

École polytechnique de Louvain

Analyse des propriétés physico-chimiques de résines époxy biosourcées

Author: **Lancelot DE HALLEUX**

Supervisor: **Christian BAILLY**

Readers: **Thomas PARDOEN, Pascal VAN VELTHEM**

Academic year 2018–2019

Master [120] in Chemical and Materials Engineering

Remerciements

En préambule de ce mémoire, je tenais à adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce mémoire.

Pour commencer, ces remerciements vont au corps professoral de l'EPL pour la richesse et la qualité de leur enseignement.

Je tiens à remercier grandement mon promoteur de ce mémoire, Monsieur Christian Bailly, Professeur Ordinaire à l'Ecole Polytechnique de Louvain (EPL) de l'Université Catholique de Louvain (UCL) pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

J'adresse particulièrement mes remerciements à Monsieur Pascal Van Velthem pour son soutien, son encadrement et ses aides indénombrables tout au long de ce travail. Il a toujours su m'accorder une oreille attentive et ce mémoire ne serait pas ce qu'il est sans son temps accordé à ma personne.

Je remercie également chaleureusement Monsieur Wael Ballout pour ces précieux conseils et ses pistes de réflexion. Il a été d'une grande présence dès le début de ce mémoire.

Je remercie Madame Sabine Bebelman pour son aide avec la spectroscopie infrarouge, Madame Colette Douchamps pour son aide lors de la déposition métallique nécessaire pour les observations SEM et Monsieur Paul Rouster pour les précieux conseils et l'élaboration des charges d'halloysite traitées.

J'adresse aussi ma gratitude à Nicolas Marchal et Shana Massar pour leur présence motivante tout au long de l'année.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents qui m'ont soutenu pendant la réalisation de mon travail de recherche et pour leurs encouragements durant mes cinq années d'études.

Abstract

Epoxy resins are widely used today as composite matrices. They have excellent properties that enable them to be indispensable in many fields of activity. However, in a context of climatic awareness, their recycling difficulties and the toxicity of some of their components push researchers to develop biosourced epoxy resins.

This thesis studies the physico-chemical characteristics of two epoxy resins using the DSC, DMA TGA, FTIR characterization techniques and a rheometer and chooses one of them, the most adapted to the RTM, to determine a suitable curing cycle. This cycle is based on a TTT diagram designed by analyzing the rheological behavior and kinetics of crosslinking of the epoxy system.

Finally, this work analyzes the impact on performance of the addition of 3% of nanotubes of neat or chemically modified halloysite. The dispersion is not affected by the treatment of nanotubes. The kinetics are slightly slowed down and the crosslinking level is lower with the filler. Nanotubes delay the increase of the viscosity of the system and the low filler content does not impact the thermal stability and the storage modulus is slightly higher with the addition of the filler.

Résumé

Les résines époxy sont grandement utilisées de nos jours comme matrices pour composite. Elles possèdent d'excellentes propriétés qui leur permettent d'être indispensable dans de nombreux domaines d'activités. Cependant, dans un contexte de prises de conscience climatique, leurs difficultés de recyclage et la toxicité de certains de leurs composants poussent les chercheurs à élaborer des résines époxy biosourcées.

Ce mémoire étudie les caractéristiques physico-chimiques de deux résines époxy en utilisant les techniques de caractérisation par DSC, DMA TGA, FTIR et rhéométrie et choisi l'une d'entre elles, la plus adaptée au procédé de mise en oeuvre RTM, pour lui déterminer un cycle de cuisson adapté. Ce cycle se base sur un diagramme TTT conçu en analysant le comportement rhéologique et la cinétique de réticulation du système époxy.

Pour finir, ce travail analyse l'impact sur les performances de l'ajout de 3% de nanotubes d'halloysite traités ou non. La dispersion ne semble pas impactée par le traitement des nanotubes. La cinétique est faiblement ralentie et le taux réticulation est plus faible avec les charges. Les nanotubes retardent l'augmentation de la viscosité du système et le faible taux de charge n'impacte pas la stabilité thermique et le module de conservation est légèrement supérieur avec l'ajout de ces charges.

Table des matières

Liste des abréviations	viii
Liste des symboles	x
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiv
1 Introduction	1
2 État de l’art et théorie	3
2.1 Systèmes époxy	3
2.1.1 Résines époxy	3
2.1.2 Durcisseur	4
2.1.3 Mécanisme	5
2.1.4 Phénomènes physiques et diagramme TTT	7
2.2 Résine biosourcée	9
2.2.1 Résines époxy biosourcées	9
2.2.2 Agents durcisseurs biosourcés	15
2.3 Fibres végétales	16
2.3.1 Description des fibres naturelles	17
2.3.2 Avantages	19
2.3.3 Inconvénients	19
2.4 Amélioration de la résine	20
2.4.1 Nanoparticules de thermoplastique	20
2.4.2 Nanoparticules inorganiques	20
2.4.3 Impacts des nanoparticules d’halloysite sur les propriétés du composite	20
2.5 Procédé RTM	22
2.5.1 Description du procédé	22
2.5.2 Avantages	23

2.5.3	Inconvénients	23
2.6	Théorie	24
2.6.1	Analyse Cinétique	24
2.6.2	Analyse Rhéologique	29
3	Matériaux et méthodes	31
3.1	Matériaux	31
3.1.1	Résines	31
3.1.2	Durcisseurs	32
3.1.3	Charges	32
3.2	Méthode et Techniques de caractérisation	33
3.2.1	Mélanges	33
3.2.2	DSC	34
3.2.3	DSC Modulée (MDSC)	35
3.2.4	Analyse rhéologique	38
3.2.5	FTIR	39
3.2.6	DMA	40
3.2.7	TGA	40
3.2.8	SEM	42
4	Résultats et discussions	44
4.1	Caractérisation des résines et durcisseurs par FTIR	45
4.1.1	Résines époxy	45
4.1.2	Durcisseurs	47
4.2	Sélection du système époxy le plus adapté	50
4.3	Analyse de réticulation par DSC	53
4.3.1	Analyse de la post-cuisson	53
4.3.2	Détermination de la conversion en fonction du temps	55
4.3.3	Détermination de la T_g en fonction de la conversion	57
4.3.4	Mode isotherme	59
4.4	Analyse rhéologique	62
4.4.1	Le point de Gel	62
4.5	Cycle de cuisson	65
4.5.1	Diagramme TTT	65
4.5.2	Proposition de cycle	67
4.6	Amélioration des propriétés avec l'halloysite	70
4.6.1	Dispersion	70
4.6.2	Cinétique et conversion	70
4.6.3	Viscosité	73
4.6.4	Stabilité thermique	75
4.6.5	Propriétés mécaniques	75

Liste des abréviations

BPA	Bisphénol A
DETA	diethylenetriamine
DGEBA	Bisphénol A diglycidyl éther
DGEEBF	Bisphénol F diglycidyl éther
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DMSO	Diméthylsulfoxyde
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
GEGA	Acide gallique
h-HNT	Nanotubes d’halloysite hydroxylé
HNT	Nanotubes d’halloysite
IG 810	Système InfuGreen 810
MDA	Diaminodi-phenylmethane
MDSC	Modulate Differential Scanning Calorimetry
MMP	Acide méthylméopimarate
MPA	Acide maléopimarique
PDA	Isophorone Diamine
PET	Polyéthylène terephthalate
PEI	Poly(éthylène imine)
RTM	Resin Transfert Molding
SEM	Microscope électronique à balayage
SR 56	Système SR GreenPoxxy 56
TGA	Thermogravimetric analysis
TTT	Temps-Température-Transformation
UE	Union Européenne
US 4771	Durcisseur UltraSlow 4771

Liste des symboles

A_1, A_2, A_3	Amines primaire, secondaire et tertiaire
Cat	Catalyseur
C_0	Catalyseur possédant des liaisons OH ou NH présent initialement dans le mélange
C_p	Capacité calorifique
$Diff$	Facteur de diffusion
E	Groupements époxydes
E	Energie d'activation
f	Fonctionnalité
G'	Module de stockage
G''	Module de perte
G-OH	Groupements hydroxyles formés pendant la réaction
H	Enthalpie
H_T	Enthalpie totale de la réaction
H_p	Energie de la réaction de la cuisson partielle
H_s	Energie de la réaction de la seconde cuisson
H_c	Facteur de connectivité de Horie
k	Constante de vitesse
n	Ordre partiel des réactions catalytiques
m	Ordre partiel des réactions auto-catalytiques
P_g	Point de gel
R	Constante des gaz parfaits
T	Température
T_g	Température de transition vitreuse
T_{g0}	Température de transition vitreuse initiale, avant réticulation
$T_g(gel)$	Température de croisement des courbes de gélification et de vitrification
$T_{g\infty}$	Température maximale de transition vitreuse
t	Temps
$\tan\delta$	Facteur d'amortissement
$r_{\text{époxy}}$	Vitesse de réticulation
R-OH	Groupements hydroxyles initiaux dans le mélange
α	Conversion
α_{gel}	Taux de conversion relié au temps de gel
ϵ	Tangente de perte
ν	viscosité

Liste des figures

2.1	Groupe époxyde [1]	4
2.2	Réaction d'une halohydrine avec un composé hydroxylé. [2]	4
2.3	Oxydation d'un composé insaturé avec un peracide. [2]	4
2.4	Première étape de la réaction de polymérisation époxy/amine [3] . .	5
2.5	Deuxième étape de la réaction de polymérisation époxy/amine [3] .	6
2.6	Réaction d'éthérification [4]	6
2.7	Représentation d'un réseau tridimensionnel formé par un époxyde et une amine [3]	7
2.8	Diagramme TTT d'un thermodurcissable [5]	9
2.9	Structure chimique d'une molécule de DGEBA [6]	10
2.10	Structure d'une molécule de triglycéride [7].	10
2.11	Structure d'une molécule cardanol [7].	11
2.12	Molécule d'acide itaconique [8]	12
2.13	Molécule d'acide gallique [9]	13
2.14	Molécule de Vanilline [10]	13
2.15	Molécule d'acide cinnamique [11]	14
2.16	Molécule de catéchine [12]	14
2.17	Molécule d'eugénol [13]	14
2.18	Schéma représentant quelques origines de durcisseurs biosourcés. [7]	15
2.19	Schéma de l'intérieur d'une tige de Lin [14]	18
2.20	Microstructure d'une fibre de lin. θ représente l'angle microfibrillaire qui est associé à l'orientation des fibrilles de cellulose de la couche S2 par rapport à l'axe principal de la fibre. [15]	18
2.21	Cycle du procédé de mise en oeuvre RTM [16]	23
3.1	Schéma d'un DSC [17]	35
3.2	Profil de température d'un mode MDSC. [18]	36
3.3	Exemple de signaux d'une MDSC d'un échantillon de PET [19] . . .	37
3.4	Schéma du montage pour les analyses rhéologiques [20]	38
3.5	Schéma d'un FTIR [21]	39
3.6	Schéma du montage en cisaillement du DMA [22]	40
3.7	Représentation schématique d'une TGA [23]	42

3.8	Représentation schématique des électrons dans le SEM [24]	43
4.1	Spectre des bandes de fréquences pour la résine non cuite InfuGreen 810 et SR GreenPox 56	45
4.2	Spectre typique des bandes de fréquences par FTIR pour la résine DGEBA [25]	47
4.3	Spectre des bandes de fréquences pour les durcisseurs SD SurfClear et US 4771	48
4.4	Variation du flux de chaleur en fonction de la température pour deux résines différentes	50
4.5	Viscosité des systèmes SR 56 et IG 810 en fonction du temps pour différentes isothermes	52
4.6	3 post-cuissons par DSC de l'échantillon <i>IG 810</i> à 10°C/min	54
4.7	Signaux réversible et non réversible en MDSC d'une après-cuisson du système <i>IG 810</i>	54
4.8	Variation du flux de chaleur en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe	55
4.9	Taux de conversion en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe	56
4.10	Énergie d'activation en fonction de la conversion	57
4.11	Taux de conversion théorique en fonction du temps pour différentes isothermes	58
4.12	Différentes après-cuissons de cuissons partielles du système <i>IG 810</i>	59
4.13	Température de transition vitreuse en fonction de la conversion de la résine	60
4.14	Vitesse de réaction en fonction du temps pour deux isothermes à 60 et 70°C	61
4.15	Partie réversible et non-réversible en MDSC des après-cuissons des isothermes à 60 et 70°C	61
4.16	Conversion théorique en fonction du temps pour différentes températures ainsi que la conversion expérimentale en fonction du temps pour deux isothermes	62
4.17	Viscosité de la résine en fonction du temps pour différentes températures	63
4.18	Évolution de G' et de G'' en fonction du temps à 90,80,70 et 60°C	64
4.19	Comparaison du temps nécessaire pour atteindre la conversion α_{gel} en DSC et en utilisant le rhéomètre	65
4.20	Exemple de diagramme TTT pour une résine[26]	66
4.21	Diagramme TTT du système <i>IG 810</i> obtenu avec les mesures expérimentales	67
4.22	Cycle de cuisson pour le système <i>IG810</i>	68

4.23	Après-cuisson par MDSC du système <i>IG810</i> après le cycle	69
4.24	Évolution de la viscosité complexe tout au long du cycle de cuisson du système époxy	69
4.25	Image SEM du faciès de rupture du système <i>IG 810</i> avec ou sans ajout d'halloysite hydroxylé ou non. (2300 de grossissement)	71
4.26	Image SEM du faciès de rupture du système <i>IG 810</i> avec ou sans ajout d'halloysite hydroxylé ou non.(3500 de grossissement)	72
4.27	Évolution de la cinétique par DSC dynamique à 10°C/min du système <i>IG 810</i> avec ou sans charges	73
4.28	Comparaison de l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour le système <i>S810</i> avec ou sans 3% de charges d'halloysite	74
4.29	Variation de masse en fonction du temps ou de la température du système <i>S810</i> avec ou sans 3% de charges d'halloysite	76
4.30	Dérivée première de la variation de masse en fonction du temps et de la température pour le système <i>S810</i> avec ou sans 3% de charges d'halloysite	77
4.31	Courbes du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température pour le système de référence <i>IG 810</i> et les systèmes modifiés contenant 3% de charges h-HNT ou HNT	78
4.32	Image SEM du faciès de rupture du système <i>IG 810</i> avec ou sans ajout d'halloysite hydroxylé.	79

Liste des tableaux

3.1	Composition des résines	31
3.2	Propriété des résines SR GreenPoxxy 56 et InfuGreen 810	31
3.3	Composition des durcisseurs	32
3.4	Propriété des durcisseurs SD SurfClear SD 4771 Ultra Slow	32
3.5	Différents mélanges utilisés	34
4.1	Attribution des pics de fréquences.	46
4.2	Attribution des bandes de fréquences pour les durcisseurs	48
4.3	Récapitulatif des propriétés en DSC des deux systèmes	51
4.4	Enthalpie de réaction de polymérisation pour différentes vitesses de chauffe	56
4.5	Taux de conversion attribués aux différents T_g	59
4.6	Temps de gel du système <i>IG 810</i> pour différentes isothermes	63
4.7	Conversion et T_g au bout de 200 min. de cuisson à 60 et 70°C pour trois échantillons contenant aucune charge, 3% d'HNT ou 3% d'h-HNT	73

Chapitre 1

Introduction

Nous vivons dans une époque où l'impact du réchauffement climatique préoccupe de plus en plus les citoyens et par conséquence, se répercute sur les entreprises. Les ingénieurs jouent un rôle primordial pour endiguer le relâchement de CO₂ et ils ont une grande responsabilité pour minimiser au mieux l'impact environnemental de leurs prises de décision. C'est dans ce contexte de réduction de gaz à effet de serre que le choix des matériaux les plus écologiques devient une préoccupation majeure mais doit rester compatible avec les applications de ceux-ci. Les composites se sont tout de suite imposés comme candidats idéaux pour remplacer les matériaux les plus lourds et polluants. En effet, ceux-ci possèdent une multitude de propriétés remarquables qui leur permettent d'être utilisés dans les domaines de l'aéronautique, de l'automobile, de l'électronique, dans les revêtements métalliques ou encore dans l'industrie de la peinture. Les composites à base de résines époxy bicomposantes comportant un durcisseur peuvent présenter d'excellentes propriétés mécaniques, une faible densité, de bonnes résistances chimiques et thermiques et sont facilement mis en oeuvre.

Bien que les composites permettent de réduire l'impact carbone notamment en réduisant le poids de l'objet, ils sont particulièrement compliqués à recycler. Même si le recyclage est faisable, l'énergie consommée lors du recyclage peut annihiler tous les avantages gagnés pendant l'utilisation du matériaux. De plus, ces résines qui composent la partie majoritaire de ces composites sont fortement dépendantes des ressources pétrolières et le prix peut augmenter abruptement en fonction du contexte pétrolier mondial. Par ailleurs, le monomère le plus utilisé pour formuler ces résines époxy est le diglycidyle éther de bisphénol A, le DGEBA, obtenu à partir du bisphénol A qui présente une forte toxicité [27]. C'est pour toutes ces raisons que les ingénieurs essayent de remplacer ces composites pétrosourcés par des composites biosourcés, obtenus à partir des résines tirées de plantes.

Malgré le fait que les recherches sur les résines biosourcées explosent partout dans le monde, celles-ci sont bien moins connues que les synthétiques. Il y a donc un fort besoin de caractériser leurs propriétés et leurs comportements afin d'adapter leurs mises en oeuvre.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail. Son objectif est d'analyser les propriétés physico-chimiques de deux résines biosourcées afin d'obtenir le comportement cinétique et rhéologique qui permettront d'élaborer un cycle de cuisson adapté. Des pistes d'améliorations des propriétés à partir de charges d'halloysite seront discutées. Ce travail se concentre essentiellement sur la résine et s'inscrit dans le cadre d'un projet FEDER dont le but est d'offrir des alternatives biosourcées aux composites traditionnels. Un autre mémoire complémentaire s'intéresse aux fibres naturelles des composites.

La première partie du rapport résumera la théorie et l'état de l'art nécessaire pour comprendre les résultats. Elle discutera des systèmes époxy, de la résine et de son durcisseur ainsi que de leur mécanisme de réticulation. Différentes alternatives biosourcées aux résines époxy seront énumérées et leurs particularités discutées. Suivra une brève description des fibres naturelles qui permettra de mieux comprendre les enjeux de la résine dans le composite, une section sur les méthodes d'amélioration de la résine et pour finir, une description du procédé de mise en oeuvre des résines, le RTM avec ses avantages et ses inconvénients et se terminera par une discussion de la théorie sur l'analyse cinétique et rhéologique d'une résine. La deuxième partie rassemble les explications sur les matériaux et les techniques de caractérisation. La troisième est consacrée aux résultats obtenus en analysant les systèmes époxy biosourcés. Celle-ci comprend une section qui analysera les composants des résines et durcisseurs par FTIR, suivie d'une sélection du système époxy le plus adapté pour une mise en oeuvre par RTM. Une fois le système époxy choisi, une autre section déterminera un cycle de cuisson adapté en se basant sur des analyses rhéologiques et cinétiques de la réticulation plus poussées. Une dernière section étudiera la piste d'amélioration des performances de la résine avec des nanotubes d'halloysite. Pour finir, la conclusion rassemblera les résultats et interprétations obtenus.

Chapitre 2

État de l’art et théorie

2.1 Systèmes époxy

2.1.1 Résines époxy

Les résines époxy possèdent d’excellentes propriétés dans de nombreux domaines. Elles sont fortement prisées pour de multiples applications, telles que l’enrobage, le collage ou utilisées comme matrice pour des composites. En effet, ces résines possèdent d’excellentes propriétés mécaniques, électriques et chimiques face aux dégradations de l’environnement. De plus, elles possèdent une faible viscosité initiale qui facilite grandement la mise en forme de pièces complexes[2, 28].

Ces résines, de la famille des matériaux thermodurcissables, ont une structure en réseaux 3D. Celle-ci détermine les propriétés mécaniques de la résine époxy. Contrairement aux résines thermoplastiques, il n’est plus possible de remettre en forme les résines thermodurcissables une fois que ce réseau 3D est atteint. Une bonne compréhension de la réaction et de l’apparition de ce réseau 3D est donc primordiale pour pouvoir comprendre et déterminer les propriétés de la résine[29, 20].

Une résine époxy possède toujours initialement au moins un composant, le monomère époxy. Celui-ci est déterminé par la présence, dans le monomère, d’un groupe fonctionnel oxirane également appelé époxyde. Ce groupe fonctionnel est un cycle éther composé de deux atomes de carbone et d’un oxygène 2.1. Cet anneau se différencie des autres éthers parce qu’il possède une forme qui se rapproche d’un triangle équilatéral. Cette forme implique de fortes tensions sur les 3 atomes. Il y a une grande différence d’électronégativité entre les carbones et l’oxygène, ce qui rend les atomes de carbones dans le cycle fortement électrophiles. Sous présence de nucléophile, le cycle peut alors s’ouvrir facilement[2, 29, 30].

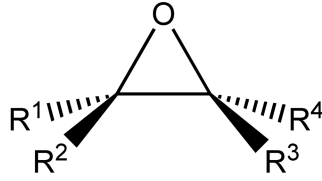


Figure 2.1: Groupe époxyde [1]

De nos jours, il existe de nombreuses manières pour former le cycle époxy. Cependant, deux réactions se démarquent des autres par leurs fortes utilisations. La première est la réaction d'une halohydrine avec un composé hydroxylé tel que l'épichlorhydrine avec du phénol ou un alcool aliphatique.[2]

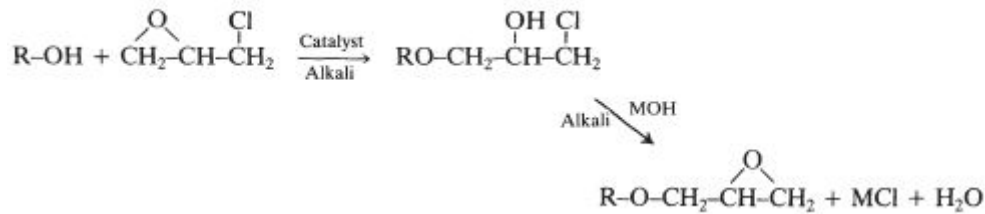


Figure 2.2: Réaction d'une halohydrine avec un composé hydroxylé. [2]

La seconde est l'oxydation d'un composé insaturé avec un peracide. Cette réaction doit se faire sous conditions précises pour éviter l'hydrolyse du composé époxy avec la formation d'un glycol.[2]

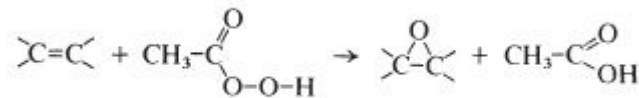


Figure 2.3: Oxydation d'un composé insaturé avec un peracide. [2]

2.1.2 Durcisseur

Il existe des résines époxy monocomposants et bicomposants. Les résines bicomposants, contrairement aux résines monocomposants qui durcissent simplement sous l'effet de la chaleur, nécessitent l'ajout d'un deuxième élément, appelé agent de réticulation ou durcisseur pour activer la polymérisation sous l'effet de la chaleur. Ces résines peuvent alors être transportées plus facilement car elles ne risquent pas de se polymériser lors du transport ou du stockage. Ces agents de réticulations

sont généralement des plus petites molécules et sont moins visqueuses. Elles ne sont pas uniques et différents types de molécules existent, tel que des polyamines, des composés phénoliques ou encore des anhydrides d'acide. Certains sont plus adaptés pour un cycle de cuisson choisi et les propriétés finales dépendent du choix du type de durcisseurs.[2]

Il est important de déterminer le dosage nécessaire de durcisseur pour la réticulation du système époxy. Pour cela, il faut connaître le nombre de groupes époxydes présents dans la résine. Plus spécifiquement, il faut connaître le poids de la résine contenant exactement une mole de groupe époxyde. Un critère, appelé poids équivalent époxy et représentant le rapport stoechiométrique entre la résine et l'agent de réticulation permet de choisir la quantité de durcisseur utilisé.[4, 20]

2.1.3 Mécanisme

La réaction de polymérisation de la résine, aussi appelée réaction de réticulation, suit un mécanisme bien connu [2, 3, 4, 5, 20, 29]. Celui-ci peut différer selon le type de durcisseur utilisé pour la formation du système époxy. Dans le cas d'une réaction entre une résine époxy et un durcisseur de type amine, 3 étapes se distinguent.

La première étape consiste à faire réagir la fonction époxyde très réactive contenue dans la résine avec l'amine primaire du durcisseur. Il y a une délocalisation des électrons des carbones vers l'oxygène, causé par les deux doublets non liants de celui-ci. Les carbones sont alors beaucoup moins encombrés, les rendant électrophiles. Face à ces carbones, l'azote de l'amine possède un doublet non-liant, le rendant nucléophile. Celui-ci va alors réagir avec le carbone le moins encombré et provoquer l'ouverture de l'époxyde. Afin de réarranger les électrons, l'oxygène va arracher un hydrogène de l'amine. Une amine secondaire et un alcool sont alors formés.

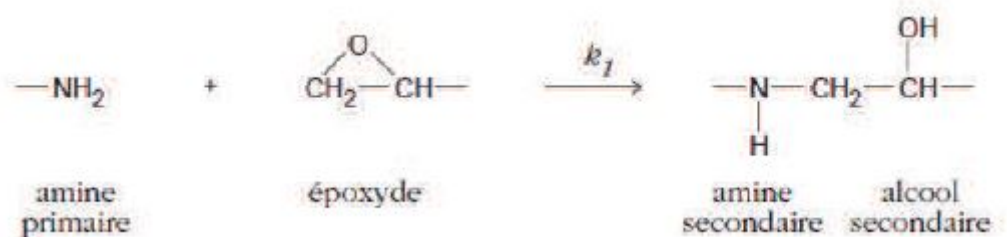


Figure 2.4: Première étape de la réaction de polymérisation époxy/amine [3]

Une fois cette première étape terminée, la seconde peut commencer. L'amine

secondaire formée réagit à nouveau avec un époxyde pour former une amine tertiaire et deux alcools.

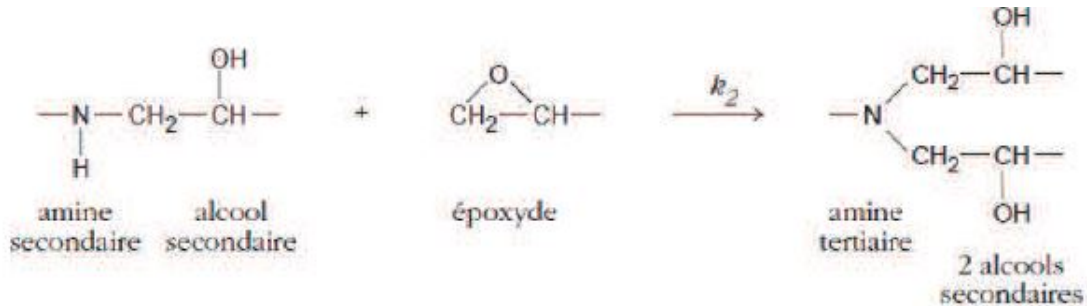


Figure 2.5: Deuxième étape de la réaction de polymérisation époxy/amine [3]

D'un point de vue cinétique, la première étape est non catalytique, contrairement à la deuxième et les deux réactions sont en compétition. Il est possible d'accélérer la réaction époxy-amine en ajoutant des groupements hydroxyles qui vont augmenter la présence de donneurs de protons. Ceux-ci peuvent se trouver dans la résine, dans le durcisseur ou même dans les impuretés.

Une toute autre réaction est possible au même moment : la réaction d'homopolymérisation des groupes époxy, appelée réaction d'éthérification. Celle-ci fait réagir l'époxyde avec un groupement hydroxyle. Catalysée par des groupements hydroxyles et par des amines tertiaires, cette réaction est peu probable car ces amines tertiaires sont encombrées stériquement. Cette réaction est négligée dans la présente étude car il n'y a pas d'excès stoechiométrique d'époxyde et cette réaction ne peut se produire que dans les stades ultimes de réticulation[2, 3, 4, 5, 29, 20, 31, 32].

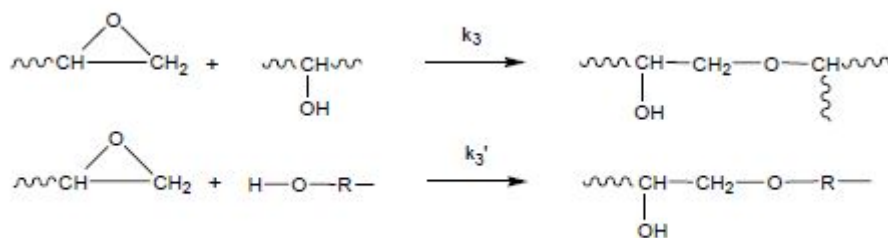


Figure 2.6: Réaction d'éthérification [4]

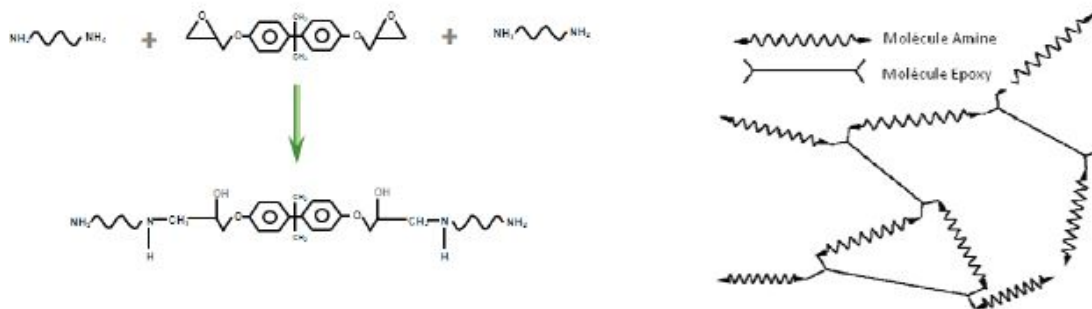


Figure 2.7: Représentation d'un réseau tridimensionnel formé par un époxyde et une amine [3]

2.1.4 Phénomènes physiques et diagramme TTT

Au cours de la réaction de polymérisation, différents phénomènes physiques apparaissent pendant la formation du réseaux (gélification, vitrification et dégradation).

Gélification

Ce phénomène décrit la transformation irréversible d'un liquide visqueux en un gel viscoélastique. Au début de la réaction, les monomères réagissent avec les amines primaires et secondaires afin de former un réseau. Ces monomères se transforment d'abord en différents oligomères. A un moment précis de la polymérisation, la gélification du réseau apparaît. Les oligomères s'unissent entre eux pour former une très grande molécule. Celle-ci prend toute la place dans résine et limite donc la mobilité des chaînes restantes. La gélification s'accompagne d'une augmentation brutale de viscosité. 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. Avant la gélification, la résine est fusible et soluble. Lors de gélification, deux fractions coexistent, l'une insoluble appelée gel et l'autre soluble appelée sol. La fraction gel est constituée d'une très grande molécule. Lorsque la réaction de polymérisation continue, la fraction sol diminue pour complètement disparaître lorsque la réticulation est complète [20, 3, 4, 5].

Vitrification

La vitrification se caractérise par le passage d'un état liquide visqueux ou d'un gel à un état vitreux provoqué par l'augmentation de la masse moléculaire. Cette température est appelée température de transition vitreuse (T_g). Au plus le

système est avancé dans son mécanisme de réticulation, au plus la transition vitreuse apparaît à des températures plus élevées. La mobilité des chaînes étant fortement réduite, le mécanisme de diffusion est profondément modifié car le centre gravité des macromolécules est figé en dessous de T_g . Seules de petites molécules peuvent encore diffuser à des vitesses inférieures de plusieurs ordre de grandeur par rapport à leur diffusion au dessus de T_g . En deçà de la température de transition vitreuse, la diffusion des espèces est fortement réduite ce qui rend l'augmentation de la conversion presque impossible. Le mécanisme de vitrification n'est pas irréversible contrairement à celui de la gélification. Il est possible de dévitrifier le système en augmentant la température et en dépassant la T_g [20, 3, 4].

Dégradation

Lorsque le système atteint de forte température, l'achèvement de la réticulation peut être empêché par l'augmentation de la dégradation thermique. La dévitrification provoque la formation d'un gel caoutchoutique qui entraîne une diminution de T_g . Cette T_g passe en dessous de la température de cuisson provoquée par la diminution la densité de réticulation ainsi que par la formation de plastifiants. La deuxième dégradation thermique, la revitrification, induit la formation de charbon qui entraîne une augmentation de la T_g à cause d'une densification ou de la volatilisation de plastifiants de faible masse molaire. [5]

Diagramme TTT

Afin de mieux connaître le comportement d'une résine et d'illustrer les principales caractéristiques du processus de réticulation, le diagramme TTT est un excellent outil. Il permet de déterminer le temps précis de l'apparition des phénomènes pour certaines isothermes. Il combine les profils rhéologiques avec les résultats obtenus en DSC pour pouvoir dresser les courbes limites. La figure 2.10 représente un diagramme TTT typique d'une résine thermodurcissable. Grâce à ce diagramme, il est possible d'obtenir rapidement les états du matériaux ainsi que les températures critiques. Celles-ci sont au nombre de trois :

- T_{g0} correspond à la température de transition vitreuse initiale du système, avant le début de la réaction.
- $T_g(gel)$ représente le moment précis où les courbes représentant les phénomènes de gélification et de vitrification se croisent.
- $T_{g\infty}$ correspond à la température maximale de transition vitreuse qui peut être atteinte.

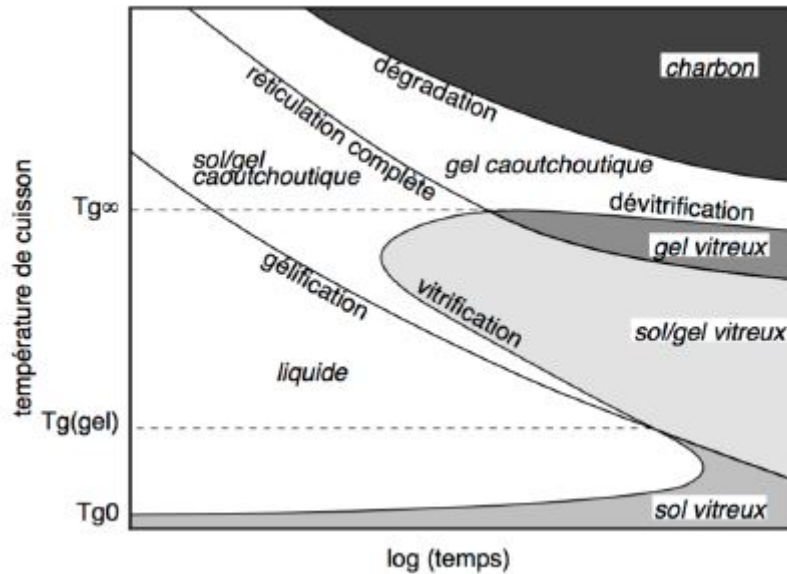


Figure 2.8: Diagramme TTT d'un thermodurcissable [5]

2.2 Résine biosourcée

Cette section va rapidement décrire quelques résines époxy et durcisseurs biosourcés, leurs origines ainsi que leurs propriétés obtenues en se basant sur des récents articles de synthèse [7, 33, 34]. Etant donné que ce domaine est en pleine expansion, cette liste n'est pas exhaustive et de nouvelles découvertes sont faites chaque semaine.

2.2.1 Résines époxy biosourcées

De nos jours, 90% des résines époxy non-biosourcées contiennent du bisphénol A (BPA), dérivé de l'épichlorhydrine [35] et 75% de la production de résine époxy se fait par condensation de la réaction de bisphénol A avec l'épichlorhydrine formant du DGEBA. Près de 67% de la masse molaire du DGEBA est dépendante des énergies fossiles [36, 37]. Par ailleurs, le BPA possède de nombreux impacts négatifs sur la santé. En effet, le BPA est un perturbateur endocrinien [27] et de nombreux pays, tel que le Canada ou la France interdisent l'utilisation du BPA dans des produits en contact avec la nourriture.

C'est dans ce contexte que les chercheurs et industries mettent tous leurs efforts dans l'élaboration de résines époxy sans bisphénol A. De nombreuses pistes

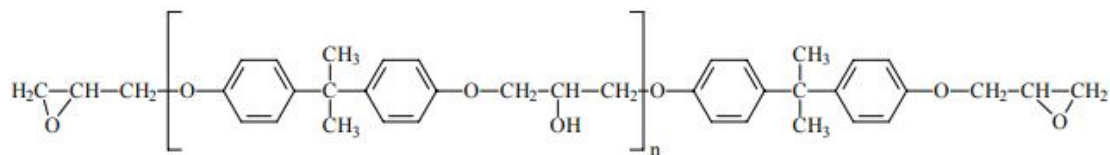


Figure 2.9: Structure chimique d'une molécule de DGEBA [6]

sont prometteuses, comme par exemple le glycérol, sous-produit du biodiesel qui est ensuite converti en épichlorhydrine. De multiples recherches ont essayé de remplacer le BPA en utilisant des composés dérivés d'huiles végétales, de lignines, de colophanes, de tanins, de sucres, de noix de cajou ou même d'acides itaconiques. Ceux-ci ont tous l'avantage d'être disponibles universellement, biodégradables et peu chers. De plus, les propriétés des réseaux qui en dérivent peuvent être similaires à celles des résines non biosourcées.

Huiles de soja L'huile de soja est le produit renouvelable le moins cher dans le monde. Il est constitué de triglycéride provenant d'acides insaturés. Les huiles végétales contenant du triglycéride peuvent être modifiées chimiquement par transestérification [38], époxydation [39, 40] et par acrylation [40]. Le triglycéride possède une structure avec trois acides gras qui deviennent des sites réactifs pour la modification avec une double liaison C=C. La méthode d'époxydation est la plus significative pour la réaction de fonctionnalisation. La résine d'échange d'ion acide, l'époxydation enzymatique et la catalyse métallique sont d'autres méthodes de conversion d'huiles végétales. Parmi celles-là, l'époxydation enzymatique est la plus effective avec une haute conversion d'oxyrane allant jusqu'à 90% [41].

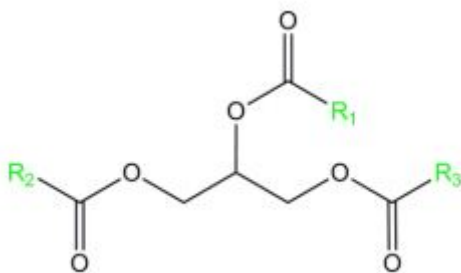


Figure 2.10: Structure d'une molécule de triglycéride [7].

Les produits à base d'huile de soja possèdent de longues chaînes aliphatiques qui entraîne de plus faibles propriétés, telles que la rigidité et la résistance, que les produits issus de la pétrochimie. Il est nécessaire alors de faire des mélanges

renouvelables/non-renouvelables pour obtenir de bonnes propriétés pour les composites [42]. Il est important de préciser qu'actuellement, la culture intensive de soja est un véritable cauchemar écologique pour les forêts primaires d'Amérique du Sud qui sont détruites au profit de cette culture. L'impact écologique des résines à base d'huiles de soja est donc non négligeable. [43]

Cardanol (noix de cajou) Le cardanol est obtenu à partir de l'acide anacardique contenu dans les noix de cajou [44]. Il contient naturellement du phénol et est donc un excellent substitut dans la préparation des résines époxy aux produits pétrochimiques à base de phénol. Il possède une particularité d'être constitué d'un mélange de molécules qui possèdent des chaînes latérales différentes (saturé (5-8%), monoène (48-49%), diène (16-17%) et triène (29-30%) qui induisent un caractère hydrophobique, propriété utile dans de nombreuses applications. [45].



Figure 2.11: Structure d'une molécule cardanol [7].

Furane Le furane, un cycle aromatique à 5 atomes, provient de la cellulose et de l'hémicellulose et peut remplacer le phényle. Les résines à base de furane, dérivées de l'alcool furfurylique et du furfural sont synthétisées à partir de rafles de maïs, de bagasse, de riz ou encore de coques d'avoine, des sous produits agricoles. Ces résines sont connues pour avoir les meilleures propriétés thermiques de toutes les résines à réticulation à température ambiante. [46, ?].

Colophane Le colophane, utilisé principalement comme adhésif, est disponible naturellement à partir de pins et autres conifères. Le colophane peut remplacer certains polymères parce qu'il possède une rigidité comparable aux composés cycloaliphatiques et aromatiques, attribuable à la structure cyclique du phénanthrène hydrogéné de l'acide résinique.

Lignine La lignine est un polymère qui, avec la cellulose et l'hémicellulose, est le principal composant du bois. La lignine est une excellente alternative au bisphénol-A notamment parce qu'elle possède une structure aromatique contenant des groupes hydroxyles, carboxyliques et phénoliques qui réagissent facilement avec l'épichlorhydrine. [47].

L'acide itaconique L'acide itaconique est produit par fermentation de glucide, c'est à dire du sucre mais historiquement, il était produit par distillation de l'acide citrique. Il possède une liaison C=C, deux groupements d'acides carboxyliques, une chaîne courte ainsi qu'aucune liaison rigide. Les études [48] montrent une plus forte réactivité et valeur d'époxy que le BPA lorsqu'il est mélangé avec des durcisseurs anhydriques.

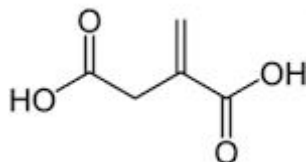


Figure 2.12: Molécule d'acide itaconique [8]

L'acide gallique L'acide gallique (GEGA) est un composé aromatique largement répandu dans les plantes. Il est fort comparable au BPA notamment parce qu'il possède un cycle benzène, trois groupes hydroxyles phénoliques et un groupe carboxylique. La résine époxy peut être synthétisée à base d'acide gallique par allylation des groupes OH suivi d'une époxydation des doubles liaisons allyliques. Les études [49, 50] montrent que le dérivé glycidyle combiné avec de l'isophorone diamine produit des résines avec une plus haute valeur de transition vitreuse que le DGEBA. Ce phénomène s'explique par la forte densité de réticulation et une plus forte fonctionnalité. Le GEGA est un excellent candidat si l'on veut améliorer la résine avec des charges de graphènes. Les fortes interactions $\pi - \pi$ [51] promeuvent la dispersion du graphène dans la matrice et servent de lien entre le graphène et l'époxy.

La vanilline La vanilline est produite industriellement à base de bois. Elle possède des cycles aromatiques qui lui donnent un gros potentiel pour produire des résines époxy avec de bonnes propriétés. Les époxy dérivés de la vanilline ont de

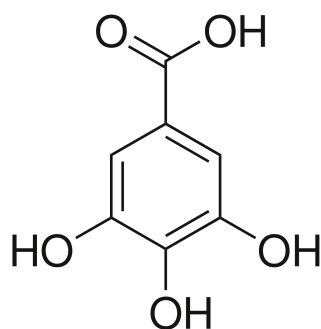


Figure 2.13: Molécule d'acide gallique [9]

plus fortes températures de transitions causées par la présence d'un groupe ester conjugué dans le cycle aromatique qui rigidifie la molécule. [52, 53]

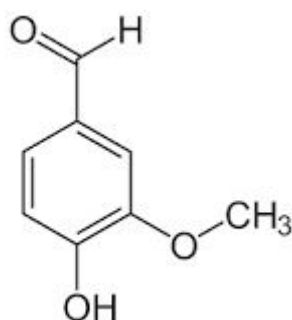


Figure 2.14: Molécule de Vanilline [10]

L'isosorbide L'isosorbide est un composé hétérocyclique synthétisé à partir de glucose et possède une structure similaire au BPA mais sans les effets perturbateurs endocriniens. Comparé au DGEBA, l'isosorbide contient des cycles aliphatiques et non aromatiques et n'est donc pas aussi rigide [54].

L'acide cinnamique L'acide cinnamique, inodore, est obtenu à base de partir de cannelle. Les études [55] montrent que les résines époxy à base d'acide cinnamique possèdent une plus faible viscosité à température ambiante, ces résines sont donc plus faciles pour les mises en oeuvre. Elles sont particulièrement prometteuses pour l'élaboration de composites avec des résines chargées très visqueuses et qui rendent la mise en oeuvre difficile.

La catéchine La catéchine, de la famille des flavonoides, peut être extraite à partir de thé vert. Cette molécule possède deux cycles benzéniques et un hétérocycle

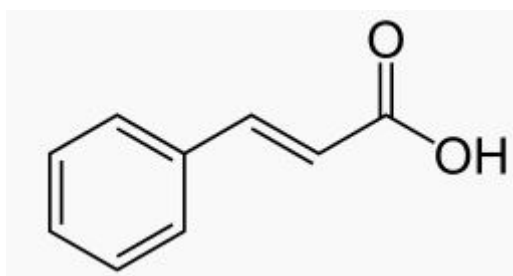


Figure 2.15: Molécule d'acide cinnamique [11]

dihydropyranane avec un groupe hydroxyle. Les résines époxy issues de catéchine possèdent une réactivité de réticulation plus élevée que le DGEBA causée par le phénomène auto-catalytique. Certaines études [56] montrent une meilleure stabilité thermique, des valeurs de T_g et des propriétés mécaniques comparable au DGEBA, même à plus haute température.

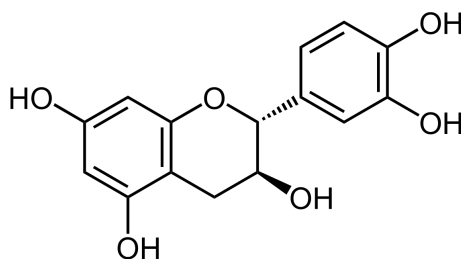


Figure 2.16: Molécule de catéchine [12]

L'eugénol L'eugénol est un composé aromatique présent de nombreuses plantes, notamment dans le clou de girofle. L'eugénol possède un groupe allyle réactif et un cycle phénolique. Les résines époxy à base d'eugénol possèdent un bas point de fusion et une excellente pureté ainsi que des propriétés mécaniques et thermiques similaires au DGBEA.

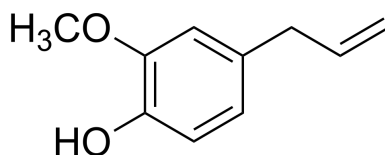


Figure 2.17: Molécule d'eugénol [13]

Sucre Le sucre est peu coûteux et possède des groupes hydroxyles permettant la formation de groupes époxy. Les résines époxy à base de glucose possèdent des valeurs de T_g plus élevées et une dureté similaire au DGEBA.

2.2.2 Agents durcisseurs biosourcés

Ces dernières années, de nombreux agents de réticulation basés sur des ressources renouvelables ont fait leur apparition. Couplés avec des résines époxy pétrolières ou biosourcées, ils ont démontré des propriétés remarquables. La figure 2.18 rassemble quelques provenances de durcisseurs.

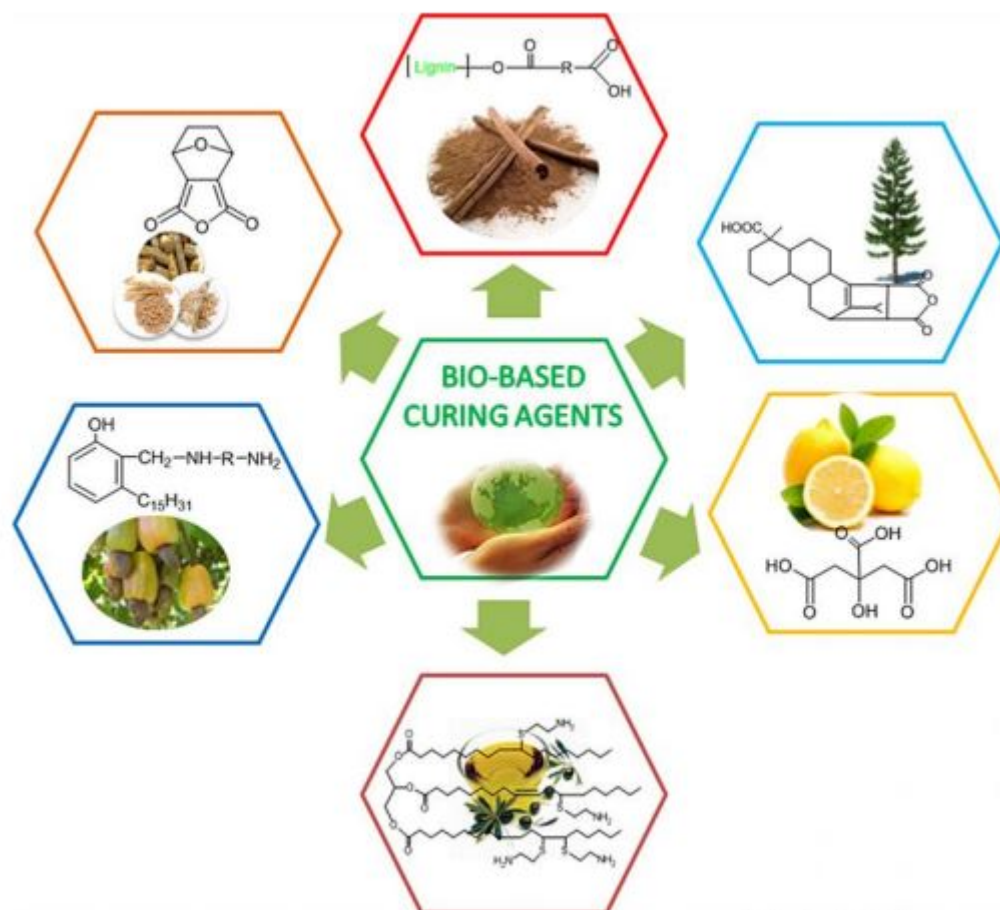


Figure 2.18: Schéma représentant quelques origines de durcisseurs biosourcés. [7]

Cardanol Les durcisseurs à base de cardanol ont une bonne stabilité de couleur et une faible viscosité. Couplé avec du DGEBA, le système possède de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure viscosité que les traditionnels agents de réticulation phénalkamines [57].

Acide citrique Les études [58] ont montré que les systèmes époxy formés à base d'huile de soja époxylée et d'acide citrique ne nécessitent pas l'ajout de catalyseurs.

Colophane L'étude de Liu et al. [59] montre qu'il est possible de synthétiser à partir d'acide résinique deux durcisseurs d'époxy biosourcés : l'acide maléopimarique (MPA) et l'acide méthylméopimarate (MMP). Ces techniques de synthèses utilisent moins de catalyseurs et sont moins exigeants pour les réacteurs ce qui augmentent grandement leurs bénéfices environnementaux. Les résines à base de colophane possèdent une T_g plus élevée que les durcisseurs commerciaux. Cependant, ces résines sont moins adaptées à haute température car elles possèdent une plus faible température de dégradation thermique. L'acide de colophane est un excellent candidat pour remplacer les composés aromatiques car il possède une structure cyclique rigide.

Furanne Les résines durcies par des composés à base de furanes sont thermiquement stables et possèdent de bonnes propriétés optiques, notamment une excellente transparence pour la lumière visible. De plus, la T_g peut être supérieure à 100°C et les propriétés mécaniques sont excellentes, ce qui rend ce durcisseur parfaitement adapté à des applications industrielles.[7]

2.3 Fibres végétales

Le renfort d'un matériau composite biosourcé est généralement composé de fibres végétales. Cette section décrit ces fibres et nomme leurs avantages et inconvénients. Cette étude n'est pas exhaustive car ce mémoire se concentre essentiellement sur la matrice du composite, la résine époxy. Cependant, une brève description des fibres permet de mieux comprendre leurs rôles et le lien entre la résine biosourcée et le renfort.

2.3.1 Description des fibres naturelles

Les fibres végétales sont produites en grande quantité dans le monde. La production mondiale annuelle de fibres végétales était de l'ordre de 6200kT en 2008[60] hors coton et bois. La production du jute représente la majorité de la production de fibres végétales mais viennent ensuite les fibres de coco et de lin qui représentent respectivement 16 et 13% de la production mondiale. L'UE produit à elle seule 187 kT de lin (donc 75% issus de France) en 2008 ce qui rend la fibre de lin excessivement accessible.

Les fibres naturelles peuvent être séparées en trois grandes familles [15] : les poils séminaux de graines (coton, Kapok), les fibres libériennes extraites de tiges, tel que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie et les fibres dures extraites de feuilles, troncs ou enveloppes de fruits (sisal, bois, coco). La composition chimique et les propriétés varient en fonction de l'origine des fibres.

Une fibre végétale est principalement composée de différentes cellules, appelées fibres unitaires qui se rassemblent sous forme de faisceaux de fibres. Ces cellules sont composées de cellulose, d'hémicellulose, de lignines et de pectines. Les fibres unitaires sont liées entre elles par la pectine et l'hémicellulose. Le centre de la fibre élémentaire est creux, appelé lumen. La proportion de cellulose par rapport à la lignine détermine la rigidité. La fibre de lin possède 64 à 71% de cellulose par rapport à seulement 2% de lignine, ce qui la différencie des autres fibres naturelles. La composition des fibres unitaires varie selon le type de fibre. La cellulose est un homopolymère constitué d'une chaîne de glucoses reliés par des liaisons glucosidiques[61, 62]. Les hémicelluloses, des polysaccharides, provoquent des gonflements et des retraits hygroscopiques importants[63]. Les pectines, constituées de polymères polysaccharides acides assurent la cohésion entre les fibres. Pour finir, les lignines sont constituées de trois différents alcools phénylpropénoïques[63, 61].

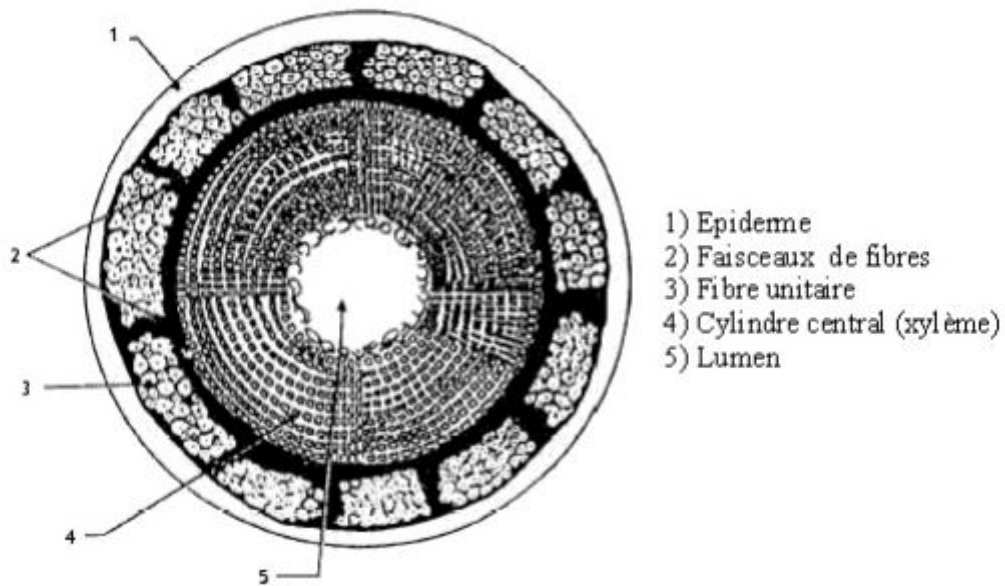


Figure 2.19: Schéma de l'intérieur d'une tige de Lin [14]

Une fibre se compose d'une paroi primaire P 2.20 et d'une paroi secondaire qui est divisée en 3 autres parties : S1, S2 et S3. C'est la couche S2, la plus épaisse qui va déterminer la comportement mécanique de la fibre

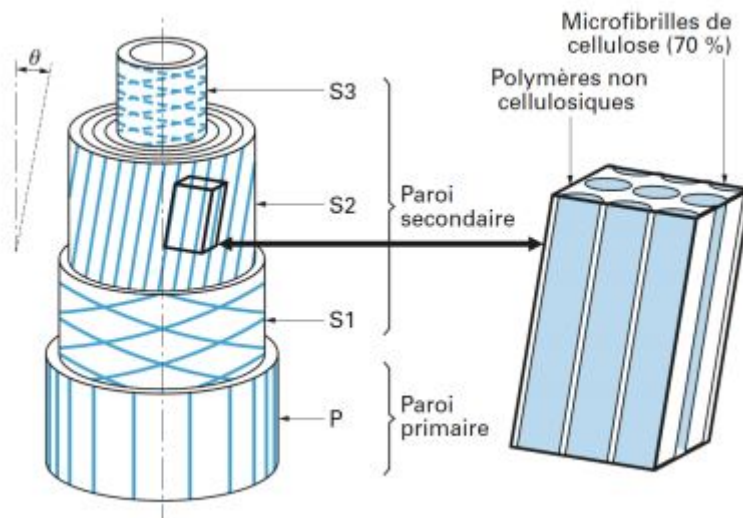


Figure 2.20: Microstructure d'une fibre de lin. θ représente l'angle microfibrillaire qui est associé à l'orientation des fibrilles de cellulose de la couche S2 par rapport à l'axe principal de la fibre. [15]

2.3.2 Avantages

Les fibres naturelles possèdent de nombreux avantages [14, 15], hormis leur faible coût et leur disponibilité partout dans le monde.

- Premièrement, elles sont biodégradables et compostables. Ces deux éléments font de ces fibres d'excellents candidats pour remplacer les renforts traditionnels par des ressources renouvelables. Le CO₂ dégagé pendant l'incinération est compensé par le CO₂ absorbé pendant la croissance de la plante.
- Elles possèdent des propriétés mécaniques spécifiques compétitives par rapport aux autres renforts, notamment concernant le module spécifique.
- Ces résines possèdent une très faible densité par rapport aux fibres de verre et sont donc particulièrement intéressantes pour alléger les produits.

2.3.3 Inconvénients

Les fibres naturelles présentent cependant des inconvénients qui ne sont pas négligeables[14, 15]. Ces désavantages expliquent la difficulté des industries de remplacer l'ensemble des produits composites synthétiques par des composites biosourcés.

- Le grand problème de ces fibres naturelles est leur forte variation de qualité de la fibre qui impose aux industries de maîtriser la gestion de leur stock afin de garantir une qualité constante. Les fibres doivent être traitées pour ne pas avoir de fluctuations des propriétés trop importantes au court du temps.
- Cette nécessité de stockage et de traitement entraîne une consommation d'eau et d'énergie non négligeable.
- Ces fibres possèdent une hydrophilie élevée qui provoque à long terme de la moisissure et détériore la durabilité des propriétés du composite.
- L'adhésion du polymère avec les fibres est assez faible et celles-ci nécessitent parfois des traitements de surface lourds pour augmenter cette adhésion. Une comptabilisation des fibres naturelles est nécessaire pour améliorer la qualité de l'interface fibre/matrice. Cette interface est primordiale pour le phénomène de vieillissement.
- Pour finir, les fibres naturelles sont sensibles à la chaleur qui détériore leurs propriétés.

2.4 Amélioration de la résine

Il est possible d'améliorer certaines propriétés d'un matériau composite en ajoutant un troisième élément, en plus de la matrice et du renfort. Les propriétés mécaniques, électriques, chimiques et rhéologiques peuvent ainsi varier en ajoutant des charges supplémentaires de natures différentes. Voici les grandes familles qui regroupent ces différentes charges et additifs

2.4.1 Nanoparticules de thermoplastique

Il est possible d'augmenter la ténacité du composite en ajoutant des charges de caoutchouc et de thermoplastique. Cet ajout peut se faire sous forme de nanoparticules mais aussi de fibres, de plaques ou même de billes. L'avantage des thermoplastiques par rapport au caoutchouc est de ne pas augmenter la ténacité au détriment d'autres propriétés, telles que la rigidité [64, 65, 66]. Cependant, une grosse difficulté pour les industriels consiste à obtenir une phase homogène dispersée dans la résine.

2.4.2 Nanoparticules inorganiques

De nombreuses études ont été faites pour augmenter les propriétés des composites en ajoutant des nanoparticules inorganiques, telles que des nanotubes d'argile, des nanoplaquettes d'argile ou même des nanotubes de carbone. Les études s'accordent pour dire que ces particules augmentent la rigidité, la ténacité et la résistance des matrices époxy [64, 67, 68, 69]. Cependant, la grande difficulté consiste à disperser correctement ces nanoparticules au sein de la matrice. Une des techniques repose sur fonctionnalisation de ces particules afin qu'elles ne s'agglomèrent pas entre elles [70, 71].

2.4.3 Impacts des nanoparticules d'halloysite sur les propriétés du composite

Les nanotubes d'halloysite (HNT) sont des nanoparticules inorganiques très intéressantes pour améliorer les propriétés du composite. Ils ne sont pas chers à extraire et facilement accessibles. L'incorporation de ces nanotubes change la cinétique, la rhéologie et les propriétés mécaniques et électriques et même la résistance à la chaleur. Il est primordial d'obtenir une bonne répartition des nanotubes pour avoir les meilleurs propriétés et pour cela, il est possible de fonctionnaliser les nanotubes.

Cinétique Selon V. Vahedi [72], le comportement de cinétique de réticulation du système époxy/diethylenetriamine (DETA) ne change pas de façon notable après l'addition de HNTs, contrairement au système époxy/diaminodi-phenylmethane (MDA). L'HNT joue un rôle de catalyseur avec ce système et réduit la chaleur dégagée ainsi que le temps de réaction. Cet effet de catalyseur est attribué à la présence de groupes hydroxyles sur les nanotubes. L'impact des HNTs est donc déterminé par le type de durcisseurs. Selon K. Tao et al.[73], l'incorporation de nanotubes de carbones produit un effet similaire aux HNT sur la cinétique : la réaction est ralentie, le degré de conversion réduit et la température initiale de réticulation est avancée.

Rhéologique Selon V. Vahedi et al. [72], l'ajout des HNTs augmente la viscosité initiale des résines mais cette augmentation est fortement dépendante de la dispersion. Une meilleure dispersion augmentera la viscosité. En effet, il y aura plus d'interactions entre les nanotubes et les forces de friction augmenteront.

Résistance à la dégradation K. Tao et S.Yang [73, 74] ont montré que l'inclusion de nanofibres de carbone induit une dégradation thermique à plus basse température. Par contre Y.Ye et H Chen [75] démontrent que l'incorporation d'HNT dans un système époxy/MDA accroît la température maximale de dégradation thermique, passant de 393°C à 416°C avec une charge de 1.6 wt %. Cette amélioration est comparable au système "époxy/silica-modified" [76]

Résistance mécanique V. Vahedi et al.[72] montrent que l'influence des HNTs sur la résistance à l'impact dépend de la nature de la résine. Des HNTs dans un système époxy/MDA augmentent cette résistance, contrairement au système époxy/DETA. L'effet de renforcement est plus marqué avec une plus haute concentration de HNT et une meilleure uniformité. Y. Ye et al [75] démontrent que l'ajout de 2,3% HNTs augmente la résistance aux chocs sans pour autant réduire le module de flexion, la résistance et la stabilité thermique. K.Song et al. [77] montrent que l'ajout de petite quantité d'argile augmente considérablement la microdureté, les propriétés de traction, les propriétés de flexion, la résistance aux chocs et la résistance à la rupture. Selon eux, la quantité optimale de nano-argiles en condition sèche est de 0.7 wt%. les résultats de R. Nakamura et al. [78] indiquent que le module de Young des composites contenant des HNTs augmente légèrement jusqu'à une charge de 0.25% puis commence à diminuer. Ils expliquent que ce phénomène pourrait être lié à la forme, à la taille et au regroupement des nanotubes.

Résistance à l'humidité Les dégradations des propriétés ne se manifestent pas de la même manière avec des résines époxy contenant de l'halloysite ou sans

halloysite en contact avec de l'eau de mer. Saharudin et al. [79] ont montré que les propriétés mécaniques sont significativement réduites. L'absorption d'eau de mer provoque le ramollissement de la matrice. L'interface et les nanoparticules ont été endommagés ce qui provoque une dégradation des propriétés. Ils attribuent ce phénomène à la faible adhésion entre les nanoparticules et la matrice de polymère. Une autre hypothèse explique que l'halloysite augmente la viscosité du système qui provoque plus de vide dans le nanocomposite. Ce vide permet à l'eau de mer de diffuser plus rapidement.

2.5 Procédé RTM

Ce travail se consacre sur l'étude de résines biosourcées dans l'optique de fabriquer des composites biosourcés via un procédé précis de mise en oeuvre, le *Resin Transfert Molding* (RTM). Une bonne compréhension des enjeux de ce procédé permet maîtriser les facteurs critiques de la mise en oeuvre.

2.5.1 Description du procédé

La fabrication de pièce composite à l'aide de ce procédé se fait en deux étapes[80][16] [81]. La première consiste à fabriquer un renfort, appelé préforme, à l'aide de fibres sèches. Cette préforme suit un agencement précis de plis et de tissus constitués de fibres tissées ou unidirectionnelles qui vont former l'armature de la pièce composite. Cette préforme est ensuite insérée dans le moule. La deuxième étape consiste à injecter la résine dans la préforme à travers un ou plusieurs points. Les deux composants de la résine se mélangent initialement dans un compartiment en amont du piston puis celui-ci injecte sous pression avec un léger débit la résine afin qu'elle s'imprègne complètement dans la préforme. Une fois le moule rempli, la cuisson s'initie ainsi que la réaction de réticulation. Finalement, une fois obtenu un taux de réticulation suffisant, le démoulage intervient. Une seconde étape de cuisson peut avoir lieu à l'extérieur du moule pour obtenir des propriétés plus spécifiques. Le piston possède un système chauffant qui permet d'augmenter la température pour avoir une viscosité de résine idéale pour le mouillage des fibres.

Les pressions de mise en oeuvre ne peuvent pas dépasser les 10 bar pour ne pas déformer la préforme lors de la phase d'injection. De même, le débit de la résine reste faible, de l'ordre de 4 à 8 kg/min pour assurer un mouillage idéal et ne pas bouger l'orientation des fibres. Pour toutes ces raisons, les résines doivent avoir une viscosité à la température de mise en forme de l'ordre de 0,2 à 0,6 Pa.s[16].

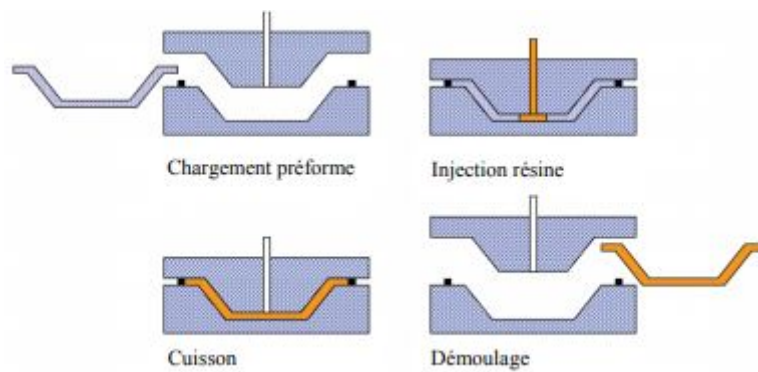


Figure 2.21: Cycle du procédé de mise en oeuvre RTM [16]

2.5.2 Avantages

Ce procédé possède de nombreux avantages [80, 16, 81] qui explique sa popularité croissante par rapport aux autres procédés de mise en forme des composites.

- Le procédé permet une grande diversité de mise en forme de matrices et de renforts et est adaptable à différents types d'industries.
- Il permet l'élaboration de pièces très complexes et de grandes tailles tout en gardant une excellence au niveau de l'état de surface sur les deux faces du composite.
- L'utilisation des préimprégnés posait de nombreux désagréments de stockage, problèmes éliminés par l'utilisation de renforts "secs".
- Ce procédé offre un excellent contrôle de la qualité de la microstructure du produit. En effet, la séparation en deux étapes permet de s'assurer de l'orientation et du taux de fibres du moules avant l'imprégnation de la résine.
- Pour finir, en travaillant avec un moule fermé, il permet de limiter l'émission de produits nocifs et de réduire le contact des opérateurs avec la résine.

2.5.3 Inconvénients

Ce procédé possède néanmoins quelques inconvénients [16].

- En dépit d'un avantage conceptuel, produire le composite en deux étapes en séparant l'élaboration du renfort du reste peut devenir une contrainte pour le concepteur.

- La résine ne doit pas dépasser une viscosité maximale lors du mouillage des fibres. Une technique consiste à augmenter la température dans le piston mais le producteur de la pièce doit alors s'informer sur la réactivité de la résine et s'assurer que celle-ci ne se solidifie pas dans le piston en augmentant la température.
- Le nombre de paramètres et leurs interactions compliquent l'optimisation du procédé.
- La qualité de l'imprégnation reste un problème récurrent.
- Il faut éviter les variations brutales d'épaisseurs afin d'éviter les effets néfastes de l'exothermicité de la polymérisation des fortes épaisseurs sur les plus faibles.

2.6 Théorie

Pour pouvoir comprendre les résultats des expériences qui suivent, il est nécessaire d'expliquer les théories qui régissent le comportement cinétique et rhéologique des systèmes époxy. Cette section va premièrement décrire l'analyse cinétique de la résine époxy en expliquant la cinétique chimique, l'effet de la diffusion et le modèle cinétique utilisé dans le logiciel de traitement des données DSC. Pour finir, nous parlerons de l'analyse rhéologique en expliquant les différentes manières d'obtenir de temps de gel de la résine.

2.6.1 Analyse Cinétique

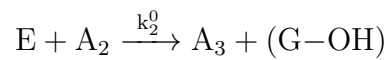
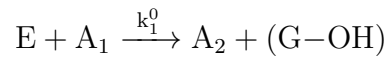
Commençons par comprendre la cinétique de la réaction de réticulation. T. NGuyen[4] décrit que la vitesse de réticulation peut être obtenue en combinant la vitesse chimique des réactions polymérisations de l'époxy avec le facteur de diffusion. Cette vitesse est fonction de la conversion α et de la température T .

$$r_{epoxy} = \frac{d\alpha}{dt}(\alpha; T) * Diff(\alpha; T)$$

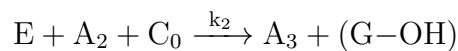
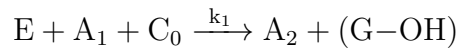
Cinétique Chimique

Voici les différentes équations qui peuvent être générées lors de la réticulation [82]. Elles sont rassemblées en 4 grandes parties : réactions non-catalytiques, réactions catalytiques, réactions auto-catalytiques et réactions d'éthérifications.

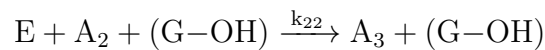
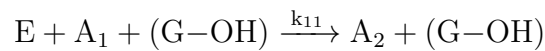
Réactions non-catalytiques



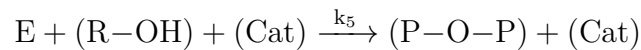
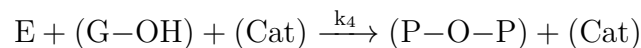
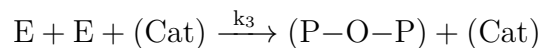
Réactions catalytiques



Réactions auto-catalytiques



Réactions d'éthérification



Avec :

- E : les groupements époxydes
- A_1, A_2, A_3 : les amines primaires, secondaires et tertiaires
- G-OH : des groupements hydroxyles formés pendant la réaction
- R-OH : des groupements hydroxyles initiaux dans le mélange
- C_0 : des catalyseurs possédant des liaisons OH ou NH présent initialement dans le mélange (impuretés, additifs, etc...)
- Cat : des amines tertiaires ou des groupements hydroxyles jouant le rôle de catalyseur pour la réaction d'éthérification.

En combinant ces réactions, l'équation de disparition des groupements époxydes s'écrit comme ceci :

$$-\frac{dE}{dt} = [E][A_1](k_1^0 + k_1[C_0] + k_{11}) \quad (2.1)$$

$$+ [E][A_2](k_2^0 + k_2[C_0] + k_{22}) \quad (2.2)$$

$$+ [E][Cat]([E]k_3 + [G - OH]k_4 + [R - OH]k_5) \quad (2.3)$$

Cette équation est simplifiée en prenant en compte les conditions de réticulation. Selon Horie[83], voici les hypothèses à faire [84] :

- Les réactions d'éthérification sont négligeables. En effet, pour générer une réaction d'éthérification, il faut avoir un excès de fonction époxy[85] et atteindre de hautes températures.
- Les réactions non catalysées n'interviennent pas, $k_1^0 = k_2^0 = 0$

L'équation 2.3 donne :

$$-\frac{dE}{dt} = [E][A_1][C_0]k_1 + [E][A_2][C_0]k_2 \quad (2.4)$$

$$+ [E][A_1][G - OH]k_{11} + [E][A_2][G - OH]k_{22} \quad (2.5)$$

En posant

$$\alpha = \frac{E_0 - E}{E_0}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{E_0} \frac{dE}{dt}$$

$$K_1 = \frac{1}{2}k_1C_0E_0$$

$$K_2 = \frac{1}{2}k_{11}E_0^2$$

$$K_1 = \frac{1}{2}k_1C_0E_0$$

Le facteur de connectivité de Horie

$$H_c = 1 + \frac{2A_2\delta k}{2A_2 + A_1}$$

avec

$$k = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{22}}{k_{11}} = 1/2 + \delta k$$

Le rapport correspond au rapport de réactivité entre l'hydrogène secondaire et l'hydrogène primaire.

On obtient

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (2.6)$$

k_1 et k_2 sont en compétition. Les groupements amines secondaires sont plus encombrés que les groupements amines primaires ce qui signifie que ces constantes peuvent varier [86] Les valeurs du rapport $\frac{k_2}{k_1}$ varient entre 0,2 et 0,4 pour les amines aromatiques, 0,5 et 0,8 pour les amines cycloaliphatiques et 0,8 et 1,2 pour les amines aliphatiques. Dans cette étude, ce sont des amines aliphatiques qui sont utilisées et le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ est supposé égal à 1. L'équation de vitesse peut alors se réécrire

$$-\frac{dE}{dt} = [E][H][C_0]k_1 + [E][H][G - OH]k_{11} \quad (2.7)$$

Avec H représentant l'hydrogène de l'amine primaire ou secondaire.

Sachant que $H = E = E_0(1 - \alpha)$ et que $[G - OH] = E_0 - E = E_0\alpha$

$$-\frac{dE}{dt} = [E_0(1 - \alpha)]^2(k_1C_0 + k_{11}E_0\alpha) \quad (2.8)$$

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^2(B + \alpha) \quad (2.9)$$

avec $B = \frac{k_1C_0}{k_{11}E_0}$ représentant la présence de catalyseur dans le mélange initial

La forme généralisée, dépendante des ordres partiels des réactions catalytiques (n) et auto-catalytiques (m) est donc:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(B + \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.10)$$

Effet de la diffusion

La conversion apparente dépend du phénomène de la diffusion selon l'équation :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}(\alpha; T)\right)_{app} = \left(\frac{d\alpha}{dt}(\alpha; T)\right)_{chem} * Diff(\alpha; T) \quad (2.11)$$

La vitesse de réaction est liée à la conversion par une équation de type :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.12)$$

$f(\alpha)$ dépend du mécanisme de la réaction et est supposé être sous la même forme tout au long de la réaction.

k représente la constante de vitesse qui suit la loi d'Arrhénus :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.13)$$

avec :

- E , l'énergie d'activation
- k_0 , constante dépendant des fréquences de collisions entre les groupes réactifs

Selon l'approche de Rabinowitch, on tient compte de l'effet de diffusion au cours de la réticulation. Il y a deux étapes qui se démarquent tout au long de la réaction.

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{chem}} + \frac{1}{k_{diff}} \quad (2.14)$$

Au début, la réaction est contrôlée par la cinétique chimique : $k_{diff} > k_{chem}$

A partir d'un moment, la vitesse de diffusion prime sur le reste de l'équation et $k_{diff} < k_{chem}$

$$Diff = \frac{1}{1 + \frac{k_{chem}}{k_{diff}}} = \frac{1}{1 + \frac{k_0}{k_{diff}} \left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (2.15)$$

Modèle MODEL-FREE KINETICS de vyavzokin

Afin d'obtenir la conversion, le programme intégré dans le DSC utilise le modèle MODEL-FREE KINETICS de vyavzokin [87]. Ce modèle permet d'obtenir l'énergie d'activation effective pour différentes valeurs de conversions constantes sans l'utilisation d'un quelconque modèle de réaction ni de facteur pré-exponentiel.

La traditionnelle approche de la description cinétique utilise le triplet A , E et $f(\alpha)$. Ce triplet découle de l'équation

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.16)$$

qui peut être réécrit comme ceci en utilisant l'équation d'Arrhénus :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.17)$$

La théorie des états de transition [88] relie E avec la barrière d'énergie et A avec la fréquence d'activation du complexe activé. $f(\alpha)$ correspond aux modèles de la réaction [89]. Cette approche en utilisant le triplet permet de faire correspondre des modèles mathématiques avec les valeurs expérimentales. En utilisant plusieurs vitesses de chauffe, il est possible d'obtenir des triplets qui correspondent mieux aux modèles expérimentaux [90]. Cependant, cette description ne réussit pas à tout les coups, notamment parce $f(\alpha)$ est tiré d'une liste de modèles qui ne correspondent pas toujours parfaitement aux modèles réels de la réaction.

En utilisant le "Free-model" et le principe d'isoconversion, il est possible d'obtenir la conversion seulement en ayant E . Le principe d'isoconversion stipule qu'à taux de conversion constant, la vitesse de conversion n'est fonction que de la température [87].

$$\left[\frac{d \ln(d\alpha/dt)}{dT^{-1}} \right] = \left[\frac{d \ln k(T)}{dT^{-1}} \right] + \left[\frac{df(\alpha)}{dT^{-1}} \right] = -\frac{E_\alpha}{R} \quad (2.18)$$

Pour obtenir des données sur la variation de vitesse à un conversion constante, il faut utiliser plusieurs vitesses de chauffe. La dérivée de $f(\alpha)$ étant égale à zéro, les méthodes d'isoconversions permettent de déterminer les valeurs de E_α sans choisir un modèle de réaction, éliminant l'incertitude. Cependant, l'hypothèse de base des méthodes d'isoconversions assume qu'une seule équation 2.16 n'est valide que pour une seule conversion et la température associée à cette conversion. La méthode utilise donc une multitude d'équations qui décrivent la conversion pas à pas. La méthode d'isoconversion avancée [91] permet de réduire l'erreur de E_α . Pour cette méthode, la valeur de E_α est déterminée en minimisant la fonction

$$\Theta(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq 1}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad (2.19)$$

ou

$$J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)] = \int_{t_{\alpha-\delta_\alpha}}^{t_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT_i(t)}\right] dt \quad (2.20)$$

avec n expérience à $T_i(t)$ programme de chauffe.

2.6.2 Analyse Rhéologique

Il est essentiel de connaître le comportement rhéologique de la résine pour optimiser le cycle de cuisson. Tout au long du procédé de réticulation, les propriétés viscoélastiques changent, reflétant les variations du module de stockage (G'), de perte (G''), de viscosité (ν) et de tangente de perte (ϵ). G' correspond à l'énergie qui peut être récupérée et reflète le caractère élastique. G'' décrit le caractère

visqueux de la résine époxy qui correspond à l'énergie perdue par dissipation. La viscosité ν représente la fluidité du système époxy. Au plus la première est élevée, au plus la fluidité est basse. Pour finir, la tangente de perte ϵ est égale au ratio du module de perte sur le module de stockage.

le Temps de Gel

La réticulation se fait tout au long de l'avancement du procédé de polymérisation jusqu'à un moment critique qui correspond à la formation du réseau 3D. Ce moment précis est appelé le "point de gel (P_g)". Ce phénomène physique de gélification correspond au changement d'état de la résine époxy, passant de l'état liquide à l'état caoutchoutique. Il existe différentes méthodes de calcul du P_g se basant sur de multiples critères que voici :

- Le temps de gel est atteint lorsque la valeur de $\epsilon = 1$, c'est à dire, lorsque la courbe de G' croise celle de G'' .
- Le temps de gel est déterminé par le point d'intersection entre la ligne de base avec la tangente tirée du point de retournement de la courbe G' . [92]
- En se basant sur la viscosité dynamique, lorsque la valeur de celle-ci tend vers l'infini ou vers une valeur déterminée à l'avance (1000,5000,10000 Pa.s).

Chapitre 3

Matériaux et méthodes

3.1 Matériaux

3.1.1 Résines

Pour cette étude, deux résines biosourcées sont utilisées. La première est appelée SR GreenPoxy 56 et la seconde InfuGreen 810. Toutes les deux proviennent de la société Sicomin ('Chateauneuf les Martigues, France). Le tableau 3.1 rassemble les différents composants présents dans les résines. Les caractéristiques des résines sont reprises dans les fiches techniques [93, 94]. La particularité de ces résines est d'être à 56 et 38% respectivement issues de plantes. Elles sont donc dites biosourcées. Le tableau 3.2 rassemble les principales propriétés de ces résines. La résine InfuGreen 810 est un système époxy à deux composants époxydiques dérivé du colza.

Table 3.1: Composition des résines

SR GreenPoxy 56	InfuGreen 810
Éther diglycidyle de bisphénol A Triglycidyléther de glycérol	Éther diglycidyle de bisphénol A Formaldéhyde Éther de butanediol-1,4 diglycidique

Table 3.2: Propriété des résines SR GreenPoxy 56 et InfuGreen 810

Propriété	SR GreenPoxy 56	InfuGreen 810
Apparence	Liquide clair	Liquide clair
Densité à 25°C [kg.m-3]	1,198	1,16
Viscosité à 25°C [Pa.s]	800	750

3.1.2 Durcisseurs

Les durcisseurs mélangés aux deux résines décrites précédemment sont respectivement le SD SurfClear et le SD 4771 UltraSlow provenant à nouveau de la firme Sicomin. Il est important de préciser que les deux durcisseurs ne sont pas considérés comme des produits biosourcés. Le pourcentage total de composants biosourcés dans le système époxy est alors plus faible que celui initialement dans la résine seule. Le tableau 3.3 rassemble les compositions présentes dans les durcisseurs[95] et le tableau 3.4 rassemble leurs principales propriétés. De l'alcool benzylique, jouant un rôle de catalyseur, a été ajouté dans le durcisseur SD SurfClear afin d'accélérer la réaction. Les deux durcisseurs sont considérés comme des durcisseurs de type diamine.

Table 3.3: Composition des durcisseurs

SD SurfClear	SD 4771 Ultra slow
Isophorone diamine	Etherdiamine
L'alcool benzylique	4-methylcyclohexane-1,3-diamine
	2-methylcyclohexane-1,3-diamine

Table 3.4: Propriété des durcisseurs SD SurfClear SD 4771 Ultra Slow

Propriété	SD SurfClear	SD 4771 Ultra Slow
Apparence	Liquide clair	Liquide jaune clair
Densité à 25°C [kg.m-3]	0,958	0,944
Viscosité à 25°C [Pa.s]	40	0.944

3.1.3 Charges

Des nanotubes d'halloysite ont été utilisés comme additifs dans le système époxy. Les HNT sont des aluminosilicates présentant une structure tubulaire à deux différents états de charge de surface : la surface extérieure est chargée négativement à cause des groupes siloxanes tandis que la surface interne, supportant les groupes aluminols est chargée positivement. Afin d'assurer une meilleure dispersion, certains HNT ont été hydroxylés. Les HNT sont fournis par P. Rouster. Les matériaux et le traitement subit sont décrits ci-dessous [96].

Matériaux Nanotubes d'halloysite (HNT), poly(éthylène imine) (PEI, poids moléculaire 25 000 g.mol⁻¹), l'alginate de sodium (Alg) et le diméthylsulfoxyde (DMSO, réactif ACS $\geq 99,9\%$) ont été achetés chez Sigma Aldrich. L'hydroxyde de potassium (KOH, 1 N) a été acheté chez Merck Tritipur[96].

Traitement alcalin des nanotubes d'halloysite Avant leur utilisation, les HNT ont été traités avec une solution alcaline pour obtenir leur forme hydroxylée. Les HNT ont été dispersés à une concentration de 20 g.L⁻¹ dans une solution de KOH 14,5 mM, sous atmosphère magnétique en remuant pendant 24 heures. Les HNT hydroxylés (h-HNT) ont ensuite été lavés 6 fois avec Milli-Q eau par centrifugation à 10 000 tr / min pendant 10 min. Le surnageant a été retiré et les h-HNT ont été séchés à 110 ° C pendant 15 h [96]

3.2 Méthode et Techniques de caractérisation

3.2.1 Mélanges

Plusieurs étapes sont nécessaires pour la préparation des mélanges. Ceux-ci diffèrent selon le type de résines, de la charge et de l'utilisation.

Premièrement, il faut déterminer la proportion de durcisseur par rapport à la résine. Un ratio optimal est fourni par la firme SICOMIN et correspond à 29g de SD 810 pour 100g de résine tandis que pour le deuxième système, 37g de SurfClear est nécessaire. Le durcisseur est ajouté manuellement dans un bécher avec la résine. Un agitateur est utilisé continuellement pour homogénéifier le mélange pendant 10 min. Ensuite, le système est stocké dans un réfrigérateur pour se prémunir d'un démarrage prématuré de la réticulation du mélange. Avant cette dernière partie, une étape supplémentaire peut être nécessaire si le mélange est utilisé pour la rhéologie ou pour l'analyse par DMA : afin de se prémunir de toute bulle pouvant fortement affecter les résultats de ces expériences, un dégazage est effectué. Le mélange est introduit dans une enceinte placée sous vide. D'habitude, le dégazage se fait à plus haute température pour diminuer la viscosité de la résine et libérer plus facilement les bulles emprisonnées. Cependant, nos systèmes étant fortement réactifs, un dégazage à température ambiante est nécessaire. Une pompe permet de réguler la pression dans l'enceinte. En jouant sur la pression à l'intérieur du four, le mélange se libère de toutes bulles. Lorsque qu'il n'y a plus de bulle à la surface du mélange après plusieurs cycles, il est décrété que le dégazage est terminé.

Deux autres mélanges ont été produits en ajoutant au système 810 3% d'halloysite traités et non traités. Afin d'assurer une homogénéité dans le mélange, d'autres étapes sont nécessaires. L'halloysite est incorporé dans quelques milligrammes d'acétone. En plus de l'utilisation d'un agitateur magnétique, un doigt sonicateur permet de s'assurer l'homogénéisation l'halloysite dans l'acétone. Ce mélange est ensuite incorporé dans la résine et à nouveau mélangé à l'aide de l'agitateur. Pour faire disparaître l'acétone, le mélange est introduit dans un four pour être dégazé.

Le durcisseur n'étant pas encore ajouté à cette étape-là, il est possible de monter la température du four à 70°C pour évaporer l'acétone plus rapidement. Une fois libéré de l'acétone, le durcisseur est incorporé dans le mélange puis est rapidement homogénéifié, dégazé et stocké au réfrigérateur.

Table 3.5: Différents mélanges utilisés

Systèmes	Résines	Durcisseurs	Charges
SR 56	10g SR 56	37 SurfClear	\
IG 810	10g IG 810	2,9g US4771	\
IG 810 HNT	10g IG 810	2,9g US4771	0.387g HNT
IG 810 h-HNT	10g IG 810	2,9g US4771	0.387g h-HNT

3.2.2 DSC

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse qui mesure la différence de température entre l'échantillon et une référence en fonction du temps ou de la température. La référence est soumise au même programme de température. La différence de température est considérée proportionnelle au flux de chaleur. Les mesures obtenues sont donc quantitatives. Cette méthode analyse le comportement thermique de l'échantillon ainsi que les transitions thermiques, la cinétique et l'enthalpie du système. De plus, dans la présente étude, cette méthode permet d'observer l'influence des charges d'halloysites sur la cinétique des systèmes époxy-amine. [17]

[97, 32, 3, 4]

L'appareil utilisé est un *DSC 810* qui est fourni par la firme *Mettler Toledo*. Pour traiter les données obtenues, la DSC est couplée au logiciel *STARe*. Le schéma 3.1 représente la chambre d'insertion des échantillons. Un bloc chauffant permet de soumettre l'échantillon et la référence au même flux de chaleur. Du gaz inerte, spécifiquement de l'azote, est injecté pour purger les possibles gaz formés pendant la cuisson. Deux thermo-couples mesurent les températures de l'échantillon et de la référence.

Pour toutes les mesures faites en DSC, les échantillons ont été conservés dans un réfrigérateur à -20°C pour limiter la réaction de polymérisation. Les échantillons sont stockés au maximum pendant 3 jours pour ne pas fausser les résultats d'enthalpies. Une fois le système sorti du réfrigérateur, une petite goutte est introduite dans un creuset. Au minimum 5mg est nécessaire pour avoir une réponse suffisante de la part du DSC. Il faut éviter de dépasser les 20mg pour ne pas avoir de débordement de résine dans le creuset. Lorsque le mode MDSC est utilisé,

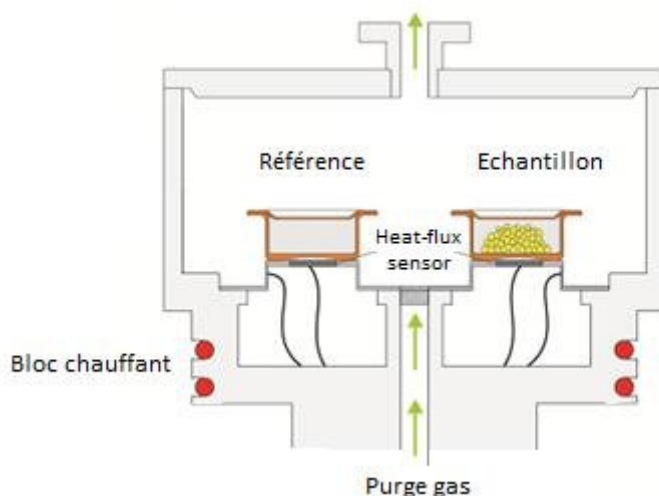


Figure 3.1: Schéma d'un DSC [17]

il ne faut pas dépasser les 10mg pour limiter les effets d'inertie. Pour tous les échantillons, les creusets utilisés sont plats et en aluminium. Une fois le couvercle scellé, celui-ci est percé afin de faire évacuer les possibles gaz pendant la chauffe.

Plusieurs mode de chauffe sont utilisés. Le premier, le mode dynamique, couvre une gamme de température en -80 et 300°C à des vitesses de 2,5,10 et 20 k/min . Pour les modes isothermes, la température est rapidement augmentée à 60 ou 70°C puis maintenue pendant 200min. Concernant les DSC modulées, utile notamment pour obtenir l'enthalpie résiduelle de la réaction, les conditions sont les suivantes : 2°C/min jusqu'à 300°C avec une amplitude de 0.5°C et une période de 48s. Pour les nombreuses recuissons, celles-ci ont été faites entre 25 et 300°C à 10 ou 20°C/min .

3.2.3 DSC Modulée (MDSC)

Un traditionnel signal du DSC est malheureusement affecté par les instabilités des instruments électroniques, du système de refroidissement, de l'humidité, des changements environnementaux et des impuretés présentes sur l'échantillon. Étant donné qu'une ligne de base droite est nécessaire pour la détection des petites transitions, comme par exemple des transitions vitreuses, le signal du flux de chaleur est très limité par sa sensibilité. Pour éviter ces désagréments, il est possible d'utiliser le mode MDSC.[98, 19]

Contrairement aux modes DSC simples qui mesurent les différences de température dans le flux de chaleur entre l'échantillon et la référence à une vitesse de chauffe constante, le mode MDSC va utiliser un programme de chauffe qui ajoute

une composante sinusoïdale à l'augmentation linéaire de la température. Il y a deux vitesses de chauffe simultanées, une linéaire qui fournit des informations similaires à la traditionnelle DSC et une autre, sinusoïdale, qui mesure la capacité calorifique de l'échantillon. Le seul désavantage de ce mode est l'augmentation du temps de l'analyse.

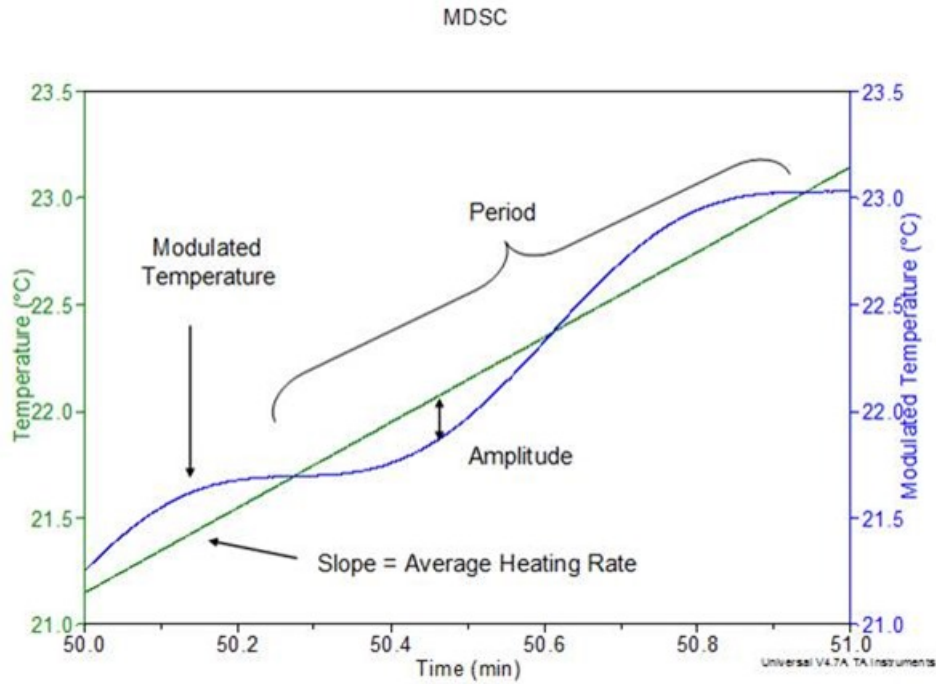


Figure 3.2: Profil de température d'un mode MDSC. [18]

Le MDSC permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la capacité calorifique de l'échantillon. L'équation 3.1 décrit le signal d'un flux de chaleur dans un DSC

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (3.1)$$

Avec :

- $\frac{dH}{dt}$, représentant le flux de chaleur total causé par la composante linéaire de la vitesse de chauffe
- C_p , la composante de la capacité calorifique du flux de chaleur total, calculée à partir de la vitesse de chauffe modulée

- $\frac{dT}{dt}$, la vitesse de chauffe mesurée, avec les deux composantes, linéaire et modulée, de la vitesse de chauffe
- $f(T, t)$, la composante cinétique du flux de chaleur, calculée à partir de la différence du signal total et de la composante de la capacité calorifique

Une fois les données brutes obtenues, il est possible de faire une intégration pour obtenir le signal total équivalent à une DSC standard et une transformée de Fourier [19] pour obtenir la partie réversible contenant l'information sur la capacité calorifique. En soustrayant ces deux signaux, on obtient le signal non-réversible qui montre uniquement la cinétique de cuisson.

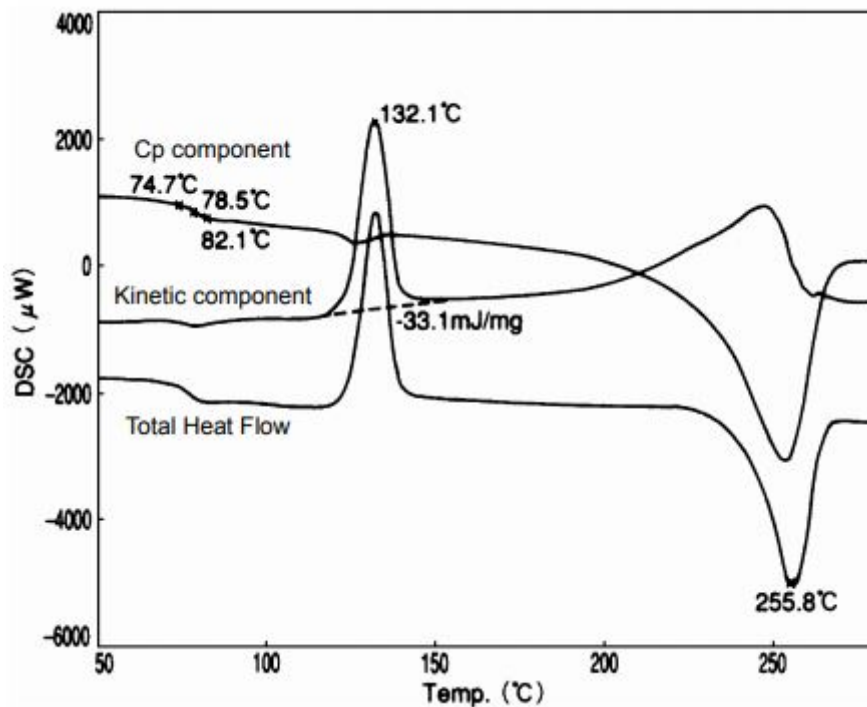


Figure 3.3: Exemple de signaux d'une MDSC d'un échantillon de PET [19]. La courbe "Total Heat Flow" représente la somme des deux autres courbes. On y observe la transition vitreuse entre 75 et 82 $^{\circ}C$, un pic exothermique à 132 $^{\circ}C$ causé par une cristallisation à froid et pic endothermique de fusion à 256 $^{\circ}C$

Il est important de préciser qu'une mesure MDSC ne mesure pas la réversibilité ou non d'une transition. Le terme "réversible" représente la capacité calorifique réelle qui est réversible. Cependant, un changement de capacité thermique pendant une transition n'est presque jamais réversible. Bien qu'une transition dans le signal d'inversion soit associée à un changement de capacité calorifique, elle peut être réversible ou non.[98]

3.2.4 Analyse rhéologique

Les systèmes époxy-amines possèdent des comportements visqueux et élastiques. Un rhéomètre permet d'analyser ces comportements et déterminer la viscosité dynamique des résines. Le dispositif utilisé est un appareil *Gemini II* de la firme **Bohlin**). Composé de deux disques plans parallèles, un moteur est couplé au disque supérieur. Ce moteur permet d'effectuer le mouvement nécessaire pour le cisaillement oscillatoire. Le couple effectué sur la résine est reporté aux senseurs. Une plaque chauffante permet de faire varier la température et un thermocouple maintient la température constante. Afin de traiter et de récupérer les données, le dispositif est couplé au logiciel *Bohin R6.51.0.3*

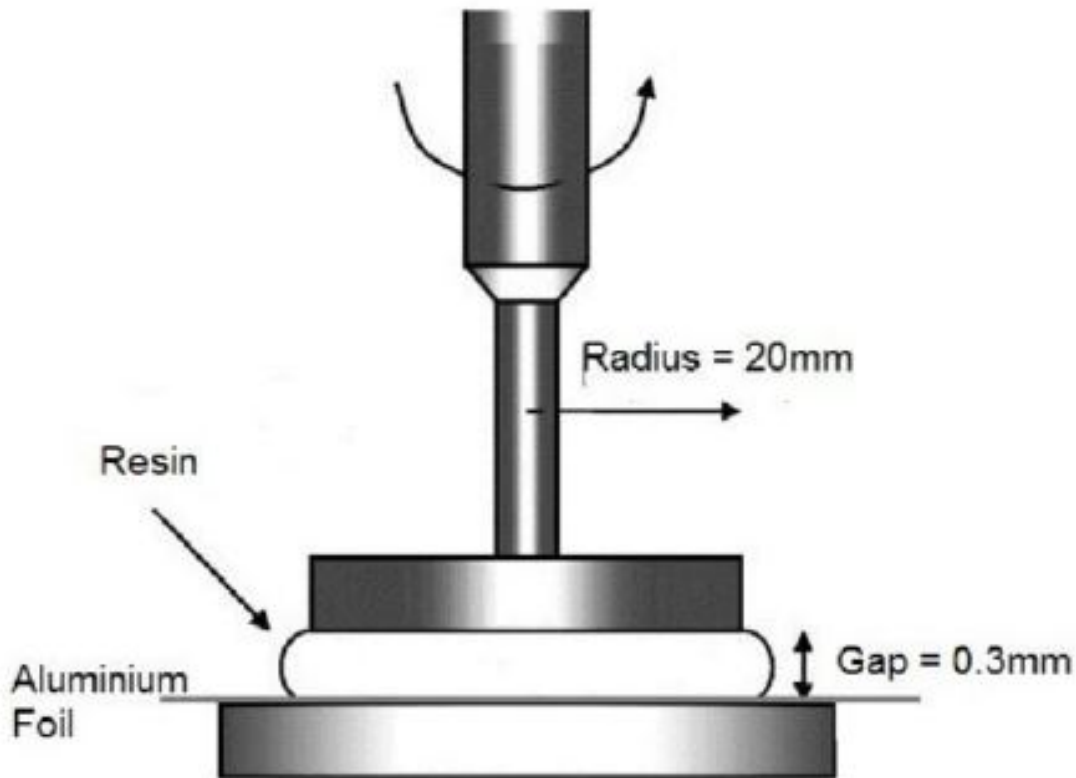


Figure 3.4: Schéma du montage pour les analyses rhéologiques [20]

Pour effectuer les mesures, la résine est sortie du congélateur et une petite quantité est placée sur le disque inférieur. La quantité nécessaire doit être suffisante pour former un disque entre les deux plaques et ne doit déborder afin d'avoir des mesures les plus précises possible. Un papier aluminium est placé au préalable sur le disque

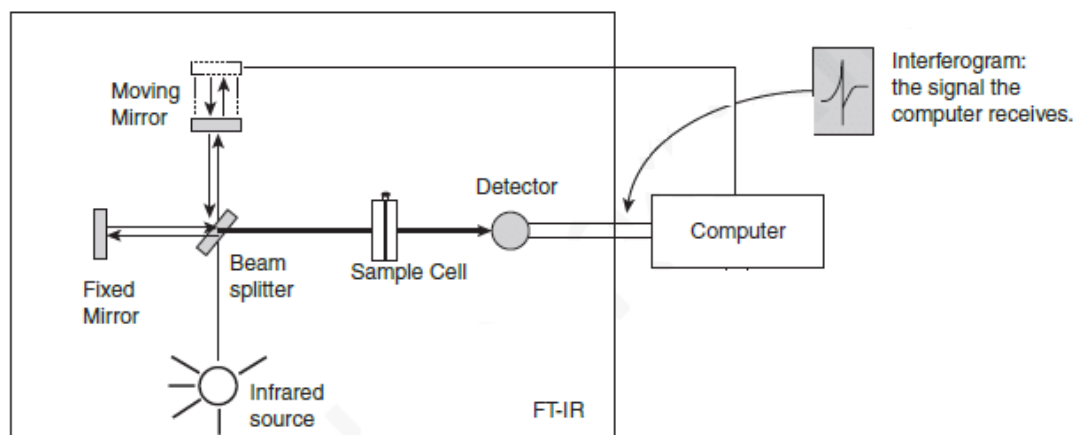


Figure 3.5: Schéma d'un FTIR [21]

inférieur et est maintenu collé grâce à une pompe extérieure qui aspire la feuille. Le disque supérieur jetable s'abaisse pour écraser la résine et former un écart de 0.1mm.

3.2.5 FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) détermine la composition chimique de l'échantillon. Pour cela, un faisceau de lumière infrarouge est projeté sur l'échantillon. Les spectres d'absorption et d'émission de l'échantillon sont obtenus à l'aide d'un dispositif qui permet de mesurer les fréquences du faisceau lumineux qui ont été absorbées. En les faisant varier, il est possible de déterminer l'absorption qui est associée à chaque longueur d'onde. Les molécules absorbent des fréquences précises en fonction de leurs structures et de leurs groupes fonctionnels. Cette absorption se traduit par un mouvement typique. Chaque mouvement correspond à une bande du spectre. Le faisceau étant de la gamme de l'infrarouge, ce sont des mouvements de vibration, correspondant au changement de mouvement de la molécule qui seront discernables. Afin que cette molécule soit visible par la méthode, il faudra nécessairement que sa vibration induise une variation du moment bipolaire de la molécule. Le schéma 3.5 résume le fonctionnement du FTIR.

L'outil utilisé pendant toute l'étude est un *Spectra Tech Continium* de la firme *Thermo Electron Corporation*.



Figure 3.6: Schéma du montage en cisaillement du DMA [22]

3.2.6 DMA

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique qui impose une déformation sinusoïdale à un échantillon. Il est possible d'ajuster la fréquence ainsi que la température. Cette technique permet d'obtenir non seulement le module de Young de l'échantillon, mais aussi le module de conservation, G' , qui représente l'élasticité de l'échantillon et sa capacité à stocker de l'énergie ainsi que le module de perte, G'' , qui représente le caractère visqueux, la capacité de dissiper l'énergie. Avec ces deux modules, il est possible d'obtenir $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$, qui représente le facteur d'amortissement. A l'instar de la DSC, il est aussi possible d'obtenir T_g . En effet, celui est caractérisé sur le DMA par une soudaine diminution du module de conservation et ainsi que l'obtention du maximum du module de perte.

Le mode choisi pour ces expériences est le cisaillement. Les deux échantillons cylindriques nécessaires sont pré-cuits dans une capsule DSC suivant le cycle de cuisson d'1h à 30°C suivi de 2h à 70°C. Les deux disques identiques de diamètre de 6mm sont fixés dans le porte échantillon. Une partie mobile au centre des deux cylindres permet d'appliquer la déformation tandis qu'aux extrémités, les cylindres sont maintenus par des parties fixes. Le dispositif utilisé pour ces expériences est la *DMA/SDTA861* de la firme *Melting Toledo* couplé au logiciel *STARe*.

3.2.7 TGA

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui mesure la vitesse et la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Elle permet d'évaluer toutes les pertes de masse ou les variations

de phase lorsque l'échantillon se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. Ce dispositif est composé d'un thermocouple qui contrôle la température, d'une microbalance et d'un four. L'atmosphère est contrôlée en injectant un gaz inerte, typiquement de l'argon.

Les échantillons sont initialement pré-cuits dans un creuset DSC selon le même cycle de cuisson qu'en DMA. Ensuite, l'échantillon est pesé et placé dans un autre creuset préalablement omis de toutes impuretés en le brûlant à 1500°C. Avant la série de mesure, un simple creuset vide subit l'analyse pour avoir une base de référence. L'appareil utilisé est un *TGA/SDTA851e* de la firme *METTLE TOLEDO*. La vitesse de chauffe est 10°C/min de 25°C à 800°C.

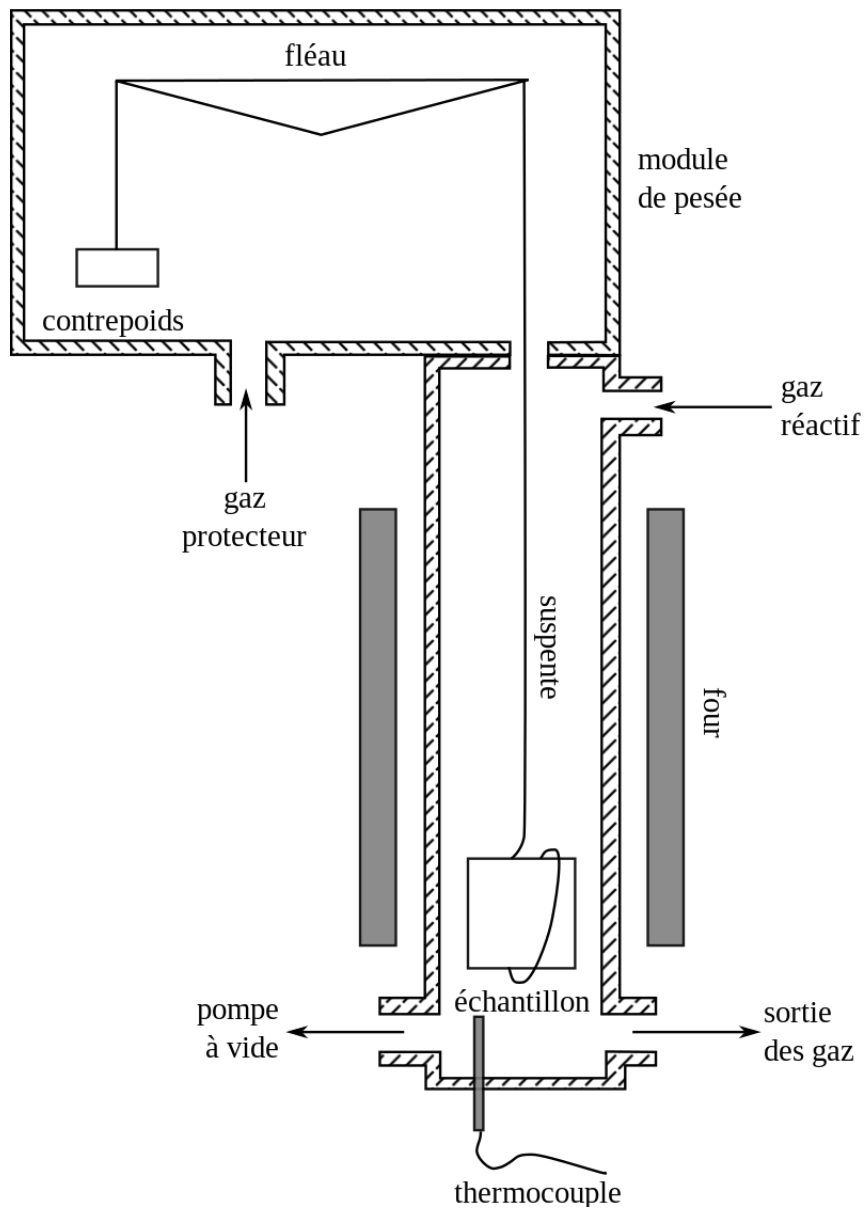


Figure 3.7: Représentation schématique d'une TGA [23]

3.2.8 SEM

Le microscope électronique à balayage (SEM) est une technique permettant de visualiser la surface de l'échantillon. Après avoir traversé plusieurs lentilles électromagnétiques, un faisceau d'électron, créé par un canon à électrons vient frapper l'échantillon. Il pénètre dans la matière sur une petite distance et génère d'autres électrons, appelés électrons secondaires et rétrodiffusés. Ceux-ci sont

recupérés par des capteurs et traités par un logiciel pour reproduire la surface de l'échantillon. L'échantillon, n'étant pas conducteur, doit au préalable être recouvert d'un métal. Dans la présente étude, une couche de 9nm de chrome est déposée sur chaque échantillon.

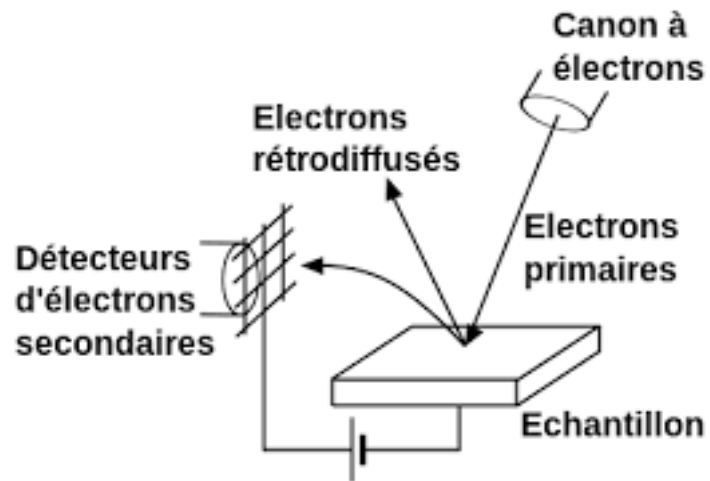


Figure 3.8: Représentation schématique des électrons dans le SEM [24]

Chapitre 4

Résultats et discussions

Ce chapitre comporte quatre parties qui présentent les résultats obtenus à la suite des expériences réalisées ainsi que leurs interprétations en utilisant la théorie et l'état de l'art discutés précédemment. Ces résultats permettront de caractériser les propriétés physico-chimiques des résines biosourcées, de choisir un cycle de cuisson optimal pour le procédé de mise en oeuvre ainsi que de comprendre l'influence d'ajouts de charges naturelles.

La première partie va s'intéresser sur la caractérisation des produits utilisés dans les résines époxy IG 810 et SR 56 ainsi que leur durcisseur US 4771 et SurfClear en utilisant le FTIR. Les signaux obtenus seront analysés pour déterminer la nature de ces produits.

La seconde partie permettra de choisir parmi les deux systèmes époxy celui qui est le plus adapté à la mise en oeuvre RTM. Pour ce faire, nous ferons une analyse de la cinétique des systèmes par mesure DSC en mode dynamique ainsi qu'une analyse du comportement rhéologique.

Une fois le système d'étude sélectionné, la troisième partie s'intéressera au cycle de cuisson optimal. Pour faire ce choix, nous ferons des analyses plus en profondeur de la cinétique qui permettront de déterminer la conversion en fonction du temps et de la T_G et d'analyser les secondes cuissons. L'analyse rhéologique permettra aussi de déterminer les temps de gel afin de pouvoir construire le diagramme TTT du système biosourcé.

Pour finir, la dernière partie observera l'influence d'ajout de charges d'halloysite sur les caractéristiques cinétiques, rhéologiques, thermiques et mécaniques. Deux types d'HNT seront analysés : l'un standard et l'autre hydroxylé afin d'améliorer la dispersion dans la résine.

4.1 Caractérisation des résines et durcisseurs par FTIR

Cette section va permettre de s'assurer de la composition des deux résines biosourcées ainsi que de leur durcisseur associé au moyen d'une analyse FTIR. Une spectroscopie FTIR est parfaitement adaptée pour déterminer la nature des monomères époxy utilisés dans la présente étude. La nature de ces monomères époxy influence fortement la réactivité, les propriétés et les performances du matériau final. Cette analyse FTIR permet aussi d'avoir une idée quantitative de la composition des systèmes.

4.1.1 Résines époxy

La figure 4.1 représentent les pics de bande de fréquence de la spectroscopie infrarouge pour les résines InfuGreen810 et SR GreenPoxy 56, les précurseurs non cuits. La table 4.1 rassemble l'attribution des principaux pics de fréquences[25, 6].

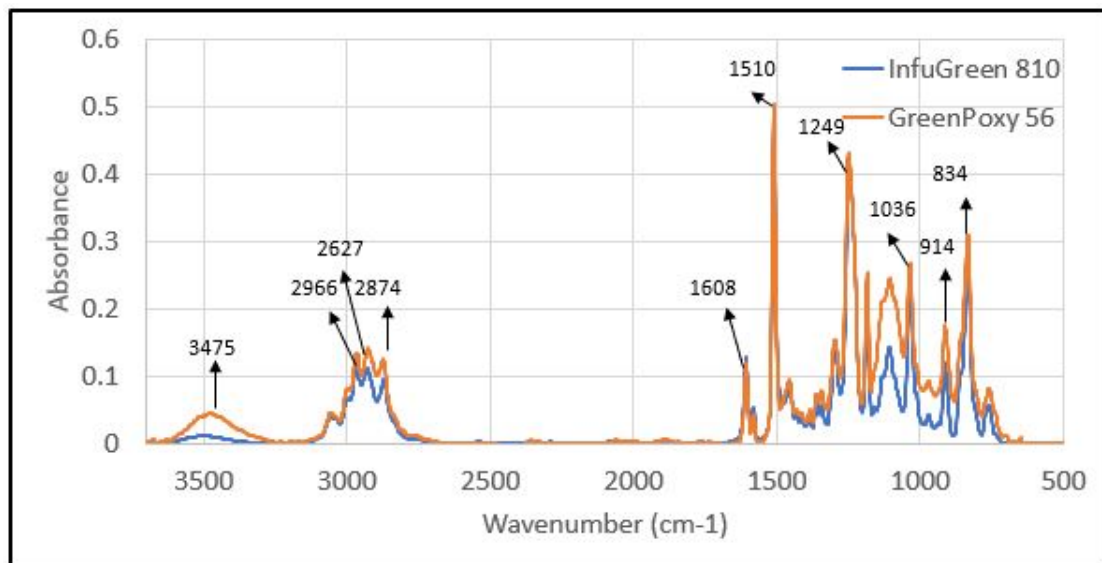


Figure 4.1: Spectre des bandes de fréquences pour la résine non cuite InfuGreen 810 et SR GreenPoxy 56

Table 4.1: Attribution des pics de fréquences.

Longueur d'onde (cm-1)	Attribution
+ ou - 3500	O-H étirement
3057	Étirement de C-H du cycle oxirane
2874-2966	Étirement C-H de CH ₂ et CH aromatique et aliphatique
1608	Étirement C = C des cycles aromatiques
1510	Étirement C - C des aromatiques
1247	Vibration symétrique du cycle époxide
1036	vibration symétrique C-O-C des éthers
914	Vibration symétrique du cycle époxide
834	Vibration de C-O-C du groupe oxyrane

L'analyse de pics de bande de fréquence de la spectroscopie infrarouge [99, 100] sur la figure 4.1 et leurs fortes similarités avec la figure 4.2 représentant un spectre typique de DGEBA confirme la présence de cette molécule dans les deux résines. On peut observer la présence de cycle aromatique, une des caractéristiques du DGEBA (voir figure 2.9), représenté par la longueur d'ondes 1608 et 1510[29]. Les aromatiques influencent fortement les propriétés et la vitesse de la réaction. Les deux résines possèdent un spectre similaire qualitativement mais varient légèrement quantitativement. L'étirement C-H du groupe oxirane terminal est observé à 3050 cm-1. Une large bande est observée à la longueur d'onde 3475, elle représente l'étirement O-H des groupes hydroxyles qui révèle alors la présence de molécules avec des masses moléculaires élevées ou de dimères[29]. Cette bande est plus marquée dans la résine SR GreenPoxy 56, il y a donc plus une plus grande proportion de molécules avec des masses moléculaires élevées dans celle-ci.

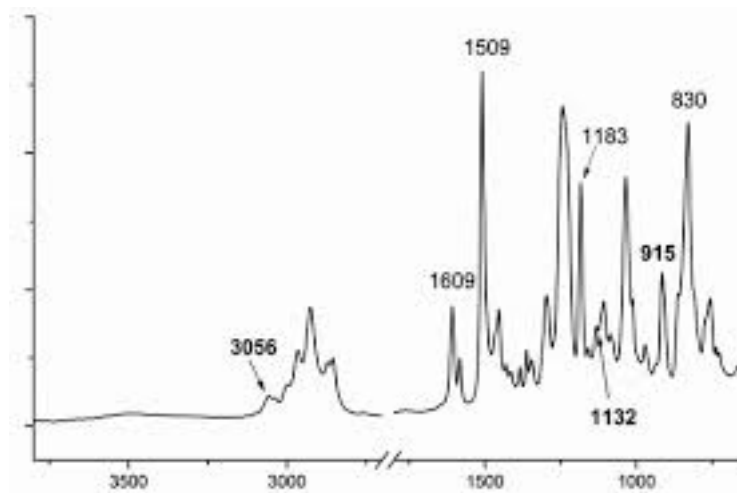


Figure 4.2: Spectre typique des bandes de fréquences par FTIR pour la résine DGEBA [25]

4.1.2 Durcisseurs

La figure 4.3 représente les spectres des bandes de fréquences pour les deux durcisseurs et le tableau 4.2 rassemble leurs attributions. Ces spectres sont cohérents avec les données récoltées dans les fiches de sécurité de ces produits qui précisent qu'ils sont composés essentiellement de diamines [95].

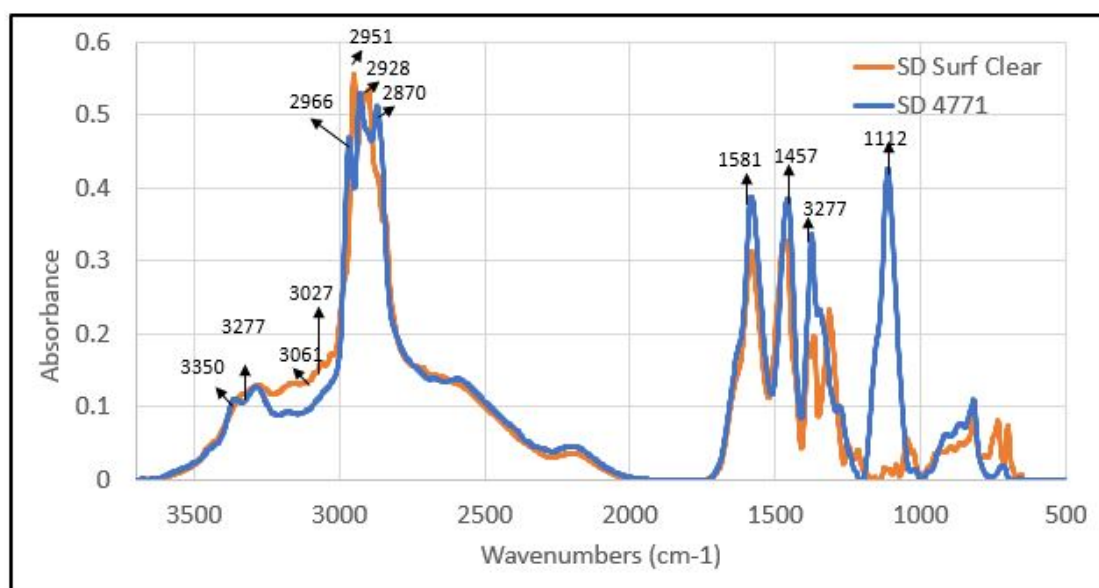


Figure 4.3: Spectre des bandes de fréquences pour les durcisseurs SD SurfClear et US 4771

Table 4.2: Attribution des bandes de fréquences pour les durcisseurs

Longueur d'onde (cm-1)	Attribution
3350 et 3277	NH de l'amine primaire
3061 et 3027	Double liaison aromatique
2966	CH3 aliphatique
2928,2951,2870	CH2
1581	Amine primaire
1375	CH3
1112	Ether

Nous observons dans la figure 4.3 que les deux durcisseurs contiennent tous les deux des amines primaires, caractérisées par la bande localisée en 3350 et 3277 cm⁻¹ représentant les doublets de mode de vibration (symétrique et antisymétrique). S'il s'agissait d'amines secondaires, il n'y aurait qu'un seul mode. Par ailleurs, il n'est pas possible de faire correctement la distinction entre l'amine primaire et l'amine secondaire parce que leur bande d'absorption est trop proche de celle de l'O-H. Les deux systèmes réticulant à température ambiante, des amines fortement réactives telles que les amines aliphatiques constituent la majorité des amines présentes dans les durcisseurs. Les diamines possèdent une grande réactivité causée par le fort caractère nucléophile de l'atome d'azote du groupe amine. Le mécanisme de réaction,

le vitesse de réticulation et la température de transition vitreuse du matériau final sont fortement dépendants de la structure du durcisseur. Le durcisseur SurfClear possède des aromatiques en plus, repérables par les bandes en 3061 et 3027 qui caractérisent la double liaison aromatique. Les amines aromatiques possèdent normalement une réactivité plus faible à cause des effets électroniques du cycle aromatique et de ses substituants. Une autre différence entre les deux durcisseurs consiste en la forte présence d'éther pour le durcisseur US 4771, caractérisée par la bande situé en 1112 cm^{-1} . [29, 100]

4.2 Sélection du système époxy le plus adapté

Avant de faire de plus longues analyses sur les deux systèmes époxy, il est nécessaire s'assurer que les caractéristiques des systèmes soient compatibles avec la mise en forme par RTM. Cette section va analyser la cinétique et le comportement rhéologique des systèmes.

Analyse de la réticulation par DSC en mode dynamique L'analyse thermique des deux systèmes par calorimétrie différentielle en mode dynamique permet de mieux comprendre le mécanisme de réticulation des résines ainsi que de déterminer la température à laquelle la réticulation commence à s'activer. La figure 4.4 compare et illustre les réponses thermiques des deux systèmes et met leurs différences en évidence.

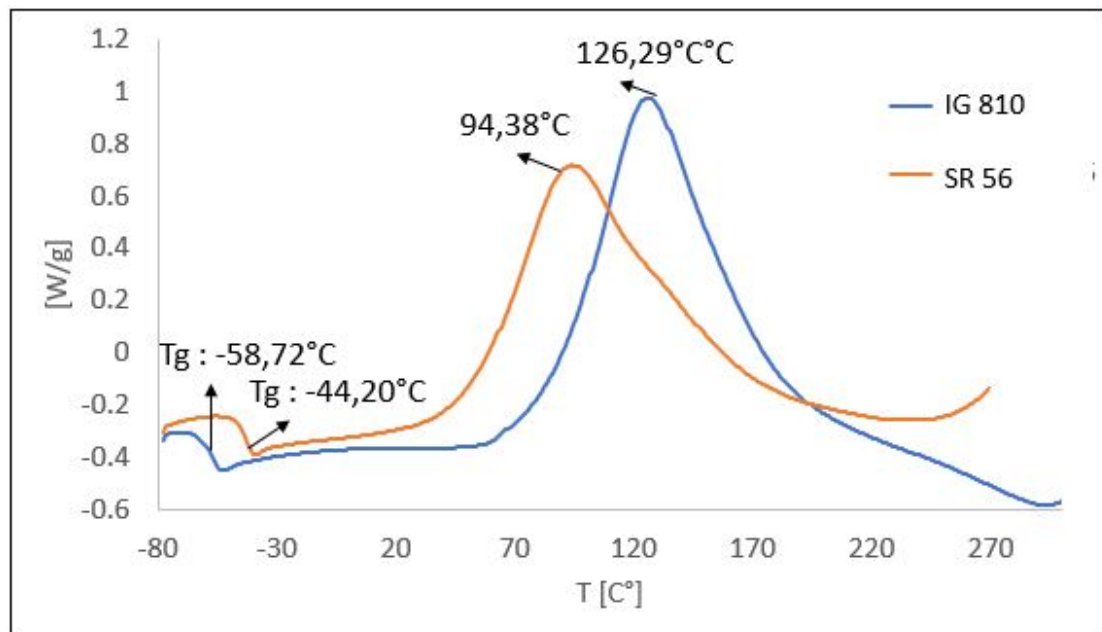


Figure 4.4: Variation du flux de chaleur en fonction de la température pour deux résines différentes

Le premier élément observable est la légère variation du flux de chaleur quelques degrés après l'initiation de la chauffe. Celle-ci exprime la présence de la transition vitreuse (T_g). Cette T_g se situe à basse température lorsque le système n'est pas encore réticulé. Le système *SR 56* possède une T_g initiale supérieure de 14 degrés par rapport à celle du système *IG 810*.

Le deuxième élément qui différencie les deux systèmes est le début de l'accélération de la réaction de réticulation, qui se situe vers 30°C pour le *S56* comparé à 70°C pour l'autre système. Le système *S56* est donc plus réactif à température ambiante. Les deux courbes montrent un pic suivi d'un plateau. Le point culminant du pic formé par les courbes représente la température à laquelle la réaction de réticulation atteint une vitesse maximale. Celle-ci n'est pas la même pour les deux systèmes. Le *SR 56* atteint une vitesse maximale à 94°C, 30°C plus bas que pour son homologue, le *IG 810*. Il est observé que la réaction de réticulation présente un comportement fortement exothermique et il est possible d'obtenir l'enthalpie de la réaction, l'énergie fournie, en intégrant l'aire sous les courbes. Cette valeur est ensuite normalisée par la masse de l'échantillon pour exprimer l'énergie dégagée par gramme d'échantillon pendant la polymérisation. Une enthalpie de $476 \frac{J}{g}$ est obtenue pour le système *SR 56* et $546 \frac{J}{g}$ pour le système *IG 810*. En comparaison, l'enthalpie du système DGEBA/IPDA (Isophorone Diamine) est de $400 \frac{J}{g}$ [101] et $452 \pm 2 \frac{J}{g}$ pour un système DGEBA/DGEBF/jeffamine [4]. A la fin du cycle de chauffe, nous observons que la courbe commence à remonter. Ce phénomène est typique d'une dégradation de la résine au delà de sa limite de stabilité thermique.

Le tableau 4.3 rassemble les propriétés des deux résines.

Table 4.3: Récapitulatif des propriétés en DSC des deux systèmes

Système	SR 56	IG 810
T _g	-44,20°C	-58,72°C
T. Début de réaction	30°C	70°C
T. Vitesse maximal	94,38°C	126,29°C
Enthalpie	476 J/g	546 J/g
T. de détérioration	260°C	290°C

Le dernier élément remarquable est l'allure générale des courbes. Celle du système *IG 810* possède une forme typiquement monomodale tandis que celle du *SR 56* possède un léger épaulement. Cet épaulement peut s'expliquer par la présence de différents mécanismes réactionnels qui ne s'activent pas à la même température [32], contrairement au système *IG 810* où ils sont tous confondus sous le pic exothermique. L'hypothèse la plus probable est que la température idéale pour le mécanisme de formation de l'amine tertiaire est légèrement décalée par rapport au mécanisme de réaction de secondaire.

La faible valeur de T_g peut poser des problèmes de conservation du système lorsque ces deux constituants sont mélangés. En effet, dès que la température du

système dépasse la valeur du T_g , la résine commence, bien que très légèrement, à réticuler.

Analyse de la viscosité Pour s'assurer que la résine utilisée dans le procédé RTM remplisse correctement le moule et s'insère efficacement entre les fibres, elle ne doit pas avoir une viscosité trop importante tout au long de la mise en forme. Si la résine n'est pas assez fluide, des contraintes internes vont apparaître pendant la mise en forme du composite et vont donc fortement impacter les propriétés finales.

La figure 4.5 compare la viscosité des deux systèmes en fonction du temps pour différentes températures. On observe que l'augmentation de la viscosité du système IG 810 s'effectue plusieurs minute plus tard par rapport au système SR 56. Cette différence de temps s'accroît lors de cuisson à plus hautes isothermes

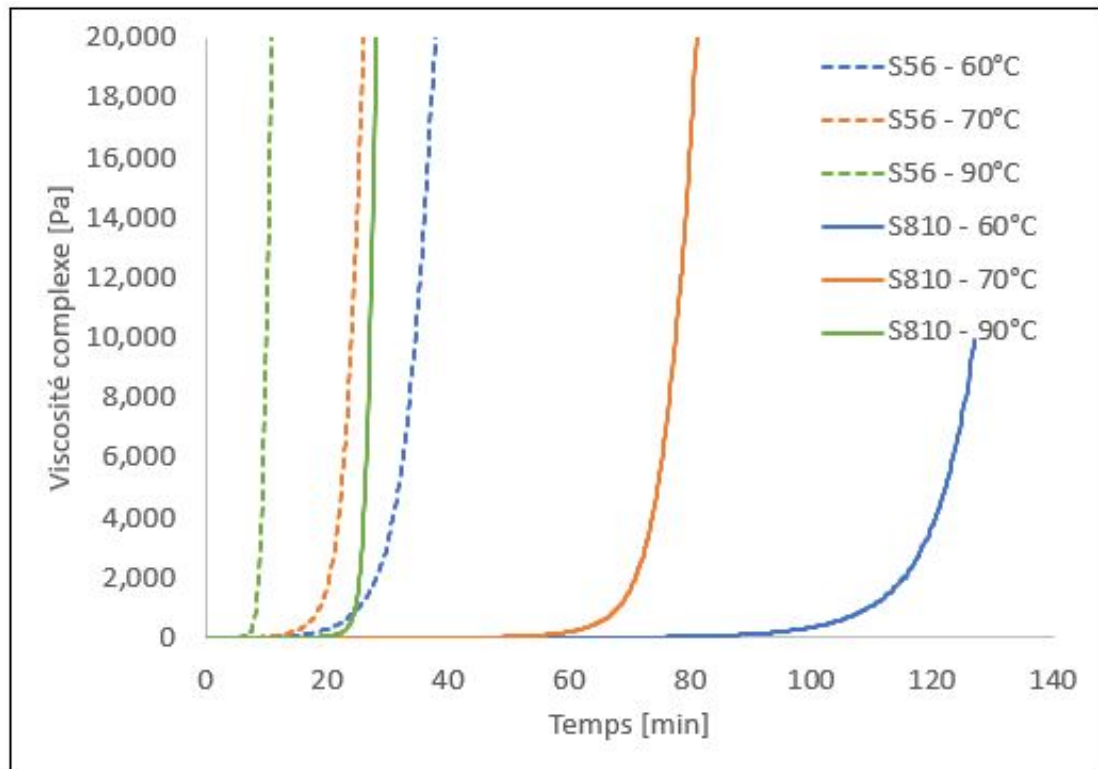


Figure 4.5: Viscosité des systèmes SR 56 et IG 810 en fonction du temps pour différentes isothermes

Au vu de ces résultats et de ceux obtenus précédemment par DSC, cette étude

va se concentrer uniquement sur le système *S810*. En effet, bien que celui possède une T_g plus basse que le système *S56*, la gamme température de réaction rapide est nettement plus élevée. La résine est donc plus facilement utilisable et la durée de stockage acceptable est plus longue. De plus, la figure 4.5 montre que la viscosité du système *S810* prend plus de temps pour augmenter drastiquement.

4.3 Analyse de réticulation par DSC

Afin de pouvoir construire le diagramme TTT et déterminer le cycle de cuisson idéal pour ce système époxy, il est nécessaire de connaître plus en profondeur le comportement cinétique et thermique de la résine. L'utilisation d'un DSC est parfaitement adapté pour analyser la post-cuisson et déterminer la conversion et la T_g en fonction du temps.

4.3.1 Analyse de la post-cuisson

Une deuxième chauffe sur l'échantillon de 10°C/min a été effectuée et représentée sur la figure 4.6. Un léger pic est observé vers 70°C. Il y a deux hypothèses pour l'explication de celui-ci. La première est l'existence d'une double T_g dans la résine. La présence de deux T_g signifie qu'il y a deux phases différentes dans la résine. Ces deux phases auraient des transitions vitreuses à des températures différentes. La deuxième hypothèse, la plus probable, est que la résine n'est pas encore totalement réticulée. Une fois que la transition vitreuse est dépassée, la polymérisation reprend et produit alors une légère réaction exothermique qui crée ce pic. Cette hypothèse est confirmée lorsque d'autres post-cuissons sont faites. Le pic exothermique disparaît pour la 2ème et 3ème post-cuisson sur la figure 4.6. De plus, la T_g est légèrement décalée vers de plus hautes températures et ne varie plus ce qui signifie que toute la résine a été polymérisée. La résine possède alors une T_g maximale de 86°C et une post-cuisson est nécessaire pour atteindre un taux de réticulation maximal.

Une seconde manière permet de s'assurer qu'il n'y a pas de double T_g . En utilisant une MDSC, il est possible d'extraire la partie réversible du signal. Celui-ci affichera la présence de toutes les T_g . La figure 4.7 affiche le signal réversible ainsi que le non réversible. Il y est clairement montré la présence d'une seule transition vitreuse. Le signal non réversible affiche un léger pic qui exprime la réaction exothermique de la polymérisation. La légère ondulation du signal s'explique par une masse de l'échantillon trop importante. Cette forte masse induit un effet d'inertie lorsque la température varie ce qui complique le mécanisme de déconvolution des

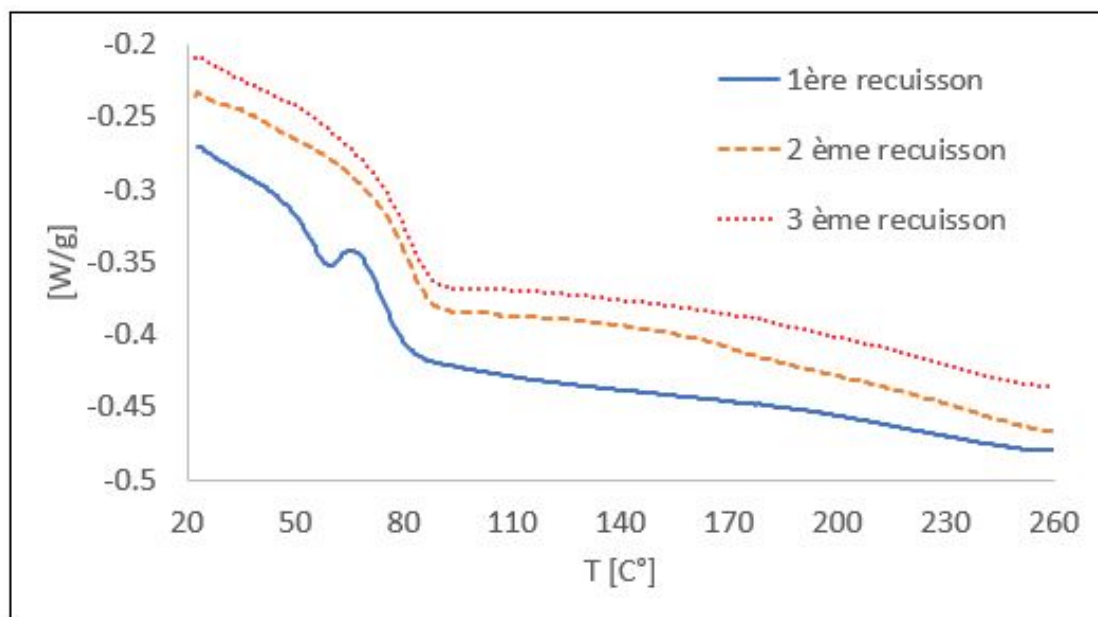


Figure 4.6: 3 post-cuissons par DSC de l'échantillon *IG 810* à 10°C/min

signaux.

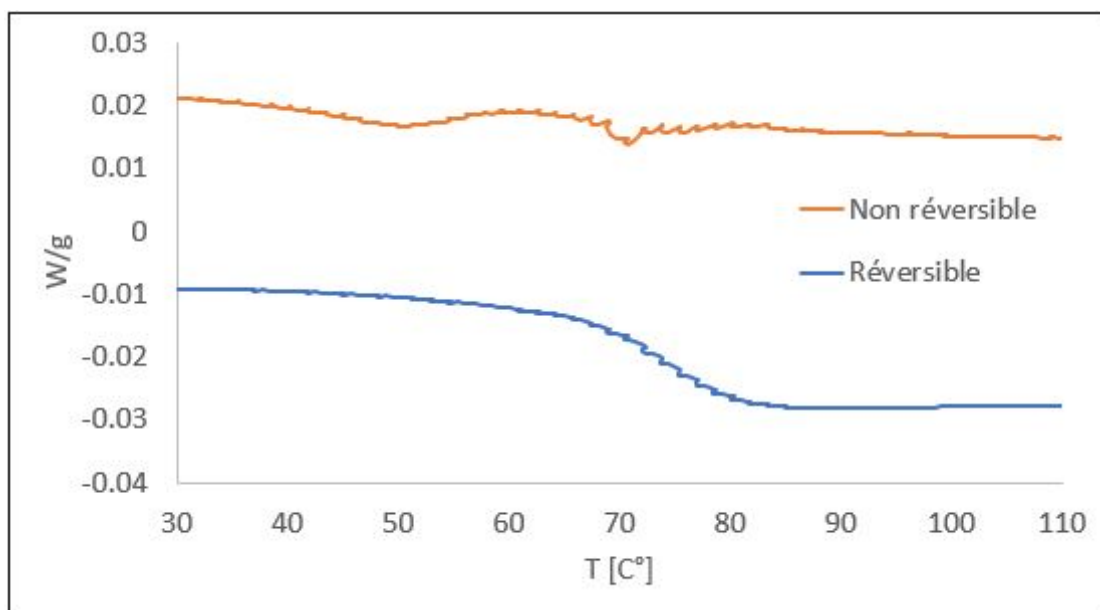


Figure 4.7: Signaux réversible et non réversible en MDSC d'une après-cuisson du système *IG 810*

4.3.2 Détermination de la conversion en fonction du temps

Obtenir la conversion en fonction du temps pour différentes isothermes est indispensable pour aider l'industriel à concevoir un produit avec un taux de conversion adapté.

La figure 4.8 présente l'évolution de la variation de flux de chaleur en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe. On peut y observer un décalage des vitesses maximales de réticulation en fonction de la vitesse de chauffe. Ce phénomène s'explique par la cinétique de la réaction.

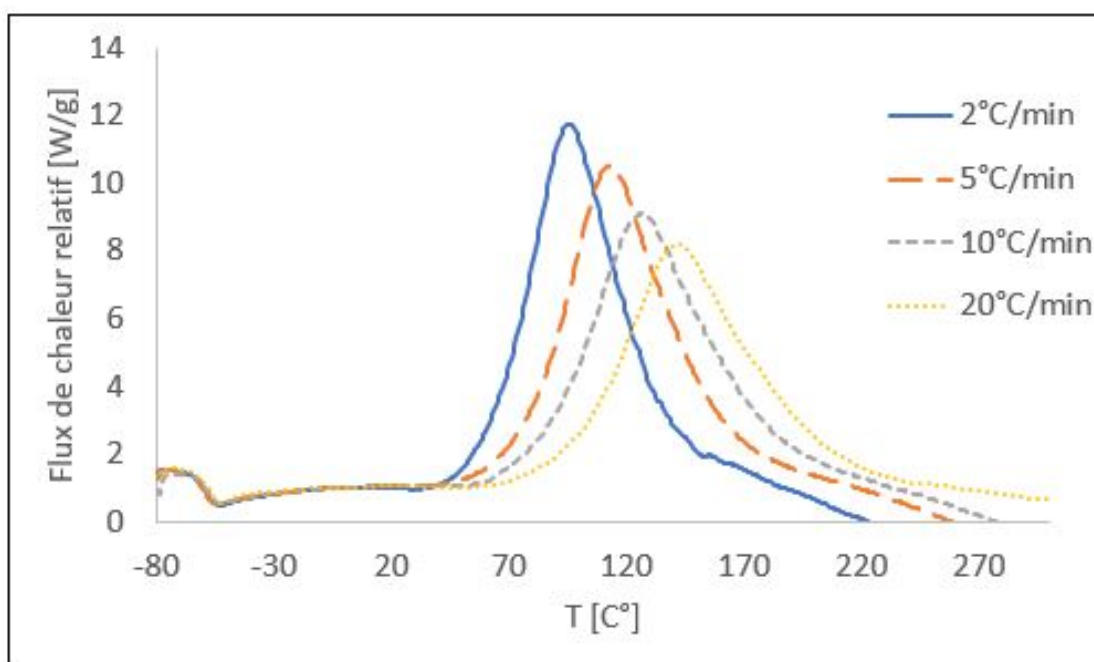


Figure 4.8: Variation du flux de chaleur en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe

Afin d'obtenir l'enthalpie de la réaction de polymérisation, il est possible d'intégrer l'aire sous la surface de la courbe et de la normaliser par la masse de l'échantillon. Cette enthalpie ne doit normalement presque pas varier en fonction de la vitesse de chauffe. Le tableau 4.4 rassemble les enthalpies de réaction pour différentes vitesses de rampe.

Il est possible d'obtenir le taux de conversion de fonction de la température.

Table 4.4: Enthalpie de réaction de polymérisation pour différentes vitesses de chauffe

	2°C/min	5°C/min	10°C/min	20°C/min
Enthalpie [J/g]	536	532	512	515

En effet, le degré de conversion $\alpha(t)$ se calcule comme ceci:

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_T} \quad (4.1)$$

avec $H(t)$ l'enthalpie à l'instant t et H_T l'enthalpie totale de la réaction. La figure 4.9 représente alors le degré de conversion en fonction de la température en partant des courbes de flux de chaleur.

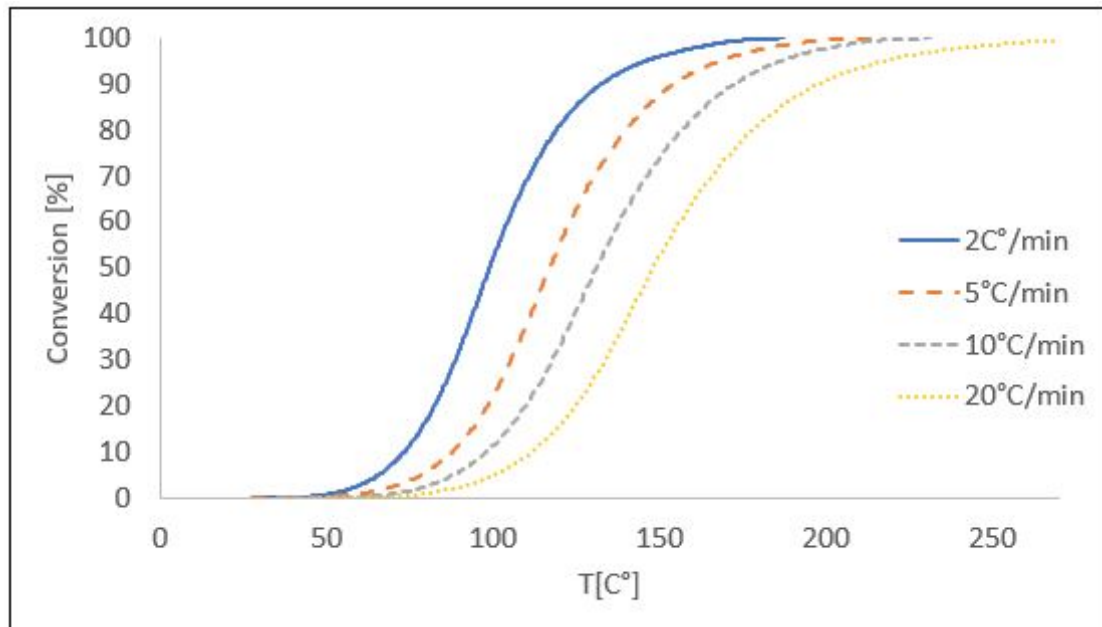


Figure 4.9: Taux de conversion en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe

Au plus la vitesse de chauffe est élevée, au plus les courbes de conversion se décalent vers la gauche. Par ailleurs, toutes les courbes ont une allure sigmoïde, qui est caractéristique d'une réaction auto-catalytique. Une fois obtenues ces courbes de conversion, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction en fonction de la conversion. Cette valeur est représentée sur la figure 4.10.

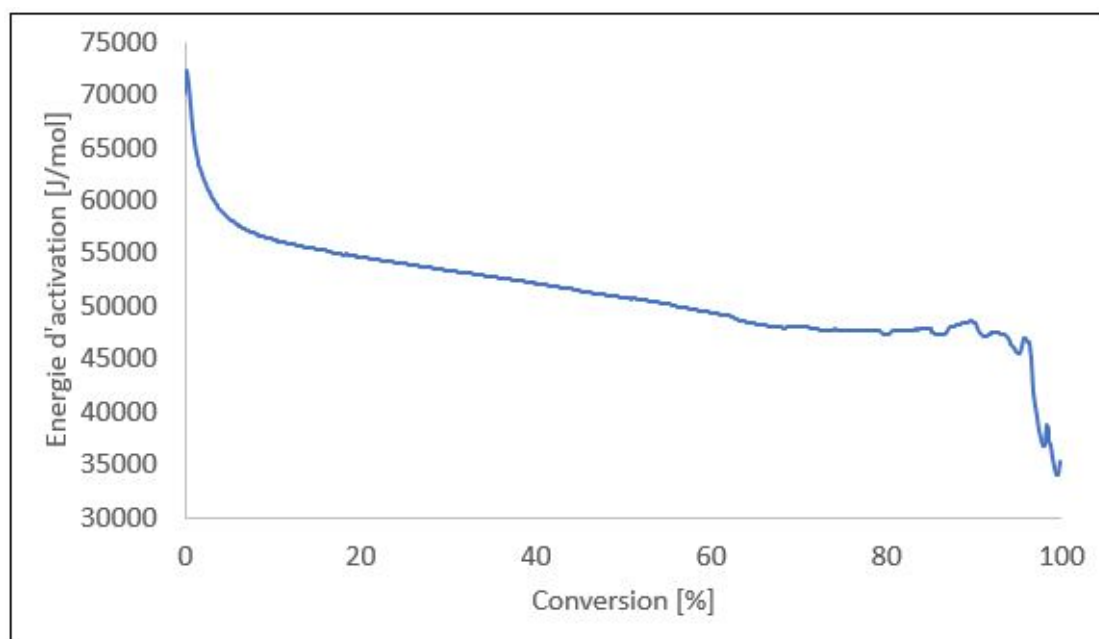


Figure 4.10: Énergie d'activation en fonction de la conversion

Les valeurs aux bornes de la courbe ne doivent pas être prises en compte car cette courbe est obtenue via un calcul numérique qui souffre de fortes imprécisions aux valeurs frontières. L'énergie d'activation moyenne est donc de 52500 j/mol. Il est important de préciser qu'il n'est pas surprenant que la valeur expérimentale de E_a varie un peu avec α . La valeur expérimentale de E_a n'est généralement pas une énergie d'activation d'un seul pas. C'est une fonction globale représentant plusieurs étapes individuelles d'activation et sa valeur particulière est déterminée par les contributions des étapes individuelles à la vitesse de réaction globale. La contribution des différentes étapes peut varier avec l'ampleur de la conversion et avec la température. [87]

Une fois obtenue cette courbe d'énergie d'activation en fonction de la conversion, il est possible d'obtenir les conversions théoriques en fonction du temps pour différentes températures en utilisant le modèle "Free Model Kinetics" intégré dans le programme DSC. La théorie de ce modèle a été décrite dans la section 2.6.1.

4.3.3 Détermination de la T_g en fonction de la conversion

Dans de nombreuses situations industrielles, il est demandé de déterminer le taux de conversion d'un système sans avoir la possibilité de faire une post-cuisson

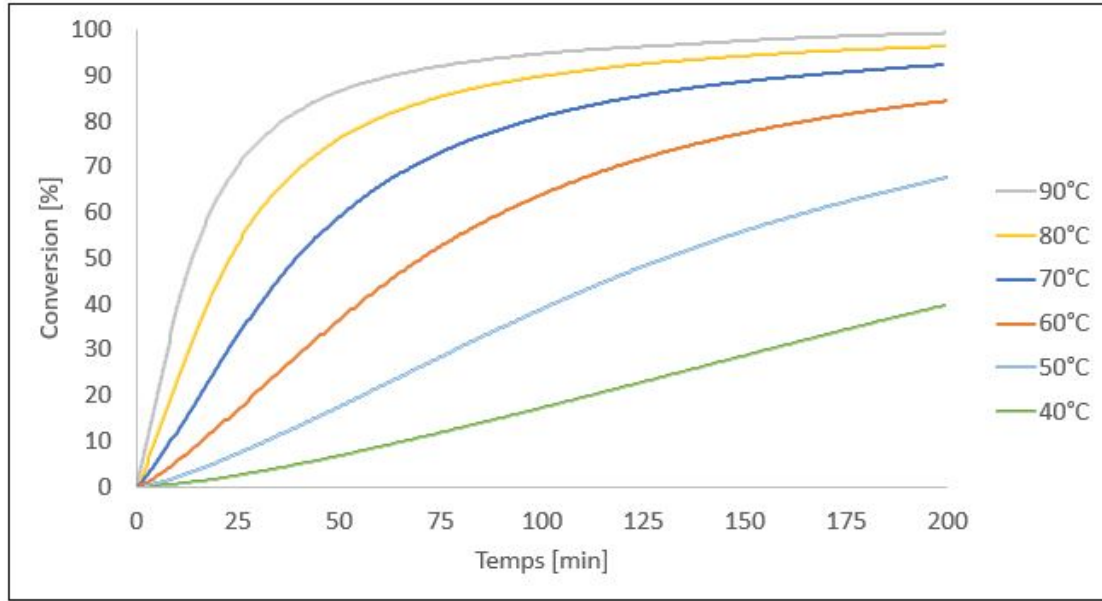


Figure 4.11: Taux de conversion théorique en fonction du temps pour différentes isothermes

afin de déterminer l'enthalpie résiduelle. Seule la T_g est connue. Il est alors possible de déterminer la relation entre le degré de conversion et la T_g du système avec une série de cuissons partielles et de post-cuissons. En effet, en comparant la valeur de la T_g d'une cuisson partielle avec le taux de conversion après post-cuisson, il est possible de tracer une courbe qui lie la T_g après post-cuisson avec la conversion. Les différentes cuissons partielles sont représentées sur la figure 4.12.

Il est nettement observable que la T_g évolue en fonction des cuissons partielles. On a fait l'hypothèse qu'une conversion de 0% est obtenue sans pré-cuisson du système, avec une T_g de -59°C . Lors d'une cuisson totale, la conversion est assumée à 100 % et la T_g , la plus haute obtenue, est de $80,5^\circ\text{C}$. Une fois que la première chauffe est arrêtée à la valeur souhaitée, l'échantillon est immédiatement refroidi pour stopper toute réaction supplémentaire. Il est ensuite soumis à une seconde chauffe afin de le réticuler complètement. Pour connaître la conversion attribuée à la cuisson partielle, il faut initialement connaître l'énergie de la réaction de la cuisson partielle (ΔH_p) mais aussi l'énergie sous la courbe de la seconde cuisson (ΔH_s). Le degré de conversion est alors obtenu comme ceci :

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_p + \Delta H_s} \quad (4.2)$$

Le tableau 4.5 reporte les T_g avec leurs taux de conversion attribués.

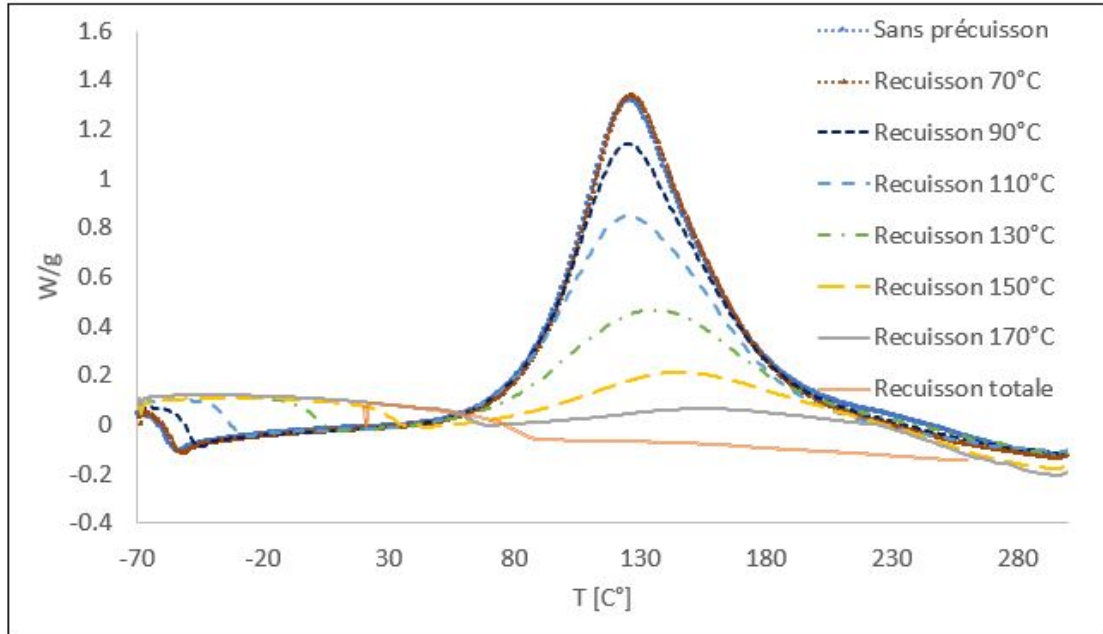


Figure 4.12: Différentes après-cuissons de cuissons partielles du système *IG 810*

Table 4.5: Taux de conversion attribués aux différents T_g

$T_g[^\circ\text{C}]$	-59,29	-56,4	-50,26	-33,75	19	31,84	62,24	80,54
Conversion[%]	0	1,2	5,4	16,5	43,15	64,68	79,18	100

Les valeurs dans le tableau peuvent être utilisées pour afficher graphe 4.13. Il est possible de tracer une fonction polynomiale qui suit au mieux les points de la figure. Grâce à cette fonction, il est possible de prédire la conversion du système simplement en connaissant sa T_g .

4.3.4 Mode isotherme

Dans la section 3.2.2, nous avons expliqué qu'il existait plusieurs modes d'utilisation pour le DSC. Dans cette section, le mode isotherme a été utilisé afin de mieux connaître expérimentalement le comportement thermique du système à des températures constantes. La figure 4.14 présente la vitesse de réaction en fonction du temps pour deux isothermes différentes.

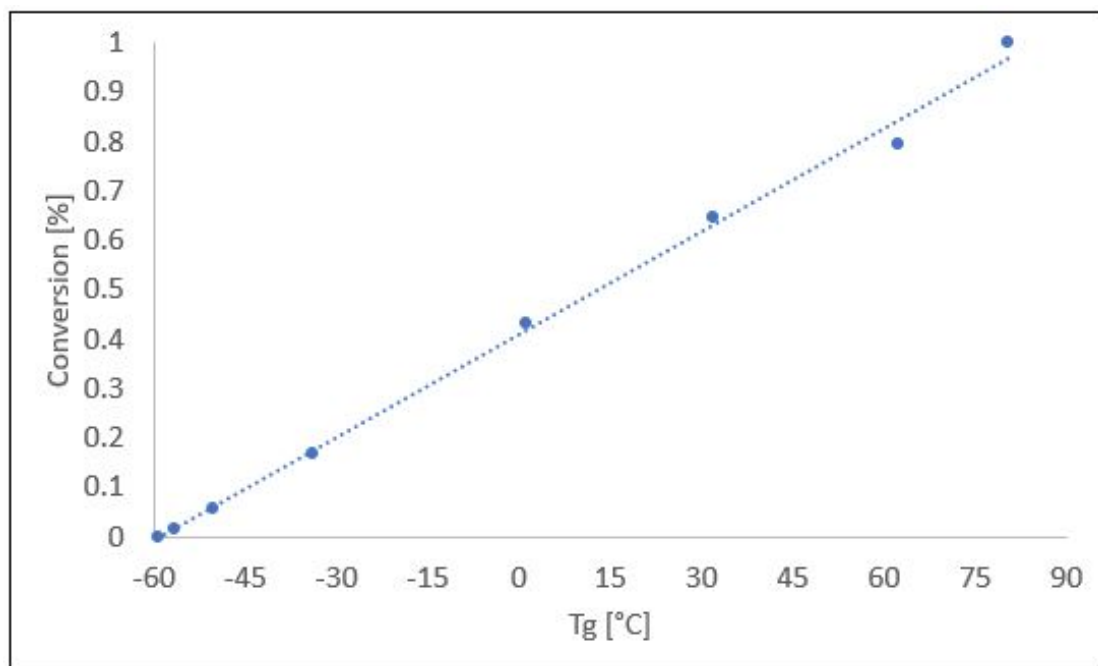


Figure 4.13: Température de transition vitreuse en fonction de la conversion de la résine

Le premier élément observable est la vitesse initiale qui ne correspond pas à la vitesse maximale. Cet élément est typiquement la caractéristique d'une réaction auto-catalytique. Deuxièmement, la vitesse est plus élevée à des températures plus hautes. Ce phénomène est prévisible et cohérent avec les résultats du mode dynamique. Pour finir, la vitesse diminue lorsque la conversion est déjà bien entamée. En effet, à ce moment là, c'est le phénomène de diffusion qui commence à primer et qui ralentit alors la vitesse de réticulation.

Pour obtenir la conversion en fonction du temps pour ces deux isothermes, il existe deux techniques. La première consiste à faire une post-cuisson en MDSC pour pouvoir obtenir l'enthalpie résiduelle. Cependant, si la courbe n'est pas assez nette, il est possible d'utiliser la figure 4.13. En effet, sur les figures 4.15, la T_g est facilement discernable. Une fois cette T_g obtenue, il est facile d'obtenir la conversion associée. Le graphe 4.4.1 compare les résultats obtenus expérimentalement avec ceux prédits théoriquement. Les deux courbes sont très proches initialement. Vers la fin, un léger décalage se crée entre les valeurs de conversion. Cette différence s'explique par les approximations expérimentales et le nombre d'étapes de calculs pour obtenir ces valeurs. Il n'était pas possible d'intégrer simplement l'aire sous les courbes des isothermes car cela ne prend pas en compte l'enthalpie perdue pendant

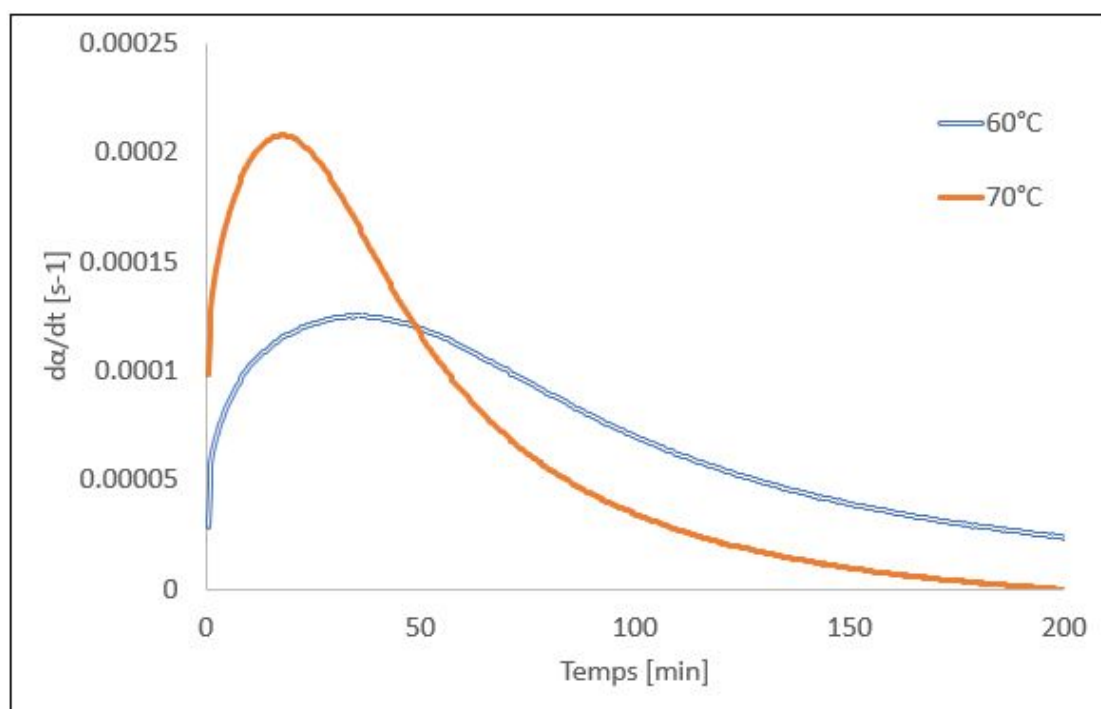


Figure 4.14: Vitesse de réaction en fonction du temps pour deux isothermes à 60 et 70°C

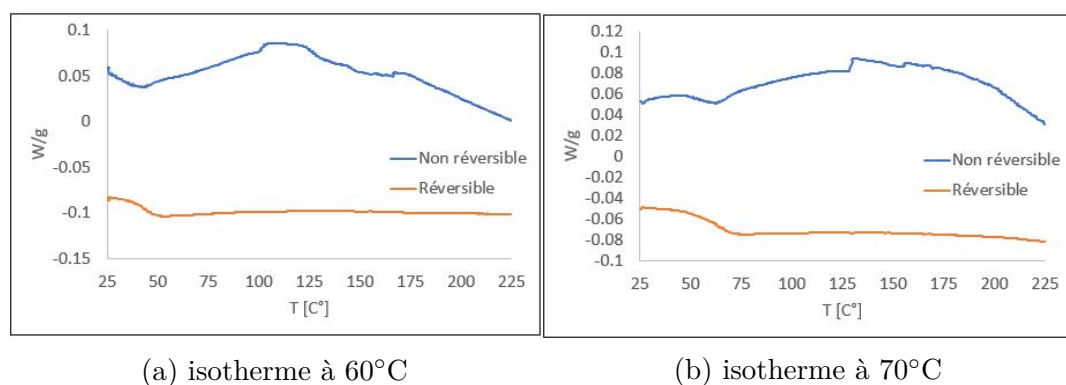


Figure 4.15: Partie réversible et non-réversible en MDSC des après-cuissons des isothermes à 60 et 70°C

la chauffe de l'échantillon afin d'atteindre la valeur des isothermes

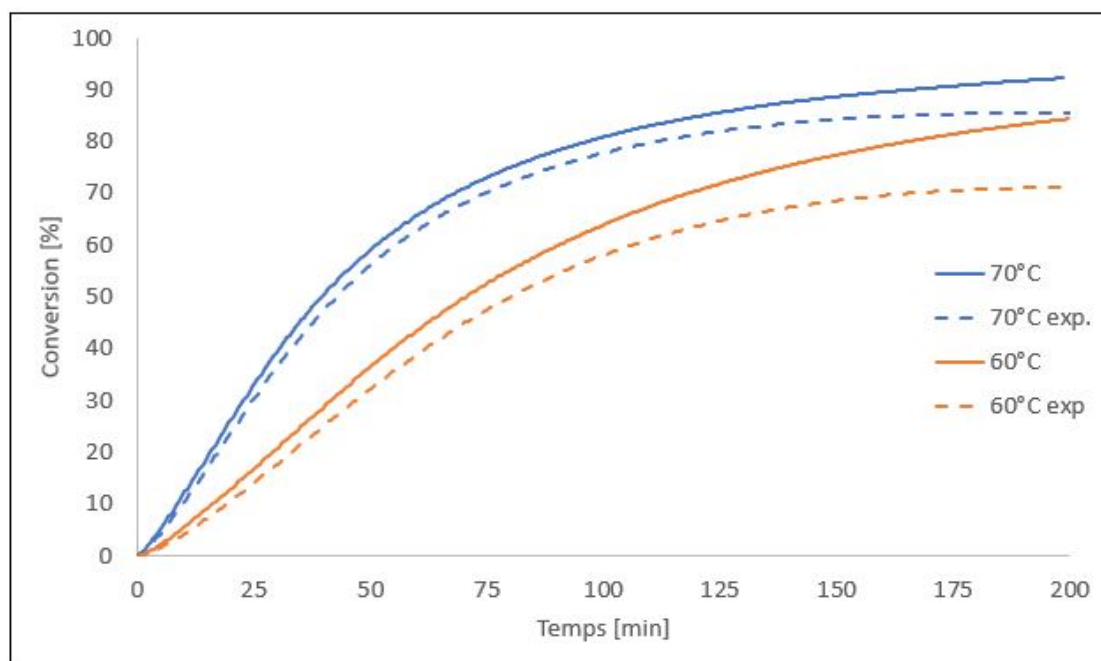


Figure 4.16: Conversion théorique en fonction du temps pour différentes températures ainsi que la conversion expérimentale en fonction du temps pour deux isothermes

4.4 Analyse rhéologique

Pour obtenir le graphique TTT et déterminer un cycle de cuisson adapté, il est nécessaire de compléter l'analyse cinétique par une analyse rhéologique. L'étude de la gélification est primordiale pour avoir une idée du temps disponible pour l'imprégnation du moule. Comme vu précédemment dans la section 2.5, une faible viscosité est requise pour que la résine remplisse correctement le moule et s'insère efficacement entre les fibres. Il est indispensable de connaître le temps de gel du système afin de s'assurer qu'il ne reste pas bloqué dans le piston lors de sa gélification.

4.4.1 Le point de Gel

Le point de gel, correspondant à la formation du réseau 3D, est un excellent indice pour comparer la viscosité du système à plusieurs températures.

La figure 4.17 représente la viscosité du système en fonction du temps pour différentes températures. Bien que la viscosité initiale est inversement proportionnelle par rapport à l'augmentation de la température, la viscosité augmente plus

rapidement à plus haute température de cuisson. Dans cette étude, le temps de gel est calculé à partir l'intersection des courbes G' et G'' (voir section 2.6.2). Ces intersections sont représentées dans les figures 4.18 pour différentes isothermes.

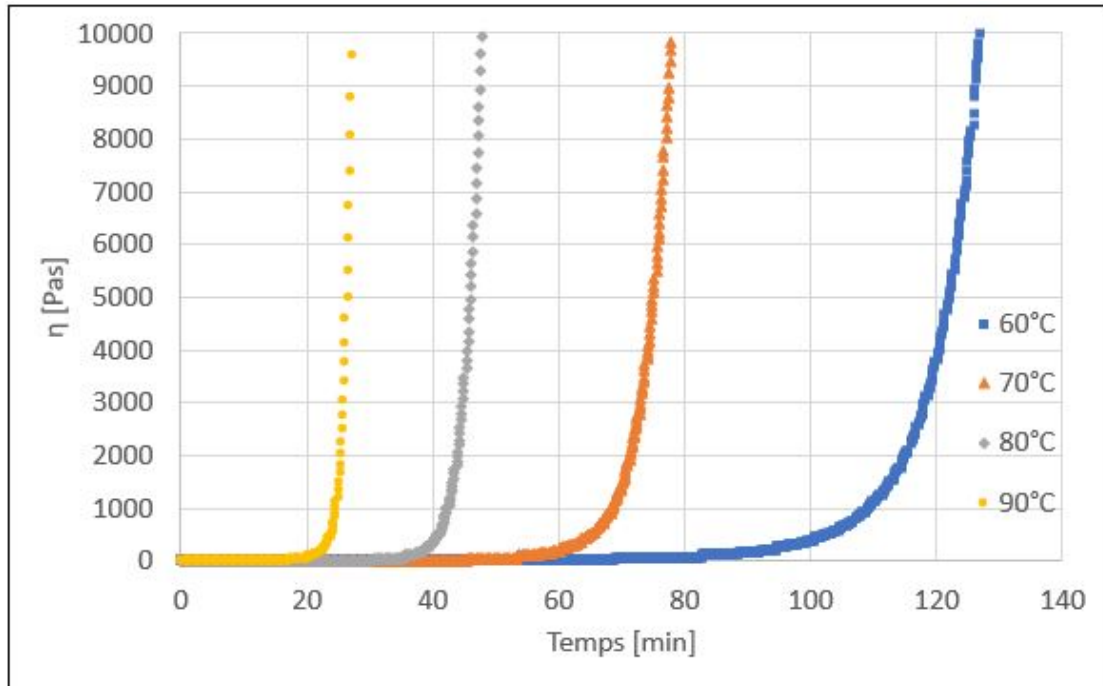


Figure 4.17: Viscosité de la résine en fonction du temps pour différentes températures

Le tableau 4.6 rassemble les t_{gel} pour différentes températures.

Table 4.6: Temps de gel du système *IG 810* pour différentes isothermes

T [C°]	60	70	80	90
Temps [min]	131	80	46	26

Un taux de conversion (α_{gel}) est relié au temps de gel. Il n'est pas possible de le détecter par DSC car il n'est pas affecté par la vitesse de cuisson. Il est important de préciser que α_{gel} est constant pour un polymère thermodurcissable donné et surtout, ne varie pas selon la température[102]. La composition du système est connue, il est donc possible de connaître précisément la valeur de ce taux de conversion. En effet, cette conversion au temps de gel est dépendant des fonctionnalités, de la réactivité et de la stoechiométrie des réactifs. Grâce à l'équation 4.3, appelée

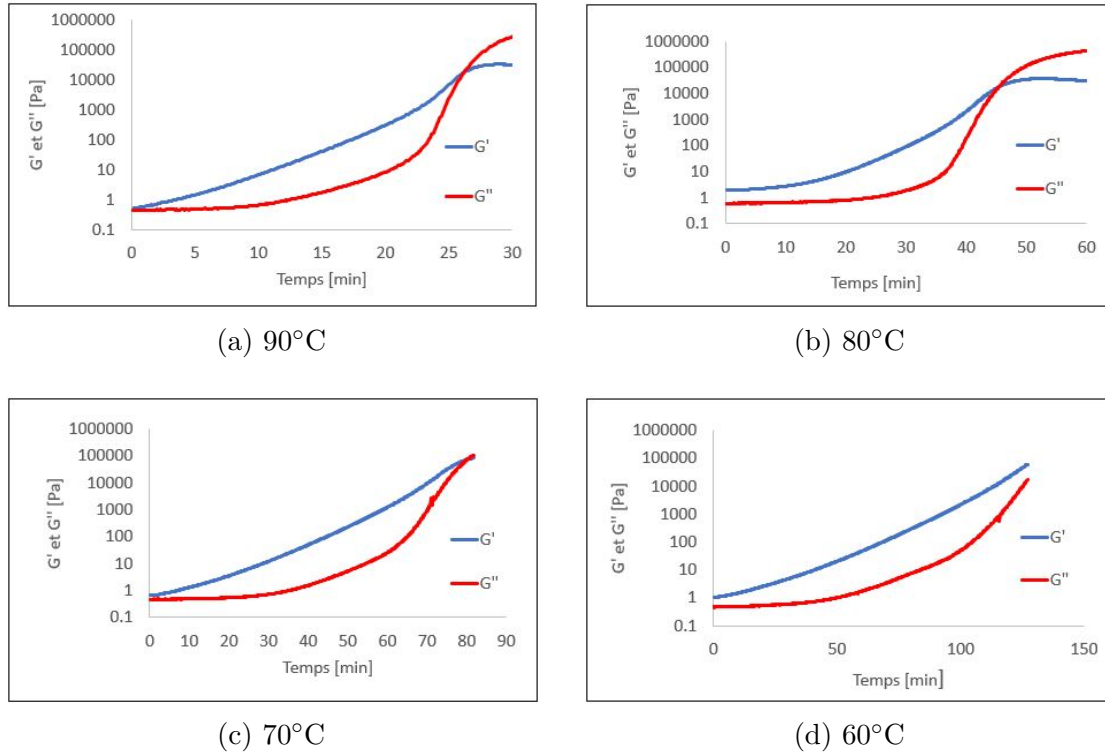


Figure 4.18: Évolution de G' et de G'' en fonction du temps à 90,80,70 et 60°C

équation de Flory[102], il est possible de calculer α_{gel} .

$$\alpha_{gel_1} \alpha_{gel_2} = \frac{1}{(f_1 - 1)(f_2 - 1)} = 58\% \quad (4.3)$$

Avec α_{gel_1} , la conversion en amine α_{gel_2} , la conversion en époxy. $f_1 = 4$, la fonctionnalité des amines $f_2 = 2$, la fonctionnalité des époxy $\alpha_{gel_1} = \alpha_{gel_2} = \alpha_{gel}$ lorsqu'il y a une stoechiométrie parfaite.

Il est possible de comparer le temps nécessaire pour atteindre 58%, la valeur de α_{gel} , selon deux dispositifs, la DSC et le rhéomètre. Ces valeurs sont comparées sur la figure 4.19. Idéalement, ces valeurs devraient être parfaitement identiques. Selon l'équation 4.3, α_{gel} est obtenu lors qu'on atteint le temps de gel (voir tableau 4.6). Les résultats pour le DSC sont obtenus en utilisant la figure 4.4.1 et en regardant combien de temps il est nécessaire pour atteindre 58%. On observe que les temps donnés de façon théorique sont plus faibles que ceux donnés expérimentalement par la méthode DSC. De plus, le temps nécessaire pour atteindre α_{gel} est plus élevé par la méthode du rhéomètre. Il est possible de voir le problème à l'envers

en observant que pour un même temps de cuisson sous une certaine isotherme, α_{gel} serait plus élevé selon la méthode DSC que la méthode utilisant le rhéomètre. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette différence. La première suppose qu'il n'y a pas une stoechiométrie parfaite entre les amines et les époxy ce qui fausse la valeur obtenue par l'équation 4.3. La seconde suppose des erreurs d'approximation dans les étapes de calculs pour atteindre les courbes dans la figure qui amènent à surestimer la vitesse de conversion en fonction du temps.

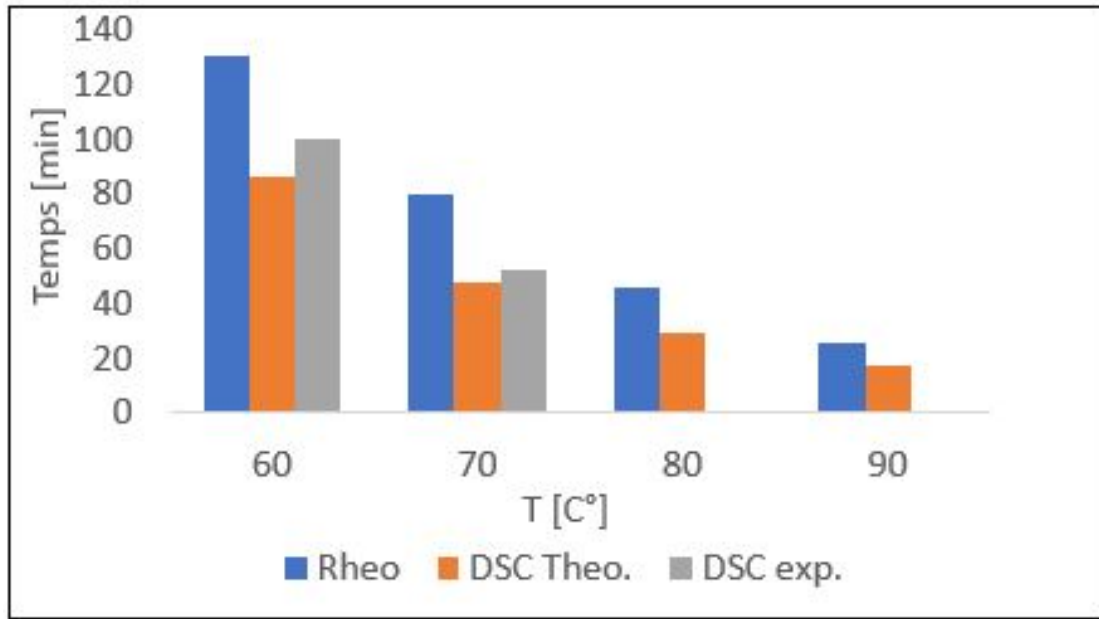


Figure 4.19: Comparaison du temps nécessaire pour atteindre la conversion α_{gel} en DSC et en utilisant le rhéomètre

4.5 Cycle de cuisson

Une fois obtenu plus d'informations sur la cinétique et sur la rhéologie grâce aux deux précédentes sections, il est possible de construire le diagramme TTT et de déterminer un cycle de cuisson adapté pour le système.

4.5.1 Diagramme TTT

Pour rappel, un diagramme TTT est défini en utilisant la courbe de gélification et la courbe de vitrification de la résine. Une fois ces courbes obtenues, il est

possible de distinguer les différentes régions représentant les états spécifiques du système époxy. Trois température s'y retrouvent : T_{g0} et $T_{g\infty}$ obtenus par DSC et $T_{g(gel)}$ représentant le croisement des courbes de gélification et de vitrification. La figure montre un exemple de diagramme TTT pour un système thermodurcissable obtenu expérimentalement.[26].

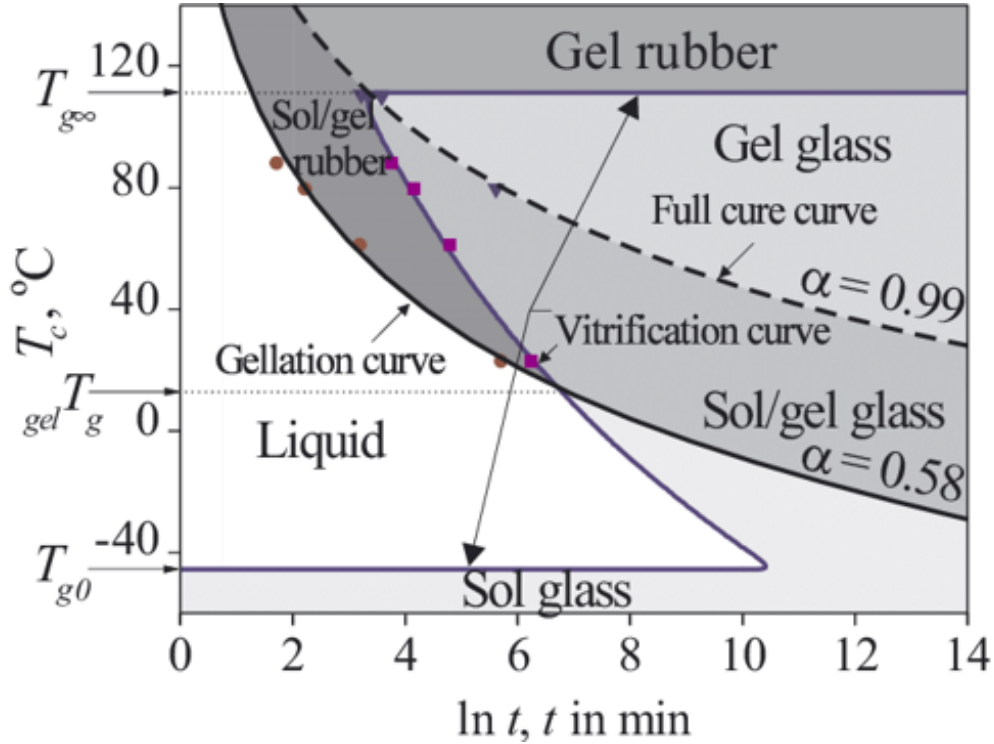


Figure 4.20: Exemple de diagramme TTT pour une résine[26]

Pour obtenir la courbe de gélification, il suffit de relier les valeurs de T_g en fonction du temps pour plusieurs isothermes du tableau 4.6 obtenues via le rhéomètre. L'obtention de la courbe de gélification se fait quant à elle en utilisant les températures critiques T_{g0} et $T_{g\infty}$ et les figures 4.13 et 4.11. En effet, il est possible de choisir une température de transition vitreuse sur la figure 4.13, de regarder son taux de conversion attribué et d'ensuite utiliser la figure 4.11 pour obtenir le temps nécessaire pour l'atteindre.

La figure 4.21 représente le diagramme TTT du système 810. On peut y observer les courbes de gélification et de vitrification. Nous avons -59°C pour T_{g0} , $80,5^\circ\text{C}$ pour $T_{g\infty}$ et 49°C pour $T_{g(gel)}$.

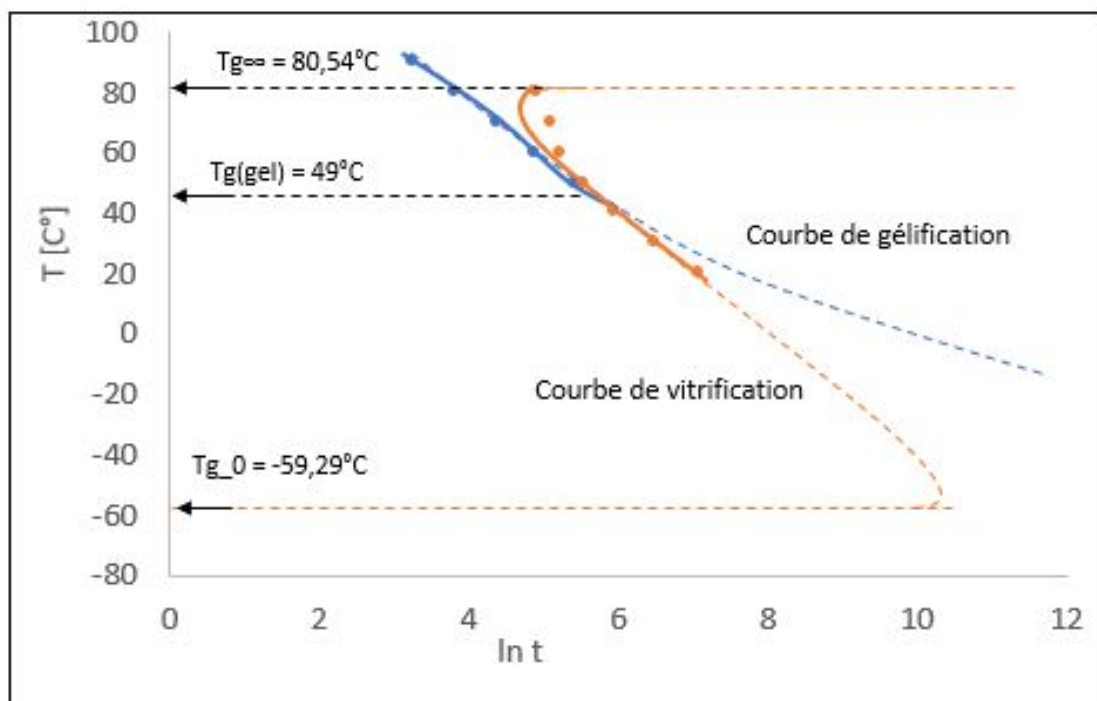


Figure 4.21: Diagramme TTT du système *IG 810* obtenu avec les mesures expérimentales

4.5.2 Proposition de cycle

Une fois obtenu le diagramme TTT, il est possible de proposer un cycle adapté en prenant en compte une multitude de critères. Premièrement, il faut faire un compromis pour la température initiale du mélange du système entre la viscosité initiale lors de l'imprégnation des fibres dans le moule et la viscosité atteinte lorsque l'utilisation du piston est terminée. En effet, si la température est trop élevée pour obtenir une très faible viscosité initiale, le temps de gel va être atteint trop rapidement et la résine risque d'être bloquée dans le piston. Deuxièmement, il faut essayer d'obtenir une plaque de composite solide et transportable sans utiliser trop de chaleur afin de limiter la consommation d'énergie de l'industriel. Il n'est pas nécessaire de faire la cuisson complète dans le RTM. Il est possible de faire des après-cuissons à la suite du procédé RTM dans des fours adaptés qui consomment moins d'énergie. Pour finir, le temps de cuisson dépend aussi de la cadence qu'impose l'industriel, du taux de réticulation nécessaire pour l'application et de l'énergie disponible.

En prenant en compte tous ces critères, voici une proposition de cycle sur la

figure 4.22 qui devrait satisfaire un bon nombre d'industriels. Ce cycle comprend une chauffe initiale d'une heure à 30°C qui simule le temps nécessaire pour le mélange de la résine avec le durcisseur ainsi que son dégazage pour obtenir une résine de qualité. Ensuite, le système est monté à 70°C à 3°C/min dans le piston pour obtenir une viscosité idéale pour l'imprégnation des fibres dans le moule. Une fois dans le moule, le système est maintenu à 70°C pour obtenir une réticulation rapide sans consommer trop d'énergie en montant à plus haute température. Une fois ce cycle de cuisson terminé, le système possède un taux de conversion final de 74% selon la méthode de l'enthalpie résiduelle décrite dans la section 4.3.3 ou de 76% selon la figure 4.13. Ces données ont été obtenues en faisant une post-cuisson par MDSC (voir figure 4.23). Cette conversion est suffisante pour rendre la résine sous forme solide qui lui permet d'être facilement transportée. Si cette conversion de 76% n'est pas adaptée pour l'utilisation, il est possible de faire une post-cuisson (120°C pendant 2 heures) afin d'obtenir un taux de conversion de 99%

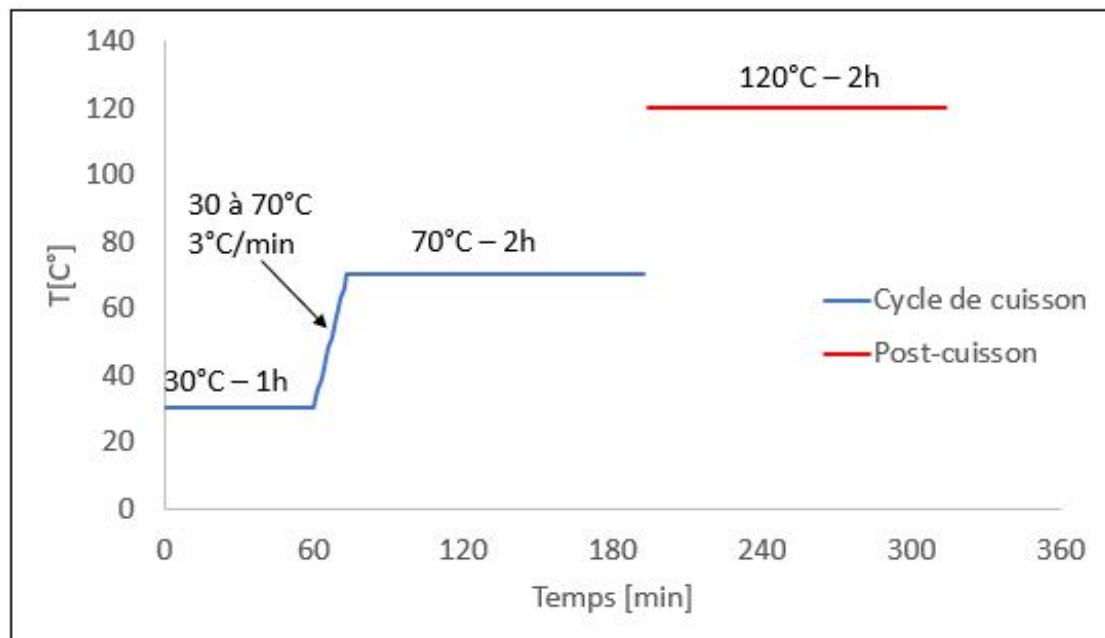


Figure 4.22: Cycle de cuisson pour le système IG810

La figure 4.24 représente l'évolution de la viscosité du système tout au long du cycle de cuisson. L'augmentation drastique de la viscosité s'effectue vers 120 min (45 min après l'injection dans le moule). Le point de gel du cycle est de 125 minutes.

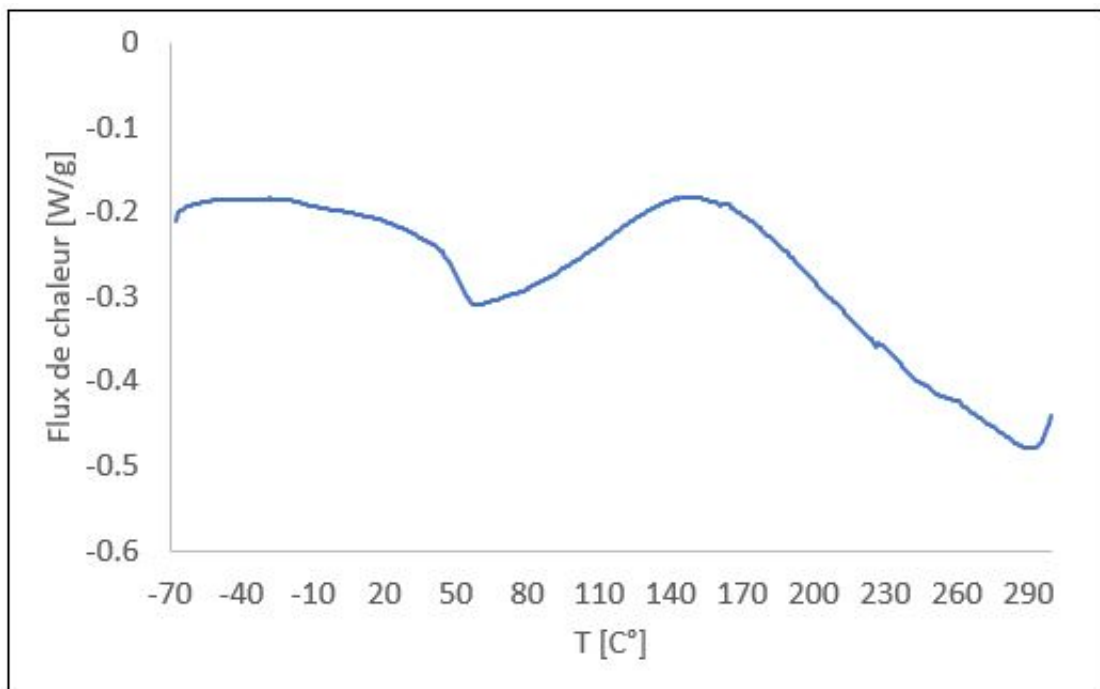


Figure 4.23: Après-cuisson par MDSC du système IG810 après le cycle

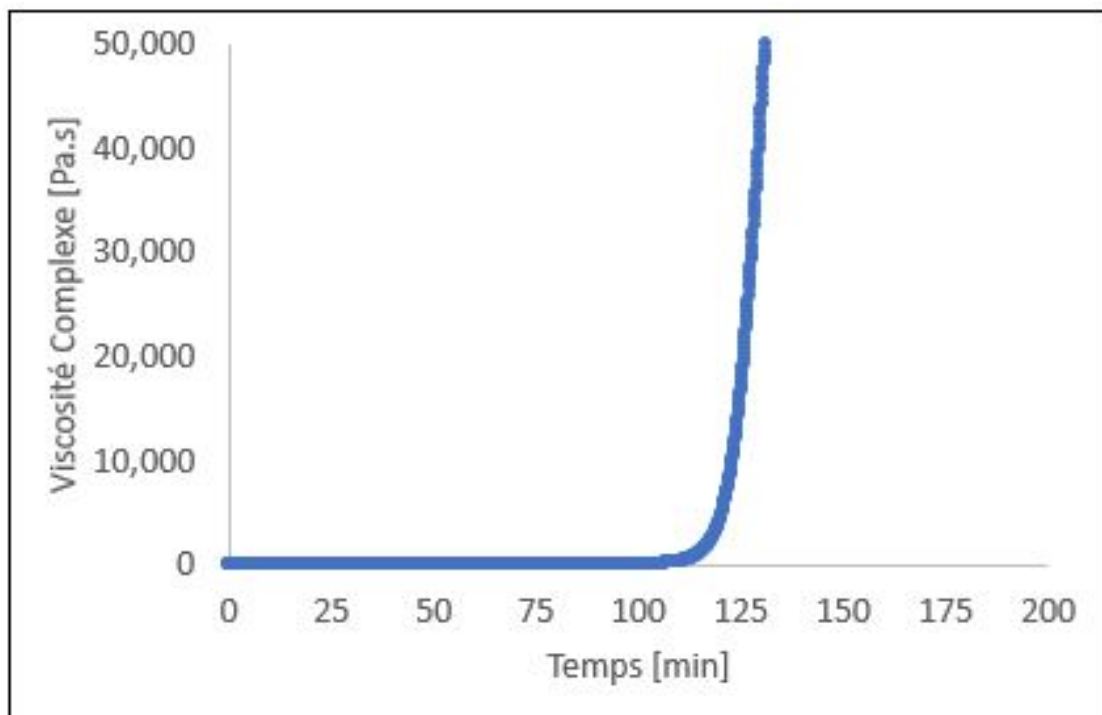


Figure 4.24: Évolution de la viscosité complexe tout au long du cycle de cuisson du système époxy

4.6 Amélioration des propriétés avec l’halloysite

Une fois qu’un cycle de cuisson adapté a été choisi pour la résine biosourcée, il est intéressant de changer les propriétés de cette résine en ajoutant des charges. Il est nécessaire d’obtenir des propriétés supérieures ou au moins équivalentes aux résines non-biosourcées pour pouvoir les substituer. Dans la section 2.4.3, nous avons vu que les nanotubes d’halloysite sont déjà fortement utilisés pour augmenter les propriétés mécaniques et la résistance au feu. Le grand avantage de ces charges est leur facilité de production et leurs faibles impacts sur l’environnement. Cependant, avant d’ajouter ces charges d’halloysite dans la résine, il faut s’assurer qu’elles n’influencent pas la mise en forme et vérifier si le diagramme TTT de la section 4.5.1 doit être modifié. Cette section va analyser l’impact sur le système d’ajout de 3% d’HNT et d’h-HNT sur la cinétique, la conversion, la viscosité, la stabilité thermique, le module de Young ainsi que leur capacité de dispersion dans la résine.

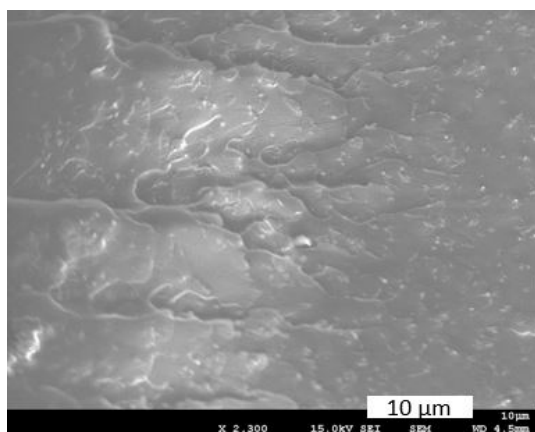
4.6.1 Dispersion

Avant de pouvoir comparer l’influence de l’halloysite sur le système, il est intéressant d’obtenir une idée de sa dispersion dans la résine. La dispersion des particules d’halloysite joue un rôle essentiel pour l’obtention de bonnes propriétés. La figure 4.25 représente les faciès de ruptures des systèmes époxy après cuisson.

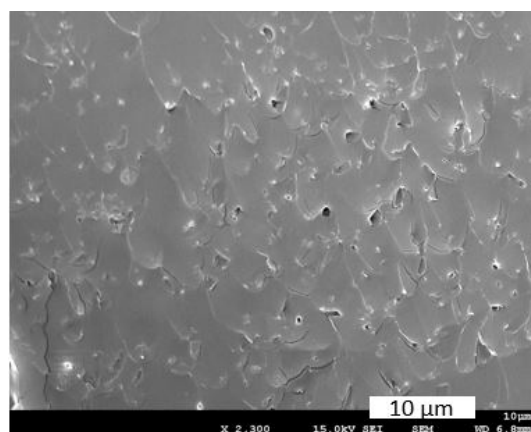
Il y a une nette différence entre les deux premières images qui représentent le système contenant des charges d’halloysite et la dernière représentant la résine sans additif. Sur les premières images, on y observe des points blancs qui signifient la présence d’halloysite. La dispersion paraît uniforme, sans différence entre l’hydroxylation ou non des particules. Le traitement des HNT ne semble pas nécessaire pour obtenir une bonne dispersion dans ces conditions. La figure 4.26 représente les mêmes échantillons mais avec un plus gros grossissement. On observe à nouveau la présence de points blancs correctement dispersés qui représentent les particules d’halloysite.

4.6.2 Cinétique et conversion

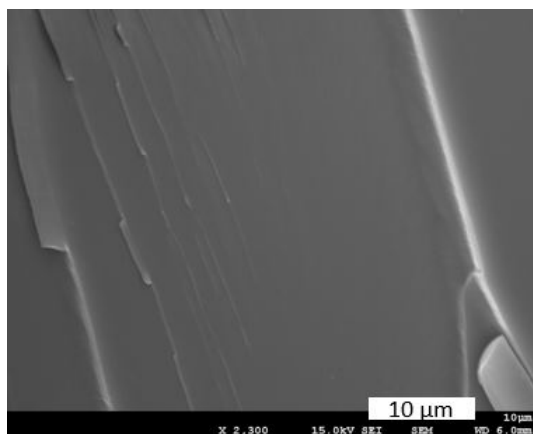
Pour vérifier si le cycle de cuisson est influencé par les 3% de charges d’halloysite, il faut d’abord comparer la cinétique des trois échantillons. Dans cette section, deux échantillons contenant des 3% d’HNT et d’h-HNT ont été analysés par DSC en mode dynamique à 10°C/min afin de les comparer avec l’échantillon de référence sans halloysite. La figure 4.27 représente l’évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour les trois échantillons.



(a) Système *IG 810* avec ajout de 3% d'h-HNT



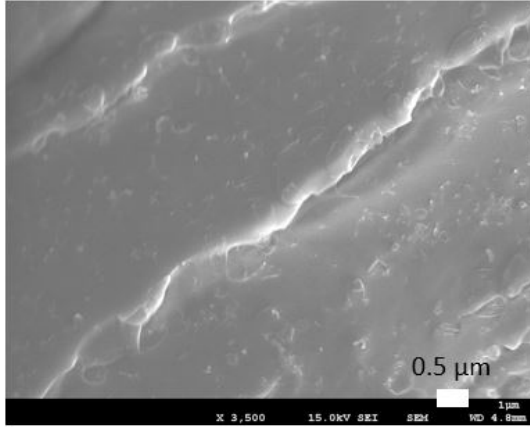
(b) Système *IG 810* avec ajout de 3% d'h-HNT



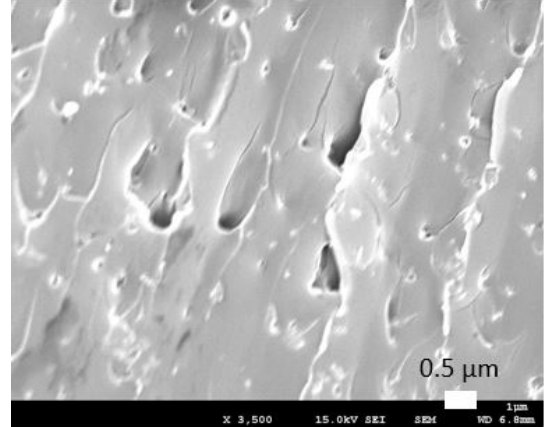
(c) Système *IG 810* sans ajout d'halloysite

Figure 4.25: Image SEM du faciès de rupture du système *IG 810* avec ou sans ajout d'halloysite hydroxylé ou non. (2300 de grossissement)

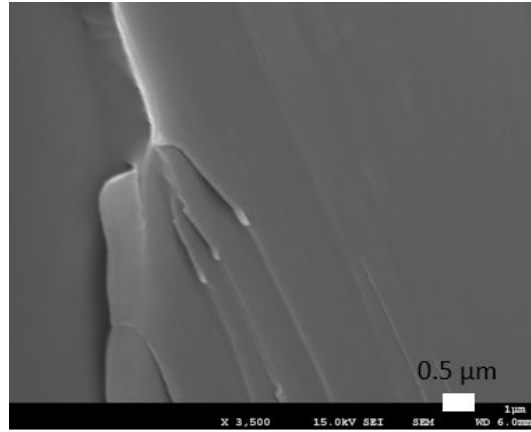
Les résultats montrent peu de différences entre les trois analyses. Les courbes ont le même profil. Les pics de ces courbes semblent légèrement décalés d'un degré vers de plus hautes températures pour les échantillons contenant de l'halloysite. Ce léger phénomène est cohérent avec l'étude de K. Tao et al.[73] qui suppose que la réaction est ralentie à par les HNT. Cependant, cette différence n'est pas assez nette pour influencer la cinétique. Bien que selon l'étude de V. Vahedi [72], l'hydroxylation des particules jouerait un rôle de catalyseur provoqué par les groupes hydroxyles, le faible pourcentage d'h-HNT empêche l'apparition notable de ce phénomène.



(a) Système *IG 810* avec ajout de 3% d'h-HNT



(b) Système *IG 810* avec ajout de 3% d'HNT



(c) Système *IG 810* sans ajout d'halloysite

Figure 4.26: Image SEM du faciès de rupture du système *IG 810* avec ou sans ajout d'halloysite hydroxylé ou non.(3500 de grossissement)

Pour analyser l'impact sur la conversion, les échantillons ont subi des traitements isothermes à 60°C et 70°C. À partir des différentes T_g au terme de ces isothermes, il est possible d'extraire la conversion en utilisant la figure 4.13. Le tableau représente les T_g et conversions associées pour les deux isothermes de 2h des échantillons contenant l'halloysite.

La conversion après 200 minute à 60°C passe de 72% pour la résine non chargée à 63% pour la résine contenant 3% d'h-HNT. Cette différence de 9% passe à 8% après une cuisson de 200 minutes à l'isotherme de 70°C. Afin d'expliquer cette réduction de conversion, une des hypothèses logiques serait l'influence plus forte des

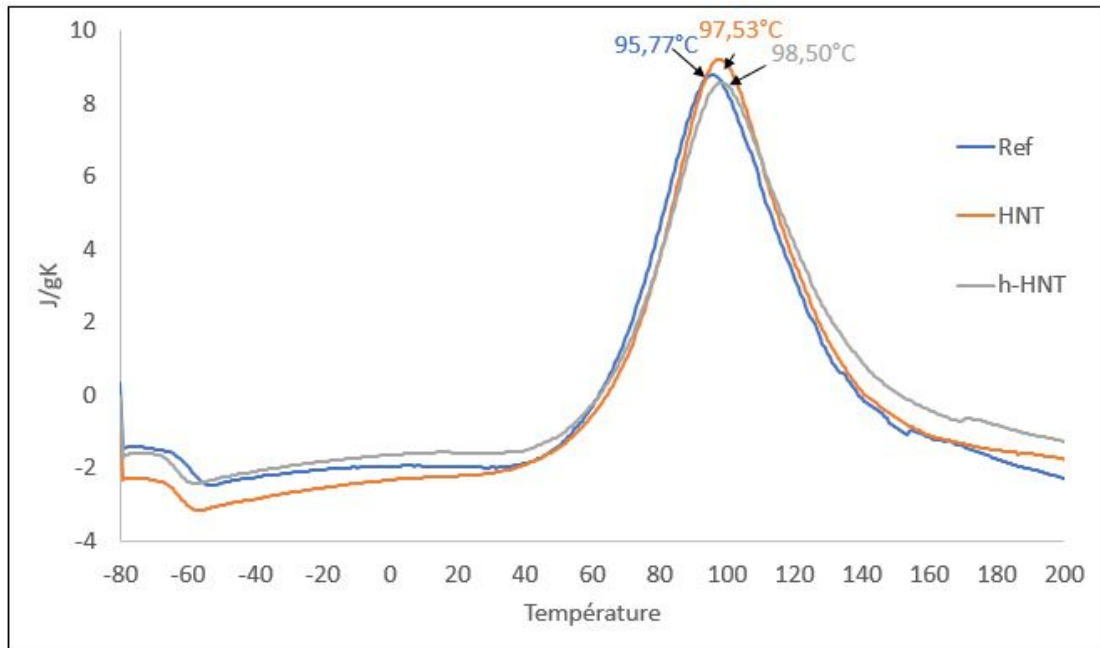


Figure 4.27: Évolution de la cinétique par DSC dynamique à 10°C/min du système IG 810 avec ou sans charges

Table 4.7: Conversion et T_g au bout de 200 min. de cuisson à 60 et 70°C pour trois échantillons contenant aucune charge, 3% d'HNT ou 3% d'h-HNT

		Référence	3% HNT	3% h-HNT
60°C	T_g [°C]	44,96	40,07	31,92
200 min	Conversion [%]	72,36	68,93	63,23
70°C	T_g [°C]	62,57	60,91	51,42
200 min	Conversion [%]	84,68	83,52	76,88

charges sur la diffusion des monomères à plus haut taux de conversion. Les HNT gêneraient la mobilité des chaînes de polymères et ralentiraient donc la conversion.

4.6.3 Viscosité

Une caractéristique indispensable pour la mise en oeuvre est la viscosité du système. L'ajout de charges peut fortement impacter celle-ci. Il est donc nécessaire d'analyser l'influence de 3% d'halloysite et de l'hydroxylation de ceux-ci sur cette propriété. La figure 4.28 représente l'évolution de la viscosité en fonction du temps à 60,70 et 90°C.

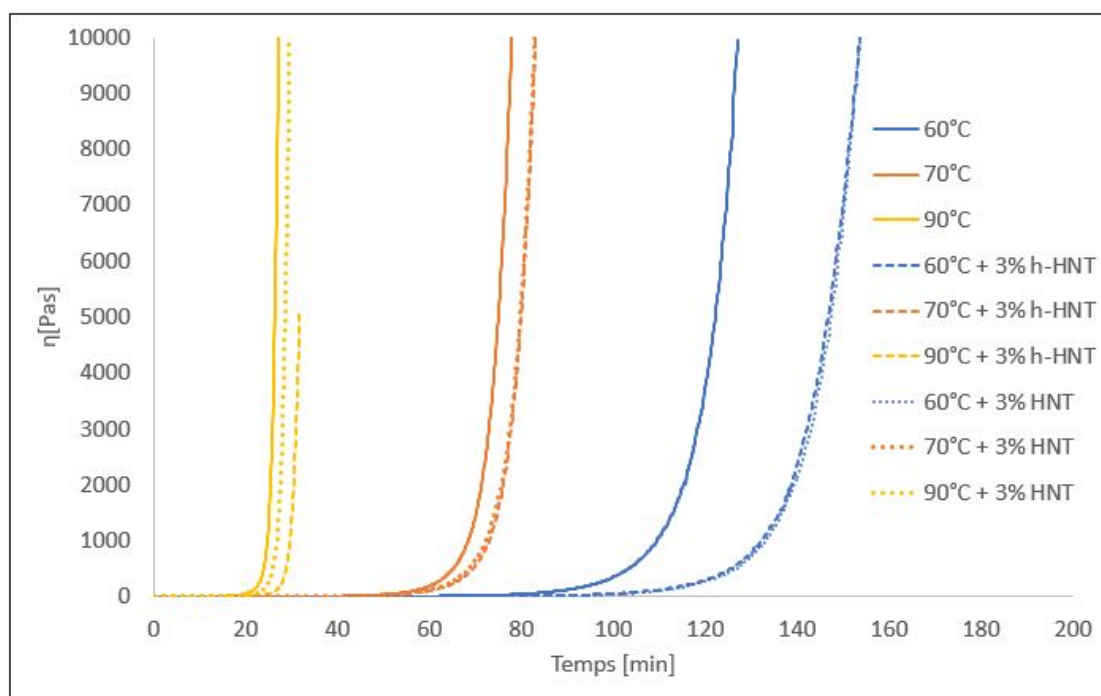


Figure 4.28: Comparaison de l'évolution de la viscosité en fonction du temps pour le système *S810* avec ou sans 3% de charges d'halloysite

On observe que l'augmentation de la viscosité complexe est retardée par l'ajout d'halloysite. A 60°C, cette augmentation drastique se situe vers 110 min. pour l'échantillon de référence et de 130 min. pour les échantillons contenant de l'halloysite. L'influence de l'hydroxylation des HNT est nulle à 60 et 70°C. Par contre, à plus haute température, vers 90°C, le traitement des HNT semble avancer de quelques minutes l'augmentation de la viscosité pour rapport aux simples HNT.

Ce phénomène de retardement de l'augmentation de la viscosité par les nanoparticules est en opposition avec l'étude de V.Vahedi [72] qui explique que les interactions entre les nanotubes et l'augmentation des forces de friction favorise l'augmentation de la viscosité. Cependant, notre observation est raisonnable, car il faut savoir que les HNT peuvent gêner physiquement la polymérisation des monomères en réduisant leur mobilité. Concernant l'influence du traitement des charges sur la viscosité, ce phénomène est attribué à la présence de groupes hydroxyles sur les nanotubes qui favorise la réaction d'éthérification. Dans la section 2.1.3, nous avons vu que la réaction d'éthérification nécessite de haute température. C'est pour cette raison que l'influence du traitement des HNT n'apparaît qu'à 90°C.

4.6.4 Stabilité thermique

Afin de déterminer l'influence de l'halloysite sur la stabilité thermique du système époxy, nous avons fait une analyse TGA. Cette analyse a également permis d'obtenir le taux d'halloysite réel dans les échantillons en analysant la masse résiduelle après dégradation de l'époxy.

La figure 4.29 représente la variation de masse des échantillons en fonction de la température du système *S810*. On observe que la dégradation thermique s'initie vers 300°C. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par DSC. Il n'y a pas de différence notable avec l'ajout d'HNT. Ce phénomène, contrairement aux études précédentes (voir section 2.4.3) peut s'expliquer par le trop faible taux de charges supplémentaires. En analysant le pourcentage de résidus à la fin de la dégradation thermique, on obtient un taux réel dans les échantillons de 1,46% d'h-HNT et de 1,87% d'HNT. Le moindre taux de charge par rapport aux 3% ajoutés initialement peut s'expliquer par des pertes de nanoparticules lors de l'élaboration du mélange ou par une non-homogénéité des échantillons. La figure 4.30, représentant la dérivée première de la variation de masse en fonction de la température permet de mieux analyser le phénomène de dégradation thermique. Il n'y a pas de fortes différences entre les trois échantillons. On observe qu'il y a deux pics de dégradation, l'un vers 330°C et l'autre vers 360°C.

Lors de la dégradation thermique sous atmosphère inerte, un mécanisme purement thermique de type thermolyse s'active dans la résine. Pour commencer, les chaînes polymériques subissent une scission. Sous l'effet de la chaleur, la plupart des chaînes carbonées se décomposent, laissant place à des sous-produits de décomposition qui peuvent ensuite se volatiliser, provoquant une perte de masse [103]. Les deux pics de dégradations sur la figure 4.30 peuvent s'expliquer comme ceci : ce sont les liens les plus faibles dans la chaîne qui commencent à se séparer, ceux qui possèdent une "irrégularité" ou les liens relativement instables avec de faibles énergies de dissociation. La scission se déroule généralement de manière aléatoire sur toute la longueur de la chaîne. Quand la température augmente, ce sont d'autres liaisons chimiques d'énergies de dissociation plus élevées qui se brisent entraînant la décomposition en d'autres molécules plus légères [104].

4.6.5 Propriétés mécaniques

L'ajout de charge d'halloysite influence le comportement mécanique de la résine [105]. Une analyse DMA permet d'observer l'impact des charges sur le module élastique G' mais aussi sur le facteur de perte $\tan\delta$ et la température de transition vitreuse T_g . Il existe plusieurs manières pour déterminer la T_g avec les résultats

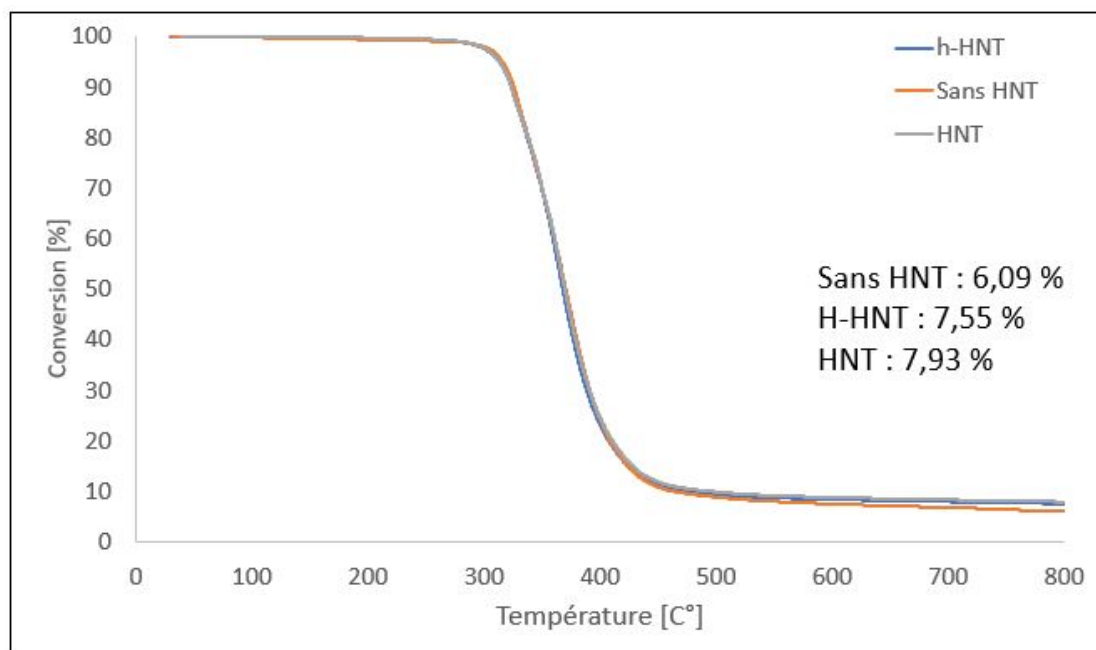


Figure 4.29: Variation de masse en fonction du temps ou de la température du système *S810* avec ou sans 3% de charges d'halloysite

DMA. La première utilise la courbe représentant G' . La T_g exprime une diminution significative de la rigidité de la résine. T_g correspond alors à la diminution de la courbe et la valeur est obtenue en utilisant la méthode des tangentes. La seconde utilise la courbe G'' . T_g se situe au maximum de cette courbe, représentant une augmentation de l'énergie dissipée par friction induite par le mouvement des segments moléculaires. A plus haute température, ces mouvements sont facilités, diminuant les pertes d'énergie. La dernière technique utilise la courbe $\tan\delta$. Correspond au rapport entre G' et G'' , T_g correspond au maximum de cette courbe. [20]. Les trois méthodes donnent des résultats de T_g légèrement différents, C'est pourquoi il faut utiliser toujours la même technique.

La figure 4.31 représentent les résultats de G' et $\tan\delta$ en fonction de la température pour les trois échantillons du système. Ces échantillons ont subi un cycle de cuisson identique de 90 minutes à 200°C. La T_g de l'échantillon de référence, sans halloysite, est de 89°C selon la première méthode. Cette différence de 9°C par rapport aux mesures obtenues par DSC sur le système 100% réticulé s'explique par la dépendance de la T_g avec la fréquence de mesure qui est différente entre les deux techniques. Les échantillons HNT et h-HNT possèdent quant à eux une T_g à 84 et 85°C, plus faible que celle de l'échantillon de référence. Les échantillons chargés ont

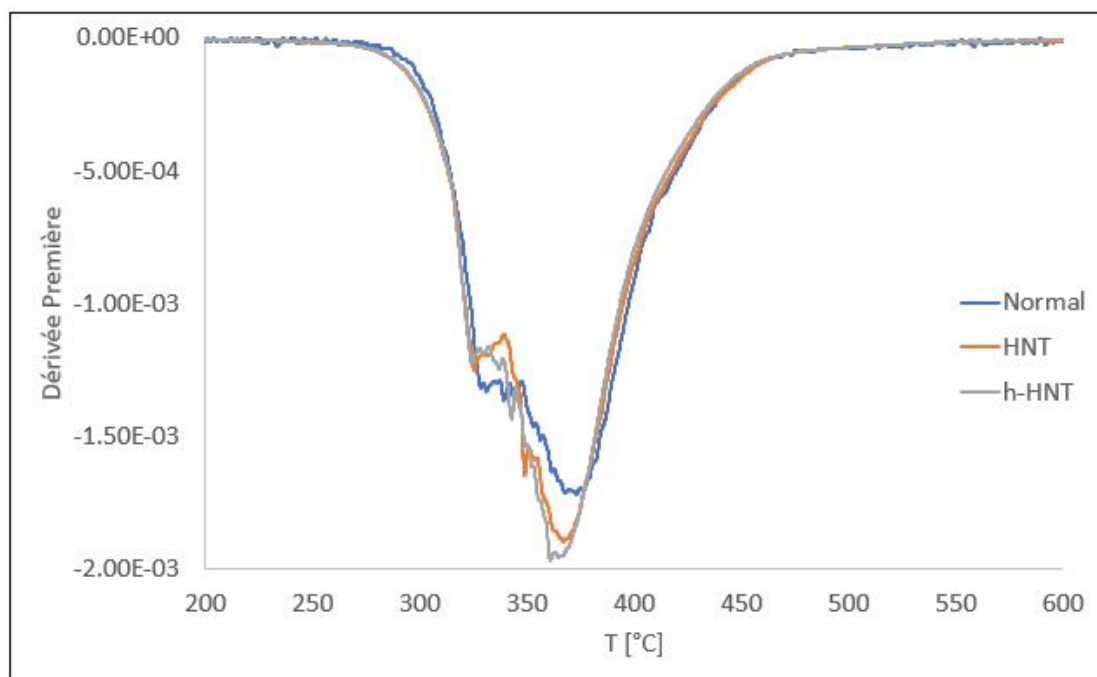


Figure 4.30: Dérivée première de la variation de masse en fonction du temps et de la température pour le système *S810* avec ou sans 3% de charges d'halloysite

donc un taux de réticulation plus faible par rapport à la référence, malgré un cycle de cuisson identique. Les charges d'halloysite ralentissent donc la polymérisation pour obtenir une résine à haut taux de réticulation.

Par ailleurs, on observe une légèrement augmentation de G' après la T_g . Cette zone exprime une réticulation supplémentaire s'effectuant à plus haute température. Les échantillons n'étaient pas complètement réticulés.

Concernant la valeur du module élastique, l'ajout de charge d'halloysite est sensé l'augmenter [106, 105]. Cependant, la figure 4.31 ne montre qu'une légère augmentation du module pour l'échantillon HNT. Ce manque de différences significatives peut s'expliquer par la présence de petites bulles dans les échantillons qui peuvent fausser les résultats mécaniques ou par le faible taux de charges.

Il est aussi intéressant d'analyser les fractures des différents échantillons. La figure 4.32 compare l'influence des charges d'halloysite sur le faciès de rupture. Sur l'image de gauche, on observe que les fissures suivent un chemin plus édenté. Leur propagation est moins linéaire par rapport à l'image de gauche. Il serait intéressant des faire des expériences supplémentaires sur la ténacité pour valider l'hypothèse

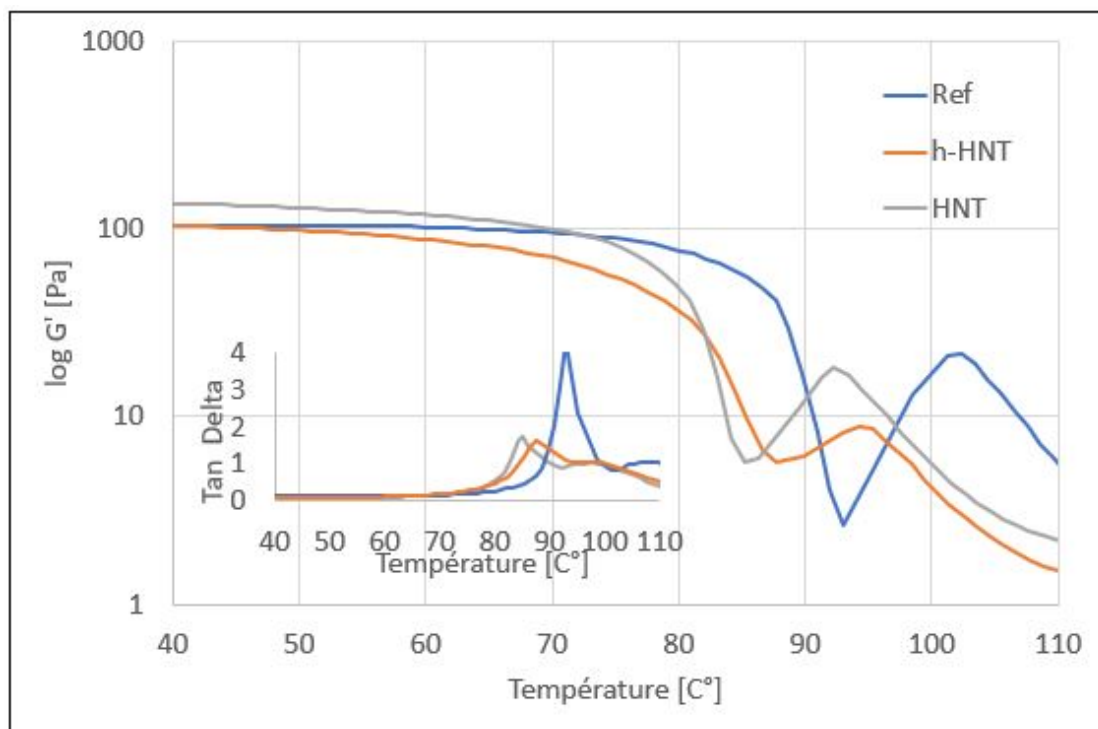
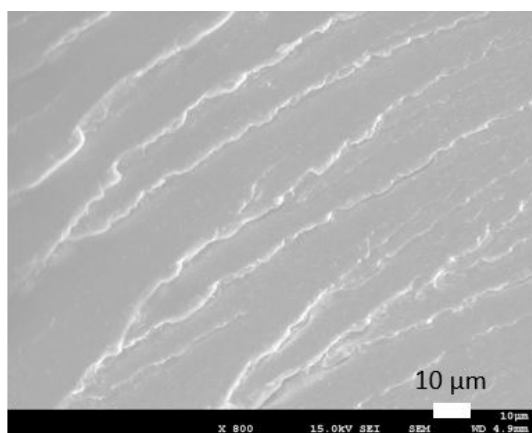
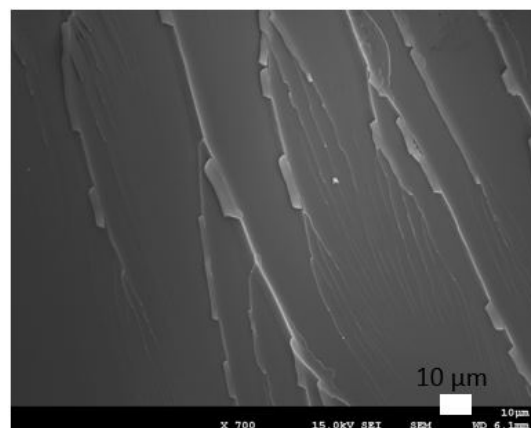


Figure 4.31: Courbes du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température pour le système de référence *IG 810* et les systèmes modifiés contenant 3% de charges h-HNT ou HNT

fournie par ces images qui avance que l'ajout d'halloysites correctement dispersés complique la propagation des fissures.



(a) Système *IG 810* avec ajout de 3% d'h-HNT



(b) Système *IG 810* sans ajout d'halloysite

Figure 4.32: Image SEM du faciès de rupture du système *IG 810* avec ou sans ajout d'halloysite hydroxylé.

Chapitre 5

Conclusion

Pour conclure, ce travail a permis d'analyser les caractéristiques physico-chimiques de deux résines biosourcées dans le but d'élaborer un cycle de cuisson adapté pour une mise en oeuvre RTM. Une piste d'amélioration des caractéristiques de la résine a été étudiée en ajoutant des charges de nanotubes d'halloysite.

L'analyse de la cinétique et du comportement rhéologique ont pu mettre en évidence la difficulté d'utilisation d'un des deux systèmes époxy étudiés, le 56, dans la mise en forme des composites avec un procédé RTM. Ce système réticule à de trop basses températures rendant sa conservation plus compliquée et le système polymérise trop rapidement, risquant de se solidifier dans le piston du RTM. En comparaison, le système 810 possède toutes les caractéristiques pour pouvoir être utilisé avec cette technique de mise en oeuvre.

En analysant plus en profondeur le comportement cinétique de la résine, nous avons pu élaborer deux graphes mettant en relation la conversion en fonction du temps et de la T_g . Cette analyse a été complétée avec une analyse rhéologique qui a permis de déterminer les temps de gel. Une fois ces graphes obtenus, il a été possible d'établir le diagramme TTT du système 810. Le cycle de cuisson proposé consiste à cuire le mélange résine/durcisseur pendant 1h à 30°C, simulant le temps nécessaire pour faire le mélange et le dégazage, suivi d'une rampe de 15min pour atteindre 70°C pendant 2h. Le taux de réticulation obtenu à la fin de ce cycle est de 75%. Une post-cuisson de 2h à 120°C permet d'atteindre 99% de conversion.

Pour augmenter les propriétés de la résine, il est possible d'y ajouter des charges d'halloysite. Le traitement des charges HNT ne semble pas nécessaire pour permettre une bonne dispersion de celles-ci. Elles ont une faible influence sur la cinétique du système, nous pouvons observer qu'elles ont une légère tendance à ralentir la réticulation de la résine. Concernant leur influence sur le comportement

rhéologique, nous observons que l'ajout des charges retarde l'augmentation de la viscosité. L'impact du traitement de ces charges se fait ressentir à partir de 90°C, accélérant l'augmentation de la viscosité du système par rapport aux charges non traitées. L'analyse en TGA a permis de conclure que 3% de charges est trop faible pour influencer la stabilité thermique du système. L'analyse des faciès de rupture de la résine chargée implique une augmentation de la tenacité qui nécessite des expériences supplémentaires pour être confirmée et l'analyse DMA montre une légère augmentation du module de conservation du système contenant les nanotubes.

Bibliography

- [1] Wikipedia. Epoxide. <https://en.wikipedia.org/wiki/Epoxide>. [Online; accessed 20-mars-2019].
- [2] Bryan Ellis et al. *Chemistry and technology of epoxy resins*. Springer, 1993.
- [3] Radouane Sellak. *Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice*. PhD thesis, Le Mans, 2013.
- [4] Thi Minh Hanh Nguyen. *Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique: cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique*. PhD thesis, Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [5] C Barrere and F Dal Maso. Résines époxy réticulées par des polyamines: structure et propriétés. *Revue de l'institut français du pétrole*, 52(3):317–335, 1997.
- [6] Goran Nikolic, Sasa Zlatkovic, Milorad Cakic, Suzana Cakic, Caslav Lacnjevac, and Zoran Rajic. Fast fourier transform ir characterization of epoxy gy systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic eh polyamine adducts. *Sensors*, 10(1):684–696, 2010.
- [7] Sudheer Kumar, Sushanta K Samal, Smita Mohanty, and Sanjay K Nayak. Recent development of biobased epoxy resins: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(3):133–155, 2018.
- [8] Wikipedia. acide itaconique. https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_itaconique. [Online; accessed 23-mai-2019].
- [9] Wikipedia. acide gallique. https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_gallique. [Online; accessed 23-mai-2019].
- [10] Wikipedia. vanilline. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Vanilline>. [Online; accessed 23-mai-2019].

- [11] Wikipedia. acide cinnamique. https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_cinnamique. [Online; accessed 20-mars-2019].
- [12] Wikipedia. Catechine. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cat%C3%A9chine>. [Online; accessed 20-mars-2019].
- [13] Wikipedia. Eugénol. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Eug%C3%A9nol>. [Online; accessed 20-mars-2019].
- [14] Alix Sauget. *Développement de matériaux composites fibreux hautes performances à matrice bio-sourcée*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2014.
- [15] Charlotte Campana. *Durabilité de composites à fibres naturelles: effet du vieillissement couplé sur les performances mécaniques et la réaction au feu*. PhD thesis, Université Montpellier, 2018.
- [16] Serge Mouton. *Intégration des contraintes d'industrialisation des pièces en matériaux composites pour l'aide à la décision en conception préliminaire appliquée au procédé RTM*. PhD thesis, Bordeaux 1, 2010.
- [17] Jalal Faraj. *Analyse thermocinétique de la cristallisation en milieu confiné d'un composite à base d'une résine thermoplastique (Polyamide 66)*. PhD thesis, Nantes, 2016.
- [18] Jeff Gotro. MTDSC of Thermosets Part 1: Introduction to Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. <https://polymerinnovationblog.com/mtdsc-of-thermosets-part-1-introduction-to-modulated-temperature-differential-scanning-calorimetry/>. [Online; accessed 27-mai-2019].
- [19] hitachi hightech. Introducing the Temperature Modulated DSC . <https://www.hitachi-hightech.com/file/global/pdf/products/science/appli/ana/thermal.pdf>. [Online; accessed 27-mai-2019].
- [20] Gabriel Sarah. Effet de synergie entre du phénoxy et des CSRs sur la ténacité d'une résine époxy hautement réticulée. <http://hdl.handle.net/2078.1/thesis:10724>, 2017. [Online; accessed 20-mars-2019].
- [21] Javid Jalvandi. Novel chemical and physical approaches for sustainable drug release from biodegradable electrospun nanofibres. 2016.

- [22] Mettler Toledo. Mode de déformation DMA - Cisaillement. https://www.mt.com/fr/fr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse.html. [Online; accessed 23-mai-2019].
- [23] Wikipedia. Analyse thermogravimétrique. https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique. [Online; accessed 23-mai-2019].
- [24] Wikipedia. MEB électron secondaire. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Meb_elec_second.svg. [Online; accessed 23-mai-2019].
- [25] Sagar T Cholake, Mykanth R Mada, RK Singh Raman, Yu Bai, XL Zhao, Sami Rizkalla, and Sri Bandyopadhyay. Quantitative analysis of curing mechanisms of epoxy resin by mid-and near-fourier transform infra red spectroscopy. *Defence Science Journal*, 64(3):314–321, 2014.
- [26] Magdalena Urbaniak and Karol Grudziński. Time-temperature-transformation (ttt) cure diagram for epy epoxy system. *Polimery*, 52(2), 2007.
- [27] Patrick Fenichel, Nicolas Chevalier, and Françoise Brucker-Davis. Bisphenol a: an endocrine and metabolic disruptor. In *Annales d'endocrinologie*, volume 74, pages 211–220. Elsevier, 2013.
- [28] KP Unnikrishnan and Eby Thomas Thachil. Toughening of epoxy resins. *Designed monomers and polymers*, 9(2):129–152, 2006.
- [29] María González González, Juan Carlos Cabanelas, and Juan Baselga. Applications of ftir on epoxy resins-identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake. In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*. IntechOpen, 2012.
- [30] Bryan Dobinson, Walter Hofmann, and Bernard Peter Stark. *The Determination of Epoxide Groups: Monographs in Organic Functional Group Analysis*. Elsevier, 2013.
- [31] Bar-Long Denq, Yu-Shen Hu, Leo-Wang Chen, Wen-Yen Chiu, and Tseng-Rong Wu. The curing reaction and physical properties of dgeba/deta epoxy resin blended with propyl ester phosphazene. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(1):229–237, 1999.
- [32] Sun Liangfeng. *Thermal rheological analysis of cure process of epoxy prepreg*. PhD thesis, PhD Thesis, Louisiana State University, 2002.

- [33] Eric Ramon, Carmen Sguazzo, and Pedro Moreira. A review of recent research on bio-based epoxy systems for engineering applications and potentialities in the aviation sector. *Aerospace*, 5(4):110, 2018.
- [34] Shrikant K Bobade, Nagarjuna Reddy Paluvai, Smita Mohanty, and SK Nayak. Bio-based thermosetting resins for future generation: a review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(17):1863–1896, 2016.
- [35] Li Shen, Juliane Haufe, and Martin K Patel. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics pro-bip 2009. *Report for European polysaccharide network of excellence (EPNOE) and European bioplastics*, 243, 2009.
- [36] Jin-Qiu Liu, Chong Bai, De-Dong Jia, Wei-Liang Liu, Fu-Yan He, Qin-Ze Liu, Jin-Shui Yao, Xin-Qiang Wang, and Yong-Zhong Wu. Design and fabrication of a novel superhydrophobic surface based on a copolymer of styrene and bisphenol a diglycidyl ether monoacrylate. *RSC Advances*, 4(35):18025–18032, 2014.
- [37] Edward M Petrie. *Epoxy adhesive formulations*. McGraw Hill Professional, 2005.
- [38] Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli, and Rogério Matheus Vargas. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3):199–210, 1998.
- [39] SG Tan and WS Chow. Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: a review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49(15):1581–1590, 2010.
- [40] Tayde Saurabh, M Patnaik, SL Bhagt, and VC Renge. Epoxidation of vegetable oils: a review. *Int. J. Adv. Eng. Technol*, 2(4):491–501, 2011.
- [41] Srikanta Dinda, Anand V Patwardhan, Vaibhav V Goud, and Narayan C Pradhan. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*, 99(9):3737–3744, 2008.
- [42] Emre Baştürk, Tülay İnan, and Attila Güngör. Flame retardant uv-curable acrylated epoxidized soybean oil based organic–inorganic hybrid coating. *Progress in Organic Coatings*, 76(6):985–992, 2013.

- [43] Marc Hufty. Le soja en Amérique du Sud, ou le cauchemar de Humboldt. <https://www.larevuedurable.com/fr/agriculture-et-alimentation/645-le-soja-en-amerique-du-sud-ou-le-cauchemar-de-humboldt.html>. [Online; accessed 20-mars-2019].
- [44] Wikipedia. acide anacardique. https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_anacardique. [Online; accessed 23-mai-2019].
- [45] Coline Voirin, Sylvain Caillol, Nilakshi V Sadavarte, Bhausahab V Tawade, Bernard Boutevin, and Prakash P Wadgaonkar. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. *Polymer Chemistry*, 5(9):3142–3162, 2014.
- [46] Johannes Karl Fink. *Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*. William Andrew, 2017.
- [47] Vijay Kumar Thakur, Manju Kumari Thakur, Prasanth Raghavan, and Michael R Kessler. Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5):1072–1092, 2014.
- [48] Songqi Ma, Xiaoqing Liu, Yanhua Jiang, Zhaobin Tang, Chuanzhi Zhang, and Jin Zhu. Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers. *Green Chemistry*, 15(1):245–254, 2013.
- [49] Chahinez Aouf, Hélène Nouailhas, Maxence Fache, Sylvain Caillol, Bernard Boutevin, and Hélène Fulcrand. Multi-functionalization of gallic acid. synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *European Polymer Journal*, 49(6):1185–1195, 2013.
- [50] Chahinez Aouf, Jérôme Lecomte, Pierre Villeneuve, Eric Dubreucq, and Hélène Fulcrand. Chemo-enzymatic functionalization of gallic and vanillic acids: synthesis of bio-based epoxy resins prepolymers. *Green chemistry*, 14(8):2328–2336, 2012.
- [51] Lijun Cao, Xiaoqing Liu, Haining Na, Yonggang Wu, Wenge Zheng, and Jin Zhu. How a bio-based epoxy monomer enhanced the properties of diglycidyl ether of bisphenol a (dgeba)/graphene composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(16):5081–5088, 2013.
- [52] Maxence Fache, Rémi Auvergne, Bernard Boutevin, and Sylvain Caillol. New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets. *European Polymer Journal*, 67:527–538, 2015.

- [53] Maxence Fache, Emilie Darroman, Vincent Besse, Rémi Auvergne, Sylvain Caillol, and Bernard Boutevin. Vanillin, a promising biobased building-block for monomer synthesis. *Green Chemistry*, 16(4):1987–1998, 2014.
- [54] Xianhong Feng, Anthony East, Willis Hammond, Zohar Ophir, Yi Zhang, and Michael Jaffe. Thermal analysis characterization of isosorbide-containing thermosets: Isosorbide epoxy as bpa replacement for thermosets industry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109(3):1267–1275, 2012.
- [55] Junna Xin, Pei Zhang, Kun Huang, and Jinwen Zhang. Study of green epoxy resins derived from renewable cinnamic acid and dipentene: synthesis, curing and properties. *RSC Advances*, 4(17):8525–8532, 2014.
- [56] Sofia Benyahya, Chahinez Aouf, Sylvain Caillol, Bernard Boutevin, Jean Pierre Pascault, and Hélène Fulcrand. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Industrial Crops and Products*, 53:296–307, 2014.
- [57] Shouhai Li, Xuejuan Yang, Kun Huang, Mei Li, and Jianling Xia. Design, preparation and properties of novel renewable uv-curable copolymers based on cardanol and dimer fatty acids. *Progress in Organic Coatings*, 77(2):388–394, 2014.
- [58] Facundo I Altuna, Valeria Pettarin, and Roberto JJ Williams. Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. *Green Chemistry*, 15(12):3360–3366, 2013.
- [59] Marie Chrysanthos, Jocelyne Galy, and Jean-Pierre Pascault. Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether. *Polymer*, 52(16):3611–3620, 2011.
- [60] Clement Meirhaegue. Evaluation de la disponibilité et de l’accessibilité de fibres végétales à usages matériaux en France. <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/pdf>, 2011. [Online; accessed 20-Juin-2019].
- [61] Abderrazak Chilali. *Étude expérimentale et modélisation de la durabilité des biocomposites à fibres de lin*. PhD thesis, Reims, 2017.
- [62] Christophe Baley. *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*. Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [63] Arnaud Regazzi. *Contribution à l’étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.

- [64] Sam van der Heijden. Study of nanofibre reinforced epoxy composites: curing behaviour and thermo-mechanical properties. 2012.
- [65] Doris WY Wong, Lin Lin, P Terry McGrail, Ton Peijs, and Paul J Hogg. Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(6):759–767, 2010.
- [66] JH Hodgkin, GP Simon, and Russell J Varley. Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review. *Polymers for Advanced Technologies*, 9(1):3–10, 1998.
- [67] Tsu-Wei Chou, Limin Gao, Erik T Thostenson, Zuoguang Zhang, and Joon-Hyung Byun. An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites. *Composites Science and Technology*, 70(1):1–19, 2010.
- [68] Jonathan N Coleman, Umar Khan, Werner J Blau, and Yurii K Gun’ko. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, 44(9):1624–1652, 2006.
- [69] Benoît Lecouvet. *Polymer/halloysite nanocomposites: from nanoscale dispersion of untreated clay to flame retardancy of thermoplastic materials*. PhD thesis, UCL-Université Catholique de Louvain, 2013.
- [70] CM Damian, SA Garea, E Vasile, and H Iovu. Covalent and non-covalent functionalized mwcnts for improved thermo-mechanical properties of epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(8):3507–3515, 2012.
- [71] M Nadler, J Werner, T Mahrholz, U Riedel, and W Hufenbach. Effect of cnt surface functionalisation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy-composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7):932–937, 2009.
- [72] Vahdat Vahedi, Pooria Pasbakhsh, and Siang-Piao Chai. Toward high performance epoxy/halloysite nanocomposites: new insights based on rheological, curing, and impact properties. *Materials & Design*, 68:42–53, 2015.
- [73] Kun Tao, Shuying Yang, Jaime C Grunlan, Yeon-Seok Kim, Bachlien Dang, Yuanjian Deng, Renard L Thomas, Bobby L Wilson, and Xin Wei. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(6):5248–5254, 2006.

- [74] R Ramamoorthi and PS Sampath. Experimental investigations of influence of halloysite nanotube on mechanical and chemical resistance properties of glass fiber reinforced epoxy nano composites. 2015.
- [75] Yueping Ye, Haibin Chen, Jingshen Wu, and Lin Ye. High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. *Polymer*, 48(21):6426–6433, 2007.
- [76] Ying-Ling Liu, Wen-Lung Wei, Keh-Ying Hsu, and Wen-Hsuan Ho. Thermal stability of epoxy-silica hybrid materials by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 412(1-2):139–147, 2004.
- [77] Kenan Song, Roberta Polak, Dayong Chen, Michael F Rubner, Robert E Cohen, and Khalid A Askar. Spray-coated halloysite–epoxy composites: A means to create mechanically robust, vertically aligned nanotube composites. *ACS applied materials & interfaces*, 8(31):20396–20406, 2016.
- [78] R Nakamura, AN Netravali, and MV Hosur. Effect of halloysite nanotube incorporation in epoxy resin and carbon fiber ethylene/ammonia plasma treatment on their interfacial property. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 26(8-9):1295–1312, 2012.
- [79] Mohd Shahneel Saharudin, Jiacheng Wei, Islam Shyha, and Fawad Inam. The degradation of mechanical properties in halloysite nanoclay-polyester nanocomposites exposed in seawater environment. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 2016.
- [80] Daniel Gay. Approche intégrée du rtm. 1996.
- [81] Eric Leroy. *Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2000.
- [82] C-S Chern and GW Poehlein. A kinetic model for curing reactions of epoxides with amines. *Polymer Engineering & Science*, 27(11):788–795, 1987.
- [83] K Horie, H Hiura, M Sawada, I Mita, and H Kambe. Calorimetric investigation of polymerization reactions. iii. curing reaction of epoxides with amines. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 8(6):1357–1372, 1970.
- [84] Libor Matejka and Karel Dusek. Mechanism and kinetics of curing of epoxides based on diglycidylamine with aromatic amines. 1. the reaction of diglycidylaniline with secondary amines. *Macromolecules*, 22(7):2902–2910, 1989.

- [85] Carmen C Riccardi and Roberto JJ Williams. A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification. *Journal of Applied Polymer Science*, 32(2):3445–3456, 1986.
- [86] Thanh Hoi Nguyen. Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre. 2013.
- [87] S Vyazovkin. Model-free kinetics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83(1):45–51, 2006.
- [88] Samuel Glasstone, Henry Eyring, and Keith J Laidler. *The theory of rate processes*. McGraw-Hill, 1941.
- [89] Andrew Knox Galwey and Michael E Brown. *Thermal decomposition of ionic solids: chemical properties and reactivities of ionic crystalline phases*, volume 86. Elsevier, 1999.
- [90] ME Brown, M Maciejewski, S Vyazovkin, R Nomen, J Sempere, Aet al Burnham, J Opfermann, R Strey, HL Anderson, A Kemmler, et al. Computational aspects of kinetic analysis: part a: the ictac kinetics project-data, methods and results. *Thermochimica Acta*, 355(1-2):125–143, 2000.
- [91] Sergey Vyazovkin. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy. *Journal of Computational Chemistry*, 22(2):178–183, 2001.
- [92] JM Laza, CA Julian, E Larrauri, M Rodriguez, and LM Leon. Thermal scanning rheometer analysis of curing kinetic of an epoxy resin: 2. an amine as curing agent. *Polymer*, 40(1):35–45, 1999.
- [93] Swiss-compagny. FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ. <https://www.swiss-composite.ch/pdf/s-sicommin-sr-infugreen-810-f.pdf>. [Online; accessed 26-Juin-2019].
- [94] Swiss-compagny. FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ. <https://www.swiss-composite.ch/pdf/s-sicommin-greenpoxy-56-e.pdf>. [Online; accessed 26-Juin-2019].
- [95] matrix composites. Material Safety Data Sheet 91 / 155 / CEE. <http://www.matrix-composites.co.uk/prod-safety-sheet/resins-hardeners/msds-sd-sc.pdf>. [Online; accessed 26-Juin-2019].

- [96] Paul Rouster, Mathieu Dondelinger, Moreno Galleni, Bernard Nysten, Alain M Jonas, and Karine Glinel. Layer-by-layer assembly of enzyme-loaded halloysite nanotubes for the fabrication of highly active coatings. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019.
- [97] John M Barton. The application of differential scanning calorimetry (dsc) to the study of epoxy resin curing reactions. In *Epoxy resins and composites I*, pages 111–154. Springer, 1985.
- [98] Leonard C Thomas. Modulated dsc® paper# 1 why modulated dsc®?; an overview and summary of advantages and disadvantages relative to traditional dsc. *TA Instruments Technol. Pap*, 2005.
- [99] A Cherdoud-Chihani, M Mouzali, and MJM Abadie. Study of crosslinking acid copolymer/dgeba systems by ftir. *Journal of applied polymer science*, 87(13):2033–2051, 2003.
- [100] C Ramírez, M Rico, A Torres, L Barral, J López, and B Montero. Epoxy/poss organic-inorganic hybrids: Atr-ftir and dsc studies. *European Polymer Journal*, 44(10):3035–3045, 2008.
- [101] Maëlen Aufray. *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2005.
- [102] Jeff Gotro. Thermoset Characterization Part 5: Calculation of Gel Point. <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-5-calculation-gel-point/>. [Online; accessed 27-mai-2019].
- [103] Valentin Biasi. *Modélisation thermique de la dégradation d’un matériau composite soumis au feu*. PhD thesis, INSTITUT SUPERIEUR DE L’AERONAUTIQUE ET DE L’ESPACE (ISAE), 2014.
- [104] AP Mouritz and AG Gibson. Thermal decomposition of composites in fire. *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, pages 19–58, 2006.
- [105] G Ravichandran, G Rathnakar, N Santhosh, R Chennakeshava, and Mosharib Ahmad Hashmi. Enhancement of mechanical properties of epoxy/halloysite nanotube (hnt) nanocomposites. *SN Applied Sciences*, 1(4):296, 2019.
- [106] Mingxian Liu, Baochun Guo, Mingliang Du, Xiaojia Cai, and Demin Jia. Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems. *Nanotechnology*, 18(45):455703, 2007.

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
École polytechnique de Louvain

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