmethane (TGDDM). Pour être utilisée en tant que matrice dans un matériau composite elle doit être polymérisée par l'action d'un agent de réticulation. Il s'agit ici du 4,4′-diaminodiphenylsulfone (DDS), et d'un cycle de cuisson adapté.

2.1 Résines époxy

Les propriétés des résines époxy dépassent généralement celles des autres résines présentes sur le marché, ce qui explique leur quasi-monopole comme matrices dans les composites utilisés pour les applications aéronautiques. Ces matériaux amorphes hautement réticulés ont une résistance chimique élevée, une importante résistance aux dégradations environnementales, de bonnes propriétés mécaniques (résistance spécifique et module spécifique élevés) et électriques, une grande stabilité thermique, une très bonne adhésion à de nombreux substrats et un faible rétrécissement lors du procédé de réticulation. Cependant, les résines époxy sont fragiles, elles présentent donc une faible ténacité et une faible résistance aux chocs [32-34].

Les propriétés décrites ci-dessus peuvent être expliquées par la composition des monomères constituants les résines époxy et par la structure tri-dimensionnelle formée lors de la polymérisation de la résine. Ces points vont être développés dans la suite de ce travail.

2.1.1 Groupe époxyde

Un époxyde est un composé chimique cyclique constitué d'un atome d'oxygène lié à deux carbones. Il s'agit donc d'un éther cyclique à trois chainons, comme représenté sur la figure 2.1. La forme la plus élémentaire de l'époxyde est appelée oxyde d'éthylène ou bien oxirane, elle est visible sur la figure 2.2. Une autre variante du groupe époxyde est représentée sur la figure 2.3. Dans ce type d'époxyde, appelé époxyde terminal, trois des quatre groupes substituants de l'hétérocycle sont des atomes d'hydrogène [35].

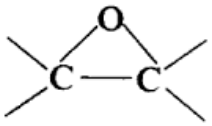

FIGURE 2.1 – Représentation d'un groupe époxyde [36].

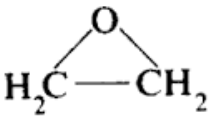

FIGURE 2.2 – Représentation d'un oxirane [36].

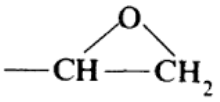

FIGURE 2.3 – Représentation d'un époxyde terminal [36].

Les époxydes sont des groupes très réactifs comparés aux simples éthers. Cela est dû à la forme cyclique qui impose des angles réduits entre les liaisons des atomes et donc une augmentation de l'énergie potentielle dans le composé. La différence d'électronégativité entre l'oxygène et les carbones rendent les carbones électrophiles. L'ajout de nucléophiles induit une réaction d'ouverture des cycles époxydes et donc un relâchement des contraintes et une diminution de l'énergie du système. Ce groupe fonctionnel est alors très réactif et à de bonnes propriétés d'adhésion à de nombreux substrats [36].

2.1.2 Monomères utilisés dans les résines époxy

Une résine époxy est un polymère de type thermodurcissable et dont les monomères contiennent au moins deux groupes époxydes par molécule. Ces groupes époxydes se trouvent aux extrémités de la molécule et leur nombre indique la fonctionnalité de la résine. Il existe plusieurs types de résines époxy, elles se différencient par l'ossature et par la fonctionnalité de leurs monomères. Le tableau 2.1 présente certains types de monomères des résines époxy ainsi que leur fonctionnalité [37].

Monomère	Abréviation	Fonctionnalité
Diglicidyl ether of bisphenol-A	DGEBA	2
Diglycidyl ether of butanediol	DGEB	2
tri-glycidyl para-amino phenol	TGAP	3
Tetraglycidyl of Diaminodiphenylether	TGDDE	4
Tetraglycidyl of Diaminobibenzyl	TGDBBz	4
Tetraglycidy1-4,40-diaminodiphenylmethane	TGDDM	4

TABLE 2.1 – Monomères des résines époxy et leur fonctionnalité.

2.1.3 Liens entre la structure moléculaire et les propriétés des époxy

La structure moléculaire du monomère influence les propriétés thermiques et mécaniques de l'époxy. Cette sous-section est basée sur les références [38, 39].

Les propriétés thermiques sont influencées par deux paramètres dans la structure du monomère : la présence d'aromatiques dans l'ossature et le nombre de groupes époxydes. En effet, plus la fonctionnalité de la résine augmente, c'est-à-dire plus les monomères contiennent de groupes fonctionnels époxydes, plus le réseau formé après polymérisation sera dense. Une augmentation de la densité de réticulation mène à une diminution de la mobilité des segments de chaines, ce qui augmente la température de transition vitreuse [1]. La température de transition vitreuse est aussi déterminée par les conditions de polymérisation (par exemple la température et le temps)

1. La température de transition vitreuse correspond au passage entre l'état vitreux (les chaines sont figées et seuls des mouvements de vibration des atomes sont permis) et l'état caoutchouteux (la mobilité augmente et des segments de chaines individuels peuvent se mouvoir) (T_g). Elle peut être déterminée par dilatométrie, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse mécanique dynamique (DMA).

et le type de durcisseur utilisé.

Pour des applications demandant des hautes performances à températures élevées il faut choisir des résines époxy présentant une température de transition vitreuse élevée. En effet, au dessus de cette température les propriétés du matériau sont fortement modifiées. Par exemple, le module d'élasticité des époxy diminue de plusieurs ordres de grandeur alors que le coefficient d'expansion thermique augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque la température dépasse la température de transition vitreuse.

Les propriétés mécaniques comme la rigidité ou la résistance sont aussi affectées par la fonctionnalité et la présence d'aromatiques dans la structure moléculaire des résines époxy. La rigidité est aussi améliorée en rapprochant les groupes réactifs les uns des autres.

Il n'y a cependant pas que des avantages à cette haute densité de réticulation. Ce réseau dense est une barrière à un recyclage efficace et diminue la ténacité du matériau réticulé. La solution pour obtenir le meilleure matériau possible avec la meilleur combinaison de propriétés est de choisir une résine époxy comprenant des cycles aromatiques, ayant une fonctionnalité élevée et de rajouter des charges comme mécanismes pour augmenter la ténacité du matériau final. Ce travail s'axe donc sur la résine TGDDM qui contient deux cyles aromatiques et quatre groupes fonctionnels époxydes. Des charges lui sont ajoutées pour tenter d'augmenter sa ténacité. Les mécanismes ténacifiants seront revus dans la partie 3.

2.1.4 Synthèse de la résine TGDDM

La synthèse de la résine TGDDM se fait en plusieurs étapes. Celles-ci sont reprises sur la figure 2.4. La première étape consiste à chauffer de l'épichlorohydine dans un bain d'huile. Une fois à la bonne température, du diaminodiphenyl methane (DDM) est ajouté et le mélange est continuellement remué sous atmosphère azotée. Le produit intermédiaire, à savoir de la chlorohydrine, est alors obtenu et l'épichorohydrine en excès est enlevée par distillation avec de l'eau. L'étape suivante consiste à ajouter goute à goute une solution de NaOH. Le produit résultant est extrait et placé sous pression pour obtenir la résine époxy [40, 41].

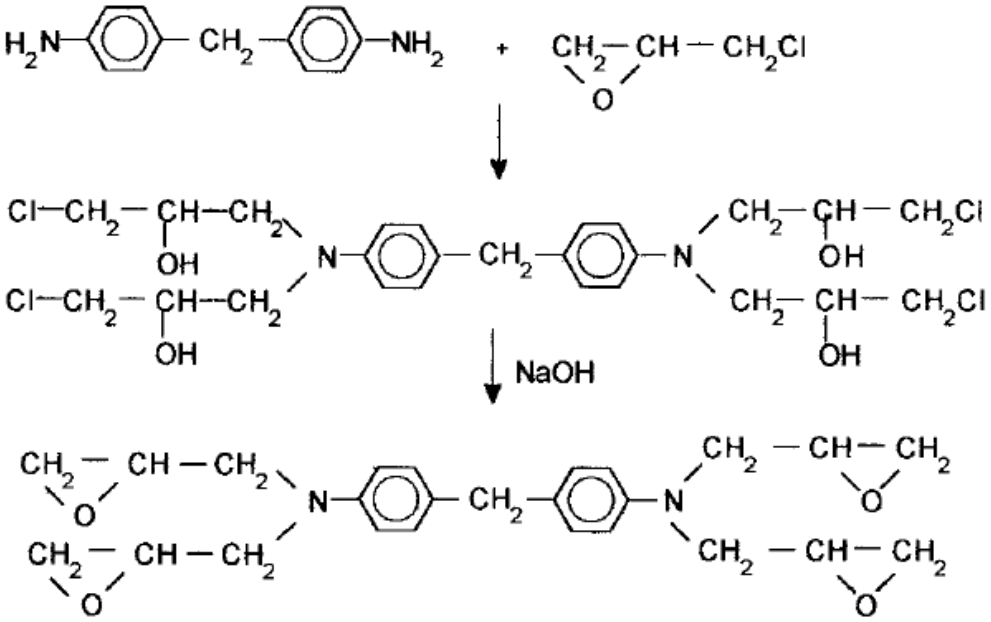

FIGURE 2.4 – Synthèse de la résine TGDDM [41].

2.2 Agent de réticulation

Les systèmes époxy sont obtenus par la réaction de réticulation entre un agent de réticulation (aussi appelé durcisseur) et la résine époxy sous un cycle de cuisson adapté. Il existe de nombreux agents de réticulation. Ceux-ci peuvent être des polyamines, des polyamidoamines, des composés phénoliques, etc. Le choix du durcisseur dépend des propriétés physiques et chimiques désirées et du cycle de polymérisation appliqué [12].

La quantité de durcisseur nécessaire à la polymérisation de la résine est déterminée par le nombre de groupes époxydes présents dans les monomères. En réalité, le paramètre qui détermine le rapport stœchiométrique entre la résine et l'agent de réticulation est le poids équivalent époxy qui correspond au poids de la résine contenant exactement une mole de groupe époxyde [42].

Dans ce travail, l'agent de réticulation utilisé est le 4,4′-diaminodiphenylsulfone (DDS). Ce composé est représenté dans le chapitre matériaux 4 sur la figure 4.2. Il s'agit d'un composé comprenant deux groupes amines aromatiques et il est tétrafonctionnel (quatre hydrogènes actifs). L'époxy résultant de la polymérisation de la résine avec du DDS présente un température de transition vitreuse plus élevée car le composé polaire sulfone du DDS favorise les liaisons hydrogènes [43].

2.3 Mécanisme de réticulation

Le mécanisme de réticulation entre une résine époxy et un agent de réticulation aminé se fait en trois étapes. Il s'agit d'un mécanisme bien connu dans la littérature et chacune de ces étapes vont être revues dans cette section.

2.3.1 Première réaction

Comme expliqué dans la section 2.1.1, la fonction époxyde est très réactive. Comme la différence d'électronégativité entre l'oxygène et les carbones est importante, il y a une délocalisation des électrons vers l'oxygène qui rend les carbones de la fontion époxyde électrophiles. Le durcisseur DDS contient des fonctions amines qui sont des composés nucléophiles. La première étape, représentée sur la figure 2.5, consiste à faire réagir un nucléophile avec le carbone le moins encombré du groupe époxyde. Le lien entre le carbone et l'oxygène est rompu (ouverture de l'époxyde) et un nouveau lien entre le carbone et l'atome d'azote de l'amine est formé, résultant en une charge négative sur l'oxygène et une charge positive sur l'azote. Il y a ensuite un réarrangement des électrons pour donner un alcool secondaire (groupe hydroxyle) et un amine secondaire. La réaction est une addition de type S_N2 [44-51].

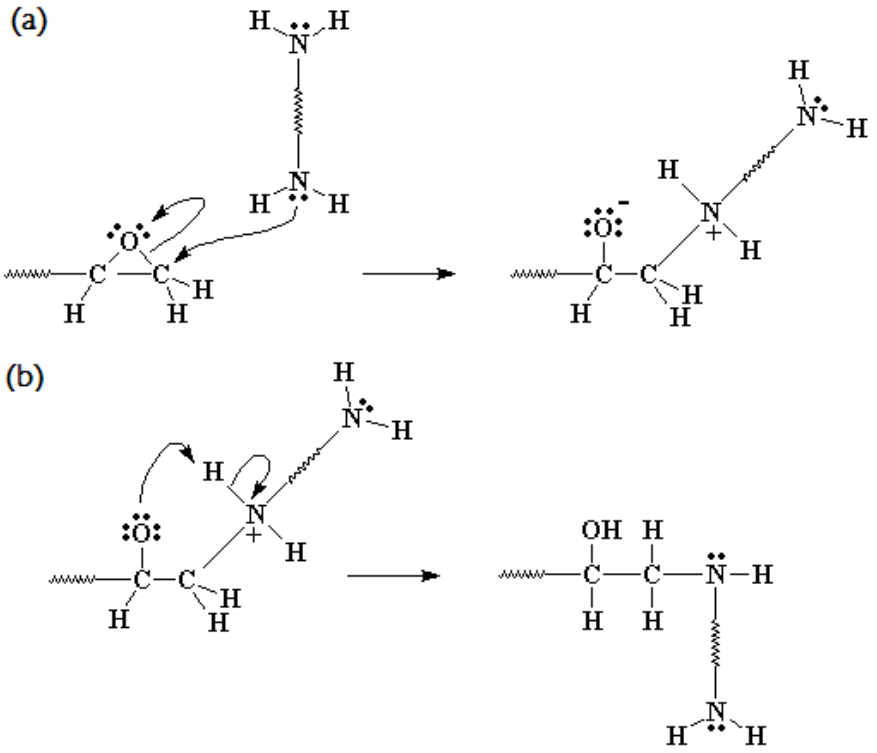

FIGURE 2.5 – Réaction entre un époxyde et une amine primaire : (a) attaque nucléophile et ouverture du cycle époxyde ; (b) réarrangement des électrons [44].

2.3.2 Deuxième réaction

La figure 2.6 montre la seconde étape correspondant à la réaction entre l'amine secondaire obtenue à la première étape et un autre groupe époxyde. Cette réaction mène à la formation d'une amine tertiaire et de deux alcools secondaires. Les deux réactions se produisent selon le même mécanisme d'addition [44-51].

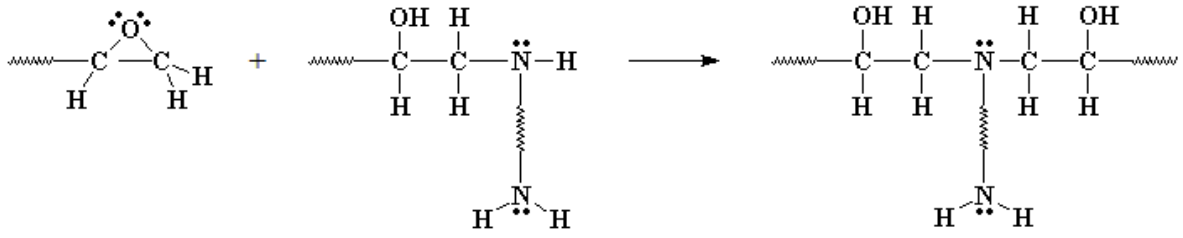

FIGURE 2.6 – Réaction entre un époxyde et l'amine secondaire obtenu à la première étape [44].

La cinétique de réaction n'est cependant pas la même entre les deux étapes et dépend du type de durcisseur utilisé. La littérature donne les résultats du tableau 2.2 quant au rapport des constantes de vitesse des deux réactions.

Nature des amines	Rapport k_2/k_1
Amines aliphatiques	0,8 - 1,2
Amines cycloaliphatiques	0,5 - 0,8
Amines aromatiques	0,2 - 0,4

TABLE 2.2 – Rapport des réactivités k_1 et k_2 pour différentes natures de durcisseurs aminés [47].

Dans le cas de la réaction entre le TGDDM et le DDS (amines aromatiques), la réactivité de la première réaction est nettement supérieure à celle de la seconde réaction. Ceci est dû au fait que les amines secondaires sont beaucoup plus encombrées stériquement que les amines primaires, ce qui implique que la réaction d'addition se fera plus facilement avec l'amine primaire [47]. *Wang et al.* ont aussi démontré que ce rapport de réactivité augmente avec la température de cuisson [48].

Des groupements hydroxyles sont continuellement formés durant ces deux étapes. Ceux-ci servent de catalyseurs aux réactions d'addition en formant des liaisons hydrogènes avec les oxygènes des groupes époxydes. Cela permet d'augmenter le caractère électrophile des carbones et donc de favoriser les attaques des nucléophiles. Cette réaction de polyaddition entre époxy et amine est dite autocatalysée [49].

2.3.3 Troisième réaction

Une fois tous les hydrogènes des fonctions amines consommés par les groupe époxydes, un dernier type de réaction est possible. Il s'agit d'une réaction d'éthérification entre un groupement hydroxyle d'un alcool secondaire et un cycle époxyde, comme représenté à la figure 2.7. Pour que cette réaction se produise, il faut qu'elle soit catalysée par les amines tertaires, que la température de réaction soit élevée et qu'il y ait un excès en groupements époxydes. Cette réaction est souvent peu probable comparée au deux premières réactions. Cependant, si les réactivités des amines secondaires et tertaires sont suffisament faibles comparé à la réactivité des fonction hydroxyles, alors la réaction d'éthérification peut avoir lieu. Dans le cas des durcisseurs contenant des amines aromatiques la constante de vitesse de la deuxième réaction est très faible comparée à celle de la première réaction à cause de l'encombrement stérique. Ceci est encore amplifié dans avec le système TGDDM et DDS où la réactivité des amines secondaires est très proche de celle des amines tertiaires et sont toutes les deux très faibles comparées à la réactivité des amines primaires. Les amines tertiaires servent alors de catalyseur pour la réaction d'éthérification [44-51].

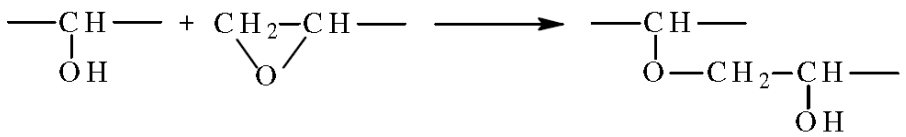

FIGURE 2.7 – Réaction d'éthérification [50].

2.3.4 Formation du réseau

La résine TGDDM et le durcisseur DDS sont tous les deux tétrafonctionnels, ce qui signifie que les réactions une et deux vont avoir lieu deux fois pour chaque molécule de DDS, créant ainsi un réseau de réticulation très dense (voir figure 2.8). La réaction d'éthérification, qui se produit plus tard dans le processus, augmente encore la densité de réticulation et donc la température de transition vitreuse du matériau final. La réaction de réticulation mène à la création d'un réseau tridimensionnel infusible et insoluble par des réactions chimiques irréversibles [44-51].

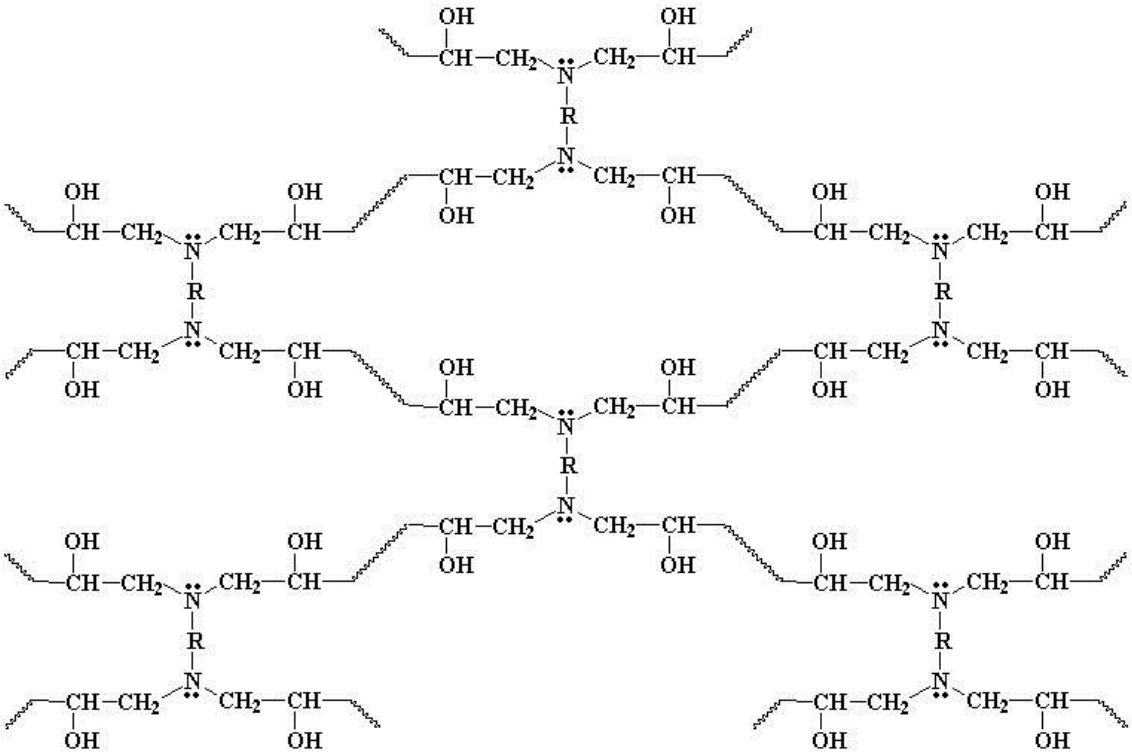

FIGURE 2.8 – Création du réseau dans la structure moléculaire d'un époxy [44].

2.3.5 Changement en volume libre dans la structure

Les polymères amorphes présentent une structure peu dense par rapport aux polymères cristallins correspondant en raison de l'arrangement irrégulier de leurs atomes. Cette réflexion met en évidence la notion de volume libre dans la structure. Celui-ci correspond aux nano-vides dans le matériau, c'est-à-dire au volume qui n'est pas occupé par les atomes. Toutefois, cette définition n'est pas précise en raison de la difficulté de mesurer le volume occupé par les atomes dans la structure. Une autre manière d'évaluer le volume libre est d'observer sa variation en température, comme représenté sur la figure 2.9.

L'idée est qu'il faut du volume libre pour que les mouvements des segments de chaines soient permis. Lorsque le polymère est à une température supérieure à la température de transition vitreuse, le système s'équilibre en absorbant du volume libre supplémentaire. Lorsque le matériau est refroidit, la quantité de volume libre diminue progressivement par des mouvements moléculaires à faible échelle. Plus le volume libre diminue, plus les mouvements moléculaires sont difficiles. Cela jusqu'au moment où le volume libre devient trop faible pour permettre d'autres mouvements moléculaires, le système devient figé. Ce moment correspond au passage de la transition vitreuse du matériau. Le volume libre est alors constant car il est piégé dans la structure rigide du matériau vitreux. Dans cet état, le changement de volume est seulement dû à l'anharmonicité des vibrations des atomes. [37, 39].

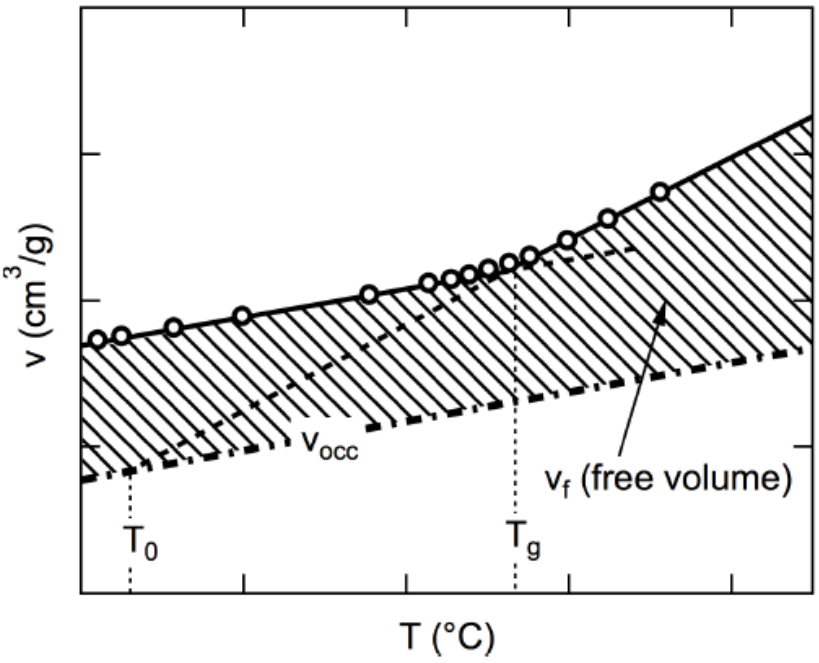

FIGURE 2.9 – Changement de volume d'un polymère amorphe en fonction de la température [39].

Les polymères amorphes présentent différents types de procédés de relaxation. La transition α est le procédé le plus important et correspond au passage de la température de transition vitreuse où de segments de chaines deviennent mobiles. La relaxation β s'opère avant la température de transition vitreuse et est souvent fusionnée avec la relaxation α [52].

2.3.6 Phénomènes de gélification, de vitrification et de dégradation

La réaction de polymérisation entre une résine époxy et un agent de réticulation mène au développement d'une structure tridimensionnelle hautement réticulée. Pendant la formation du réseau, plusieurs phénomènes peuvent se dérouler : la gélification, la vitrification et la dégradation.

2.3.6.1 Diagramme TTT

Le diagramme Temps – Température – Transformation (TTT) pour ce système est un outil très utile pour déterminer les phénomènes qui ont lieu lors de la réaction de réticulation. Pour déterminer ce type de diagramme pour le système TGDDM/DDS, il faut combiner les profils rhéologiques (donnent le comportement d'écoulement de la résine à l'état liquide en fonction du temps et de la température) et les résultats DSC (caractérisent le comportement thermique de la résine pendant la cuisson en fonction du temps et de la température) [53]. Le diagramme obtenu est visible sur la figure 2.10. Il permet de déterminer quand les différents phénomènes vont apparaitre pour des températures de cuisson isothermes. Il permet aussi de visualiser les états du matériau et la viscosité et les températures critiques [32, 38]. Il y a trois températures critiques :

- T_g0 : température de transition vitreuse du système non réticulé
- T_g(gel) : température à laquelle les courbes phénomènes de gélification et de vitrification coïncident
- $T_g\infty$: température de transition vitreuse maximale que le matériau peut atteindre (système complètement réticulé)

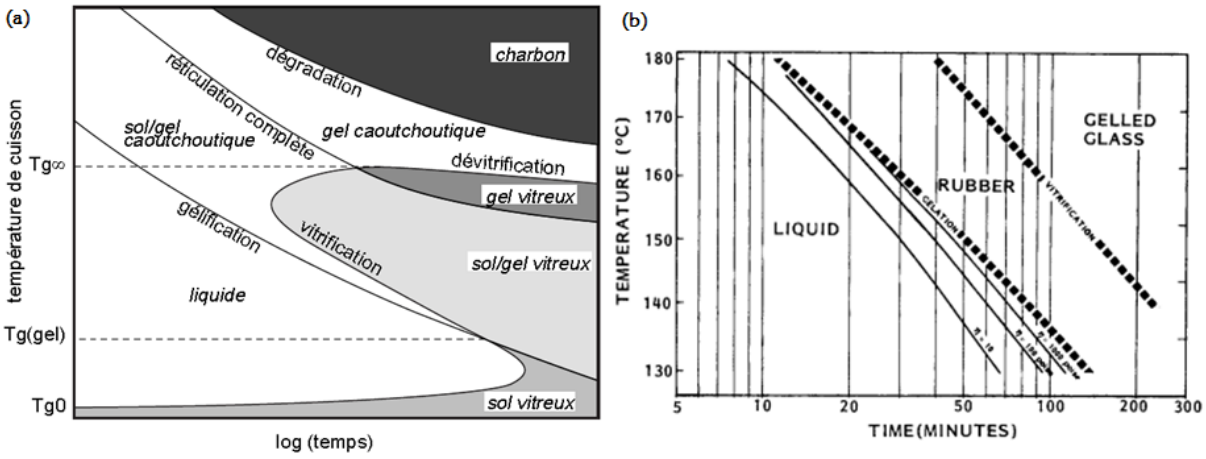

FIGURE 2.10 – Diagramme TTT pour (a) un matériau thermodurcissable, (b) le système TGDDM/DDS [53].

2.3.6.2 La gélification

Pendant les premières étapes de la réaction de polymérisation entre les différents monomères, les amines primaires sont transformées en amines secondaires qui sont eux-mêmes transformés en amines tertiaires pour former un réseau tridimensionnel. Au départ, les monomères réagissent entre eux pour former des oligomères. À partir d'un certain taux de conversion, les oligomères réagissent ensemble pour former une macromolécules qui va prendre tout l'espace réactionnel, diminuant peu à peu la mobilité des chaines. L'apparition de la macromolécule correspond à la gélification du système. À ce moment, la viscosité du système augmente brusquement [33]. Par définition, la gélification fait référence au moment où la masse moléculaire du système devient infinie et correspond au passage d'un liquide visqueux à un gel viscoélastique [54]. Avant la gélification, le système est fusible et soluble. Après la gélification, deux phases coexistent : une fraction soluble (la phase sol) et une fraction insoluble (la phase gel qui contient une macromolécule de très grande taille). Le taux de conversion atteint à la gélification dépend principalement de la fonctionnalité, de la réactivité et de la proportion des monomères de la résine époxy et de durcisseur. Comme la réaction continue, la phase sol va peu à peu disparaitre pour laisser place au développement de la phase gel. La réticulation est dite complète lorsque la phase sol devient inexistante [46,55].

Ce phénomène est donc mis en évidence par l'augmentation brusque de la viscosité lors de l'apparition de la macromolécules. La figure 2.11 montre le développement de la viscosité lors du procédé de réticulation en fonction du temps et de la température [56-57].

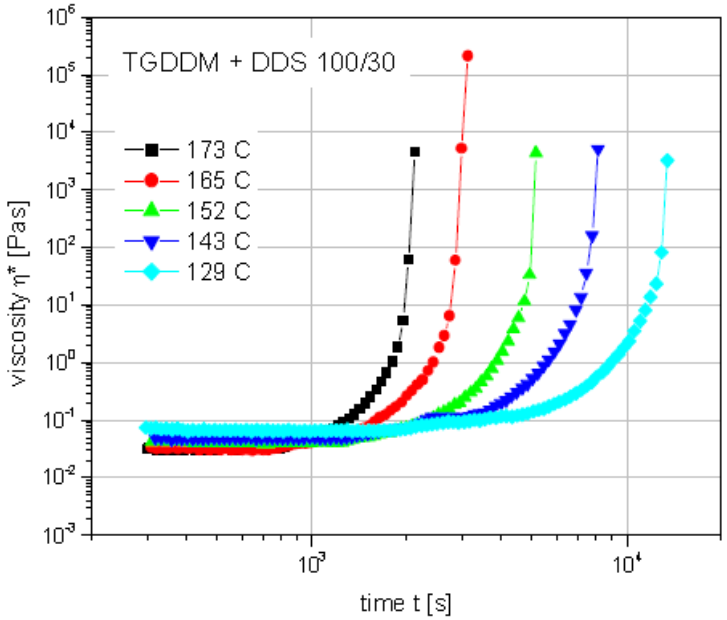

FIGURE 2.11 – Viscosité du système TGDDM/DDS en fonction du temps pour différentes températures isothermes [56].

Le temps de gel correspond au changement brusque des propriétés viscoélastiques. À ce moment, le matériau ne peut plus être mis en forme. Pour déterminer le temps de gel, plusieurs solutions sont possibles [58-59] :

- Déterminer le temps où la viscosité devient trois ordres de grandeur supérieurs à la viscosité initiale
- Déterminer l'intersection entre le module de conservation (G') et le module de perte [2] (G") (figure 2.12 (a))
- Déterminer le temps pour lequel le facteur de perte [3] (tanδ) ne dépend plus de la fréquence de mesure (figure 2.12 (b))

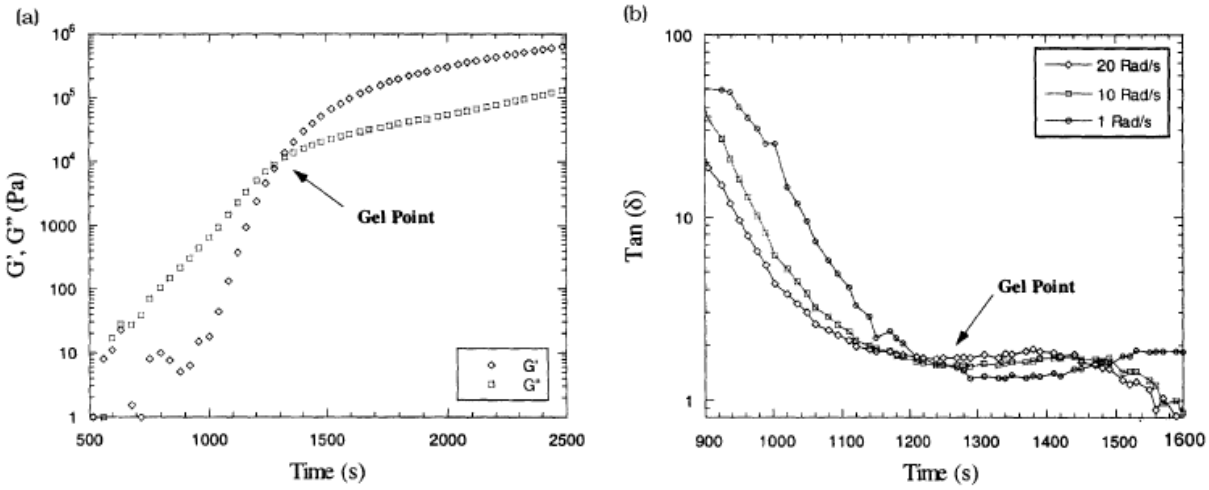

FIGURE 2.12 – Détermination du temps de gel : (a) module de perte et module de conservation en fonction du temps, (b) facteur de perte en fonction du temps [59].

2. Le module de conservation mesure le comportement élastique du matériau et le module de perte mesure l'énergie dissipée par le matériau

3. Le facteur de perte correspond au rapport entre le module de perte et le module de conservation

2.3.6.3 La vitrification

La vitrification des systèmes thermodurcissables correspond au passage d'un état liquide visqueux ou de gel viscoélastique à un état vitreux en raison d'une augmentation de la masse moléculaire. Le mécanisme de réticulation augmente la température de transition vitreuse du système. La vitrification se produit lorsque la température de transition visqueuse atteint la température de cuisson. Dans cet état, la mobilité des chaines est considérablement réduite pour laisser place à de la diffusion. Une augmentation de la conversion est toujours possible mais la réaction est donc contrôlée par la vitesse de diffusion qui est beaucoup plus lente. Contrairement à la gélification qui est un phénomène irréversible, il est possible de dévitrifier le système en augmentant la température du système au-dessus de la température de transition vitreuse. La réaction de réticulation peut alors reprendre [46,55].

2.3.6.4 La dégradation

Pour des températures de cuisson élevées, des dégradations thermiques peuvent apparaitre. Ces dégradations thermiques peuvent mener à un arrêt de la réticulation et elles peuvent être de deux types : la dévitrification puis la revitrification. Dans le premier cas, un gel viscoélastique est formé et la température de transition vitreuse est abaissée pour passer en dessous de la température de cuisson. La revitrification correspond à une augmentation de la température de transition vitreuse et mène à la formation de charbon [46,55].

2.3.7 Conversion et cinétique de réaction

La réaction de polymérisation entre la résine époxy et l'agent de réticulation est marquée par la conversion chimique des groupes époxydes. En parallèle, les amines primaires combinent avec les fonctions époxydes pour donner des amines secondaires qui réagiront ensuite pour donner des amines tertiaires et des fonctions hydroxyles. Cette conversion est visible sur la figure 2.13 qui représente le spectre infrarouge du système TGDDM/DDS pour différents temps de cuisson. Plus le temps de cuisson est long, plus la bande correspondant aux amines (5067 cm^{-1}) est faible et plus la bande correspondant aux hydroxyles (4897 cm^{-1}) augmente [60].

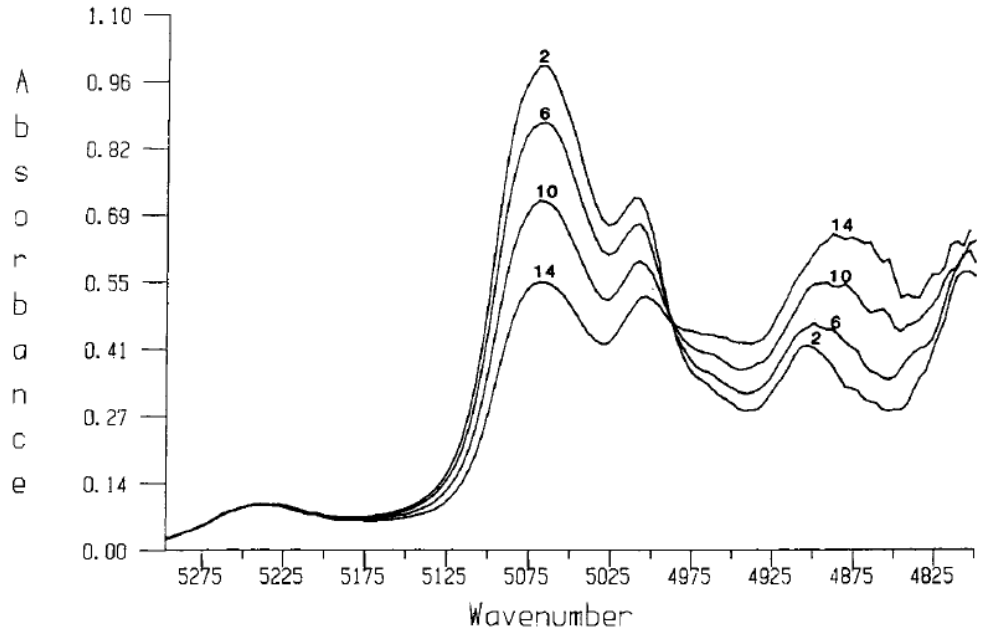

FIGURE 2.13 – Spectres FTIR du système TGDDM/DDS pour différents temps de cuisson (en minutes) [60].

La conversion peut se calculer de deux manières [61-64] :

– Par mesure DSC : le taux de réaction (dα/dt) en fonction du temps est calculé à partir du flux de chaleur (dH/dt) mesuré lors d'une DSC isotherme. L'intégration du taux de réaction donne alors le taux de conversion des groupes époxydes :

$$\alpha = \frac{1}{H_T} \int_0^t \frac{dH}{dt} dt \tag{2.1}$$

– Par modèle phénoménologique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \tag{2.2}$$

avec k_1 et k_2 les constantes de vitesse, α^m qui représente l'effet catalytique de la réaction, $(1 - \alpha)$ la concentration en époxydes et n l'ordre de la réaction.

Les résultats montrent que plus la température augmente, plus le taux de conversion est élevé. La conversion incomplète dans des conditions de cuisson isotherme peut être expliquée par l'apparition du phénomène de vitrification. La conversion et la température de transition vitreuse sont liées [65]. Cette relation est représentée à la figure 2.15 selon plusieurs modèles pour une résine époxy.

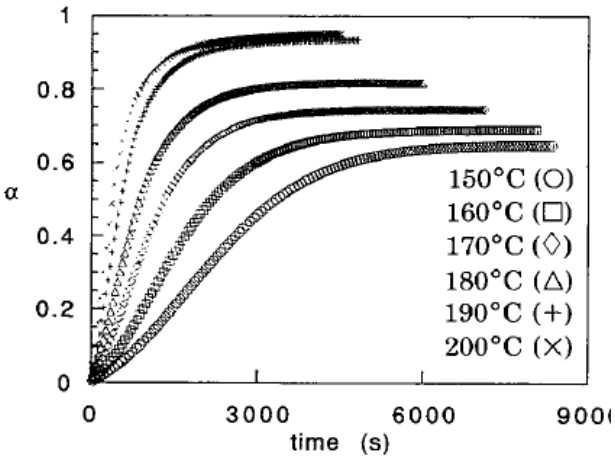

FIGURE 2.14 – Conversion des groupes époxydes en fonction du temps pour différentes températures de chauffe isothermes [64].

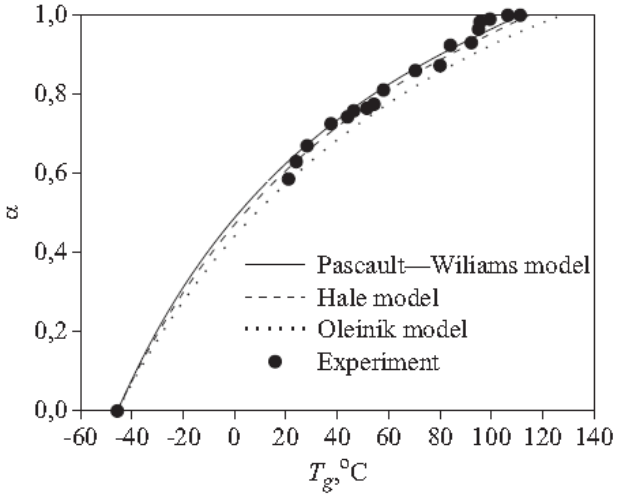

FIGURE 2.15 – Degré de conversion en fonction de la température de transistion visqueuse pour une résine époxy [65].

Chapitre 3

Renforcement du système époxy par des additifs

Bien que les résines époxy présentent de nombreuses propriétés remarquables, elles ont aussi des caractéristiques indésirables dont un comportement fragile. Ceci est d'autant plus vrai pour les résines hautement réticulées, ce qui est le cas pour la résine utilisée dans ce travail. Pour pouvoir utiliser ces matériaux comme matrice dans des composites à application aéronautique, il faut nécessairement changer ce comportement.

Depuis plusieurs décennies, de nombreuses recherches ont été menées dans le but d'augmenter la ténacité des systèmes époxy sans influencer ses autres propriétés comme la température de transition vitreuse, le module de Young ou encore la résistance chimique. Pour atteindre ce but, la solution la plus commune consiste à ajouter une seconde phase au système [1]. La seconde phase peut être de plusieurs types (thermoplastiques, caoutchoucs, copolymères, inclusions dures, etc.) mais seulement deux cas vont être étudiés ici : l'ajout d'une phase thermoplastique (particules de phénoxy) et l'ajout de deux sortes de CSR consistant en un noyau caoutchouteux entouré d'une couche externe thermoplastique.

Ces additifs vont être revus dans ce chapitre ainsi que les mécanismes qu'elles engendrent pour limiter la propagation des fissures et augmenter la ténacité du matériau final. Mais avant cela, l'étude des mélanges entre polymères va être abordée pour mieux comprendre la morphologie du système et donc le comportement mécanique qui en résulte.

3.1 Étude des mélanges de polymères

L'ajout d'une seconde phase dans la matrice époxy peut se faire de deux façons différentes :

- La première manière consiste à incorporer des particules préformées dans la résine époxy avant de procéder à la polymérisation. Cette méthode comporte plusieurs désavantages dont la difficulté d'obtenir une dispersion homogène des particules de seconde phase ou encore l'augmentation de la viscosité du système (mise en œuvre plus difficile). D'un autre côté, les propriétés mécaniques et thermiques de la matrice sont conservées. Ce type de procédure à lieu lorsque les particules ajoutées sont non-miscibles avec la résine époxy non-réticulée. C'est le cas pour les particules CSRs.
- La seconde procédure consiste à ajouter des particules qui sont miscibles avec la résine époxy à l'état liquide. Lors du procédé de réticulation il y aura séparation de phase entre

1. Une autre solution consiste à apporter des modifications chimiques au système en modifiant l'ossature du monomère de la résine époxy en une structure plus flexible, en augmentant la masse molaire du monomère pour diminuer le degré de réticulation du matériau final ou en diminuant la fonctionnalité de l'agent de réticulation pour limiter le degré de réticulation

l'époxy et l'additif. Ce type de phénomène peut se produire avec l'ajout de particules thermoplastiques. Avec cette méthode, différents types de morphologies peuvent être obtenus en fonction de la concentration en thermoplastique, de la masse moléculaire et de la température de polymérisation. Cependant, une diminution des propriétés mécaniques et thermiques peuvent être rencontrées avec ce type de seconde phase.

Le mécanisme de séparation de phase va être détaillé dans la suite de cette section, en commençant par la notion de miscibilité et le aspects thermodynamiques des mélanges de polymères pour arriver aux morphologies résultantes de la séparation de phase. Les sous-sections suivantes sont basées sur les références [49, 66-68].

3.1.1 Critères de miscibilité

Le mélange de plusieurs polymères peut mener à la miscibilité des différents composants, à une miscibilité partielle ou encore à une séparation de phase. La relation la plus importante pour déterminer la miscibilité du mélange à une température donnée (T) est la suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \tag{3.1}$$

avec ΔG_m l'enthalpie libre de mélange, ΔH_m l'enthalpie du mélange et ΔS_m l'entropie du mélange.

Cette enthalpie libre de mélange équivaut à la différence entre l'enthalpie libre du système après mélange ($G = H - TS$) et l'enthalpie libre du système avant mélange ($G^\circ = H^\circ - TS^\circ$). L'enthalpie libre du mélange peut donc aussi s'écrire de la manière suivante :

$$\Delta G_m = G - G^\circ = \sum \mu_i n_i - \sum \mu_i^\circ n_i \tag{3.2}$$

avec μ_i le potentiel chimique du polymère i après le mélange, n_i le nombre de mole de l'espèce i et μ_i° le potentiel chimique du polymère i avant le mélange.

Pour qu'il y ait miscibilité entre les différentes espèces constituant le mélange il est nécessaire que l'enthalpie libre du mélange soit négative [2]. Il faut donc respecter les relations :

$$\Delta G_m \leq 0 \quad ou \quad G \leq G^\circ \tag{3.3}$$

Cette condition est nécessaire mais pas suffisante pour garantir la miscibilité du système.

Pour déterminer la condition suffisante de miscibilité, il faut d'abord définir la fraction volumique des différents composants (Φ_i) :

$$\Phi_i = \frac{n_i V_i}{\sum n_i V_i} \tag{3.4}$$

avec V_i le volume molaire de l'espèce i.

À partir de là, il est possible de définir l'enthalpie libre par unité de volume avant (g_v°) et après mélange (g_v) pour un système à deux composants :

$$g_v^\circ = \Phi_1 g_{v1}^\circ + (1-\Phi_1) g_{v2}^\circ \tag{3.5}$$

$$g_v = \Phi_1 g_{v1} + (1-\Phi_1) g_{v2} \tag{3.6}$$

2. La miscibilité aura lieu si l'enthalpie libre du système est réduite par rapport à celle du système avec séparation de phase

avec g_v° et g_v les enthalpies libres par unité de volume de l'état de référence respectivement avant et après mélange. Ces relations sont mises en évidence sur la figure 3.1 pour une température donnée. Sur la figure de gauche, il est possible de remarquer que l'enthalpie libre de mélange est négative pour toute fraction volumique de la seconde phase. D'après la relation 3.3 la condition de miscibilité est donc bien remplie. Cependant, la miscibilité entre les deux composants n'aura lieu que dans les zones non-grisées visibles sur cette même figure. La zone grisée représente la zone où le système se sépare en deux phases de compositions Φ_1 et Φ_2, comme représenté sur la figure de droite. En effet, la droite noire tangente aux minimas de la courbe d'enthalpie libre de mélange représente l'enthalpie libre de séparation de phase. Cette figure démontre alors qu'il y aura séparation de phase pour des compostions de la seconde phase allant de Φ_1 à Φ_2. Cela se produit car l'enthalpie libre de mélange est supérieure à l'enthalpie libre de séparation de phase dans cette zone.

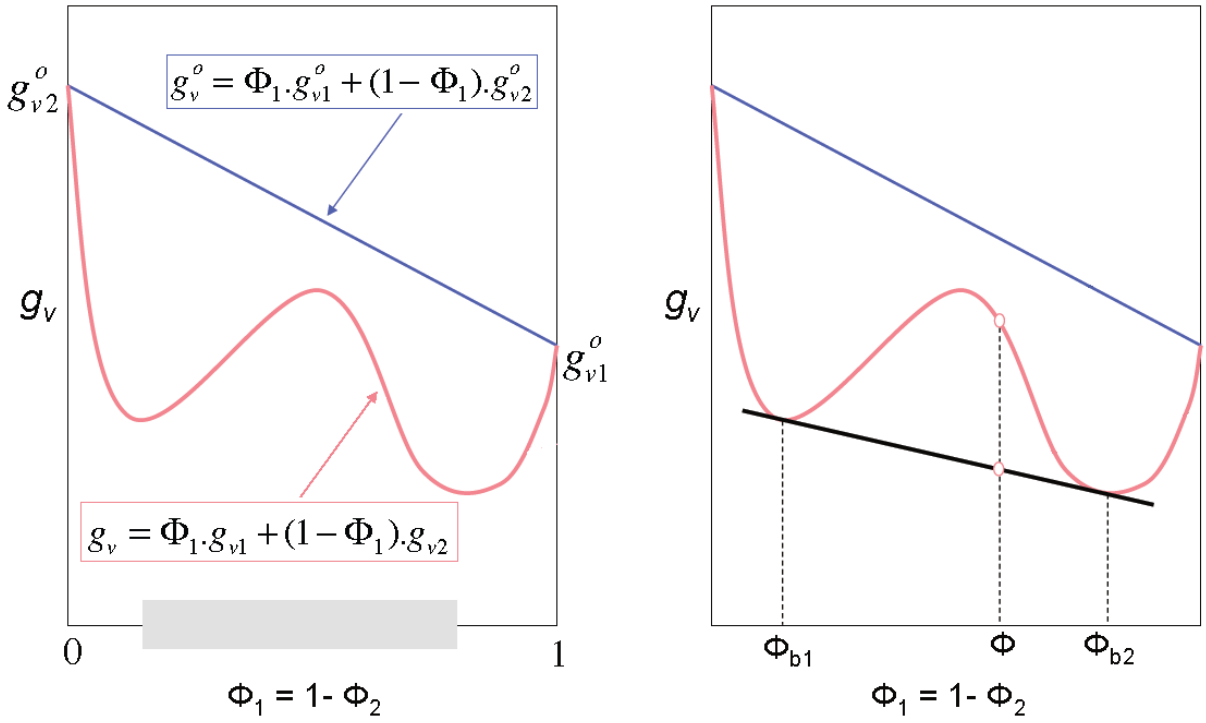

FIGURE 3.1 – Diagramme de l'enthalpie libre d'un système à deux constituants en fonction de la fraction volumique d'une des deux espèces pour une température donnée [66].

Dès lors, pour une courbure négative de l'enthalpie libre de mélange la miscibilité est dite instable car l'enthalpie libre du système est réduit par une séparation de phase. Dans le cas d'une courbure positive, le système est dit stable ou métastable car l'enthalpie libre du mélange est plus basse que celle de séparation de phase. Cette réflexion mène à la condition suffisante de miscibilité :

$$\frac{\delta^2 G}{\delta \Phi^2} \geq 0 \tag{3.7}$$

3.1.2 Influences de l'enthalpie et de l'entropie de mélange

La relation 3.3 montre que la miscibilité du système est influencée par l'enthalpie et l'entropie de mélange. Le premier terme est principalement lié aux interactions entre les différentes espèces du mélange. La relation donnée par Flory-Huggins permet de déterminer l'enthalpie de mélange en fonction du paramètre χ_{AB} qui représente l'énergie d'interaction entre les composants A et

B du mélange. Cette relation est la suivante :

$$\Delta H_m = \frac{R.T.V}{V_r.\chi_{AB}.\Phi_A.\Phi_B} \tag{3.8}$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température, V le volume du mélange, V_r le volume de référence correspondant au volume molaire de la plus petite unité répétitive entre les composants A et B et Φ_A et Φ_B les fractions volumiques des espèces A et B respectivement.

Pour une enthalpie de mélange négative, la miscibilité du système est favorisée car cela mène à une enthalpie libre de mélange négative. Dans le cas contraire, la miscibilité du mélange sera dépendante de la balance entre les termes d'enthalpie et d'entropie du mélange. L'entropie du mélange peut aussi être écrite suivant le modèle de Flory-Huggins [3] :

$$\Delta S_m = \frac{-R.V}{V_r.(n_A.ln(\Phi_A) + n_B.ln(\Phi_B))} \tag{3.9}$$

avec n_A et n_B représentant les nombres de molécules A et B. Ce nombre de molécules est proportionnel à l'inverse du degré de polymérisation dans le cas des polymères. En d'autres termes, l'entropie de mélange sera élevée et donc favorable à la miscibilité pour des constituants de faibles masses moléculaires. En effet, il a été démontré dans la section 2.3 que la masse molaire augmente avec le degré de polymérisation du système. Le mélange entre la résine époxy et les particules thermoplastiques est donc miscible au début de la polymérisation et devient non-miscible à partir d'un certain degré de conversion.

3.1.3 Diagrammes de phase

La figure 3.2 (a) montre l'allure de la courbe d'enthalpie libre de mélange en fonction de la composition pour une température donnée. Cette courbe comprend trois états de stabilité en terme de miscibilité, chacun représenté par une couleur différente. Ces zones de stabilité sont délimités par deux types de points :

- Les points d'abscisses où $\frac{d\Delta G_m}{d\Phi_A} = 0$ correspondent aux séparations binodales (égalité des potentiels chimiques) ;
- Les points d'abscisses où $\frac{d^2\Delta G_m}{d\Phi_A^2} = 0$ correspondent aux séparations spinodales.

Les courbes spinodale et binodale peuvent être représentées sur un diagramme de phase température - composition (figure 3.2 (b)). Ces courbes délimitent alors les zones de stabilité du mélange en terme de miscibilité. Ces zones peuvent être détaillées :

- Les zones bleues représentent les états stables de miscibilité où la séparation de phase n'est pas observée
- Les zones vertes correspondent aux états métastables de miscibilité. Ces zones sont délimitées par les courbes spinodale et binodale. Au départ, la miscibilité est observée, le système est stable pour les petites fluctuations et devient instable pour des fluctuations de plus grande importance. La séparation de phase va alors se produire par un mécanisme de nucléation - croissance. Pour arriver à la séparation de phase, il faut dépasser une barrière d'énergie d'activation. La séparation de phase n'aura lieu que lorsque les nodules auront atteint un taille suffisamment grande pour dépasser cette barrière d'énergie. La morphologie observée est de type dispersée et les nodules s'agrandissent avec le temps.
- La zone rouge, délimitée par la courbe spinodale, correspond aux états instables de miscibilité. Le système se sépare progressivement en deux phases co-continues par décomposition spinodale sans qu'il y ait besoin de dépasser une barrière d'énergie.

3. Selon l'hypothèse que l'entropie de mélange soit purement de configuration

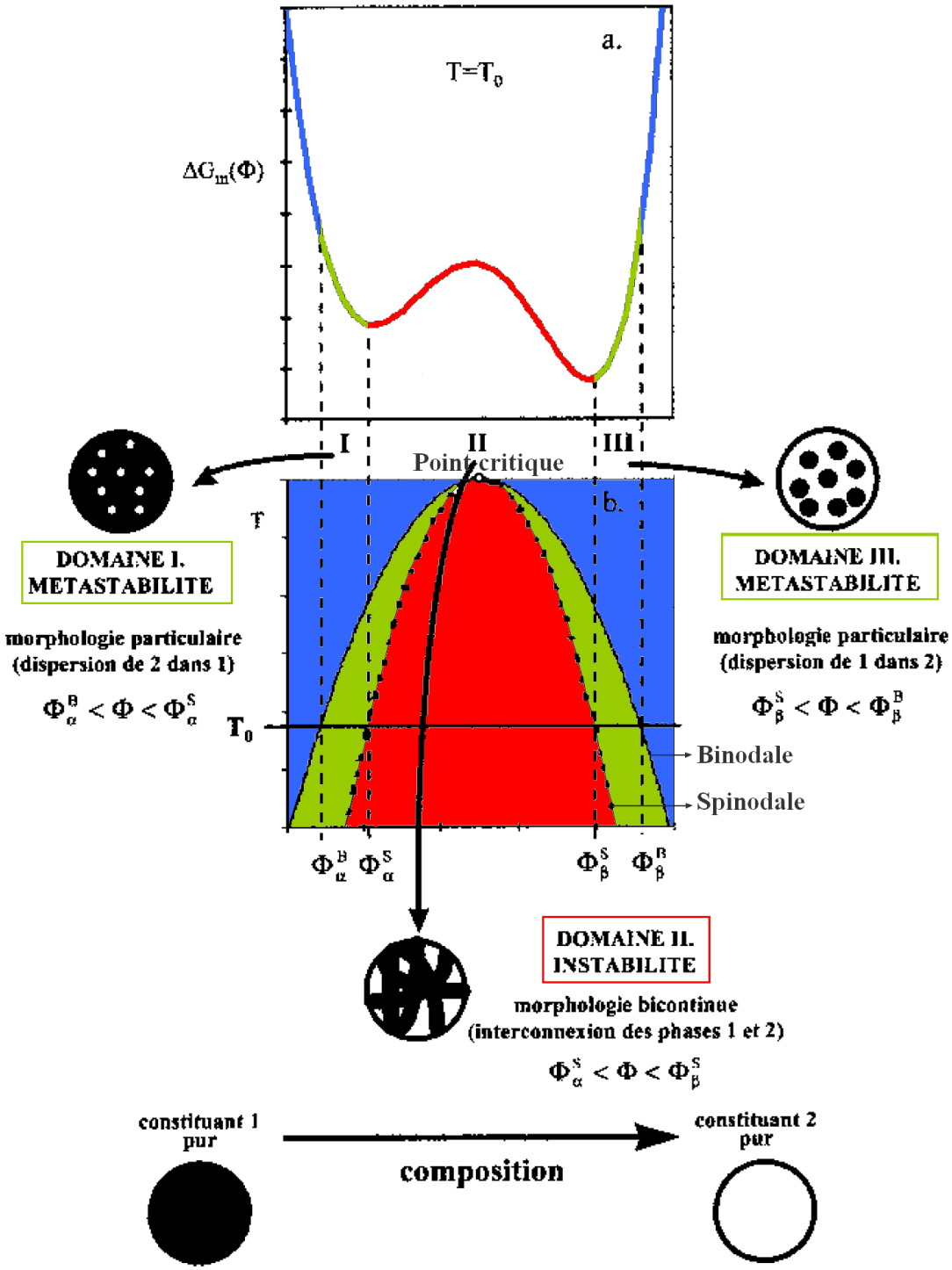

FIGURE 3.2 – (a) Courbe d'enthalpie libre de mélange en fonction de la composition pour une température T_0 ; (b) Diagramme de phase Température - Composition UCST avec les courbes binodale et spinodale [67].

Le diagramme de phase varie en fonction du paramètre d'interaction χ_{AB} de Flory-Huggins. En fonction de sa valeur et de son signe l'allure du diagramme de phase va être modifiée. Il peut être de type LCST (lower critical solution temperature) où le point critique [4] correspond à un minimum, de type UCST (upper critical solution temperature) où le point critique correspond à un maximum ou bien une combinaison de ces deux comportements.

4. Le point critique se situe à l'intersaction entre les courbes spinodale et binodale

Le diagramme de phase température - composition peut aussi être représenté en terme de conversion du système époxy (α). Ceci est schématisé sur la figure 3.3 pour des comportements LCST (a) et UCST (b). Il a été démontré que la miscibilité du mélange diminue avec le degré de polymérisation du système époxy. En effet, le nombre de molécule par unité de volume est inversement proportionnel au degré de polymérisation et l'augmentation de ce dernier rend le terme entropique défavorable à la miscibilité de la résine et du thermoplastique. Au début de la polymérisation, la masse moléculaire du système est faible et la valeur du terme ΔS_m est alors élevée et positive ce qui permet de garder une enthalpie libre de mélange négative. Les différentes espèces sont donc initialement miscibles. Pour une certaine conversion la masse moléculaire du système devient suffisamment importante pour que le terme entropique ne puisse plus contrebalancer le terme enthalpique dans la relation 2.14. L'enthalpie libre de mélange devient alors positive et la séparation de phase est favorisée thermodynamiquement. Le degré de conversion du système doit être pris en compte pour déterminer correctement les zones de miscibilité et de séparation de phase du mélange. Pour une température et une composition donnée, le diagramme de phase indique si le système est monophasique ou biphasique en fonction du degré de conversion.

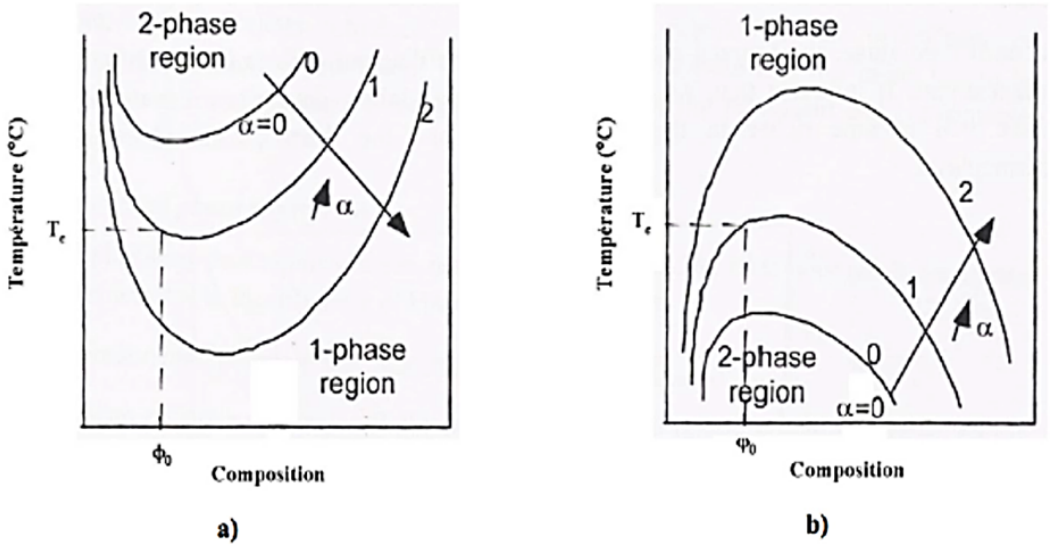

FIGURE 3.3 – Diagrammes Température - Composition en fonction de la conversion du système (α) : (a) comportement LCST et (b) comportement UCST [68].

3.1.4 Morphologies résultantes

La morphologie résultante de la séparation de phase peut être dispersée ou bien co-continue. Ceci est représenté sur la figure 3.4 pour un système comprenant deux constituants. Dans le cas d'une morphologie dispersée, il faut pouvoir déterminer quelle phase va être continue et quelle phase va être dispersée. Cela dépend de deux paramètres : le rapport volumique des phases et le rapport de viscosité. Plus la fraction volumique de la phase est élevée plus la probabilité qu'elle soit la phase continue sera élevée. Aussi, plus la viscosité de la phase est faible plus cette probabilité augmente.

La morphologie finale dépend de plusieurs éléments. Cela dépend de la fraction volumique mais aussi la cinétique de séparation de phase et donc de la mobilité du polymère. Celle-ci est à son tour dépendante de la viscosité du système. Les propriétés interfaciales sont aussi importantes pour la morphologie du système final. Un autre point dont dépend la morphologie du matériau est la méthode de mise en œuvre. Le temps de mise en œuvre est d'ailleurs souvent

insuffisant pour que le système atteigne l'équilibre.

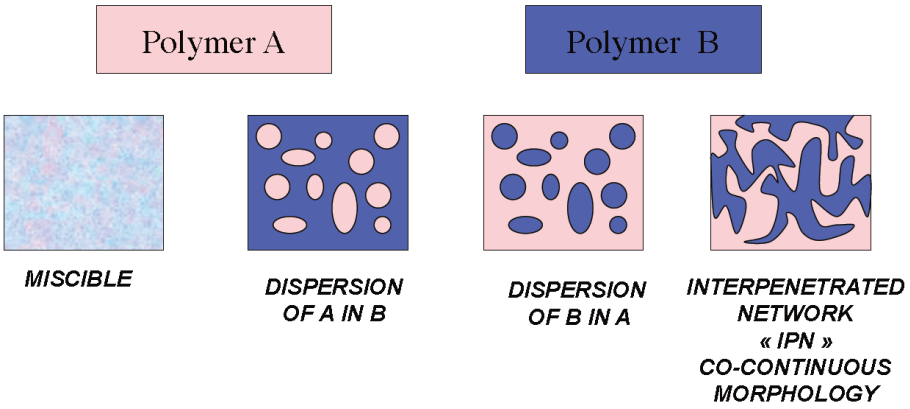

FIGURE 3.4 – Morphologies résultantes d'un mélange de deux polymères [66].

3.2 Étude mécanique

Le but de ce travail est d'analyser les méthodes et les mécanismes permettant d'obtenir une augmentation de la ténacité d'un système époxy hautement réticulé. Deux méthodes distinctes sont étudiées : l'ajout de particules thermoplastiques et l'ajout de particules caoutchouteuses pré-formées. Ces méthodes vont être revues dans cette partie ainsi que les mécanismes d'augmentation de la ténacité qui leur correspondent. Pour comprendre ces méthodes et ces mécanismes, il faut d'abord comprendre quels sont les mécanismes d'endommagement d'un système époxy et le fonctionnement de la mécanique de la rupture pour des matériaux fragiles contenant une fissure dans leur structure.

3.2.1 Mécanismes d'endommagements et de rupture du système époxy

Cette section étudie les mécanismes d'endommagement et de rupture pour le système TGDDM/DDS sans ajout d'une seconde phase. La capacité des polymères réticulés à se déformer dépend du volume libre à l'état vitreux (voir section 2.3.5) et de l'extensibilité du réseau. Pour des polymères hautement réticulés, l'extensibilité du réseau est déterminée par l'extensibilité des segments de chaine entre les points de réticulation. Cette dernière dépend de la configuration de ces segments (possibilité de rotation) et des contraintes géométriques du réseau. Lorsqu'une contrainte est appliquée au matériau, le segment le moins extensible va porter une grande partie de la charge jusqu'à la scission de la chaine. À tout moment du mécanisme de fracture, le segment de chaine présentant la plus faible extensibilité va mener à la scission de la chaine ce qui provoque un procédé progressif de rupture des chaines [69].

Avant la rupture fragile suivant le mécanisme présenté ci-dessus, les systèmes époxy peuvent subir une légère déformation plastique si le réseau présente un volume libre suffisant et si le temps de déformation est suffisamment important. Dans le cas des polymères amorphes faiblement ou moyennement réticulés les principaux mécanismes d'endommagement sont l'apparition de craquelures (*crazing*) et des bandes de cisaillement (*shear banding*). Ces mécanismes dépendent fortement de la température, de la vitesse de déformation, de la géométrie ou encore du rapport résine/durcisseur [67].

Les craquelures apparaissent lorsque la contrainte est suffisante pour que les liaisons secondaires se rompent. Il y a alors nucléation de microvides dans la structure du polymère. Cela peut aussi être crée par des hétérogénéités moléculaires comme la présence d'impuretés. Ces craque-

lures sont planes et elles se développent perpendiculairement à la direction de la contrainte maximale. Les microvides sont pontées par des fibrilles (chaines orientées) qui relient les deux extrémités de ces microvides. La croissance des craquelures peut se faire soit par l'extension de la craquelure en créant plus de microvides et fibrilles soit par l'agrandissement des microvides constituants la craquelure. Il s'agit d'un mécanisme d'endommagement fragile, bien que la formation et la propagation de la craquelure absorbe une petite quantité de l'énergie [70, 71]. Les bandes de cisaillement, quant à elles, correspondent à des glissements ou mouvements moléculaires dans la structure.

Ce sont tout d'abord *Lilley et al.* qui ont présentés le mécanisme de craquelure dans les système époxy [72]. Ensuite, ce mécanisme a été observé par *Morgan et al.* pour le système TGDDM/DDS [73]. Pourtant, les craquelures sont limitées pour un taux de réticulation élevé mais cela peut se produire lorsque la réticulation est incomplète et hétérogène, c'est-à-dire lorsque le cycle de cuisson et le rapport résine/durcisseur ne sont pas adaptés. La réticulation est alors partiellement empêchée en raison des restrictions stériques et des restrictions de diffusion pendant la formation du réseau. Cela forme un réseau hétérogène avec des zones fortement réticulées et des zones faiblement réticulées. *Morgan et al.* ont mis en avant ce phénomène ainsi que l'apparition de craquelures et de bandes de cisaillement (en plus faible quantité) dans le système TGDDM/DDS qui n'a pas été totalement réticulé [74].

Pour un thermodurcissable sans pré-fissure, la rupture se fait en quatre étapes, à savoir l'amorçage de la fissure, la propagation lente, son accélération et la rupture brutale. La propagation de la fissure peut se faire de plusieurs manières. Elle peut être fragile stable, semi-fragile instable ou bien ductile stable comme représenté sur la figure 3.5. Plus le matériau est réticulé plus il va présenter un comportement à la rupture de type fragile stable. L'augmentation de la température va favoriser le comportement ductile alors que l'augmentation de la vitesse de sollicitation va favoriser la rupture de type fragile [75-77].

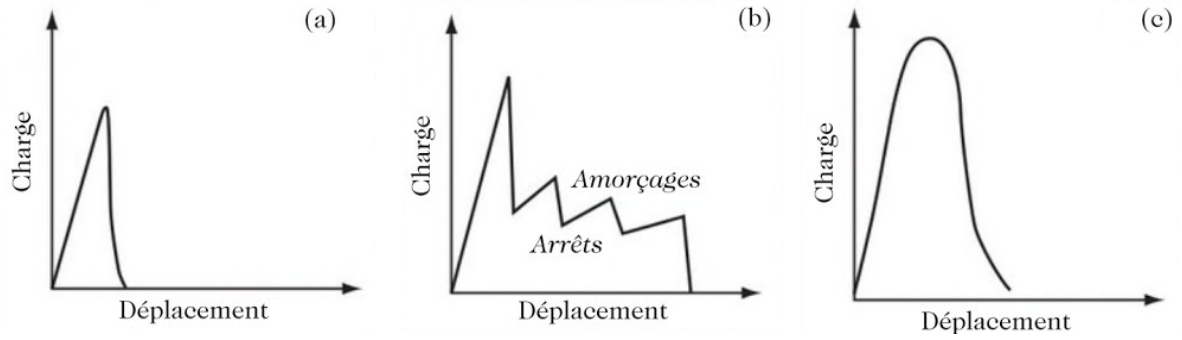

FIGURE 3.5 – Différents types de rupture des systèmes époxy : (a) rupture fragile stable, (b) rupture fragile instable et (c) rupture ductile stable [77].

3.2.2 Mécanique de la rupture

Cette section a pour but d'étudier le comportement du système époxy en présence d'une fissure dans la structure. En effet, la mise en œuvre du matériau ou sa sollicitation peuvent faire apparaitre des défauts dans la structure dont la présence de fissures. Pour des applications de haute performance, il est donc nécessaire de connaitre le comportement du matériau en terme de résistance à la propagation de la fissure. La propriété qui va alors être analysée est la ténacité du matériau qui correspond à la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure.

Pour mesurer la ténacité d'un matériau il faut déterminer les valeurs de K_{Ic} ou de G_{Ic}. Cette section reprend alors une explication de la mécanique linéaire élastique de la rupture pour finalement arriver à la définition ces deux paramètres. Cette partie sur la mécanique de la rupture est basée sur les deux références suivantes [70, 78]

3.2.2.1 Généralité sur la mécanique linéaire élastique de la rupture

Dans le cas d'un époxy, le mécanisme de rupture peut être décrit par la mécanique linéaire élastique de la rupture (LEFM). Cette méthode permet d'analyser le champ de contrainte autour de la tête de fissure pour un comportement purement linéaire élastique et en ignorant les zones non-linéaires (si ces zones sont suffisamment petites pour ne pas affecter le champ de contrainte en tête de fissure). Ceci est applicable aux systèmes époxy car ils présentent un comportement linéaire élastique et fragile.

Les premiers travaux sur l'analyse quantitative de la ténacité des matériaux pratiqués par *Inglis* ont montré que la contrainte locale autour d'un trou dans un plaque chargée est bien plus importante que la contrainte appliquée à la plaque. Il y a donc une distribution non-uniforme de la contrainte autour de la discontinuité. Il a aussi été démontré que plus le rayon de courbure des extrémités du trou est faible plus la contrainte augmente, ce qui est le cas pour une fissure.

Trois modes d'ouverture de la fissure sont considérés (voir figure 3.6) : le mode I correspond à une traction le long de l'axe y, le mode II correspond à un cisaillement le long de l'axe x dans le plan (x,z) et le mode III correspond à un cisaillement le long de l'axe z dans le plan (x,z). Le mode de sollicitation le plus critique est le mode I, ce sera donc le seul mode étudié dans ce travail.

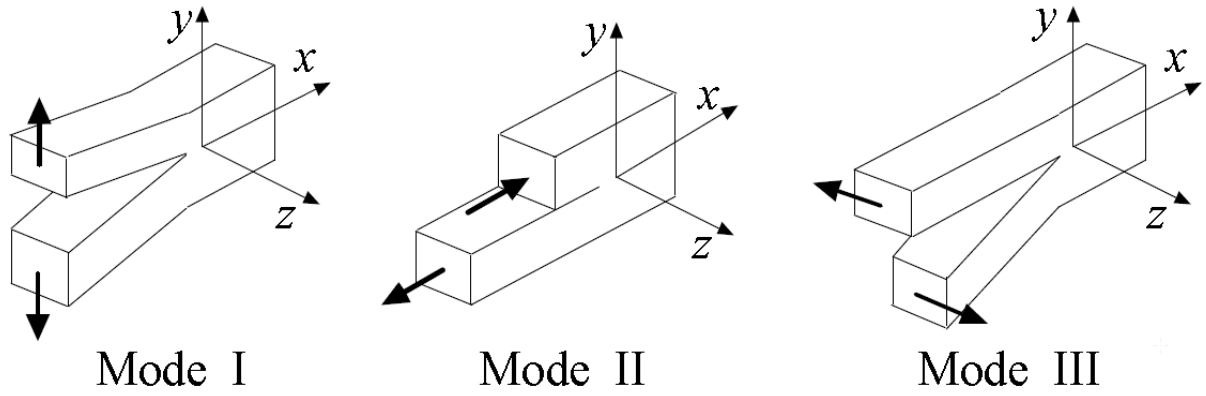

FIGURE 3.6 – Différents modes d'ouverture de la fissure [70].

Dans le cas de cette étude, une situation de déformation plane en tête de fissure est considérée. Cela signifie que les déplacements de tous les points du corps sont parallèles à un plan donné et indépendants de la coordonnée perpendiculaire à ce plan. Les déformations sont alors biaxiales. Pour que la condition de déformation plane soit respectée, il faut que le corps soit suffisamment épais.

3.2.2.2 Facteur d'intensité de contrainte

La méthode LEFM permet d'analyser la distribution de contraintes autour d'une fissure plane pointue dans un matériau présentant un comportement linéaire élastique. Le champ de contraintes augmente avec la charge appliquée et dépend de la géométrie de la configuration de

chargement. *Irwin* a montré que le champ de contraintes au voisinage d'une pointe de fissure infiniment pointu pourrait être décrit mathématiquement par :

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi x}} cos\frac{\theta}{2}\left(1 - sin\frac{\theta}{2}sin\frac{3\theta}{2}\right) \tag{3.10}$$

avec K_I le facteur d'intensité de contrainte pour le mode I. Ce facteur peut être défini par la formule suivante :

$$K_I = Y\sigma\sqrt{a} \tag{3.11}$$

avec Y un facteur adimensionnel qui dépend uniquement de la combinaison des dimensions géométriques et ne dépend pas du chargement, σ la contrainte extérieure appliquée et a la demi-longueur de la fissure. La demi-longueur de la fissure est généralement le paramètre qui a le plus d'influence sur le facteur d'intensité de contrainte.

3.2.2.3 Taux de restitution d'énergie

Le mécanisme de rupture peut aussi être étudié en terme d'énergie dans le matériau. Cette analyse considère la redistribution de l'énergie pendant la propagation de la fissure. Pour comprendre cette méthode, il faut considérer une plaque de comportement linéaire élastique contenant une fissure plane d'aire A. Une force est appliquée sur cette plaque et un déplacement u du point d'application de la force est obtenu. Lorsque la fissure ne se propage pas (la longueur de la fissure reste la même), la relation $F\Delta u = \Delta W_e$ est obtenu, avec ΔW_e le changement d'énergie de déformation élastique. Pour que la fissure puisse se propager il faut qu'une partie de l'énergie soit utilisée pour le mécanisme de fissuration à la place d'être stockée sous forme énergie élastique. La relation obtenue est alors $F\Delta u - G\Delta A = \Delta W_e$ avec G le taux de restitution d'énergie. Sachant que le changement d'énergie potentiel du système correspond au changement d'énergie de déformation élastique diminué du travail effectué sur le système ($\Delta P = \Delta W_e - F\Delta u$), le taux de restitution d'énergie peut être défini comme :

$$G = -\frac{\partial P}{\partial A} \tag{3.12}$$

3.2.2.4 Lien entre le facteur d'intensité de contrainte et le taux de restitution de l'énergie

Le facteur d'intensité de contrainte et le taux de restitution de l'énergie sont deux expressions qui représentent le même élément. Il est alors possible de déterminer l'un en fonction de l'autre avec le relation suivante pour le mode I :

$$G = \frac{K_I^2}{E^*} \tag{3.13}$$

avec E^* le module spécifique qui vaut le module de Young E en contrainte plane et $E/(1-\nu^2)$ en déformation plane.

3.2.2.5 Critère de Griffith

Griffith a améliorer la théorie de *Inglis* qui ne considérait que la géométrie de la fissure (rapport entre le rayon de courbure et la taille de la fissure) et pas sa taille absolue. En effet, les fissures de plus grandes tailles se propageront plus facilement que les fissure de plus petites tailles. Il a alors postulé que pour un incrément d'extension de la fissure, la réduction de l'énergie de déformation doit être égale ou supérieure à l'augmentation de l'énergie de surface (γ_s) nécessaire pour les deux nouvelles têtes de fissure. Pour le mode I, cela donne en terme de taux de restitution d'énergie et de facteur d'intensité :

$$G \geq 2\gamma_s \tag{3.14}$$

$$K_I \geq \sqrt{2\gamma_s E^*} \tag{3.15}$$

3.2.2.6 Résistance à la propagation de la fissure

Le facteur d'intensité de contrainte et le taux de restitution de l'énergie vont augmenter progressivement avec la charge appliquée jusqu'à une valeur critique. Ces valeurs critiques sont notées K_{Ic} et G_{Ic} en mode I. Ce sont des valeurs intrinsèques au matériau et elles représentent la résistance d'un matériau à la fissuration dans un régime de déformation plane. Ces valeurs varient en fonction de la température, de la vitesse de propagation de la fissure et des conditions environnementales.

3.2.3 Mécanismes de renforcement d'un système époxy

Comme expliqué dans les sections précédentes, un des principaux inconvénients des systèmes époxy sont leur comportement fragile et donc leur faible ténacité. Au cours des dernières années de nombreux efforts ont été effectués pour augmenter la ténacité des système époxy sans pour autant diminuer leurs autres propriétés. Parmi les solutions trouvées, l'ajout de phases thermoplastiques sous forme de phénoxy et de particules de type *core-shell rubber* ont montré des résultats prometteurs. Les mécanismes de renforcement associés à ces deux agents ténacifiants vont être détaillées dans la suite de ce travail.

3.2.3.1 Mécanismes de renforcement associé aux particules thermoplastiques

Les premières méthodes de renforcement consistaient à ajouter des phases caoutchouteuses, comme le copolymère butadiène-acrylonitrile, dans la matrice fragile. Bien que la ténacité soit améliorée avec cette méthode, ces phases caoutchouteuses ont une influence négative sur d'autres propriétés de la matrice comme la résistance mécanique, la rigidité ou encore la température de transition vitreuse. De plus, ces particules n'étaient pas adaptées aux systèmes époxy hautement réticulés. Ces pourquoi l'ajout de phases thermoplastiques a fait surface [79].

Les mécanismes d'augmentation de la ténacité associés aux thermoplastiques sont principalement de cinq types : épinglage des fissures (*crack pinning*), pontage des fissures (*crack bridging*), déviation du front de fissures (*crack path deflection*), plastification des particules induisant des bandes de cisaillement (*particule yielding induced shear banding*) et la micro-fissuration (*micro-cracking*). Ceux-ci sont représentés sur la figure 3.7.

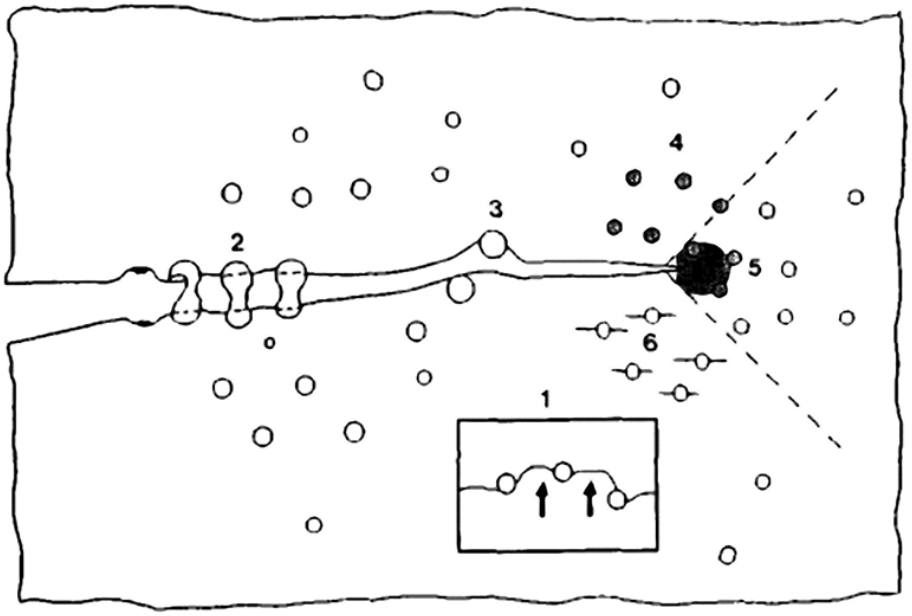

FIGURE 3.7 – Mécanismes d'augmentation de la ténacité des systèmes époxy associés à l'ajout de particules thermoplastiques : (1) épinglage des fissures, (2) pontage des fissures, (3) déviation du front de fissures, (4) plastification des particules, (5) plastification des particules induisant des bandes de cisaillement et (6) micro-fissuration [80].

Épinglage des fissures

L'épinglage de fissures est un des mécanismes qui contribuent à l'augmentation de la ténacité du système. Dans ce cas, les particules thermoplastiques sont considérées comme impénétrables obligeant le front de fissures à se courber lors du contact avec celles-ci (*crack bowing*). Les particules peuvent être considérées comme relativement impénétrables étant donné la grande différence de ductilité entre la matrice et les particules. Elles agissent alors comme des obstacles à la propagation de la fissure. Ces obstacles provoquent la courbure de la fissure, permettant de consommer plus d'énergie, d'augmenter sa longueur et de ralentir sa progression [80-82]. Ce mécanisme est représenté à la figure 3.8.

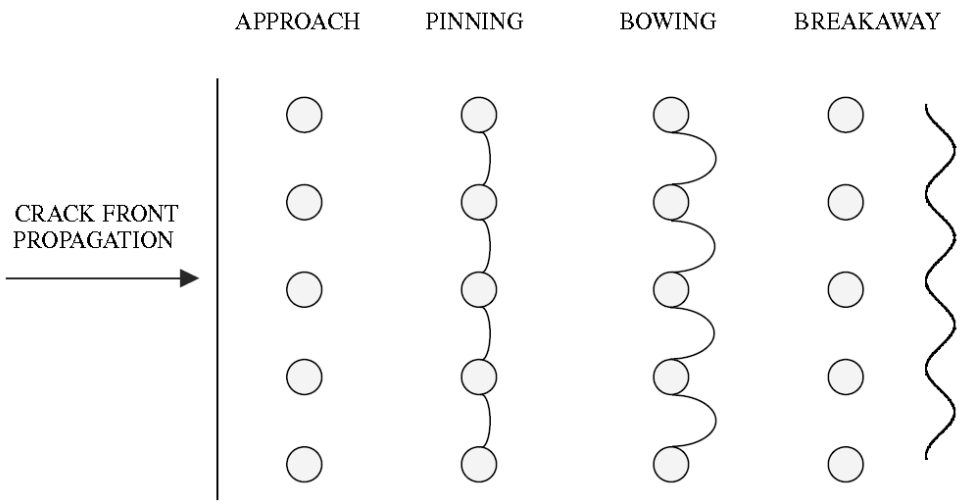

FIGURE 3.8 – Mécanisme d'épinglage et de courbure des fissures des systèmes époxy modifiés avec des particules thermoplastiques [83].

Le concept d'épinglage des fissures a été mis en évidence pour la première fois par *Lange*. Il a remarqué que le front de fissure modifie sa longueur lorsqu'il interagit avec ce type de particule [84]. Son modèle prévoit une différence de ténacité représentée par la relation suivante :

$$\Delta G_{Ic} = \frac{T}{2b} \tag{3.16}$$

avec T l'énergie du front de fissure et 2b la distance entre deux particules. Ce modèle a été revu par *Evans* pour y intégrer l'existence de fronts de fissures semi-elliptiques entre les particules. Ceux-ci interagissent pour abaisser l'effort nécessaire pour les propager [85]. Cependant, ce modèle ne pouvait pas expliquer tous les résultats obtenus en terme de ténacité. *Rose* a alors proposé un modèle liant le mécanisme de pontage des fissures et d'épinglage des fissures. Il permet d'expliquer à la fois les mécanismes non-linéaires en application et les valeurs élevées de ténacité obtenues pour l'ajout d'une grande concentration de particules [86].

Ce mécanisme est observable lors de l'analyse des faciès de rupture avec des images SEM (voir figure 3.9). Ces images montrent des lignes blanches (*tails*) en face des particules thermoplastiques représentatives de l'épinglage des fissures.

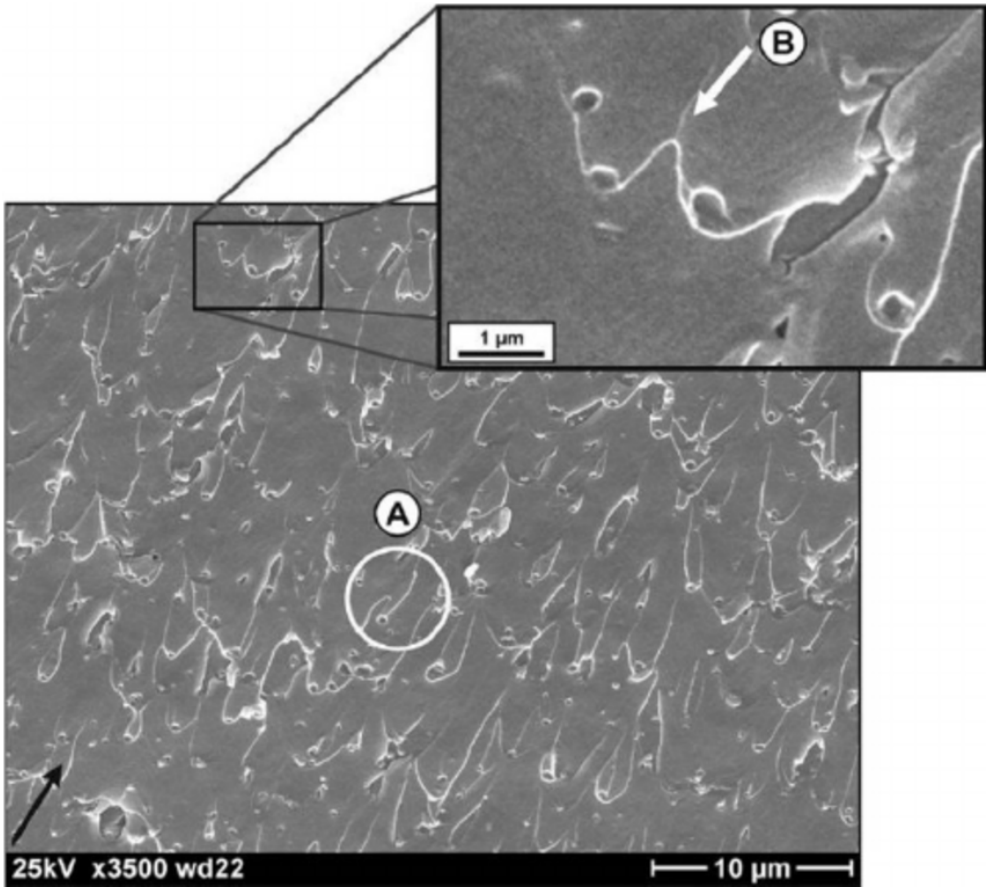

FIGURE 3.9 – Image SEM des mécanismes d'épinglage (A) et de courbure (B) des fissures des systèmes époxy modifiés avec des particules thermoplastiques [87].

Pontage des fissures

Le mécanisme de pontage des fissures consiste à limiter l'ouverture de la fissure en déformant les particules thermoplastiques de manière à créer un pont entre les deux bords de la fissure. L'augmentation de la ténacité du système peut aussi être comprise en regardant l'énergie du

système. En effet, en plus de limiter l'ouverture de la fissure, la déformation plastique de ces particules pour ponter la fissure permet de dissiper une partie de l'énergie du système. Pour que ce mécanisme puisse avoir lieu, il faut que les particules adhèrent suffisamment à la matrice. Les particules qui ont une forte adhésion à la matrice présentent une déformation importante avant la rupture [80, 88].

Les premiers modèles sur le l'augmentation de la ténacité due au mécanisme de pontage des fissures concernaient l'ajout de phases caoutchouteuses et non de thermoplasitiques. Parmi ces modèles, il faut citer celui proposé par *Ahmad, Ashby et Baumont* qui prédit que la taille des particules affecte l'énergie de déchirure totale consommée. En d'autres mots, l'augmentation de la ténacité est plus importante pour des particules de plus grande taille. Ce modèle stipule aussi que l'augmentation de la rigidité des particules et de la résistance à la déchirure entraine une augmentation du pontage des fissures et donc de la ténacité [89]. Bien que ce modèle propose des tendances correctes pour l'augmentation de la ténacité, il doit être modifié pour les particules thermoplastiques. Des modèles mettant en avant les mécanismes de pontages de fissures avec des particules thermoplastiques ont été développés par *Rose* [86] ou encore *Cardwell et al.* [88] . *Cecere and McGrath* ont montré que l'augmentation de la masse moléculaire des particules thermoplastiques allait de paire avec l'augmentation de la ténacité. En effet, ceux-ci présentent une plus grande déformation à la rupture [90].

Ce mécanisme est facilement observable lors de l'analyse de faciès de rupture au SEM à cause de la déformation plastique importante subie par les particules. La figure 3.10 montre que les particules thermoplastiques se sont étirées en leur centre par ce mécanisme.

FIGURE 3.10 – Image SEM du mécanisme de pontage des fissures des systèmes époxy modifiés avec des particules thermoplastiques [88].

Déviation du front de fissures

Ce mécanisme met en avant la déviation du front de fissures par rapport à la direction originale du front. L'aire de la surface de fracture est alors augmentée et l'énergie dissipée augmente avec elle. La déviation de la fissure provoque un changement dans le mécanisme d'ouverture de la fissure. Celui-ci passe du mode I au mode II et la propagation de la fissure se fait alors dans un mode mixte, ce qui augmente l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure [80-82].

Evans et al. ont trouvé la relation suivante qui permet de déterminer l'augmentation de la ténacité induite par ce mécanisme :

$$\frac{K_c}{K_0} = \left(\frac{E_0}{E_c}(1 + 0.87V_f)\right)^{0.5} \tag{3.17}$$

avec K_c la ténacité du système époxy modifié et du K_0 la ténacité du système époxy non-modifié, E_c le module de Young du système époxy modifié et du E_0 le module de Young du système époxy non-modifié et V_f la fraction volumique des particules thermoplastiques. Cette relation indique que ce mécanisme n'apporte qu'une faible contribution à l'augmentation de la ténacité pour E_c proche de 1 et V_f inférieur à 30% [91].

Les images SEM permettent une nouvelle fois de visualiser ce mécanisme. La figure 3.11 montre la déviation des fissures par des particules thermoplastiques.

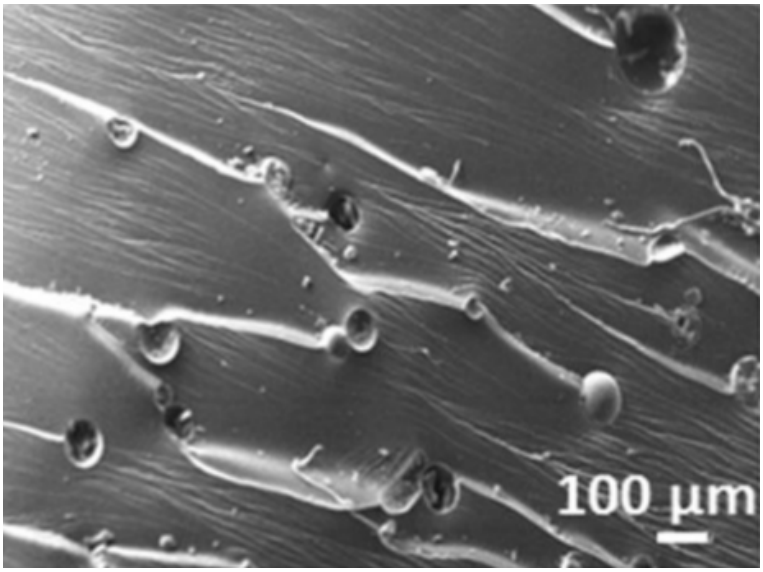

FIGURE 3.11 – Image SEM des mécanismes de déviation du front de fissures des systèmes époxy modifiés avec des particules thermoplastiques [92].

Plastification des particules induisant des bandes de cisaillement

Les particules thermoplastiques peuvent induire des bandes de cisaillement, comme c'est le cas avec les caoutchoucs. En effet, durant la phase de plastification de la particule, son module diminue jusqu'à atteindre celui des caoutchouc. La différence de module entre les particules et la matrice provoque une concentration de contrainte importante aux alentours des particules, initiant alors des bandes de cisaillement dans ces zones de la matrice. L'augmentation de la ténacité suivant ce mécanisme n'a pas été déterminée mais la méthode d'élément fini permet de le modéliser [80, 81].

Micro-fissuration

L'insertion de particules thermoplastiques dans une matrice époxy induit une augmentation de la contrainte dans la matrice aux alentours de ces particules. Cette augmentation de contrainte mène à l'initiation de micro-fissures dans la matrice. *Pearson et Yee* ont étudié ce mécanisme et postulent que celui-ci apporte une contribution plus importante à l'augmentation de la ténacité pour des systèmes hautement réticulés [80].

3.2.3.2 Mécanismes de renforcement associés aux particules *core-shell-rubber*

Les CSRs sont des particules préformées constituées d'un noyau interne en caoutchouc réticulé et d'une couche externe thermoplastique greffée sur le noyau assurant la comptabilité avec la résine époxy. Ces particules permettent alors de garder les mécanismes ténacifiants associés aux particules caoutchouteuses tout en conservant les autres propriétés du système époxy, ce qui n'est pas le cas avec les particules caoutchouteuses.

Les mécanismes de renforcement liés au CSRs sont principalement associés à la décohésion/cavitation des particules suivi de la croissance des vides et de l'apparition de bandes de cisaillement. Ces mécanismes sont schématisés sur la figure 3.12. Dans le cas des CSRs, l'apparition des vides peut venir de trois mécanismes [11] :

- La cavitation des particules
- La décohésion de la particule de CSR de la matrice
- La décohésion du noyau caoutchouteux de la couche externe du CSR.

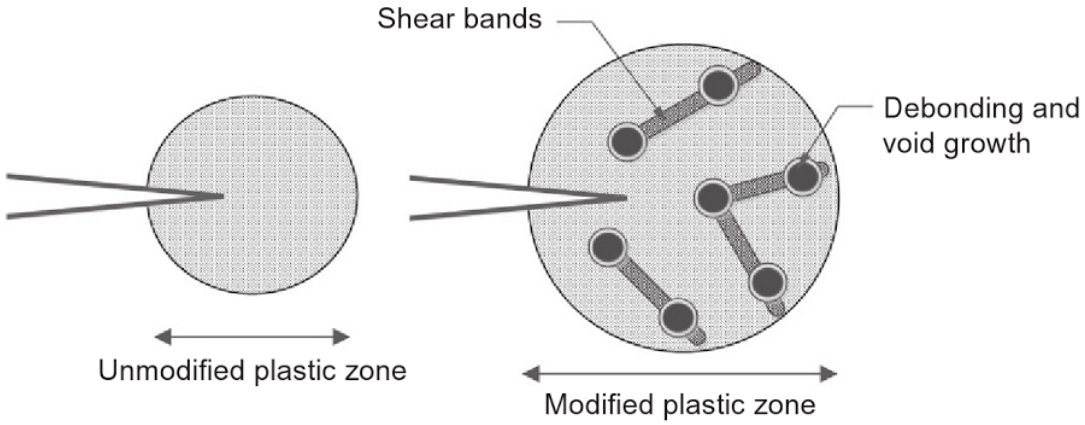

FIGURE 3.12 – Schéma des mécanismes ténacifiants associés à l'ajout de particules de CSR dans une résine époxy [93].

Cavitation et décohésion des particules

Le rôle de la cavitation ou de la décohésion des particules est de diminuer la contrainte de déformation plane dans la matrice en tête de fissure. Cela permet alors le relâchement des contraintes triaxiales et induit une déformation plastique de la matrice en tête de fissure. La possibilité de cavitation des particules est fortement dépendante de son coefficient de Poisson. Les particules avec une coefficient de Poisson élevé ont plus de chance de présenter un mécanisme de cavitation. Aussi, la cavitation des particules est limités pour des tailles inférieures à 200 µm, ce qui est le cas des particules utilisées dans ce travail. La décohésion des particules est alors le mécanisme le plus probable pour initier des vides dans la matrice.

Croissance des vides

La littérature indique que la façon dont les vides sont initiés n'a pas d'importance, que ce soit par cavitation ou par décohésion des particules, tant que les vides sont créés. Leur croissance est favorisée par la diminution de la contrainte que cela engendre dans la matrice. Les déformations plastiques associées à l'agrandissement des vides dissipent de l'énergie et augmentent la ténacité du matériau [94].

La formation de vides par cavitation ou par décohésion et la croissance des vides peuvent être observées avec des images SEM des faciès de rupture. La figure 3.13 permet de constater les vides dans la matrice ainsi que leur agrandissement.

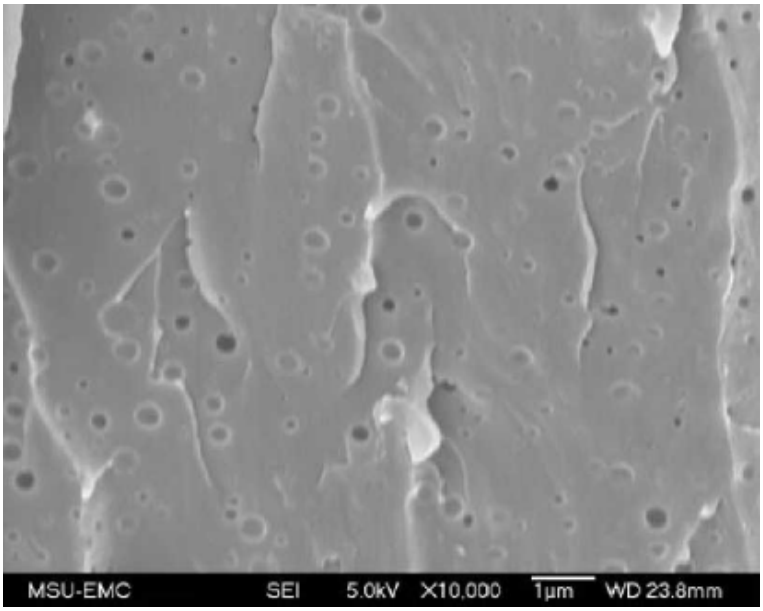

FIGURE 3.13 – Image SEM du faciès de rupture d'une résine époxy modifiée avec des CSRs montrant la décohésion des particules et la croissance des vides [95].

Bandes de cisaillement

Le rôle des CSRs est donc de créer des vides dans la matrice pour encourager la déformation par cisaillement. En effet, le système époxy non-modifié peut difficilement initier des vides dans sa matrice, ce qui empêche la déformation par cisaillement. Cela explique la faible ténacité du matériau homogène. Les vides créés par les CSRs amènent un volume dans lequel la dissipation d'énergie par déformations plastiques peut se produire. Les bandes de cisaillement vont apparaitre entre les particules ou vides engendrés par la cavitation ou la décohésion des particules. Ces particules agissent comme des concentrateurs de contrainte, particulièrement à l'équateur des particules. Les bandes de cisaillement vont alors partir de l'équateur et vont traverser la matrice jusqu'à ce qu'elles rencontrent une autre particule. Celles-ci forment un angle de 45° par rapport à la direction de chargement [94].

3.3 Application aux systèmes époxy modifiés avec du phénoxy

Pearson a identifié quatre points nécessaires au bon fonctionnement des particules ténacifiantes dans la matrice époxy. Ceux-ci comprennent la taille des particules, leur résistance, l'adhésion entre les particules et la matrice et la distribution des particules [96]. Par la suite,

Hodgkin, Simon et Varley ont identifié cinq critères pour que le thermoplastique utilisé pour augmenter la ténacité du système époxy joue correctement son rôle [79] :

- Le thermoplastique doit être stable thermiquement, soluble dans la résine époxy non-réticulée et subir une séparation de phase pendant le procédé de réticulation ;
- La séparation de phase de type co-continue ou inversion de phase permet d'augmenter la ténacité du système par rapport à une morphologie dispersée ;
- Le thermoplastique ne doit pas forcément posséder de groupes terminaux réactifs ;
- Le thermoplastique est plus efficace pour une plus grande densité de réticulation entre la résine époxy et le durcisseur ;
- Une augmentation de la masse moléculaire du système va de paire avec l'augmentation de la ténacité du système. Cependant, une masse moléculaire trop importante peut limiter la mise en œuvre du matériau.

Les particules thermoplastiques les plus coutantes pour augmenter la ténacité des systèmes époxy sont le polyethersulphone (PES), le polyetherimide (PEI) ou encore le bisphenol A polyethersulphone (PSF). L'utilisation de particules de phénoxy est moins représentée dans la littérature. Certains résultats peuvent cependant être mis en avant avec ce type d'additifs.

Guo à démontré que le type de durcisseur utilisé pour réticuler la résine époxy a une influence sur la miscibilité du mélange entre la résine époxy et le phénoxy. Avant la polymérisation, les analyses n'ont montré qu'un seul pic de température de transition vitreuse indiquant que la résine non réticulée et le phénoxy sont miscibles. Par contre, après la réticulation les analyses mécaniques dynamiques (DMA) et la microscopie électronique à balayage (SEM) ont montré que la miscibilité dépend du type de durcisseur. Pour le 4,4'- diaminodiphenylmethane (DDM) et les anhydrides aliphatic il n'y a pas de séparation de phase alors que le 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS) et l'anhydride phtalique (PA) il y a séparation de phase [97].

Woo et al. ont mis en avant les différents types de morphologies rencontrées avec les système phénoxy/TGDDM/DDS réticulé. La morphologie subi différentes variations en fonction de la proportion de phénoxy dans le mélange. Pour un faible contenu en phénoxy ($<$ 10 pcc [5]) la morphologie du matériau final est de type dispersé avec des particules de phénoxy dans une phase continue d'époxy. La phase dispersée riche en phénoxy des domaines de taille 1 μm et la température de cuisson ne semble pas affecter la distribution ni la taille de ces domaines. Entre 10 et 20 pcc de phénoxy la morphologie est de type *sea-islands*. L'époxy est toujours la phase continue mais la phase dispersée riche en phénoxy présente des domaines irréguliers de la taille de 100 à 300 μm. Une inspection plus aprrofondie de ces domaines riche en phénoxy montre la présente de petites particules d'époxy. Il y a alors une inversion de phase localisée dans ces domaines. Ces petites particules d'époxy sont recouvertes d'une surface continue rugueuse et la température de cuisson a une légère influence sur la taille de ces particules. Une inversion de phase complète est observée pour des contenus en phénoxy approchant les 30 pcc. Le phénoxy forme alors la phase continue dans laquelle des petites particules d'époxy sont dispersées [98].

Hseih et al. ont montré l'influence du groupe hydroxyle du phénoxy sur la cinétique de réaction et sur la morphologie résultante du mélange phénoxy/TGDDM/DDS. Au début de la réaction, l'agent de réticulation DDS est présent en grande quantité et le groupe hydroxyle du phénoxy n'a qu'une très faible réactivité envers les groupes époxydes de la résine. Il exerce cependant un effet catalytique sur l'ouverture des groupements époxydes par les amines dès le début de la réaction. Bien qu'initialement miscibles, le phénoxy se fait peu à peu repousser du réseau créé par la résine époxy et le durcisseur avec l'avancement du procédé de réticulation. Ce n'est qu'à la fin de la réaction que le groupe hydroxyle va pouvoir réagir avec les groupes époxydes

5. parties pour cent de caoutchouc

restants. Cela n'a lieu que lorsque deux phases distinctes se sont crées et que le durcisseur a été suffisamment consommé. Cette réaction est une réaction d'éthérification entre le groupement hydoxyle du phénoxy et le groupement époxyde restant du réseau époxy menant à des liens à l'interface entre la phase époxy et la phase phénoxy. La réaction est catalysée par l'amine tertiaire de réseau époxy, comme représenté sur la figure 3.14. Ce phénomène n'est pas rencontré pour des résines époxy comprenant des monomères de plus basse fonctionnalité car il y a peu de groupe fonctionnel époxyde restant à la fin de la réaction de réticulation [99].

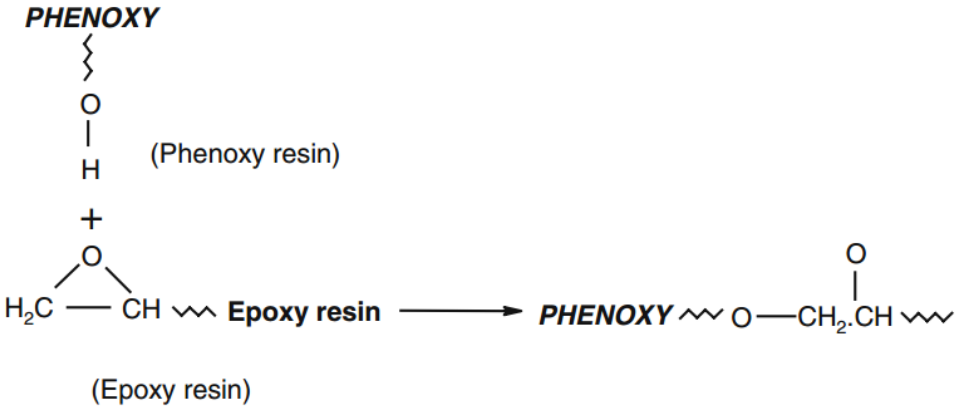

FIGURE 3.14 – Réaction d'éthérification entre le groupement hydroxyle du phénoxy et un groupement époxyde restant de réseau TGDDM/DDS [100].

Siddhamalli et Kyu ont analysé la morphologie et les propriétés des systèmes phénoxy/époxy/DDS avec différentes proportions en phénoxy. Pour 10% de phénoxy, celui-ci se retrouve sous forme de particules dans la matrice époxy. Avec 20% de phénoxy, la morphologie obtenue est de type co-continue montrant des globules d'époxy connectées dans une matrice de phénoxy. Lorsque la proportion de phénoxy augmente jusque 30% ou 40%, une inversion de phase se produit indiquant que le phénoxy forme la phase continue. La résine époxy est ségrégée en particules qui sont recouvertes d'une couche de phénoxy. Ils ont confirmé la séparation de phase par des analyses DSC. Les résultats ont montré deux pics de température de transition vitreuse, un pour la phase riche en phénoxy et un pour la phase riche en époxy. Les pics ne sont plus bien séparés pour des proportions en phénoxy dépassant les 30 suggérant une certaine compatibilité entre l'époxy et le phénoxy. Les propriétés mécaniques obtenues sont représentées dans le tableau 3.1. Elles varient avec la morphologie du système et sont optimales pour une proportion en phénoxy de 20%. Ils suggèrent que l'étirement et la déchirure des phases riche en phénoxy sont responsables de cette augmentation de la ténacité dans la matrice [101].

Propriétés	Contenu en phénoxy (%)				
	0	**10**	**20**	**30**	**40**
Résistance à la flexion (MPa)	132 ± 10	128 ± 14	123 ± 5	108 ± 4	78 ± 10
Module d'élasticité (GPa)	3 ± 0.1	3 ± 0.1	2.9 ± 0.1	2.8 ± 0.1	2.5
Résistance à la traction (MPa)	33 ± 3	41 ± 3	74 ± 10	62 ± 5	47
Allongement à la traction (%)	1.9 ± 0.6	2.8 ± 0.4	6.7 ± 1.3	5.6 ± 0.7	3.4 ± 0.3
Ténacité à la traction (MPa)	0.7	0.9 ± 0.2	3.2 ± 0.9	2.3 ± 0.3	1.1 ± 0.1

TABLE 3.1 – Propriétés physiques du système TGDDM/DDS modifié avec du phénoxy (PKHP-200) [101].

Teng et al. ont observé le comportement du mélange phénoxy/époxy/DDS (10 pcc de phénoxy) avec l'ajout d'un accélérateur en différentes proportions. Dans une première étude, ils ont contrôlé la cinétique de la réaction en variant la proportion en accélérateur pour obtenir des produits finalement opaques, translucides et transparents. Les résultats indiquent que l'utilisation d'un accélérateur permet d'obtenir des produits avec différents degrés de solubilisation du phénoxy dans la matrice époxy [102]. Ils ont effectué une seconde étude pour déterminer les propriétés liées aux différents types de produits obtenus. Les résultats qui sont ressortis de cette étude sont retranscrits dans le tableau 3.2. Les résultats montrent qu'il y a toujours une petite partie de phénoxy dissoute dans la matrice époxy même sans l'utilisation d'accélérateur. Aussi, il est possible de remarquer que les meilleures résultats en terme de ténacité sont obtenus pour une plus grande dissolution du phénoxy. Cependant, le temps de gel, la résistance à la traction et le module de Young sont réduits avec l'augmentation de la dissolution [103].

Propriétés		Contenu en accélérateur (pcc) ajouté au système phénoxy/époxy/DDS				
	Epoxy/DDS	**0**	**0.1**	**0.15**	**0.3**	**0.5**
Transmittance (%)	89	0	7	34	83	87
Temps de Gel (min)		72	62	46	24	6
Densité (g/cm^3)	1.243	1.229	1.223	1.234	1.235	1.237
T_g phénoxy (°C)		89	92	104		
T_g époxy(°C)	194	189	190	189	184	178
Résistance à la traction (MPa)	73	71	71	70	68	65
Module d'élasticité (GPa)	3.0	2.9	2.8	2.6	2.5	2.2
K_{Ic} ($MPa\sqrt{m}$)	0.75	1.06	1.08	1.08	1.11	1.20
G_{Ic} (J/m^2)	158	325	350	377	414	550

TABLE 3.2 – Propriétés du système TGDDM/DDS modifié avec du phénoxy (10 pcc) et différentes proportions d'accélérateur (CEMI) [103].

Sacrez a comparé les propriétés obtenues avec l'ajout de différentes proportions de phénoxy dans la résine époxy. Les résultats montrent une augmentation de la ténacité du matériau avec l'augmentation de la proportion en phénoxy. Pour 10%, 20% et 30% d'additifs, les G_{Ic} sont respectivement augmentés de 72%, 394% et 474% par rapport au système de référence sans phénoxy (TGDDM/DDS). Cependant, la viscosité du mélange devient trop importante pour 30% de phénoxy et reste élevée pour 15% de phénoxy. De plus, les résultats obtenus en terme de module indiquent que la tenue mécanique devient limitée pour une proportion de phénoxy dépassant les 15% [104].

Wong et al. ont proposé un nouveau concept pour augmenter la ténacité des composites stratifiés époxy/fibre de carbone. Ils ont utilisé des fibres de phénoxy solubles qu'ils ont placées aux interfaces entre la matrice époxy et les fibres de carbone. Les fibres de phénoxy sont solides lors de l'infusion de l'époxy puis se dissolvent et subissent une séparation de phase pendant le cycle de cuisson du composite. La morphologie obtenue après la séparation de phase consiste essentiellement en une morphologie dispersée avec des petites particules de phénoxy dans une matrice d'époxy et quelques zones d'inversion de phase. Ils ont remarqué que la ténacité augmente considérablement avec une addition de 10% en poids de fibres phénoxy. Le module de Young, la résistance à la traction et la température de transition vitreuse sont aussi légèrement améliorés. Ils ont également obtenu des résultats pour le système époxy modifié avec des fibres de phénoxy (sans les fibres de carbone), notamment une augmentation du G_{Ic} de 25% pour l'ajout

de 10% en poids de phénoxy. L'amélioration des propriétés reste moins importante que dans le cas du composite en raison de la bonne localisation de l'agent ténacifiant dans la structure du composite. En effet, les fibres de phénoxy sont placées aux zones plus sujettes aux endommagements [105].

Van Velthem et al. ont comparé les propriétés mécaniques d'un composite constitué d'une matrice hautement réticulée avec les propriétés mécaniques du composite modifié avec des polymères ténacifiants. Les polymères étudiés comprennent deux polymères souples (block copolymère MAM et CTBN) et deux polymères durs à haute température de transition vitreuse (PES et phénoxy). Les thermoplastiques présentant une haute température de transition vitreuse ont un comportement plus favorable à l'augmentation de la ténacité du composite comparé aux deux autres polymères. Ces résultats combinés aux images SEM obtenues suggèrent que ceux-ci doivent respecter au moins deux critères pour avoir une influence significative sur l'amélioration de la ténacité du composite. Dans le cas d'une matrice hautement réticulée, ces critères sont la bonne dispersion des agents ténacifiants ainsi que des interfaces matrice/agent ténacifiant et matrice/fibres de carbone fortes. Les images SEM du composite modifié avec du phénoxy montrent une bonne dispersion des particules et une forte adhésion entre ces particules et la matrice [106].

3.4 Application aux systèmes époxy modifiés avec particules de type *core-shell rubber*

Il y a deux avantages principaux avec les particules CSRs par rapport aux particules caoutchouteuses. Premièrement, la taille des particules n'est plus dépendante de la chimie de la réaction ni de la température du procédé. Deuxièmement, les propriétés de la matrice (en dehors de la ténacité) restent inchangées en raison du caractère non-miscible des particules. En effet, il n'y a plus d'élastomère restant dans la matrice après la réticulation. Les avantages des CSRs comparés aux autres particules caoutchouteuses expliquent l'intérêt qui leur sont portés dans les travaux scientifiques. Les différents résultats obtenus dans la littérature pour des système époxy modifiés avec ce type de particules vont être revus dans la suite de cette section.

Pramanik et al. ont étudié l'influence des particules de CSR sur la cinétique de réaction. Ils ont observé que les CSRs n'empêchent pas la conversion complète du système. DE plus, ces particules accélèrent la cinétique de la réaction pour de faibles niveaux de conversion. Les CSRs agissent comme des catalyseurs car ils diminuent l'énergie d'activation pour la réaction entre l'époxy et le durcisseur [107].

Les CSRs peuvent être composés de différents types de noyau. Les propriétés de la matrice modifiée peuvent être affectées par le type de caoutchouc utilisé dans le noyau du CSR. C'est ce que *Becu et al.* ont étudié dans leurs travaux. Les noyaux fait de poly(butyl acrylate) sont plus performants en terme d'augmentation de la ténacité que les noyaux en poly(butadiene-co-styrene). Ce résultat peut être expliqué par la résistance à la cavitation supérieure du noyau poly(butyl acrylate) [108]. *Mafi et Ebrahimi* ont aussi étudié la question de la composition du noyau. Il en ressort que les particules CSRs avec un noyau présentant une plus haute température de transition vitreuse et un module plus élevé ont donné une plus grande amélioration de la ténacité. Aussi, la composition du noyau n'a aucune influence sur la dispersion des particules dans la matrice [109].

L'influence de la composition de la couche externe a été étudiée par *Qian et al.* dans leurs travaux. Ils ont utilisé des CSRs composés de noyaux en polybutadiène-styrène et de couches externes en poly(methyl methacrylate) [PMMA], poly(MMA-acrylonitrile) [P(MMA-

AN)] , poly(MMAglycidyl methacrylate) [P(MMA-GMA)] et poly(MMA-divinyl benzene) [P(MMA-DVB)]. Les valeurs des propriétés obtenues en fonction de la composition de la couche externe sont visibles dans le tableau 3.3. Dans tous les cas, les mécanismes ténacifiants responsables de l'augmentation de la ténacité sont la cavitation interne des particules suivie de la rupture en cisaillement de la matrice. La dispersion des CSRs joue une rôle crucial dans l'augmentation de la ténacité. La dispersion est améliorée pour des couches externes comprenant une petite quantité de AN et de GMA [110].

Composition de la couche externe	K_{Ic} (MPa$\sqrt{m}$)	E (GPa)	σ_Y (MPa)
PMMA	2.69 ± 0.02	2.7	64.7
P(MMA-AN) (90/10)	2.57 ± 0.02	2.9	66.1
P(MMA-DVB) (95/5)	2.49 ± 0.04	2.7	68.1
époxy/durcisseur	0.78 ± 0.10	3.0	75.5
CTBN	2.10	2.6	63

TABLE 3.3 – Effets de la composition de la couche externe des particules de CSR sur la ténacité, le module de Young et la résistance à la traction du système époxy modifié [110].

Quan et al. ont analysé l'influence de la fraction volumique en CSRs sur l'amélioration de la ténacité des systèmes époxy modifiés. Ils ont montré que le contenu optimal en CSR est de 30%. Avec cette fraction volumique, le G_{Ic} passe de 343 J/m^2 (système époxy non-modifié) à 2671 J/m^2. Au delà de cette proportion, les valeurs de ténacité se stabilisent puis diminuent. L'insertion de ce type de particules a permis d'augmenter la température de transition vitreuse du système. Cependant, le module de Young et la résistance à la traction sont réduits. L'analyse de faciès de rupture a mis en avant les mécanismes ténacifiants, à savoir la décohésion des particules suivie de la croissance massive des vides engendrés combiné à l'apparition de bandes de cisaillement. Enfin, ils ont démontré que la stabilité thermique est favorisée pour des particules de plus petites tailles en comparant deux types de CSRs avec des tailles différentes [11].

Bien que toutes les études sur les mécanismes ténacifiants associés aux particules CSRs soient en accord pour dire qu'il s'agit de la cavitation/décohésion des particules suivi de la croissance des vides combinée à la formation de bandes de cisaillement, il faut se demander si c'est toujours le cas pour des vitesses de déformation différentes. *Bain et al.* ont remarqué que les mécanismes étaient bien les mêmes pour des déformations lentes et rapides mais leurs effets sur l'augmentation de la ténacité n'est cependant pas la même. En effet, lorsque la déformation est rapide, cela laisse moins de temps pour les processus d'écoulement plastique. Dans le cas d'une déformation rapide, les meilleurs résultats en termes de ténacité sont obtenus pour une faible dispersion des particules dans la matrice, une faible énergie de liaison entre les particules et la matrice et une augmentation de la taille des particules. Les CSRs semblent aussi améliorer la ténactité et la résistance à l'impact des résines époxy pour des tests à basses températures. Les auteurs concluent alors que pour des vitesses de déformations élevées ou pour des basses températures, l'ajout de CSRs est préférable à l'ajout de particules caoutchouteuses, dont les effets sont limités dans ces types de situations [111].

3.5 Systèmes combinant plusieurs agents ténacifiants

Cette section reprend les avancées scientifiques majeures combinant plusieurs agents ténacifiants dans une matrice époxy modifiée ou dans le composite comprenant cette matrice époxy. Les systèmes ternaires étudiés dans cette section sont limités à ceux comprenant soit des particules de phénoxy soit des particules de CSRs. Les autres composés hybrides ne sont pas revus.

Les systèmes comprenant des particules de phénoxy sont d'abord présentés pour terminer avec ceux comprenant des CSRs.

La première étude reprise ici est celle effectuée par *Pena et al.* dans le but d'analyser le comportement des résines époxy modifiées simultanément avec deux types de thermoplastique, à savoir poly(methyl methacrylate) (PMMA)et du poly(hydroxy ether of bisphenol-A) (phenoxy). Ces deux types de polymère sont miscibles entre eux mais subissent une séparation de phase avec la matrice pendant le procédé de réticulation du système époxy modifié. Tous les produits obtenus étaient hétérogènes. Pour 5% en poids de phénoxy, la morphologie est nodulaire, pour 10% en poids de phénoxy la morphologie est de type co-continue. L'inversion de phase est obtenue pour 15% en poids de thermoplastique. La morphologie nodulaire devient rapidement co-continue avec l'ajout d'une faible quantité du second thermoplastique. Les résultats (tableau 3.4 montrent une synergie entre les deux thermoplastiques. La morphologie la plus encline à l'augmentation de la ténacité serait de type co-continue. L'inversion de phase montre des résultats mécaniques plus pauvres [112].

PMMA(%)	Phenoxy(%)	E(MPa)	K_{Ic}(MPa$\sqrt{m}$)	G_{Ic}(J/m^2)	Tg_1(°C)	Tg_2(°C)
0	0	2580 ± 20	0.80 ± 0.1	230 ± 30	—	224
0	5	2680 ± 40	1.00 ± 0.06	320 ± 40	95	222
2	5	2745 ± 80	1.28 ± 0.10	525 ± 50	95	220
5	5	3010 ± 35	1.45 ± 0.12	615 ± 100	105	216
0	10	2515 ± 70	1.34 ± 0.34	650 ± 315	95	213
2	10	2720 ± 35	1.51 ± 0.10	735 ± 90	95	213
5	10	2810 ±± 55	1.70 ± 0.13	905 ± 135	106	213
0	15	2790 ± 25	1.03 ± 0.08	335 ± 50	95	210

Tg_1 correspond à la température de transition vitreuse de la phase riche en époxy

Tg_2 correspond à la température de transition vitreuse de la phase riche en thermoplastique

TABLE 3.4 – Valeurs des propriétés des systèmes époxy modifiés avec différentes proportions de PMMA et phénoxy [112].

Un mélange composé de phénoxy et d'un copolymère poly(methyl methacrylate) et poly(butyl acrylate) a été préparé par *Bahrami et al.* dans le but d'être incorporé dans un composite haute performance. Le composite est constitué de la résine la RTM6 pour la matrice et de fibres de carbone. Le mélange est incorporé sous forme de fins films dans le composite préformé et ceux-ci diffusent dans la matière pendant le procédé de fabrication du composite. Différents types de morphologies sont alors obtenus dans le matériau final. Parmi ces morphologies observées, il y a tout d'abord l'auto-assemblage des MAM dans le mélange miscible de phénoxy et de la résine époxy, suivi d'une séparation de phase formant des micelles vermiformes, des micelles interconnectées et des morphologies co-continues. Les valeurs de G_{Ic} indiquent qu'il y a une importante synergie entre le phénoxy et le copolymère. La combinaison de tous les types de microstructure induit différents mécanismes ténacifiants, ce qui pourrait expliquer la synergie observée. Les mécanismes responsables de l'augmentation de la ténacité sont essentiellement la déviation du front de fissures pour les micelles, la cavitation et les bandes de cisaillement pour la morphologie nodulaire et les déformations plastique pour la morphologie co-continue [113].

Babaei a déterminé une légère synergie entre les particules de phénoxy et les nanotubes de carbone (CNTs). Cette étude a été réalisée avec différentes méthodes d'incorporation des additifs. La première méthode consiste à incorporer les additifs une par une dans le mélange alors que la deuxième consiste à les incorporer simultanément dans la résine époxy. Dans le premier

cas, une synergie se fait remarquer pour un système époxy modifié avec de 9.7% de phénoxy et 0.3% de CNTs. Avec ce système, le G_{IC} obtenu est de 303 J/m^2 alors qu'il est de 240 J/m^2 pour le système comprenant 10% de phénoxy. Avec la deuxième méthode, la synergie apparait pour un mélange constitué de 9% de phénoxy et 1% de CNTs. Dans ce cas, la valeur du G_{IC} est de 296 J/m^2. Les mécanismes observés au SEM sont la déviation du front de fissures ainsi que le pontage des fissures pour les particules de phénoxy et le déchaussement des nanotubes de carbone [114].

Marouf et al. ont étudié les systèmes époxy modifiés avec des particules de CSR et des particules d'argiles. Lorsque les particules d'argiles sont ajoutées seules dans le système époxy, elles améliorent légèrement la ténacité du système. Les particules de CSR, quant à elles, augmentent significativement la ténacité du matériau. Pourtant, lorsqu'elles sont ajoutées ensemble dans le système époxy, les propriétés du matériau sont diminuées. La ténactité diminue alors avec l'augmentation du pourcentage des particules d'argile dans le système ternaire. L'explication de ce résultat pourrait venir de la compétition entre les mécanismes ténacifiants (micro-fissuration, cavitation, déformation de la matrice, etc.) [115].

Carolan et al. ont analysé les possibles synergies entre des CSRs et des particules de silice (SiO_2) lorsqu'elles sont incorporées en même temps dans une résine époxy bifonctionnelle réticulée avec un durcisseur anhydre. En plus de l'étude des synergies, ils ont analysé quels sont les effets de l'ajout d'un diluant réactif, hexanediol diglycidylether (HDDGE), dans la matrice modifiée. Les résultats sont repris sur le graphique présenté à la figure 3.15. Ceux-ci montrent que l'ajout du diluant à un léger effet sur la ténacité du système époxy non-modifié. Ces effets sont nettement plus marqués lorsque la proportion en CSR augmente. Pour 16% en poids de CSR, le G_{Ic} passe de 125 J/m^2 pour la résine non-modifiée à 1237 J/m^2. La combinaison des particules de CSR et des particules de silice dans la matrice modifiée induit une augmentation du G_{Ic} par rapport aux résultats associés aux CSRs seuls uniquement dans le cas où le diluant est présent dans le système [116].

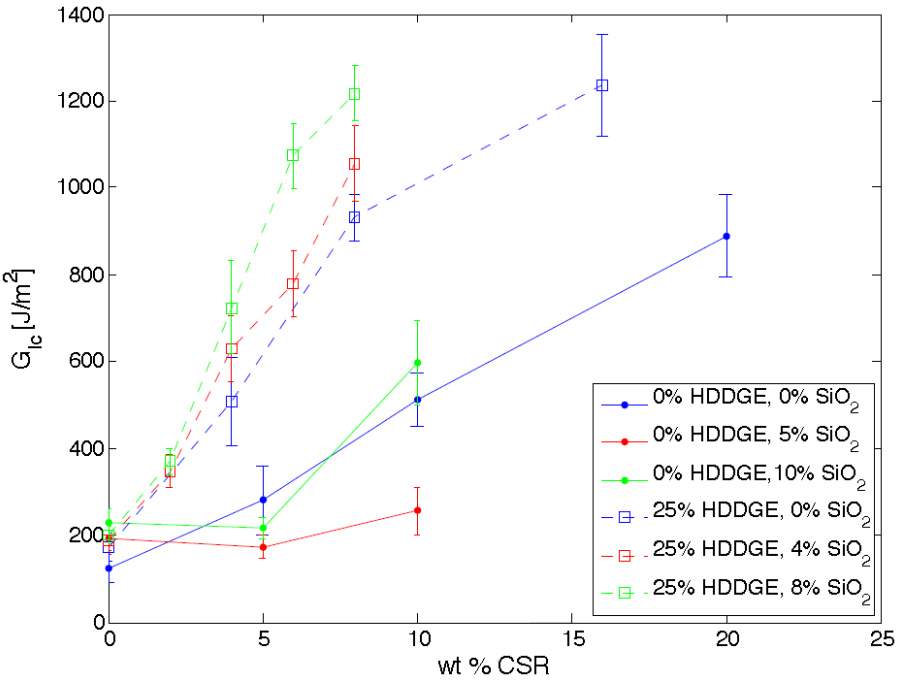

FIGURE 3.15 – Valeurs de G_{Ic} pour un système époxy modifié par des particules de CSRs et de silices avec et sans ajout de diluant [116].

Ces résultats sont complétés par les travaux de *Tsai et al.* Ils ont aussi analysé l'influence des particules caoutchouteuses (CSR et CTBN) et de silices sur l'amélioration de la ténacité des matrices époxy. Ils ont ensuite regardé si la combinaison de ces particules pouvait mener à une synergie. Les tests de ténacité ont été effectués sur la matrice modifiée et sur le composite comprenant cette matrice époxy-modifiée et des renforts sous forme de fibres de verre. Dans les deux cas, les résultats montrent que les CSRs sont plus efficaces que le CTBN pour améliorer la ténacité des matériaux. La combinaison des particules de CSRs et de silice est néfaste pour la ténacité du matériau. En effet, les valeurs de G_{Ic} sont considérablement réduites quand les particules de silices sont rajoutées aux particules de CSR. Cependant, la combinaison silice-CSR permet de garder la rigidité du matériau alors que les particules de CSR seules diminuent le module de Young du système [117, 118]. *Quan et Ivankovic* proposent une explication pour ces résultats. D'après eux, les particules de silice stoppent la progression des bandes de cisaillement et limitent la ductilité car elles n'opèrent pas de décohésion avec la matrice. Elles annulent alors certains mécanismes ténacifiants engendrés par les particules de CSRs [119].

Le dernier travail présenté est celui de *Quan et al.* qui ont étudié les effets de l'incorporation simultanée de nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) et de CSRs dans un système époxy. Les résultats obtenus montrent que le produit hybride résultant possède une conductivité électrique supérieure, une haute résistance à la rupture, une stabilité thermique améliorée et une excellente résistance au cisaillement. Le G_{Ic} est fortement amélioré avec l'ajout de particules de CSR et de nanotubes. Les valeurs obtenues pour les différentes combinaisons des deux types d'additifs sont disponibles dans le tableau 3.5. Il est notamment possible de voir que le mélange contenant 10% en poids de CSR et 0.3% en poids de MWCNT augmentent fait passer le G_{Ic} de 397 J/m^2 pour la résine non-modifiée à 2,615 J/m^2. Ils ont aussi mis en évidence les mécanismes ténacifiants éssociés aux deux types de d'additifs. Dans le cas de CSRs, il s'agit bien de la cavitation/décohésion, croissance des vides et bandes de cisaillement. Dans le cas des nanotubes de carbone, il s'agit du pontage des fissures, de la rupture des nanotubes et de la déviation du front de fissures [120].

CSR (% pds)	MWCNT (% pds)	K_{Ic} (MPa$\sqrt{m}$)	G_{Ic} (J/m^2)
0	0	1.22 ± 0.05	397 ± 31
0	0.2	1.33 ± 0.08	592 ± 50
10	0	2.17 ± 0.14	2136 ± 121
10	0.1	2.29 ± 0.08	2303 ± 189
10	0.2	2.37 ± 0.07	2477 ± 151
10	0.3	2.41 ± 0.10	2615 ± 170
10	0.5	2.26 ± 0.11	2291 ± 148

TABLE 3.5 – Valeurs de K_{Ic} et G_{Ic} pour un système époxy modifié avec différentes proportions de CSR et nanotubes de carbone (MWCNT) [120].

Deuxième partie

Matériaux et méthodes

Chapitre 4

Matériaux

Pour cette étude, plusieurs types de matériaux sont utilisés dont la résine époxy (TGDDM), l'agent de réticulation (DDS) et les additifs permettant d'augmenter la ténacité des sytèmes époxy (du phénoxy et deux types de core-shell rubber).

4.1 Résine époxy (TGDDM)

La résine époxy utilisée pour ce travail est la résine tetraglycidyl 4,4′-diaminodiphenylmethane (TGDDM) provenant de la société *Huntsman* sous la référence *Araldite® MY 721* (figure 4.1). Les caractéristiques de la résine sont reprises dans la fiche technique et comprennent notamment une faible viscosité à la température de mise en œuvre, un temps de vie très long, des performances exceptionnelles à long terme et à haute température, de bonnes propriétés électriques, une température de transition vitreuse extrêmement élevée et un faible rétrécissement. La tableau 4.1 regroupe les propriétés de la résine indiquées par la fiche technique.

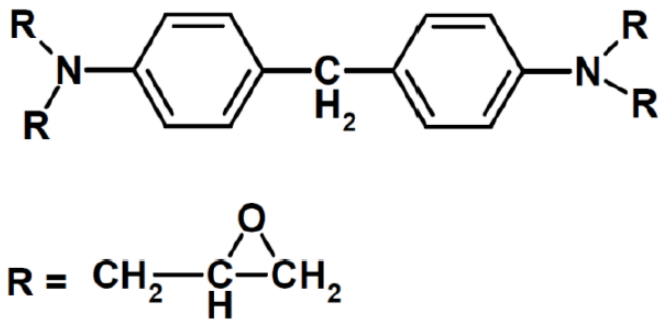

FIGURE 4.1 – Représentation de la résine tetraglycidyl 4,4′-diaminodiphenylmethane (TGDDM) [121].

Propriété	Valeur
Apparence	liquide brun clair
Densité à 25°C	1.15 - 1.18 g/cm^3
Point d'inflammabilité	> 149°C
Viscosité à 50°C	3000 - 6000 cP
Valeur époxy	8.6 - 9.1 eq./kg
Poids équivalent époxy	109 - 116 g/eq.

TABLE 4.1 – Propriétés de la résine époxy *Araldite® MY 721* [121].

4.2 Agent de réticulation (DDS)

L'agent de réticulation qui a été utilisé est de type 4,4-diaminodiphenylsulfone et a été fourni par la firme *Huntsman* sous la référence *Aradur® 9664-1* (figure 4.2). Ce durcisseur aminé a une excellente stabilité thermique, une résistance chimique très importante et de très bonnes propriétés à hautes températures. Les caractéristiques de ce type de durcisseur sont disponibles dans le tableau 4.2.

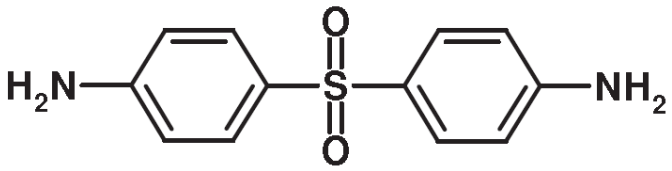

FIGURE 4.2 – Représentation de l'agent de réticulation 4,4-diaminodiphenylsulfone (DDS) [122]

Propriété	Valeur
Apparence	Poudre blanche
Densité à 20°C	1.3 g/cm^3
Point d'inflammabilité	$>$ 200°C
Point de fusion	176 - 185°C
Contenu en amine	99 - 100 %
Équivalent H^+ actif	62 g/eq.

TABLE 4.2 – Propriétés de l'agent de réticulation *Aradur® 9664-1* [122].

4.3 Phénoxy

Les résines phénoxy ou polyhydroxyether (représentés sur la figure (4.3) sont des polymères amorphes tenaces, ductiles avec une excellente stabilité thermique ainsi qu'une très bonne résistance adhésive et cohésive. Le produit utilisé a pour nom de référence *PKHP-200* et provient de la firme *Gabriel Performance Product*. Le PKHP-200 correspond au PKHH sous forme de particules de 110 µm en moyenne. Les propriétés de ce produit sont visibles dans le tableau 4.3

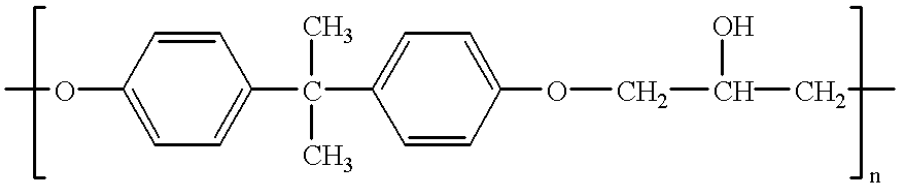

FIGURE 4.3 – Représentation de la résine phénoxy (polyhydroxyether) [125].

Propriété	Valeur
Grade	PKHH
Apparence	Poudre blanche
Taille des particules	$<$ 200 microns
Masse moléculaire, Mn	10000 - 16000 g/mol
Masse moléculaire, Mw	50000 - 60000 g/mol
Teméprature de transition vitreuse (DSC)	92°C
Gravité spécifique	1.17 - 1.19

TABLE 4.3 – Propriétés de l'agent de réticulation *Aradur® 9664-1* [123, 124].

4.4 *Core-shell rubbers* (CSRs)

Les *core-shell rubbers* sont des particules préformées constituées d'un noyau en caoutchouc et d'une couche externe thermoplastique (figure 4.4). Elles sont non-miscibles avec la résine époxy quel que soit le degré de conversion du système. Le mélange est donc toujours hétérogène avec des particules de CSR dispersées dans la phase continue époxy. La difficulté avec ce type de particule réside dans leur dispersion dans la résine époxy. Cela dépend de la composition de la couche externe et de son affinité de surface avec la matrice époxy ainsi que de la viscosité du système. Pour éviter les problèmes de dispersion, le système de CSR utilisé dans ce travail est pré-dispersé dans la résine époxy, comme représenté sur la figure 4.4 [127].

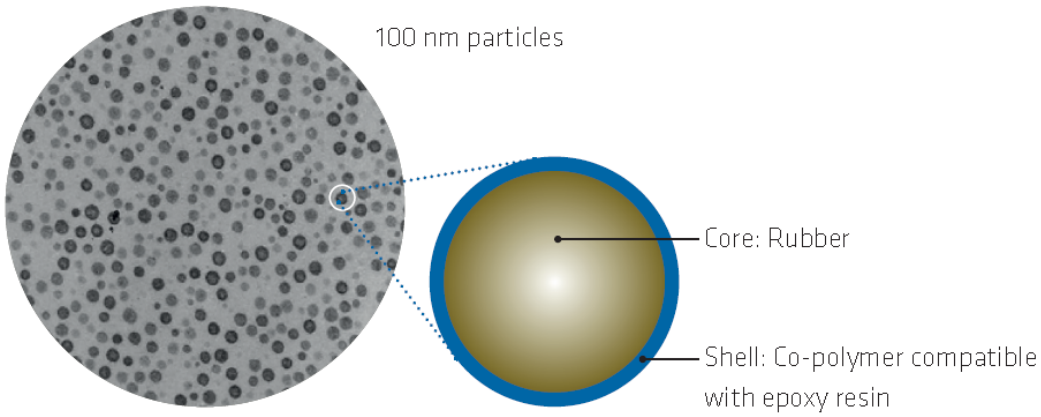

FIGURE 4.4 – Représentation d'un *core-shell rubber* et de la pré-dispersion des particules dans matrice époxy [126].

Dans ce travail, deux types de CSRs sont utilisés. Ces particules sont pré-dispersées dans de la résine époxy pour éviter les problèmes d'agglomération lors de leur intégration dans la résine époxy, comme expliqué ci-dessus. Ces deux produits seront distingués par leur nom, à savoir Kane Ace A et Kane Ace B.

4.4.1 Kane Ace A

Le premier type de produit utilisé a pour nom de référence *Kane Ace® MX 416* et est fourni par la firme *Kaneka Belgium*. Il est constitué de 25% en poids de CSRs pré-dispersés dans de résine époxy TGDDM. Les particules de CSRs sont formées par un noyau en polybutadiene (PBd) et d'une couche externe en poly(methyl methacrylate) (PMMA). Les deux molécules sont

respectivement représentées sur les figure 4.5 et 4.6. Les propriétés de ce produit sont disponibles dans le tableau 4.4.

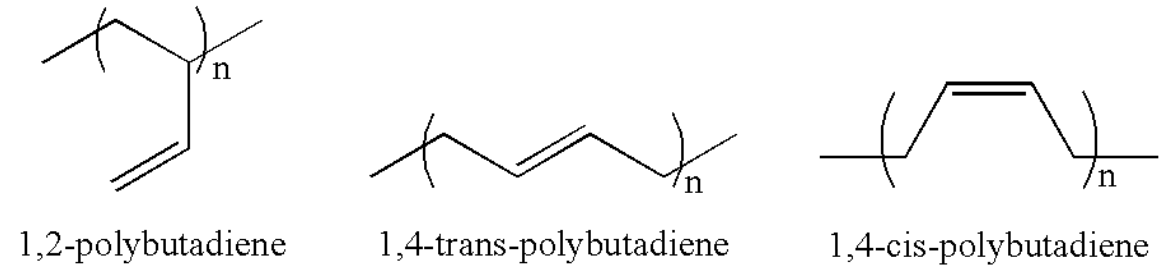

FIGURE 4.5 – Représentation de la molécule de polybutadiene sous ses différentes formes [128].

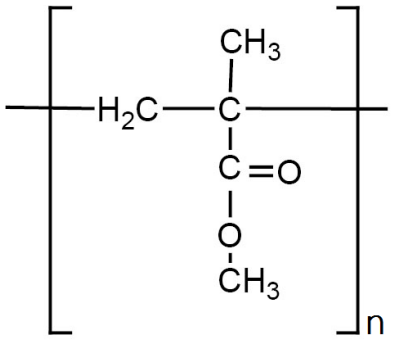

FIGURE 4.6 – Représentation de la molécule de poly(methyl methacrylate).

Propriété	Valeur
Apparence	Liquide bleu/jaune clair uniforme
Taille des particules	100 nm
Densité à 20°C	1.1 g/cm^3
Point d'inflammabilité	$>$ 220°C
Viscosité à 50°C	32000 cP
Poids équivalent époxy	148 g/eq.

TABLE 4.4 – Propriétés du produit *Kane Ace® MX 416* [129].

4.4.2 Kane Ace B

Le produit Kane Ace B est de composition inconnue. Il a été fourni par la firme *Kaneka Belgium*.

Chapitre 5

Méthodes

Les produits décrits dans la section 4 ont servi de base à la réalisation de plusieurs mélanges de systèmes époxy modifiés. La façon dont ces mélanges ont été effectués et leur constitutions seront décrits dans ce chapitre. Ensuite, les différentes techniques utilisées pour les analyser vont être détaillées.

5.1 Réalisation des mélanges

La préparation des mélanges se fait en plusieurs étapes et dépend du type de produit utilisé comme agent ténacifiant. En effet, cela dépend de l'état de base dans lequel le produit se trouve. Dans le cas du phénoxy, il s'agit d'une poudre solide alors que les CSRs se trouvent dispersés dans une résine. Leur insertion dans la matrice se fera alors deux manières distinctes. Une combinaison de ces deux méthodes sera utilisée dans le cas de l'insertion simultanée des deux formes d'additif.

Pour chaque type de mélange, la première étape du travail consiste à déterminer les quantités de résine, de durcisseur et de d'agent(s) ténacifiant(s) à intégrer dans le mélange. La proportion de TGDDM et de DDS a été déterminé par la firme *Huntsman* et correspond à 53 parts en poids de DDS pour 100 parts en poids de TGDDM. Avec les produits Kane Ace A et B, la proportion de résine présente dans ceux-ci est prise en compte dans le calcul précédent. La proportion en additif est déterminée par le mélange désiré. Les différents mélanges effectués sont repris dans le tableau 5.1. Les termes slurry et homogènes réfèrent au type de préparation effectué. Ceux-ci vont être détaillés dans la suite de la section.

No.	Composition	PKHH (%pds)	Kane Ace A (%pds)	Kane Ace B (%pds)
1	TGDDM/DDS (REF)	0	0	0
2	TGDDM/DDS/PKHH	5	0	0
3	TGDDM/DDS/PKHH	10	0	0
4	TGDDM/DDS/PKHH	15	0	0
5	TGDDM/DDS/PKHH	20	0	0
6	TGDDM/DDS/PKHH	30	0	0
7	TGDDM/DDS/KaneAceA	0	5	0
8	TGDDM/DDS/KaneAceA	0	10	0
9	TGDDM/DDS/KaneAceA	0	20	0
10	TGDDM/DDS/KaneAceA	0	30	0
11	TGDDM/DDS/KaneAceB	0	0	5
12	TGDDM/DDS/KaneAceB	0	0	10
13	TGDDM/DDS/KaneAceB	0	0	20
14	TGDDM/DDS/KaneAceB	0	0	30
15	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	2.5	7.5	0
16	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	5	5	0
17	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	7.5	2.5	0
18	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	9	1	0
19	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	2	18	0
20	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	5	15	0
21	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	10	10	0
22	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	15	5	0
23	TGDDM/DDS/PKHH-KaneAceA	18	2	0
24	TGDDM/DDS/PKHH (slurry)	10	0	0
25	TGDDM/DDS/PKHH (slurry)	15	0	0
26	TGDDM/DDS/PKHH (slurry)	20	0	0
27	TGDDM/DDS/PKHH (homogène)	10	0	0
28	TGDDM/DDS/PKHH (homogène)	15	0	0
29	TGDDM/DDS/PKHH (homogène)	20	0	0

TABLE 5.1 – Liste de tous les mélanges réalisés et de leur composition.

Le premier mélange réalisé est la référence uniquement constituée de la résine et du durcisseur. Pour réaliser ce mélange, la résine est placée dans un bêcher de 500 ml. Ce bêcher est ensuite introduit dans un bain d'huile, préalablement chauffé à 105°C, de manière à ce que la partie du bêcher contenant la résine soit entièrement plongée dans le bain d'huile. Un agitateur est placé dans le bêcher afin de continuellement homogénéiser le mélange. Lorsque la résine atteint la température du bain d'huile, le DDS est incorporé manuellement dans le bêcher contenant la résine. Une fois tout le durcisseur incorporé, le système est maintenu à cette température pendant 30 minutes en étant toujours agité. Le bêcher est alors sorti du bain d'huile pour être placé dans un premier four relié à une pompe. Ce four est préalablement chauffé à 105°C. La Pompe est utilisée pour dégazer le système en jouant sur la pression à l'intérieur du four. Pour un dégazage efficace, la pression est successivement diminuée et augmentée jusqu'à ce qu'un vide puisse être appliqué. Ce système est maintenu jusqu'à ce qu'aucune bulle ne soit plus observable

dans le mélange. Le mélange dégazé est ensuite coulé dans un moule, contenant deux sections rectangulaires. Le moule a été préalablement induit d'un agent démoulant nommé *Frekote* pour faciliter le démoulage des deux blocs rectangulaires obtenus. Cela limite l'adhésion du mélange avec les parois du moule. Une partie du mélange n'est pas introduite dans le moule et est récupérée puis placée dans un congélateur. Enfin, le moule est placé dans une deuxième étuve et un cycle de cuisson lui est appliqué. Ce cycle de cuisson est adapté pour maximiser la réticulation du système époxy. Celui-ci est visible sur la figure 5.1. Il contient trois paliers isothermes, la vitesse de chauffe pour passer d'un palier à l'autre est de 2°C/min.

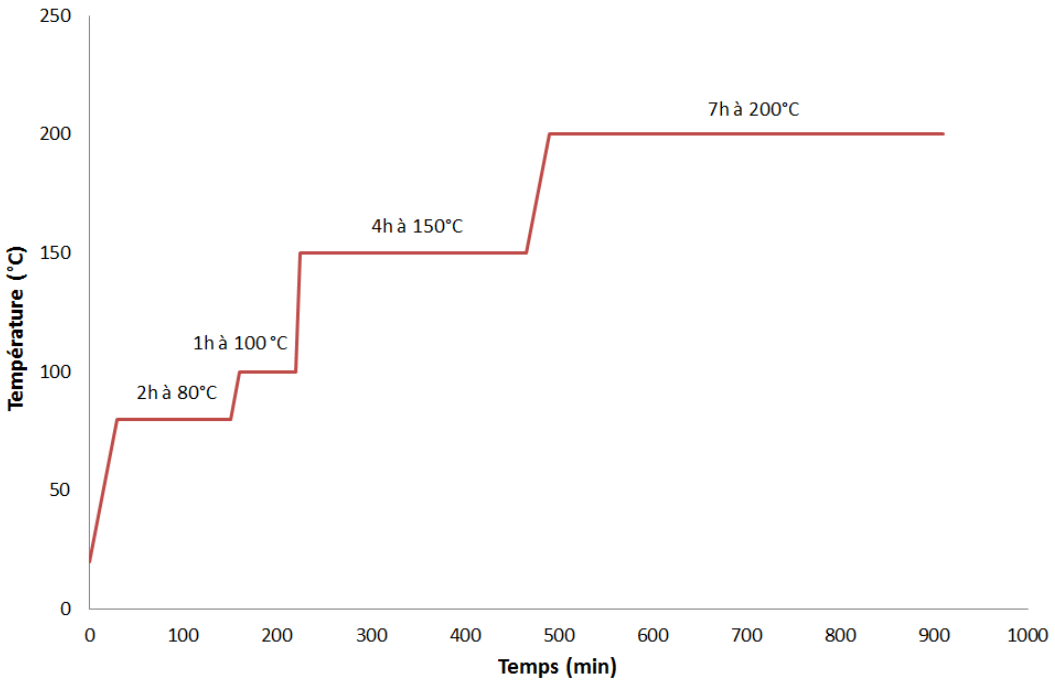

FIGURE 5.1 – Graphe de la température en fonction du temps représentant le cycle de cuisson des mélanges.

Lorsque la seconde phase est du PKHH sous forme de poudre, les différentes étapes sont les suivantes :

1. Préchauffer le bain d'huile à 125°C ;
2. Placer le bêcher contenant la résine dans le bain d'huile et agiter jusqu'à ce que la résine soit à la température du bain d'huile ;
3. Continuellement incorporer le PKHH dans le bêcher contenant la résine ;
4. Attendre 30 minutes ;
5. Diminuer la température jusque 105°C et attendre que le mélange atteigne cette température ;
6. Continuellement incorporer le DDS dans le bêcher contenant le mélange ;
7. Attendre 30 minutes ;
8. Dégazer dans la première étuve préchauffée à 115°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles d'air visibles ;
9. Couler le mélange dans le moule préalablement induit d'agent démoulant et récupérer le reste du mélange pour le conserver dans un congélateur ;
10. Placer le moule dans la deuxième étuve et appliquer le cycle de cuisson ;

11. Démouler les deux échantillons solides formés à partir du mélange réalisé.

Les mélanges référés sous les noms de "slurry et homogène" diffèrent uniquement par les temps d'attente après l'incorporation du PKHH (étape 4) et l'incorporation de DDS (étape 7). Dans le cas des mélanges slurry, ces temps d'attente sont de cinq minutes alors que celui des mélanges homogènes sont d'une heure et demie et de 45 minutes respectivement. Le temps de mélange pour les systèmes slurry étant fortement réduit, la température est laissée à 115°C pendant tout le procédé. Le système est alors très peu mélangé pour les mélanges slurry et fortement mélangé pour les mélanges homogènes.

En ce qui concerne l'incorporation des Kane Ace A et B, les étapes sont pratiquement similaires à celles listées pour la réalisation du mélange de référence. Seul le début de la procédure est différent. Le Kane Ace A ou B est préchauffé à 70°C dans une étuve pour diminuer sa viscosité et faciliter sa manipulation. La résine TGDDM est pesée et introduite dans le bêcher. Le Kane Ace préchauffé est incorporé dans le bêcher contenant la résine. Ce bêcher est alors seulement introduit dans le bain d'huile préchauffé à 105°C. Le mélange est agité à cette température pendant 30 minutes. La suite du procédé reste le même que dans le cas de la référence.

5.2 Techniques de caractérisation

Ce chapitre reprend les explications des différentes techniques de caractérisation utilisées ainsi que les techniques de préparation des échantillons.

5.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de déterminer la composition chimique des échantillons. Avec cette technique, un faisceau de lumière contenant plusieurs fréquences est envoyé sur l'échantillon et le dispositif mesure quelles fréquences sont absorbées par celui-ci. En faisant varier ces fréquences, il est finalement possible de déterminer l'absorption associée à chaque longueur d'onde. Cette méthode apporte le spectre d'absorption ou d'émission dans l'infrarouge de l'échantillon analysé. Chaque bande dans le spectre est liée au mouvement d'une molécule bien précise. En effet, les molécules absorbent des fréquences spécifiques caractéristiques de leur structure et de leurs groupes fonctionnels et cela se ressent par des mouvements spécifiques. En réalité, chaque mouvement est associé à une zone du spectre électromagnétique. Dans le cas des longueurs d'onde correspondant à l'infrarouge, il s'agit du changement de configuration de la molécule, à savoir des mouvements de vibration. Pour qu'une molécule soit visible ave cette méthode, il faut nécessairement que sa vibration induise une variation du moment dipolaire de la molécule [130].

La machine utilisée est le modèle *Spectra Tech Continiuμm* qui provient de la firme *Thermo Electron Corporation*. Ce spectromètre est composé de plusieurs éléments : un détecteur, une source, un compartiment infrarouge et un interféromètre Michelson qui permet de décomposer toutes les longueurs d'onde. La source utilisée est un corps noir et le détecteur est un détecteur conventionnel infrarouge : TGDS. Le fonctionnement de la spectroscopie FTIR est schématisé sur la figure 5.2. Cette expérience a été effectuée sur les produits TGDDM, Kane Ace A et Kane Ace B pour trouver la composition de ce dernier.

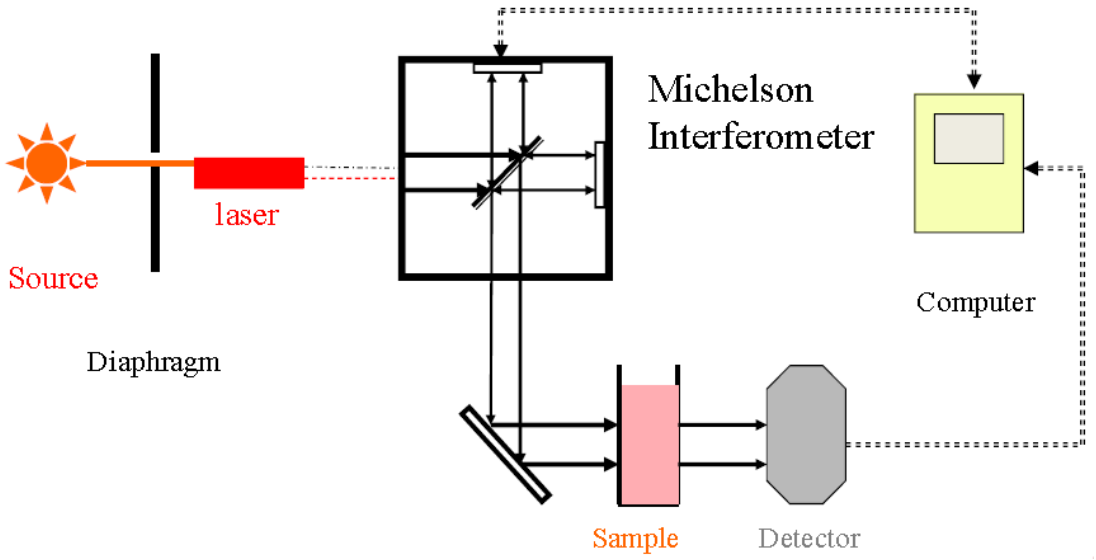

FIGURE 5.2 – Schéma de la technique de spectroscopie FTIR [130].

5.2.2 Flexion trois points

Le test mécanique réalisé dans cette étude est l'analyse de la ténacité des échantillons via un test de flexion trois points. Cette méthode permet de déterminer les K_{Ic} et G_{Ic} associés à chaque éprouvette testée. Pour effectuer ce test, plusieurs conditions doivent être remplies. Celles-ci sont données par la norme *ASTM D 5045-99* [131]. Premièrement, les échantillons doivent avoir une géométrie bien précise. Les considérations liées à la géométrie sont reprises dans la sous-section suivante. Deuxièmement, l'échantillon doit avoir un comportement élastique linéaire et les conditions de déformation plane doivent être rencontrées en tête de fissure. Enfin, la pré-fissure doit être nette.

5.2.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons obtenus après la réalisation des mélanges sont sous forme de blocs solides. Ceux-ci sont usinés pour respecter la géométrie définie par la norme pour les éprouvettes SENB (*single-edge-notch bending*). Cette géométrie est schématisée sur la figure 5.3.

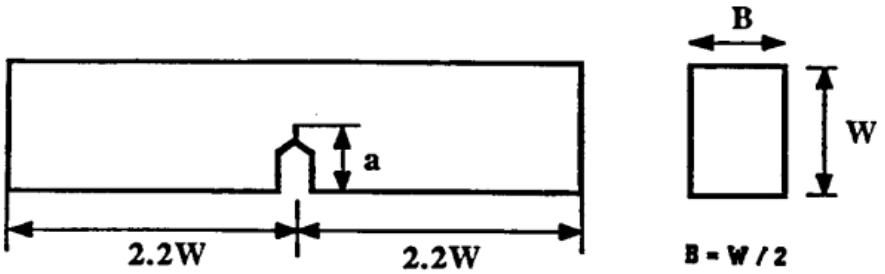

FIGURE 5.3 – Schéma d'une éprouvette SENB [131].

Les dimensions utilisée dans cette étude sont 62 mm de longueur, 14 mm de largeur (W) et 7 mm d'épaisseur (B). En ce qui concerne la dimensions a, elle correspond à une entaille usinée à laquelle est ajoutée une pré-fissure réalisée à l'aide d'une lame rasoir neuve. La pré-fissure est réalisée pour effacer la contribution liée à l'initiation de la fissure. Pour réaliser cette pré-fissure, la lame de rasoir est placée au centre de la géométrie usinée, c'est-à-dire dans l'entaille. De légers

coups lui sont appliqués avec un marteau sur toute la longueur de l'entaille pour que le pré-fissure soit homogène sur cette longueur. La norme indique que la taille totale de la pré-fissure (cela comprenant aussi l'entaille) doit respecter le critère suivant :

$$0.45 < a/W < 0.55 \tag{5.1}$$

5.2.2.2 Tests de flexion trois points (SENB)

Le montage utilisé pour réaliser le test de flexion trois points est visible sur la figure 5.4. La machine utilisée est une machine *Zwick* de la firme *Zwick/Roell*. Pour que le test soit correctement effectué, il faut que la distance entre les deux points d'appui externes soit de quatre fois la largeur, ici 56 mm, et que l'entaille se situe au centre du système au niveau du point d'appui du milieu.

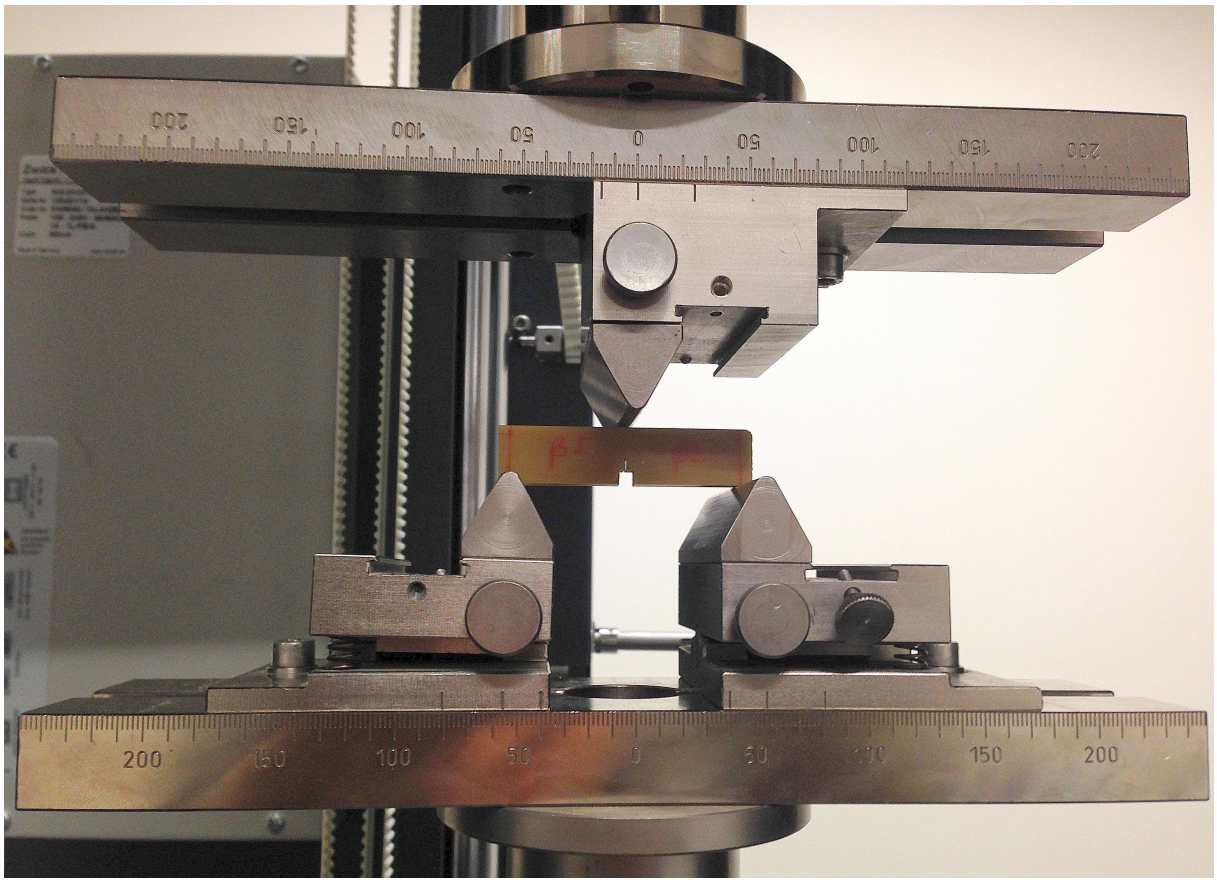

FIGURE 5.4 – Montage pour le test de flexion trois points.

La température de la pièce et la vitesse de déformation sont des paramètres qui influencent les résultats du test. La température est fixée à 23°C et la vitesse de déformation à 1mm/min. Une fois l'expérience lancée, le dispositif va appliquer un déplacement constant sur le matériau et va mesurer la force nécessaire pour effectuer ce déplacement. La pré-fissure va alors se propager dans l'éprouvette et le test est arrêté lorsque l'éprouvette se casse en deux parties. Les résultats obtenus comprennent les valeurs de force en fonction du temps et du déplacement.

Pour que les résultats soient interprétables, il faut effectuer ce test sur plusieurs éprouvettes pour chaque sorte de mélange effectué. La norme indique qu'il faut au minimum trois tests pour chaque type de préparation. Dans cette étude, les nombre de tests effectués pour chaque type de préparation varie entre trois et onze en fonction du nombre d'éprouvettes qui ont pu être usinées et qui ne se sont pas cassées pendant l'étape de pré-fissuration.

5.2.2.3 Analyse des pré-fissures au binoculaire

Les échantillons cassés après le test de flexion trois points sont récupérés et leur faciès de rupture est analysé à l'aide d'un binoculaire. Celui-ci permet de déterminer les différentes longueurs par rapport à la fissure effectuée préalablement au test. Plusieurs mesures sont prises (au minimum trois) puis une moyenne est effectuée pour déterminer le paramètre a défini ci-dessus. Ce paramètre doit remplir le critère défini par la relation 5.1 pour que les résultats du test soient valables. Des exemples de tests valides et non-valides sont représentés à la figure 5.5. Il faut une pré-fissure de taille acceptable sans être trop petite ni trop grande et qu'elle soit la plus homogène possible sur la longueur.

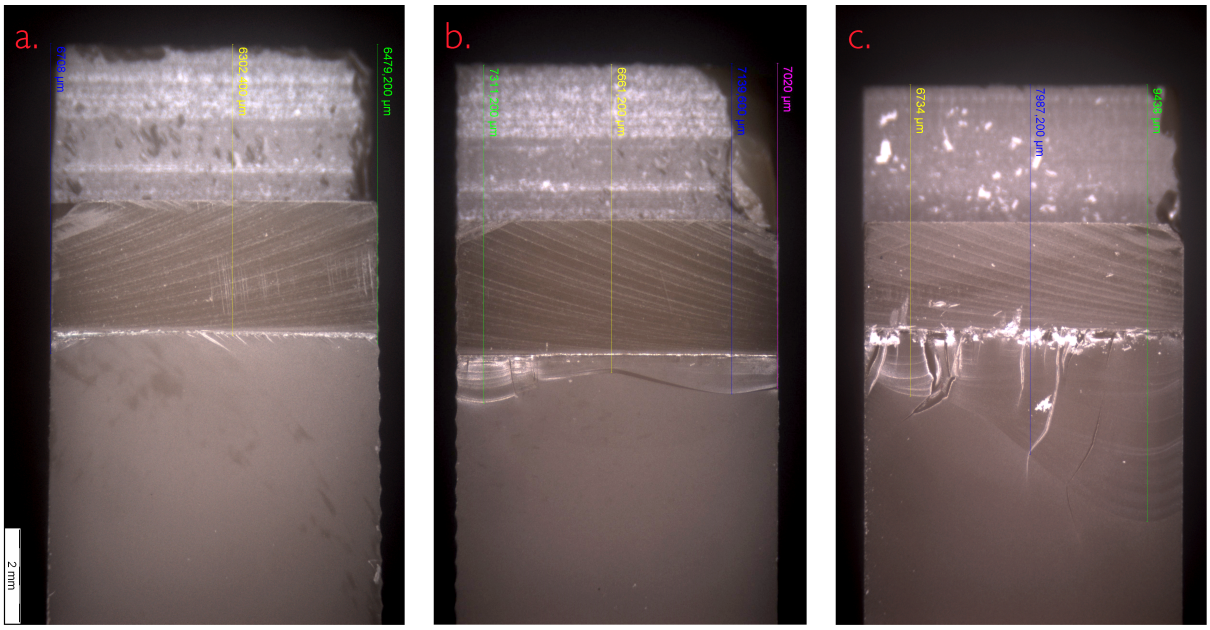

FIGURE 5.5 – Analyse des micro-fissures au binoculaire : a. pré-fissure trop petite, b. pré-fissure correcte, c. pré-fissure trop grande.

5.2.2.4 Méthode de calcul des G_{IC} et K_{IC}

Les valeurs des forces et déplacements obtenues par le test de flexion trois points peuvent être reproduites dans un graphique force-déplacement. Un exemple de courbe obtenue est visible sur la figure 5.6. À partir de la courbe obtenue, il faut tracer la tangente pour déterminer la compliance (C). Il faut ensuite tracer une seconde droite avec une compliance 5% supérieure et son intersection avec la courbe donne le point P_Q. Si P_{max} (force maximale) se situe entre les deux droites, alors c'est P_{max} qui est pris pour les calculs de K_{Ic} . Sinon, c'est P_Q qui est choisi. De plus, si $P_{max}/P_Q < 1.1$ c'est P_Q qui est utilisé et si $P_{max}/P_Q > 1.1$ le test n'est pas valide.

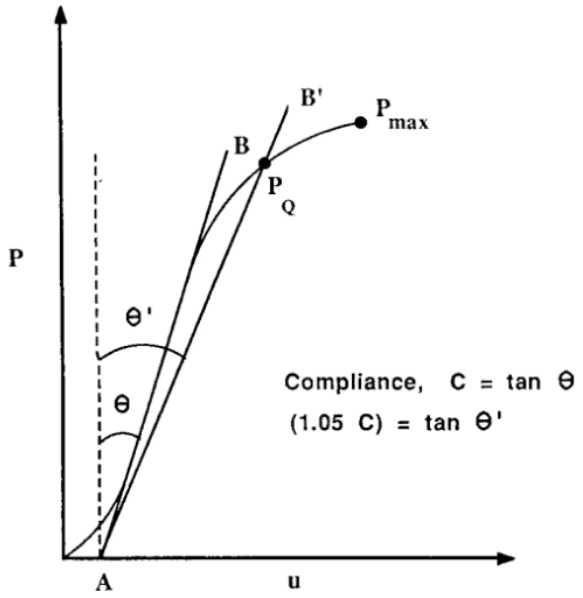

FIGURE 5.6 – Courbe force (P) -déplacement (u) résultant d'un test de flexion trois points [131].

$$K_Q = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}}\right) f(x) \tag{5.2}$$

avec $f(x) = 6x^{1/2}\frac{[1.99-x(1-x)(2.15-3.93x+2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}}$ et x = a/W.

Pour que le test soit valide, un autre critère doit être respecté :

$$B, a, (W-a) > 2.5(K_Q/\sigma_y)^2 \tag{5.3}$$

avec σ_y la limite d'élasticité. Ce critère indique que l'épaisseur doit être suffisante pour garantir la condition de déformation plane et que $(W-a)$ doit être suffisamment grand pour limiter la plasticité. Si le critère est respecté, alors $K_{Ic} = K_Q$.

Il est ensuite possible de calculer les valeurs du Q_{Ic} avec deux méthodes différentes :

$$Q_{Ic} = \frac{(1-\nu^2)K_{Ic}}{E} \tag{5.4}$$

$$Q_{Ic} = U(BW\phi) \tag{5.5}$$

avec ν le coefficient de Poisson, E le module de Young, U l'énergie corrigée ϕ le facteur de calibration de l'énergie. Dans ce travail, les valeurs de Q_{Ic} sont calculées avec la deuxième méthode. Celle-ci demande d'intégrer la courbe force-déplacement jusqu'au déplacement associé à P_Q pour obtenir l'énergie. Le terme d'énergie doit être corrigé pour retirer les contributions liées à la compression de l'échantillon et la compliance de la machine. Cela permet d'obtenir une valeur correcte de G_{Ic}. Pour ce faire, il faut appliquer une correction du déplacement pris en compte en effectuant un test de flexion trois points sur une éprouvette sans pré-fissure et sans entaille. Le déplacement corrigé (u_c)est obtenu par la relation $u_c = u_Q - u_i$ avec u_Q le déplacement associé à P_Q pour le système pré-fissuré et u_i le déplacement associé à P_Q pour le système non pré-fissuré. L'énergie peut alors se calculer avec la valeur du déplacement corrigée.

5.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de visualiser le comportement thermique des échantillons. Plus précisément, ce test permet de déterminer la(les) température(s)

de transition vitreuse de ceux-ci et de mesurer l'enthalpie de réaction du système. En fonction des résultats obtenus, il sera possible de voir si les secondes phases ont un effet catalytique sur la réaction en les comparant avec le résultat obtenu pour le système de référence.

Une partie de chaque mélange réalisé a été conservée dans un congélateur à une température de -10°C. Ce mélange n'a pas subi de cycle de cuisson et est conservé à cette température pour empêcher le mécanisme de réticulation du système de s'activer. C'est cette matière qui est utilisée pour la DSC. La première étape de la préparation est de récupérer une portion du mélange. Cette portion doit respecter plusieurs critères. Il doit peser entre 5 mg et 15 mg pour que l'échantillon ait une réponse suffisante sans qu'il déborde du creuset. Il doit être le plus plat, le plus fin et le plus long possible, tout en ne dépassant pas les 5 mm, pour qu'il y ait un bon contact thermique et qu'il n'y ait pas de gradient de température dans l'échantillon. Celui-ci est alors placé entre deux creusets en aluminium et le système est mis sous presse. Le creuset supérieur est percé pour que l'air emprisonné à l'intérieur ne pose pas de problème pendant l'expérience.

Le système est ensuite placé à l'intérieur de la machine à côté d'un échantillon de référence. La machine va mesurer la quantité de chaleur nécessaire pour que le système soit à la même température que la référence pendant une chauffe. En effet, lorsque l'échantillon subi une transformation il devra échanger plus de chaleur avec l'environnement pour être maintenu à la même température que la référence. Donc la machine mesure la différence de flux de chaleur entre les deux systèmes en fonction de la température. Pour cette expérience, une chauffe à été effectuée de 30°C à 300°C à une vitesse de 10°C/min. La machine utilisée est la *DSC 821^e* fournie par la firme *Mettler Toledo* et elle est couplée au logiciel *STARe* qui permet de traiter les données.

5.2.4 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) nécessite d'avoir des échantillons parallélépipédiques de dimensions 20x4x1 mm. Ces échantillons ont été découpés à partir des parties d'éprouvettes récupérées après les tests de flexion trois points. Les découpes sont effectuées avec un dispositif de tronçonnage *Stuers Accutom - 5*. La rotation du disque est maintenue à 2000 tours/min et la vitesse d'avancement est réglée à 0.012 mm/s.

L'échantillon parallélépipédique obtenu est fixé dans un porte échantillon qui est ensuite lui-même fixé dans la machine. Une fournaise entoure le dispositif. La machine utilisée pour réaliser cette expérience est la *DMA/SDTA861* de la firme *Melter Toledo*. Le logiciel utilisé pour le traitement de donnée est le *STARe*. En DMA, l'échantillon est soumis à une contrainte ou à une déformation oscillatoire sinusoïdale. Une première expérience est réalisée sur l'échantillon le plus critique, à savoir la référence, pour déterminer les paramètres à appliquer afin que l'échantillon garde un comportement élastique. Pour rester dans le domaines élastique, le dispositif ne peut pas dépasser une force de 1N (contrainte contrôlée) ni dépasser les déformation de 1,5 μm (déformation contrôlée). Comme il s'agit d'un mécanisme oscillatoire l'échantillon va successivement être soumis à de la traction et à de la compression. Pour travailler uniquement en traction pure, une pré-contrainte de 3N est appliquée pendant toute l'expérience. La fréquence d'oscillation a été fixée à 1 Hz La chauffe appliquée va de 30°C à 320°C à 3°C/min.

Cet instrument permet d'évaluer la réponse visco-élastique du matériau et permet d'extraire certains paramètres mécaniques et thermiques. Le comportement visco-élastique est caractérisé par la relation suivante :

$$E^* = E' + iE'' \tag{5.6}$$

avec E* le module complèxe, E' le module de conservation et E" le module de perte. Ces derniers déterminent respectivement le comportement élastique (énergie stockée) et le comportement

visqueux (énergie dissipée). Cette analyse met en avant l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température et du temps ainsi que la tangente delta qui correspond au rapport E'/E" appelé facteur de perte. Ces courbes sont utilisées pour connaitre la (les) température(s) de transition vitreuse du matériau.

5.2.5 Tests rhéologiques

L'analyse rhéologique se fait à partir de l'appareil *Gemini* de la firme *Bohin Instruments*. Ce rhéomètre est couplé au logiciel *Bohin R6.51.0.3* pour récupérer les données. Le test effectue un cisaillement oscillatoire à une fréquence de 1 Hz. Le montage associé à ce type de test est visible sur la figure 5.7. Le mélange non réticulé provenant du congélateur est placé en faible quantité [1] entre une plaque fixe, sur laquelle est posée une feuille l'aluminium, et une plaque jetable qui va appliquer le mouvement d'oscillation.

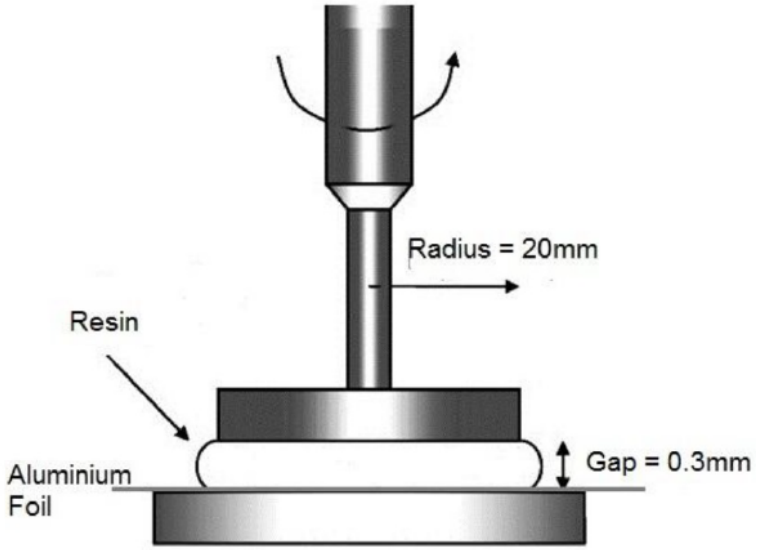

FIGURE 5.7 – Schéma du montage à respecter pour les tests rhéologiques [104].

Les données récupérées concernent le module de conversion (G'), le module de perte (G") et la viscosité (η). Les tests rhéologiques permettent alors de déterminer le temps de gel du système en déterminant l'intersection entre les courbes du module de conversion et du module de perte, comme expliqué dans la section 2.3.6. En fonction du temps de gel des mélanges, il sera possible de voir si les additifs apportent un effet catalytique à la réaction. Ce test permet aussi d'évaluer la viscosité du mélange à différentes températures isothermes. L'analyse de la viscosité du système est nécessaire pour caractériser sa possibilité de mise en œuvre. En effet, pour un mélange donné, il est nécessaire de savoir si le mélange est injectable ou non suivant les procédés RTM (Resin Transfer Moulding) ou SQRTM (Same Qualified Resin Transfer Moulding) et pour quelles températures. Pour ce faire, le cycle thermique représenté sur la figure 5.8 lui est appliqué. Dans le cas du procédé de mise en œuvre RTM, la condition pour que la résine soit injectable est une viscosité inférieure à 0.5 Pa*s. Par contre, pour le second procédé, la viscosité doit être inférieure à 25 Pa*s.

1. Pour que le test fonctionne correctement il faut que la quantité de résine placée sur la feuille d'aluminium remplisse l'espace entre les deux plaques sans déborder sur les côtés

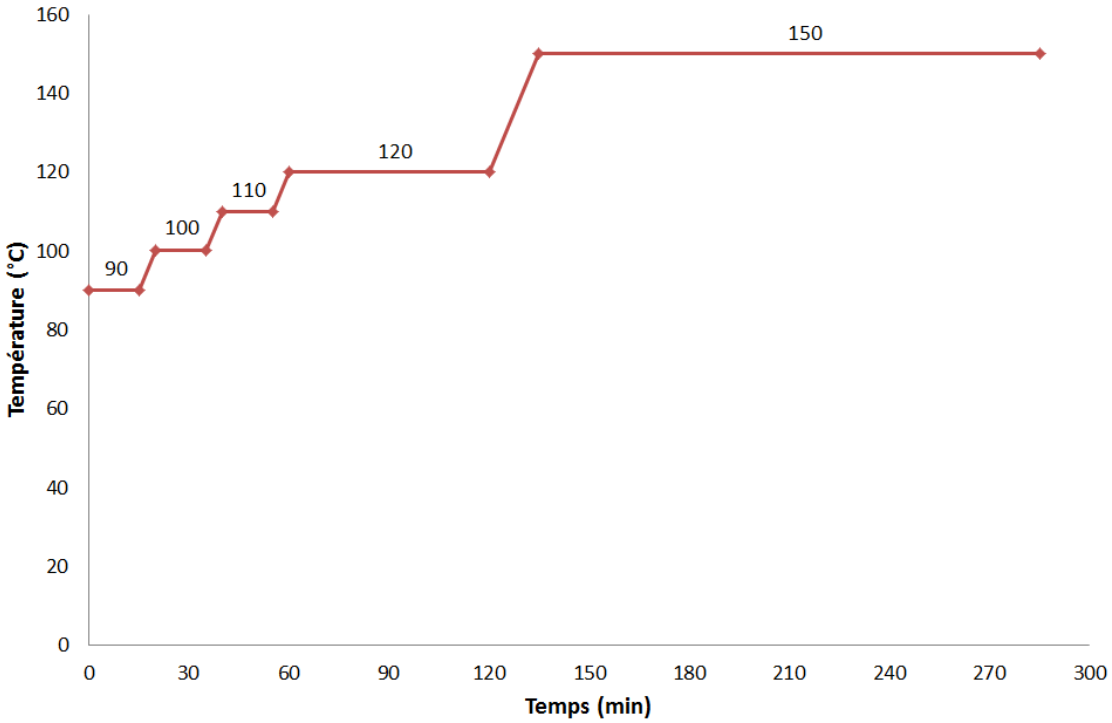

FIGURE 5.8 – Cycle appliqué pour les tests rhéologiques.

5.2.6 Microscopie électronique à balayage (SEM)

La faciès de rupture obtenu après les tests de flexion trois points sont récupérés pour être analysés avec la microscopie électronique à balayage (SEM). Avec cette technique de caractérisation, un faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons. Ce faisceau passe à travers un système de plusieurs lentilles électromagnétiques pour le focaliser sur l'échantillon. Lorsque ces électrons primaires atteignent l'échantillon, ils pénètrent dans la matière dans une zone appelée poire d'interaction (voir figure 5.9. Les interactions avec la matière génèrent, entre autres, des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Ceux-ci vont être amplifiés pour permettre leur détection par le détecteur d'électrons secondaires et par le détecteur d'électrons rétrodiffusés. Ceci est appliqué à chaque point de l'échantillon, la surface est dite balayée, ce qui permet de recréer une image de sa topographie en combinant les informations des détecteurs.

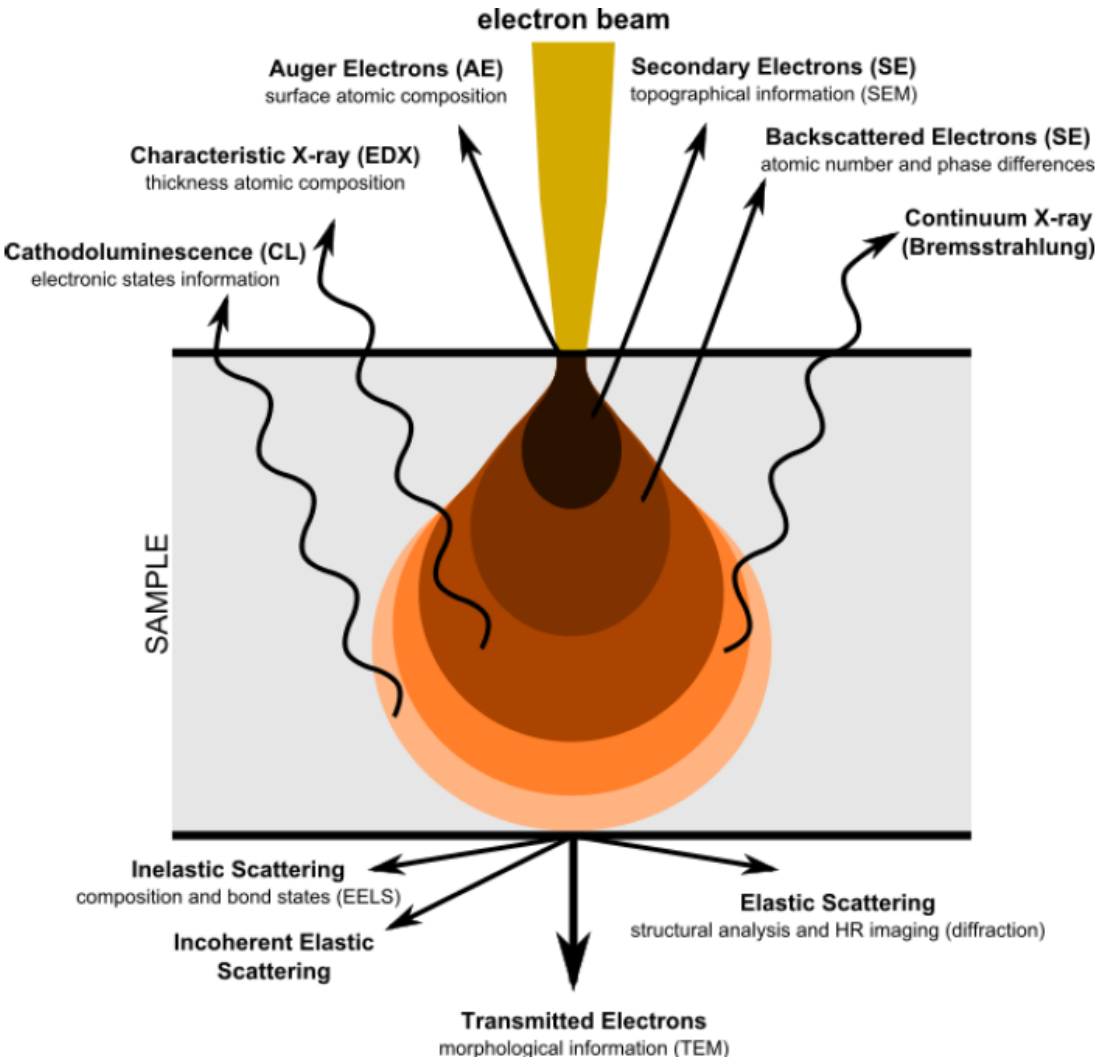

FIGURE 5.9 – Représentation de la poire d'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la matière [130].

Pour qu'il y ait une interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons, les faciès de rupture sont préalablement enduits d'une fine couche de platine en surface. Cette préparation s'effectue dans une chambre Cressington 280HR. L'instrument utilisé pour la microscopie optique à balayage est le *JOEL 7600F* et celui utilisé pour appliquer la couche métallique est le *Plassys MP500S*. En effectuant ce test sur les faciès de rupture des éprouvettes, cela permet de visualiser et de comprendre les mécanismes ténacifiants qui ont eu lieu.

5.2.7 Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) est basée sur le même principe que le SEM sauf que ce sont les électrons transmis qui sont analysés. Pour pouvoir analyser les électrons transmis, il faut que l'échantillon ait une épaisseur suffisamment fine. La préparation des échantillons est alors différente. Pour ce faire, un couteau en diamant est utilisé pour découper les échantillons afin d'obtenir des découpes de 95 μm d'épaisseur. Celles-ci sont récupérées et placées sur des grilles en carbone pour être analysées.

Dans ce cas, des électrons sont générés par le chauffage d'un filament et accélérés par un canon à électrons. Une fois le vide appliqué, ils sont focalisés sur l'échantillon par un système condenseur. Ces électrons interagissent avec l'échantillon et les électrons transmis sont focalisés à

l'aide de lentilles vers l'écran ou la plaque photographique. Ce principe est schématisé sur la figure 5.10. Cette technique permet d'analyser la morphologie du *bulk* des échantillons. L'instrument utilisé est le *LEO 922 Omega*.

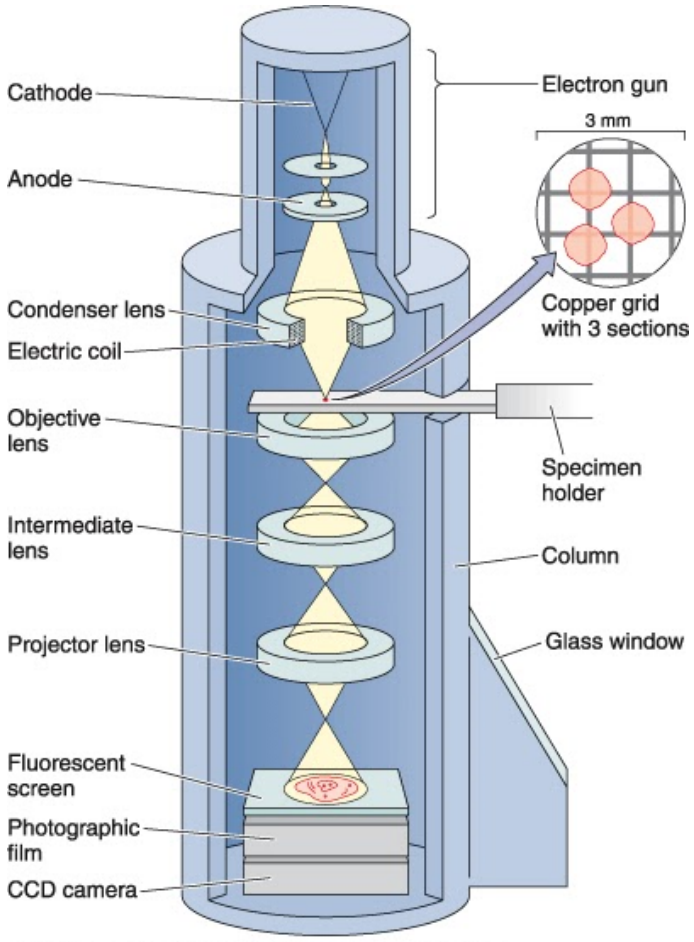

FIGURE 5.10 – Schéma du principe de fonctionnement du TEM [132].

Troisième partie

Résultats et discussion

Cette partie comporte trois chapitres distincts concernant trois systèmes époxy modifiés de manière différente. Chacun de ces chapitres regroupe les résultats obtenus avec les techniques de caractérisation réalisées ainsi qu'une discussion reprenant les liens entre les différents résultats et les explications proposées pour ceux-ci.

Le premier chapitre est axé sur les effets de l'ajout de PKHH sur les propriétés du système époxy modifié. Plusieurs paramètres seront évalués, à savoir l'influence de la proportion en PKHH dans le système et l'influence du temps de mélange. Les proportions vont de zéro à 30% en poids. Les différents temps de mélange et la manière dont ils ont été réalisés ont été revus dans la section 5.1. Il y aura alors trois systèmes analysés en fonction du temps de mélange : slurry, intermédiaire et homogène.

Ensuite, l'influence de l'ajout de CSRs comme agent ténacifiant va être analysée. Pour ce faire, deux types de CSR ont été utilisés : le Kane Ace A et le Kane Ace B. Le premier contient des particules de 100 nm et est constitué d'un corps en polybutadiène et d'une couche externe en PMMA. La composition et la taille du second produit sont inconnues. La première étape dans cette partie est alors de déterminer ces deux paramètres pour le Kane Ace B. À partir de là, l'influence de la nature des CSRs sur le comportement des époxy modifiés sera caractérisé. Aussi, ces particules seront ajoutées en différentes proportions pour déterminer quel système est le plus adapté aux matériaux composites.

Enfin, le dernier chapitre est consacré aux synergies entre le phénoxy et le Kane Ace A lorsqu'ils sont ajoutés ensemble à la résine époxy. Deux systèmes ont été étudiés, le premier contient une proportion totale en additifs de 10% et le second en contient 20%. Les différents mélanges réalisés pour cette partie sont repris dans la section 5.1 et comprennent les mélanges 15 à 22 du tableau 5.1.

Toutes les analyses présentées, il sera possible de déterminer quel système est le plus adapté aux applications aéronautiques parmi tous les résultats étudiés. Le meilleur système est celui qui présente les meilleures propriétés en terme de ténacité et de tenue mécanique tout en gardant une viscosité suffisamment faible pour que la mise en œuvre soit possible. Il s'agit donc de trouver un compromis entre ces différents facteurs.

Chapitre 6

Analyse de l'influence de la proportion en phénoxy sur les propriétés du système époxy modifié pour différents temps de mélange

Le premier agent ténacifiant étudié dans ce travail est un phénoxy nommé PKHH (voir section 4). Il a été incorporé dans la résine époxy trétrafonctionnelle sous plusieurs proportion, à savoir 5%, 10%, 15%, 20% et 30%. Pour les trois valeurs de proportions centrales, les temps de mélange entre les différents composants ont été diminués (mélanges slurry) ou augmentés (mélanges homogènes) afin de déterminer l'influence de la dissolution du phénoxy dans la résine sur les propriétés et la morphologie du système final.

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus avec les techniques de caractérisations pratiquées. Celles-ci comprennent des analyses thermiques (DSC), spectroscopiques (FTIR), mécaniques dynamiques (DMA), rhéologiques, morphologiques (TEM), mécaniques (tests de flexion trois points) et des faciès de rupture (SEM). La dernière partie de ce chapitre reprend une discussion sur les résultats obtenus.

6.1 Analyse mécaniques dynamiques (DMA)

L'analyse mécanique dynamique permet de déterminer plusieurs paramètres du matériaux dont le module élastique (E'), le facteur de perte (tanδ) et la température de transition visqueuse (T_g). En réalité, cette dernière est déterminée à partir des courbes de E', E" ou tanδ. Il existe alors trois manières distinctes de déterminer la (les) T_g :

- À partir de la courbe E' : lorsque la température de l'échantillon est portée jusqu'à sa T_g, la rigidité du polymère diminue significativement, passant d'un état vitreux à un état caoutchouteux. La T_g correspond alors à une diminution significative de la courbe. La méthode des tangentes est utilisée pour évaluer ce point.
- À partir de la courbe E" : dans la région de la T_g, les mouvements des segments moléculaires sont activés mais ils se produisent avec difficulté. La friction induite par ces mouvements se reflète par une augmentation de l'énergie dissipée dans le matériau. En augmentant encore la température, les mouvements sont facilités diminuant ainsi l'énergie dissipée. En conséquence, un maximum dans la courbe correspond à une T_g.
- À partir de la courbe tanδ : étant donné que la courbe de tangente delta correspond au rapport entre E" et E', la T_g est déterminée par un maximum sur cette courbe.

Ces trois méthodes sont illustrées sur la figure 6.1. Cette figure reprend les résultats obtenus dans le cas de l'échantillon de référence uniquement constitué du réseau de réticulation entre la résine TGDDM et le durcisseur DDS. Pour assurer la reproductibilité de l'expérience, deux essais ont été réalisés pour la référence. Cette figure montre que les trois méthodes utilisées pour déterminer la température de transition vitreuse apportent des résultats légèrement différents. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser la même technique pour toutes les expériences. Dans ce travail, celles-ci seront déterminées à partir de la courbe du facteur de perte en fonction de la température. La valeurs retenue pour la température de transition vitreuse du système époxy de référence est de 287°C.

Sur cette même figure, deux transitions sont visibles. La première transition, appelée alpha, est celle observée à la T_g et est largement dominante. La transition secondaire, appelée beta, précède celle dénommée alpha et a une ampleur beaucoup plus faible comparée à celle-ci. Ce phénomène est revu dans la sous-section 2.3.5.

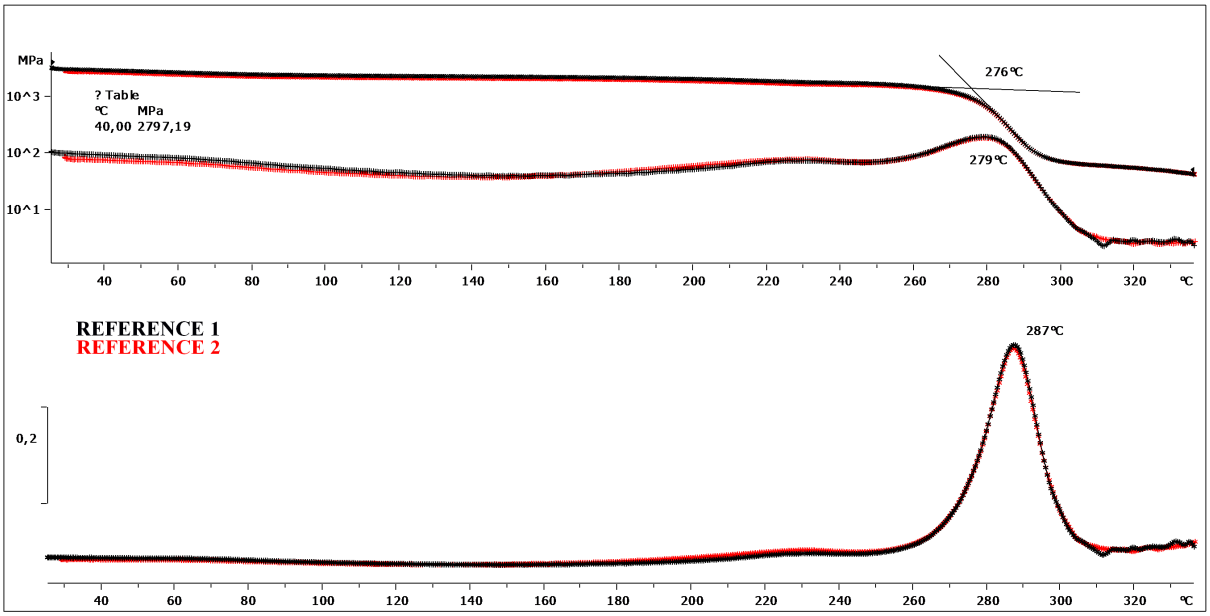

FIGURE 6.1 – Courbes du module de conservation, du module de perte et du facteur de perte en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS

La figure 6.2 reprend les courbes du module de conservation et celles du facteur de perte des systèmes époxy modifiés avec 15% de PKHH en modes slurry (en noir) et homogène (en rouge). Ils sont comparés avec la référence (en bleu). Alors que le système de référence ne présente qu'une seule fluctuation importante, le système modifié avec du PKHH en présente deux. Cette transition supplémentaire correspond à la température de transition vitreuse du PKHH. Celle-ci précède celle de la résine. Comme le système présente plusieurs températures de transition vitreuse, cela signifie qu'il y a une séparation de phase entre le TGGDM/DDS et le PKHH. En effet, lorsque les composants du matériau sont miscibles et que celui-ci est parfaitement homogène, une seule température de transition vitreuse est présente. Les températures de transition vitreuse des différents échantillons sont présentées dans le tableau 6.1.

Ce tableau expose aussi les valeurs du facteur de perte au maximum des pics correspondant aux températures de transition du phénoxy et de la résine époxy. En effet, le rapport de ces valeurs donne une indication sur la morphologie du mélange [133]. Lorsque le rapport est inférieur

à 0.1, la morphologie observée est de type dispersée avec des nodules de phénoxy dans une matrice époxy. Pour un rapport situé entre 0.2 et 1, la morphologie est co-continue. Enfin, si ce rapport dépasse 1, il s'agit d'une inversion de phase avec des nodules d'époxy dans une matrice d'époxy. Dans le cas d'un système comprenant 15% de phénoxy, la morphologie observée doit être de type co-continue. Ceci sera vérifié à la suite des techniques de caractérisation.

Système	$T_{g_phénoxy}$ (°C)	$T_{g_époxy}$ (°C)	$h_{phénoxy}$	$h_{époxy}$	$\frac{h_{phénoxy}}{h_{époxy}}$
TGDDM/DDS (REF)	-	287	-	0.47	-
REF + PKHH(15%) : slurry	85	286	0.16	0.42	0.38
REF + PKHH(15%) : homogène	90	285	0.16	0.43	0.37

TABLE 6.1 – Valeurs des températures de transition vitreuse de la phase riche en phénoxy et la phase riche en époxy ainsi que les valeurs des pics de la courbe du facteur de perte correspondant à ces températures de transition vitreuse obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH (slurry et homogène)

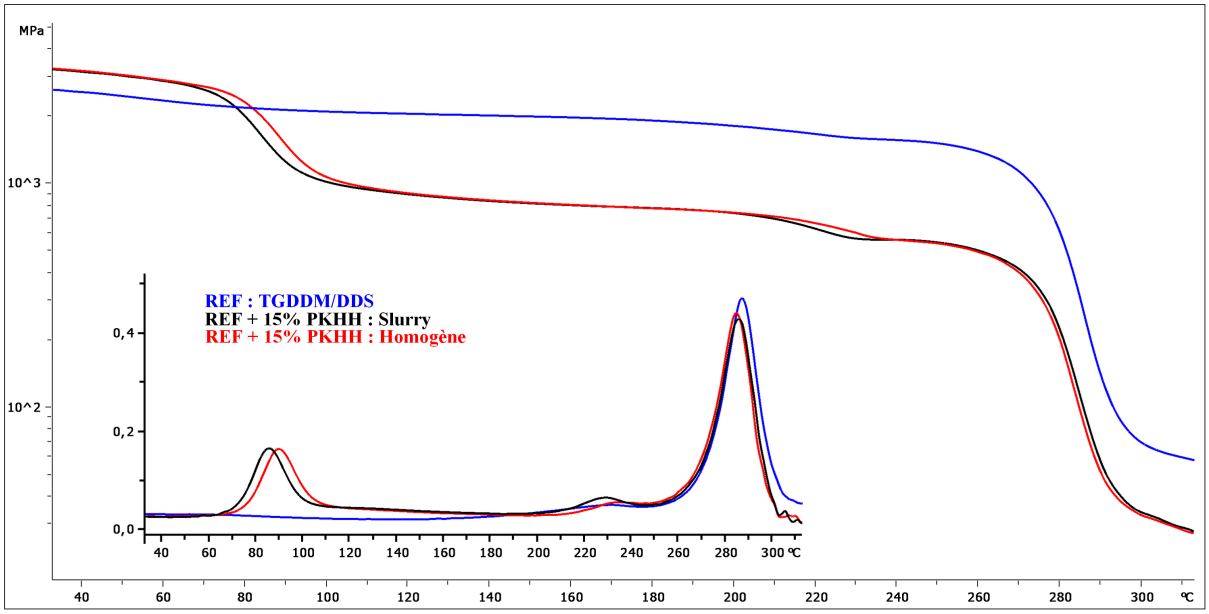

FIGURE 6.2 – Courbes du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS et les systèmes modifiés avec 15% de PKHH (slurry et homogène).

En ce qui concerne le module de conservation, il est fortement diminué après chaque passage de transition vitreuse du matériau. La tenue mécanique est alors considérablement diminuée. Le tableau 6.2 reprend les valeurs du module de conservation pour trois températures distinctes, à savoir 40°C, 120°C et 310°C, pour mettre en évidence les chutes de module qui suivent les passages de transition vitreuse. Si le module diminue fortement après le passage de la température de transition vitreuse du phénoxy, il devient pratiquement nul après le passage de la température de transition vitreuse du système époxy.

Système	E'_{40} (MPa)	E'_{120} (MPa)	E'_{310} (MPa)	Perte de module à 120°C (%)	Perte de module à 310°C (%)
TGDDM/DDS (REF)	2545	2040	59	20	97
REF + PKHH(15%) : slurry	3137	890	28	72	99
REF + PKHH(15%) : homogène	3165	896	28	72	99

TABLE 6.2 – Valeurs des modules de conservation à différentes températures et des pertes de module obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH (slurry et homogène).

Maintenant que les résultats ont été comparés à ceux de la référence, il est possible d'analyser l'influence du temps de mélange en regardant la différence de réponse entre les mélanges slurry et homogène. La figure 6.2 montre que les températures de transition vitreuse entre les deux systèmes sont décalées. Cela s'explique par une miscibilité plus importante entre le PKHH et le système TGDDM/DDS pour des temps de mélange plus long. Cette augmentation du temps de mélange à permis une meilleure solubilisation du phénoxy dans la matrice. Sur les courbes DMA, cela se remarque par un décalage de la température de transition vitreuse du phénoxy vers les plus hautes températures et un décalage de la température de transition vitreuse de l'époxy vers les plus basses températures. Si les températures de transition vitreuse se trouvent changées entre les deux types de systèmes, cela n'est pas le cas pour les modules de conservation. Ceux-ci varient de la même façon pour un système slurry et pour un système homogène.

Enfin, il est possible de comparer les résultats DMA pour différentes proportions de phénoxy dans le système époxy modifié. Pour ce faire, les valeurs des températures de transition vitreuse et des modules de conservation pour plusieurs températures définies du système comprenant 10% de phénoxy sont repris aux tableaux 8.1 et 8.2 (chapitre 8). En comparant les systèmes à 10% et 15%, les résultats montrent que l'augmentation de la proportion en phénoxy favorise la miscibilité entre le phénoxy et la résine époxy en vue des différentes températures de transition vitreuse des systèmes. Les morphologies obtenues sont aussi différentes. Comme expliqué ci-dessus, la morphologie du système époxy modifié avec 15% de PKHH correspond à une morphologie co-continue. Dans le cas d'une proportion de 10% en PKHH, le rapport des valeurs des pics de la courbe tangente delta indique que la morphologie résultante est dispersée. Les nodules de phénoxy sont alors dispersés dans la matrice époxy.

En ce qui concerne le module de conservation, il est réduit dans les deux cas lors des passages des températures de transition vitreuse des deux composants. Cependant, cette réduction est limitée pour le système modifié à 10%. Ce système présente donc une meilleure tenue mécanique. Cela se comprend par les différents types de morphologies associés à chaque proportion. Pour des nodules de phénoxy répartis dans la matrice époxy, seuls ces nodules vont se relaxer après le passage de la température de transition vitreuse de la phase phénoxy alors qu'il s'agira d'une partie bien plus importante dans le cas d'une morphologie nodulaire. La phase époxy permet de garder une certaine rigidité dans la structure car sa température de transition vitreuse est bien plus élevée. Il semble alors logique de penser que pour des proportions encore plus importantes de phénoxy, cette perte de module sera d'autant plus significative, particulièrement lorsque la phase inverse est observée. Dans ce cas, la matrice n'est plus composée de la phase riche en époxy qui permettait de garder une tenue mécanique à de plus hautes températures mais bien de la phase riche en phénoxy qui présente un comportement flexible au-delà de sa température de transition vitreuse.

6.2 Étude rhéologique

Les analyses rhéologiques sont utiles pour déterminer si la résine est injectable par la méthode RTM (viscosité inférieure à 0.5 Pa.s) ou la SQRTM (viscosité inférieure à 25 Pa.s) et pour quelle(s) température(s). La viscosité correspond à la résistance du matériau à l'écoulement. Lorsque la température est augmentée, l'énergie dans le système l'est également. Cette augmentation d'énergie résulte en une augmentation de l'agitation thermique des molécules réduisant par la même occasion les forces intermoléculaires dans le système. Ce phénomène est à l'origine de la diminution de la viscosité de la résine non-réticulée. Lorsque que la réaction de polymérisation est enclenchée, la viscosité va alors fortement augmenter. Cela dû à la formation du réseau de réticulation responsable de l'augmentation de la résistance à la déformation. Pour que la résine soit injectable, il faut que le système ait une viscosité suffisamment faible. Pour obtenir cette viscosité il est possible d'augmenter la température du système sans que celle-ci enclenche le mécanisme de réticulation pendant l'injection. Le temps d'injection doit être suffisamment cours pour maintenir cette faible valeur de viscosité.

La figure 6.3 montre les viscosités en fonction de la température des systèmes époxy modifiées avec du PKHH pour différents temps de mélange. La viscosité augmente avec l'augmentation de la proportion en particules thermoplastiques. En effet, seule la résine époxy non-modifiée peut être mise en œuvre dans un composite par la méthode RTM et ce seulement pour des températures comprises entre 110°C et 150°C. En augmentant suffisamment la température (au-delà de 110°C), les mélanges contenant 10% de PKHH sont injectables avec la méthode SQRTM. Pour 15% d'additifs, la viscosité est déjà bien plus élevée et il faut dépasser les 140°C. Au dessus de cette proportion en thermoplastique les systèmes ne sont plus injectables par ces deux méthodes. Plus le temps de mélange est important, plus la viscosité est élevée due à une dissolution plus importante des particules de phénoxy dans la résine. Cette tendance tend à s'annuler avec l'augmentation de la température suite à la dissolution des particules qui n'avaient pas eu le temps de se solubiliser lors de la phase de mélange. Ce phénomène est d'autant plus marqué pour les proportions en phénoxy plus élevées.

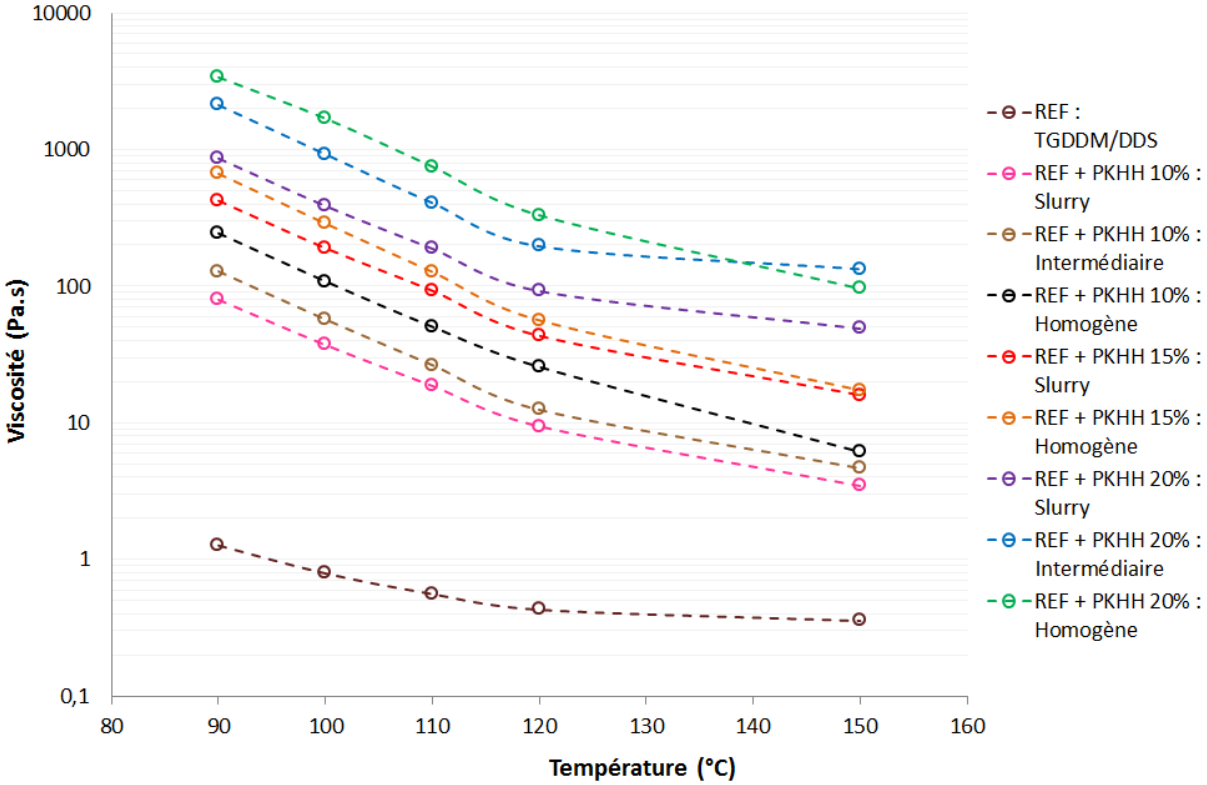

FIGURE 6.3 – Graphe de la viscosité de la résine en fonction de la température pour les systèmes époxy modifiés avec des particules de PKHH.

La suite de l'analyse rhéologique se centre sur la détermination du temps de gel et de la viscosité associée. Le graphique présenté à la figure 6.4 reprend la viscosité en fonction du temps de l'expérience. La figure est centrée sur le palier isotherme à 150°C où le mécanisme de polymérisation peut s'opérer. Comme expliqué dans la sous-section 2.3.6, le mécanisme de réticulation est mis en évidence par une augmentation brusque de la viscosité dans le système. Le graphique indique que l'augmentation de la proportion en PKHH va de paire avec la diminution du temps de gel. L'augmentation brusque de la viscosité est alors observée plus tôt dans le palier. En d'autres termes, les particules de PKHH ont un effet catalytique sur la réaction, ce qui confirme bien le résultat obtenu par *Hseih et al.* présenté dans la section 3.3. Plus la proportion en phénoxy augmente plus l'effet catalytique est important.

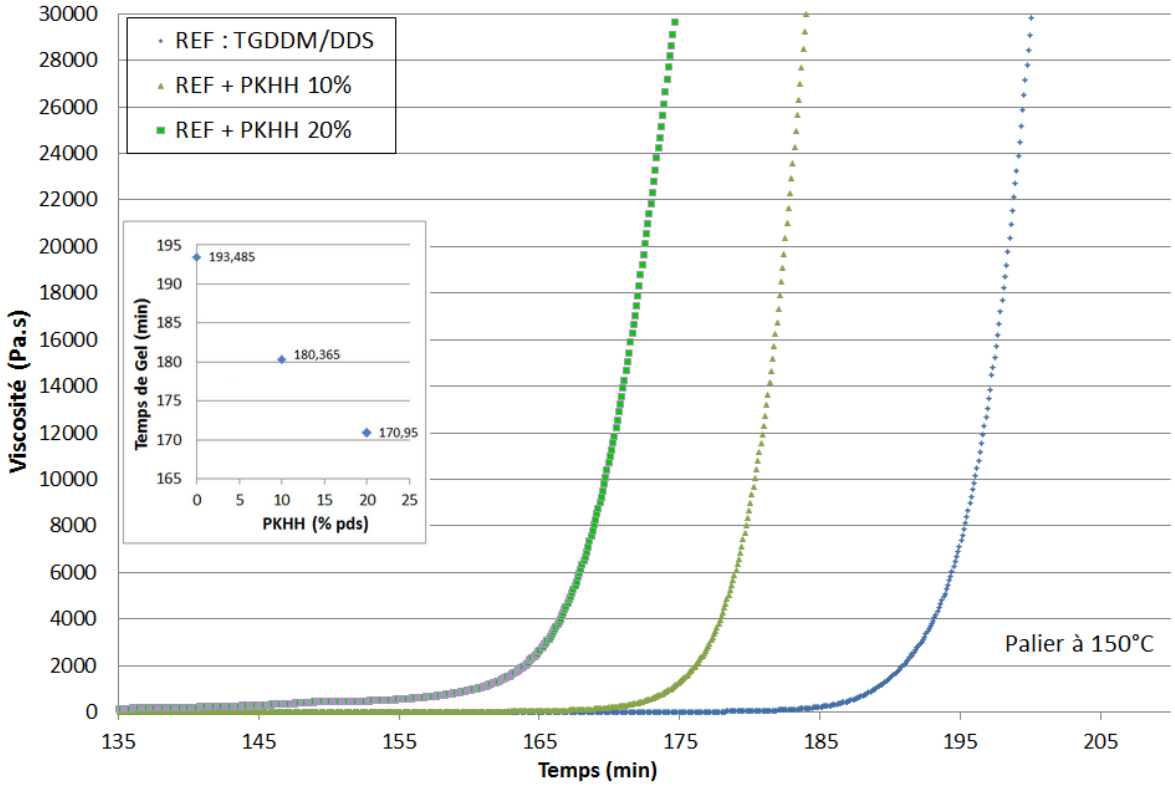

FIGURE 6.4 – Graphe de la viscosité en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec des particules de PKHH. L'encadré correspond au temps de gel associé à ces systèmes.

La prochaine étape consiste à analyser les temps de gel pour les systèmes slurry, intermédiaires et homogènes. Ces temps de gel sont obtenus en déterminant le croisement entre les courbes du module de conservation (G') et du module de perte (G"). Ces courbes sont générées par des tests rhéologiques et sont accompagnés par les courbes de viscosité. Celles-ci sont présentées en annexe en complément aux résultats présentés ci-après. Les temps de gels extraits de ces tests rhéologiques ont été moyennés et regroupés dans un graphique. Celui-ci est visible à la figure 6.5. Ce graphique permet d'avoir une vision globale de l'influence du PKHH pour les différentes méthodes de préparation des mélanges. La valeur du temps de gel associée au système de référence est de 193 min. Il s'agit du premier point de chaque courbe. Le premier élément qui peut être observé est que l'augmentation du temps de mélange permet une meilleure catalyse de la réaction. En effet, la courbe regroupant tous les mélanges homogènes (courbe rouge) est plus basse en terme de temps de gel que celle des mélanges intermédiaires (courbe verte), qui est elle-même plus basse que la courbe reprenant les mélanges slurry (courbe bleue) et ce pour toutes les proportions en PKHH. La remarque majeure qui ressort de ce graphique est que le même temps de gel peut être obtenu à partir de mélanges différents. Par exemple, le mélange homogène contenant 10% de PKHH présente le même temps de gel que le mélange slurry contenant 20% de particules de PKHH.

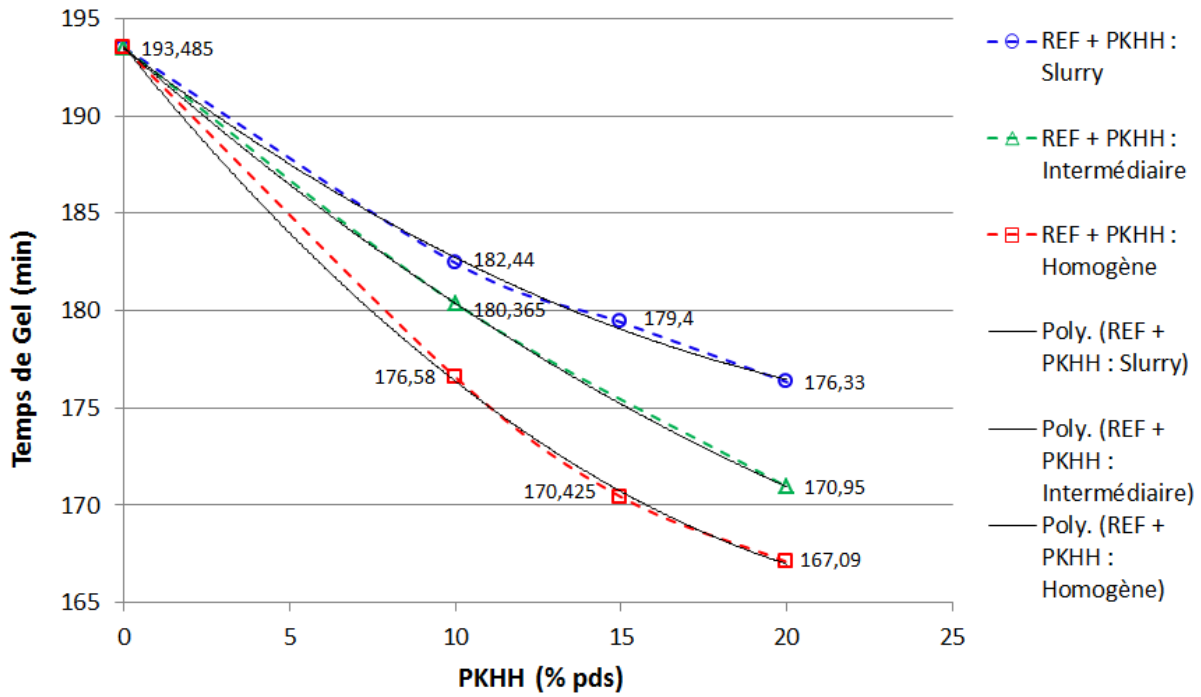

FIGURE 6.5 – Graphe du temps de gel en fonction de la proportion en PKHH dans le système époxy avec des temps de mélange différents.

Un dernier graphique associé à la rhéologie est présenté dans cette section pour mettre en avant le comportement des mélanges slurry. Ce graphique est visible dans la figure 6.6. Il présente la courbe de la viscosité en fonction du temps de test pour les mélanges époxy modifiés avec 20% de PKHH en modes slurry (courbe bleue) et homogène (courbe rouge). La différence majeure entre ces deux courbes est la présence d'épaulements visibles entre 135°C et 140°C ainsi qu'entre 155°C et 160°C dans le cas du mélange slurry. Ces épaulements sont inexistants (ou très peu marqués) dans le cas du mélange homogène. Cela montre la présence d'insolubles dans le mélange slurry, ce qui n'est pas le cas dans le mélange homogène. Ces épaulements sont aussi nettement visibles dans l'encadré de cette même figure représentant la variation des modules de conservation.

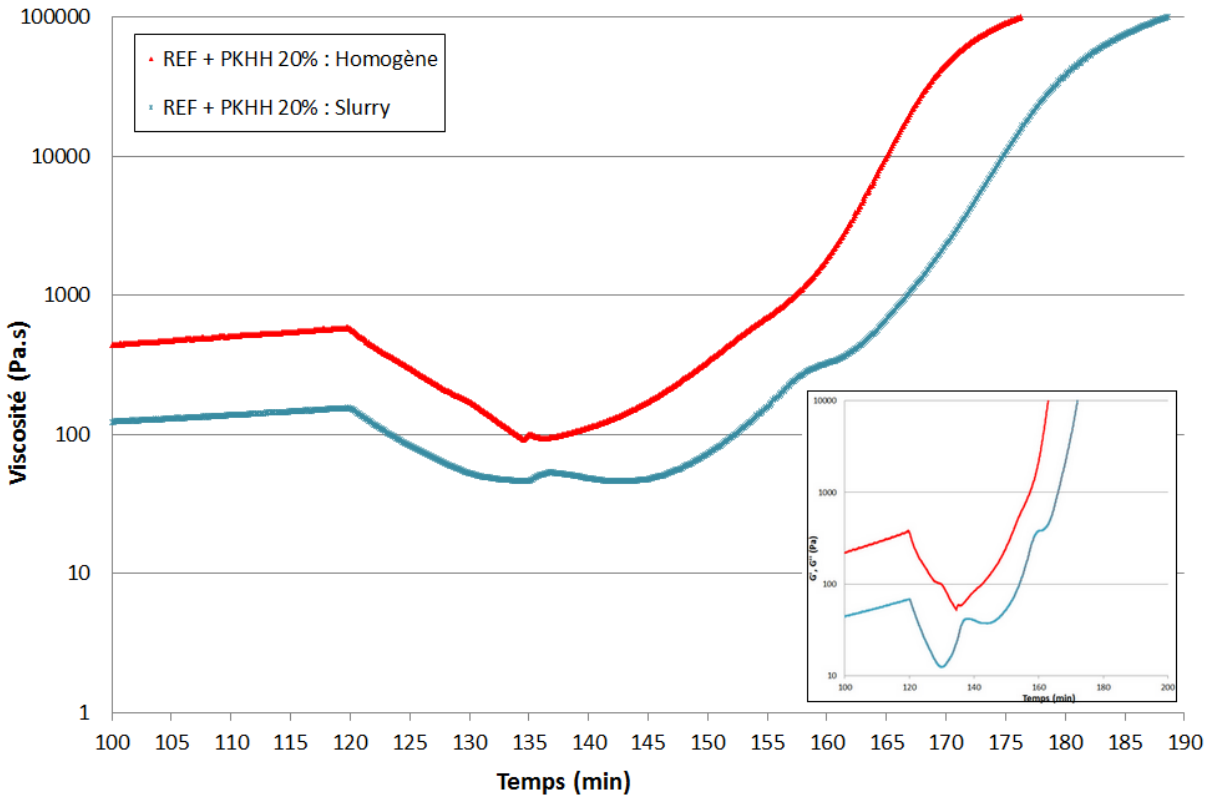

FIGURE 6.6 – Graphe de la viscosité en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec 20% de PKHH en mode slurry et homogène. L'encadré correspond à la variation des modules de conservation de ces systèmes.

6.3 Étude de l'amélioration de la ténacité

Les tests de flexion trois points permettent d'extraire les valeurs de G_{Ic} et de K_{Ic} de chaque système, pour autant que ceux-ci soient considérés comme valides (voir section 5.2.2). La figure 6.7, représentant les valeurs de ténacité en fonction de la proportion en PKHH dans le système, montre que la ténacité augmente avec l'augmentation de cette proportion. Cette augmentation est d'autant plus importante pour des systèmes époxy comprenant plus de 10% en poids de particules thermoplastiques.

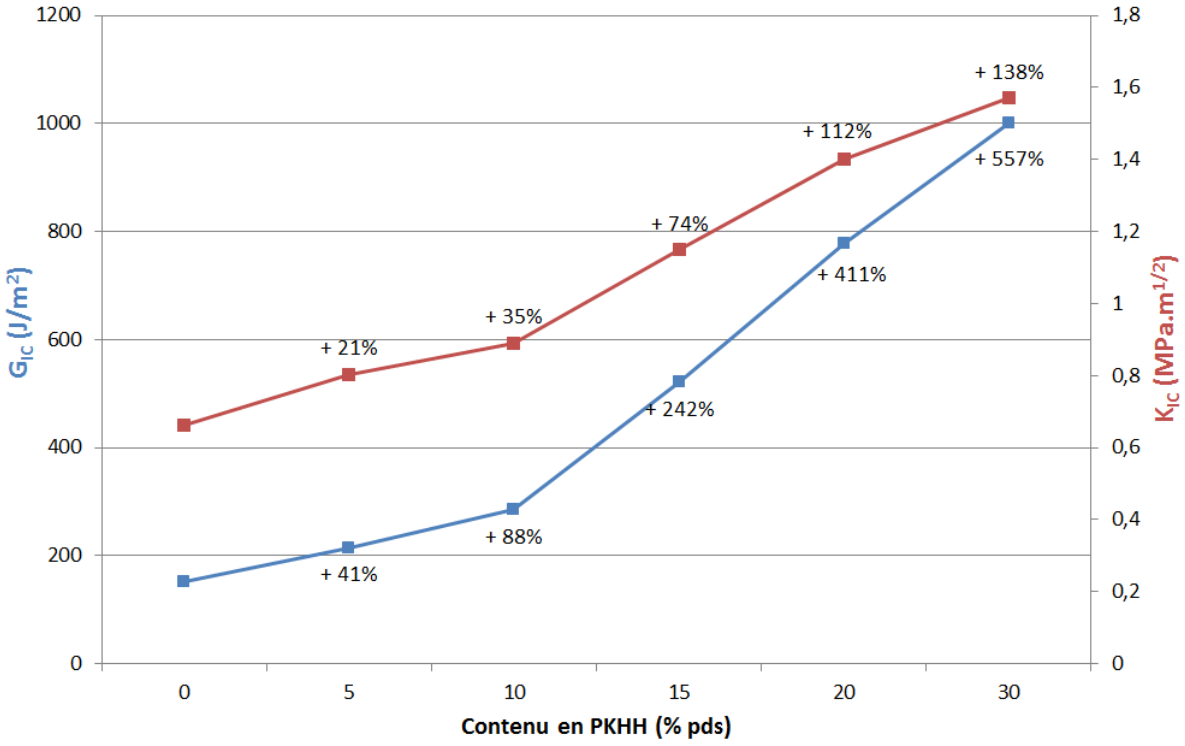

FIGURE 6.7 – Graphe de G_{Ic} et de K_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH dans le système époxy.

L'influence du temps de mélange sur la ténacité du matériau résultant est présentée sur la figure 6.8. Que cela soit en terme de G_{Ic} ou de K_{Ic}, la ténacité des systèmes étudiés augmente avec l'augmentation du temps de mélange. Les résultats montrent une faible influence du temps de mélange pour les proportions allant jusque 10% en phénoxy. Cette proportion dépassée, l'influence de temps de mélange prend de l'importance. Elle est notamment très remarquable pour les systèmes modifiés avec 20% de PKHH. Dans ce cas, le mélange homogène apporte une augmentation de ténacité très importante, allant jusque 921% dans le cas du G_{Ic} et 225% en terme de K_{Ic}.

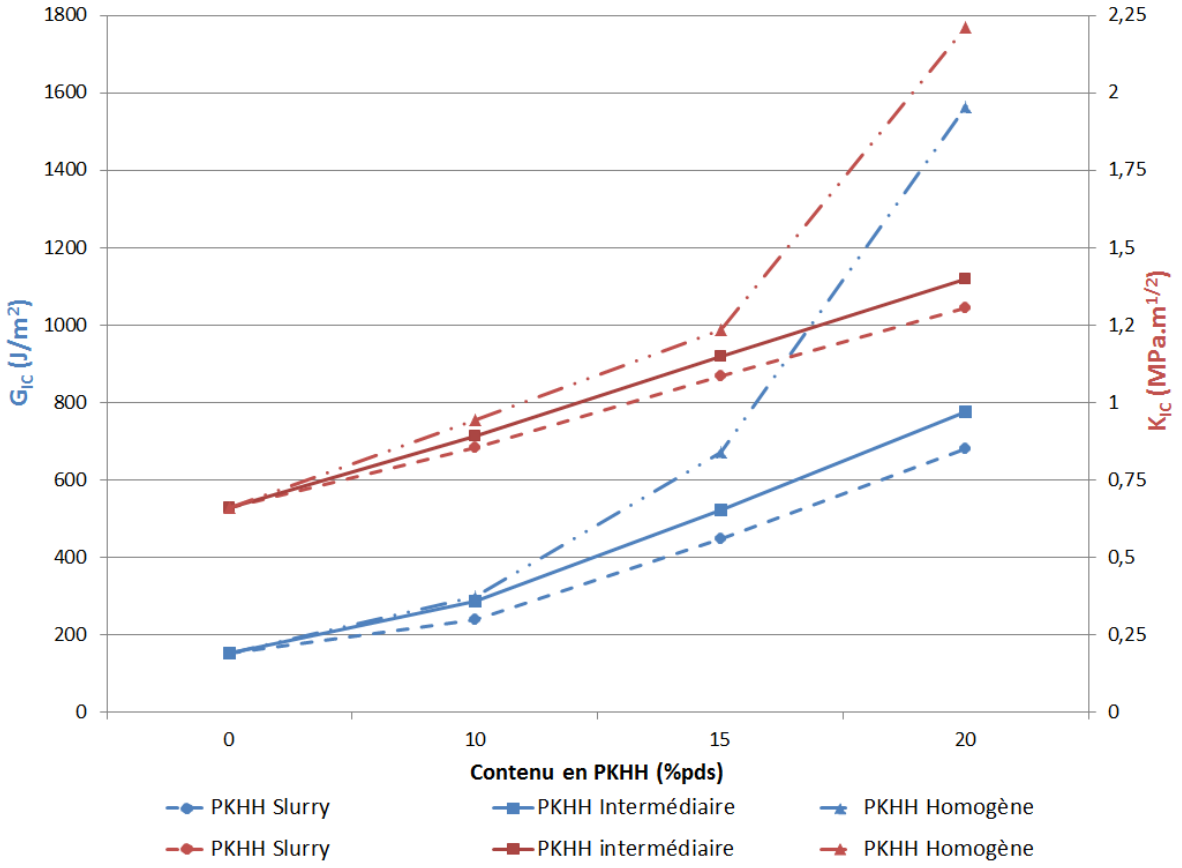

FIGURE 6.8 – Graphe de G_{Ic} et de K_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH dans le système époxy et du temps de mélange appliqué.

6.4 Analyse des faciès de rupture (SEM)

Pour comprendre d'où provient l'augmentation de la ténacité précédemment présentée, il faut analyser la morphologie des systèmes ainsi que les mécanismes ténacifiants qui se produisent lors de la propagation de la fissure dans le matériau. Pour ce faire, des analyses SEM on été réalisées sur les différents systèmes étudiées.

Le système de référence, uniquement constitué du réseau entre la résine et le durcisseur, à tout d'abord été analysé pour mettre en avant la rupture fragile de ce type de matériau. Cette rupture fragile est caractérisée par des *river lines* sur tous le faciès de rupture. Celles-ci sont visibles sur la figure 6.9. Elles sont représentatives d'une propagation rapide de la fissure dans le matériau car elles ne rencontrent pas d'obstacle à leur propagation. Avec cette image, les faibles résultats en terme ténacité de la résine époxy non-modifiée sont justifiés.

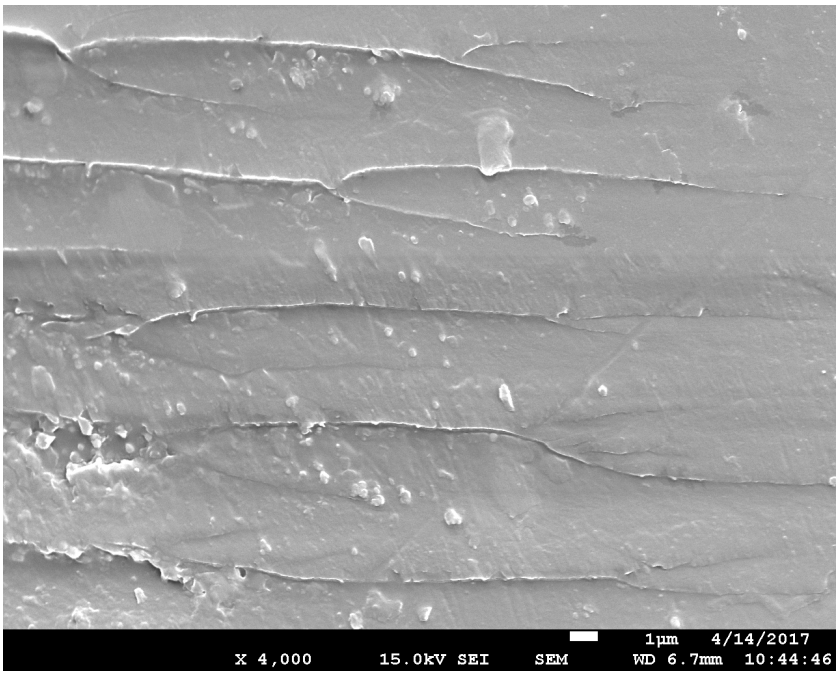

FIGURE 6.9 – Image SEM du faciès de rupture du système de référence TGDDM/DDS.

Lorsque 10% de PKHH sont ajoutés au système de référence, des mécanismes ténacifiants vont se produire. Ceux-ci sont visibles à la figure 6.10. Parmi ces mécanismes, il est possible d'observer la déviation du front de fissure, le pontage des fissures et l'épinglage des fissures (nettement observable sur la figure de droite) comme mécanismes ténacifiants principaux. Le pontage des fissures se remarque par une zone plus claire dans les particules de phénoxy. En effet, les particules se sont étirées en leur centre pour maintenir les deux bords de la fissure et ce jusqu'à la rupture des particules. Cette zone peut être remarquée sur l'agrandissement de droite. La propagation n'est plus aussi rapide que dans le cas du système non-modifié car la fissure rencontre des obstacles à sa propagation. Ces obstacles permettent de ralentir le front de fissure et de libérer de l'énergie supplémentaire, limitant ainsi la propagation de ce front de fissure. Ces mécanismes ténacifiants et la manière dont ils augmentent la ténacité des matériaux ont été détaillés dans la section 3. Ceci est en accord avec l'augmentation de la ténacité obtenue pour les systèmes époxy modifiés avec 10% de particules de PKHH par rapport à la ténacité du système non-modifié.

La morphologie dispersée prédite par les résultats DMA et par la littérature est bien observée sur ces images. Il y a alors bien eu un phénomène de séparation de phase lors de la cuisson du système, menant à la dispersion des particules de phénoxy dans la matrice époxy. Ces nodules résultent de la séparation de phase par nucléation et coalescence et ont en moyenne une taille de 1,40 μm.

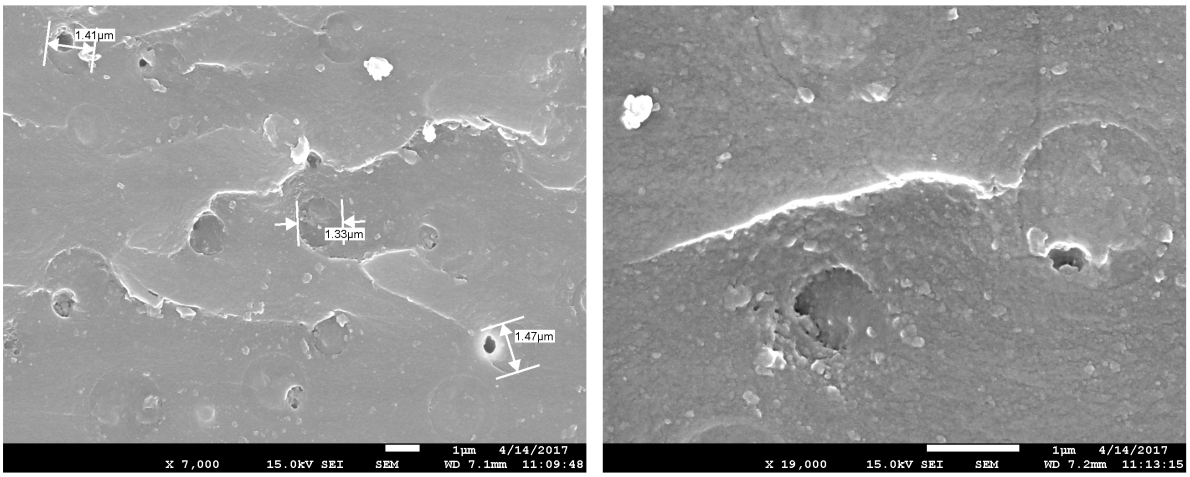

FIGURE 6.10 – Images SEM du faciès de rupture du système époxy modifié avec 10% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 7000x, (à droite) image agrandie 19000x.

La proportion en phénoxy est augmentée jusque 15%. Dans ce cas la morphologie obtenue est co-continue, elle est visible sur les images SEM des figures 6.11 et 6.12. Encore une fois, ces résultats sont cohérents avec la littérature et les résultats DMA. Cette morphologie co-continue présente des phases différentes.Une première phase correspond à des nodules de phénoxy dispersés dans une matrice époxy. La seconde, quant à elle, correspond à des nodules d'époxy dans une matrice de phénoxy. Ce type de morphologie est obtenu pour le mélange slurry comme pour le mélange homogène. Cependant, dans le cas du mélange homogène la seconde phase décrite semble plus présente.

Les mécanismes ténacifiants pour la première phase sont similaires à ceux décrits dans le cas des systèmes modifiés avec 10% de PKHH. La seconde phase va subir une déformation plastique avant de se rompre étant donné que la matrice est maintenant constituée de thermoplastique. L'apparition de cette seconde phase riche en époxy permet d'obtenir un accroissement considérable de la ténacité. En effet, les résultats des tests de flexion à trois points indiquent que la ténacité augmente de manière linéaire jusque 10% en poids de phénoxy et augmente plus rapidement à partir de 15% en poids de phénoxy. Les différences de valeurs de ténacité entre les mélanges slurry, intermédiaire et homogène peuvent s'expliquer par la quantité de seconde phase présente dans le matériau. Plus celle-ci est développée, plus l'accroissement de ténacité est importante.

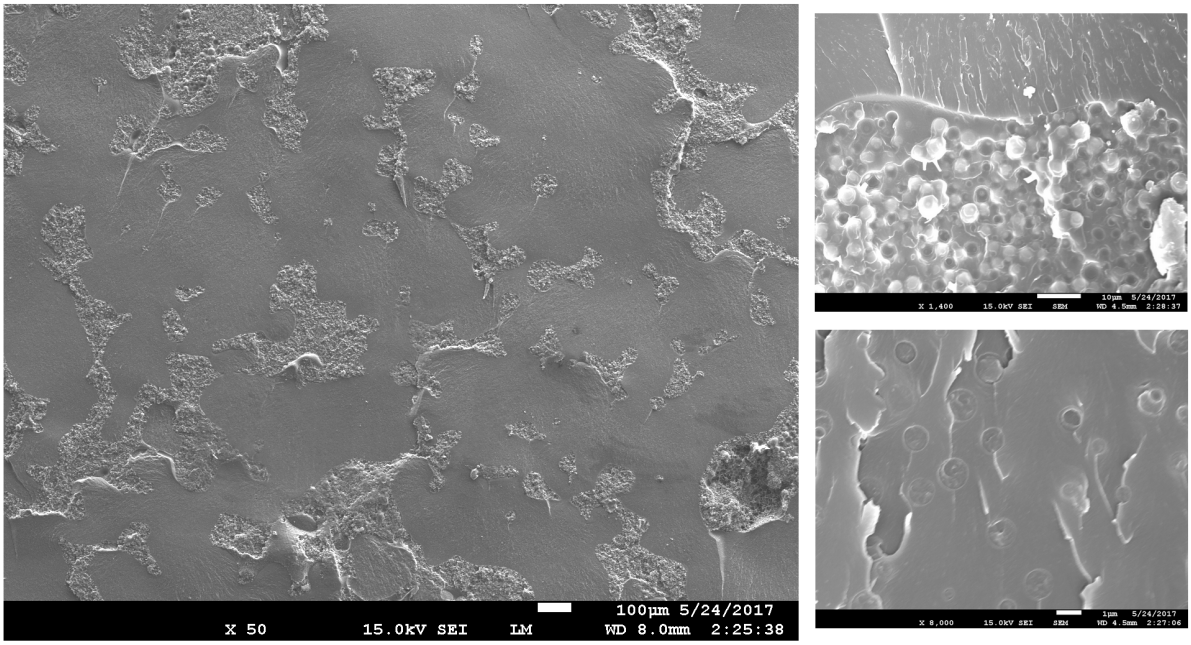

FIGURE 6.11 – Images SEM du faciès de rupture du système époxy slurry modifié avec 15% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 50x, (à droite en haut) image agrandie 1400x, (à droite en bas) image agrandie 8000x.

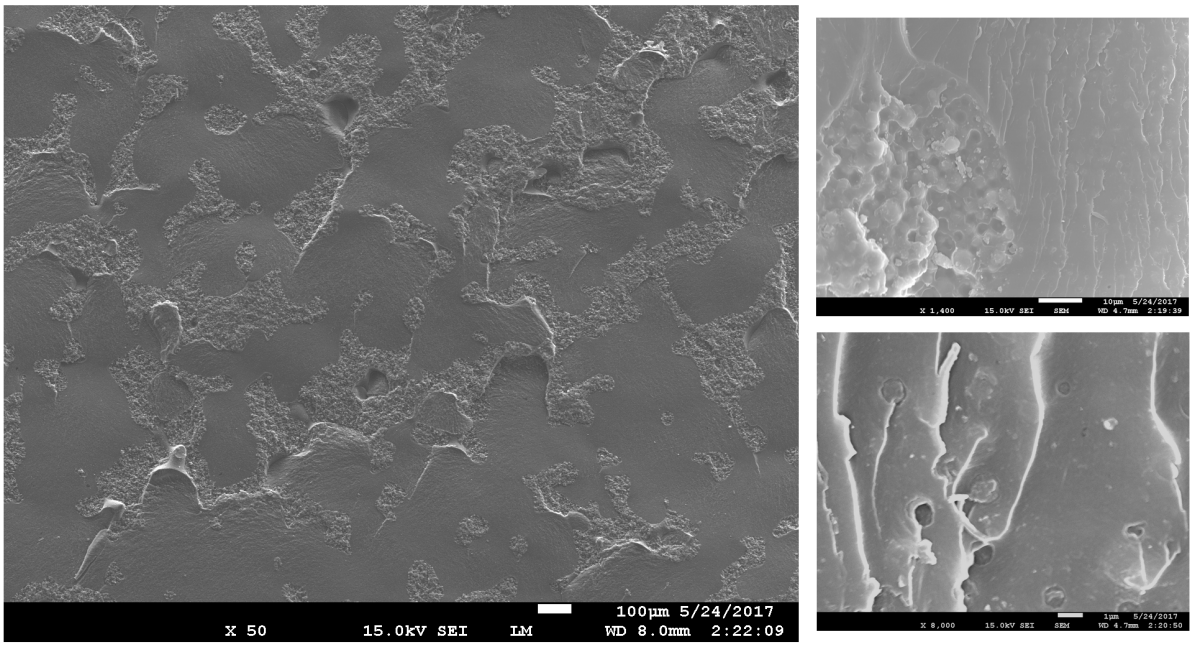

FIGURE 6.12 – Images SEM du faciès de rupture du système époxy homogène modifié avec 15% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 50x, (à droite en haut) image agrandie 1400x, (à droite en bas) image agrandie 8000x.

Il reste à observer les faciès de rupture des systèmes époxy modifiés avec 20% de PKHH pour les différents temps de mélange. La morphologie du mélange slurry, visible sur la figure 6.13, est proche de celle observée pour 15% d'additif. Il y a la présence de zones qui semblent plus

rugueuses (phases comprenant des nodules de phénoxy dispersés dans une matrice époxy) et des zones qui semblent plus lisses (phases comprenant des nodules d'époxy inter-connectés dans une matrice de phénoxy). Cette seconde phase est plus développée dans le matériau. Les résultats en terme de ténacité indique que l'amélioration de la ténacité est équivalente (ou seulement légèrement différente pour le K_{Ic}) pour le système homogène modifié avec 15% de PKHH et pour le système slurry modifié avec 20% de PKHH. Cela s'explique par des morphologies pratiquement similaires. Ces images permettent de remarquer que les nodules d'époxy présentent des tailles hétérogènes.

Pour le mélange intermédiaires et celui homogènes, la morphologie co-continue n'est plus présente. Il s'agit d'une inversion de phase avec des nodules d'époxy dans une matrice de phénoxy. Les images SEM montrant ces morphologies sont visibles sur les figures 6.14 et 6.15 pour le mélange intermédiaire et le mélange homogène respectivement. Les faciès de rupture du mélange homogène montre d'une part les nodules d'époxy inter-connectés dans une matrice de phénoxy et d'autre part des nodules d'époxy entièrement entouré de la matrice de phénoxy. La rupture ductile de la matrice de phénoxy est caractérisée par les lignes blanches visibles entre les nodules d'époxy. Ces images montrent que certains nodules d'époxy ont subi une décohésion de la matrice. Ce mécanisme peut être significatif d'une augmentation de ténacité en plus de celle engendrée par la matrice de phénoxy. La taille des nodules d'époxy dans le cas du mélange homogène est en moyenne de 6 μm.

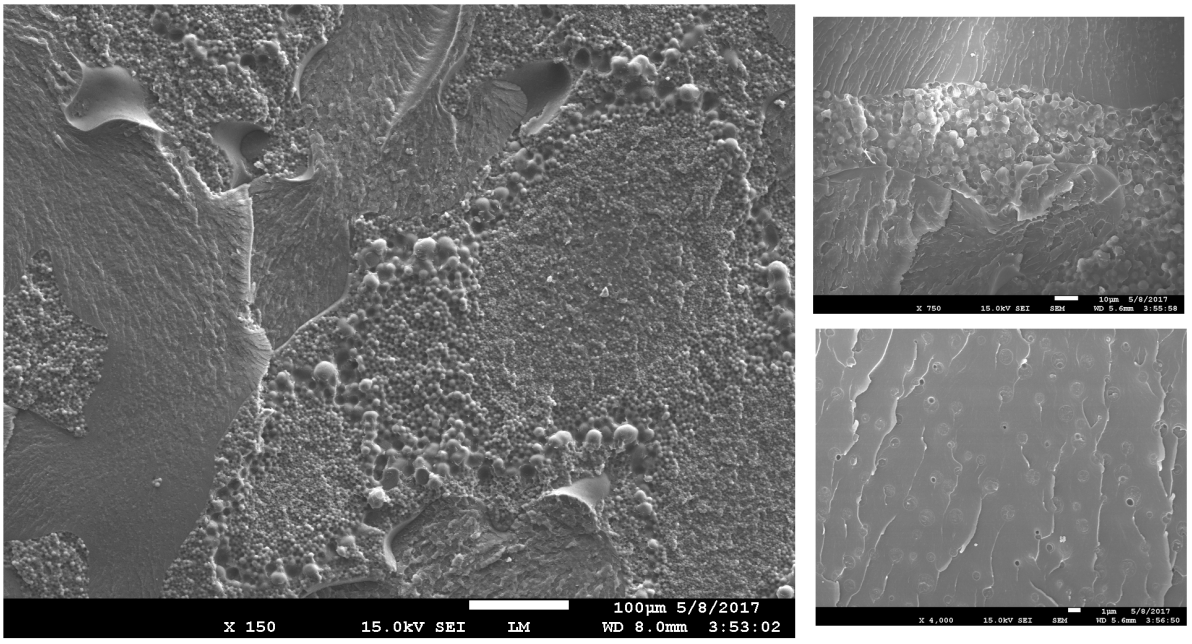

FIGURE 6.13 – Images SEM du faciès de rupture du système époxy slurry modifié avec 20% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 150x, (à droite en haut) image agrandie 450x, (à droite en bas) image agrandie 4000x.

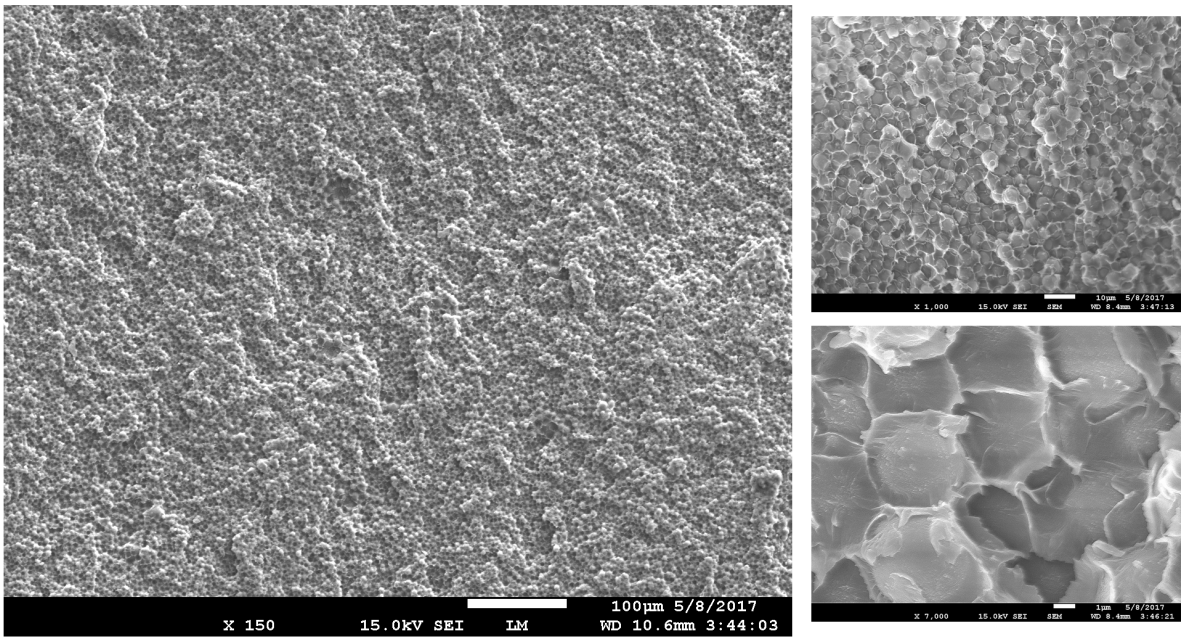

FIGURE 6.14 – Images SEM du faciès de rupture du système époxy intermédiaire modifié avec 20% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 150x, (à droite en haut) image agrandie 1000x, (à droite en bas) image agrandie 7000x.

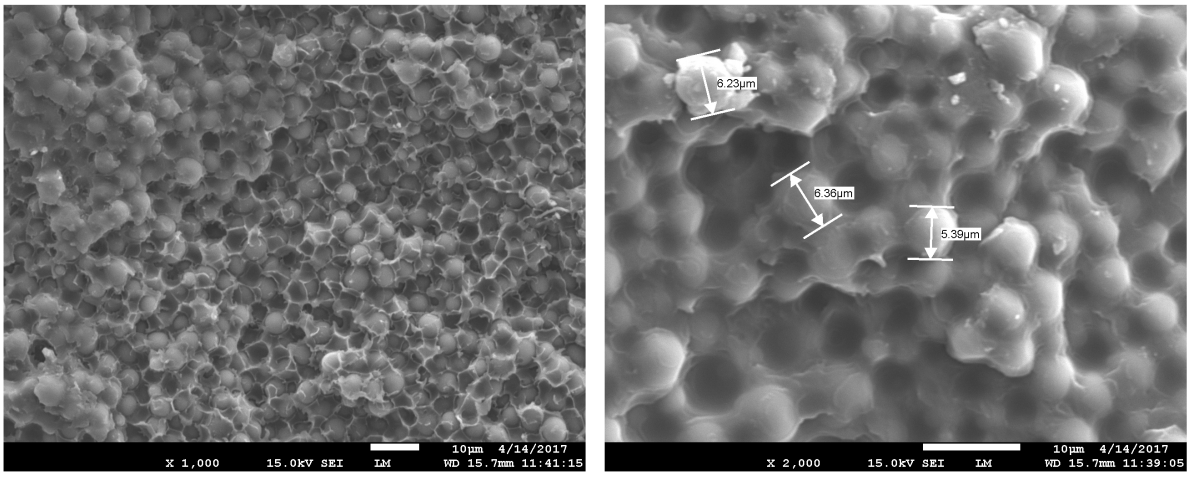

FIGURE 6.15 – Images SEM du faciès de rupture du système époxy homogène modifié avec 20% en poids de PKHH : (à gauche) image agrandie 1000x, (à droite) image agrandie 2000x.

6.5 Synthèse des résultats

Cette première partie donne une indication sur l'influence de la proportion en PKHH sur les propriétés des systèmes époxy modifiés. De plus, différents temps de mélanges ont été investigués. Cette partie reprend les conclusions majeures présentées dans ce chapitre pour déterminer quel mélange est le plus apte à répondre aux besoins des applications haute performance.

Les analyses de la ténacité ont démontré l'importance du temps de mélange sur l'accroissement de la ténacité des systèmes. Ceux-ci ont aussi mis en avant l'augmentation de la ténacité liée à l'augmentation de la proportion en phénoxy. Ces augmentations s'expliquent par les morphologies résultantes des différents mélanges. Ces différentes morphologies résultent de la séparation de phases entre le phénoxy et l'époxy pendant la cuisson. Cette séparation de phases à tout d'abord été déterminée par les analyses DMA et ensuite confirmée par les images SEM des faciès de rupture. Dans le cas d'un ajout de 10% d'additifs ou moins, la morphologie obtenue est une dispersion des particules de phénoxy dans une matrice époxy. Cette morphologie permet d'accroitre la ténacité des systèmes par rapport à celle du système de référence (TGDDM/DDS) en raison des mécanismes ténacifiants appliqués par les particules de phénoxy. Les mécanismes ténacifiants qui sont observés avec des particules thermoplastiques insérées dans une matrice époxy sont la déviation du front de fissures, le pontage des fissures et l'épinglage des fissures. Pour 15% de thermoplastiques, la morphologie est de type co-continue, amenant une augmentation significative de la ténacité. Ceci est dû à la présence de phases riches en phénoxy qui se rompent de manière ductile lors de la propagation de la fissure. Ces phases riches en phénoxy sont constituées de nodules d'époxy inter-connectés dans une matrice de phénoxy. *Siddhamalli et al.* ont pratiqué un *etching* sur le faciès de rupture du mélange co-continu pour mettre en avant la structure globulaire inter-connectée de l'époxy [101]. Ce résultat est visible sur la figure 6.16. Pour les mélanges contenant 20% de PKHH ou plus, la morphologie est de type inversion de phase.

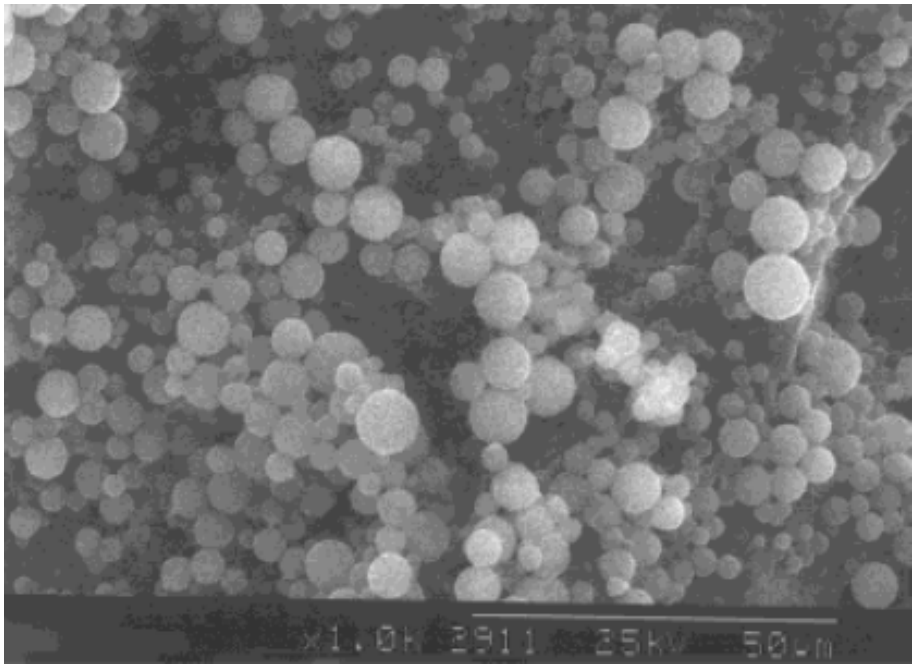

FIGURE 6.16 – Image SEM du faciès de rupture du système TGDDM/DDS/PKHH co-continu obtenu après un procédé de *etching* [101].

En regardant la différence de ténacité entre les mélanges slurry, intermédiaire et homogène, les meilleurs résultats sont obtenus pour les mélanges présentant une plus grande solubilité du phénoxy. Cette augmentation de solubilité à été mise en avant par les analyses DMA. Aussi, l'augmentation de la solubilité est augmentée pour des proportions en phénoxy plus importantes. S'il ne faillait se référer qu'aux tests de flexion à trois points, le meilleur mélange est celui contenant le plus de proportion en phénoxy et avec le plus grand temps de mélange, à savoir un mélange homogène avec 30% d'additifs.

En ce qui concerne la tenue mécanique, les analyses DMA ont montré que l'augmentation de la proportion en phénoxy va de paire avec une chute brutale du module de conservation du système après le passage de la température de transition vitreuse du phénoxy (80°C - 90°C). Pour limiter cette chute du module de conservation il est nécessaire de travailler avec des concentrations en phénoxy plus faibles, à savoir maximum 10% d'additifs. Cela permet d'obtenir une tenue mécanique correcte pour une gamme de température plus importante, allant jusqu'à la température de transition vitreuse de l'époxy.

Les analyses rhéologiques limitent le choix des systèmes. En effet, ces analyses ont montré que seules certaines résines sont injectables avec les méthodes RTM et SQRTM. Les mélanges contenant 10% en poids répondent aux critères et peuvent donc être utilisés en pratique comme matrice dans un composite. Les mélanges contenant 15% en poids de particules thermoplastiques sont déjà limités pour la mise en œuvre. Ils peuvent être utilisés seulement pour des températures supérieures à 140°C sans que le mécanisme de réticulation ne s'enclenche pendant l'injection. Il faut alors que le temps d'injection soit suffisamment court. En revanche, les résines modifiées avec 20% de phénoxy ne répondent jamais aux critères pour être injectable avec une de ces deux méthodes. Ces mélanges ne peuvent pas être utilisés en pratique pour la réalisation d'un matériau composite.

En conclusion, l'optimisation entre la ténacité, la tenue mécanique et l'injectabilité mène au choix du système comprenant 10% en poids de PKHH. En effet, une proportion supérieure amène une meilleure ténacité mais ne permet pas d'être utilisée comme matrice dans les composites en raison d'une trop grande viscosité et d'une trop faible tenue mécanique.

Chapitre 7

Analyse de l'influence de la proportion en *core-shell rubber* sur les propriétés du système époxy modifié pour des particules de nature différente

La section précédente à montré que l'ajout de phénoxy dans le système époxy permet d'augmenter considérablement la ténacité de ce système mais cela se fait au détriment d'autres propriétés comme la tenue mécanique. De plus, ces systèmes présentent des viscosité élevée ce qui limite la mise en œuvre. Dans le but de trouver un produit permettant d'optimiser tous ces paramètres, un deuxième type d'agent ténacifiant a étudié, à savoir les CSRs.

Deux produits différents ont été étudié : le Kane Ace A et le Kane Ace B. Les CSRs contenu dans le Kane Ace B sont de composition et de taille inconnues. C'est pourquoi la première analyse consiste à déterminer la composition de la couche externe et du noyau des particules ainsi que la composition de la résine présente dans le Kane Ace B. Ensuite, les résultats des tests rhéologiques et des tests de ténacité vont être présentés pour terminer avec l'étude des faciès de rupture. La fin de ce chapitre est consacrée à une synthèse des résultats et à leur corrélation.

7.1 Détermination de la composition du Kane Ace B (FTIR)

Pour déterminer la composition du produit Kane Ace B, une étude spectroscopique a été réalisée : la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Cette expérience a été pratiquée sur la résine TGDDM, le Kane Ace A et le Kane Ace B afin de comparer la résine et les CSRs.

La comparaison entre le Kane Ace B (courbe bleue) et la résine TGDDM (courbe rouge) est donnée par les spectres FTIR de la figure 7.1. Les zones comprenant des différences dans les spectres sont agrandies dans les encadrés sur la même figure. Ces différences sont associées à trois molécules :

- PMMA : correspond à la longueur d'onde 1730 cm^{-1}
- Polybutadiène : caractérisée par les bandes associées aux longueurs d'onde 3000, 2919, 2850, 1440, 990, 960, 910 cm^{-1}
- Styrène : relatif aux bandes de longueurs d'onde 1520, 1490, 1450, 757, 700 cm^{-1}

Cela correspond à des particules CSRs constituées d'une couche externe en PMMA et d'un noyau formé de styrène-butadiène. Il est aussi possible d'observer que les autres bandes ne semblent

pas être décalées par rapport au spectre de la résine pure. Cela indique qu'il pourrait s'agir de la même résine.

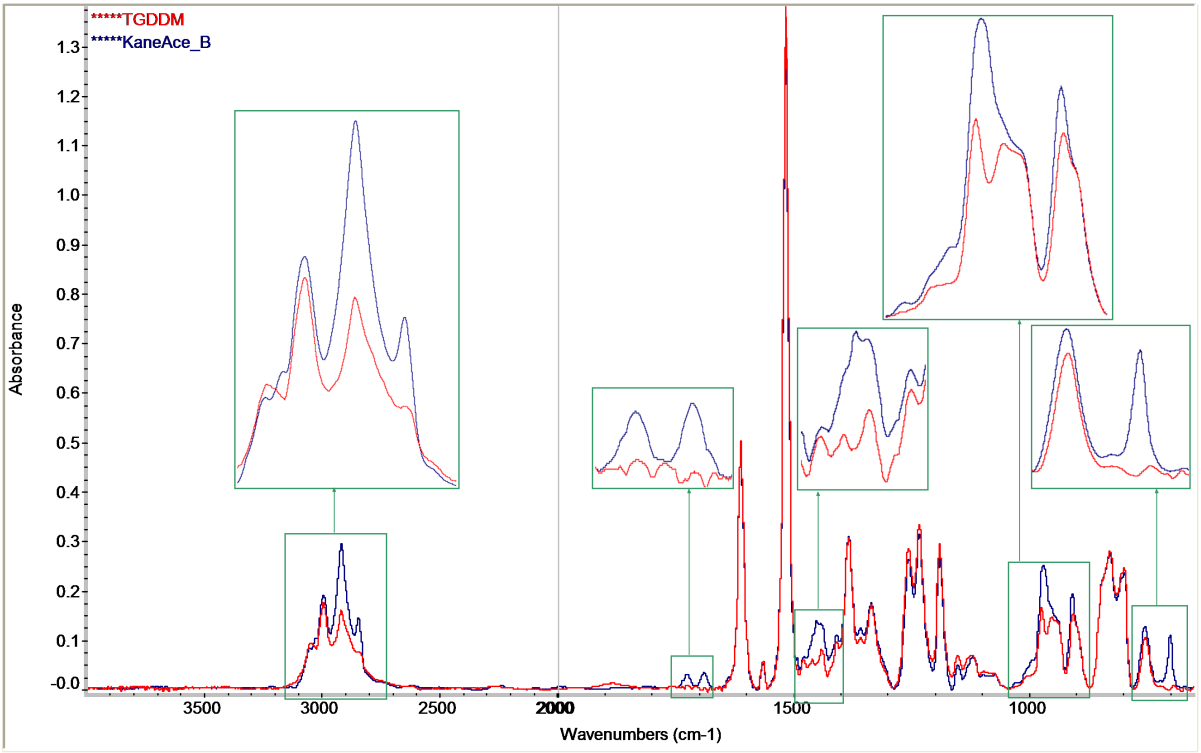

FIGURE 7.1 – Comparaison des spectres FTIR de la résine TGDDM et du produit Kane Ace B.

Le spectre du produit Kane Ace B (courbe bleue) peut aussi est comparé à celui du Kane Ace A (courbe rouge), sachant que le Kane Ace A contient de la résine TGDDM et des particules constituées de PMMA et de polybutadiène. Cette comparaison de spectres est visible sur la figure 7.2. Plusieurs conclusions peuvent être tirées de cette comparaison. Tout d'abord, la présence de styrène dans le Kane Ace B ou son absence dans le Kane Ace A est notable avec les bandes à 757 et 700 cm^{-1}. Cela peut aussi se remarquer plus faiblement avec les bandes à 1490 et 1450 cm^{-1}. Ensuite, la proportion en PMMA n'est pas la même dans les deux produits. Cela se remarque par le bande à 1750 cm^{-1} qui est beaucoup plus prononcée dans le cas du Kane Ace A. Enfin, la proportion en polybutadiène diffère entre les deux types de CSRs. Cela peut s'observer par la différence de taille entre les bandes associées aux longueurs d'onde à 3000, 2919, 2850, 1440, 990, 960, 910 cm^{-1}. Il y a donc plus de polybutadiène dans le Kane Ace A que dans le B.

Il subsiste une différence majeure dans les spectres à 1680 cm^{-1} qui ne correspond à aucune des molécules présentées précédemment. Il peut s'agir d'une différence dans la molécule comme d'un ajout dans le couche externe des particules CSRs. La suite des résultats présentés dans les prochaines sections donneront une indication sur cette différence entre les produits Kane Ace A et Kane Ace B.

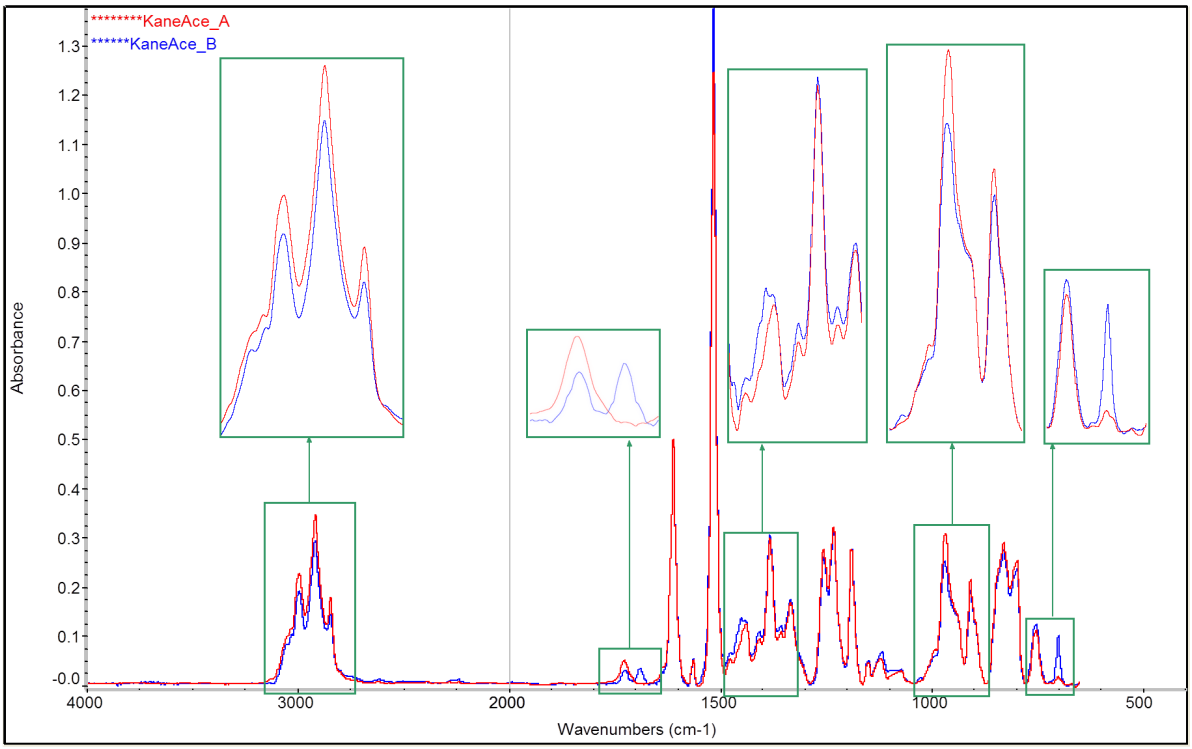

FIGURE 7.2 – Comparaison des spectres FTIR des produits Kane Ace A et Kane Ace B.

7.2 Étude rhéologique

Maintenant que le Kane Ace B est caractérisé en terme de composition, ses propriétés peuvent être étudiées. Le premier paramètre analysé est la viscosité des résines modifiées avec différentes proportions en Kane Ace A et Kane Ace B pour plusieurs températures. Le premier élément observable est que les CSRs augmentent légèrement la viscosité des mélanges époxy et cette viscosité augmente avec la proportion en particules. Aussi, cette viscosité est dépendante du type de particules qui sont incorporées. En effet, les mélanges contenant du Kane Ace A présentent une viscosité supérieure aux mélanges contenant du Kane Ace B. Cette différence reste cependant faible. En ce qui concerne leur injectabilité, il est possible de voir que tous les systèmes présentés dans cette section sont injectables avec la méthode SQRTM pour toutes les températures testées, à savoir de 90°C à 150°C. Par contre seuls le système de référence et le système modifié avec 5% de Kane Ace A peuvent être mis en œuvre par la méthode RTM demandant une viscosité plus faible à 0.5 Pa.s.

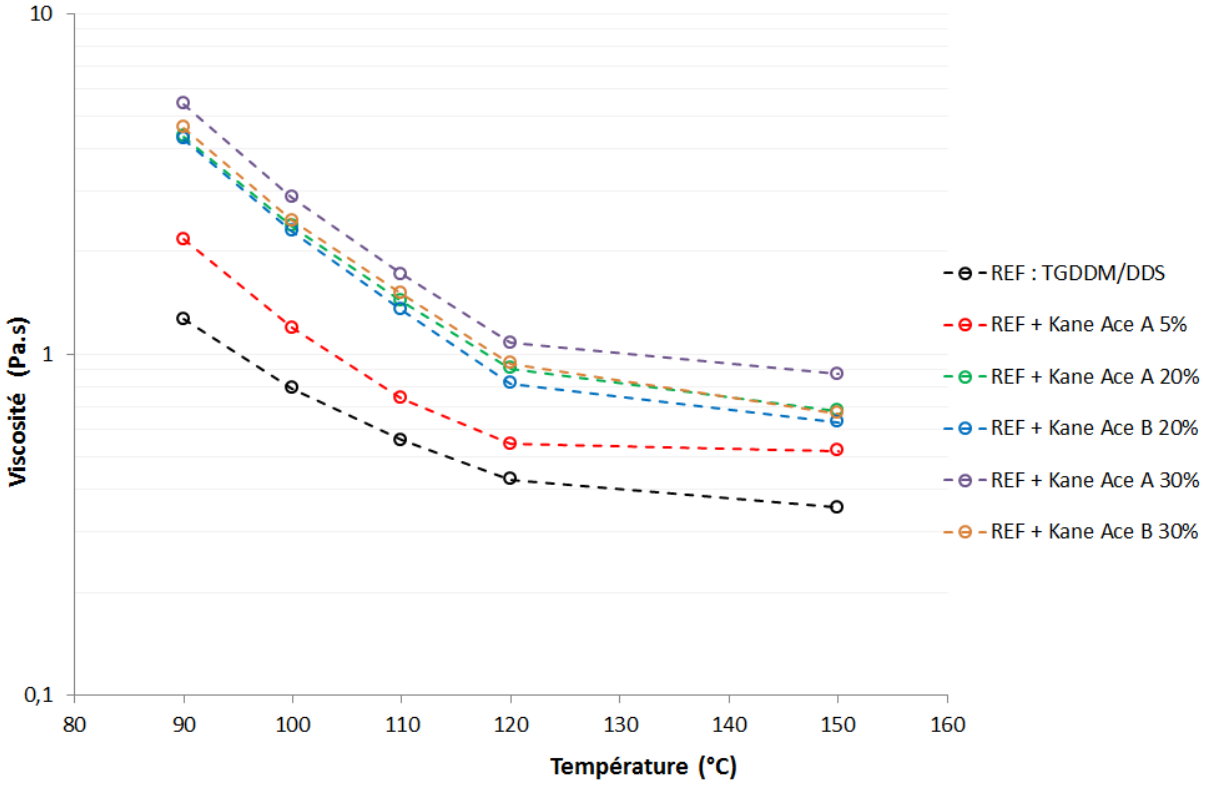

FIGURE 7.3 – Graphe de la viscosité en fonction de la température pour les systèmes époxy modifiés avec des particules de CSRs.

Un deuxième graphique issu de l'analyse rhéologique est présenté ici pour mettre en avant le comportement du Kane Ace B. Ce graphique, présenté à la figure 7.4, montre l'évolution de la courbe du module de conservation en fonction du temps à 150°C pour les mélanges contenant 30% de Kane Ace A (courbe rouge) et 30% de Kane Ace B (courbe bleue). Si le mécanisme de polymérisation est distinctement associé à l'augmentation nette du module de conservation dans le cas du mélange additivé avec du Kane Ace A, cela n'est pas le cas pour le mélange modifié avec du Kane Ace B. En effet, la courbe du système époxy modifié avec 30% de Kane Ace B montre un épaulement aux environs de 170 minutes de test. Cet épaulement peut être significatif de la polymérisation d'une seconde résine. La résine dans le Kane Ace B pourrait différer de la résine TGDDM tétrafonctionelle utilisée dans ce travail. Une résine différente présenterait un mécanisme de polymérisation différent de celui de la TGDDM, ce qui pourrait expliquer cet épaulement. Cela pourrait avoir un lien avec la bande non-identifiée dans le spectre infra-rouge du Kane Ace B bien que le reste des bandes associées à la résine TGDDM soient les mêmes. Pour montrer ce phénomène la courbe à 30% d'additif a été sélectionnée car il s'agit du système comprenant le plus de produit Kane Ace B. Il faut tout de même noter que les résultats montrent aussi cet épaulement pour des proportions en additifs plus faibles.

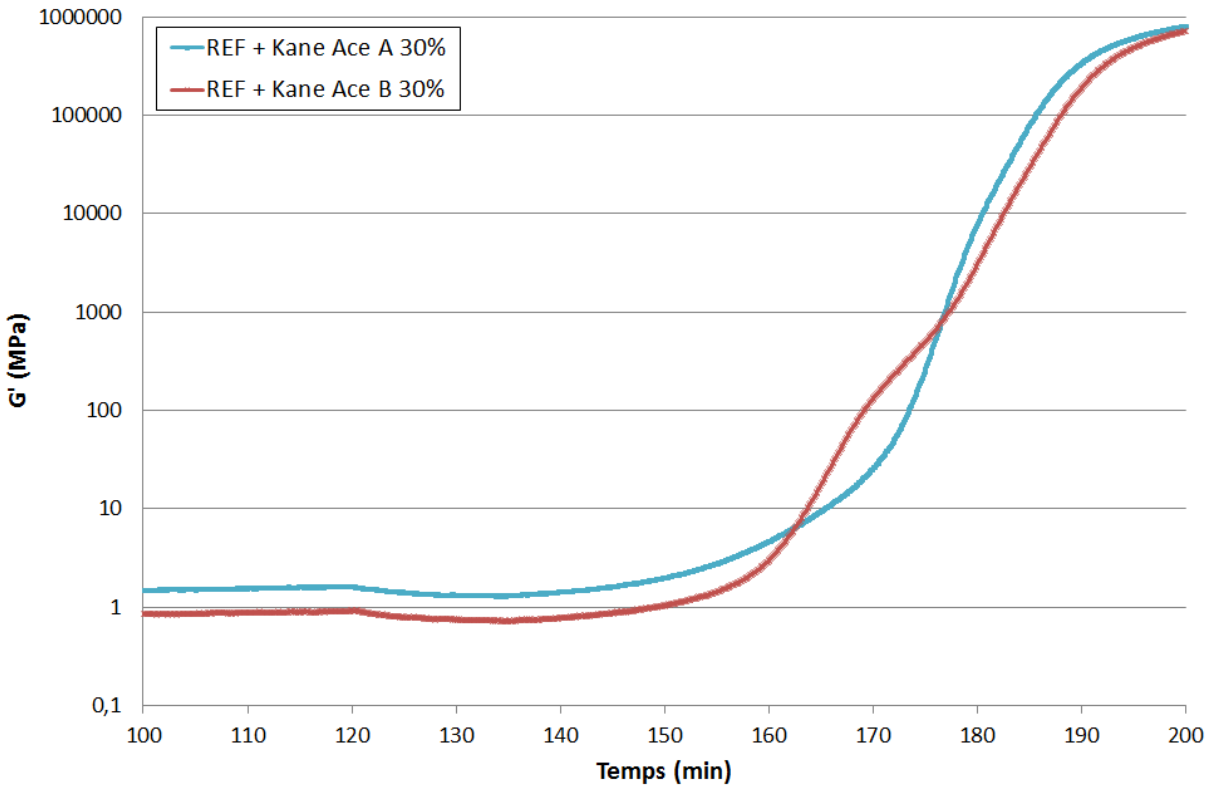

FIGURE 7.4 – Graphe de la variation du module de conservation en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec du Kane Ace A et du Kane Ace B.

Les tests rhéologiques permettent aussi de déterminer les temps de gel de chaque système. Pour ce faire, ces valeurs sont extraites des courbes du module de conservation et du module de perte en fonction du temps. Ces valeurs sont alors moyennées et corrélées entre elles dans le graphique présenté à la figure 7.5. Ce graphique montre que le Kane Ace A et le Kane Ace B influencent de manière totalement différente la réponse des systèmes époxy lors des tests rhéologiques. D'après ces résultats, le temps de gel du système est réduit avec l'augmentation de Kane Ace A. L'inverse se produit avec l'augmentation en Kane Ace B. Ce phénomène ne trouve pas d'explication dans la littérature. Dans ce travail, l'explication fournie se fera sous forme d'hypothèses. La première hypothèse consiste à penser que la résine du Kane Ace B serait différente de la résine TGDDM, comme les résultats précédants semblent l'indiquer. Dans ce cas, un faible pourcentage de cette autre résine pourrait avoir un effet catalytique sur la réaction de réticulation. La présence de CSRs peut aussi jouer un rôle catalytique dans cette réaction. Ajoutée en plus grande quantité, cette résine peut limiter la cinétique de réticulation du système et repousser le temps de gel. La question de la compatibilité avec le durcisseur DDS est aussi relevée. En effet, le DDS est un durcisseur adapté à la résine TGDDM pour garantir un taux de conversion maximal. Pour une autre résine époxy, ce durcisseur pourrait ne pas convenir.

Une autre hypothèse est que la dispersion des particules de CSR peut jouer un rôle dans la cinétique de réticulation du système époxy. Dans ce cas, le paramètre déterminant est l'affinité de surface des composants. Celle-ci est déterminée par la couche externe des CSRs. Les résultats FTIR ont notamment montré que la couche externe est plus fine dans le cas des Kane Ace B. Si les particules de CSRs ont un effet catalytique, il est logique de penser que l'augmentation en particules améliore la cinétique de réaction, comme c'est le cas pour le Kane Ace A. Le comportement inverse du Kane Ace B pourrait être expliqué par la faible dispersion des particules dans la matrice époxy, ce qui limiterait la cinétique de réaction du système. Une faible dispersion des

particules de CSRs pourrait aussi venir de la différence de résine qui empêcherait les particules de se disperser correctement dans la résine TGDDM.

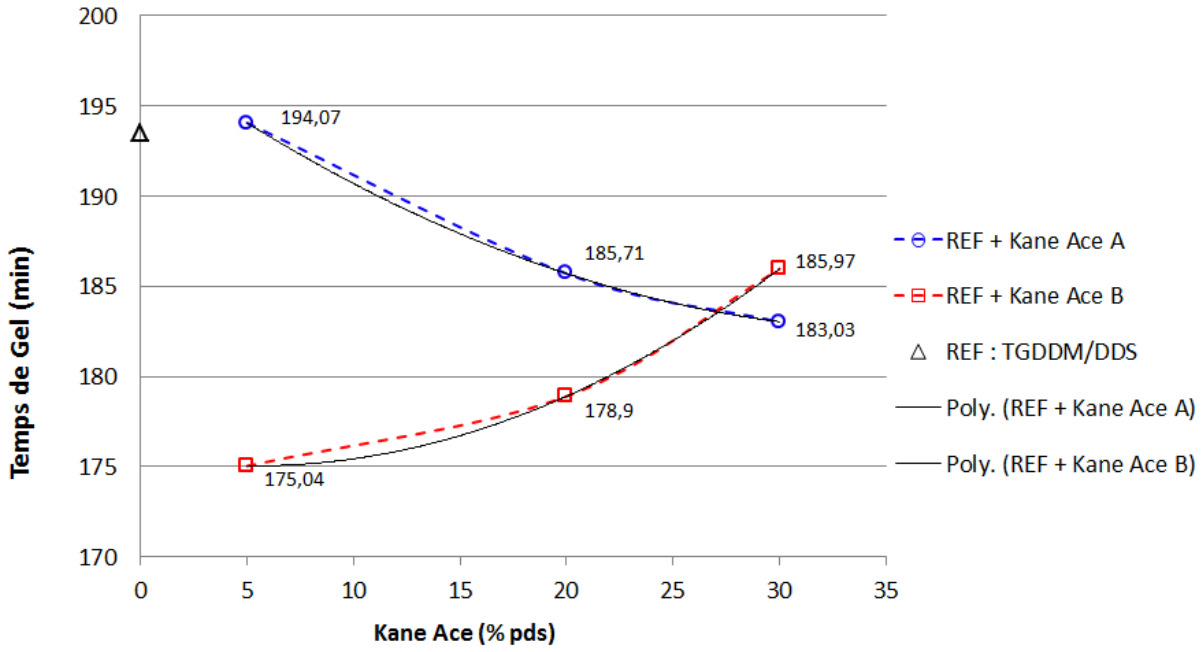

FIGURE 7.5 – Graphe du temps de gel en fonction de la proportion en Kane Ace dans les systèmes époxy modifiés.

7.3 Analyse de la morphologie (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) est un outil très utile pour analyser la morphologie des systèmes époxy contenant des particules CSRs. La dispersion des particules pourra alors être observée pour confirmer ou non l'hypothèse avancé précédemment sur les possibles différences entre le Kane Ace A et le Kane Ace B. En effet, si la résine est différente, elle pourrait empêcher les CSRs, qui sont au préalable pré-dispersés dans la résine du Kane Ace B, de se disperser correctement dans la résine TGDDM. D'un autre côté, si la couche externe est différente, les affinités de surface le sont aussi pouvant mener à l'agglomération des particules.

L'analyse morphologique a tout d'abord été réalisée sur les systèmes comprenant 10% de Kane Ace. L'image TEM présentée à la figure 7.6 montre que la dispersion du Kane Ace A dans la matrice est excellente. Dans ce cas, aucun agglomérat de particules n'est observé. Par contre, la KaneAce B ne présente pas une bonne dispersion dans la matrice. Ceci est visible sur la figure 7.7. Les CSRs forment des agglomérats de quelques particules et ces agglomérats se retrouvent dans toute la matrice.

Ces images permettent aussi de déterminer la taille des particules. Les deux types de CSRs ont des particules de 100 nm en moyenne. Les tailles des particules étant les mêmes pour le Kane Ace A et le Kane Ace B, ce paramètre n'a pas d"influence sur les différences de propriétés des matériaux étudiés.

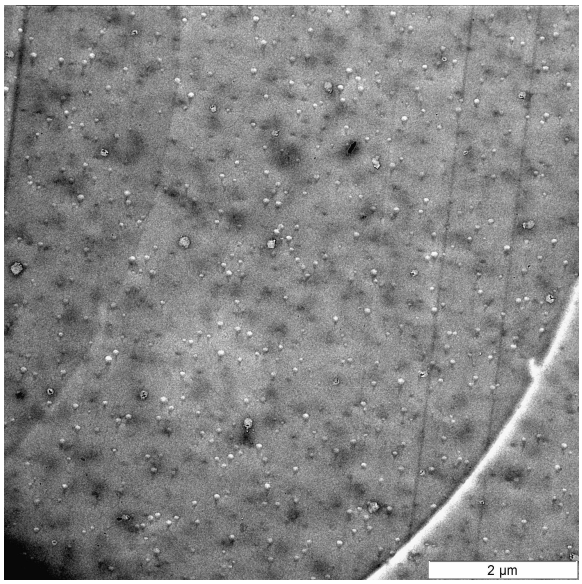

FIGURE 7.6 – Image TEM du système époxy modifié avec 10% de Kane Ace A (agrandissement 2300x).

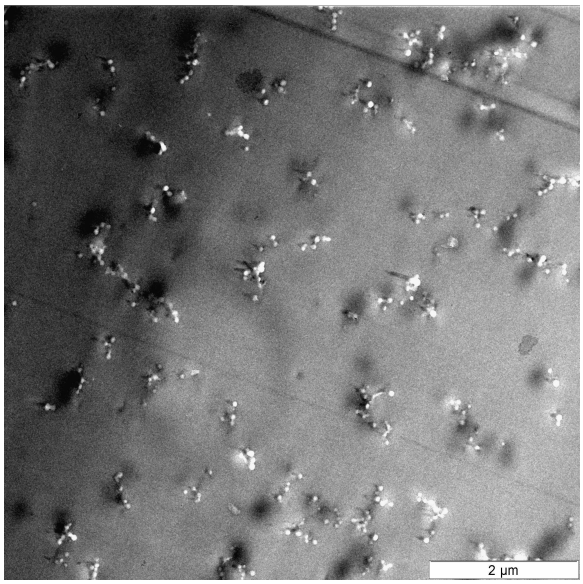

FIGURE 7.7 – Image TEM du système époxy modifié avec 10% de Kane Ace B (agrandissement 2300x).

Pour confirmer cette tendance, les analyses ont aussi été effectuées sur les systèmes modifiés avec 10% de Kane Ace. La dispersion des particules comprises dans le Kane Ace A est une nouvelle fois très bonne. Celle-ci est visible sur la figure 7.8. Celle des systèmes constitués de Kane Ace B ne s'est pas améliorée avec l'augmentation de la proportion en additif dans le système. Bien que quelques particules se retrouvent seules dans la matrice, la plupart d'entre elles sont regroupées en petits agglomérats.

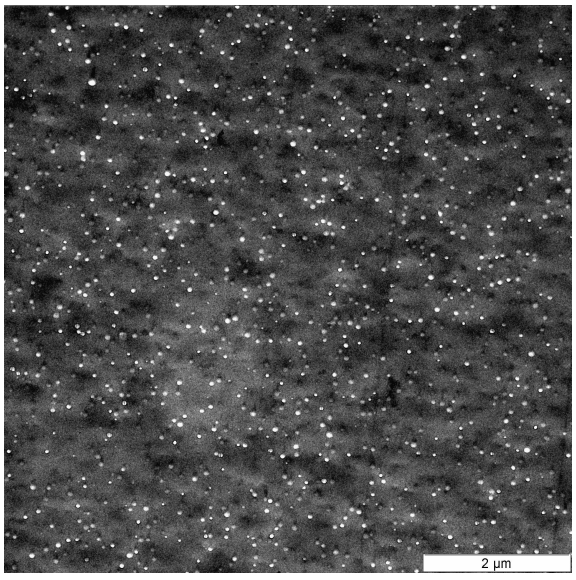

FIGURE 7.8 – Image TEM du système époxy modifié avec 20% de Kane Ace A (agrandissement 2300x).

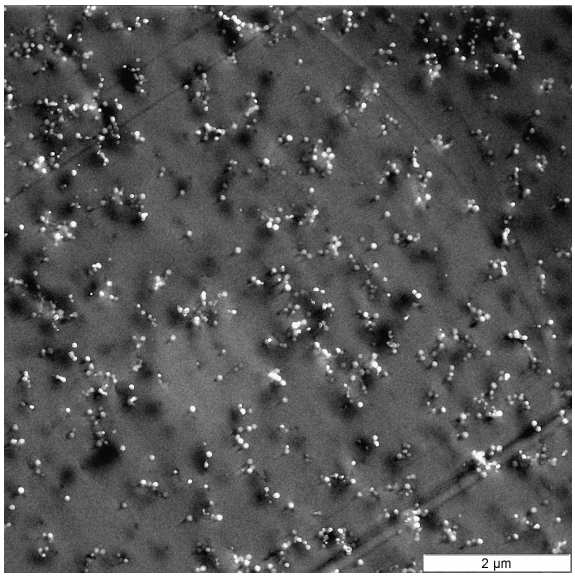

FIGURE 7.9 – Image TEM du système époxy modifié avec 20% de Kane Ace B (agrandissement 2300x).

7.4 Étude de l'amélioration de la ténacité

Comme étudié dans le cas des additifs thermoplastiques, la morphologie des systèmes influencent les résultats de ténacité obtenus. La ténacité est aussi influencée par la nature du noyau dans les CSRs. Le Kane Ace A est composé d'un noyau en polybutadiène alors que le Kan Ace B a un noyau en styrène-butadiène.

La figure 7.10 présente les valeurs de G_{Ic} et K_{Ic} pour les systèmes comprenant du Kane Ace A ou du Kane Ace B. Les particules CSRs augmente la ténacité du matériau et cette augmentation est d'autant plus marquée pour des proportions en Kace Ace plus importantes. Ceci est valable pour les deux types de produit Kane Ace testés.

La seconde analyse concerne la différence entre le Kane Ace A et le Kane Ace B. Les systèmes contenant du Kane Ace B présentent des valeurs plus faibles en terme de ténacité que le système modifié avec du Kane Ace A correspondant. Cet écart est amplifié avec les proportions en additif plus importante.

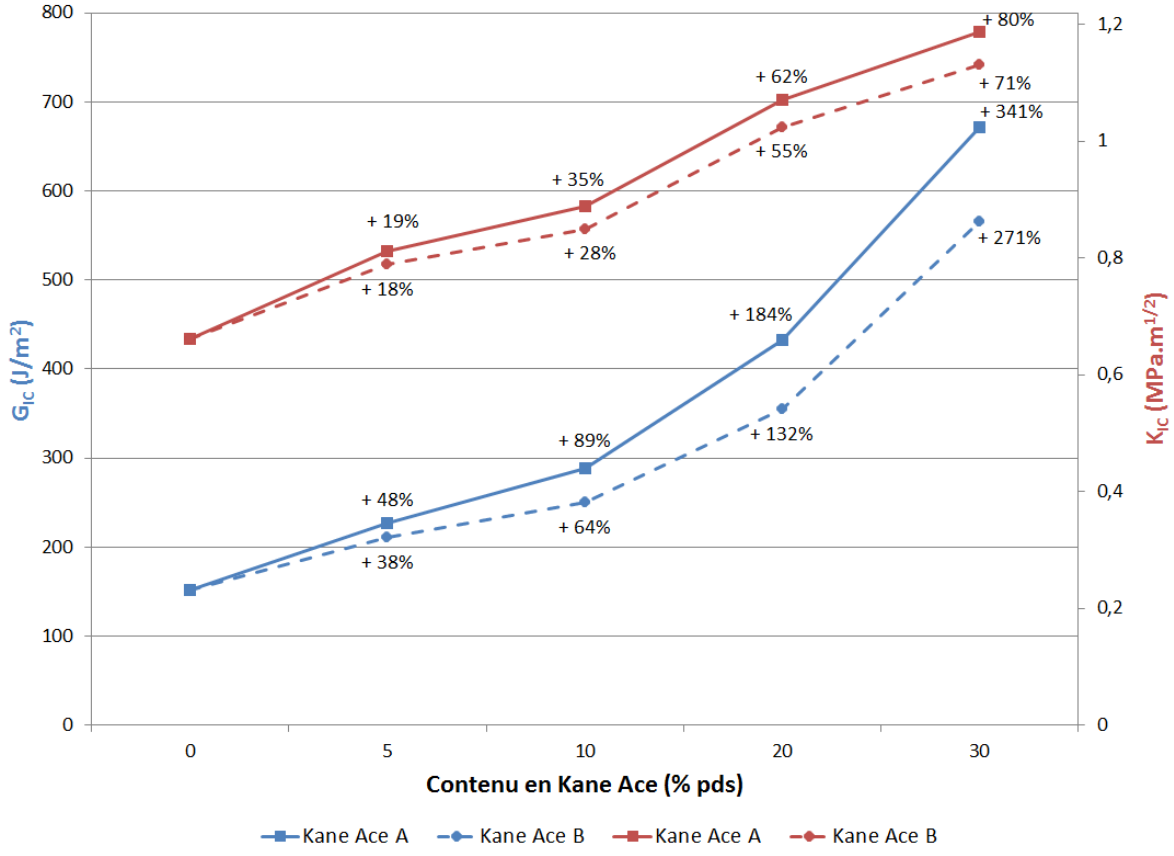

FIGURE 7.10 – Graphe de G_{Ic} et de K_{Ic} en fonction de la proportion en Kane Ace (A et B) dans le système époxy.

7.5 Analyse des faciès de rupture (SEM)

L'augmentation de la ténacité observée avec les tests de flexion trois points est liée aux mécanismes ténacifiants induits par les CSRs. Ces mécanismes sont observables avec les images SEM des faciès de rupture. Celles-ci sont visibles sur les figures 7.11 et 7.12 pour le système

constitué de 10% de Kane Ace A et le système constitué de 10% de Kane Ace B respectivement. L'aspect de surface à faible grossissement est particulièrement différent entre les deux systèmes. Dans le cas du Kane Ace A, la surface peut être définie comme étant lisse alors que la surface du deuxième système est plutôt rugueuse. La dispersion des particules peut aussi être observée avec cette technique pour des grossissements plus importants. Les CSRs A sont bien dispersés alors que les CSRs B se trouvent sous la forme d'agglomérats.

La formation de vides est observée sur les deux figures. Ces vides peuvent être formés par cavitation des particules ou par décohésion de celles-ci. Dans le cas de particules de 100nm la cavitation des particules est peu probable. La formation de vides est alors obtenues par la décohésion des particules. Certains vides sont nettement plus grands que d'autres ce qui met en avant le mécanisme de croissance des vides. Ces vides permettent aussi de former des bandes de cisaillement dans le matériau.

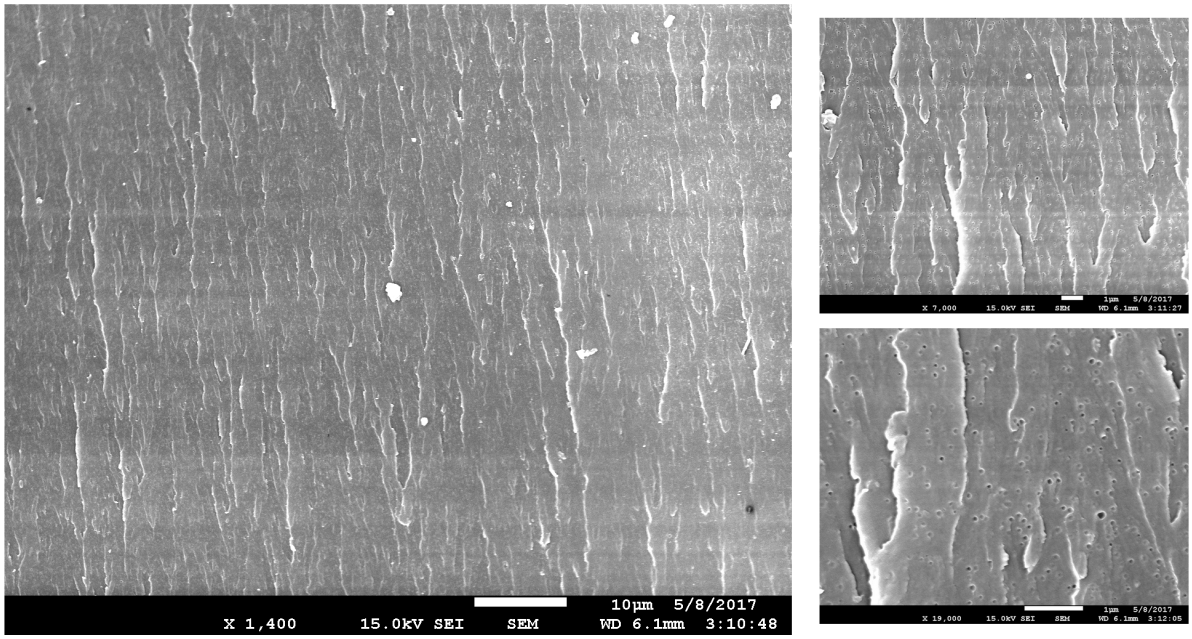

FIGURE 7.11 – Images SEM du faciès de rupture du système de époxy modifié avec 10% en poids de Kane Ace A : (à gauche) image agrandie 1400x, (à droite en haut) image agrandie 9000x, (à droite en bas) image agrandie 19000x.

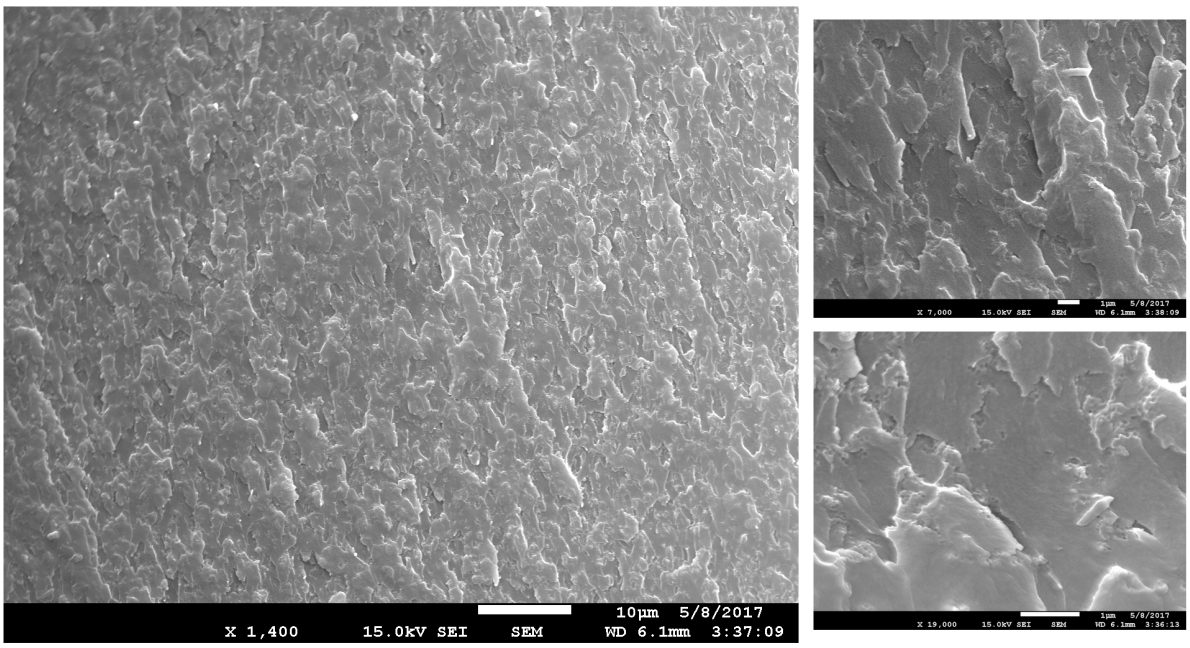

FIGURE 7.12 – Images SEM du faciès de rupture du système de époxy modifié avec 10% en poids de Kane Ace B : (à gauche) image agrandie 1400x, (à droite en haut) image agrandie 9000x, (à droite en bas) image agrandie 19000x.

7.6 Synthèse des résultats

Les analyses FTIR ont tout d'abord permis de définir la nature du Kane Ace B. Cette analyse a révélé que le Kane Ace B est constitué d'une couche externe en PMMA et d'un noyau en styrène-butadiène. La quantité de PMMA dans le produit est pourtant moindre que dans le Kane Ace A. Les bandes associées à la résine époxy sont relativement semblables, ce qui pourrait indiquer que la résine dans le Kane Ace B est la même que la résine TGDDM. Une bande reste non-identifiée.

Les analyses rhéologiques donnent aussi une indication sur la composition du Kane Ace B. Elles mettent en évidence les comportements radicalement différents des systèmes constitués de Kane Ace A et de Kane Ace B. En effet, l'épaulement dans la courbe du module de conservation en fonction du temps de l'expérience semble indiquer que deux procédés de polymérisation sont activés dans le cas du Kane Ace B. Cela peut se produire si deux types de résines époxy coexistent dans le système. Suite à ce résultats, l'hypothèse du Kane Ace B constitué d'une résine autre que la TGDDM est avancée.

Les tests rhéologiques sont aussi employés pour déterminer quelles résines modifiées peuvent être utilisées en tant que matrice dans un matériau composite. Pour ce faire il faut que la viscosité du mélange soit suffisamment faible pour que la mise en œuvre suivant la méthode RTM ou SQRTM soit possible. Pour tous les systèmes testés, les CSRs n'ont pas une influence trop importante sur la viscosité du mélange. Tous les mélanges proposés sont injectables par la méthode SQRTM pour les températures allant de 90°C à 150°C.

La suite des analyses concerne la morphologie des différents sysètmes époxy modifiés avec des particules de CSR. L'observation majeure implique la dispersion des particules. Dans le cas du Kane Ace A elles sont très bien dispersées et elles sont agglomérées pour le Kane Ace B.

Ce problème de dispersion peut venir de deux origines différentes : la résine ou la nature de la couche externe. Si la résine est différente de la TGDDM, elle peut empêcher la dispersion des CSRs dans la résine TGDDM et les particules resteraient alors dans la résine du Kane Ace B. L'agglomération peut aussi venir d'un problème d'affinité de surface entre la résine et la couche externe des particules.

L'étude de la ténacité montre que celle-ci augmente avec la proportion en CSRs. Cette augmentation est plus importante dans le cas des systèmes époxy constitués de Kane Ace A. Cette accroissement dans la ténacité du matériau époxy est due aux différents mécanismes permettant de résister à la propagation de la fissure. Les mécanismes relevés sont la décohésion des particules pour former des vides, la croissance des vides et la formation de bandes de cisaillement. Ceci confirme bien les résultats trouvés dans la littérature, présentés dans la section 3.4. Les faciès de rupture présente des aspects de surface radicalement différent pour les deux types de Kane Ace. La surface parait plus lisse dans le cas de l'additif Kane Ace A et plus rugueuse pour le Kane Ace B. Ceci pourrait être dû à la présence deux résines différentes dans le système, formant des zones préférentielles de propagation de la fissure et limitant l'augmentation de la ténacité résultante des mécanismes ténacifiants des CSR.

Un dernier élément à analyser concerne la tenue mécanique de ces systèmes. Les résultats des tests DMA peuvent être tirés des tableaux 8.1, 8.2, 8.3 et **??**. La premier éléments qui se fait remarquer est que la température de transition vitreuse du système époxy ne diminue pas avec l'ajout de particules de CSRs A. Le deuxième élément important concerne la variation du module de conservation. Contrairement aux PKHH, le Kane Ace A permet de garder une tenue mécanique pour de plus haute température, à savoir jusqu'à la température de transition vitreuse de l'époxy.

En conclusion, le Kane Ace A amène des propriétés plus intéressantes que le Kane Ace B lorsqu'il est utilisé comme additif dans un système TGDDM/DDS. Pour cette raison, le Kane Ace A sera utilisé dans la suite de cette étude plutôt que le Kane Ace B. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 30% en poids de Kane Ace A dans le système époxy modifié. Les CSRs permettent d'augmenter considérablement la ténacité tout en limitant l'augmentation de la viscosité du système et en limitant la perte de module sur des plus hautes températures. En comparaison, l'ajout de 10% en poids de PKHH amène une augmentation de la ténacité moins importante que le système comprenant 20% ou 30% en poids de Kane Ace A, la tenue mécanique est plus faible et la viscosité du système est plus élevée. La comparaison des propriétés obtenues pour des systèmes constitués de 10% de PKHH, 20% de Kane Ace A et 30% de Kane Ace A est présentée dans le tableau 7.1. Les particules de CSRs semblent alors est un choix plus adapté pour être utilisées comme seconde phase.

Caractéristique	PKHH 10%	Kane Ace A 20%	Kane Ace A 30%
Augmentation de G_{Ic} (%)	88	184	341
Augmentation de K_{Ic} (%)	35	62	80
Viscosité à 90°C (Pa.s)	128.41	4.35	5.412
120°C (Pa.s)	12.45	0.907	1.0176
150°C (Pa.s)	4.65	0.68	0.874
Temps de gel (min)	180	185	183
Perte de module à 120°C (%)	40	26	-

TABLE 7.1 – Comparaison entre les propriétés des systèmes sélectionnés après analyse des résultats.

Chapitre 8

Analyse de l'influence des différentes proportions en phénoxy et en CSR sur les propriétés du système époxy ternaire

Utilisées séparément, les particules de PKHH et les CSRs présentent de bons résultats en terme d'augmentation de la ténacité. Il faut alors se demander si ces résultats peuvent être améliorés en ajoutant ces deux types de particules simultanément dans le mélange TGDDM/DDS.

Pour cette étude, les additifs vont être ajoutés sous différentes proportions pour obtenir 10% en poids d'additifs et 20% en poids d'additifs. Ces différents systèmes vont tout d'abord être étudiés par analyse thermique, suivi de l'analyse mécanique dynamique et de l'étude rhéologique. Ensuite, des images TEM vont être présentées pour analyser la morphologies des différents mélanges. Enfin, ces morphologies vont être liées aux résultats des tests de flexion à trois points et aux images SEM des faciès de rupture correspondants. La dernière partie consiste en un résumé des résultats principaux trouvés tout au long de ce chapitre et à leur discussion.

8.1 Analyse thermique (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est utilisée pour déterminer la réponse thermique du matériau non réticulé suite à une chauffe de 30°C à 300°C à une vitesse constante. La réponse du système de référence est donnée sur la figure 8.1. Plusieurs éléments peuvent être observés sur cette image. Le premier élément observable est un léger pic à 83°C. Pour le comprendre, il faut s'intéresser au durcisseur DDS. Celui-ci est un matériau semi-cristallin qui fond à 180°C et qui se solubilise aux alentours de 80°C lorsqu'il est en solution. Cela se remarque par le pic de solubilisation présent sur la réponse thermique du système de référence à 83°C. Lors du mélange entre la résine époxy TGDDM et le durcisseur DDS, ce dernier ne s'est pas totalement solubilisé, ce qui explique l'apparition de ce pic de solubilisation.

Le deuxième élément remarquable correspond à un comportement fortement exothermique de la réaction de polymérisation. Celle-ci s'étend sur une large gamme de température allant de 140°C à 290°C. L'intégration de ce pic exothermique permet de fournir l'énergie fournie par la réaction de polymérisation. Elle est représentée sur la zone hachurée sur la figure. Cette valeur est ensuite normalisée par la masse de l'échantillon pour donner l'énergie libérée pendant la polymérisation par gramme d'échantillon. Dans le cas du système de référence cette valeur est de 569 J/g. Cette valeur est légèrement surélevée par rapport à ce qui est trouvé dans la littéra-

ture, à savoir 557 J/g [bib :reactionsetrheo2]. La cinétique de la réaction est maximal lorsque la réponse exothermique atteint son maximum. Dans le cas de la référence, cela se produit à 235°C.

Le dernier point à observer est l'allure de la courbe. Ici, le pic exothermique prend l'allure d'une gaussienne. Pourtant, plusieurs mécanismes réactionnels sont présents (ceux-ci ont été développés dans la section 2.3), ce qui indique que tous ces mécanismes sont confondus dans la réponse thermique.

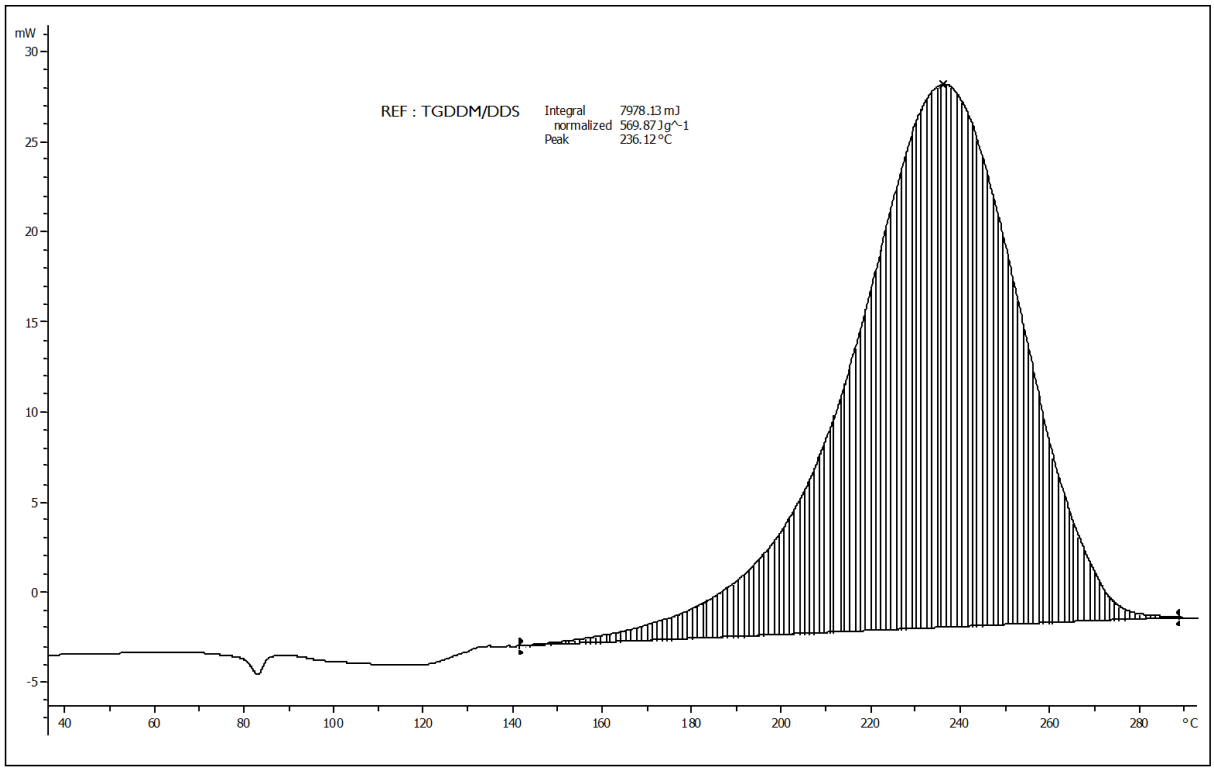

FIGURE 8.1 – Courbe DSC du système époxy de référence (TGDDM/DDS).

Il est maintenant possible d'aborder le comportement thermique des systèmes époxy modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A sous différentes proportions. La première analyse sera pour une proportion additifs de 10% en poids dans le système époxy. Cette analyse se base sur les résultats des tests DSC présentés sur la figure 8.2. Le pic de solubilisation du DDS est toujours présent dans les réponses thermiques des différents mélanges. Aussi, pour tous les mélanges testés, la cinétique de réaction est maximale à 234°C. Celle-ci ne semble alors pas être influencée par l'ajout de ces agents ténacifiants pour des proportions ne dépassant pas les 10%. En ce qui concerne l'enthalpie réactionnelle, elle est diminuée avec l'augmentation de la proportion en additifs comme attendu.

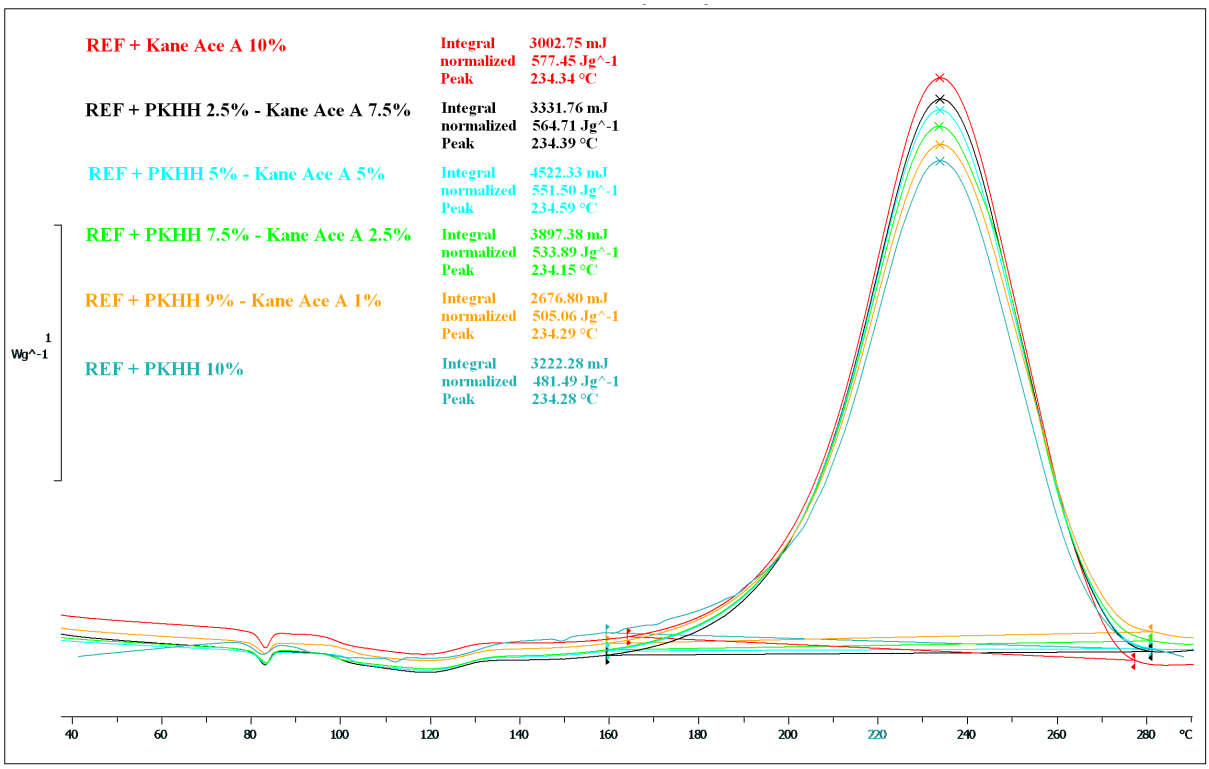

FIGURE 8.2 – Courbes DSC des systèmes époxy modifiés avec 10% d'additifs (PKHH et Kane Ace A).

Les courbes ressorties de l'analyse thermique pour les systèmes comprenant 20% d'additifs sont présentées à la figure 8.3. Encore une fois, le pic de solubilisation du DDS est bien présent sur toutes les courbes. Dans ce cas, les cinétiques de réactions semblent être légèrement affectées par certains types de mélanges. Ceci est notamment le cas pour les mélanges comprenant 15% de PKHH et 5% de Kane Ace A (courbe rouge) ainsi que 18% de PKHH et 2% de Kane Ace A (courbe noire). Bien que la DSC soit suffisamment sensible, les tests rhéologiques, qui travaillent à l'état fondu, le sont encore plus, ce qui permet de déterminer avec plus de précision l'influence des additifs sur la cinétique de réaction.

Il est possible d'observer un léger épaulement pour les mélanges contenant 18% de PKHH (courbe noire) et 20% de PKHH (courbe brune) entre 280°C et 300°C. Cela s'explique par le fait que le phénoxy contient des fonctions hydroxyles qui réagissent avec la résine TGDDM.

Contrairement au cas précédant avec 10% d'additifs, les enthalpies réactionnelles ne diminuent pas constamment avec l'augmentation de la proportion en phénoxy. Celles-ci commencent par diminuer avec la diminution de la proportion de résine et fini par ré-augmenter à partir des proportions en PKHH de 18%. Cela provient de l'enthalpie réactionnelle supplémentaire apportée par le mécanisme réactionnel impliquant les fonctions hydroxyles du PKHH et les cycles oxiranes de la résine époxy. Cette réaction a été expliquée dans la section 3.3.

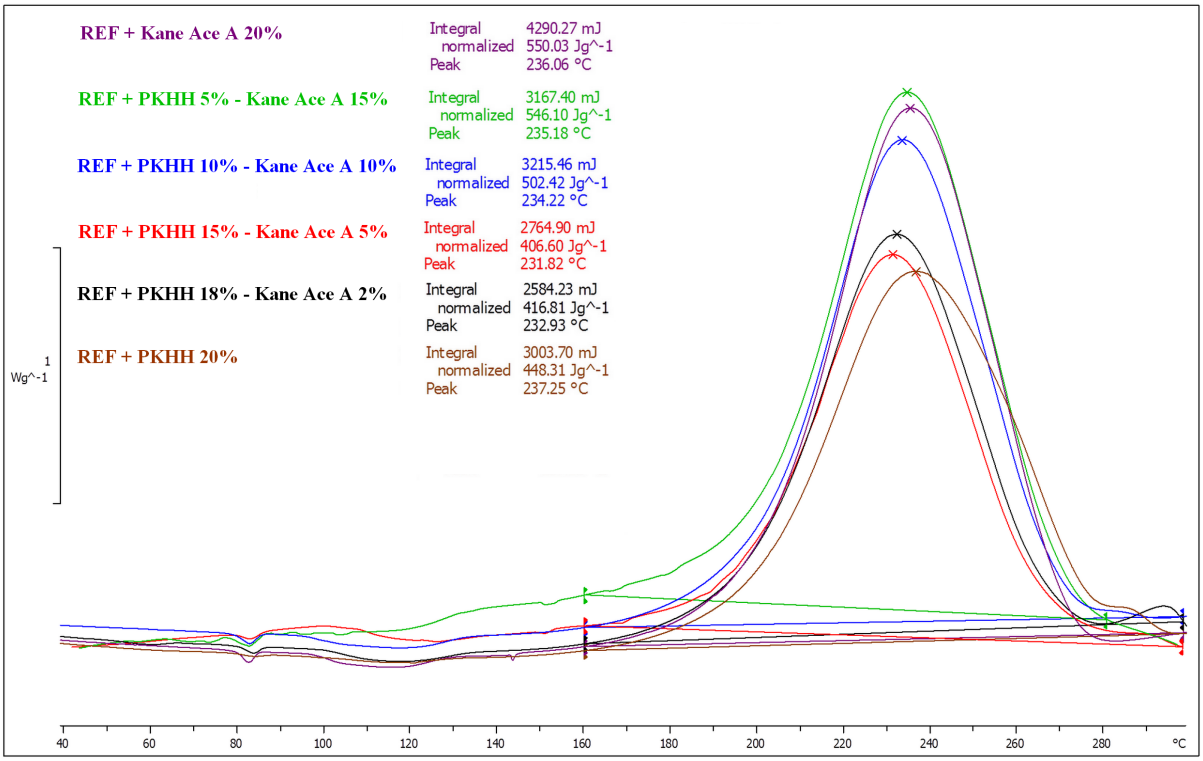

FIGURE 8.3 – Courbes DSC des systèmes époxy modifiés avec 20% d'additifs (PKHH et Kane Ace A).

8.2 Analyse mécanique dynamique (DMA)

La figure 8.4 représente les courbes associées à la variation du facteur de perte en fonction de la température pour les systèmes époxy modifiés avec 10% d'additifs (PKHH et Kane Ace A) sous différentes proportions. Ces courbes sont obtenues suite aux tests DMA. Les caractéristiques de ces courbes sont reprises dans le tableau 8.1. Comme remarqué dans le chapitre 6, la présence de PKHH dans le système résulte en une séparation de phase. Cela se marque par deux températures de transition vitreuse distinctes dans les courbes de facteur de perte. Aussi, plus la proportion en PKHH augmente, plus les températures de transition vitreuse du phénoxy et de l'époxy ont tendance à se rapprocher. Ceci indique une augmentation de la miscibilité entre ces deux composants.

Les morphologies des systèmes peuvent être déterminées par ces courbes du facteur de perte. Ceci est donné par le rapport entre la hauteur du pic de la transition vitreuse du phénoxy et la hauteur du pic de la transition vitreuse de l'époxy. Ces valeurs sont reprises dans le tableau 8.1. Elles montrent que les morphologies relatives aux différents systèmes à 10% d'additifs sont toutes de type dispersées étant donné que le rapport est égal ou inférieur à 0.1.

Système	$T_{g_phénoxy}$ (°C)	$T_{g_époxy}$ (°C)	$h_{phénoxy}$	$h_{époxy}$	$\frac{h_{phénoxy}}{h_{époxy}}$
TGDDM/DDS (REF)	-	287	-	0.47	-
REF + Kane Ace A (10%)	-	287	-	0.49	-
REF + PKHH(2.5%) - Kane Ace A (7.5%)	72	287	0.029	0.42	0.07
REF + PKHH(5%) - Kane Ace A (5%)	77	286	0.035	0.46	0.08
REF + PKHH(10%)	78	286	0.05	0.46	0.1

TABLE 8.1 – Valeurs des températures de transition vitreuse de la phase riche en phénoxy et la phase riche en époxy ainsi que les valeurs des pics de la courbe du facteur de perte correspondant à ces températures de transition vitreuse obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A (10% d'additifs).

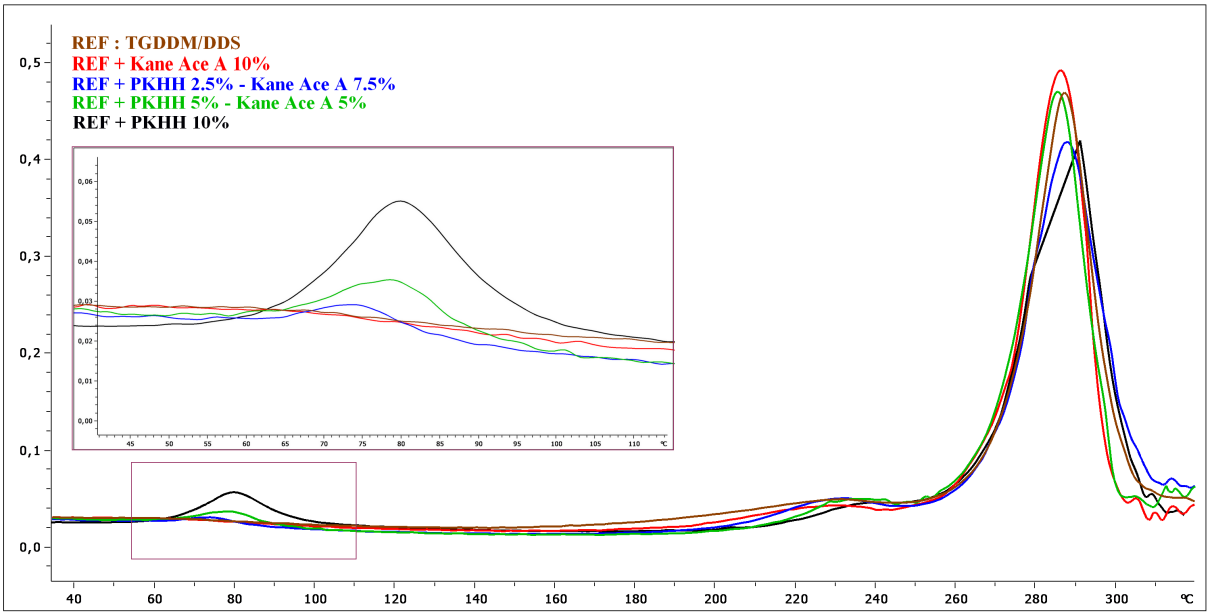

FIGURE 8.4 – Courbes du facteur de perte en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS et les systèmes modifiés avec 10% d'additifs (PKHH et Kane Ace A).

La DMA permet aussi d'obtenir les variations du module de conservation en fonction de la température pour ces mêmes systèmes. Ces courbes sont représentées sur la figure 8.5. La liste des modules de conservation pour certaines températures spécifiques est représentée dans le tableau 8.2. La conclusion majeure ressortant de ce tableau est que l'augmentation de la proportion en phénoxy dans le système mène à une augmentation de la perte de module suite au passage de la température de transition vitreuse du phénoxy.

Système	E'_{40} (MPa)	E'_{120} (MPa)	E'_{310} (MPa)	Perte de module à 120°C (%)	Perte de module à 310°C (%)
TGDDM/DDS (REF)	2545	2040	59	20	97
REF + Kane Ace A (10%)	3126	2405	52	23	98
REF + PKHH(2.5%) - Kane Ace A (7.5%)	3091	2345	101	24	97
REF + PKHH(5%) - Kane Ace A (5%)	2983	2181	46	27	98
REF + PKHH(10%)	3241	1925	82	40	97

TABLE 8.2 – Valeurs des modules de conservation à différentes températures et des pertes de module obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A (10% d'additifs).

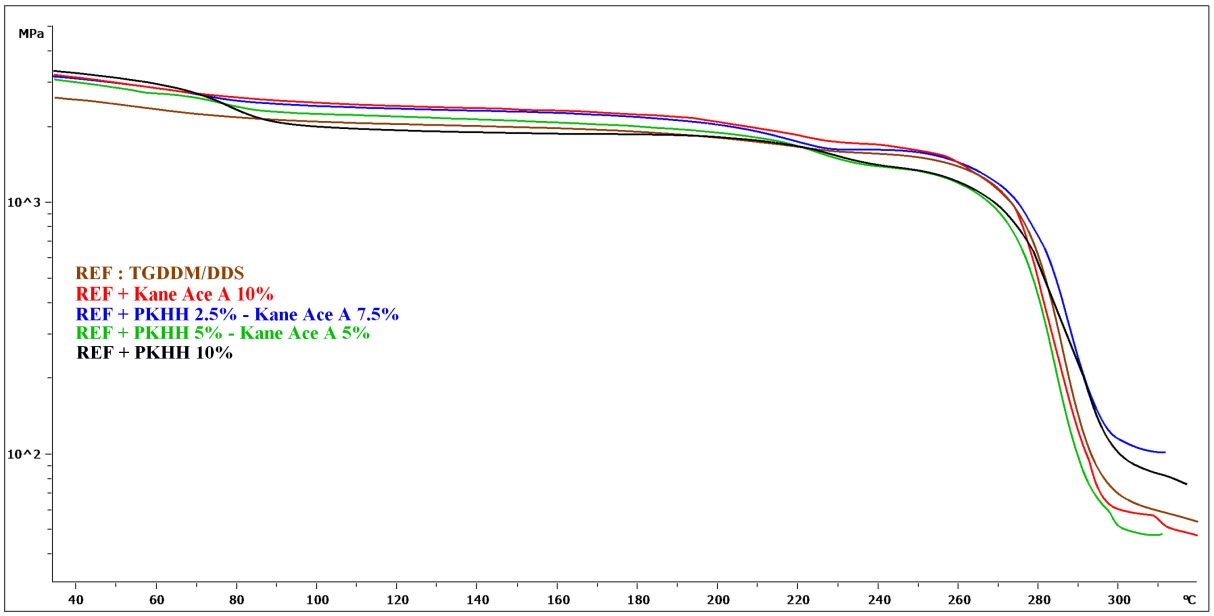

FIGURE 8.5 – Courbes du module de conservation en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS et les systèmes modifiés avec 10% d'additifs (PKHH et Kane Ace A).

Cette analyse peut également être appliquée au système époxy modifié contenant 20% d'additifs. La figure 8.6 montre les différentes courbes de module de conservation et de facteur de perte pour ces systèmes. Les tableaux 8.3 et 8.4 reprennent les caractéristiques des systèmes pouvant être extraites de ces courbes. Dans ce cas, l'augmentation de la proportion en PKHH est toujours liée à une augmentation du pic de transition vitreuse du phénoxy et d'une augmentation de la miscibilité entre le phénoxy et l'époxy. Jusque 10% de particules de PKHH, la morphologie reste nodulaire. Par contre, pour 15% de phénoxy la morphologie devient co-continue, comme décrit dans la section 6. En ce qui concerne les modules de conservation, les conclusions restent les mêmes que dans le cas précédant mais elles sont d'autant plus remarquables. En effet, au dessus d'une proportion de 10% en PKHH le module est fortement réduit, pénalisant considérablement la tenue mécanique du système.

Système	$T_{g_phénoxy}$ (°C)	$T_{g_époxy}$ (°C)	$h_{phénoxy}$	$h_{époxy}$	$\frac{h_{phénoxy}}{h_{époxy}}$
TGDDM/DDS (REF)	-	287	-	0.47	-
REF + Kane Ace A (20%)	-	289	-	0.45	-
REF + PKHH(5%) - Kane Ace A (15%)	77	287	0.04	0.48	0.08
REF + PKHH(10%) - Kane Ace A (10%)	79	285	0.054	0.44	0.12
REF + PKHH(15%) - Kane Ace A (5%)	90	284	0.145	0.42	0.34

TABLE 8.3 – Valeurs des températures de transition vitreuse de la phase riche en phénoxy et la phase riche en époxy ainsi que les valeurs des pics de la courbe du facteur de perte correspondant à ces températures de transition vitreuse obtenues à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A (20% d'additifs).

Système	E'_{40} (MPa)	E'_{120} (MPa)	E'_{310} (MPa)	Perte de module à 120°C (%)	Perte de module à 310°C (%)
TGDDM/DDS (REF)	2545	2040	59	20	97
REF + Kane Ace A (20%)	2877	2126	57	26	98
REF + PKHH(5%) - Kane Ace A (15%)	3025	2106	51	30	98
REF + PKHH(10%) - Kane Ace A (10%)	3210	1913	78	40	98
REF + PKHH(15%) - Kane Ace A (5%)	2976	911	46	69	98

TABLE 8.4 – Valeurs des modules de conservation à différentes températures et des pertes de module obtenus à partir des tests DMA pour le système de référence et les systèmes modifiés avec du PKHH et du Kane Ace A (20% d'additifs).

Après analyse des différents systèmes ternaires avec les tests DMA, il est possible de noter que les particules de Kane Ace A n'ont pas d'influence significative sur la température de transition vitreuse du système, contrairement aux particules de PKHH. Aussi, la réduction de module associée aux particules CSRs est nettement moindre.

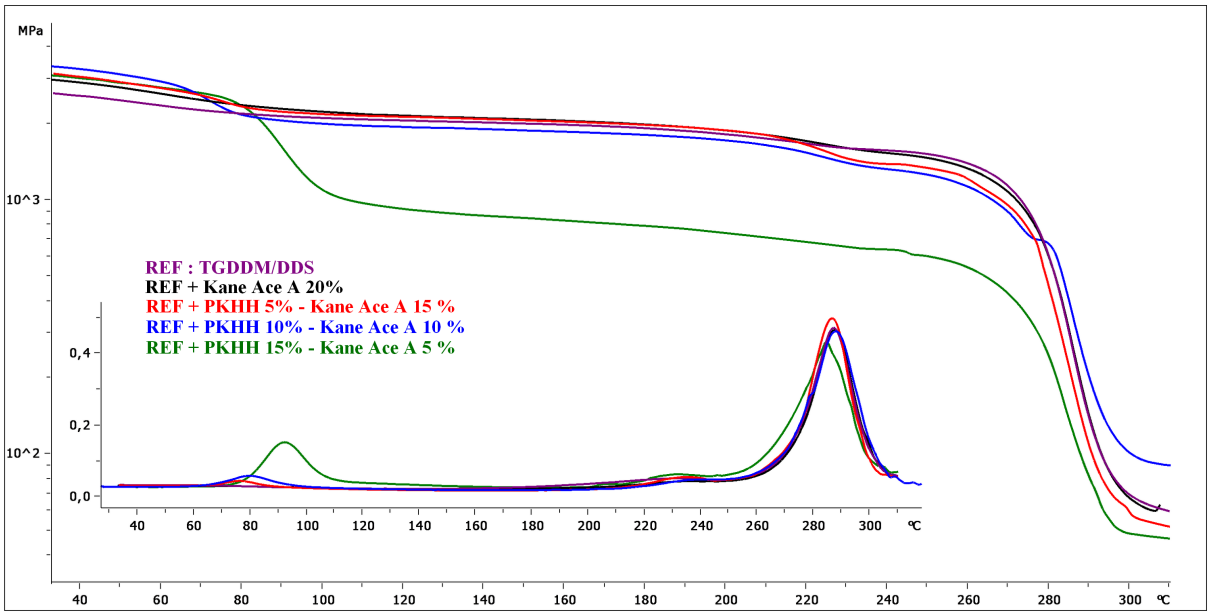

FIGURE 8.6 – Courbes du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température obtenues à partir de tests DMA pour le système de référence TGDDM/DDS et les systèmes modifiés avec 20% d'additifs (PKHH et Kane Ace A).

8.3 Étude rhéologique

Les résultats rhéologiques sont utilisés pour déterminer quels systèmes peuvent être injectés par la méthode RTM ou SQRTM pour pouvoir être utilisés comme matrice dans un composite. Le figure 8.7 expose les valeurs de la viscosité en fonction de la température pour les systèmes comprenant 20% d'additifs. Les systèmes comprenant plus de 10% en PKHH ne respectent pas les critères pour être injectables suivant les méthodes présentées ci-dessus. Les autres systèmes sont injectables avec la méthode SQRTM. Cependant, l'injection ne peut pas se faire à toutes les températures, il est parfois nécessaire d'augmenter la température du système pour que la viscosité soit suffisamment diminuée.

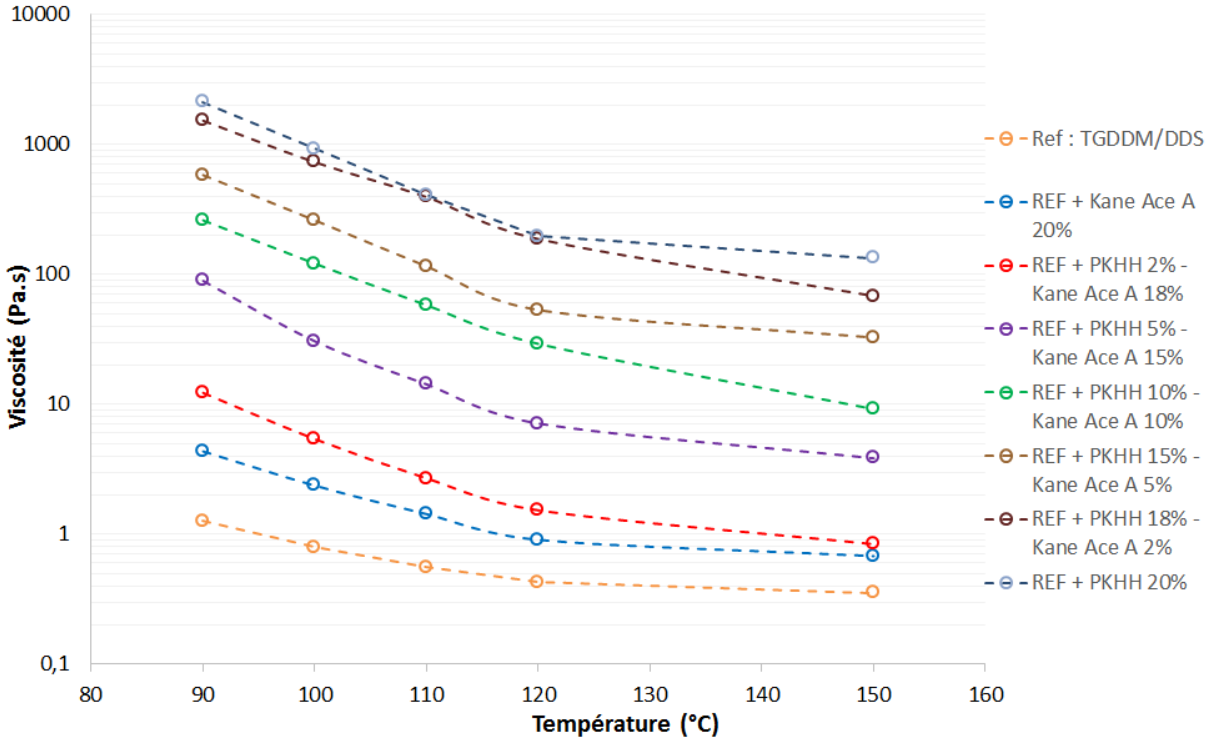

FIGURE 8.7 – Graphe de la viscosité en fonction de la température pour les systèmes époxy modifiés du PKHH et du Kane Ace A.

Les analyses rhéologiques donnent une idée de la cinétique de la réaction en comparant les temps de gel obtenus pour chaque mélange. Le temps de gel correspond au temps où le module de conservation égal le module de perte. Les temps de gel sont alors obtenus à partir des courbes des modules de conservation et de perte fournis par les tests rhéologiques sur chaque système époxy modifié. Ces valeurs ont été moyennées et placées dans un même graphique pour pouvoir les comparer. Les temps de gel associés aux mélanges contenant 10% d'additifs sont repris sur la figure 8.8. Tous les systèmes testés ont un effets catalytique sur la réaction. Ceci se remarque par une diminution du temps de gel par rapport à celui du mélange de référence. En effet, le temps de gel réfère à la formation du réseau macro-moléculaire au sein du matériau donc une diminution du temps de gel correspond à un avancement de la réaction de réticulation. Le système présentant le plus d'effet catalytique est celui composé de 5% de PKHH et de 5% de Kane Ace A. Dans ce cas, le temps de gel passe de 193 minutes pour la référence à 174 minutes.

Ces résultats ne sont pas en accord avec les résultats DSC obtenus. Cela peut venir des paramètres définis pour les deux types d'expérience. En DSC, le température est rapidement augmentée de 30°C à 300°C, ne permettant pas de mettre en avant les effets catalytiques. Avec les tests rhéologiques, le cycle de chauffe est beaucoup plus long et la vitesse de chauffe entre les différents paliers est plus faible. Cela laisse plus de temps au système pour que les effets catalytiques puissent se produire.

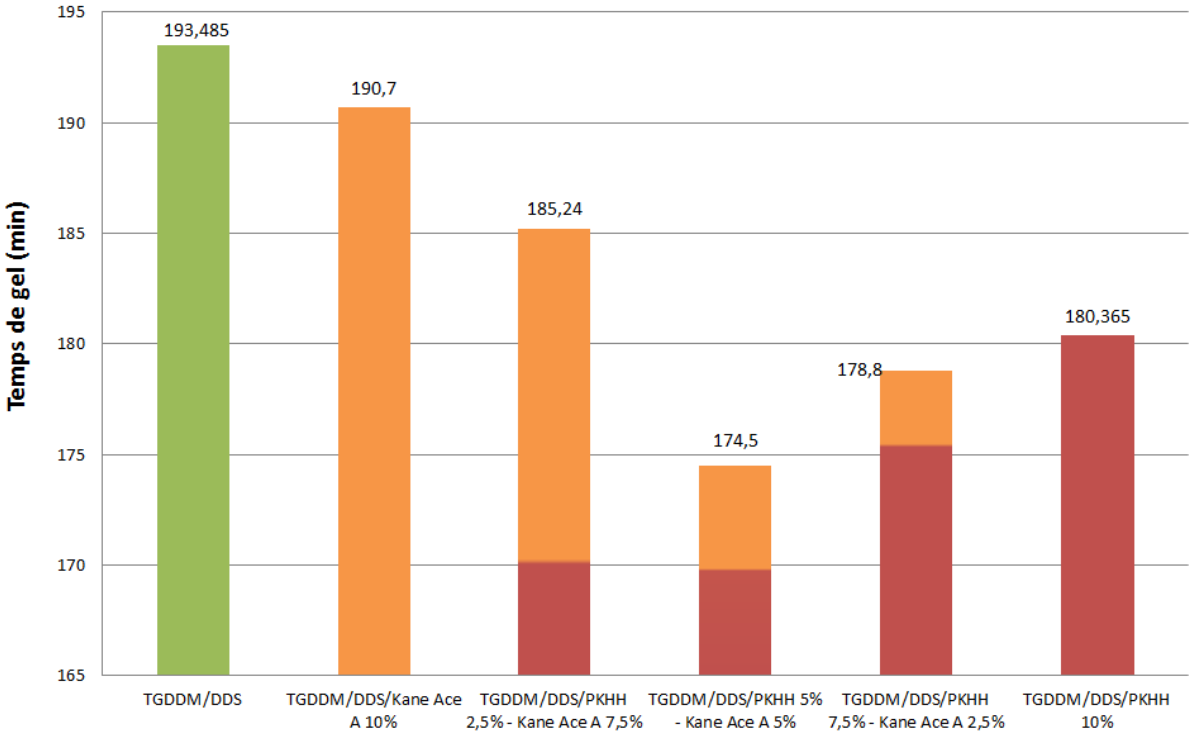

FIGURE 8.8 – Graphe des temps de gel en fonction des différents systèmes époxy modifiés avec 10% de PKHH et de Kane Ace A.

Cette étude rhéologique est aussi réalisée sur les mélanges comprenant 20% d'additifs. Dans ce cas, le système présentant l'effet catalytique le plus important est celui constitué de 18% de PKHH et de 2% de Kane Ace A. Le temps de gel est alors diminué jusque 162 minutes. Il a déjà été déterminé que l'augmentation de la proportion en phénoxy va de paire avec la réduction de temps de gel du système car les fonctions hydroxyles du phénoxy jouent un rôle catalytique sur l'ouverture des groupes époxydes par les amines. Cet effet catalytique est exemplifié par l'ajout d'une faible quantité de CSR.

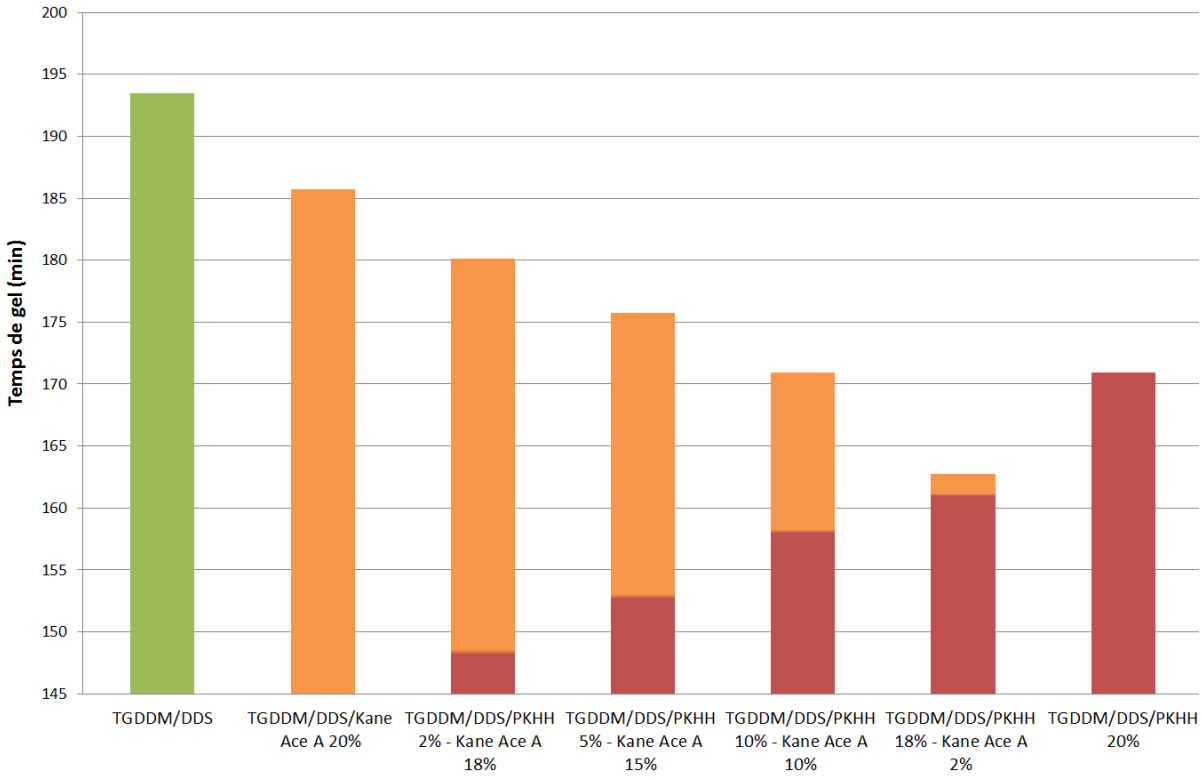

FIGURE 8.9 – Graphe des temps de gel en fonction des différents systèmes époxy modifiés avec 20% de PKHH et de Kane Ace A.

8.4 Analyse de la morphologie

Pour des proportions en phénoxy inférieures à 10%, les CSRs sont bien dispersés dans la matrice époxy. Cela peut se remarquer sur les images TEM des figures 8.10 et 8.11. Ces images montrent la morphologie des systèmes pour 5% en poids de PKHH avec respectivement 5% et 15% en poids de CSRs. Pour de faibles proportions en phénoxy la distribution n'est pas affectée, quelle que soit la proportion en CSRs.

Sur ces images, les CSRS semblent former un cercle autour des nodules de PKHH sans pour autant adhérer à leur surface. Cela provient de la séparation de phase entre le PKHH et l'époxy. En effet, les nodules de PKHH se forment par un mécanisme de nucléation - croissance lors de la cuisson du système époxy. Pendant leur croissance, ils vont repousser petit à petit les particules de CSR qui étaient dispersées dans cette zone. L'affinité entre les deux additifs est faible, ce qui explique que les CSRs soient repoussés par les nodules de PKHH. Ceci explique la morphologie obtenue pour des faibles concentration en PKHH.

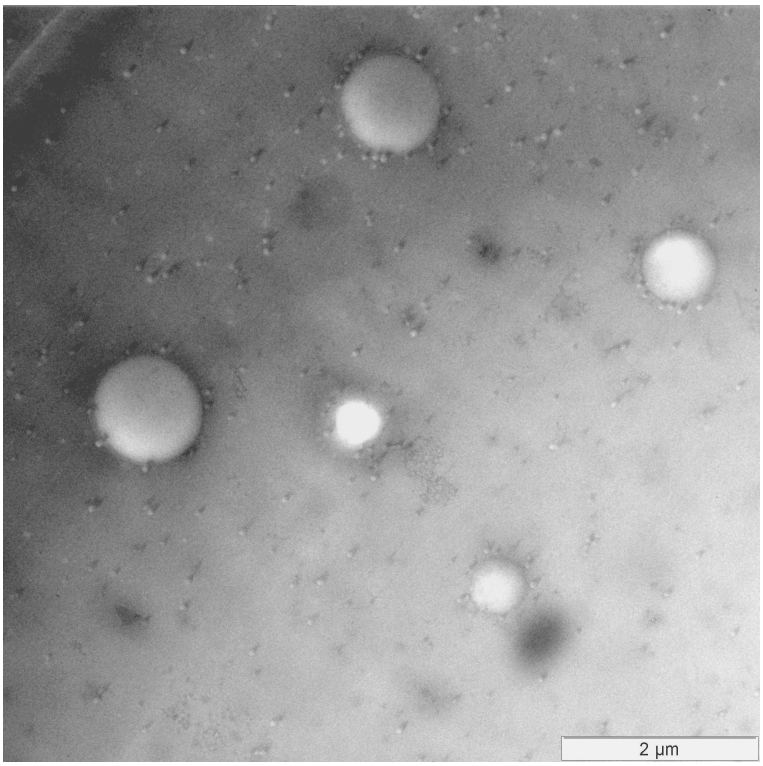

FIGURE 8.10 – Image TEM du système époxy modifié avec 5% de PKHH et 5% de Kane Ace A (agrandissement 2300x).

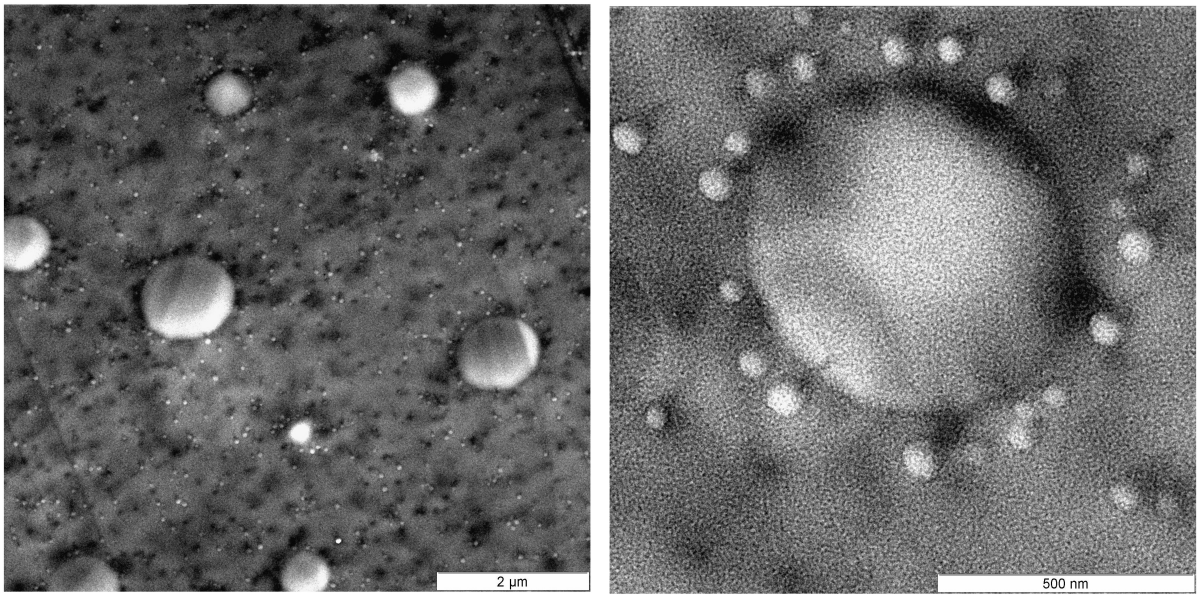

FIGURE 8.11 – Images TEM du système époxy modifié avec 5% de PKHH et 15% de Kane Ace A : (à gauche) agrandissement 2300x, (à droite) agrandissement 16000x.

Plus la quantité de phénoxy ajoutée au système est importante, plus la distribution des CSRs va être compromise. Cela se remarque à partir de 10% en poids de PKHH dans le mélange, comme représenté à la figure 8.12. Dans ce cas, la morphologie observée est une dispersion de nodules de PKHH dans la matrice époxy avec des agglomérats de CSRs. Les nodules de phénoxy ont

une taille plus importante que dans le système contenant 5% de PKHH.

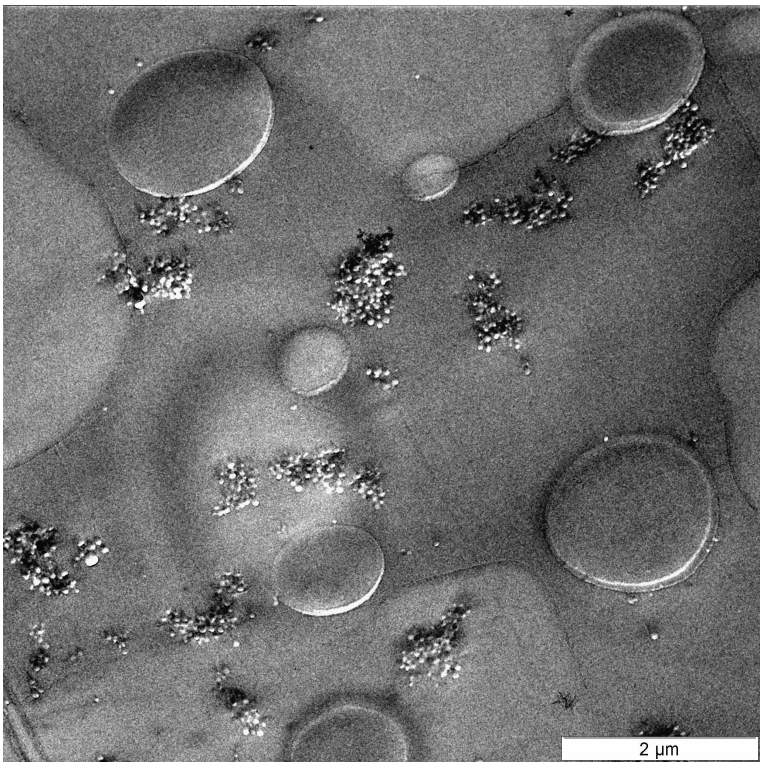

FIGURE 8.12 – Image TEM du système époxy modifié avec 10% de PKHH et 10% de Kane Ace A (agrandissement 2300x).

8.5 Étude de l'amélioration de la ténacité

Cette section est basée sur l'étude de l'amélioration de la ténacité dans les systèmes époxy comprenant à la fois du PKHH et du Kane Ace A. Si les deux additifs permettent d'accroitre la ténacité lorsqu'ils sont introduits seuls dans des systèmes époxy, il faut se demander quel va être leur comportement lorsqu'ils sont introduit ensemble.

Les systèmes comprenant 10% en additifs et ceux comprenant 20% en additifs ont été étudiés séparément. Dans le premier cas, les valeurs de K_{Ic} et G_{Ic} sont respectivement reprises aux figures 8.13 et 8.14. Sur ces images, la proportion en Kane Ace A est représentée en orange et celle de PKHH en rouge. Pour les systèmes modifiés avec 10% d'additifs, une légère synergie apparait. Une synergie signifie que la valeur de la propriété obtenue est supérieure aux valeurs obtenues dans le cas du système comprenant la même proportion d'un seul des additifs. Le système ayant le mieux réagi est celui contenant 5% en poids de PKHH et 5% en poids de Kane Ace A. Ce système présente une augmentation de K_{Ic} de 60% et une augmentation de G_{IC} de 167%.

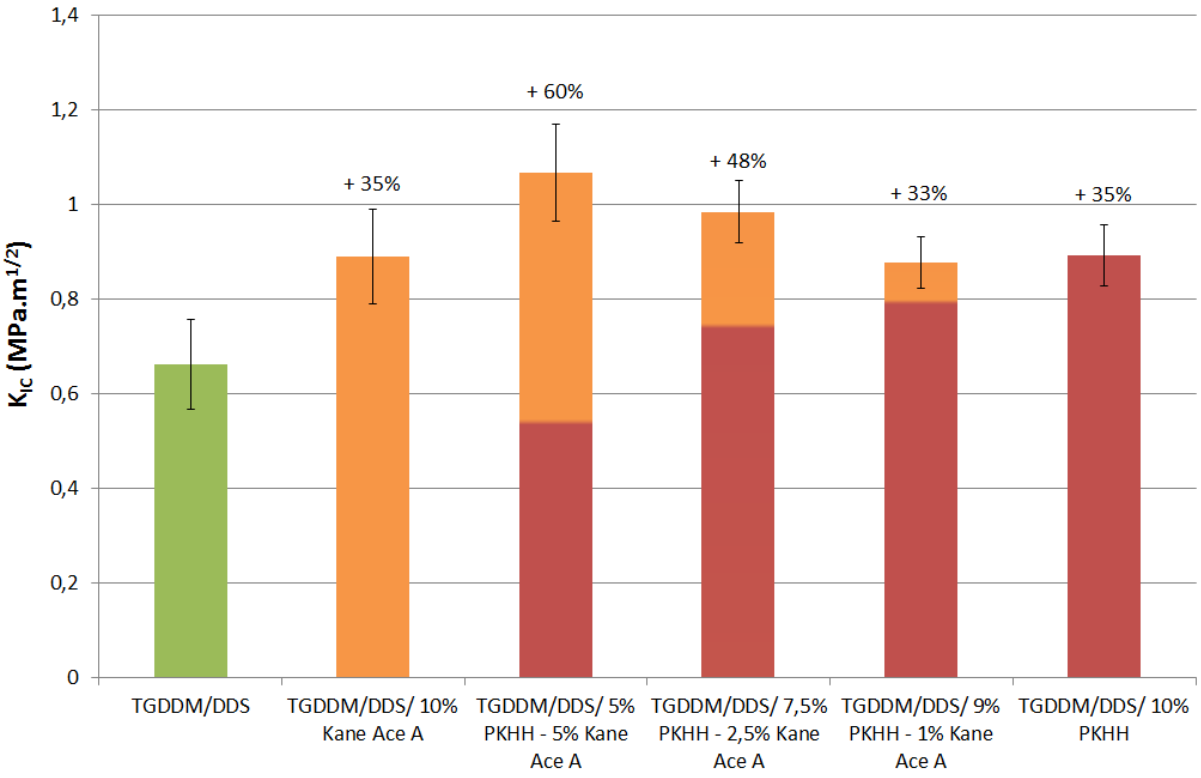

FIGURE 8.13 – Graphe des valeurs de K_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH et Kane Ace A dans le système époxy avec 10% de ces additifs.

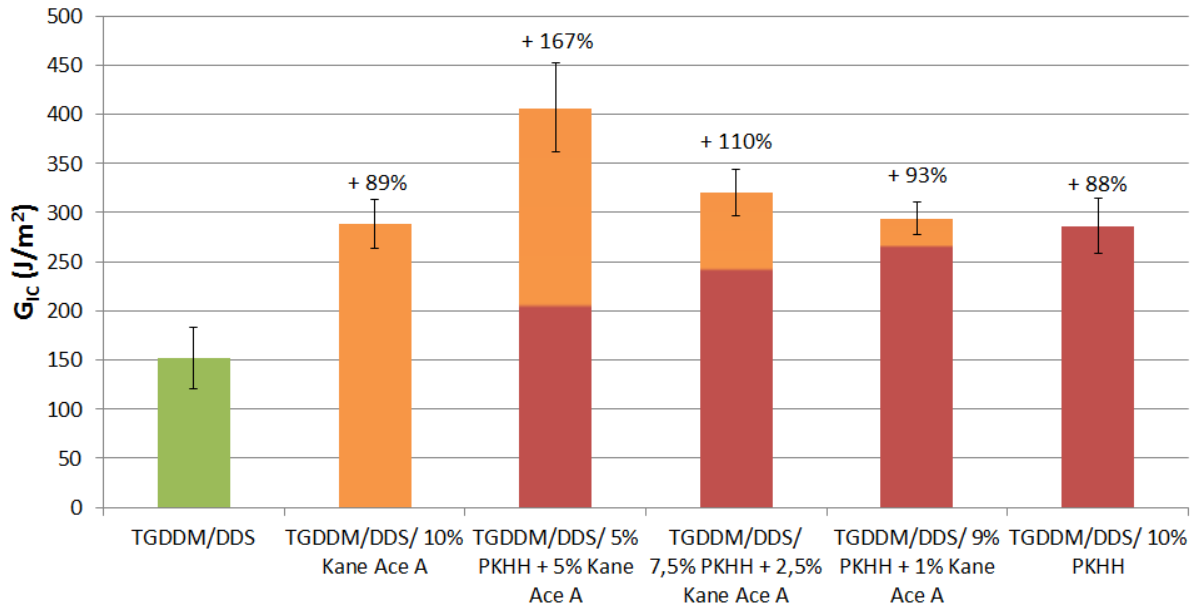

FIGURE 8.14 – Graphe des valeurs de G_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH et Kane Ace A dans le système époxy avec 10% de ces additifs.

La seconde étude concerne les systèmes modifiés avec 20% en poids d'additifs. Les valeurs de K_{Ic} et G_{Ic} associées à ces systèmes sont présentées aux figures 8.15 et 8.16. Dans cette situation, les synergies sont beaucoup plus importantes, notamment pour le système époxy modifié avec

18% de PKHH et 2% de Kane Ace A.

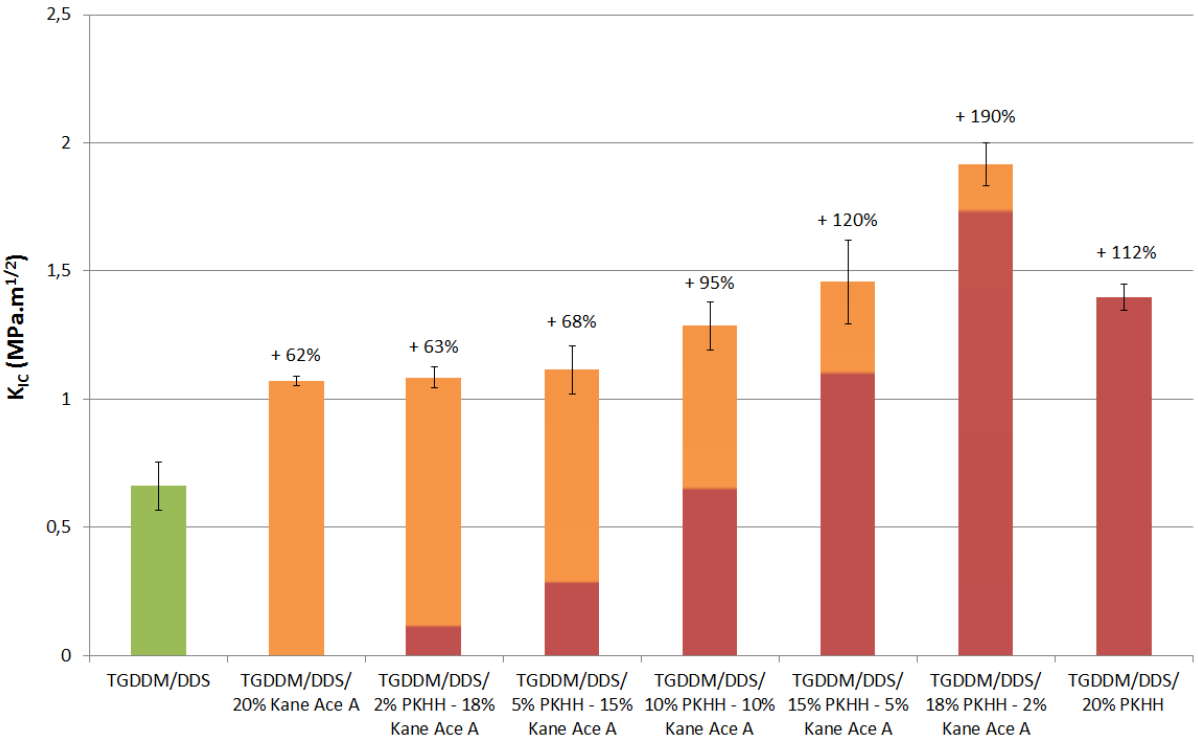

FIGURE 8.15 – Graphe des valeurs de K_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH et Kane Ace A dans le système époxy avec 20% de ces additifs.

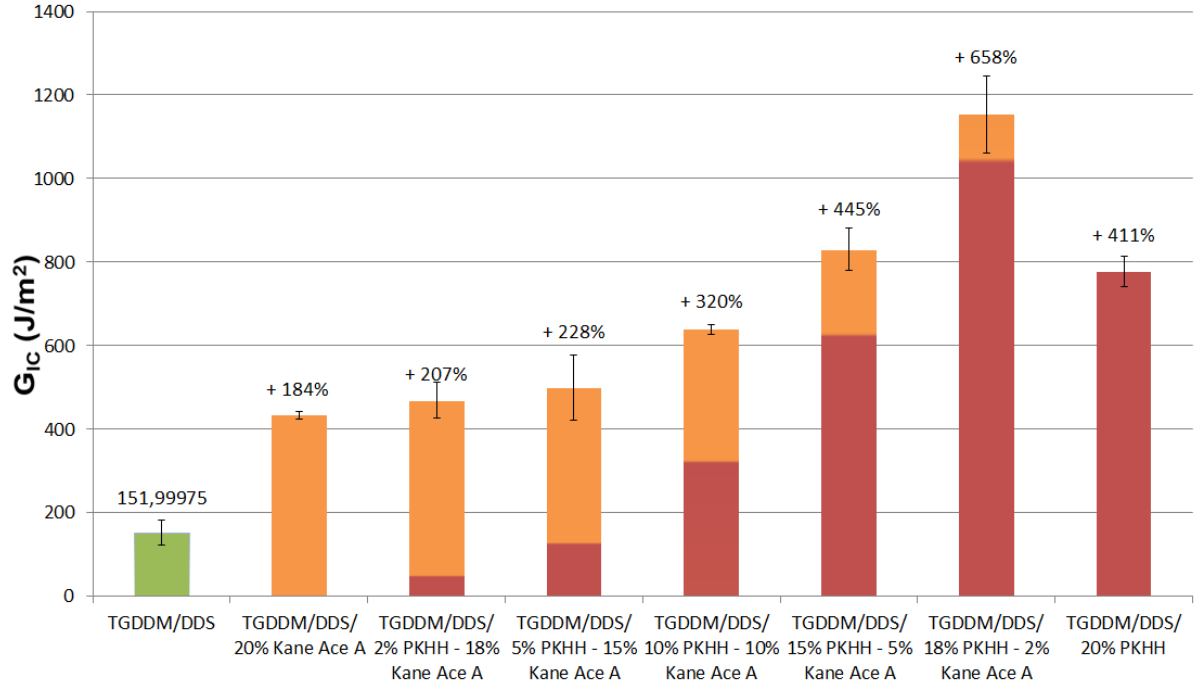

FIGURE 8.16 – Graphe des valeurs de G_{Ic} en fonction de la proportion en PKHH et Kane Ace A dans le système époxy avec 20% de ces additifs.

8.6 Analyse des faciès de rupture (SEM)

Ces valeurs de K_{Ic} et G_{Ic} ne sont interprétables qu'en connaissance de la morphologie des systèmes et des mécanismes ténacifiants qui ont lieu. Les Images SEM vont alors permettre d'apporter ces informations en complément aux images TEM précédemment présentées. Ces images seront présentées par ordre croissant de la proportion en PKHH, tout d'abord pour les systèmes à 10% et ensuite pour les systèmes comprenant 20% d'additifs.

Pour une proportion en additifs de 5%, la morphologie observée est de type nodulaire pour les particules de PKHH, comme déterminé avec les analyses DMA et les images TEM. Les particules de CSRs sont correctement distribuées dans la matrice. Le faciès de rupture du système comprenant 5% de PKHH et 5% de Kane Ace A est visible à la figure 8.17. Ce système peut aussi être groupé avec celui contenant 7,5% de PKHH et 2,5% de Kane Ace A. En effet, la morphologie est toujours de type dispersée avec des nodules de phénoxy et des particules de CSRs dispersées dans la matrice époxy.

Plusieurs mécanismes ténacifiants sont observés sur les différents faciès de rupture de ces systèmes. Le premier est le pontage des fissures opéré par les nodules de PKHH. Les nodules sont alors étirés en leur centre lors de la propagation de la fissure pour faire le lien entre les deux parois de la fissure. Ce mécanisme permet de résister à l'ouverture et donc à la propagation de la fissure. De plus, la déformation des nodules thermoplastiques permet de dissiper une partie de l'énergie du système. Ce mécanisme est facilement repérable sur les images SEM. Le pontage des fissures est caractérisé par une zone plus claire au centre des particules de phénoxy. Cette zone est représentative de la partie qui s'est étirée pendant la propagation de la fissure. Le second mécanisme observé est l'épinglage des fissures. Il est dû à la courbure du front de fissures au passage d'un nodule thermoplastique vu comme impénétrable. Le front de fissure doit alors se courber pour passer entre les nodules thermoplastiques menant à une augmentation de l'énergie consommée et à un ralentissement du front de fissure. Cela se repère dans les images SEM par des lignes blanches en face des nodules. La courbure des fissures peut aussi être repérée sur ces images. La fissure contourne les nodules de PKHH entourés de particules de CSRs. Ensuite, il y a une déviation du front de fissure. Cela se remarque par des changements de direction de la fissure aux abords des particules. Un autre mécanisme visible sur ces images est la décohésion des particules de CSRs et la croissance des vides. Ce dernier mécanisme est accompagné de bandes de cisaillement dans la matrice.

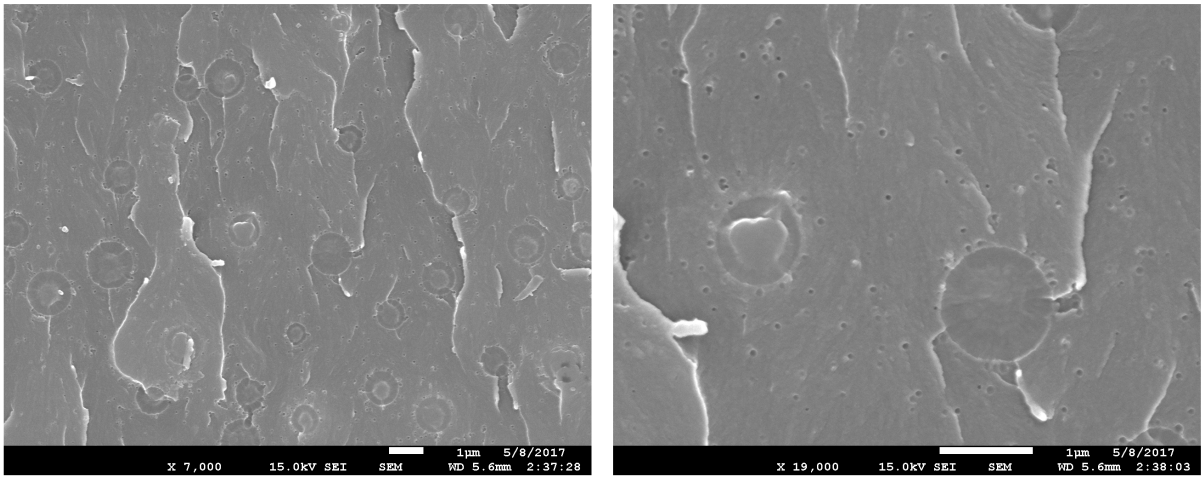

FIGURE 8.17 – Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 5% de PKHH et 5% de Kane Ace A : (à gauche) image agrandie 7000x, (à droite) image agrandie 19000x.

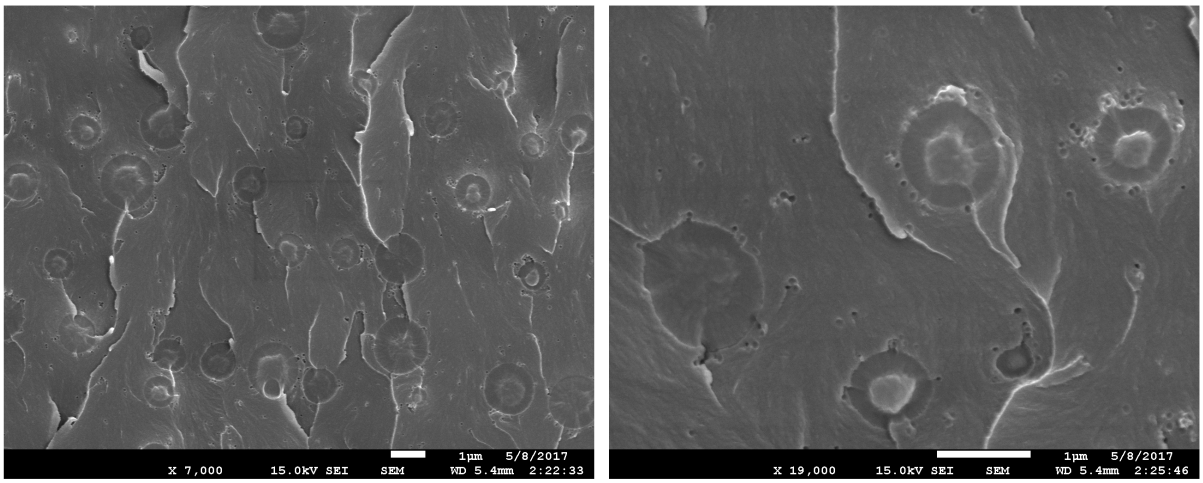

FIGURE 8.18 – Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 7.5% de PKHH et 2.5% de Kane Ace A : (à gauche) image agrandie 7000x, (à droite) image agrandie 19000x.

La morphologie est la même pour le système comprenant 5% de PKHH et 15% de Kane Ace A. La seule différence vient de la quantité beaucoup plus importante de particules de CSR dans la matrice. Dans ce cas, les mêmes mécanismes sont observés.

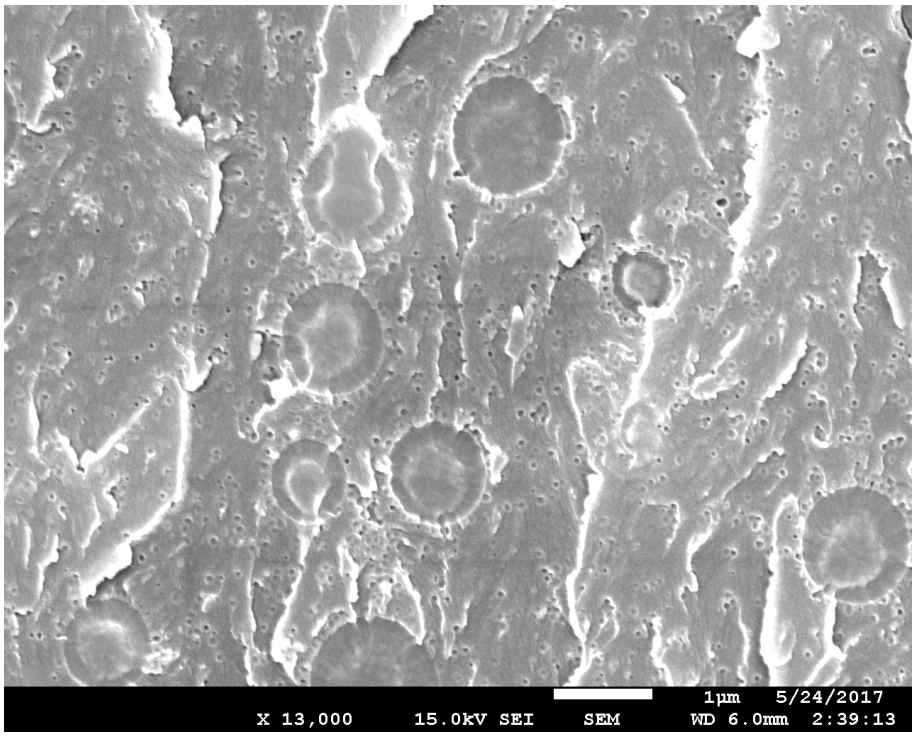

FIGURE 8.19 – Images SEM du faciès de rupture du système époxy modifié avec 5% de PKHH et 15% de Kane Ace A (agrandissent 13000x).

Pour 15% de PKHH, la morphologie obtenue est co-continue entre la phase riche en phénoxy et la phase riche en époxy. Les images SEM correspondant à ce système sont visibles sur la figure 8.20. Les particules de CSRs ne sont visibles que dans la phase riche en époxy. Ces particules sont alors regroupées en agglomérats dans la matrice époxy. Dans la phase riche en phénoxy, ces CSRs ne sont pas visibles mais il est envisageable de penser que certaines de ces particules pourraient se trouver dans les nodules d'époxy. Plus la quantité de PKHH est importante dans le mélange, plus les CSRs s'agglomèrent dans la phase époxy, mettant en évidence la faible affinité entre les deux additifs.

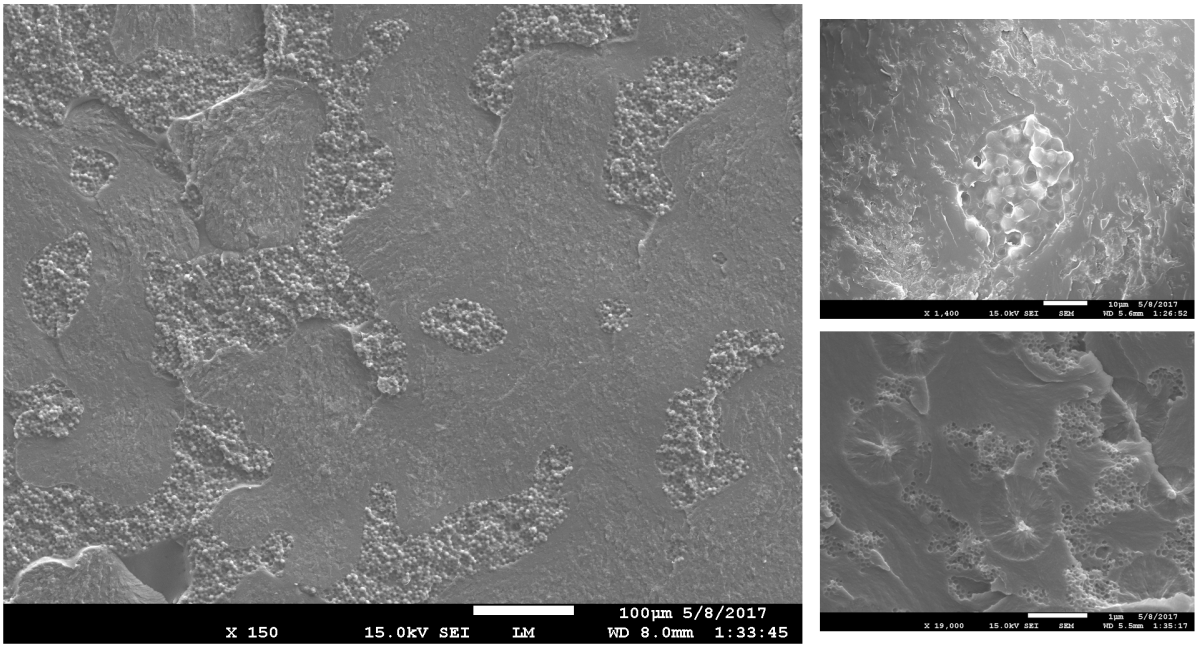

FIGURE 8.20 – Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 15% de PKHH et 5% de Kane Ace A : (à gauche) image agrandie 1500x, (en haut à droite) image agrandie 1400x, (en bas à droite) image agrandie 19000x.

Le dernier faciès de rupture étudié est celui du système comprenant 18% en poids de PKHH et 2% en poids de Kane Ace A. Le faciès de rupture est hétérogène. L'images SEM de la figure 8.21 représente le faciès de rupture de ce système à différents agrandissements dans la zone proche de la pré-fissure. Dans cette zone, la morphologie en présence est de type inversion de phase. Le phénoxy constitue la matrice et entoure tous les nodules d'époxy. La ténacité du matériau qui présente cette morphologie est plus importante en raison de la plus grande résistance à la propagation des fissures d'une matrice phénoxy par rapport à une matrice époxy. Les CSRs n'étant pas visibles sur les images, il n'est pas possible de déterminer quels mécanismes ténacifiants lui sont accordés et comment ceux-ci interagissent avec la matrice phénoxy. Ce mélange présente pourtant des résultats bien supérieurs à ceux obtenus pour un ajout de 20% de PKHH.

La partie inférieure du faciès de rupture est visible sur la figure 8.22. Dans ce cas, les nodules d'époxy semblent moins connectés à la matrice phénoxy. En effet, certains de ces nodules ont subi une décohésion de la matrice lors de la propagation de la fissure. Il est aussi possible de noter que les nodules de phénoxy sont présentés avec des tailles très hétérogènes dans la matrice. Des variations en profondeur sont aussi notables.

Cette hétérogénéité peut être expliquée par la difficulté de préparation des mélanges contenant beaucoup de PKHH. En effet, la forte viscosité du système ne permet pas une agitation optimale dans l'ensemble du mélange. Une partie de ce mélange peut présenter une solubilité plus importante du PKHH formant un réseau plus connecté par la suite. La différence de morphologie dans le matériau peut permettre de combiner plusieurs mécanismes de rupture dans un même système et augmenter la ténacité finale du matériau. Il reste cependant à déterminer le rôle des CSRs dans cette augmentation de la ténacité.

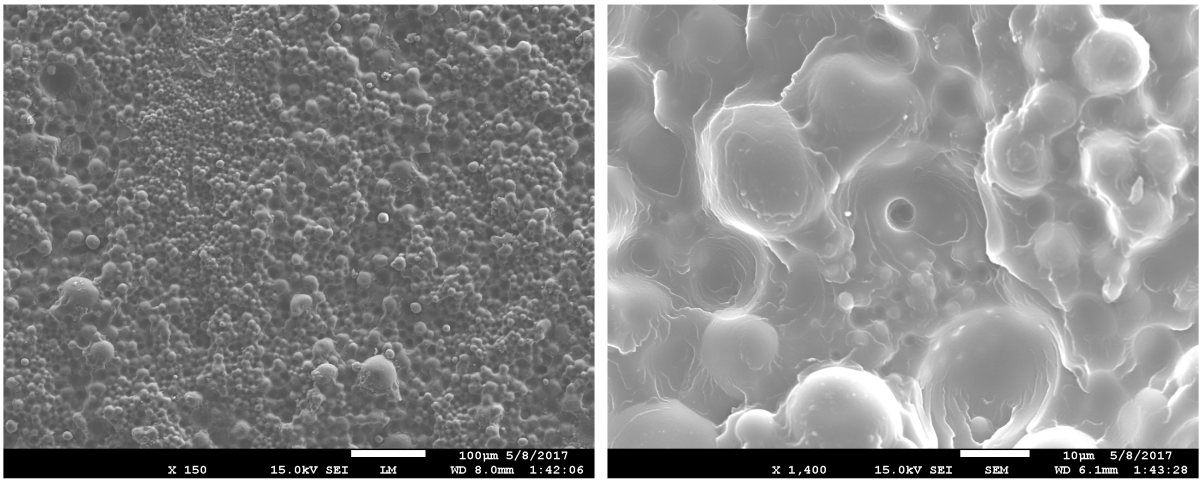

FIGURE 8.21 – Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 18% de PKHH et 2% de Kane Ace A, (à gauche) image agrandie 150x, (en haut à droite) image agrandie 800x, (en bas à droite) image agrandie 1400x. Partie supérieure du faciès de rupture (à proximité de la pré-fissure).

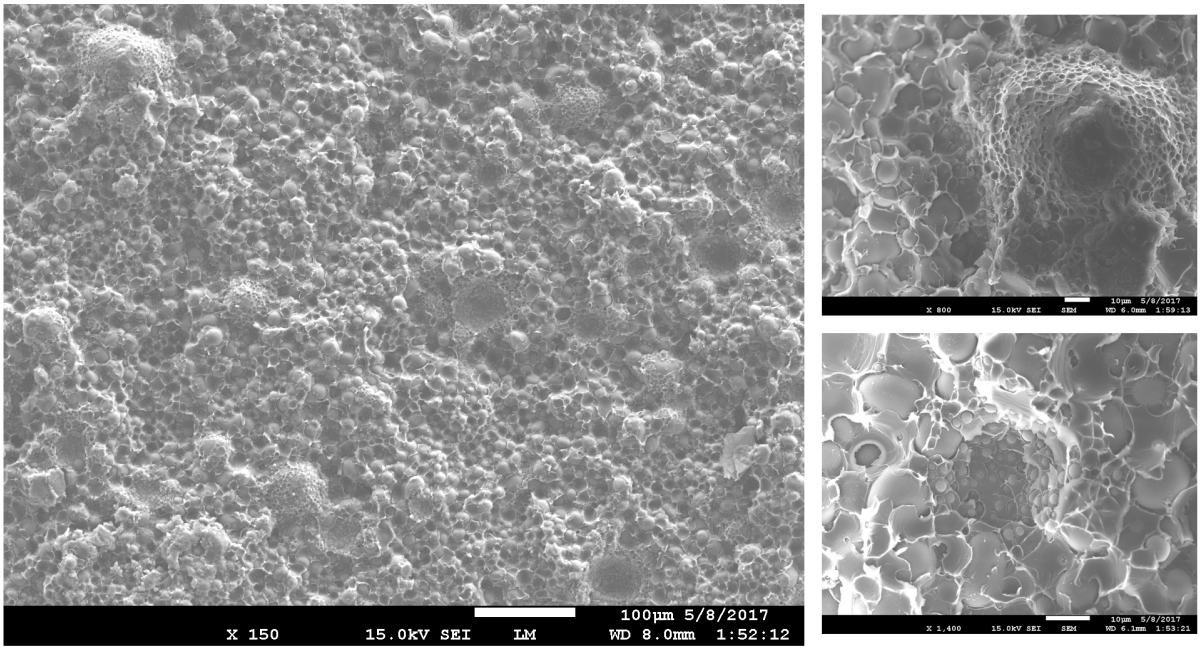

FIGURE 8.22 – Images SEM du faciès de rupture du système modifié avec 18% de PKHH et 2% de Kane Ace A, (à gauche) image agrandie 150x, (à droite) image agrandie 1400x. Partie inférieure du faciès de rupture (éloignée de la pré-fissure).

8.7 Synthèse des résultats

Cette section permet d'analyser le comportement du PKHH et celui du Kane Ace A lorsqu'ils sont utilisés ensemble en tant qu'agents ténacifiants dans une matrice époxy. Une première analyse thermique met en avant les réctions qui s'opèrent pendant le procédé de réticulation. Plus la quantité de résine diminue par rapport à la quantité d'additifs, plus l'enthalpie réaction-

nelle diminue. Le pourcentage de réticulation du système est alors diminué avec l'ajout d'additifs.

Les analyses DSC n'ont pas permis de déterminer l'effet catalytique de ces additifs. Cette partie a alors été étudiée par des tests rhéologiques. Ces effets catalytiques sont fortement marqués pour le système époxy contenant 5% de PKHH et 5% de Kane Ace A dans le cas des mélanges comprenant 10% d'additifs ainsi que pour le système époxy contenant 18% de PKHH et 2% de Kane Ace A dans le cas des mélanges comprenant 20% d'additifs. L'effet catalytique des particules de PKHH a déjà été étudié dans les chapitres précédents. Celui-ci prend effet dès le début de la réaction de polymérisation en aidant à l'ouverture des groupes époxydes pour la réaction avec les amines. Par contre, la manière dont les CSRs catalysent la réaction n'est pas déterminée. Cet effet catalytique a été repéré dans le chapitre **??**. Pour comprendre ce procédé, d'autres analyses doivent être effectuées. La combinaison des CSRs et du PKHH mène à une combinaison de leur effets catalytiques.

Pour déterminer l'influence des CSRs sur la réaction, une possibilité est de stopper la cuisson des mélanges à différents moments de cette cuisson. Chaque échantillon (provenant du même mélange de départ) aurait alors un avancement plus ou moins avancé de la réaction de réticulation en fonction du moment où sa cuisson a été arrêtée. Ces échantillons peuvent alors être analysés avec la méthode FTIR pour déterminer la quantité de groupe époxyde fermé dans le système, la quantité d'amine primaire, secondaire et tertiaire. En comparant ces spectres avec celui de la référence pour les mêmes temps de cuisson, il sera possible de dessiner une carte de la cinétique de réticulation. Corrélé avec les résultats des tests rhéologiques, ça donnera une idée de l'influence des CSRs sur la réaction de réticulation. Le même mécanisme peut être appliqué pour les systèmes ternaires.

Les analyses rhéologiques servent aussi à déterminer quelles résines modifiées peuvent être utilisées comme matrice dans un composite. En effet, pour être utilisées comme matrice elles doivent pouvoir être injectées dans un moule par la méthode RTM ou SQRTM. Cette injection n'est possible que pour des faibles viscosités de la résine. La méthode RTM, demandant une viscosité inférieure à 0.5 Pa.s, n'est pas envisageable pour les différents systèmes étudiés dans ce chapitre. Par contre, la méthode SQRTM permet d'utiliser les mélanges contenant jusque 10% de PKHH. Les mélanges contenant plus de phénoxy ne peuvent pas être mis en œuvre en raison d'une trop grande difficulté de manipulation.

Les tests de flexion trois points révèlent qu'il y a une synergie entre le PKHH et les CSRs lorsqu'ils sont incorporés dans le même mélange avec des proportions bien précises. Cette synergie se remarque pour le système époxy contenant 5% de PKHH et 5% de Kane Ace A. Cette synergie est encore plus forte pour les systèmes modifiés avec 20% en poids d'additifs, particulièrement pour le système époxy contenant 18% de PKHH et 2% de Kane Ace A. Ces deux systèmes correspondent à ceux dont la cinétique de réaction a été accélérée.

Plusieurs types de morphologies ont été obtenus dans ce chapitre. Pour 5% et 7% de PKHH dans le mélange, le PKHH est retrouvé sous la forme de nodules et les CSRs sont parfaitement dispersés dans la matrice époxy. Comme les nodules de PKHH sont obtenus par un mécanisme de nucléation - croissance lors de la cuisson des systèmes, ils expulsent les particules de CSRs lors de leur croissance. Cela explique la "couche" de CSRs qui est observée autour des particules de phénoxy. À partir de 10% de PKHH, les CSRs se regroupent en agglomérats dans la matrice époxy. Le PKHH est toujours sous la forme de nodules dans la matrice. Ces nodules sont cependant plus grands en taille en raison de la plus grande quantité de PKHH dans le système. Pour une proportion de 15% en phénoxy, la morphologie relevée est de type co-continue. Les CSRs sont alors agglomérés dans la phase riche en époxy et ne sont pas visibles dans la phase

riche en phénoxy. Enfin, pour 18% de phénoxy dans le système, la morphologie est une inversion de phase. Les particules de CSrs ne sont pas visibles dans cette morphologie. Celle-ci peut contenir des nodules d'époxy plus ou moins liés à la matrice phénoxy en fonction de l'agitation que le mélange a subi pendant la préparation. Les mélanges contenant beaucoup de particules de PKHH ont une viscosité très élevée rendant leur manipulation compliquée. L'agitation n'est alors pas réalisée de la même manière sur tout le mélange contenu dans le bêcher. Le PKHH ne sera alors pas dissous de la même manière dans tout ce mélange. Après cuisson, cela peut résulter en une hétérogénéité dans la structure. Dans le chapitre 6, il a notamment été déterminé que les conditions de mélange influencent la morphologie obtenue.

Il a été démontré que la morphologie de type inversion de phase est meilleure en terme de ténacité. Cependant, le rôle des CSRs dans cette augmentation de ténacité n'est pas évident étant donné que ces particules ne sont pas repérables dans les faciès de rupture correspondant à ces systèmes. Pour déterminer où se situent les particules de CSRs pour les morphologies de type inversion de phase, il peut être intéressant de retirer la matrice de phénoxy des faciès de rupture par une attaque chimique. Ensuite, les faciès de rupture peuvent être analysés au SEM. Cela permettrait de comprendre la synergie ayant lieu pour le système contentant 18% de PKHH et 2% de Kane Ace A.

Le dernier paramètre à analyser est la tenue mécanique des différents systèmes ternaires. Pour une proportion en additifs de 20%, la module de conservation est fortement réduit après la température de transition vitreuse du PKHH. Cette réduction du module s'amplifie avec l'augmentation de la proportion en PKHH.

En conclusion, le système présentant le meilleur compromis entre ténacité, injectabilité et tenue mécanique est le système contenant 5% de PKHH et 15% de Kane Ace A. En effet, les systèmes contenant 10% d'additifs ne présentent qu'une faible augmentation de la ténacité. De plus, ceux comprenant trop de PKHH présentent une trop grande viscosité et une trop faible perte de module. Les propriétés de ce système sont visibles dans le tableau 8.5.

Caractéristique	PKHH 5% - Kane Ace A 5%
Augmentation de G_{Ic} (%)	228
Augmentation de K_{Ic} (%)	68
Viscosité à 90°C (Pa.s)	89.115
120°C (Pa.s)	7.125
150°C (Pa.s)	3.845
Temps de gel (min)	176
Perte de module à 120°C (%)	30

TABLE 8.5 – Comparaison entre les propriétés des systèmes sélectionnés après analyse des résultats.

De nombreux paramètres restent inconnus suite à cette étude. Parmi ceux-ci se trouvent la manière donc les CSRs catalysent la réaction de réticulation ainsi que la façon dont les mécanismes ténacifiants de CSRs se combinent à ceux du phénoxy pour obtenir de telles synergies dans la ténacité. Des pistes de solutions ont été apportées dans cette sous-section pour permettre de mieux comprendre ces mécanismes.

Conclusion et perspectives

L'augmentation de la ténacité des résine époxy peut s'obtenir par différentes manières. La plus conventionnelle étant de lui ajouter une seconde phase pour limiter la propagation rapide du front de fissures dans le matériau. Dans ce travail, deux types d'additifs ont été étudiés pour améliorer la ténacité d'une résine époxy hautement réticulée, à savoir les particules PKHH et les CSRs.

La proportion en PKHH dans le système époxy influence grandement la ténacité du matériau. Plus cette proportion augmente, plus la ténacité est améliorée. Ceci est dû à la morphologie obtenue et aux mécanismes ténacifiants induits par le phénoxy. Les proportions en phénoxy les plus adaptées pour une augmentation optimale de la ténacité sont d'au moins 20% en poids. La morphologie résultante de tels systèmes époxy modifiés est de type inversion de phase. Dans ce cas, la matrice phénoxy entoure tous les nodules d'époxy limitant la propagation du front de fissure dans la phase époxy fragile.

Le temps de mélange est un autre paramètre influençant les propriétés du matériau. Les analyses ont démontrée que l'augmentation du temps de mélange lors de leur préparation permet d'augmenter la solubilité du phénoxy avec l'époxy. Cela permet d'obtenir une meilleure cohésion dans la structure et de cela en résulte une augmentation nette de la ténacité.

Pour les mélanges modifiés avec du phénoxy, la viscosité est un facteur important à contrôler. L'addition d'une trop grande quantité de phénoxy mène à une forte augmentation de la viscosité du système. Si celle-ci dépasse 25 Pa.s, elle ne permettra pas la mise en œuvre du système correspondant par la méthode SQRTM. Pour respecter ce critère, les mélanges contenant plus de 15% en PKHH ne doivent pas être sélectionnés. Un autre problème est la tenue mécanique des systèmes. L'addition d'une seconde phase thermoplastique mène à la chute de la tenue mécanique pour des températures dépassant la température de transition vitreuse du phénoxy (85°C - 95°C). Ceci limite fortement l'utilisation de ces particules et restreint la proportion maximale à 10% en poids de PKHH dans le système. Ce système permet tout de même d'obtenir une augmentation du G_{Ic} de 88% et une augmentation de K_{Ic} de 35% par rapport au système époxy non-modifié.

Pour essayer d'augmenter la ténacité tout en conservant les autres propriétés du matériaux, un deuxième type d'additif a été étudié : les CSRs. Ceux-ci ont l'avantage de fournir une forte augmentation de la ténacité sans trop diminuer le module du matériau. Cela permet une utilisation à des plus hautes températures. De plus, ces particules, qui sont au préalable pré-dispersées dans la résine, n'augmentent pas en trop grande mesure la viscosité du système. Il est alors possible d'ajouter une grande quantité de ces particules dans le système sans que sa mise en œuvre soit compromise. Les résultats obtenus en matière de ténacité montre que l'utilisation de CSRs permet d'augmenter G_{Ic} et le K_{Ic} jusque respectivement 341% et 80% pour une proportion en Kane Ace A de 30%.

La combinaison des deux types d'additifs permet d'obtenir un phénomène de synergie. Celui-

ci est le plus fortement marqué pour le système comprenant 18% de phénoxy et 2% de Kane Ace A. Ce système a une morphologie de type inversion de phase. Les nodules d'époxy sont recouverts d'une matrice de phénoxy sans que les CSRs n'apparaissent. Sur base des résultats obtenus avec les autres mélanges réalisés, les CSRs ne semblent pas avoir d'affinité avec le phénoxy. Ceci pourrait expliquer le fait qu'il n'est pas possible de les voir dans le cas d'une inversion de phase. Ces particules se trouveraient alors à l'intérieur des nodules d'époxy et participeraient à la résistance à propagation de la fissure de ces nodules. L'effet de synergie ne peut cependant pas être développé plus car les images obtenues des faciès de rupture ne permettent pas de tirer de conclusion sur le rôle des CSRs dans ce système. Pour aller plus loin dans les explications, d'autres expériences doivent être réalisées. Les analyses rhéologiques montrent que les CSRs participent aussi à la catalyse de la réaction de réticulation. Ce mécanisme n'est pas connu de la littérature et demande des expériences plus approfondies pour que cela soit expliqué.

Ce travail à montré que l'utilisation des CSRs est très avantageuse pour ce type de système. Combiné au PKHH, ils permettent d'obtenir des résultats probants en terme de ténacité mais les systèmes sont une nouvelle fois limités par la viscosité importante du PKHH et par la chute de la tenue mécanique après la température de transition visqueuse du PKHH. Les CSRs pourraient alors être combinés à d'autres types de seconde phase. La littérature à montré que les nanotubes de carbone présentent une perspective intéressante lorsqu'ils sont combinés aux CSRs.

Références bibliographiques

1. J. Aucher, Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, 2009
2. Sirris, Les composites : des matériaux d'avenir, `http://www.pluscomposites.eu/sites/default/files/Chronique%20technique%20-%20Partie%201%20-%20Introduction%20-%20Franc%CC%A7ais_0.pdf`, 2014, consulté le 29 avril 2017
3. M. Kaufmann, Cost/Weight Optimization of Aircraft Structures, Thesis, KTH School of Engineering Sciences, 2008
4. D. Boy, La place de la question environnementale dans le débat public, Regards croisés sur l'économie, vol. 2, no. 6, pp. 48 - 55, 2009
5. H. Park, H. Jung, J. Yu, M. Park and S.Y. Kim, Carbon fiber-reinforced plastics based on epoxy resin toughened with core shell rubber impact modifiers, e-Polymers, vol. 15, no. 6, pp.369–375, 2015
6. Y. Liu, Frontiers in Aerospace Science : Aerospace Structures and Materials, Volume 1, Bentham ebook, 2016
7. P.K. Mallick, Fiber-Reinforced Composites : Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition, CRS Press, 2007
8. J. Hale, Boeing 787 from the Ground Up, Aero, Issue 24, Quarter 04, pp. 17 - 24, 2006
9. C.A. May, Epoxy Resins Chemistry and Technology, Second Edition, Marcel Dekker, Inc, 1988
10. W. Potter, Epoxy resins, A Plastics Intitute Edition, 1970.
11. D. Quan, A. Ivankovic, Effect of core–shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer, Polymer, Vol. 66, pp. 16-28, 2015
12. J. Yang, Literature Review of Epoxy Toughening, 1998
13. P.K. Mallick, Composites Engineering Handbook, Marcel Dekker, Inc, 1997
14. J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, Introduction à la science des matériaux, Troisième Edition, Presse Polytechnique et Universitaire Romane
15. D. Hull, T.W. Clyne, An Introduction to Composite Materials, Second Edition, Cambridge University Press, 1996
16. L. Gendre, Les grandes familles de matériaux composites, Université Paris-Saclay, 2011
17. M. Malha, Mise en oeuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres de Doum, Thèse, Université Mohammed V - Adgal, 2013
18. P.-E. Bourban, Matériaux composites à matrice organique : constituants, procédés, propriétés, Presse Polytechnique et Universitaire Romane, 2004
19. M. Eriksson, Polymères, Détermination des propriétés et applications des composites, 2009

20. C. Tephany, Analyse de la formabilitité de renforts composites à base de fibres naturelles, Thèse, Université d'Orléans, 2014
21. J.-M. Berthelot, Mécanique des Matériaux et Structures Composites, Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancés, 2010
22. L. Gendre, Matériaux composites et structures composites, Université Paris-Saclay, 2011
23. F.C. Campbell, Structural Composites Materials, Introduction to Composite Materials, ASM International, 2013.
24. L. Gornet, Généralités sur les matériaux composites, Engineering School, 2008
25. F. Huss, Additifs et adjuvant, `http://schwendiplasturgie.free.fr/cours/dupetroleauxplastiques/Du%20Pétrole%20aux%20Plastiques.html?AdditifsetAdjuvants.html`, 2013, consulté le 01 mai 2017
26. P. Krawczak, Etude de la contribution de l'interface à la cohésion de composites à matrice organique et fibres de verre, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1993
27. J. Segurado, J. LLorca, A computational micromechanics study of the effect of interface decohesion on the mechanical behavior of composites, Elsivier, Acta Materialia, Vol. 53, 4931–4942, 2005
28. K. Bonnay, N. Despringre, Y. Chemisky, F. Meraghni, Interfacial damage and load transfermodeling in short fiber reinforced composites, ECCM17 - 17th European Conferenceon Composite Materials, 2016
29. D.C. Nguyen, Caractérisation de l'interface fibre/matrice. Application aux composites polypropylène/chanvre, Thèse, Université de Technologie de Troyes, 2016
30. M. F. Ashby, Material Selection in Mechanical Design, Fourth Edition, Elsevier, 2011
31. A.K. Kaw mechanics of composites materials, Second edition, Taylor & Francis, 2006
32. H.F. Mark, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Third Edition, John Wiley & Sons, 2002.
33. C.B. Thompson, Analysis of the Mechanical Properties of DGEBF/4,4'-DDS Thermoset Systems as a Function of Cure Rate, Thesis, University of Southern Mississippi, 2015
34. Y. Zhang, C. Shang, X. Yang, X. Zhao, W. Huang, Morphology and properties of TGDDM/DDS epoxy systems toughened by amino-bearing phenyl silicone resins, Journal of Material Sciences, Vol. 47, pp. 4415–4427, 2012
35. B. Dobinson, W. Hofmann, B.P. Stark, The Determination of Epoxide Groups : Monographs in Organic Functional Group, Volume 1, Pergamon Press, 1969
36. M. González González, J. Carlos Cabanelas and J. Baselga, Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), 2012
37. G. M. Odegard, A. Bandyopadhyay, Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites, Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, Vol. 49, pp. 1695–1716, 2011
38. M.A. Boyle, C.J. Martin, John.D. Neuner, Epoxy Resin, pp 79 - 89
39. A. Jonas, LMAPR2019 - Polymer Science and Engineering - "Physics" part, Université catholique de Louvain, 2015
40. K. Shree Meenakshi, E. Pradeep Jaya Sudhan, Development of novel TGDDM epoxy nanocomposites for aerospace and high performance applications – Study of their thermal and electrical behaviour, Arabian Journal of Chemistry, Vol 9, pp. 79–85, 2016
41. F. Mustata, I. Bicu, Multifunctional Epoxy Resins : Synthesis and Characterization, Institute of Macromolecular Chemistry, 1999

42. T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, European Coatings Handbook, Ulrich Zorll (Ed.), 2000

43. J. Cheng, J. Li, J.Y. Zhang, Curing behavior and thermal properties of trifunctional epoxy resin cured by 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone, eXPRESS Polymer Letters Vol.3, No.8, pp. 501–509, 2009

44. J. Gotro, Epoxy Cure Chemistry Part 4 : Nucleophiles in Action, `https://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/`, 2014, consulté le 14 mai 2017

45. R.J. Morgan and E.T. Mones, The Cure Reactions, Network Structure, and Mechanical Response of Diaminodiphenyl Sulfone-Cured Tetraglycidyl 4,4'Diaminodiphenyl Methane Epoxies, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 33, 999-1020, 1987

46. Bryan Bilyeu, W. Brostow, K.P. Menart, Epoxy thermosets and their applications I : chemical structures and applications, Journal of Materials Education, Vol. 21, No. 5/6, pp 281-286

47. C. Barrière et F. Dal Masor, Résines époxy réticulées par des polyamides : structure et propriétés, Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 52, No. 3, 1997

48. X. Wang, I.K. Gilham, Competitive Primary Amine/ Epoxy and Secondary Amine/Epoxy Reactions : Effect on the Isothermal Time-to-Vitrify, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, pp. 2267-2277, 1991

49. R. Sellak, Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice, Thèse, Université du Maine, 2013

50. T.H. Nguyen, Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropical de composites modèles époxy/verre, Thèse, Université du Sud Toulon Var, 2013

51. H. Yan, C. Lu, D. Jing, X. Hou, Chemical degradation of TGDDM/DDS epoxy resin in supercritical 1-propanol : Promotion effect of hydrogenation on thermolysis, Polymer Degradation and Stability, Vol. 98, pp. 2571-2582, 2013

52. G.D. Smith, D. Bedrov, Relationship Between the α- and β-Relaxation Processes in Amorphous Polymers : Insight From Atomistic Molecular Dynamics Simulations of 1,4-Polybutadiene Melts and Blends, Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, Vol. 45, pp. 627–643, 2007

53. M.R. Dusi, R.M. Galeos, M.G. Maximovich, Physiorheological Characterization of a Carbon/ Epoxy Prepreg System, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, pp. 1847-1857, 1985

54. D. Ratna, Epoxy Composites : Impact Resistance and Flame Retardancy, Rapra Technology, Vol. 5, No. 5, 2005

55. A. Apicella, P. Masi, L. Nicolais, Rheological behaviour of a commercial TGDDM-DDS based epoxy matrix during the isothermal cure, Rheol Acta, Vol. 23, pp. 291- 296, 1984

56. A.J. Franck, Rheology of Thermosets, TA Instruments, 2004

57. C.S. Wu, Effect of processing variables on thermal and viscoelastic properties in TGDDM/DDS epoxy system, Journal of the Chinese Institute of Engineers, Vol. 18, No. 2, pp. 257-264, 1975

58. D. Serrano, D. Harran, On the Increase of Viscoelastic Modulus With Advancement of Reaction of an Epoxy Resin, Polymer Engineering and Science, Vol. 29, No. 8, 1989

59. R. Mezzenga, A. Luciani, J.-A. Manson, Phase Separation and Gelation of Epoxy Resin/-Hyperbranched Polymer Blends, Polymer Engineering and Science Vol. 42, No. 2, 2002

60. G.A. George, P. Cole-Clarke, N. St. John, G. Friend, Real-Time Monitoring of the Cure Reaction of a TCDDM/ DDS Epoxy Resin Using Fiber Optic FT-IR, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, pp. 643-657, 1991
61. C.J. Debakker, G.A. George and N.A. St John, The kinetics of the cure of an advanced epoxy resin by Fourier transform Raman and near-IR spectroscopy, Spectrochimica, Vol.49A ,No .5/6, pp. 739-752, 1993
62. B. Bilyeu, Characterisation of cure kinetics and physical properties of a high performance, glass fiber-reinforced epoxy prepreg and a novel fluorine-modified, amine-cured commercial epoxy, Thesis, University of North Texas, 2003
63. M.L. Costa, L.C. Pardini, M.C. Rezende, Influence of Aromatic Amine Hardeners in Cure Kinetics of an Epoxy Resin Used in Advanced Composites, Material Research, Vol. 8, No. 1, pp. 65-70, 2005
64. M. Opalicki, J.M. Kenny, and L. Nicolais, Cure Kinetics of Neat and Carbon-Fiber-Reinforced TCDDM/DDS Epoxy Systems, Journal of Applied Polymerscience, Vol. 61, pp. 1025-1037, 1996
65. M. Urbaniaka, relationship between the glass transition temperature and the conversion degree in the curing reaction of the EPY epoxy system, Polimery, Vol. 56, No. 3, 2011
66. C. Bailly, LMAPR2010 - Polymer Processing, Université catholique de Louvain, 2016
67. E. Chauray, Amélioration de la ténacité de matrices organiques réticulées sous rayonnement ionisant, par incorporation d'un thermoplastique, Thèse, Université de Bordeaux I, 2003
68. W. Ballout, J. Horion, P. Van Velthem, Toughening Epoxy Resins, Influence of toughening agents on resulting morphologies and mechanical properties, Université catholique de Louvain
69. R.J. Morgan, Structure-Property Relations of Epoxies Used as Composite Matrices, University of Californi, 1985
70. T. Pardoen, Introduction to the Deformation and Fracture of Materials, Cours LMAPR 2481, Université catholique de Louvain, 2015
71. A.J. Kinloch, R.J. Young, Fracture Behaviour of Polymers, Springer SCience + Buisness Media, 1995
72. J. Lilley, D.G. Holloway, Crazing in epoxy resins, Philosophical, Magazine, Vol. 28, No. 1, pp. 215-220, 1973
73. R.J. Morgan, J.E. O'Neal, Microscopic Flow and Failure Processes in Polymer Glasses, McDonnel Duglas Research Laboratories, 1977
74. R.J. Morgan, J.E. O'Neal, B.B. Millers, The structure, modes of deformation and failure, and mechanical properties of diaminodiphenyl sulphone-cured tetraglycidyl 4,4'diaminodiphenyl methane epoxy, Journal of Material Science, Vol. 14, pp. 109 - 124, 1979
75. W.D. Bascom, R.L. Cottington, R.L. Jones, P. Peyser, The Fracture of Epoxy- and Elastomer-Modified Epoxy Polymers in Bulk and as Adhesives, Journal of Polymer Science, Vol. 19, pp. 2545-2562, 1975
76. S. Yamini and R.J. Young, Stability of crack propagation in epoxy resins, Polymer, Vol 18, 1997
77. J.-L. Halary, F. Lauprêtre, L. Monnerie, Mécanique des matériaux polymères, Collection Echelle, Belin, 2015
78. A.C. Fischer-Cripps, Introduction to Contact Mechanics, Second Edition, Springer US, 2007

79. J.H. Hodgkin, G.P. Simon, R.J. Varley, Thermoplastic toughening of epoxy resins : a critical review, Polymers for Advanced Technologies, Vol. 9, No. 1, pp. 3-10, 1998

80. R.A. Pearson and A.F. Yee, Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies : 1. Modification using poly(phenylene oxide), Polymer, Vol. 34, No. 17, 1993

81. A. Zotti, S. Zuppolini, M. Zarrelli and A. Borriello, Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives, 2016

82. M. Rutnakornpituk, Thermoplastic Toughened Epoxy Networks and Their Toughening Mechanisms in Some Systems, Naresuan University, Journal, Vol. 13, No. 1, pp. 73-83, 2005

83. B.J. Smith and S.A. Hesp, Crack Pinning in Asphalt Mastic and Concrete, Regular Fatigue Studies, Transportation Research Record 1728, Paper No. 00-1233

84. F.F. Lange, The interaction of a crack front with a second-phase dispersion, Philosophical Magazine, Vol. 22, No. 179, pp. 983-992, 1970

85. A.G. Evans, The Strength of Brittle Materials Containing Second Phase Dispersions, University of California, 1972

86. L.R.F. Rose, Crack reinforcement by distributed springs, Journal of the Mechanics and Physics of Solidss, Vol. 35, No. 4, pp. 383–405, 1987

87. M. Quaresimina, K. Schulteb, M. Zappalortoa, S. , Toughening mechanisms in polymer nanocomposites : From experiments to modelling, Composites Science and Technology, Vol. 123, pp. 187–204, 2016

88. B. J. Cardwell, A.F. Yee , Toughening of epoxies through thermoplastic crack bridging, Journal of Material Science, Vol. 33, pp. 5473– 5484, 1998

89. Z.B. Ahmad, M.F. Ashby, P.W.R. Beaumont, The contribution of particle-stretching to the fracture toughness of rubber modified polymers, Scripta Metallurgica, Vol. 20, No. 6, pp. 843-848, 1986

90. J.A. Cecere, J.E. McGrath, Application of a series of novel curing agent andtoughing modified for epoxy resin, Polymer Preprints, Vol. 27, pp. 299-314, 1986

91. A.G. Evans and K.T. Faber, Crack Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials, Journal of the American Ceramic Society ,Vol. 31, pp. 565–76, 1983

92. S. Chaudhary, S. Parthasarathy, D. Kumar, C. Rajagopal, P. Roy, Simple toughening of epoxy thermosets by preformed thermoplastics, Society of Plastics Engineers, 2014

93. Q. Qin, J. Ye, Toughening Mechanisms in Composite Materials, Elsevier Science & Technology, 2015

94. H.R. Brown, J.A. Schneider, T.L. Murphy, Experimental studies of the deformation mechanisms of core-shell rubber-modified diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy at cryogenic temperatures, Journal of Composite Materials, Vol. 48, No. 11, 1279-1296, 2014

95. J. Wang, D. Magee, and J.A. Schneider, Dynamic Mechanical Properties and Fracture Surface Morphologies of Core-Shell Rubber (CSR) Toughened Epoxy at Liquid Nitrogen (Ln2) Temperatures, 2009.

96. R.A. Pearson C. K. Riew, J. K. Gillham, Toughened Plastics I : Science and Engineering, Advances in Chemistry Series 233, Ch. 17, p. 405, 1993.

97. Q. Guo, Effect of curing agent on the phase behaviour of epoxy resin/phenoxy blends, Polymer, Vol. 36, No. 25, pp. 3753-4760, 1995

98. E.M. Woo, H.K. Hseih, Morphology development in epoxy/polymer systems : thermosetting epoxy micro particles with a thermoplastic shell, Polymer, Vol. 39, No. I, pp. 7-13, 1998

99. H.K. Hseih, C.C. Su, E.M. Woo, Cure kinetics and inter-domain etherification in an amine-cured phenoxy/epoxy system, Polymer, Vol. 39, No. 11, pp. 2175-2183, 1998
100. V. Dixit, A.K. Nagpal, R. Singhal, Influence of phenoxy modifier on mechanical, electrical and morphological properties of epoxy/DDS system, International Journal of Plastics Technology, Vol. 14, No. 1, pp. 38-52, 2010
101. S.K. Siddhamalli, T. Kyu, Toughening of thermoset/thermoplastic composites via reaction induced phase separation : Epoxy/phenoxy blends, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 77, No. 6, pp. 1257-1268, 2000
102. C.H. Teng, and F.C. Chang, Single-phase and multiple-phase thermoplastic/thermoset polyblends : 1. Kinetics and mechanisms of phenoxy/epoxy blends, Polymer, Vol.34, No. 20, pp. 4291-4299, 1993
103. C.H. Teng, and F.C. Chang, Single-phase and multiple-phase thermoplastic/thermoset polyblends : 2. Morphologies and mechanical properties of phenoxy/epoxy blends, Polymer, Vol. 37, No. 12, pp. 2385-2394, 1996
104. J. Sacrez, influence de différents additifs polymères en vue d'améliorer la ténacité d'une résine époxy de haute performance, Travail de fin d'étude, Université catholique de Louvain, 2015
105. D.W. Wong, L. Lin, P.T. McGrail, T. Peijs, P.J. Hogg, Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, Vol. 41, No. 6, pp. 759-767, 2010
106. P. Van Velthem, W. Ballout, J. Horion, Y.A. Janssens, V. Destoop, T. Pardoen, C. Bailly, Morphology and fracture properties of toughened highly crosslinked epoxy composites : A comparative study between high and low Tg tougheners, Composites Part B : Engineering, Vol. 101, pp. 14-20, 2016
107. M. Pramanik, E.W. Fowler, J.W. Rawlins, Cure kinetics of several epoxy–amine systems at ambient and high temperatures, Journal of Coatings Technology and Research, Vol. 11, No. 2, 143-157, 2014
108. L. Becu, A. Maazouz, H. Sautereau, J.G. Gerard, Fracture behavior of epoxy polymers modified with core-shell rubber particles, Journal of applied polymer science, Vol. 65, No. 12, pp. 2419-2431, 1997
109. E.R. Mafi, M. Ebrahimi, Role of core-shell rubber particle cavitation resistance on toughenability of epoxy resins, Polymer Engineering & Science, Vol. 48, No. 7, 1376-1380, 2008
110. J.Y. Qian, R.A. Pearson, V.L. Dimonie, M.S. El Aasser, Synthesis and application of core–shell particles as toughening agents for epoxies. Journal of applied polymer science, Vol. 58, No. 2, pp. 439-448, 1995
111. E.D. Bain, D.B. Knorr, A.D. Richardson, K.A. Masser, J. Yu, J.L. Lenhart, Failure processes governing high-rate impact resistance of epoxy resins filled with core–shell rubber nanoparticles, Journal of materials science, Vol. 51, No. 5, pp. 2347-2370, 2016
112. G. Pena, A. Eceiza, A. Valea, P. Remiro, P. Oyanguren, I. Mondragon, Control of morphologies and mechanical properties of thermoplastic modified epoxy matrices by addition of a second thermoplastic, Polymer international, Vol. 52, No. 9, pp. 1444-1453, 2003
113. A. Bahrami, F. Cordenier, P. Van Velthem, W. Ballout, T. Pardoen, B. Nysten, C. Bailly, Synergistic local toughening of high performance epoxy-matrix composites using blended block copolymer-thermoplastic thin films. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, Vol. 91, pp. 398-405, 2016
114. I. Babaei, C. Bailly, W. Ballout, J. Devaux, P. Van Venthem, Synergistic effect between phenoxy and CNTs on the delamination toughness of modified epoxy based composites, Master thesis, Université catholiqie de Louvain, 2016

115. B.T. Marouf, R.A. Pearson, R. Bagheri, Anomalous fracture behavior in an epoxy-based hybrid composite. Materials Science and Engineering : A, Vol. 515, No. 1 , pp. 49-58, 2009

116. D. Carolan, A. Ivankovic, A.J. Kinloch, S. Sprenger, A.C. Taylor, Toughening of epoxy-based hybrid nanocomposites, Polymer, Vol. 97, pp. 179-190, 2016

117. J.L. Tsai, B.H. Huang, Y.L. Cheng, Enhancing fracture toughness of glass/epoxy composites for wind blades using silica nanoparticles and rubber particles, Procedia Engineering, Vol. 14, pp. 1982-1987, 2011

118. J.L. Tsai, B.H. Huang, Y.L. Cheng, Enhancing fracture toughness of glass/epoxy composites by using rubber particles together with silica nanoparticles, Journal of composite materials, Vol. 43, No. 25, pp. 3107-3123, 2009

119. D. Quan, R.A. Pearson, A. Ivankovic, Interaction of toughening mechanisms in ternary nanocomposites, Polymer Composites, 2017

120. D. Quan, D. Carolan, C. Rouge, M. Murphy, A. Ivankovic, Carbon nanotubes and core–shell rubber nanoparticles modified structural epoxy adhesives, Journal of Materials Science, pp. 1-16, 2016

121. Huntsman, Advanced Materials Technical Datasheet, Araldite® MY 721 Resin, 2015

122. Huntsman, Advanced Materials, Aradur 9664-1 , 2013

123. InChem Corporation, InChemRez Phenoxy PKHP-200, Micronized Phenoxy Resin

124. Gabriel Performance Product, `https://www.gabrielchem.com/products/phenoxy-resin/products/standard-solid-grades/pkhp-200-powder/`, 2017, consuslté le 5 mars 2017

125. T. Ueda, T. Ooue, Pressure-sensitive conductive ink composition, Brevet US 20010015423 A1, 2001

126. Kaneka Belgium NV, Kane Ace MX Our Tougheners for Your Thermoset Application, 2016

127. N. Miyatake, New advances in core-shell rubber toughening for epoxy resins, Jec Magazine Composites, No. 79, pp. 85-87, 2013

128. R.H. Grubbs, C.W. Bielawski, ABA triblock and diblock copolymers and methods of preparing the same, Brevet US 6410666 B1, 2002

129. Kaneka Texas Corporation, Kane Ace® MX 416

130. S. Hermans, A. Delcorte, Materials and molecules analysis, LMAPR 2011, Université catholique de Louvain, 2016

131. ASTM D5045-99 , Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release rate of Plastic Materials, ASTM International

132. De Histology, Electron Microscopy, `http://dehistology.blogspot.be/2011/06/electron-microscopy.html`, 2011, consulté le 15 avril 2017

133. E. Girard-Reydet, J.P. Pascault and H. Sautereau, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 65, pp. 2433-2445, 1997

Annexes

8.7.1 Courbes de viscosité

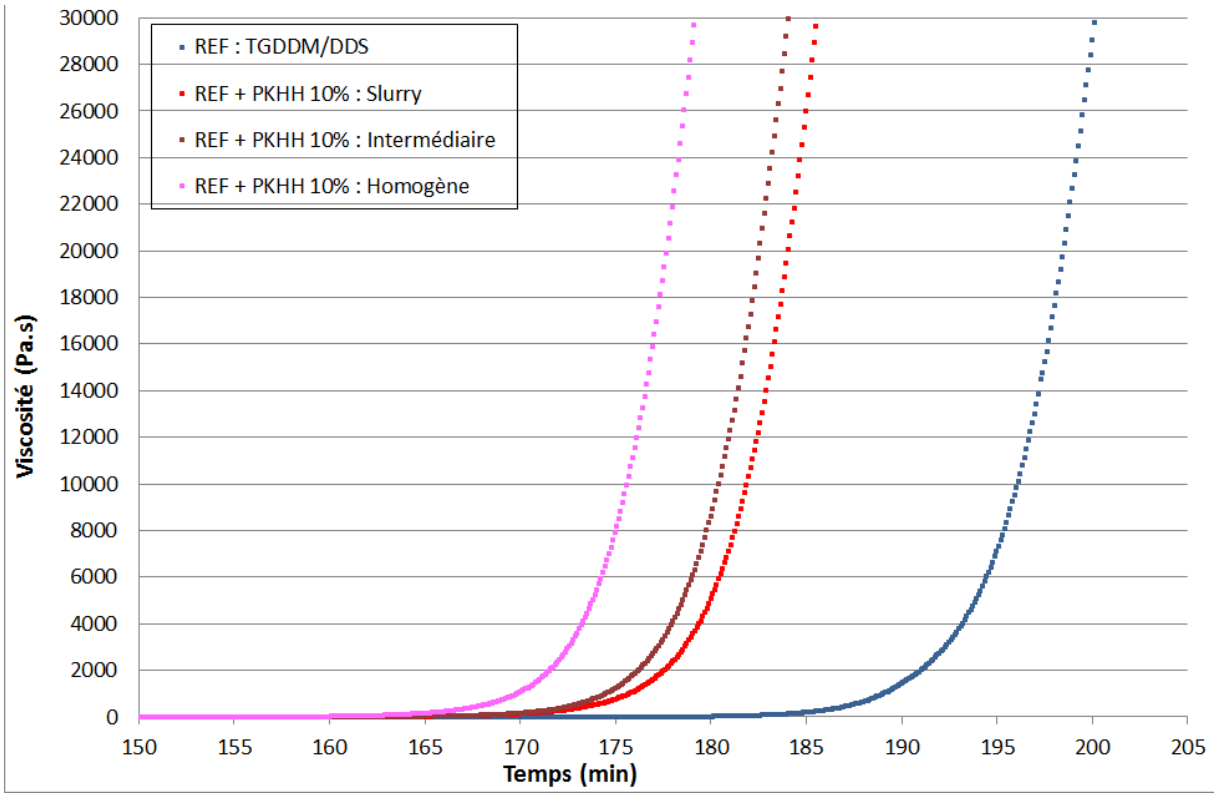

FIGURE 8.23 – Graphe de la viscosité de la résine en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec 10% de particules de PKHH

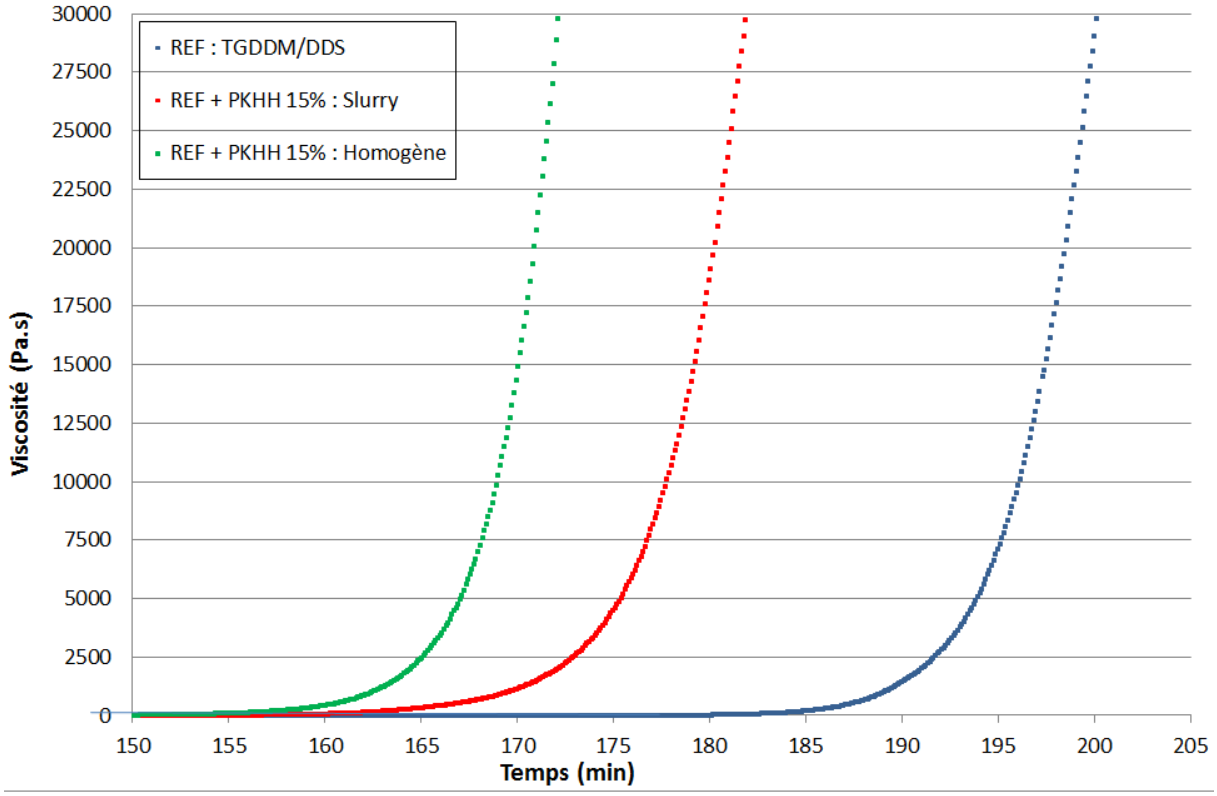

FIGURE 8.24 – Graphe de la viscosité de la résine en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec 15% de particules de PKHH

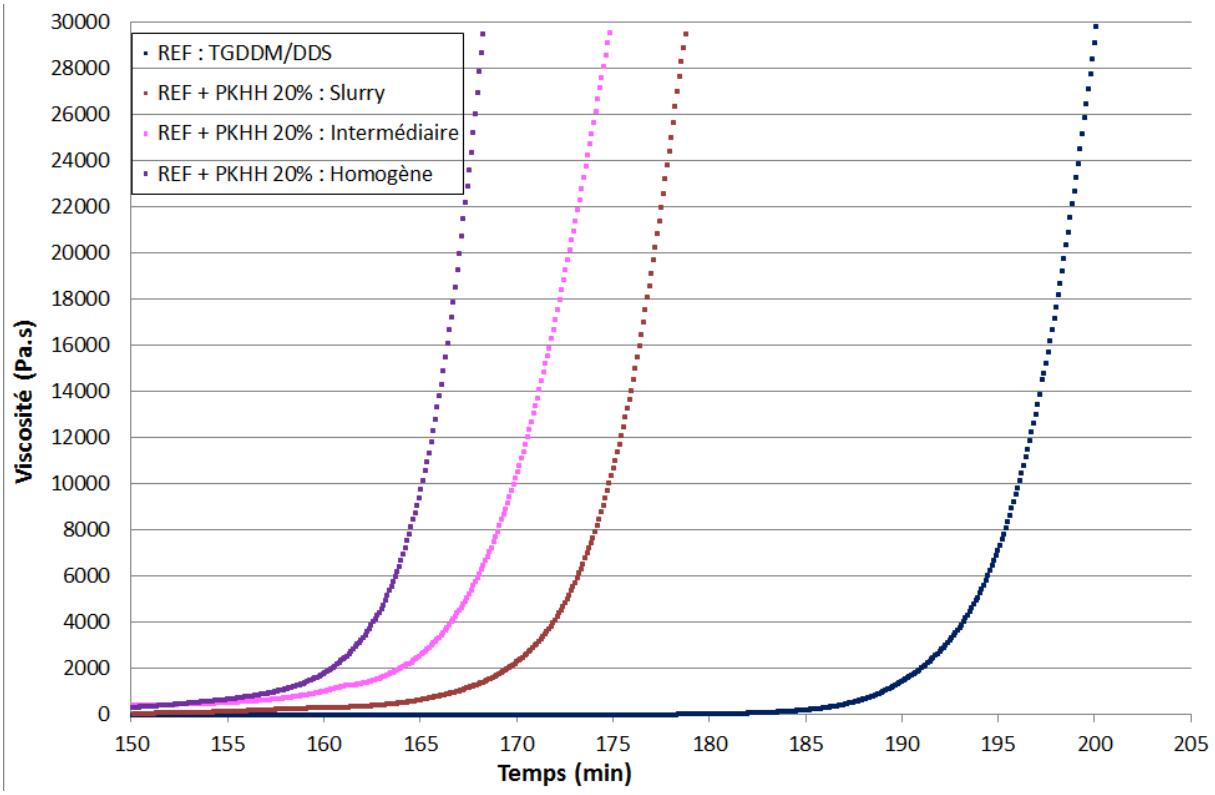

FIGURE 8.25 – Graphe de la viscosité de la résine en fonction du temps à 150°C pour les systèmes époxy modifiés avec 20% de particules de PKHH

Rue Archimède, 1 bte L6.11.01, 1348 Louvain-la-Neuve **www.uclouvain.be/epl**