

# Influence d'un alliage TP/TP sur la ténacité d'une résine époxy.

Mémoire présenté par  
**Sarah BAGHOUIL**

en vue de l'obtention du grade de Master  
**Ingénieur civil en chimie et science des matériaux**  
*Option(s): Génie chimique en environnemental*

Promoteur(s)  
**Christian BAILLY**

Lecteur(s)  
**Jacques DEVAUX, Thomas PARDOEN , Pascal VAN VELTHEM**

Année académique 2016-2017

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui ont permis de mener à bien ce travail.

Pour commencer, j'aimerais remercier le professeur Christian Bailly, promoteur de ce mémoire, pour m'avoir accueillie dans son équipe et permis de réaliser ce travail.

J'adresse particulièrement un tout grand merci à messieurs Wael Ballout et Pascal Van Velthem qui m'ont grandement aidée à réaliser ce mémoire. Je les remercie pour le temps qu'ils ont consacré à ce travail, leur encadrement, leur soutien et leurs conseils qui ont été précieux.

Je remercie Monsieur Aubin Lambion pour sa disponibilité et son aide. Un grand merci également à Madame Pascale Lipnik pour m'avoir formée à la microtomie et à la microscopie optique. Je remercie Madame Sabine Bebelman pour sa formation et son aide précieuse à la spectroscopie Raman. Merci également à Monsieur Jean-Marc Delforge pour l'usinage des éprouvettes ainsi qu'à mademoiselle Sarah Gabriel pour son aide quant au calcul de la ténacité.

Enfin, je tiens à remercier mes proches qui m'ont soutenue pendant la réalisation de mon travail de recherche.

# Résumé

Les résines époxy sont grandement employées de nos jours, tant comme matériaux fonctionnels que structuraux. Ces dernières trouvent ainsi application dans une variété de domaines qui vont de l'industrie de la peinture à la construction en passant par l'électronique. La polyvalence de ces résines découle de leurs nombreuses propriétés intéressantes telles leurs bonnes résistances chimique et thermique. Néanmoins, leur fragilité constitue leur point faible, ce qui a amené nombre de recherches à étudier ces résines dans le but d'améliorer leur ténacité, autrement dit leur résistance à la propagation de fissures.

Dans la même optique, ce travail a pour objectif d'améliorer la ténacité d'une résine époxy. Pour cela, un alliage de thermoplastiques est ajouté à la résine sous forme de film. La résine époxy en question est la RTM6 qui tire son nom du procédé RTM destiné à la fabrication de matériaux composites. Les thermoplastiques utilisés sont un phénoxy : le PKHH, un polyéthérimide : le PEI Ultem 1000 et un polyéthersulfone à terminaison hydroxyle : le PESOH. Ces thermoplastiques purs ainsi que des alliages de PEI/PKHH et de PESOH/PKHH sous forme de films sont ajoutés à la résine pour investiguer leur influence sur la ténacité de cette dernière.

Dans une étude préliminaire, les mélanges de thermoplastiques sont caractérisés morphologiquement et thermiquement. Des observations au microscope optique, des analyses DSC et des analyses DMA sont réalisées permettant d'observer la morphologie des mélanges et d'en déterminer les températures de transition vitreuse. Aussi, l'influence de la composition et des conditions de mise en œuvre sur ces caractéristiques est étudiée. Ces analyses dévoilent des mélanges biphasiques non homogènes avec un signe de miscibilité partielle.

Dans un deuxième temps, le comportement des thermoplastiques dans la résine est étudié. Des mesures d'interdiffusion de filaments de thermoplastiques chauffés dans une goutte de résine montrent qu'une vitesse de chauffe de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  est la mieux adaptée pour permettre la diffusion des films dans la résine lors de la cuisson. Enfin, des tests de flexion à trois points montrent que l'ensemble des films ajoutés permet une amélioration de la ténacité de la résine, le meilleur résultat étant obtenu pour un alliage de PESOH/PKHH en proportions 50/50. Des analyses SEM montrent pour finir que les films apportent une rugosité qui freine la propagation de la fissure et qui explique l'augmentation de la ténacité mesurée.

# Abstract

Epoxy resins are widely used nowadays as structural materials as well as functional materials. They are used in many fields ranging from the paint industry to construction and electronics. The versatility of these resins is due to their multiple interesting properties such as their good chemical and thermal resistance. However, they suffer brittleness which brought about numerous researches to study these resins in order to improve their toughness, in other words their resistance to crack propagation.

In the same context, this work aims to improve the toughness of an epoxy resin. To achieve this, a thermoplastic blend in a film form is added to the resin. The epoxy resin studied in this work is the RTM6 which takes its name from the RTM process used in composites fabrication. The thermoplastics used are a phenoxy : the PKHH, a polyetherimide : the PEI Ultem 1000 and a hydroxyl terminated polyethersulfone : the PESOH. These pure components as well as PEI/PKHH and PESOH/PKHH blends in films form are added to the resin in order to investigate their influence on the latter's toughness.

A preliminary study characterizes morphologically and thermally the thermoplastic blends. Optical microscope observations, DSC and DMA analyses are performed allowing to observe the blends morphology and to determine their glass transition temperatures. Moreover, the effect of the composition and the process conditions on these characteristics is studied. These analyses show heterogeneous biphasic blends with a sign of partial miscibility.

Then, the thermoplastics' behavior in the resin is studied. Measures of the interdiffusion of thermoplastics filaments heated in a resin drop show that a heating rate of 2°C/min is the most suitable in order to allow the films diffusion in the resin during curing. Eventually, three point bending tests show that all the added films provide an improvement of the resin toughness, the best result being obtained for a PESOH/PKHH 50/50 blend. SEM analyses finally show that the films bring about a roughness that slows the crack propagation and that explains the improvement in toughness.

# Table des matières

Liste des abréviations	vii
Liste des symboles	viii
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xv
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2 Etude bibliographique</b>	<b>3</b>
2.1 Théorie	3
2.1.1 Résines époxy	3
2.1.1.1 Propriétés des résines époxy	3
2.1.1.2 Agents réticulants	4
2.1.1.3 Mécanisme de réticulation	4
2.1.1.4 Diagramme TTT	6
2.1.1.5 Procédé RTM	7
2.1.2 Thermodynamique des alliages de polymères	7
2.1.2.1 Conditions de miscibilité	7
2.1.2.2 Entropie et enthalpie de mélange	9
2.1.2.3 Diagrammes de phases	10
2.1.3 Séparation de phase et morphologie	13
2.1.3.1 Mécanismes de séparation de phase	13
2.1.3.2 Morphologie	15
2.1.4 Propriétés thermiques et mécaniques des alliages de polymères	17
2.1.4.1 Température de transition vitreuse	17
2.1.4.2 Méthodes de mesure de la température de transition vitreuse	17
2.1.5 Mélanges de polymères	18
2.1.6 Mécanique de la rupture	20
2.1.6.1 Facteur d'intensité des contraintes $K$	21
2.1.6.2 Taux de restitution d'énergie $G$	22
2.1.6.3 Ténacité $K_{IC}$ et $G_{IC}$	22
2.1.6.4 Mesure de la ténacité	22
2.2 Etat de l'art	25
2.2.1 Mélanges thermoplastique/thermoplastique	25
2.2.2 Amélioration de la ténacité	29
2.2.2.1 Modification élastomérique	29
2.2.2.2 Modification par thermoplastiques	30
2.2.2.3 Modification par charges particulières	33
2.2.2.4 Nouvelles méthodes de ténacification pour les procédés RTM	33

2.2.3	Mécanismes ténacifiants . . . . .	35
2.2.3.1	Modification élastomérique . . . . .	36
2.2.3.2	Modification par thermoplastiques . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Partie expérimentale</b>	<b>41</b>
3.1	Matériaux . . . . .	41
3.1.1	polyhydroxyéther de bisphénol A (phénoxy) . . . . .	41
3.1.2	PEI . . . . .	42
3.1.3	PESOH . . . . .	42
3.1.4	RTM6 . . . . .	43
3.2	Techniques de mise en œuvre et préparation des échantillons . . . . .	44
3.2.1	Broyeur . . . . .	44
3.2.2	DSM . . . . .	44
3.2.3	Micro-fileuse . . . . .	46
3.2.4	Presse . . . . .	46
3.2.5	Préparation des mélanges modèles . . . . .	47
3.3	Techniques de caractérisation . . . . .	48
3.3.1	Microscope optique . . . . .	48
3.3.2	DSC . . . . .	49
3.3.3	DMA . . . . .	50
3.3.4	Platine chauffante . . . . .	50
3.3.5	Spectroscopie Raman . . . . .	53
3.3.6	Tests de flexion à trois points . . . . .	54
3.3.7	SEM . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>55</b>
4.1	Caractérisation des mélanges TP/TP . . . . .	56
4.1.1	Caractérisation morphologique . . . . .	56
4.1.1.1	Effet de la composition . . . . .	56
4.1.1.2	Effet du temps de malaxage . . . . .	58
4.1.1.3	Effet de la température de mise en œuvre . . . . .	60
4.1.1.4	Effet de la vitesse de cisaillement des vis . . . . .	61
4.1.1.5	Comparaison PEI/PKHH et PESOH/PKHH . . . . .	63
4.1.2	Caractérisation thermique . . . . .	63
4.1.2.1	Effet de la composition . . . . .	63
4.1.2.2	Effet du temps de malaxage et de la température de mise en œuvre . . . . .	67
4.1.2.3	Lien avec la morphologie . . . . .	68
4.1.2.4	Comparaison PEI/PKHH et PESOH/PKHH . . . . .	69
4.2	Etude de l'interdiffusion des thermoplastiques sous forme de filaments dans une goutte de résine RTM6 . . . . .	69
4.2.1	Etude à l'aide de la platine chauffante . . . . .	69
4.2.1.1	Influence du diamètre sur la diffusion . . . . .	70
4.2.1.2	PKHH pur . . . . .	71
4.2.1.3	PEI pur . . . . .	72
4.2.1.4	PESOH pur . . . . .	73
4.2.1.5	PEI/PKHH 50/50 . . . . .	74
4.2.1.6	PESOH/PKHH 50/50 . . . . .	74
4.2.1.7	Comparaison des filaments . . . . .	76
4.2.2	Etude des cartographies Raman . . . . .	79
4.2.2.1	Comparaison des résultats des analyses Raman avec ceux de la microscopie à plaque chauffante . . . . .	83

4.3	Etude de l'influence de l'ajout d'un film de thermoplastique sur les propriétés mécaniques de la résine époxy. . . . .	84
4.3.1	Ténacité . . . . .	84
4.3.2	Observations au SEM des faciès de rupture . . . . .	85
4.3.3	Lien avec la spectroscopie Raman . . . . .	92
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>93</b>

# Liste des abréviations

CTBN	Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile
DDM	Diaminodiphenylmethane
DDS	Diaminodiphenylsulphone
DETDA	Diethyl toluene diamine
DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A
Dicy	Dicyanodiamide
DMA	Dynamic mechanical analysis (analyse mécanique dynamique)
DMF	Diméthylformamide
DSC	Differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
HPB	Polymères hyperbranchés
LCST	Lower critical solution temperature
LEFM	Linear elastic fracture mechanics (mécanique linéaire élastique de rupture)
MDA	Methylene dianiline
MDEA	4,4'-methylenebis(2,6-diethylaniline)
MMIPA	4'-methylenebis(2-isopropyl-6-methylaniline)
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PEI	Polyétherimide
PES	Polyéthersulfone
PESOH	Polyéthersulfone à terminaisons hydroxyles
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
RIPS	Reaction induced phase separation
rpm	Revolutions per minute (tours par minute)
RTM	Resin transfer molding (moulage par injection basse pression de résine liquide)
SDMTA	Supported dynamic mechanical thermal analysis
SEM	Scanning electron microscopy (Microscopie électronique à balayage)
SENB	Single etched notched bending specimen
TBA	Torsion braid analysis
TD	Thermodurcissable
TGAP	Triglycidyl p-amino phenol
TGDDM	Tetraglycidyl di-amino diphenyl methane
TP	Thermoplastique
TTT	Temps Température Transformation
UCST	Upper critical solution temperature

# Liste des symboles

a	Longueur de la fissure
A	Aire de la fissure
B	épaisseur de l'éprouvette
$C_a$	Nombre capillaire
$C_a^{critique}$	Nombre capillaire
$c_p$	Capacité calorifique
$d_n$	Diamètre moyen en nombre
$d_v$	Diamètre moyen en volume
D	Coefficient de diffusion
F	Force
G	Taux de restitution d'énergie
G'	Module de conservation
G''	Module de perte
$\Delta G_m$	Energie libre de mélange
$\Delta g_{vm}$	Energie libre volumique de mélange
$\Delta H_m$	Enthalpie de mélange
$\Delta H_m^{Spécifique}$	Enthalpie de mélange due aux interactions spécifiques
$\Delta H_m^{Non\ spécifique}$	Enthalpie de mélange due aux interactions non spécifiques
k	Constante de Boltzmann
K	Facteur d'intensité des contraintes
$K_{IC}, G_{IC}$	Ténacité
$M_n$	Masse moléculaire moyenne en nombre
$M_w$	Masse moléculaire moyenne en poids
$N_s$	Nombres de sites
$\Delta P$	Changement d'énergie potentielle
$R_{eq}$	Rayon à l'équilibre des gouttelettes
S	Distance entre les deux points d'application de la force
$\Delta S_m$	Entropie de mélange
$\Delta S_m^C$	Entropie de mélange combinatoire
$\Delta S_m^{NC}$	Entropie de mélange non combinatoire
$\tan\delta$	Facteur d'amortissement
T	Température
$T_{cf}$	Température de transition vitreuse
$T_g$	Température de transition vitreuse
u	Déplacement
$w_i$	fraction massique du constituant $i$
W	Largeur de l'éprouvette
$\Delta W_e$	Changement d'énergie de déformation élastique
$X_i$	Degré de polymérisation du constituant $i$
$\gamma$	Energie d'interface
$\eta_i$	viscosité de la phase $i$

$\dot{\nu}$	vitesse de cisaillement
$\sigma_y$	Limite d'élasticité
$\phi_i$	Fraction volumique du constituant $i$
$\emptyset_i$	Diamètre initial du filament
$\emptyset_i$	Diamètre du filament au temps $t$
$\chi_{12}$	Paramètre de Flory-Huggins

# Liste des figures

2.1	Formule générale d'un groupe époxyde terminal. . . . .	3
2.2	Représentation schématique en deux dimensions de la réticulation d'une résine thermodurcissable. . . . .	4
2.3	Première (1) et deuxième (2) réactions lors de la réticulation d'une résine époxy par un durcisseur amine. . . . .	5
2.4	Formation du réseau par réticulation d'une résine époxy et d'un durcisseur diamine. . . . .	5
2.5	Diagramme TTT d'un thermodurcissable. . . . .	6
2.6	Etapes du procédé RTM. . . . .	7
2.7	Evolution de $g_{v0}$ et $g_v$ en fonction de la fraction volumique d'un des constituants. . . . .	8
2.8	$\Delta g_{vm}$ en fonction de la fraction volumique en l'un des composants. Cas où la courbure est négative. . . . .	8
2.9	$\Delta g_{vm}$ en fonction de la fraction volumique en l'un des composants. Cas où la courbure est positive. . . . .	8
2.10	Illustration de configurations possibles pour (a) de petites molécules et (b) des macromolécules. . . . .	9
2.11	Evolution de $\frac{\Delta G_m}{N_s k T}$ avec la température dans le cas $\chi_{12} \text{ enthalpique} < 0$ . . . . .	11
2.12	Diagramme température-composition dans le cas $\chi_{12} \text{ enthalpique} < 0$ . . . . .	11
2.13	Evolution de $\frac{\Delta G_m}{N_s k T}$ avec la température dans le cas $\chi_{12} \text{ enthalpique} > 0$ . . . . .	11
2.14	Diagramme température-composition dans le cas $\chi_{12} \text{ enthalpique} > 0$ . . . . .	11
2.15	Diagramme température-composition dans le cas $\chi_{12} \text{ enthalpique} \gg 0$ . . . . .	12
2.16	Evolution du diagramme température-composition dans le cas TP-TD avec le taux de réticulation $\alpha$ pour un comportement (a) LCST et (b) UCST. . . . .	12
2.17	Différentes morphologies possibles pour un mélange binaire de polymères. . . . .	13
2.18	Evolution des compositions pendant une séparation de phases par germination et croissance. . . . .	14
2.19	Représentation de l'évolution du profil de concentration pendant la séparation de phases par germination et croissance. . . . .	14
2.20	Evolution des compositions pendant une séparation de phases par décomposition spinodale. . . . .	14
2.21	Représentation de l'évolution du profil de concentration pendant la séparation de phases par décomposition spinodale. . . . .	14
2.22	Représentation de l'augmentation de "contraste de compositions" lors de la décomposition spinodale. . . . .	14
2.23	Représentation d'une gouttelette fortement déformée par un cylindre de grand ratio d'aspect. . . . .	16
2.24	Décomposition d'une gouttelette fortement déformée en raison de l'instabilité de Rayleigh. . . . .	16
2.25	Etapes de la formation et du drainage du film liquide pendant la coalescence de deux gouttelettes. . . . .	16
2.26	Schéma représentatif du mûrissement d'Ostwald. . . . .	17
2.27	Représentation de la température de transition vitreuse d'un mélange miscible. . . . .	19

2.28	Représentation de la température de transition vitreuse d'un mélange immiscible.	19
2.29	Evolution de la température de transition vitreuse d'un mélange à miscibilité partielle en fonction de la composition. . . . .	19
2.30	Représentation de la température de transition vitreuse d'un mélange à miscibilité partielle dans la lacune de miscibilité. . . . .	20
2.31	Définition des axes autour d'une fissure dans le modèle LEFM. . . . .	20
2.32	Définition des trois modes d'ouverture d'une fissure. . . . .	21
2.33	Géométrie d'une éprouvette SENB. . . . .	23
2.34	Courbe force-déplacement obtenue par test de flexion à trois points sur une éprouvette SENB. . . . .	23
2.35	Diagramme schématique décrivant l'extrudeuse à double vis et le gradient de température en son sein [25]. . . . .	25
2.36	Diagramme schématique décrivant l'évolution de la morphologie d'un mélange binaire de polymères amorphes immiscibles le long d'une extrudeuse à double vis.	26
2.37	Evolution de la taille de la phase dispersée moyenne en nombre $d_n$ et en volume $d_v$ pour un mélange PC/PP. . . . .	27
2.38	Températures de séparation de phase expérimentales, courbe binodale simulée (ligne continue) et courbe spinodale simulée (en pointillés) pour (a) $\chi_{12} = -1.5Jcm^{-3}$ et $Q_{12} = -0.0027Jcm^{-3}K^{-1}$ et (b) $\chi_{12} = -3Jcm^{-3}$ et $Q_{12} = -0.00575cm^{-3}K^{-1}$ .	28
2.39	Courbes dynamiques mécaniques pour différentes compositions du mélange PES/-phénoxy. . . . .	28
2.40	Groupe accepteur d'électrons du phénoxy. . . . .	29
2.41	Groupe donneur d'électrons du PES. . . . .	29
2.42	Evolution de $K_{IC}$ avec le pourcentage massique en PEI dans un système TGAP/DDS cuit à 180°C et recuit à 200°C. . . . .	31
2.43	Dissolution d'une fibre de thermoplastique dans la résine 977-20 à 130°C. . . . .	34
2.44	Schéma de la mise en œuvre du composite basée sur la génération d'un mélange TD/TP . . . . .	34
2.45	Evolution du temps de dissolution de films de PEI dans un système DGEBA/-DETDA en fonction de l'épaisseur du film pour deux températures différentes . . . . .	35
2.46	Observations SEM du faciès de rupture de mélanges TP/TD obtenus par insertion d'un film de PEI dans un système DGEBA-DETDA, à différentes distances de la position initiale du film. (a) 0-50 $\mu m$ ; (b) 150-200 $\mu m$ and (c) 250-300 $\mu m$ . . . . .	35
2.47	Représentation schématique des mécanismes de ténacification par ajout d'élastomères. . . . .	36
2.48	Représentation schématique de la déformation des particules d'élastomères. (a) propagation de la fissure dans la matrice époxy; (b) propagation de la fissure sans pénétrer les particules élastomériques; (c) étirement des particules entre les faces opposées de la fissure. . . . .	36
2.49	Représentation schématique du mécanisme de craquelage multiple. . . . .	37
2.50	Schéma représentatif de la cavitation et du cisaillement. . . . .	38
2.51	Schéma représentatif de l'épinglage des fissures. . . . .	38
2.52	Schéma représentatif des mécanismes de ténacification des résines époxy par incorporation de thermoplastiques. . . . .	39
2.53	Schéma représentatif du mécanisme de pontage des fissures. . . . .	39
2.54	Observation au SEM du faciès de rupture d'une résine additivée de thermoplastique ayant subi un pontage des fissures. . . . .	39
2.55	Schéma représentatif du mécanisme d'épinglage des fissures. . . . .	40
2.56	Observation au SEM du faciès de rupture d'une résine additivée de thermoplastique ayant subi un épinglage des fissures. . . . .	40
2.57	Schéma représentatif du mécanisme de déviation de la direction de la fissure. . . . .	40

2.58	Observation au SEM du faciès de rupture d'une résine additivée de thermoplastique ayant subi une déviation de la direction de la fissure. . . . .	40
3.1	Formule chimique du phénoxy PKHP-200. . . . .	41
3.2	Formule chimique du PEI ULTEM™ 1000. . . . .	42
3.3	Formule chimique du PESOH. . . . .	42
3.4	Formule chimique de la TGDDM. . . . .	43
3.5	Formule chimique des durcisseurs de la RTM6. . . . .	43
3.6	Micro-extrudeuse DSM du laboratoire et exemple de jonc obtenu. . . . .	45
3.7	Micro-fileuse placée à la suite de la DSM. . . . .	46
3.8	Photographie de la presse du laboratoire. . . . .	46
3.9	Schéma représentatif de l'éprouvette mélange modèle. . . . .	47
3.10	Photographie du moule utilisé pour réaliser les mélanges modèles. . . . .	47
3.11	Cycle de cuisson imposé aux mélanges modèles. . . . .	48
3.12	Etapas réalisées avec le logiciel <i>ImageJ</i> pour le traitement des observations microscopiques. . . . .	48
3.13	Méthode imposée aux échantillons pour la DSC. . . . .	49
3.14	Système de fixation de la DMA . . . . .	50
3.15	Images acquises lors de la diffusion d'un filament de PKHH dans une goutte de résine RTM6 lors d'une isotherme à 130°C montrant la "disparition" du filament à (a) 0, (b) 45 et (c) 150 minutes. . . . .	52
3.16	Images acquises lors de la diffusion d'un filament de PEI/PKHH 50/50 dans une goutte de résine RTM6 lors d'une isotherme à 120°C montrant la diffusion du filament hors du champ de la caméra à (a) 0, (b) 45 et (c) 150 minutes. . . . .	52
3.17	Images acquises lors de la diffusion d'un filament de PEI/PKHH 50/50 lors d'une isotherme à 120° et illustration de la mesure du diamètre résiduel à (a) 0, (b) 20, (c) 45, (d) 95 et (e) 150 minutes. . . . .	52
3.18	Schéma représentatif d'une lame obtenue par diffusion d'un filament de thermoplastique dans une goutte de résine chauffée sur une platine chauffante et utilisée pour la cartographie par spectroscopie Raman. . . . .	53
3.19	Schéma représentatif de la production d'électrons secondaires par bombardement de la surface d'un matériau par un faisceau d'électrons . . . . .	54
4.1	Evolution de la morphologie avec la composition pour des mélanges PEI/PKHH 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 60/40 et 70/30. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm. . . . .	56
4.2	Evolution de la morphologie avec la composition pour des mélanges PESOH/PKHH 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 60/40 et 70/30. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm. . . . .	57
4.3	Evolution de la morphologie de mélanges PEI/PKHH 30/70 avec le temps. . . . .	58
4.4	Evolution de la morphologie de mélanges PEI/PKHH 50/50 avec le temps. . . . .	59
4.5	Evolution de la morphologie de mélanges PESOH/PKHH 30/70 avec le temps. . . . .	59
4.6	Evolution de la morphologie de mélanges PESOH/PKHH 50/50 avec le temps. . . . .	60
4.7	Evolution de la morphologie de mélanges PEI/PKHH 30/70 avec la température. . . . .	60
4.8	Evolution de la morphologie de mélanges PESOH/PKHH 30/70 avec la température. . . . .	61
4.9	Evolution de la morphologie de mélanges PEI/PKHH 30/70 avec la vitesse de cisaillement des vis. . . . .	62
4.10	Evolution de la morphologie de mélanges PESOH/PKHH 30/70 avec la vitesse de cisaillement des vis. . . . .	62

4.11	Exemple de thermogramme obtenu par DSC. . . . .	63
4.12	Exemple de thermogramme obtenu par DMA. . . . .	64
4.13	Evolution de la température de transition vitreuse du phénoxy lors de la deuxième chauffe avec le pourcentage de PEI. . . . .	65
4.14	Evolution de la température de transition vitreuse du PEI avec le pourcentage de PKHH. . . . .	65
4.15	Evolution de la température de transition vitreuse du phénoxy lors de la deuxième chauffe avec le pourcentage de PESOH. . . . .	66
4.16	Evolution de la température de transition vitreuse du PESOH avec le pourcentage de PKHH. . . . .	66
4.17	Influence du diamètre initial sur la diffusion des filaments dans la résine. . . . .	71
4.18	Evolution du diamètre résiduel d'un filament de PKHH dans une résine RTM6 pour des isothermes à 120 et 130°C et des chauffes à 2 et 5°C/min. . . . .	71
4.19	Evolution du diamètre résiduel d'un filament de PEI dans une résine RTM6 pour des isothermes à 120 et 130°C et des chauffes à 2 et 5°C/min. . . . .	72
4.20	Evolution du diamètre résiduel d'un filament de PESOH dans une résine RTM6 pour des isothermes à 120 et 130°C et des chauffes à 2 et 5°C/min. . . . .	73
4.21	Evolution du diamètre résiduel d'un filament de PEI/PKHH 50/50 dans une résine RTM6 pour des isothermes à 120 et 130°C et des chauffes à 2 et 5°C/min. . . . .	74
4.22	Evolution du diamètre résiduel d'un filament de PESOH/PKHH 50/50 dans une résine RTM6 pour des isothermes à 120 et 130°C et des chauffes à 2 et 5°C/min. . . . .	75
4.23	Cycle de cuisson imposé aux mélanges modèles. . . . .	75
4.24	Comparaison de l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PKHH, PEI et PEI/PKHH 50/50 lors d'isothermes à 120 et 130°C et de chauffes à 2 et 5°C/min. . . . .	76
4.25	Comparaison de l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PKHH, PESOH et PESOH/PKHH 50/50 lors d'isothermes à 120 et 130°C et de chauffes à 2 et 5°C/min. . . . .	77
4.26	Comparaison de l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PEI, PEI/PKHH 50/50, PESOH et PESOH/PKHH 50/50 lors d'isothermes à 120 et 130°C et de chauffes à 2 et 5°C/min. . . . .	78
4.27	Profil de concentration en fonction de la distance du PKHH obtenu par analyse Raman du filament de PKHH pur ayant diffusé dans la RTM6. . . . .	79
4.28	Profil de concentration en fonction de la distance du PEI obtenu par analyse Raman du filament de PEI pur ayant diffusé dans la RTM6. . . . .	80
4.29	Profil de concentration en fonction de la distance du PESOH obtenu par analyse Raman du filament de PESOH pur ayant diffusé dans la RTM6. . . . .	81
4.30	Profil de concentration en fonction de la distance du PKHH obtenu par analyse Raman du filament de PEI/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la RTM6. . . . .	81
4.31	Profil de concentration en fonction de la distance du PEI obtenu par analyse Raman du filament de PEI/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la RTM6. . . . .	82
4.32	Profils de concentrations en fonction de la distance du PEI et du PKHH obtenus par analyse Raman du filament de PEI/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la RTM6. . . . .	82
4.33	Profils de concentrations en fonction de la distance du (a) PKHH pur et du PKHH et du PEI provenant du filament de PEI/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la RTM6 et (b) du PEI pur et du PKHH et du PEI provenant du même mélange. . . . .	83
4.34	Evolution de la valeur du $G_{IC}$ avec la nature du film de thermoplastique ajouté à la résine. . . . .	85
4.35	Observations SEM du faciès de rupture de la référence. (a) x100. (b) x500. . . . .	86
4.36	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PKHH. x3000. . . . .	86

4.37	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PKHH. (a) x3000 (b) x5000 (c) x15000 (d) x7000 (e) x27000. . . . .	87
4.38	Observation SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PKHH. x100. . . . .	88
4.39	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI. (a) x7000 (b) x15000 (c) x1000 . . . . .	88
4.40	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PESOH. (a) x2000 (b) x5000. . . . .	89
4.41	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI/P- KHH. x40. . . . .	89
4.42	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI/P- KHH. (a) x100 (b) x600 (c) x5000. (d) x1700. . . . .	90
4.43	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI/P- KHH. (a) x2000 (b) x7500. . . . .	91
4.44	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI/P- KHH. (a) x100 (b) x1000 (c) x5000. . . . .	91
4.45	Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PE- SOH/PKHH 50/50. (a) x60 (b) x500. . . . .	92

# Liste des tableaux

3.1	Propriétés du PKHP-200. . . . .	42
3.2	Propriétés du PEI ULTEM™ 1000. . . . .	42
3.3	Propriétés du PESOH. . . . .	43
3.4	Propriétés de la résine RTM6. . . . .	44
3.5	Temps de gel de la résine RTM6 pour différentes températures. . . . .	44
3.6	Compositions et conditions de mise en œuvre des différents joncs obtenus par DSM. . . . .	45
3.7	Différentes méthodes utilisées pour la platine chauffante. . . . .	51
4.1	Evolution de la température de transition vitreuse du PKHH mesurée par DSC lors de la deuxième chauffe pour un mélange PEI/PKHH 30/70 avec la température et le temps de malaxage et pourcentage d'augmentation par rapport au PKHH. . . . .	67
4.2	Evolution de la température de transition vitreuse du PKHH mesurée par DSC lors de la deuxième chauffe pour un mélange PESOH/PKHH 30/70 avec la température et le temps de malaxage et pourcentage d'augmentation par rapport au PKHH. . . . .	68
4.3	Rapport $\frac{h_{PEI}}{h_{PKHH}}$ de la hauteur des pics du PEI sur le PKHH pour les mélanges PEI/PKHH 30/70, 50/50 et 70/30. . . . .	68
4.4	Rapport $\frac{h_{PESOH}}{h_{PKHH}}$ de la hauteur des pics du PESOH sur le PKHH pour les mélanges PESOH/PKHH 10/90, 30/70, 50/50 et 70/30. . . . .	69
4.5	Comparaison du pourcentage du diamètre résiduel relatif mesuré à la fin de l'isotherme à 120°C et du pourcentage d'augmentation calculé suite à l'analyse Raman pour les trois filaments purs ainsi que pour le PEI/PKHH 50/50. . . . .	84

# Chapitre 1

## Introduction

Aéronautique, automobile, électronique, revêtement métallique ou encore industrie de la peinture sont autant de domaines dans lesquels les résines époxy trouvent leur utilité. Découvertes en 1938 par le chimiste suisse Pierre Castan, ces résines thermodurcissables (TD), de par leurs propriétés attrayantes, sont de plus en plus utilisées de nos jours. En effet, ces dernières présentent entre autres une bonne résistance chimique et thermique, des propriétés d'adhésion à de nombreux substrats, des propriétés électriques isolantes ou encore la possibilité d'être produites sous diverses conditions. Le vaste éventail d'applications possibles et de propriétés détenues par ces résines témoigne parfaitement de leurs qualités. Cependant, elles souffrent de certains défauts en raison de leur haute densité de réticulation [1], comme leur fragilité et sensibilité aux entailles. Ces dernières empêchent l'utilisation des résines pour des applications structurelles nécessitant une grande résistance à l'impact ainsi qu'une résistance à la traction élevée, tels que la fabrication d'éléments structurels pour les avions.

Pour pallier ces inconvénients et remédier au problème de fragilité, de nombreux scientifiques se penchent sur la question depuis plus de quatre décennies. L'enjeu est l'amélioration de la ténacité de la résine époxy, autrement dit sa capacité à résister à la propagation de fissures. Il s'agit donc de la modifier tout en préservant ses nombreuses propriétés intéressantes. Plusieurs approches existent qui peuvent être classées en deux catégories [2] : les modifications chimiques ainsi que l'addition d'une seconde phase dispersée. En ce qui concerne les modifications chimiques, celles-ci consistent à rendre la structure époxy moins rigide, à diminuer la densité de réticulation en augmentant la masse moléculaire du monomère et/ou en diminuant la fonctionnalité des agents durcisseurs. La deuxième méthode, l'addition d'une seconde phase dispersée, est quant à elle la plus souvent utilisée, il peut s'agir d'une phase caoutchoutique, de thermoplastiques (TP) ou encore de silice organique. L'addition de cette phase permet de limiter la propagation de la fissure par le biais de plusieurs mécanismes ténacifiants. L'incorporation d'une seconde phase présente néanmoins des inconvénients comme la diminution de la résistance à la chaleur due à l'ajout d'une phase élastomérique ou la diminution de la rigidité par l'addition de thermoplastiques [3].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce mémoire. Comme l'indique son titre, l'objet de ce travail est d'étudier l'influence d'un alliage de thermoplastiques sur une résine époxy. Plus précisément, l'objectif est d'améliorer la ténacité d'une résine époxy, à savoir une résine RTM6, en y ajoutant un alliage de thermoplastiques. C'est donc la deuxième méthode de modification énoncée plus haut qui est investiguée, à savoir l'ajout d'une seconde phase. Deux alliages sont étudiés : un alliage de polyétherimide PEI et de polyhydroxyéther de bisphénol A de type PKHH et un alliage de polyéthersulfone PESOH et de PKHH. L'ajout de tels mélanges dans une résine époxy dans le but de rendre cette dernière plus tenace n'a à priori jamais été investigué et c'est

en cela que ce travail apporte une contribution à ce domaine de recherche.

Après une étude bibliographique reprenant d'une part la théorie sur les sujets traités et d'autre part l'état de l'art actuel dans le domaine des alliages de polymères, des résines époxy et des mécanismes ténacifiants, la partie expérimentale exposera les matériaux employés et investigués pour ce travail ainsi que les techniques de mise en œuvre et de caractérisation utilisées. La partie suivante présentera les résultats obtenus. Celle-ci se divise en trois sections qui correspondent aux trois volets pratiques mis en œuvre dans ce travail : en premier lieu une caractérisation morphologique et thermique des composés purs et des mélanges de polymères. Ensuite, une étude des propriétés de diffusion des composés purs et des mélanges dans la résine époxy. Enfin, l'étude de l'influence de ces derniers, incorporés à la résine sous forme de films, sur les propriétés mécaniques de la résine.

# Chapitre 2

## Etude bibliographique

Le présent chapitre comporte deux sections visant à présenter une étude bibliographique de la théorie d'une part et de l'état de l'art d'autre part en rapport avec les notions et concepts importants à la réalisation de ce mémoire. Alors que la première section commence par présenter les résines époxy puis expose la théorie sur la thermodynamique des alliages, la séparation de phase et la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques des alliages de polymères ainsi que la mécanique de la rupture ; la partie sur l'état de l'art montre les résultats de recherches déjà réalisées sur les mélanges de thermoplastiques entre eux, l'amélioration de la ténacité de résines et les mécanismes ténacifiants.

### 2.1 Théorie

#### 2.1.1 Résines époxy

Une résine est un polymère et se définit comme étant un "composé, naturel ou synthétique, utilisé dans la fabrication des matières plastiques" [4].

Une résine époxy est une résine qui contient au moins un groupe époxyde par molécule en moyenne [2], c'est-à-dire un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Souvent, ce groupe est terminal et possède donc la structure chimique de la figure 2.1. Le nombre de fonctions époxyde possédées par le polymère (deux, trois ou quatre) détermine s'il est bi-, tri-, ou tétra-fonctionnel [5].

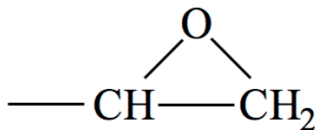


FIGURE 2.1 – Formule générale d'un groupe époxyde terminal [5].

##### 2.1.1.1 Propriétés des résines époxy

Les résines époxy ont une bonne résistance à la corrosion et une bonne résistance chimique, elles possèdent également de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Elles adhèrent très bien à un grand nombre de substrats, ont un faible retrait, de bonnes propriétés électriques et peuvent être mises en œuvre sous différentes conditions [6]. Malgré ces propriétés intéressantes, les résines époxy sont fragiles et sensibles aux entailles en raison de leur haute densité de réticulation, ce qui empêche leur application structurelle. En effet, la réticulation diminue la mobilité des chaînes et induit une concentration de contraintes locales. Ainsi, la déformation à rupture ainsi que la contrainte à la rupture sont faibles [7].

### 2.1.1.2 Agents réticulants

Lorsqu'elles sont en présence d'un agent réticulant, les résines durcissent sous l'effet de la chaleur. Il s'agit en fait d'une réaction irréversible, la réticulation, qui aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel par liaisons chimiques entre les chaînes. Cette réaction s'opère dans les matières *thermodurcissables* qui ont pour caractéristique de devenir infusibles et insolubles après réticulation, par opposition aux *thermoplastiques* qui se ramollissent à haute température et durcissent de façon réversible en se refroidissant. La figure 2.2 décrit de façon schématique la réticulation d'une résine thermodurcissable. La partie 2.1.1.3 expose de façon plus concrète ce mécanisme de réticulation.

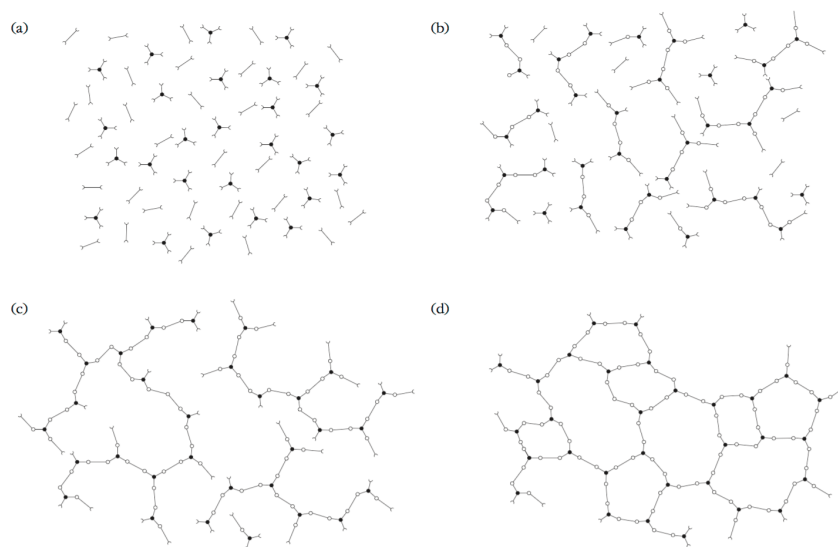


FIGURE 2.2 – Représentation schématique en deux dimensions de la réticulation d'une résine thermodurcissable. (a) composants avant réaction ; (b) croissance linéaire et branchement des chaînes ; (c) formation d'un gel ; (d) produit après réticulation complète [11].

Les agents réticulants ajoutés aux résines ont donc pour fonction d'induire le durcissement de cette dernière. Il en existe plusieurs et le choix du durcisseur dépend des propriétés physiques et chimiques requises, des méthodes de mise en œuvre et des conditions de polymérisation [2]. Les amines et les anhydrides d'acide sont des exemples de durcisseurs souvent utilisés. D'autres constituants peuvent être ajoutés aux résines pour faciliter leur mise en œuvre ou pour modifier leurs propriétés, comme des solvants, des plastifiants ou des diluants [6].

Les résines peuvent être multicomposants ou monocomposant. Dans le cas des résines monocomposant, à l'inverse des résines multicomposants, le prépolymère époxy et le durcisseur sont préalablement mélangés et dégazés ensemble. Le dosage et le mélange sont donc prédéterminés et ces résines durcissent à la chaleur.

### 2.1.1.3 Mécanisme de réticulation

Il sera vu plus tard, à la section 3.1.4, que la RTM6 est durcie par des agents réticulants amines. C'est la raison pour laquelle le mécanisme de réticulation est expliqué par l'exemple d'une résine époxy durcie par une amine.

Plusieurs réactions entrent en jeu et leurs vitesses relatives influencent la structure du réseau final.

### Première et deuxième réactions

La figure 2.3 illustre les deux premières réactions ayant lieu pendant la réticulation.

En premier lieu, un groupe époxyde de la résine réagit avec une amine primaire et produit un alcool secondaire et une amine secondaire. En fait, d'un côté, l'azote de l'amine contient un doublet non liant qui lui procure un caractère nucléophile. De l'autre côté, le carbone le moins encombré de la fonction époxyde est électrophile en raison des deux doublets non liants de l'oxygène qui attirent les électrons vers l'oxygène. Il se produit donc une attaque nucléophile de l'azote sur le carbone électrophile ce qui ouvre le cycle, engendre une charge positive sur l'azote et une charge négative sur l'oxygène. Par la suite, l'oxygène qui possède une charge négative arrache un hydrogène qui se trouve sur l'amine.

Ensuite, l'amine secondaire formée réagit à son tour avec un groupe époxyde pour produire une amine tertiaire et deux alcools secondaires.

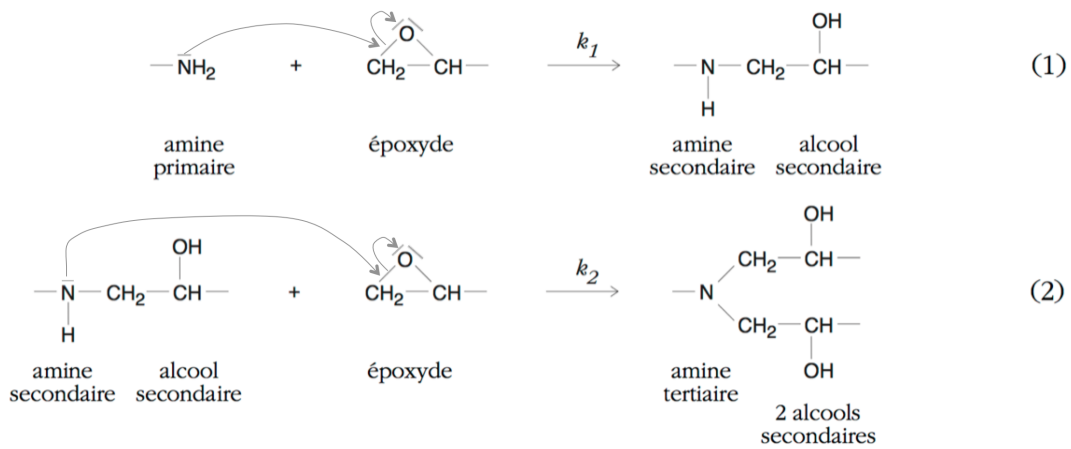


FIGURE 2.3 – Première et deuxième réactions lors de la réticulation d'une résine époxy par un durcisseur amine [11].

### Formation du réseau

Si le durcisseur contient deux fonctions amines, autrement dit s'il s'agit d'une diamine, des groupes époxydes s'ajoutent au deuxième groupement amine. Rapidement, un réseau hautement réticulé est créé, comme représenté à la figure 2.4.

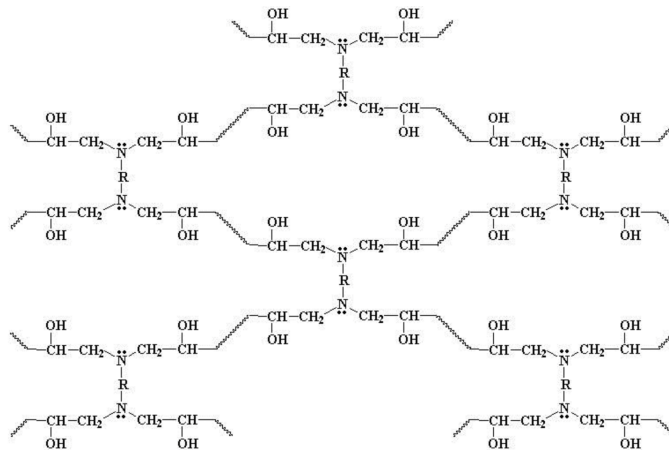


FIGURE 2.4 – Formation du réseau par réticulation d'une résine époxy avec une diamine [12].

#### 2.1.1.4 Diagramme TTT

Le diagramme TTT (Temps Température Transformation) d'un thermodurcissable tel une résine époxy est présenté à la figure 2.5. Par analogie avec les métaux, ce diagramme donne les temps d'apparition des différents phénomènes ayant lieu lors de la réticulation en fonction de la température de cuisson. Ces phénomènes sont la *gélification*, la *vitriification*, la *réticulation complète* et les *dégradations*, qui sont expliqués plus bas. En outre, le diagramme TTT montre les températures critiques et états du polymère [11].

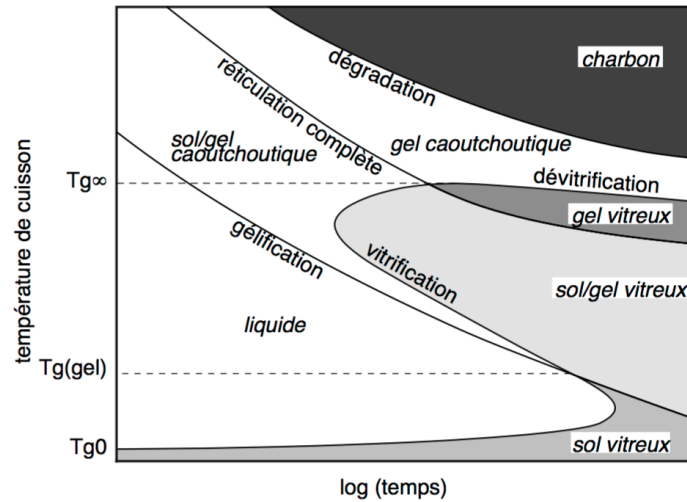


FIGURE 2.5 – Diagramme TTT d'un thermodurcissable [11].

Sur la figure 2.5 apparaissent les différentes températures critiques :  $T_{g0}$  est la température de transition vitreuse initiale, c'est à dire avant réaction.  $T_{g(gel)}$  correspond à l'intersection entre la gélification et la vitrification. Enfin,  $T_{g\infty}$  est la température de transition vitreuse maximale qui peut être atteinte [11].

Pour finir, les transformations qui peuvent avoir lieu sont les suivantes [11] :

1. La *gélification* est une transformation irréversible durant laquelle la résine liquide, visqueuse, fusible et soluble se transforme en un système caoutchoutique composé d'une fraction insoluble, le *gel*, et d'une fraction soluble, le *sol*. Ce phénomène est dû à la création d'un réseau moléculaire infini et conduit à une augmentation soudaine de la viscosité qui ne permet plus au polymère d'être mis en forme.
2. La *vitriification* est le passage d'un état liquide ou caoutchoutique à un état vitreux. La vitrification est le moment auquel la  $T_g$  du gel atteint la température de cuisson. La cinétique de la réaction, alors contrôlée par la diffusion, est ralentie par la vitrification car l'augmentation de la masse moléculaire du système diminue la mobilité des chaînes. En augmentant la température au dessus de la  $T_g$  du réseau, une dévitrification peut avoir lieu et la réticulation peut continuer.
3. La *réticulation complète* signifie que le réseau est entièrement réticulé et correspond au temps au bout duquel  $T_g$  atteint  $T_{g\infty}$  pour chaque température de cuisson.
4. Les *dégradations* surviennent à haute température. Elles peuvent empêcher la réticulation de s'achever et conduisent par exemple à la formation de charbon.

### 2.1.1.5 Procédé RTM

La résine RTM6 tire son nom d'un procédé pour lequel elle est spécialement conçue et qui permet de créer des pièces en matériaux composites : le *moulage par injection basse pression de résine liquide*, ou *resin transfer molding (RTM)* en anglais.

Un moule et un contre-moule sont nécessaires pour ce procédé qui est schématisé à la figure 2.6. Tout d'abord, la structure de renfort est placée dans l'entrefer du moule (sous forme de mats, tissus ou préforme). Le moule est ensuite fermé par fixation du contre-moule puis la résine est injectée sous faible pression en un ou plusieurs points (1.5 à 4 bars). Cette dernière imprègne la structure du renfort et le moule est finalement chauffé afin de permettre la réticulation de la résine [13]. Ce procédé a l'avantage de créer des pièces reproductibles et en grande série mais est limité à des formes peu ou moyennement complexes.

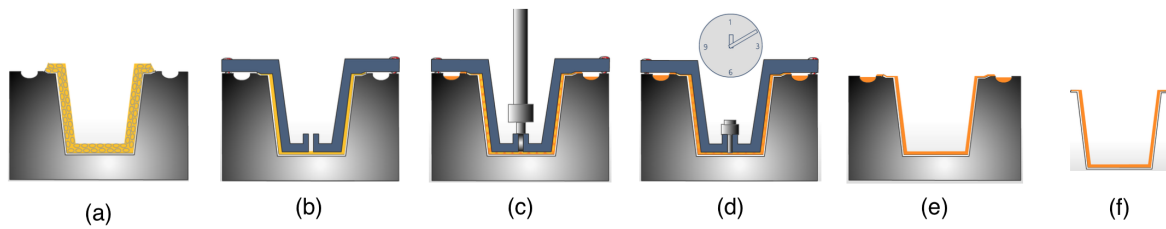


FIGURE 2.6 – Etapes du procédé RTM. (a) placement du renfort dans le moule. (b) fixation du contre-moule. (c) injection de la résine. (d) polymérisation. (e) démoulage et finitions. (f) pièce obtenue. [13].

Il est requis que la viscosité de la résine soit faible afin qu'elle puisse imprégner la structure.

### 2.1.2 Thermodynamique des alliages de polymères

Dans l'optique d'améliorer les propriétés, la morphologie est déterminante. En effet, il est nécessaire d'optimiser la morphologie ainsi que d'augmenter la compatibilité entre les polymères afin d'obtenir une bonne synergie entre eux [14]. Il est donc important de s'intéresser au développement de la morphologie pendant la mise en œuvre du mélange, qui peut être prédite par la thermodynamique.

Les mélanges obtenus peuvent être soit miscibles (homogènes) lorsque le système est monophasique ; soit immiscibles (hétérogènes) lorsqu'au moins deux phases de compositions différentes sont en présence. Entre ces deux extrêmes, différents niveaux de miscibilité peuvent être rencontrés, comme la miscibilité partielle.

Cette partie (basée sur la référence [15]), qui traite de la thermodynamique des mélanges de polymères, énonce les conditions de miscibilité, présente les diagrammes de phase et les morphologies résultantes.

#### 2.1.2.1 Conditions de miscibilité

Dans la plupart des cas, les mélanges de polymères sont immiscibles. Pour expliquer cette tendance, il faut partir de la relation suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

Où  $\Delta G_m$  est l'énergie libre de mélange,  $\Delta H_m$  l'enthalpie de mélange,  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange et  $T$  la température.  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement la différence entre l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie après et avant mélange.

Une condition nécessaire de miscibilité s'écrit  $\Delta G_m \leq 0$ . En effet, tout système évolue spontanément vers une diminution de son énergie libre. Ainsi, pour que le système soit miscible,  $\Delta G_m$  doit être négatif. Sinon, le système réduit son enthalpie libre par séparation de phases.

La condition nécessaire  $\Delta G_m \leq 0$  n'est cependant pas suffisante. Par exemple, soient  $g_{v0}$  et  $g_v$  les énergies libres volumiques avant et après mélange de deux espèces respectivement. Dans le cas où  $g_v^0$  et  $g_v$  ont les allures représentées sur la figure 2.7, bien que  $\Delta g_{vm} = g_v - g_v^0$  soit toujours négatif, une séparation de phases en deux phases de compositions  $\phi_a$  et  $\phi_b$  a lieu dans la zone grisée. En effet, après séparation de phases, l'énergie libre volumique est située entre  $\phi_a$  et  $\phi_b$ , sur la tangente commune aux minima locaux de  $g_v$  et est donc diminuée.

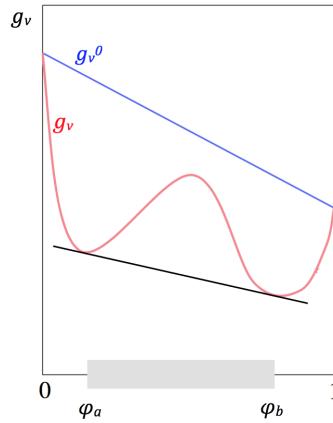


FIGURE 2.7 – Evolution de  $g_{v0}$  et  $g_v$  en fonction de la fraction volumique d'un des constituants [15].

De manière générale, si la courbure de  $\Delta g_{vm}$  est négative (Fig. 2.8), alors le système est capable de réduire son énergie libre par séparation de phases à l'aide de petites fluctuations, peu importe le signe de  $\Delta g_{vm}$ . Il s'agit d'une situation instable et en considérant que  $g_v^0$  est linéaire, cela revient à  $\frac{\partial^2 g_v}{\partial \phi^2} < 0$ .

A l'inverse, si la courbure est positive (Fig. 2.2.1), il s'agit d'une situation stable ou métastable du point de vue de la miscibilité, peu importe le signe de  $\Delta g_{vm}$ , dans laquelle le système ne peut pas réduire son énergie libre par séparation de phases à l'aide de petites fluctuations. Ce cas s'écrit :  $\frac{\partial^2 g_v}{\partial \phi^2} > 0$ .

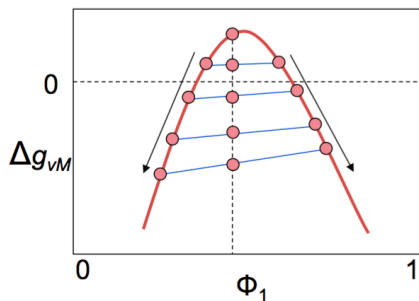


FIGURE 2.8 –  $\Delta g_{vm}$  en fonction de la fraction volumique en l'un des composants. Cas où la courbure est négative [15].

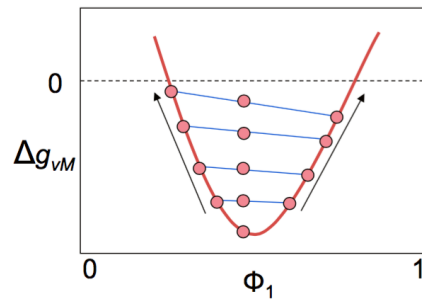


FIGURE 2.9 –  $\Delta g_{vm}$  en fonction de la fraction volumique en l'un des composants. Cas où la courbure est positive [15].

Ainsi, la **condition nécessaire et suffisante de miscibilité** est :

$$\Delta G_m \leq 0 \text{ et } \frac{\partial^2 g_v}{\partial \phi^2} \geq 0 \quad (2.2)$$

### 2.1.2.2 Entropie et enthalpie de mélange

Etant donnée la relation eq. 2.1 ( $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ ), le signe de l'énergie libre de mélange est fonction de l'entropie de mélange  $\Delta S_m$  et de l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$ .

$\Delta S_m$  possède deux contributions : une entropie de mélange combinatoire  $\Delta S_m^C$  et une entropie de mélange non combinatoire  $\Delta S_m^{NC}$ . Ainsi,  $\Delta S_m = \Delta S_m^C + \Delta S_m^{NC}$ .

Pour des macromolécules, l'entropie de mélange combinatoire, donnée par la formule de Flory-Huggins, est liée aux conformations et au désordre. Puisque le nombre d'arrangements possibles diminue si la longueur des chaînes augmente, comme suggéré à la figure 2.10, alors  $\Delta S_m$  diminue lorsque la longueur des chaînes augmente, ce qui rend la possibilité que  $\Delta G_m$  soit négatif faible. Cependant,  $\Delta S_m^C$  possède une faible contribution.

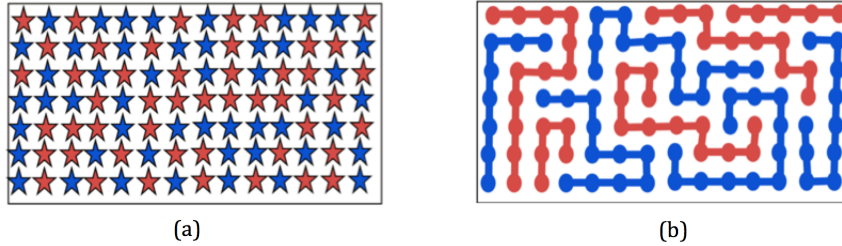


FIGURE 2.10 – Illustration de configurations possibles pour (a) de petites molécules et (b) des macromolécules [15].

En revanche, la partie non combinatoire, qui tient compte de la compressibilité et de l'expansion thermique des polymères, a une contribution plus importante. Elle peut être déterminée à l'aide d'une équation d'état telle que l'équation d'état de Flory et est négative.

$\Delta G_m$  étant égal à  $\Delta H_m - T\Delta S_m$  et  $\Delta S_m$  étant considérable et négatif,  $\Delta G_m$  augmente avec la température en raison de l'entropie qui favorise donc la séparation de phase à haute température. Ceci explique l'allure des diagrammes de phases (Fig. 2.12) qui seront expliqués par la suite.

Quant à l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$ , elle résulte d'un terme "d'échange". En effet, elle tire son origine des interactions intermoléculaires. Ces dernières sont soit non-spécifiques, c'est-à-dire qu'elles existent entre tous types de segments, comme les forces de Van der Waals; soit spécifiques, entre des types de segments particuliers, comme les ponts hydrogène.

Alors que  $\Delta H_m^{Non\ spécifique}$  est positif et donc défavorable au mélange,  $\Delta H_m^{Spécifique}$  peut être positif ou négatif.

Souvent, le système est endothermique, c'est-à-dire que l'enthalpie de mélange est positive. La raison pour laquelle les mélanges de polymères sont de manière générale immiscibles est donc l'enthalpie de mélange généralement positive et la très petite entropie de mélange.

De manière générale, l'équation de Flory-Huggins eq. 2.3 donne la formule de l'énergie libre de mélange :

$$\frac{\Delta G_m}{N_s k T} = \chi_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 + \left[ \frac{\phi_1}{X_1} \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2}{X_2} \ln(\phi_2) \right] \quad (2.3)$$

Avec  $N_s$  le nombre de sites,  $k$  la constante de Boltzmann,  $\phi_i$  la fraction volumique en polymère  $i$ ,  $X_i$  le degré de polymérisation et  $\chi_{12}$  le paramètre de Flory-Huggins qui vaut :

$$\chi_{12} = \chi_{12}^{\text{Non spécifique}}_{\text{enthalpique}} + \chi_{12}^{\text{Spécifique}}_{\text{enthalpique}} + \chi_{12}^{\text{Non combinatoire}}_{\text{entropique}} \quad (2.4)$$

La relation eq. 2.3 s'écrit donc :

$$\frac{\Delta G_m}{N_s k T} = (\chi_{12}^{\text{Non spécifique}}_{\text{enthalpique}} + \chi_{12}^{\text{Spécifique}}_{\text{enthalpique}} + \chi_{12}^{\text{Non combinatoire}}_{\text{entropique}}) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 + \left[ \frac{\phi_1}{X_1} \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2}{X_2} \ln(\phi_2) \right] \quad (2.5)$$

Comme vu plus haut, la partie combinatoire de l'entropie est négligeable. C'est pourquoi sa contribution n'apparaît pas dans le paramètre de Flory-Huggins. Aussi, selon les considérations précédentes,

- $\chi_{12}^{\text{Non combinatoire}}_{\text{entropique}}$  (qui varie comme  $-\Delta S_m^{NC}$ ) est positif et augmente avec la température,
- $\chi_{12}^{\text{Non spécifique}}_{\text{enthalpique}}$  est positif,
- $\chi_{12}^{\text{Spécifique}}_{\text{enthalpique}}$  peut être positif ou négatif.

Ces deux derniers sont inversement proportionnels à la température et leur produit  $\chi_{12}^{\text{enthalpique}}$  est positif ou négatif selon les cas.

L'équation eq. 2.5 peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\Delta G_m}{N_s k T} = \left( \chi_{12}^{\text{enthalpique}} + \chi_{12}^{\text{entropique}} \right) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 + \left[ \frac{\phi_1}{X_1} \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2}{X_2} \ln(\phi_2) \right] \quad (2.6)$$

Ce qui revient à :

$$\frac{\Delta G_m}{N_s k T} = \chi_{12}^{\text{enthalpique}} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 + \chi_{12}^{\text{entropique}} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 + \left[ \frac{\phi_1}{X_1} \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2}{X_2} \ln(\phi_2) \right] \quad (2.7)$$

Où le premier terme est la contribution enthalpique, le deuxième la contribution entropique et le troisième une contribution indépendante de la température et négative.

### 2.1.2.3 Diagrammes de phases

#### Diagrammes thermoplastique - thermoplastique (TP - TP)

Les figures 2.12 et 2.14 sont des diagrammes de phase qui présentent les domaines où le système est miscible et ceux où il est immiscible. Ils comprennent deux courbes spécifiques : la courbe binodale et la courbe spinodale. Ces lignes marquent des régions ayant des cinétiques de séparation de phases différentes. Aussi, la forme et la position des courbes dépendent du rapport des masses moléculaires des deux polymères. Dans les zones de solutions stables, une seule phase est présente. A l'inverse, dans les zones de solutions instables, le système est immiscible et la séparation de phases se produit. Dans les zones de solutions métastables, il existe une barrière d'énergie et de grandes fluctuations de compositions se produisent. [16]<sup>1</sup>

La sous-section précédente donne l'expression de l'énergie libre de mélange et montre que plusieurs cas de figure sont possibles en fonction du signe du terme enthalpique :

1. Les courbes spinodale et binodale sont abordées plus bas dans la sous-section 2.1.3.

1. Si le produit est négatif, alors le mélange des deux constituants est possible uniquement à basse température, car au dessus d'une certaine température, la séparation de phases est inévitable en dépit d'interactions enthalpiques favorables. Cela est dû à une énergie libre de mélange positive à partir d'une certaine température (Fig 2.11), et se traduit par un diagramme de phase température-composition présentant une "lower critical solution temperature" (LCST) (Fig. 2.12).

La LCST correspond à la température critique en dessous de laquelle les composants du mélange sont miscibles pour toute composition.

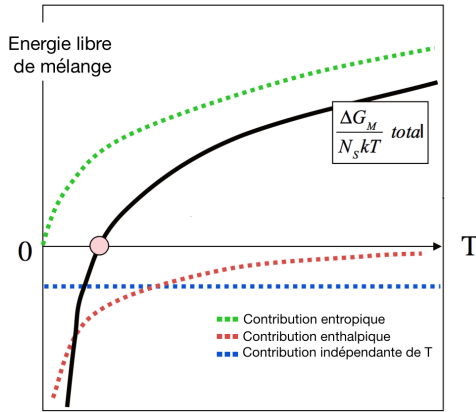


FIGURE 2.11 – Evolution de  $\frac{\Delta G_m}{N_s k T}$  avec la température dans le cas  $\chi_{12} \text{ enthalpique} < 0$  [15].

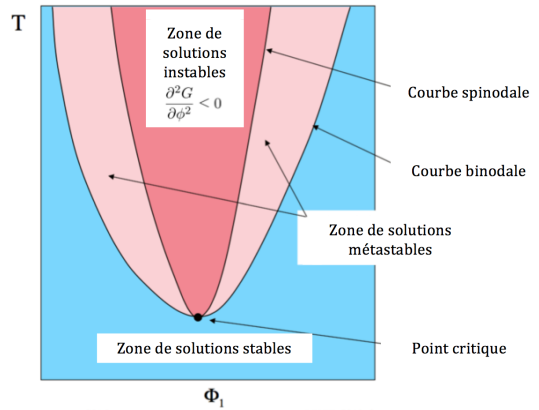


FIGURE 2.12 – Diagramme température-composition dans le cas  $\chi_{12} \text{ enthalpique} < 0$  [15].

2. En revanche, si le produit est positif, alors les phases se séparent inévitablement à basse et haute température, et en fonction de la balance entre les termes entropiques et enthalpiques, il peut exister une zone de miscibilité à températures intermédiaires. Cela est dû à une énergie libre de mélange négative dans un intervalle de températures (Fig 2.13), et se traduit par un diagramme de phase température-composition présentant une LCST ainsi qu'une "upper critical solution temperature" (UCST) (Fig. 2.14).

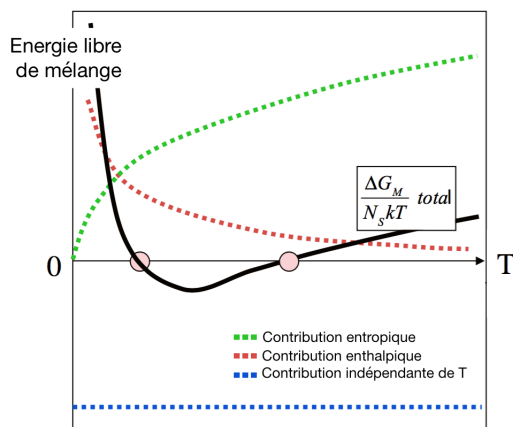


FIGURE 2.13 – Evolution de  $\frac{\Delta G_m}{N_s k T}$  avec la température dans le cas  $\chi_{12} \text{ enthalpique} > 0$  [15].

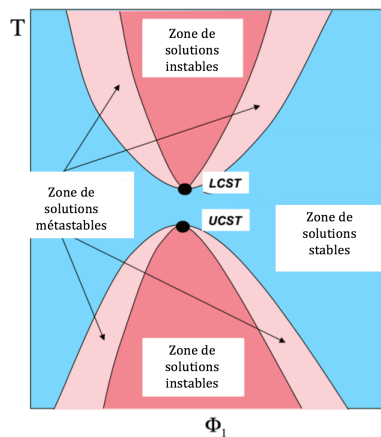


FIGURE 2.14 – Diagramme température-composition dans le cas  $\chi_{12} \text{ enthalpique} > 0$  [15].

En comparant ces deux premiers cas, il est possible de conclure qu'à basse température,

l'enthalpie de mélange détermine la miscibilité, alors qu'à haute température, ce comportement est contrôlé par l'entropie de mélange non combinatoire.

- Il existe également un cas limite dans le cas où le produit est positif et très grand. Ceci conduit à un diagramme de phase tel que ci-dessous (Fig. 2.15) qui représente la situation la plus fréquente.

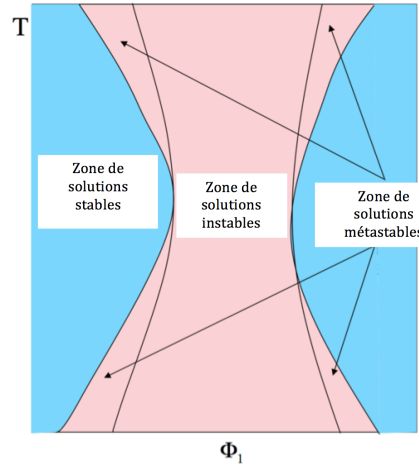


FIGURE 2.15 – Diagramme température-composition dans le cas  $\chi_{12}$  enthalpique  $\gg 0$  [15]

### Diagrammes thermoplastique - thermodurcissable (TP - TD)

Ce travail investiguant l'effet d'ajout de polymères thermoplastiques dans une résine thermodurcissable, il est nécessaire de s'intéresser aux diagrammes de phase de systèmes TP-TD. Ceux-ci évoluent en fonction du taux de réticulation de la résine et ce qui est observé est une première miscibilité avant réticulation suivie d'une séparation de phase au-delà d'une certaine conversion du thermodurcissable [17].

Au début du mélange et avant réticulation, la masse moléculaire de la résine est faible. Comme expliqué plus haut, la possibilité que  $\Delta G_m$  soit négatif est plus importante pour de petites molécules que pour de longues chaînes en raison de la grande et positive entropie de mélange dans le cas de petites molécules :  $\Delta G_m$  est négatif et le système est miscible. Au cours de la réticulation, la masse moléculaire augmente et s'ensuit une diminution de  $\Delta S_m$ , autrement dit une augmentation de  $\Delta G_m$ . Plus la conversion se fait, moins l'entropie est favorable à la miscibilité. Celle-ci peut même devenir négative et l'énergie de mélange devient positive. Ainsi, le diagramme de phase évolue en fonction du taux de réticulation  $\alpha$  (Fig. 2.16).

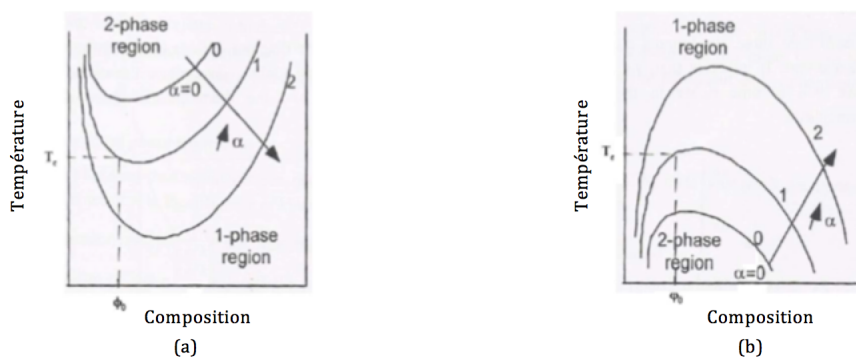


FIGURE 2.16 – Evolution du diagramme température-composition dans le cas TP-TD avec le taux de réticulation  $\alpha$  pour un comportement (a) LCST et (b) UCST [17].

Par exemple, dans le cas du comportement LCST, pour la composition  $\phi_0$  et à la température  $T_c$ , le mélange est initialement miscible (courbe 0). Lorsque la réticulation a lieu, la masse moléculaire augmentante de la résine induit une diminution du domaine dans lequel les composants sont miscibles. Ainsi, pendant la réticulation, la courbe se déplace vers de plus basses températures. Lorsqu'elle se trouve en dessous du point  $(\phi_0, T_c)$  (courbe 2), le système est dans le domaine biphasique. Le résultat est l'obtention d'une première phase riche en résine et d'une seconde phase riche en thermoplastique [17].

### 2.1.3 Séparation de phase et morphologie

Dans le cas où le mélange de deux polymères  $A$  et  $B$  est miscible, la morphologie obtenue est homogène. Si deux phases sont présentes, il peut s'agir d'une dispersion de  $A$  dans  $B$ , d'une dispersion de  $B$  dans  $A$ , ou encore d'une morphologie co-continue consistant en un réseau interpénétré (Fig. 2.17). La morphologie obtenue dépend de plusieurs paramètres tels que la composition ou le rapport des viscosités.

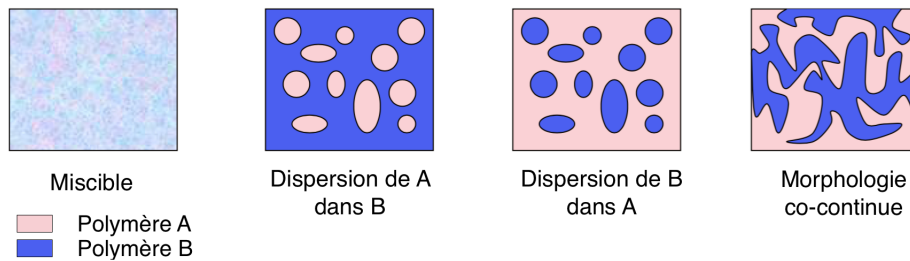


FIGURE 2.17 – Différentes morphologies possibles pour un mélange binaire de polymères [15].

#### 2.1.3.1 Mécanismes de séparation de phase

Il faut savoir que l'état d'équilibre thermodynamique est rarement atteint en raison d'une diffusion très lente. Aussi, le coefficient de diffusion  $D$  est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie libre  $G$ , ce qui signifie que le signe de  $D$  dépend de la courbure de  $G$ . Par conséquent, il existe deux mécanismes principaux par lesquels les deux composants d'une solution peuvent se séparer en phases distinctes dépendant de la région de la lacune de miscibilité dans laquelle se trouve le mélange. Ces deux mécanismes sont la *germination et croissance* et la *décomposition spinodale* [16].

- La germination et croissance a lieu dans le cas où le système se trouve dans la région métastable, telle que représentée par le point jaune sur la figure 2.20. C'est-à-dire que  $\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} > 0$  et que le coefficient de diffusion est positif.

Le système se sépare en deux compositions très éloignées, les points noirs sur la figure 2.20, ce qui implique l'existence d'une barrière d'énergie en raison de la germination de la composition la plus éloignée de la composition initiale, et l'occurrence de grandes fluctuations de compositions. La diffusion est dite normale dans ce cas-ci et aboutit à une morphologie nodulaire. Une condition nécessaire pour cette forme de séparation de phases est l'existence de domaines de taille minimale. En effet, les noyaux apparaissent par germination puis croissent lorsqu'ils atteignent une taille critique [15].

Avec ce type de mécanisme, la taille des domaines augmente avec le temps, comme le montre la figure 2.19, et ces derniers ont tendance à être sphériques [16].

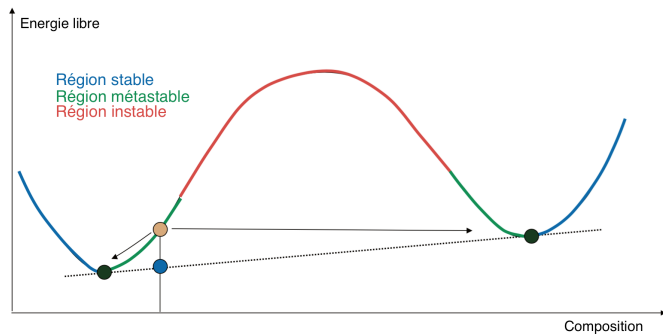


FIGURE 2.18 – Evolution des compositions pendant une séparation de phases par germination et croissance [15].

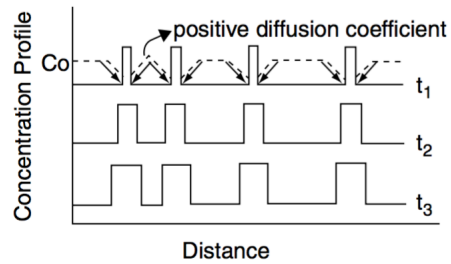


FIGURE 2.19 – Représentation de l'évolution du profil de concentration pendant la séparation de phases par germination et croissance [16].

— La décomposition spinodale, elle, a lieu dans le cas instable, c'est-à-dire pour  $\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} < 0$ . Ici, la diffusion est dite anormale et le coefficient de diffusion est négatif. Le système se décompose en deux compositions séparées progressivement, et la barrière d'énergie est négligeable ce qui a pour conséquence que le système est instable même avec de petites fluctuations.

Les phases apparaissent par une augmentation progressive du "contraste de compositions" comme le montrent les figures 2.21 et 2.22, et aboutissent à une morphologie co-continue. En fait, des cylindres interconnectés ont tendance à se former et il y a initialement échange de masse à travers les bordures. Ainsi, sur la figure 2.21, l'amplitude des "ondes" augmente mais pas leur longueur, contrairement au cas précédent.

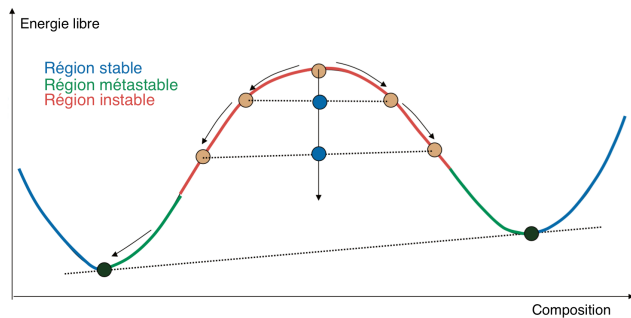


FIGURE 2.20 – Evolution des compositions pendant une séparation de phases par décomposition spinodale [15].

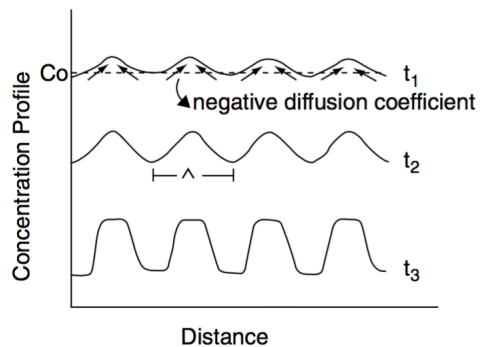


FIGURE 2.21 – Représentation de l'évolution du profil de concentration pendant la séparation de phases par décomposition spinodale [16].

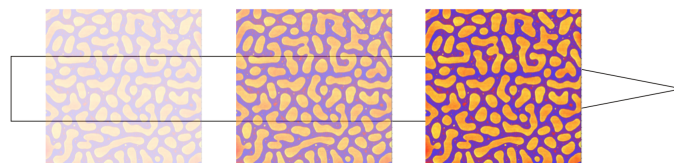


FIGURE 2.22 – Représentation de l'augmentation de "contraste de compositions" lors de la décomposition spinodale [15].

### 2.1.3.2 Morphologie

Pour comprendre la morphologie obtenue, il faut prendre en compte le processus de fabrication. Lorsque des mélanges de polymères sont réalisés par extrusion ou encore par moulage par injection, les polymères, à l'état fondu, sont déformés par cisaillement. La morphologie générée n'est pas à l'équilibre et celle-ci est trempée à la sortie.

Lorsque la morphologie est dispersée comme sur les deuxième et troisième situations de la figure 2.17 et que deux phases 1 et 2 sont en présence, il est important de déterminer quelle phase correspond à la phase continue et laquelle est dispersée. En effet, les propriétés du mélange et donc leurs éventuelles applications dépendent de la phase continue. Ceci dépend de deux paramètres : le rapport des volumes des phases  $\frac{f_1}{f_2}$  et le rapport de leur viscosité  $\frac{\eta_1}{\eta_2}$ . En ce qui concerne le premier paramètre, la phase ayant la plus grande fraction volumique a tendance à former la phase continue. Quant au rapport de viscosités, moins une phase est visqueuse, plus elle a tendance à être continue [15]. Le modèle le plus simple consiste à comparer ces deux rapports :

- Si  $\frac{\eta_1}{\eta_2} < \frac{f_1}{f_2}$  alors la phase 1 est continue.
- Si  $\frac{\eta_1}{\eta_2} > \frac{f_1}{f_2}$  alors la phase 2 est continue.
- Si  $\frac{\eta_1}{\eta_2} \approx \frac{f_1}{f_2}$  alors les deux phases sont continues.

La taille des nodules, elle, résulte d'un équilibre dynamique entre les forces de cisaillement qui déforment la gouttelette pendant le processus de fabrication, et l'énergie interfaciale qui s'oppose à la déformation. L'équation de Taylor donne la taille à l'équilibre  $R_{eq}$  des gouttelettes :

$$R_{eq} = \frac{\gamma}{2\eta_m \dot{\nu}} f \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.8)$$

Où  $\gamma$  est l'énergie d'interface,  $\eta_d$  et  $\eta_m$  sont respectivement la viscosité de la phase dispersée et celle de la phase continue,  $\dot{\nu}$  est la vitesse de cisaillement et  $f$  est une fonction semi-empirique du rapport de viscosités dont le minimum vaut environ 1 lorsque les viscosités sont égales [15]. Soit  $C_a$  le nombre capillaire.  $C_a$  est un nombre adimensionnel qui exprime le rapport des forces visqueuses sur les forces de tension interfaciale et s'exprime :

$$C_a = \frac{R\eta_m \dot{\nu}}{\gamma} \quad (2.9)$$

La taille à l'équilibre de la gouttelette est atteinte lorsque  $C_a$  atteint la valeur critique de

$$C_a^{critique} = \frac{R_{eq}\eta_m \dot{\nu}}{\gamma} = \frac{1}{2} f \frac{\eta_d}{\eta_m}. \quad (2.10)$$

Si le nombre capillaire est inférieur à  $C_a^{critique}$ , alors les gouttelettes ne se séparent pas. Dans le cas contraire, elles se divisent en gouttelettes encore plus petites dans un processus de dispersion.

Lorsque les gouttelettes sont très fortement déformées, un phénomène appelé instabilité de Rayleigh survient. Comme le montre la figure 2.23, la gouttelette, telle un cylindre possédant un grand ratio d'aspect, se décompose en plusieurs gouttelettes afin de diminuer son aire interfaciale. Cette instabilité augmente de façon exponentielle avec le temps et possède une longueur d'onde précise, ce qui explique ce qui est observé à la figure 2.24.

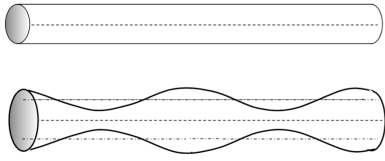


FIGURE 2.23 – Représentation d'une gouttelette fortement déformée par un cylindre de grand ratio d'aspect [15].

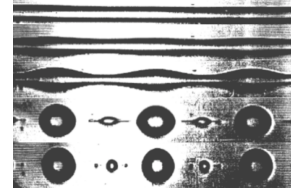


FIGURE 2.24 – Décomposition d'une gouttelette fortement déformée en raison de l'instabilité de Rayleigh [15].

Enfin, le mécanisme de coalescence peut survenir en raison de collisions entre les gouttelettes. Ce mécanisme a l'effet inverse de la dispersion puisque deux gouttelettes qui coalescent n'en forment finalement plus qu'une seule. Ce phénomène est d'autant plus probable que la vitesse de cisaillement, la concentration en gouttelettes et leur volume augmentent. La coalescence est due au drainage du film liquide entre les deux gouttelettes puis sa rupture et s'opère afin de minimiser la surface totale et donc la tension superficielle. La figure 2.25 montre que pendant le rapprochement, les gouttelettes peuvent être déformées à cause d'interactions entre elles, ce qui fait apparaître des fossettes. Ces dernières disparaissent progressivement pour laisser place à un film plan qui disparaît également par drainage.

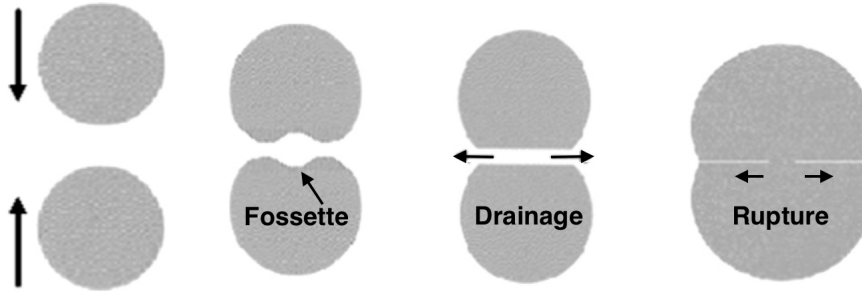


FIGURE 2.25 – Etapes de la formation et du drainage du film liquide pendant la coalescence de deux gouttelettes [18].

La taille des gouttelettes obtenues est donc le résultat d'un équilibre dynamique entre la dispersion et la coalescence, et leur taille donnée par l'équation de Taylor eq. 2.8 sous-estime en fait la taille des gouttelettes à l'équilibre dynamique. En revanche, la relation eq. 2.11 prend en compte la fraction volumique des constituants et le phénomène de coalescence :

$$R_{eq} = \frac{\gamma}{\eta_m \dot{\gamma}} \frac{(\frac{\eta_d}{\eta_m})^{\pm 0.84}}{(1 - 4(\phi_d \phi_m))^{0.8}} \quad (2.11)$$

Où  $\phi_d$  et  $\phi_m$  sont respectivement la fraction volumique de la phase dispersée et celle de la phase continue, et l'exposant  $\pm 0.84$  est utilisé avec le signe  $+$  lorsque le rapport des viscosités est supérieur à 1 et avec le signe  $-$  dans le cas contraire.

Le mûrissement d'Ostwald (*Ostwald ripening*) est un processus qui se produit dans un milieu constitué de particules de tailles différentes dispersées dans une phase liquide et par lequel un transfert de matière se produit depuis les petites particules vers les plus grosses en raison de la pression de Laplace : les petites particules diffusent naturellement vers les plus grosses afin de réduire cette pression. La figure 2.26 schématise ce phénomène de mûrissement d'Ostwald.

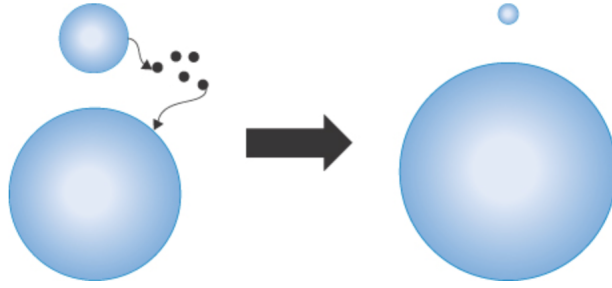


FIGURE 2.26 – Schéma représentatif du mûrissement d'Ostwald [19].

## 2.1.4 Propriétés thermiques et mécaniques des alliages de polymères

Après avoir exposé les concepts liés à la thermodynamique des mélanges de polymères, il est intéressant d'en expliquer les propriétés thermiques et mécaniques.

### 2.1.4.1 Température de transition vitreuse

Comme l'indiquent A. Eisenberg et al. en 1993 [20], "la transition vitreuse est peut-être le paramètre le plus important qui détermine l'application de plusieurs polymères non-cristallins disponibles aujourd'hui."

La température de transition vitreuse  $T_g$  est effectivement un paramètre important qui détermine le comportement mécanique des polymères. Lorsqu'un polymère amorphe est à une température supérieure à sa  $T_g$ , il est dans un état fondu et caoutchouteux. Lorsque sa température est diminuée au dessous de sa  $T_g$ , a lieu une transformation en une forme dure et fragile dite vitreuse, accompagnée d'une augmentation importante du module de Young et donc de sa rigidité. Cette transition vitreuse s'opère en réalité dans un intervalle relativement petit de températures et la  $T_g$  correspond à la température moyenne à laquelle la transition s'effectue [16][22]. Les matériaux polymères utilisés sous leur température de transition vitreuse sont appelés des polymères vitreux et appartiennent à la catégorie générale des verres organiques. Le polystyrène et le poly(méthacrylate de méthyle) en sont des exemples. Lorsqu'ils sont utilisés au dessus de leur température de transition vitreuse, ils doivent être réticulés pour éviter de s'écouler, et ce sont des élastomères [22].

Il faut savoir que la structure interne du polymère amorphe ne change pas lors de cette transition : il reste un liquide structurellement parlant. En effet, une analyse par diffusion de rayons X indique de larges halos caractéristiques d'un matériau amorphe. L'augmentation soudaine de rigidité n'est donc pas due à une cristallisation, le matériau est toujours liquide mais il est dur et n'est plus capable de s'écouler [22].

Il est possible d'expliquer la transition vitreuse en considérant la présence de volume libre, qui permet les mouvements moléculaires. Lorsqu'un polymère à l'état fondu est refroidi, la quantité de volume libre diminue progressivement par mouvements moléculaires à petite échelle. Cette diminution rend néanmoins les mouvements de plus en plus difficiles et l'élimination progressive du volume libre a pour conséquence des mouvements moléculaires très lents et c'est la raison pour laquelle le polymère se fige. Il s'agit donc d'une transition cinétique et non thermodynamique.

### 2.1.4.2 Méthodes de mesure de la température de transition vitreuse

La transition vitreuse se rapproche d'une transition du second ordre. Contrairement à une transition du premier ordre où ce sont les dérivées premières de l'énergie libre qui subissent des changements soudains, telles que le volume, l'entropie et l'enthalpie ; ce sont les dérivées secondes

de l'énergie libre qui changent de façon abrupte pendant la transition vitreuse. Néanmoins, il ne s'agit pas d'une transition thermodynamique car elle est gouvernée par la cinétique et que le verre n'est pas une phase stable [22]. La température de transition vitreuse peut donc être détectée par l'occurrence de ces changements abrupts de second ordre.

### Calorimétrie différentielle à balayage DSC

Cette méthode consiste à mesurer la différence de quantité de chaleur nécessaire pour augmenter ou diminuer de façon continue la température d'un échantillon, placé généralement dans un creuset en aluminium, et d'une référence (creuset vide) en fonction de la température.

Il existe deux configurations. Dans la première, l'échantillon et la référence sont placés dans un même four et sont chauffés ou refroidis à une vitesse constante et les différences de température sont converties en capacité calorifique  $c_p$ . Dans la deuxième configuration, les deux creusets sont placés dans deux fours différents mais sont maintenus à même température. En fonction de la puissance électrique, fournie à la résistance chauffante, requise pendant les transformations de l'échantillon, l'échange de chaleur peut être déterminé.

Comme la chaleur spécifique est une dérivée seconde de l'énergie libre, le graphe de  $c_p$  en fonction de la température présente un saut de chaleur spécifique pendant la transition vitreuse.

$$c_p = -T \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \quad (2.12)$$

### Analyse mécanique dynamique DMA

Cette méthode permet de tester les matériaux selon plusieurs configurations, en torsion ou en cisaillement par exemple, et impose une déformation sinusoïdale de petite amplitude et de fréquence ajustable tout en contrôlant la température. En fonction de la fréquence, le matériau se comporte comme un liquide ou un solide. Cette technique permet de mesurer le module de Young mais aussi le module de conservation  $G'$  qui mesure l'élasticité du matériau et sa capacité à stocker de l'énergie. Le module de perte  $G''$  également est mesuré, il s'agit d'un module visqueux représentant la capacité du matériau à dissiper de l'énergie. Et enfin,  $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$  est le facteur d'amortissement. La température  $T_g$  peut aussi être déterminée car elle correspond à une diminution soudaine du module de conservation et l'atteinte d'un maximum par le module de perte.

Il s'avère que pour un mélange binaire, le rapport des hauteurs des pics du facteur d'amortissement correspondant à chaque phase donne une information sur la morphologie du mélange [47]. Par exemple, pour *E. Girard-Reydet et al.* (1997) [47] ayant réalisé des mélanges d'une résine époxy avec du PEI, un rapport des hauteurs des pics correspondant au PEI sur celui de la résine environ égal à 0.16 correspond à une morphologie biphasique de particules de PEI dans la résine, un rapport de 0.65 à une morphologie co-continue et 0.78 à une inversion de phase.

#### 2.1.5 Mélanges de polymères

Si deux polymères 1 et 2 ayant pour températures de transition vitreuse respectivement  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  sont mélangés, la (ou les) température(s) de transition vitreuse du mélange dépendra du degré de miscibilité.

##### Mélanges miscibles

Pour un mélange miscible consistant en une seule phase, une température de transition vitreuse  $T_g$  unique est obtenue. Des relations empiriques peuvent prédire cette température telle que l'équation de Fox eq. 2.13.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (2.13)$$

Où  $w_1$  et  $w_2$  sont les fractions massiques des polymères 1 et 2 respectivement [15]

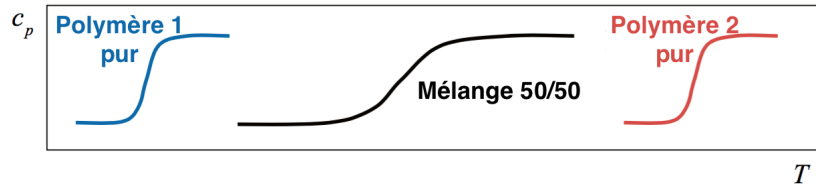


FIGURE 2.27 – Représentation de la température de transition vitreuse d'un mélange miscible [15].

### Mélanges immiscibles

Lorsque deux polymères sont immiscibles, le mélange présente deux températures de transition vitreuse qui sont celles des composants :  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$ .

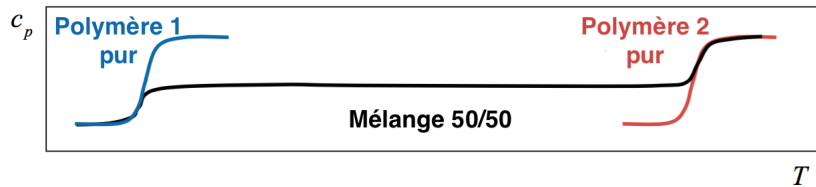


FIGURE 2.28 – Représentation de la température de transition vitreuse d'un mélange immiscible [15].

### Mélanges partiellement miscibles

Dans le cas des mélanges à miscibilité partielle, la figure 2.29 décrit l'évolution de la  $T_g$  du mélange. Dans la lacune de miscibilité, deux températures de transition vitreuse, plus proches que celles des composants, sont observées. En dehors de cette lacune, une seule température  $T_g$  est mesurée.

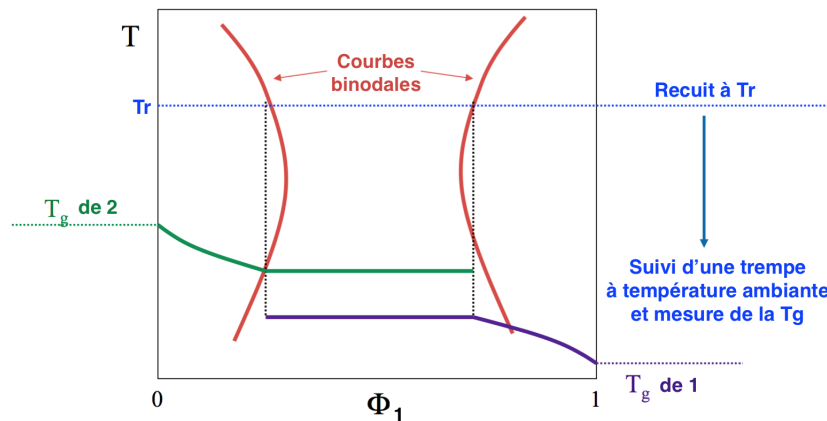


FIGURE 2.29 – Evolution de la température de transition vitreuse d'une mélange à miscibilité partielle en fonction de la composition [15].



FIGURE 2.30 – Représentation de la température de transition vitreuse d’un mélange à miscibilité partielle dans la lacune de miscibilité [15].

### 2.1.6 Mécanique de la rupture

Tous les jours, des objets se rompent. Les conséquences sont plus ou moins lourdes dépendant de la fonction de l’objet en question. Les dégâts peuvent être économiques, humains, voire les deux et ces cas de ruptures sont bien évidemment à éviter. Il est par exemple facile d’imaginer ce que la rupture d’une pièce d’avion peut amener comme pertes humaines et économiques. C’est dans ce cadre que s’inscrit le domaine de la mécanique de la rupture. Celui-ci s’intéresse à la propagation de fissures dans les matériaux, dans l’optique de concevoir des composants et des procédés évitant une rupture postérieure. La mécanique de la rupture tente à vrai dire de répondre à un certain nombre de questions, telles que la charge maximale qu’un matériau possédant une fissure peut supporter en fonction de la taille de cette fissure, ou encore la taille de fissure acceptable qui peut être présente dans un composant et lui permettant néanmoins de fonctionner de façon sûre. Car tout matériau possède des défauts, des discontinuités géométriques comme des fissures, créés par exemple lors du processus de mise en oeuvre, qu’il faut prendre en compte lors de la conception [23].

Au vu des considérations précédentes, la *ténacité* d’un matériau se révèle être un concept d’une importance considérable. La *ténacité*, *toughness* en anglais, est la capacité d’un matériau à résister à la propagation d’une fissure. Celle-ci est faible chez les résines époxy qui sont fragiles, et il s’agit de la propriété que ce matériau a pour but d’améliorer.

Pour cette étude, le matériau est considéré comme élastique et linéaire selon l’approche de la *mécanique linéaire élastique de rupture* (*LEFM* pour *linear elastic fracture mechanics* en anglais). La présence d’une fissure produit une singularité de contraintes dans les solides purement élastiques. En réalité, la contrainte ne peut pas être infinie en raison de l’occurrence de mécanismes non linéaires, mais il se peut que la zone non linéaire soit assez petite de façon à appliquer les principes de la LEFM [21].

Cette théorie considère une fissure plane et rectiligne perpendiculaire à l’axe  $y$ , dont le bord se situe le long de l’axe  $z$  et qui se propage dans la direction  $x$ , comme sur la figure 2.31.

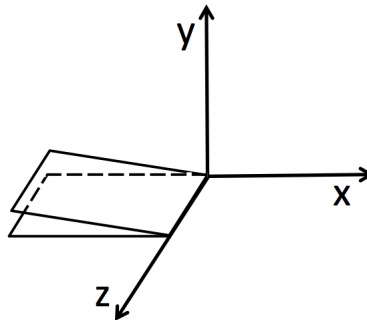


FIGURE 2.31 – Définition des axes autour d’une fissure dans le modèle LEFM.

Aussi, trois modes d'ouverture de la fissure existent en fonction de l'orientation des forces appliquées, et toute configuration peut être obtenue par combinaison linéaire de ces trois modes représentés à la figure 2.32. Dans le mode I, la fissure est soumise à une force de traction dans la direction  $y$ . Dans le mode II, une force de cisaillement est appliquée dans la direction  $x$  dans le plan  $(x,z)$ . Enfin, le mode III correspond à un cisaillement dans la direction  $z$  dans le plan  $(x,z)$  [21].

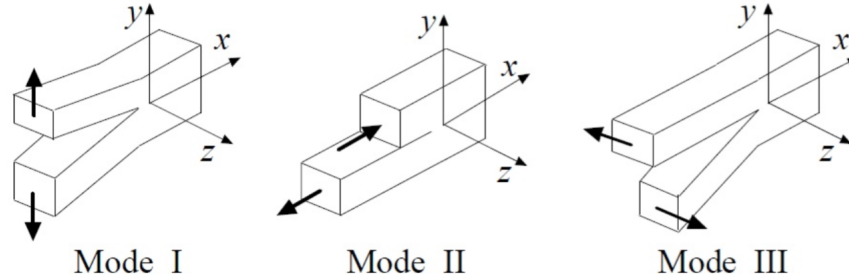


FIGURE 2.32 – Définition des trois modes d'ouverture d'une fissure [21].

Enfin, cette analyse considère une condition de *déformation plane* (*plane strain*), c'est-à-dire pour une plaque très épaisse, où la zone plastique est beaucoup plus petite que l'épaisseur de la plaque, contrairement à la situation de *contrainte plane* (*plane stress*), dans le cas de plaques très fines.

### 2.1.6.1 Facteur d'intensité des contraintes $K$

Une telle discontinuité géométrique conduit à une distribution des contraintes non uniforme à proximité d'elle. Pour chaque mode d'ouverture, des solutions analytiques peuvent être dérivées dans le contexte de la LEFM. Par exemple, pour le mode I et en fonction des coordonnées polaires  $r$  et  $\theta$ , la contrainte vaut :

$$\sigma_{ij}^I = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}^I(\theta) + \sum_{n=2,3,\dots}^{\infty} C_n^I(K_I, a, \text{autres dimensions}) r^{\frac{n}{2}-1} f_{nij}^I(\theta) \quad (2.14)$$

Où  $i, j = r$  ou  $\theta$ ,  $f_{ij}^I(\theta)$  et  $f_{nij}^I(\theta)$  sont des fonctions de  $\theta$ , et  $K$  et  $C_n$  sont des constantes dépendant de la charge et de la géométrie.

Ces formules montrent que, à proximité de l'extrémité de la fissure, les contraintes sont uniquement influencées par un paramètre : le *facteur d'intensité des contraintes*  $K$ , qui dépend de la force appliquée et de la géométrie et dont l'unité est le  $MPa\sqrt{m}$ . Par exemple, pour une fissure de longueur  $2a$  dans une plaque infinie soumise à une contrainte  $\sigma^\infty$  dans la direction perpendiculaire au plan de la fissure,  $K_I$  vaut  $\sigma^\infty\sqrt{\pi a}$ . La longueur de la fissure est en fait la dimension caractéristique la plus importante influençant  $K$  [21]. De façon générale,  $K$  est de la forme :

$$K = \sigma^\infty Y \sqrt{a} \quad (2.15)$$

Suffisamment près de l'extrémité de la fissure, la dépendance des contraintes de la charge exercée et de la géométrie est donc reflétée par l'unique paramètre  $K$ . Si tous les phénomènes non linéaires ont lieu dans une très petite zone, alors les contraintes près de l'extrémité de la fissure peuvent être approximées par le premier terme de l'équation eq. 2.14. La zone où ce terme est une bonne approximation des contraintes est appelée *zone de dominance de  $K$*  [21].

### 2.1.6.2 Taux de restitution d'énergie $G$

Une autre façon d'étudier le corps fissuré soumis à une force est de s'en intéresser d'un point de vue énergétique, en analysant comment l'énergie est redistribuée pendant la propagation de la fissure. Soit une plaque soumise à une force  $F$  et contenant une fissure plane dans l'épaisseur de la plaque. Le déplacement  $u$  du point d'application de la force augmente de façon linéaire avec la charge. La pente  $\frac{F}{u}$  est la raideur de la plaque et son inverse  $\frac{u}{F}$  est sa compliance. La raideur de la plaque diminue lorsque l'aire  $A$  de la fissure augmente. Pour que la fissure se propage, il faut que le travail  $F\Delta u$  soit supérieur au changement d'énergie de déformation élastique  $\Delta W_e$ . En effet, une partie de l'énergie disponible doit "alimenter" la fissure pour la propager. Le *taux de restitution d'énergie*  $G$  est une énergie par unité d'aire de fissure, ayant donc pour unité des  $J/m^2$ , et défini par :

$$F\Delta u - G\Delta A = \Delta W_e \quad (2.16)$$

De plus, le changement d'énergie potentielle vaut :

$$\Delta P = \Delta W_e - F\Delta u \quad (2.17)$$

En faisant tendre  $\Delta A$  vers 0,  $G$  représente la variation d'énergie mécanique du système suite à une augmentation infinitésimale de l'aire de la fissure :

$$G = -\frac{\delta P}{\delta A} \quad (2.18)$$

Le taux de restitution d'énergie  $G$  peut aussi être considéré comme un changement d'énergie libre ou d'enthalpie libre. Il s'agit de la force motrice pour la propagation de la fissure dans le solide [21].

### 2.1.6.3 Ténacité $K_{IC}$ et $G_{IC}$

Le facteur d'intensité des contraintes  $K$  et le taux de restitution d'énergie  $G$  augmentent progressivement avec la force appliquée jusqu'à ce qu'ils atteignent une valeur critique au moment où la propagation de la fissure commence. En déformation plane et en mode I, ces valeurs critiques sont notées  $K_{IC}$  et  $G_{IC}$  et sont des propriétés intrinsèques du matériau, appelées sa *ténacité*. La fissuration survient donc si :

$$G_I \geq G_{IC} \text{ ou } K_I \geq K_{IC} \quad (2.19)$$

Dans les matériaux fragiles, la propagation de la fissure continue si  $K_I = K_{IC}$ . En général, la valeur de  $K$  requise pour propager la fissure continue à augmenter après le début de la propagation jusqu'à atteindre un régime permanent et la condition de propagation de la fissure s'écrit :

$$K \geq K_R(\Delta a) \quad (2.20)$$

Où  $K_R$  est une fonction de la propagation de la fissure.

### 2.1.6.4 Mesure de la ténacité

La ténacité peut être déduite en mesurant  $K_{IC}$  ou  $G_{IC}$  selon une méthode de test standard désignée sous l'appellation *ASTM D5045-99* [24].

Cette norme suppose un comportement linéaire élastique ainsi qu'une déformation plane (*plane strain*), et implique le chargement d'une éprouvette entaillée ayant une préfissure. Une géométrie souvent utilisée à cette fin est le *single edge notched bending specimen* (SENB) décrite à la figure 2.33. Sur cette figure,  $B$  est l'épaisseur de l'éprouvette,  $W$  sa largeur telle que  $W = 2B$  et  $S$  est la distance entre les deux points d'application de la force sur la partie inférieure de l'éprouvette

qui vaut  $S = 4W$ . Enfin,  $a$  est la longueur de la fissure et doit être telle que  $0.45 < \frac{a}{W} < 0.55$ .

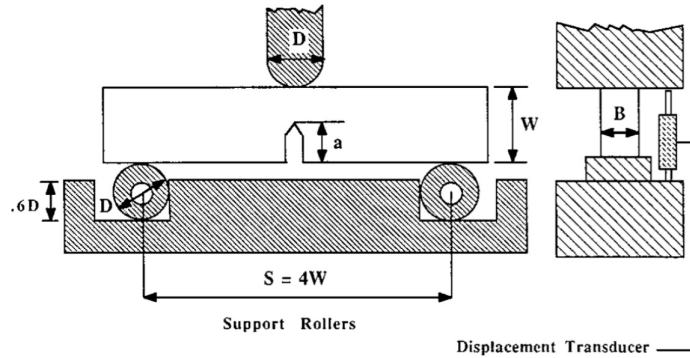


FIGURE 2.33 – Géométrie d’une éprouvette SENB [24].

Les valeurs de  $K_{IC}$  et de  $G_{IC}$  dépendent de la vitesse de chargement et de la température. Il est donc important de spécifier ces deux paramètres.

Pour obtenir une mesure valide, il faut que :

$$B, a, (W - a) > 2.5 \left( \frac{K_Q}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.21)$$

Où  $K_Q$  est la valeur conditionnelle ou effective de  $K_{IC}$  (expliquée plus bas) et  $\sigma_y$  est la limite d’élasticité. En effet, si  $B$  est trop petit alors le comportement de déformation plane n’est pas assuré, et si  $W-a$  est trop petit alors l’hypothèse de linéarité n’est pas respectée. Il est aussi recommandé de réaliser un minimum de trois mesures pour chaque matériau afin d’assurer la reproductibilité du test.

Le test consiste à tracer la courbe de *force - déplacement* qui dans le cas idéal est linéaire est présente une chute soudaine de la force au moment où la fissure commence à se propager. Cette courbe, dont un exemple est donné à la figure 2.34, permet de déterminer  $K_Q$  :

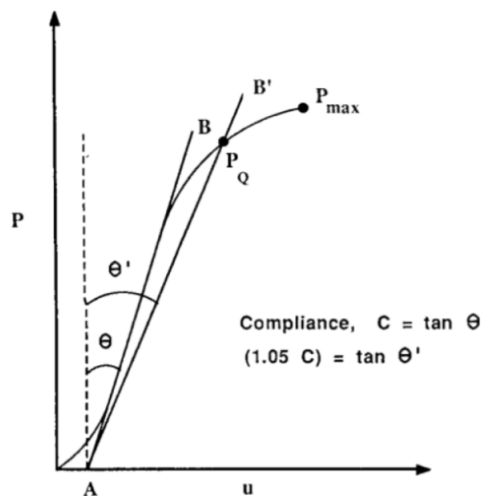


FIGURE 2.34 – Courbe force-déplacement obtenue par test de flexion à trois points sur une éprouvette SENB [24].

Pour déterminer si la valeur de  $K_{IC}$  est valide, il faut d'abord calculer un résultat conditionnel,  $K_Q$ , et vérifier s'il respecte la condition énoncée à l'équation eq. 2.21. Pour cela, il faut calculer la compliance initiale  $C$ , qui vaut l'inverse de la pente de la tangente initiale (droite  $(AB)$ ). Ensuite, il faut tracer la droite  $(AB')$  avec une compliance 5% supérieure à  $C$ . Si la force maximale  $P_{max}$  supportée par l'éprouvette se trouve entre les droite  $(AB)$  et  $(AB')$ , alors c'est  $P_{max}$  qui est utilisé pour calculer  $K_Q$ . Autrement, comme dans le cas illustré à la figure 2.34, il faut utiliser le point  $P_Q$ , intersection de la courbe avec la droite  $(AB')$ . Enfin, si  $\frac{P_{max}}{P_Q} > 1.1$ , la mesure n'est pas valide.

Une fois  $P_Q$  mesuré, il est possible de calculer  $K_Q$  à l'aide de la formule de l'équation 2.22 :

$$K_Q = \left( \frac{P_Q}{BW^{\frac{1}{2}}} \right) f(x) \quad (2.22)$$

Où  $f$  est une fonction de  $x$  qui vaut :

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (2.23)$$

Où  $x = \frac{a}{w}$  et tel que  $0 < x < 1$ .

A ce stade, si toutes les conditions requises pour que le test soit valide sont respectées, alors :

$$K_{IC} = K_Q \quad (2.24)$$

Une autre manière de déterminer la ténacité du matériau est de calculer  $G_{IC}$ , qui est donné par l'équation eq. 2.25

$$G_{IC} = \frac{(1 - \nu^2)K_{IC}^2}{E} \quad (2.25)$$

Où  $\nu$  est le coefficient de Poisson. Cependant, cette méthode amène des incertitudes et il est préférable de déterminer  $G_{IC}$  par intégration de la courbe jusqu'au point  $P_Q$ . C'est-à-dire :

$$G_{IC} = U/(BW\phi) \quad (2.26)$$

Où  $U$  est l'énergie corrigée et  $\phi$  le facteur de calibration de l'énergie, dont la valeur peut être trouvée dans des tables en fonction de la géométrie. Pour trouver  $U$ , il faut obtenir le déplacement corrigé  $u_c(P_Q)$  du déplacement mesuré  $u_Q(P_Q)$ . Pour cela, il faut déterminer la courbe force-déplacement d'une éprouvette sans préfiessure et déterminer  $u_i(P_Q)$ . La valeur du déplacement corrigé est finalement donnée par :

$$u_c(P_Q) = u_Q(P_Q) - u_i(P_Q) \quad (2.27)$$

## 2.2 Etat de l'art

Maintenant que la théorie est exposée, cette section se propose de parcourir les recherches qui ont été faites sur les sujets en question et d'exposer les découvertes en rapport avec ce travail. Comme expliqué précédemment, l'influence d'un alliage de thermoplastiques sur la ténacité d'une résine époxy thermodurcissable est étudiée. C'est pourquoi cette partie sur l'état de l'art commence par présenter les recherches réalisées sur les mélanges de thermoplastiques entre eux puis les mélanges d'un thermoplastique avec une résine époxy. Ensuite, les méthodes d'amélioration de la ténacité ainsi que les mécanismes entrant en jeu sont expliqués.

### 2.2.1 Mélanges thermoplastique/thermoplastique

Etant donné que les trois polymères thermoplastiques employés sont amorphes, cette partie se concentre sur la littérature concernant les mélanges binaires de polymères amorphes.

*J. K. Lee et C. D. Han* (2000) [25] se sont intéressés dans leur recherche à la morphologie de mélanges de polymères réalisés à l'aide d'une extrudeuse à double vis. Plus précisément, ils ont étudié l'évolution de la morphologie en fonction du rapport des viscosités des polymères, de la composition et des conditions de process (température et vitesse des vis).

Les auteurs ont étudié deux mélanges de polymères amorphes pour différentes compositions : un mélange de polystyrène (PS) avec du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et un mélange de PS et de polycarbonate (PC). Pour chacun d'eux, ils ont réalisé trois compositions : 70/30, 50/50 et 30/70. Pour leurs mélanges, les auteurs ont utilisé une extrudeuse à double vis dans laquelle un gradient de température est appliqué, comme montré à la figure 2.35. Les mélanges sont extraits à différents endroits de l'extrudeuse ce qui permet d'étudier la morphologie du mélange en fonction de la température.

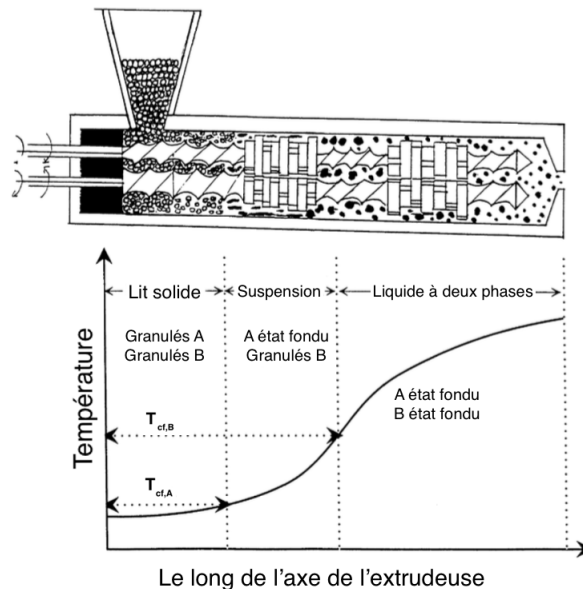


FIGURE 2.35 – Diagramme schématisant l'extrudeuse à double vis et le gradient de température en son sein [25].

Les auteurs introduisent une nouvelle température caractéristique pour les polymères amorphes, la température critique d'écoulement  $T_{cf}$ , approximativement égale à la température de transition vitreuse augmentée de  $55^{\circ}\text{C}$ , qu'ils définissent comme étant la température critique à laquelle

un polymère amorphe peut être considéré d'un point de vue rhéologique comme "liquide". Selon eux, un polymère s'écoule donc si la température est supérieure à  $T_{cf}$ .

Les conclusions des auteurs sont schématisées à la figure 2.36 et sont les suivantes :

- La morphologie initiale dépend de la différence de températures critiques d'écoulement des deux polymères amorphes : si  $T_{cf,A} < T < T_{cf,B}$  où  $T$  est la température initiale, alors  $A$  forme en premier lieu la phase continue et  $B$  la phase dispersée (Image "Suspension de B dans A" à la figure 2.36).
- La morphologie qui suit lorsque la température dépasse  $T_{cf,B}$  dépend de la composition ou du rapport des viscosités :
  - Pour des compositions asymétriques, c'est la composition qui détermine l'état de dispersion.
 

Par exemple, si le polymère  $B$  est en *plus petite quantité* dans le mélange que  $A$  et qu'il est le *plus visqueux*,  $B$  formera la phase dispersée et  $A$  la phase continue (Images "Morphologie dispersée 2" et "Après rupture supplémentaire de gouttelettes" à la figure 2.36).

En revanche, si le polymère  $B$  est en *plus grande quantité* dans le mélange que  $A$  et qu'il est le *plus visqueux*,  $B$  formera la phase continue et  $A$  la phase dispersée (Image "morphologie dispersée 3" à la figure 2.36). Pour cela une inversion de phase doit avoir lieu, ce qui implique le passage par une morphologie co-continue décrite comme une structure morphologique transitoire entre deux modes de morphologies dispersées (Image "Morphologie co-continue" à la figure 2.36).

Dans le cas de compositions asymétriques, la composition a donc un rôle prédominant par rapport au rapport des viscosités.
  - Pour des compositions symétriques, c'est le rapport des viscosités qui détermine l'état de dispersion : selon le principe de dissipation minimale d'énergie, le composant le *plus visqueux* forme la phase dispersée et le composant le *moins visqueux* la phase continue.

Il est à noter que ces conclusions divergent du modèle exposé à la section 2.1.3.2 qui consiste à comparer le rapport des viscosités et des fractions volumiques des phases.

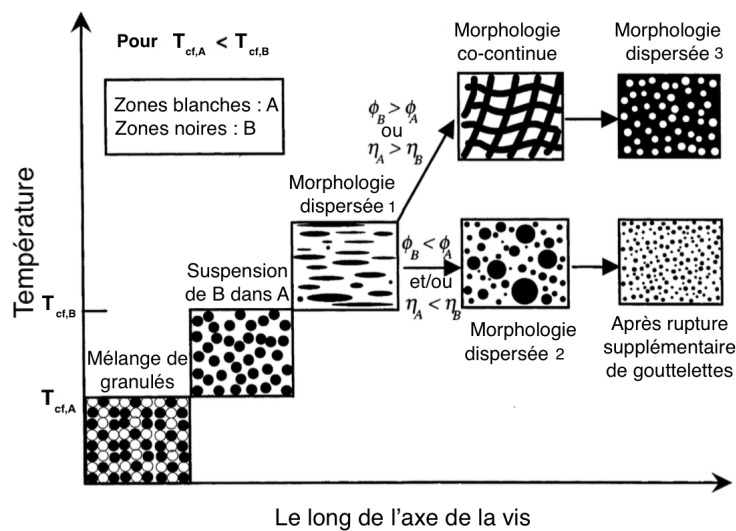


FIGURE 2.36 – Diagramme schématisant l'évolution de la morphologie d'un mélange binaire de polymères amorphes immiscibles le long d'une extrudeuse à double vis [25].

Dans une étude précédente, *J. K. Lee et C. D. Han* (1999) [26] avaient étudié l'évolution de la morphologie des mêmes mélanges mais réalisés dans un mélangeur interne. En plus de conclure que la morphologie co-continue est un état morphologique transitoire pour passer d'une morphologie dispersée à l'autre, les auteurs avaient montré qu'augmenter le temps de mélange à une vitesse de cisaillement fixée ou augmenter la vitesse de cisaillement pour un temps de mélange fixé transforme une morphologie co-continue en morphologie dispersée.

*B. D. Favis et J. P. Chalifoux* (1988) [27] ont quant à eux étudié l'effet de la composition sur la morphologie d'un mélange polypropylène (PP) /polycarbonate (PC), et plus précisément sur la taille et la distribution de tailles de la phase dispersée. Ils ont trouvé que pour de petites concentrations en la phase dispersée, la taille des nodules augmente progressivement avec la composition. Lorsque la composition approche celle de la morphologie co-continue, la taille des nodules devient très sensible à la concentration en raison d'interactions entre les particules, ce qui se traduit par le comportement asymptotique des courbes du diamètre moyen en nombre ( $d_n$ ) et en volume ( $d_v$ ) en fonction de la composition sur la figure 2.37. Aussi, les auteurs ont montré que la polydispersité de la phase dispersée augmente lorsque sa concentration augmente (les courbes  $d_n$  et  $d_v$  se rapprochent lorsque la concentration de la phase minoritaire diminue) et expliquent que cela est en accord avec la déformation des gouttelettes et leur rupture qui mène à la formation de particules possédant différentes tailles et donc à une grande polydispersité. En effet, plus une gouttelette est grande, plus il est facile de la déformer et de la rompre. Ainsi, plus la concentration de la phase minoritaire augmente, plus sa taille augmente, plus il est facile de déformer les gouttelettes et plus la polydispersité est grande.

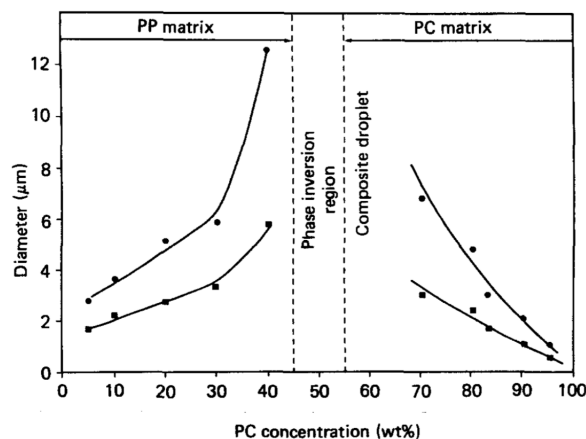


FIGURE 2.37 – Evolution de la taille de la phase dispersée moyenne en nombre  $d_n$  et en volume  $d_v$  pour un mélange PC/PP [27].

Pour rappel, les mélanges considérés dans ce travail sont des mélanges PEI/PKHH ainsi que PESOH/PKHH pour différentes conditions de process. Dans la littérature, des études ont été réalisées sur des mélanges de PES avec du phénoxy (*V. B. Singh, D. J. Walsh*, 1986 [28], *L. An et al.*, 1995 [29]) mais aucune ne traite de mélanges de PEI avec du phénoxy.

*V. B. Singh et D. J. Walsh* (1986) commencent par mélanger le PES et le phénoxy à température ambiante à l'aide de diméthylformamide (DMF) : chacun des deux polymères est dissout séparément dans le DMF puis les deux solutions sont mélangées dans les proportions souhaitées. De cette manière, les auteurs trouvent une température de transition vitreuse unique dépendant de la composition. En revanche, le mélange subit une séparation de phase lorsque la température est augmentée. Cela est typique d'un comportement LCST (figure 2.12). En outre, pour un mélange PES/phénoxy 70/30, ils trouvent une miscibilité partielle car un décalage dans les températures de transition vitreuse est mesuré par rapport aux composés purs. Enfin, ils simulent

les diagrammes de phase des figures 2.38 (a) et (b) en utilisant la théorie de l'équation d'état de Flory. La LCST est d'environ 185°C.

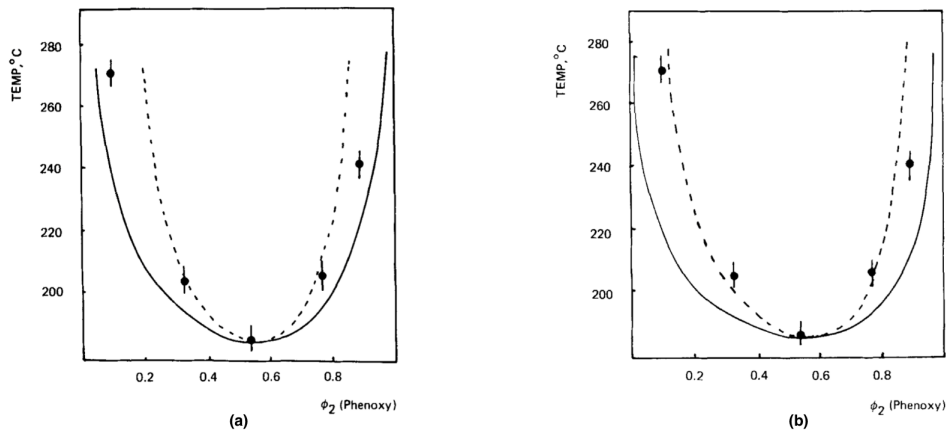


FIGURE 2.38 – Températures de séparation de phase expérimentales, courbe binodale simulée (ligne continue) et courbe spinodale simulée (en pointillés) pour (a)  $\chi_{12} = -1.5Jcm^{-3}$  et  $Q_{12} = -0.0027Jcm^{-3}K^{-1}$  et (b)  $\chi_{12} = -3Jcm^{-3}$  et  $Q_{12} = -0.00575cm^{-3}K^{-1}$ .  $\chi_{12}$  est le paramètre d'interaction de Flory et  $Q_{12}$  est un paramètre de correction de l'entropie [28].

Lors de leurs recherches, *L. An et al.* (1995) effectuent des analyses dynamiques mécaniques à l'aide d'un TBA (*torsion braid analysis*) dont les résultats sont présentés à la figure 2.39. Ils en déduisent que les mélanges PES/phénoxy sont des systèmes biphasiques présentant une miscibilité partielle pour certaines compositions. En effet, le pic de transition du PES est décalé vers l'intérieur en comparaison avec le PES pur. De plus, ils observent la présence d'un épaulement entre les pics de transition du PES et du PKHH qu'ils expliquent par la présence d'une couche interfaciale entre le PES et le phénoxy. Cette couche est à l'origine d'un synergisme des propriétés mécaniques comme le module d'élasticité, car elle permet un meilleur transfert des contraintes à l'interface. Enfin, les auteurs expliquent que la miscibilité partielle du mélange est due aux interactions spécifiques entre les deux composants, et plus précisément entre l'accepteur d'électrons du phénoxy à la figure 2.40 et le donneur d'électrons du PES à la figure 2.41.

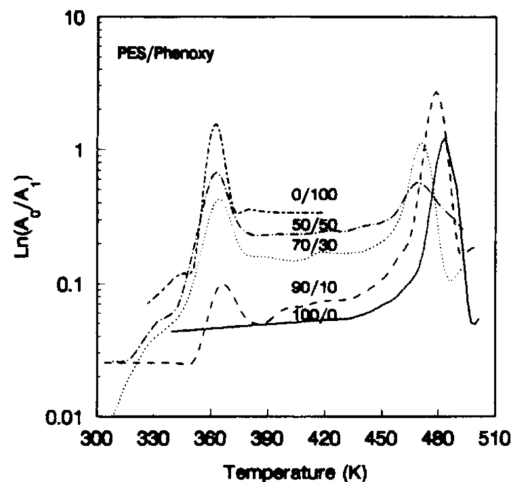


FIGURE 2.39 – Courbes dynamiques mécaniques pour différentes compositions du mélange PES/-phénoxy [29].

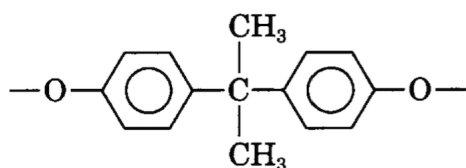


FIGURE 2.40 – Groupe accepteur d'électrons du phénoxy [29].

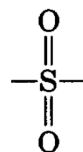


FIGURE 2.41 – Groupe donneur d'électrons du PES [29].

## 2.2.2 Amélioration de la ténacité

Pour contrer le caractère fragile des résines époxy, l'approche la plus commune consiste à y incorporer une phase ténacifiante dispersée. Il s'agit principalement d'une phase caoutchoutique, de thermoplastiques ou encore de charges particulières [30]. La plupart des recherches effectuées ont analysé les trois résines époxy que sont la DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A), la TGDDM (tetraglycidyl di-amino diphenyl methane) et la TGAP (triglycidyl p-amino phenol). Quant aux durcisseurs les plus utilisés, ils sont le DDS (diamino diphenyl sulphone), le DDM (diaminodiphenylmethane) et le Dicy (dicyanodiamide) [39].

Il est important de savoir que lorsque les particules sont ajoutées à la résine, c'est un mécanisme appelé *RIPS* (*reaction induced-phase separation*) qui intervient. Cela signifie que les additifs sont initialement miscibles avec les résine mais forment une phase séparée pendant la polymérisation.

Dans leur article, *K. P. Unnikrishnan et E. T. Thachil* (2006) [6] présentent les différents types de modifications.

### 2.2.2.1 Modification élastomérique

Plusieurs élastomères ont été testés pour ténacifier des résines époxy, à savoir des polysiloxanes, des élastomères fluorés, des élastomères acrylés ou encore des solides de butadiène-acrylonitrile [6]. *J. N. Sultan et F. J. McGarry* (1973) [31] ont ouvert la voie à la modification élastomérique de résines époxy. Ceux-ci ont utilisé des copolymères d'acrylonitrile et de butadiène terminés par des groupes carboxyles (CTBN).

Il existe deux méthodes conventionnelles de modification élastomérique. La première consiste à utiliser des oligomères réactifs [32]. Dans ce cas, lorsque l'élastomère est ajouté à une résine époxy, il est en premier lieu miscible avec la résine et le durcisseur. Quand la réaction commence, l'élastomère forme d'abord un copolymère avec la résine puis précipite et forme une seconde phase dispersée. Pour améliorer la ténacité, une réaction comme une estérification doit avoir lieu pour créer des liaisons entre les deux phases. Les meilleurs résultats ont été observés pour des élastomères possédant des groupes carboxyles terminaux (CTBN) mais plusieurs autres fonctionnalités ont été étudiées (vinylique, hydroxyl ou encore amine) [6].

La deuxième méthode permet l'obtention de meilleures propriétés thermomécaniques. Elle consiste à ajouter des particules élastomériques pré-formées, notamment des particules de type core-shell (noyau-enveloppe) possédant un noyau élastomérique et une enveloppe vitreuse. Le noyau est souvent du butadiène ou un élastomère acrylique, et l'enveloppe vitreuse permet d'éviter l'agglomération des particules élastomériques et leur perte de forme [32].

L'avantage de la modification par ajout d'une phase élastomérique est une augmentation de la ténacité de la résine de plusieurs ordres de grandeur. Les propriétés ténacifiantes optimales

sont obtenues pour de faibles concentrations en élastomère (5–15%) lorsqu’une morphologie particulaire fine (0.5–2 $\mu$ m) est observée [39]. Cependant, la limite d’élasticité, la stabilité thermique et la rigidité sont diminuées en raison de la température de transition vitreuse faible des élastomères. Aussi, une séparation de phase incomplète dans le cas de la première méthode conduit à une plastification de la résine et à une réduction de sa température de transition vitreuse [32]. Enfin, la ténacité est augmentée pour des résines faiblement réticulées, ce qui n’est pas le cas des résines utilisées pour des applications aérospatiales.

### 2.2.2.2 Modification par thermoplastiques

Etant données les diminutions de certaines propriétés mécaniques engendrées par l’ajout d’élastomères dans les résines, d’autres polymères, des thermoplastiques, ont été utilisés comme agents ténacifiants. Ce sont principalement des polyéthersulfones [33 - 43] et des polyétherimides [44 - 48] qui ont été investigués. Les thermoplastiques présentent l’avantage d’augmenter la ténacité du système sans diminuer ni le module élastique ni la stabilité thermique de la résine [2]. En raison de leur module de Young et leur température de transition vitreuse élevés, de leur rigidité et de leur bonne ductilité, les thermoplastiques peuvent être ajoutés aux résines en proportions plus importantes que les élastomères, sans que les résines ne perdent leurs propriétés [39]. Pour certains auteurs, l’augmentation des propriétés mécaniques est en relation avec la morphologie du mélange [37 - 39] et [46 - 48]. Pour d’autres, c’est uniquement l’augmentation de concentration en thermoplastique et non la morphologie qui en est la raison [42 - 45].

#### PES

Les premiers à avoir testé les additifs thermoplastiques sont *C. B. Bucknall et I. K. Partridge* (1983) [33] [34]. Ces derniers ont ajouté du polyéthersulfone pour ténacifier des mélanges de résines TGDDM et TGAP en utilisant du DDS ou du DICY comme durcisseurs. Ils ont trouvé qu’une morphologie multiphasique avec des particules de PES était obtenue avec la résine TGAP durcie à l’aide du DDS et que tous les autres mélanges étaient homogènes. La ténacité de leurs mélanges a été augmentée mais de façon non significative.

Des études similaires ont été réalisées par *R. S. Raghava* (1987) [35] et (1988) [36] qui a utilisé du PES pour améliorer la ténacité d’une résine TGDDM. L’auteur a observé une séparation de phase mais pas d’augmentation significative de la ténacité.

*A. J. MacKinnon et al.* (1992) [37] et (1995) [38] ont employé du PES pour ténacifier une résine époxy TGAP avec du DDS comme durcisseur. Ils ont noté qu’en augmentant la concentration en thermoplastique, la ténacité du système augmentait rapidement à partir de 20% de PES, où la morphologie co-continue était observée.

Par contre, pour *A. J. Kinloch et al.* (1994) [43] ayant utilisé du PES à terminaison réactive dans un système TGAP/DDS, la morphologie n’a pas d’effet sur la ténacité mais cette dernière augmente linéairement avec la concentration en thermoplastique.

Afin d’augmenter la ténacité, il faut qu’une séparation de phase se produise et une bonne adhésion entre la matrice de résine et les particules thermoplastiques [39].

Pour la liaison interfaciale, des thermoplastiques fonctionnalisés ont également été utilisés, tels que du PES à terminaison amine [40]. *R. Rajasekaran et al.* (2008) [41], eux, ont ajouté du PES à terminaison hydroxyle à une résine DGEBA durcie au DDM. Leurs tests ont révélé une augmentation de la ténacité et de la stabilité thermique de la résine qu’ils ont expliquée par la création d’un réseau de polymère interpénétré composé du réseau époxy et du PES linéaire.

Plus récemment, *R. D. Brooker et al.* (2010) [42] ont utilisé du polyéthersulfone possédant des groupes réactifs terminaux. Ils n'ont observé aucun effet sur le module de Young de la résine mais le thermoplastique a induit une augmentation de la résistance maximale à la traction, de l'élongation à la rupture et enfin de la ténacité de la résine époxy. Les auteurs ont également montré que la ténacité de la résine augmentait progressivement avec l'ajout de thermoplastique sans changement soudain lors des changements de morphologies.

### PEI

*C. B. Bucknall, A. H. Gilbert* (1989) [44] ont étudié l'évolution de la ténacité d'une résine TGDDM avec du DDS en tant que durcisseur lorsque du PEI y était ajouté. Ils ont trouvé que le PEI forme une phase séparée et les essais de flexion en trois points ont démontré une augmentation de la ténacité avec la concentration en thermoplastique,  $K_{IC}$  évoluant de  $0.5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour la résine sans PEI à  $1.42\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  avec 25 *p.h.r* (*parts per hundred of resin*) de PEI. Ces derniers ont conclu une augmentation linéaire de la ténacité avec la concentration en PEI, de même que *Di Liello et al.* (1993) [45] ayant étudié le même système.

D'autres tels que *J.B. Cho et al.* (1993) [46] et *E. Girard-Reydet et al.* (1997) [47] sont en revanche de l'avis que la morphologie a un rôle déterminant sur les propriétés mécaniques des résines. Ces derniers ont observé une amélioration significative de  $K_{IC}$  uniquement dans le cas d'une morphologie co-continue ou d'une inversion de phase, avec une amélioration relative de la ténacité atteignant 85% dans le cas d'une morphologie co-continue. Avant l'inversion de phase, l'adhésion interfaciale était faible mais les particules riches en PEI constituaient néanmoins un obstacle à la propagation de la fissure contribuant donc à une légère augmentation de la ténacité.

De même pour *D. J. Hourston et al.* (1991) [48] qui ont trouvé que la ténacité augmentait rapidement quand la morphologie passait d'une morphologie particulaire à co-continue. Leurs résultats, repris à la figure 2.42, montrent que la ténacité d'un système TGAP/DDS augmente très rapidement lorsque la morphologie devient co-continue vers 15% de PEI.

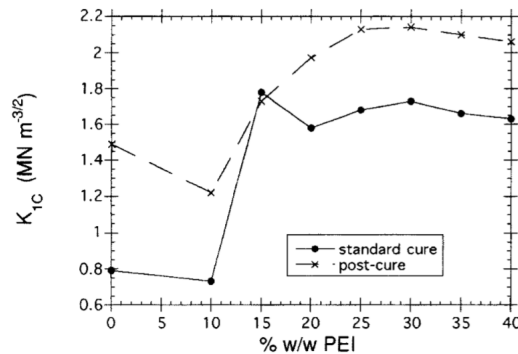


FIGURE 2.42 – Evolution de  $K_{IC}$  avec le pourcentage massique en PEI dans un système TGAP/DDS cuit à 180°C et recuit à 200°C [48].

En ce qui concerne les terminaisons réactives, ces mêmes auteurs [48] ont montré que la ténacité de la résine augmentait même sans groupes terminaux. *M. C. Chen et al.* (1995) [49] ont d'ailleurs montré que la ténacité d'une résine TGAP/DDS à laquelle du PEI nitré a été ajouté était inférieure au cas où le PEI n'était pas nitré. A vrai dire, les groupes terminaux augmentent la compatibilité du PEI avec la résine et peuvent mener à une morphologie homogène qui ne permet pas d'améliorer la ténacité.

## PKHH

Certains auteurs ont étudié l'influence de l'ajout de phénoxy sur la ténacité des résines époxy. *K-C. Teng et F-C. Chang* (1996) [50] ont réalisé des mélanges époxy/phénoxy miscibles et immiscibles par contrôle de la cinétique de polymérisation. Ils ont expliqué que la décomposition spinodale était le processus de décomposition dominant dans le cas non homogène et que dans ce cas-là, une fraction du phénoxy était néanmoins dissoute dans la matrice époxy. Leurs résultats montrent que la ténacité de la résine est meilleure plus la fraction de phénoxy dissoute dans la matrice augmente. De même pour les mélanges miscibles, plus la concentration en phénoxy augmente plus la ténacité augmente. Cependant, ces mélanges homogènes présentent une diminution de la  $T_g$ , du module et de la limite d'élasticité.

*S. K. Siddhamalli et T. Kyu* (2000) [51] ont également étudié l'influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques d'une résine à laquelle du phénoxy a été ajouté en proportions allant de 10 à 40 %. Ceux-ci ont utilisé une résine DGEBA avec deux types de durcisseurs : du DDS et du MDA (methylene dianiline). Alors que le système durci au DDS subissait une séparation de phase lors de la mise en oeuvre à 180°C, le système durci au MDA restait homogène. De plus, le système biphasique présentait une amélioration de la ductilité et de la ténacité sans perte des autres propriétés mécaniques. Enfin, la composition optimale vis-à-vis des propriétés mécaniques était celle correspondant à une morphologie co-continue, pour une composition résine/phénoxy 80/20.

Enfin, *D. W. Y. Wong et al.* (2010) [52] ont introduit des fibres de phénoxy solubles dans une résine époxy DGEBA. Tout d'abord, le phénoxy a été dissout dans la résine puis une séparation de phase a été observée durant la réticulation. Avec un ajout de 10% en masse de phénoxy,  $G_{IC}$  a augmenté de 26% et le module de Young, la  $T_g$  et la limite d'élasticité ont légèrement augmenté aussi.

## Autres thermoplastiques

Outre le PES, le PEI et le PKHH, d'autres thermoplastiques ont également été étudiés. C'est le cas du polyphénylène oxyde [53], des polyaryléthercétones [54], mais également du polycarbonate [55].

En conclusion de leur article, *J. H. Hodgkin et al.* (1998) [39] résument ce qu'ils pensent être requis pour constituer un bon thermoplastique ténacifiant :

1. La structure du thermoplastique : celui-ci doit avoir une stabilité thermique élevée. Il doit être soluble dans la résine non durcie mais se séparer en une phase distincte pendant la réticulation pour créer une morphologie multiphasique. Autrement dit, c'est le mécanisme de RIPS qui entre en jeu.
2. La morphologie : les meilleurs résultats pour la ténacité sont obtenus pour une morphologie co-continue ou pour une inversion de phase.
3. Les groupes réactifs terminaux : ils ne s'avèrent pas être indispensables mais les études divergent sur ce point.
4. La densité de réticulation : contrairement aux élastomères, les thermoplastiques ténacifient le mieux les système époxy/amine à densité de réticulation élevée.
5. La masse moléculaire : augmenter la masse moléculaire du thermoplastique améliore la ténacité du système.

### 2.2.2.3 Modification par charges particulières

L'incorporation de charges particulières solides telles que de la silice [56], de l'alumine trihydratée [57] ou des billes de verre [68] permet d'améliorer la ténacité de résines époxy. D'ailleurs, le module élastique est fortement augmenté également, ce qui représente un net avantage par rapport aux élastomères [2].

### 2.2.2.4 Nouvelles méthodes de ténacification pour les procédés RTM

Le procédé RTM qui donne son nom à la RTM6 requiert des résines ayant une faible viscosité pour permettre l'injection à basse pression, ce qui est le cas des résines non modifiées [59]. Ce paramètre est donc à prendre en compte lors de la modification des résines. *G. Cicala et al.* (2012) [58] et *S. Thomas et al.* (2014) [59] reprennent plusieurs recherches ayant étudié la modification de composites à base de résines dédiées au procédé RTM. Cette partie en détaille quelques unes.

L'une des approches qui a été utilisée pour améliorer la ténacité de telles résines est l'ajout de polymères hyperbranchés (HPB) [60-62]. Cependant, cette méthode ne fonctionne que si des polymères à terminaisons époxy sont utilisés car ils empêchent une augmentation trop importante de la viscosité. De plus, les propriétés thermiques du système sont dégradées avec notamment une réduction de la température de transition vitreuse de la résine [59].

*R.W. Hillermeier et J.C. Seferis* (2001) [63] ont étudié l'effet de l'ajout de particules thermoplastiques sur la ténacité de structures multicouches de composites RTM. Il s'agissait de composites laminés avec un renforcement textile de fibres de carbone et les particules ajoutées étaient du polyamide 6 (PA6). Deux approches ont été utilisées : le revêtement par pulvérisation (spray coating) d'une solution de DGEBA/PA6 sur les couches de carbone, et la déposition manuelle d'un mélange de PA6 avec une résine tackifiante PT500 sous forme de poudre. Alors que l'ajout de particules sous forme de poudre mène à la formation d'agglomérats, la pulvérisation résulte en une distribution non homogène des particules mais avec moins d'agglomération. Ces auteurs ont trouvé une amélioration de 30% de la ténacité interlaminaire de mode II avec l'ajout de particules par revêtement par pulvérisation.

*E. N. Gilbert et al.* (2003) [64] ont utilisé la même approche mais avec des particules élastomériques au lieu du PA6. Ils ont trouvé que la ténacité interlaminaire de mode II avec des particules expérimentales était supérieure de 250% par rapport à celle du système non modifié, et supérieure de 100% par rapport à celle d'un laminé ayant des particules élastomériques commerciales préformées.

*C. Lo Faro et al.* (2003) [65] ont eux tissé des fils multifilamentaires solubles de thermoplastiques dans du tissu de carbone et ont ajouté cela à un système époxy destiné au moulage par injection basse pression de résine liquide (RTM). Le thermoplastique utilisé était celui présent dans le système ténacifié CYCOM® 977-20 de la firme Cytec. Le but était de n'induire la dissolution du thermoplastique et la séparation de phase une fois seulement que l'injection de la résine était complétée. Pour optimiser le procédé, ils ont également étudié la diffusion des fibres dans la résine seule par microscopie avec platine chauffante. Par exemple, la figure 2.43 montre la dissolution de la fibre de thermoplastique à 130°C à différents instants. Les tests mécaniques ont révélé des propriétés similaires à celle de la résine CYCOM® 977-20 et cette technologie est actuellement commercialisée par Cytec sous l'appellation PRIFORM.

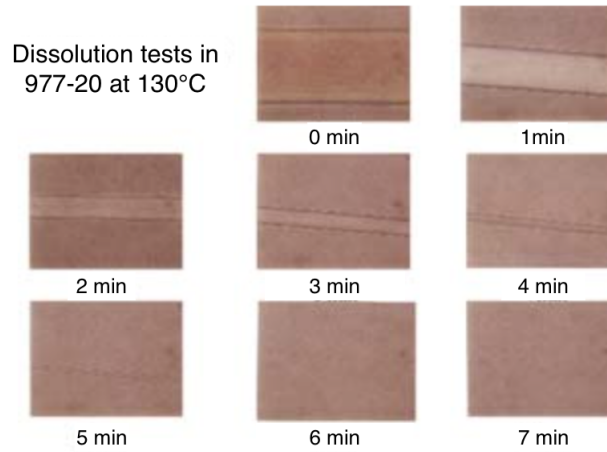


FIGURE 2.43 – Dissolution d’une fibre de thermoplastique dans la résine 977-20 à 130°C [65].

*M. Naffakh et al.* (2006) [66] ont ajouté des films de thermoplastiques, à savoir du PEI, dans des composites réalisés via RTM et consistant en une résine DGEBA avec un durcisseur diamine, le DETDA (diethyl toluene diamine), avec un renfort de fibres de verre. Le thermoplastique est ajouté sous forme de films en alternance avec les fibres de verre afin d’éviter l’augmentation trop importante de la viscosité du mélange qui serait un frein à la réalisation du procédé RTM. La figure 2.44 schématise la mise en œuvre des composites ainsi que les mécanismes ayant lieu, qui sont la dissolution des films de PEI et le début du processus de polymérisation, la génération d’une phase dispersée de PEI par RIPS et la fin de la réticulation du système.

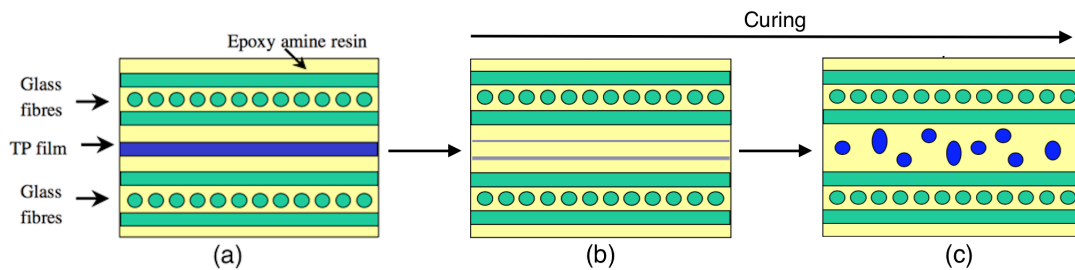


FIGURE 2.44 – Schéma de la mise en œuvre du composite basée sur la génération d’un mélange TD/TP. (a) insertion des films de TP entre les fibres de verre. (b) dissolution du film de TP et processus de polymérisation. (c) génération d’une phase dispersée de PEI par RIPS et fin de la réticulation du système [66].

Les auteurs ont également réalisé des mélanges modèles de façon préliminaire, qui ne contenaient pas les fibres de verre. La figure 2.45 montre l’évolution du temps de dissolution de films de PEI dans un système DGEBA/DETDA en fonction de l’épaisseur du film pour deux températures différentes. Ce graphe montre que plus l’épaisseur du film augmente, plus le temps de dissolution augmente. Aussi, le temps de dissolution pour des films épais à une température de dissolution relativement faible, telle que 120°C, peut atteindre des temps trop longs tels que 60 minutes pour un film de 40  $\mu\text{m}$  d’épaisseur.

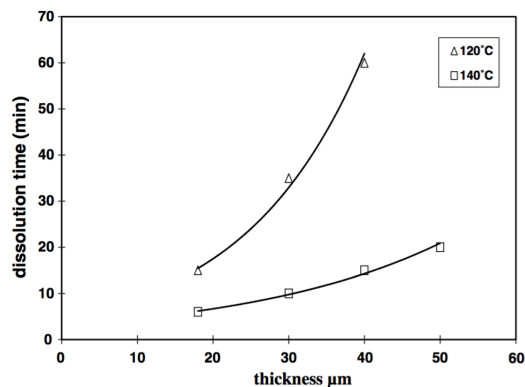


FIGURE 2.45 – Evolution du temps de dissolution de films de PEI dans un système DGEBA/-DETDA en fonction de l'épaisseur du film à 120°C et 140°C [66].

En ce qui concerne la morphologie obtenue, des observations au SEM ont montré dans les mélanges modèles de petites particules de 1  $\mu\text{m}$  en moyenne distribuées de façon homogène mais aucun gradient de morphologie n'a été détecté, comme l'indique la figure 2.46. Les auteurs attribuent cela à la diffusion très rapide en comparaison avec la cinétique de polymérisation et la séparation de phase subséquente. Les observations au SEM des systèmes composites donnent les mêmes conclusions.

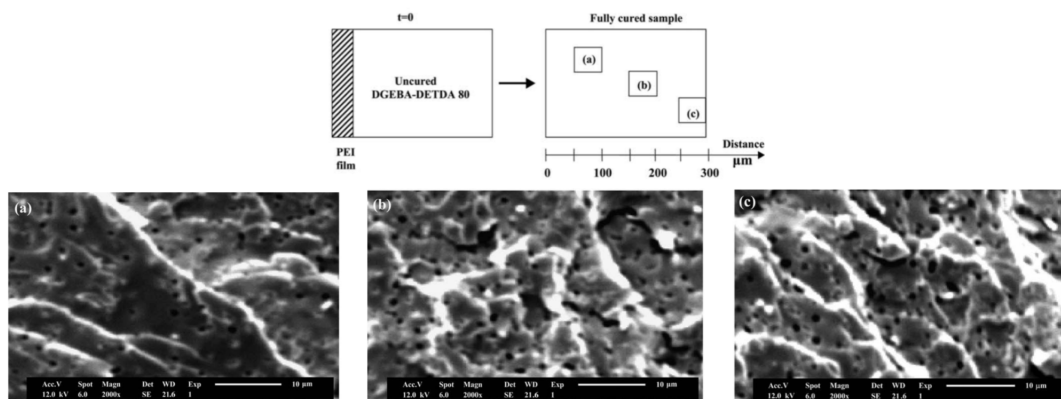


FIGURE 2.46 – Observations SEM du faciès de rupture de mélanges TP/TD obtenus par insertion d'un film de PEI dans un système DGEBA-DETDA, à différentes distances de la position initiale du film. (a) 0-50  $\mu\text{m}$ ; (b) 150-200  $\mu\text{m}$  et (c) 250-300  $\mu\text{m}$  [66].

D'autres auteurs ont étudié l'ajout de fils de thermoplastiques. *U. Beier et al.* (2008) [67] ont étudié l'ajout de fils de phénoxy et de polyamide à une résine et ont comparé les résultats avec ceux obtenus pour des fils traditionnels de polyester. Ces derniers ont observé que les fils de phénoxy étaient solubles dans la résine alors que ceux de polyester étaient insolubles. Les fils de phénoxy solubles ont induit une augmentation locale de la ténacité contrairement au polyamide.

### 2.2.3 Mécanismes ténacifiants

La sous-section précédente a montré les méthodes ayant été investiguées dans le but d'augmenter la ténacité d'une résine époxy. De façon générale, il s'agit d'ajouter une seconde phase qui précipite pendant le processus de réticulation de la résine et produit une morphologie multiphasique capable d'initier un certain nombre de mécanismes ténacifiants pendant la propagation de la fissure [39]. Cette sous-section-ci explique les mécanismes ténacifiants qui entrent en jeu

dans le cas de l'ajout d'élastomères et dans le cas des additifs thermoplastiques.

### 2.2.3.1 Modification élastomérique

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'amélioration de la ténacité par incorporation d'élastomères. *K. P. Unnikrishnan et E. Th. Thachil* (2006) [6] ont repris tous les mécanismes entrant en jeu dans le cas où une morphologie multiphasique de particules élastomériques dispersées est créée. C'est sur leur article que se base cette partie. Aussi, la figure 2.47 résume l'ensemble de ces mécanismes<sup>2</sup>.

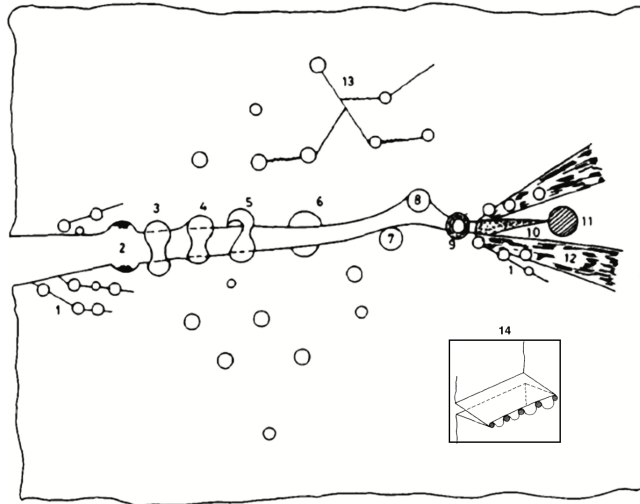


FIGURE 2.47 – Représentation schématique des mécanismes de ténacification par ajout d'élastomères. (1) bandes de cisaillement ; (2-6) mécanisme de rubber tear ; (9) cavitation ; (10) craquelage multiple et (11) déformation plastique à l'extrémité des craquelures ; (12) cisaillement diffus ; (14) épingleage des fissures [69].

#### *Rubber tear - Déformation des particules*

Ce mécanisme est schématisé à la figure 2.48. Les particules d'élastomères permettent un pontage de la fissure en retenant ses deux faces opposées. Elles sont étirées lors de la propagation de la fissure et se déforment de plus en plus. Elles finissent par rompre si l'ouverture de la fissure et donc la déformation des particules est trop grande.

La ténacité d'un tel système dépend de l'énergie nécessaire pour rompre les particules et celle requise pour rompre la matrice vitreuse.

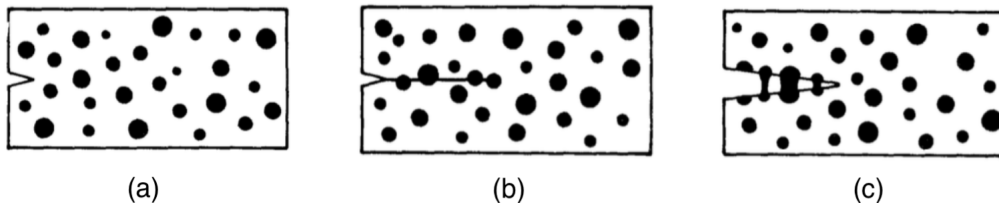


FIGURE 2.48 – Représentation schématique de la déformation des particules d'élastomères. (a) propagation de la fissure dans la matrice epoxy ; (b) propagation de la fissure sans pénétrer les particules élastomériques ; (c) étirement des particules entre les faces opposées de la fissure [70].

2. Seuls les mécanismes expliqués plus bas sont repris dans la légende.

### *Multiple crazing - Craquelage multiple*

Le craquelage multiple représenté à la figure 2.49 est un mécanisme décrit par *C. B. Bucknall et R. R. Smith* (1965) [71], par lequel la génération et la terminaison de craquelures par les particules d'élastomères est responsable de l'amélioration de la ténacité d'une résine. Les craquelures sont constituées de fibrilles de polymère étirées entre les faces opposées de la craquelure et dont la formation est accompagnée d'une augmentation de volume. Ces craquelures sont souvent initiées à partir des particules d'élastomère en des régions de concentration des contraintes et elles sont terminées lorsqu'elles rencontrent une autre particule d'élastomère, ce qui stabilise la craquelure et l'empêche de se développer en fissure. Ce mécanisme permet au système d'absorber une grande quantité d'énergie par déformation plastique avant de se rompre. La ténacification par craquelage multiple est optimale pour des particules ayant une taille de 2 à 5  $\mu m$ , et permet d'expliquer le blanchissement observé.

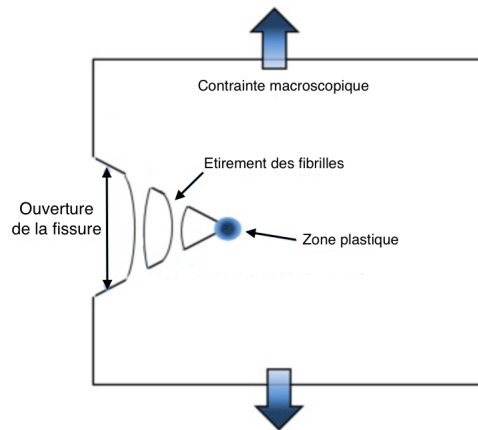


FIGURE 2.49 – Représentation schématique du mécanisme de craquelage multiple [72].

### *Shear yielding - Rupture par cisaillement*

Lors de ce mécanisme, qui se produit à volume constant, les particules d'élastomères induisent une concentration des contraintes conduisant à une déformation par cisaillement sous la forme de bandes de cisaillement ou de cisaillement diffus. Cela représente une source d'absorption de l'énergie et permet donc une augmentation de  $K_{IC}$ . Il s'agit du mécanisme principal qui intervient dans le cas de petites particules d'élastomères. Cependant, cette théorie ne rend pas compte du blanchissement du matériau. C'est pourquoi il est généralement supposé que les mécanismes de craquelage multiple et de rupture par cisaillement ont lieu de façon simultanée.

### *Cavitation-shear yielding - Cavitation et cisaillement*

Ce mécanisme consiste en deux étapes. Tout d'abord, les contraintes triaxiales dans les particules d'élastomères dues à des effets de contraction thermique différents au début de la réticulation permettent la cavitation de ces particules. Ensuite, la concentration de contraintes augmentant au niveau des particules d'élastomères, des bandes de cisaillement apparaissent entre les cavités.

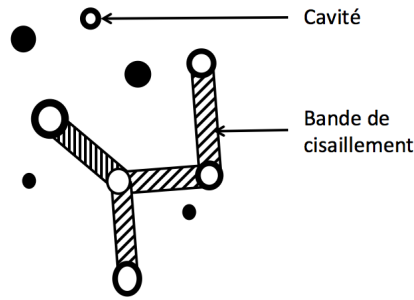


FIGURE 2.50 – Schéma représentatif de la cavitation et du cisaillement.

### *Crack pinning - Epinglage des fissures*

Un dernier mécanisme décrit dans cette partie concernant les élastomères est l'épinglage des fissures. Cela se produit lorsqu'une fissure rencontre une inhomogénéité. Elle est alors épinglée de façon temporaire et, avec l'augmentation de la charge, se courbe de plus en plus ce qui augmente sa longueur totale. Lorsque le front de la fissure atteint un rayon critique, elle se rompt à une distance relativement éloignée des deux points d'épinglage en créant des "queues" caractéristiques. *F. F. Lange et K. C. Radford (1971) [57]* ont expliqué que pour augmenter la longueur du front de fissure, il était nécessaire d'augmenter l'énergie de déformation ce qui augmentait l'énergie de rupture du matériau et donc sa ténacité. L'épinglage des fissures sera également traité dans la partie 2.2.3.2.

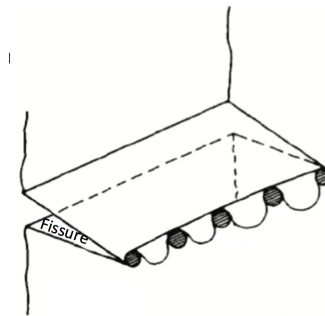


FIGURE 2.51 – Schéma représentatif de l'épinglage des fissures [69].

### **2.2.3.2 Modification par thermoplastiques**

Concernant l'ajout de thermoplastiques, les mécanismes pouvant entrer en jeu sont résumés à la figure 2.52, tirée de l'article de *R. A. Pearson et A. F. Yee (1993) [53]*. En effet, ces deux auteurs ont repris dans leur article plusieurs mécanismes de ténacification par thermoplastiques qui ont été proposés dans la littérature<sup>3</sup>. Il est possible de constater que certains de ces mécanismes sont identiques à ceux observés avec les élastomères.

3. Seuls les mécanismes expliqués plus bas sont repris dans la légende.

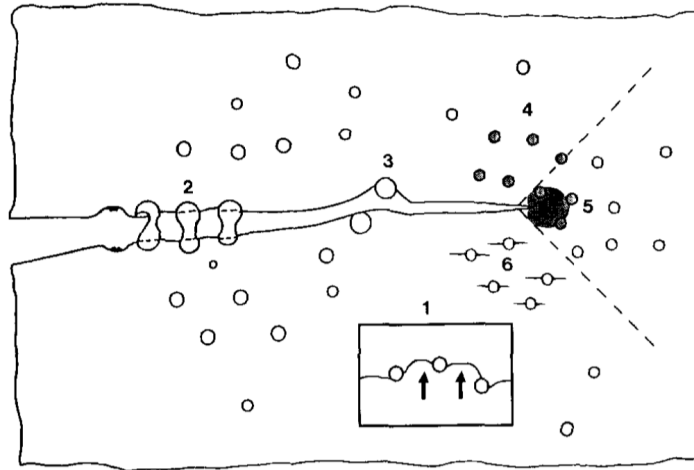


FIGURE 2.52 – Schéma représentatif des mécanismes de ténacification des résines époxy par incorporation de thermoplastiques. (1) épinglage des fissures ; (2) pontage des fissures ; (3) déviation de la direction de la fissure ; (5) bandes de cisaillement induites par rupture de particules [53].

#### *Crack bridging – Pontage des fissures*

Le phénomène de pontage des fissures est souvent décrit comme un mécanisme possible de ténacification par thermoplastiques et est semblable au mécanisme de *rubber tear* décrit précédemment. Les particules rigides dans ce cas agissent sur la ténacité en recouvrant les deux surfaces de la fissure et appliquent des forces de traction qui tendent à refermer la fissure. Ce mécanisme est schématiquement représenté à la figure 2.53. Une autre façon d'expliquer ce mécanisme est de considérer que de l'énergie est consommée par la déformation plastique puis la déchirure de la particule.

Ce mécanisme peut être détecté par une observation au SEM du faciès de rupture : des particules endommagées dans le plan de la fissure sont présentes, comme le montre la figure 2.54.

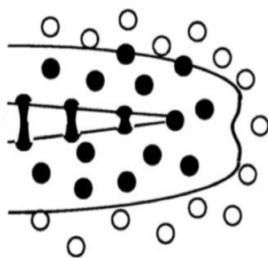


FIGURE 2.53 – Schéma représentatif du mécanisme de pontage des fissures [17].



FIGURE 2.54 – Observation au SEM du faciès de rupture d'une résine additivée de thermoplastique ayant subi un pontage des fissures [73].

#### *Crack pinning – Epinglage des fissures*

L'épinglage des fissures a été expliqué plus haut car il s'agit d'un mécanisme de ténacification par élastomères également. Cependant, en ce qui concerne les thermoplastiques, ce phénomène

n'est pas aussi souvent cité que le pontage des fissures. Pour rappel, les particules rigides se comportent comme des objets impénétrables et obligent la fissure à se courber, comme représenté schématiquement à la figure 2.55. L'hypothèse que les particules sont impénétrables peut effectivement être posée en raison de la différence de ténacité entre la résine fragile et la particule ductile. L'amélioration de la ténacité s'explique par le fait qu'une fissure courbée nécessite plus d'énergie qu'une fissure non courbée pour se propager dans le matériau.

Une observation au SEM permet de détecter ce phénomène également. En effet, le faciès de rupture fait apparaître des « queues » à proximité des particules de thermoplastique.

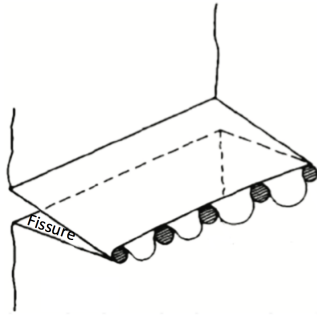


FIGURE 2.55 – Schéma représentatif du mécanisme d'épinglage des fissures [69].

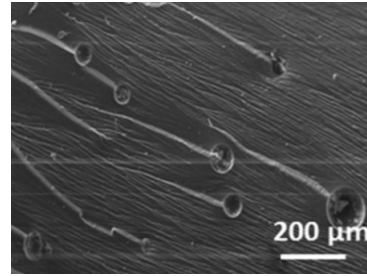


FIGURE 2.56 – Observation au SEM du faciès de rupture d'une résine additivée de thermoplastique ayant subi un épinglage des fissures [74].

#### *Crack path deflection – Déviation de la direction de la fissure*

La déviation de la direction de la fissure signifie que les particules rigides obligent la fissure à dévier de sa trajectoire principale. Les conséquences de cette déviation sont une augmentation de la surface de la fissure et une réduction du mode I d'ouverture de cette dernière avec une augmentation du mode II. Enfin, l'énergie requise pour propager la fissure augmente. Une observation au SEM est une fois de plus un moyen de vérifier si ce mécanisme a eu lieu.

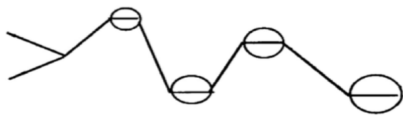


FIGURE 2.57 – Schéma représentatif du mécanisme de déviation de la direction de la fissure [17].

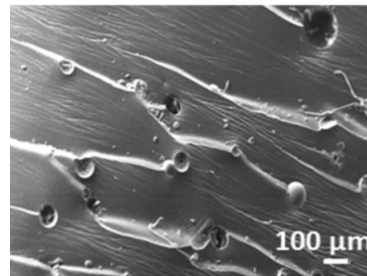


FIGURE 2.58 – Observation au SEM du faciès de rupture d'une résine additivée de thermoplastique ayant subi une déviation de la direction de la fissure [74].

#### *particle-induced shear banding – Bandes de cisaillement induites par rupture de particules*

Les particules de thermoplastique peuvent induire des bandes de cisaillement dans la matrice de la même façon que des particules d'élastomères. En effet, le module des particules de thermoplastiques diminue lorsqu'elles se rompent, jusqu'à atteindre celui d'un élastomère. Cette différence de modules entre les particules et la matrice induit une concentration des contraintes dont le résultat est l'apparition de bandes de cisaillement.

## Chapitre 3

# Partie expérimentale

Il s'avère utile à ce stade d'expliquer les étapes de ce mémoire. Dans un premier temps, des mélanges PKHH/PESOH et PKHH/PEI sont réalisés en différentes proportions. Leur morphologie et leurs propriétés thermiques et mécaniques sont étudiées ainsi que l'influence de la composition et des conditions de mise en œuvre sur ces propriétés.

Dans un deuxième temps, certains mélanges sont sélectionnés et leur comportement dans la résine RTM6 est étudié. Leur interdiffusion sous forme de filament dans une goutte de résine puis la ténacité et le mécanisme de rupture d'éprouvettes de RTM6 contenant des films de thermoplastiques sont analysés.

L'objet de ce chapitre est de présenter les matériaux utilisés pour ce travail, à savoir les polymères que sont le PKHH, le PEI, le PESOH et la RTM6. Les techniques de mise en œuvre et de préparation des échantillons ainsi que les techniques de caractérisation utilisées sont expliquées.

### 3.1 Matériaux

Pour rappel, trois polymères sont employés dans ce travail : le PKHH, le PEI et le PESOH. Des mélanges de PKHH et de PEI ainsi que de PKHH et de PESOH sont réalisés. Ensuite, certains mélanges sont ajoutés à une résine époxy RTM6. Cette première section sur les matériaux donne des informations sur ces différents polymères.

#### 3.1.1 polyhydroxyéther de bisphénol A (phénoxy)

Les polymères phénoxy sont des thermoplastiques de haute performance. Ces polymères amorphes sont également tenaces et ductiles. Il en existe plusieurs grades et celui utilisé dans ce travail est le *PKHP-200* en poudre fourni par *InChemRez*, qui correspond au grade *PKHH* qui se présente lui sous la forme de granulés.

La figure 3.1 montre la structure du PKHH et le tableau 3.1 en donne certaines propriétés.

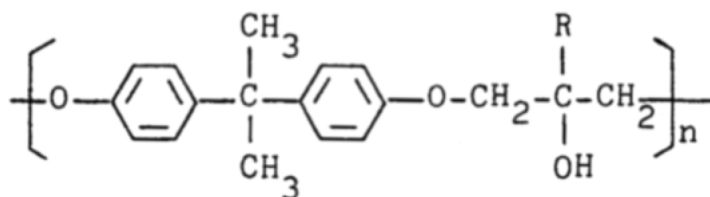


FIGURE 3.1 – Formule chimique du phénoxy PKHP-200.

PKHP-200	
Taille moyenne des particules	110 $\mu m$ (max 200 $\mu m$ )
Masse moléculaire moyenne en nombre ( $M_n$ )	13000 $g.mol^{-1}$
Masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ )	52000 $g.mol^{-1}$
Viscosité à 25°C	475 - 715 $cP$
Température de transition vitreuse	92 °C

TABLE 3.1 – Propriétés du PKHP-200 [75][76].

### 3.1.2 PEI

Les polyétherimides amorphes ont de bonnes propriétés en fluage, une très bonne résistance chimique mais également des propriétés thermiques et électriques intéressantes. Le PEI utilisé lors de ces recherches est le *PEI ULTEM™ 1000* fourni sous forme de granulés par *Sabic*, dont la formule chimique est visible sur la figure 3.2 et dont certaines propriétés sont reprises dans le tableau 3.2.

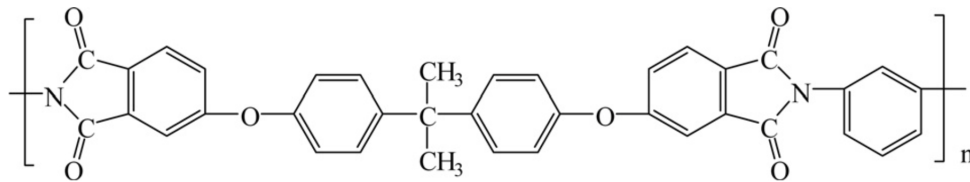


FIGURE 3.2 – Formule chimique du PEI ULTEM™ 1000 [77].

PEI ULTEM™ 1000	
Poids spécifique	1.27
Masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ )	50000 $g.mol^{-1}$
Module de Young	3580 $MPa$
Température de transition vitreuse	217 °C

TABLE 3.2 – Propriétés du PEI ULTEM™ 1000 [78].

### 3.1.3 PESOH

Les polyéthersulfones sont caractérisés par de très hautes températures de transition vitreuse et températures de fléchissement sous charge mais aussi par des coefficients de dilatation thermique peu élevés et une rigidité importante. Le grade utilisé pour cette étude est le *Ultrason® E 2020 P SR micro* fourni sous forme de poudre par *BASF*. Celui-ci contient un minimum de 50% de terminaison *-OH*, raison pour laquelle il est appelé *PESOH*. La figure 3.3 indique sa structure chimique et le tableau 3.3 quelques unes de ses propriétés.

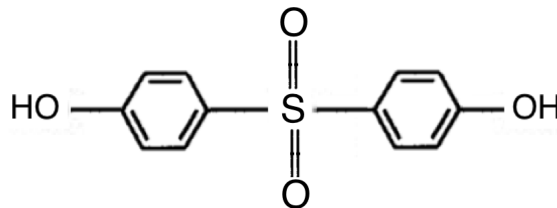


FIGURE 3.3 – Formule chimique du PESOH Ultrason® E 2020.

PESOH Ultrason® E 2020 P SR micro	
Taille moyenne des particules	max 100 $\mu m$
Masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ )	55000 $g.mol^{-1}$
Module de Young	2700 MPa
Température de transition vitreuse	225 °C

TABLE 3.3 – Propriétés du PESOH Ultrason® E 2020 [79][80].

### 3.1.4 RTM6

La résine époxy RTM6 est un système monocomposant qui tient son nom du procédé RTM expliqué plus haut (section 2.1.1.5). Il est constitué d'une résine tétrafonctionnelle : la 4,4' tétraglycidylméthylènedianiline (TGMDA) ou 4,4' tetraglycidyldiaminodiphenylmethane (TGDDM) en anglais, dont la composition chimique est montrée à la figure 3.4. Les quatre groupes époxydes sont entourés en rouge sur la figure. La RTM6 comporte également deux durcisseurs amines : le 4,4'-methylenebis(2,6-diethylaniline) (MDEA) et le 4,4'-methylenebis(2-isopropyl-6-methylaniline) (MMIPA). Ces deux derniers sont représentés à la figure 3.5 où les fonctions amines sont entourées en bleu.

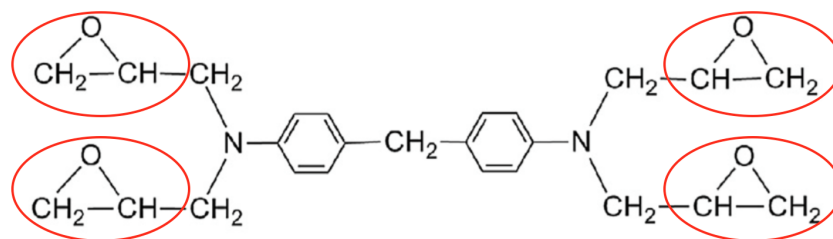


FIGURE 3.4 – Formule chimique de la TGDDM. Les groupes époxydes sont entourés en rouge [8].

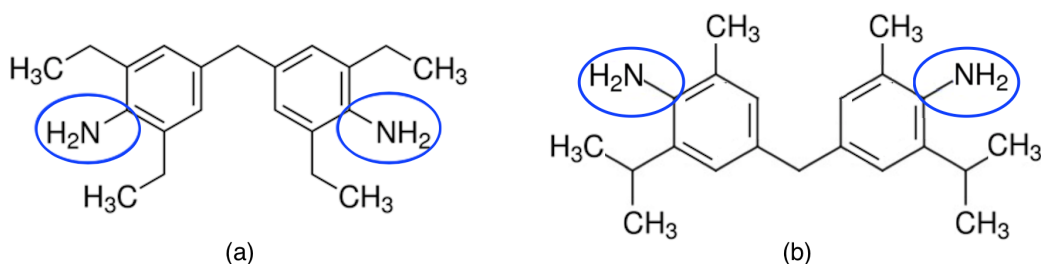


FIGURE 3.5 – Formule chimique des durcisseurs de la RTM6. (a) MDEA et (b) MMIPA. Les fonctions amines sont entourées en bleu [9][10].

La résine utilisée pour ce travail est la résine HexFlow® RTM6 fournie par *Hexcel*. Pour sa mise en œuvre, il est recommandé de la cuire pendant 120 minutes à 180°C. Le tableau 3.4 donne certaines propriétés de la résine RTM6 et le tableau 3.5 donne ses temps de gel pour différentes températures.

<b>RTM6</b>	
Densité de la résine non durcie à 25°C	1.11 $g.cm^{-3}$
Densité de la résine durcie à 25°C	1.14 $g.cm^{-3}$
Ténacité $G_{IC}$	89 $J.m^{-2}$
Module de Young	2890 $MPa$

TABLE 3.4 – Propriétés de la résine RTM6 [81].

<b>Température (°C)</b>	<b>Temps (min)</b>
120	> 240
140	95
180	30
210	12
240	5

TABLE 3.5 – Temps de gel de la résine RTM6 pour différentes températures [81].

## 3.2 Techniques de mise en œuvre et préparation des échantillons

Cette section explique les techniques employées lors de ce travail pour mettre en œuvre les différents échantillons.

### 3.2.1 Broyeur

Alors que le phénoxy et le PES sont disponibles sous forme de poudre, le PEI est fourni sous forme de granulés. Pour réaliser les mélanges décrits plus loin, il est nécessaire que les polymères initiaux soient sous forme de poudre. C'est pour cela que le PEI est transformé en poudre par le broyeur de la marque *FRITTSCH*. Les granulés sont préalablement trempés dans de l'azote pour les rigidifier et pour éviter qu'ils ne collent au couteau de l'appareil. Ils sont ensuite insérés un par un dans le broyeur. Dans ce dernier, les granulés sont projetés sur les dents et concassés à 10000 *rpm* (*revolutions per minute* - tours par minute) par un rotor en rotation.

### 3.2.2 DSM

Un certain nombre de mélanges ont été réalisés pour ce mémoire. Des filaments ont été réalisés via une micro-extrudeuse DSM MICRO 15 bi-vis.

Il s'agit d'une extrudeuse double-vis dont la chambre, de capacité 15 *ml*, possède six zones de chauffe. La température maximale est de 350°C et la vitesse de rotation des vis peut varier de 1 à 250 *rpm*. Les matériaux sont introduits sous forme de poudre ayant préalablement séché une nuit à 70°C. Le refroidissement s'effectue sous air et avec un circuit d'eau. A la sortie, un jonc d'environ 3 *mm* de diamètre est obtenu. La figure 3.6 montre la micro-extrudeuse disponible au laboratoire BSMA ainsi qu'un exemple de jonc obtenu.

En ce qui concerne les conditions de mise en œuvre, elle désignent la température imposée dans la micro-extrudeuse, le temps de malaxage ainsi que la vitesse de rotation des vis. Le tableau 3.6 donne ces informations concernant tous les mélanges réalisés.



(a)



(b)

FIGURE 3.6 – Photographies de (a) la micro-extrudeuse DSM MICRO 15 bi-vis du laboratoire et (b) un jonc obtenu.

N°	Mélange	Composition (%pds)	Conditions de mise en œuvre
1	PKHH pur	100	280 °C - 5 min - 100 rpm
2	PEI pur	100	280 °C - 5 min - 100 rpm
3	PESOH pur	100	280 °C - 5 min - 100 rpm
4	PEI/PKHH	5/95	280 °C - 5 min - 100 rpm
5	PESOH/PKHH	5/95	280 °C - 5 min - 100 rpm
6	PEI/PKHH	10/90	280 °C - 5 min - 100 rpm
7	PESOH/PKHH	10/90	280 °C - 5 min - 100 rpm
8	PEI/PKHH	20/80	280 °C - 5 min - 100 rpm
9	PESOH/PKHH	20/80	280 °C - 5 min - 100 rpm
10	PEI/PKHH	30/70	280 °C - 5 min - 100 rpm
11	PESOH/PKHH	30/70	280 °C - 5 min - 100 rpm
12	PEI/PKHH	30/70	<b>310 °C</b> - 5 min - 100 rpm
13	PESOH/PKHH	30/70	<b>310 °C</b> - 5 min - 100 rpm
14	PEI/PKHH	30/70	280 °C - <b>20 min</b> - 100 rpm
15	PESOH/PKHH	30/70	280 °C - <b>20 min</b> - 100 rpm
16	PEI/PKHH	30/70	280 °C - 5 min - <b>250 rpm</b>
17	PESOH/PKHH	30/70	280 °C - 5 min - <b>250 rpm</b>
18	PEI/PKHH	50/50	280 °C - 5 min - 100 rpm
19	PESOH/PKHH	50/50	280 °C - 5 min - 100 rpm
20	PEI/PKHH	50/50	280 °C - <b>20 min</b> - 100 rpm
21	PESOH/PKHH	50/50	280 °C - <b>20 min</b> - 100 rpm
22	PEI/PKHH	60/40	280 °C - 5 min - 100 rpm
23	PESOH/PKHH	60/40	280 °C - 5 min - 100 rpm
24	PEI/PKHH	70/30	280 °C - 5 min - 100 rpm
25	PESOH/PKHH	70/30	280 °C - 5 min - 100 rpm

TABLE 3.6 – Compositions et conditions de mise en œuvre des différents joncs obtenus par DSM.

### 3.2.3 Micro-fileuse

Dans le but d'étudier l'interdiffusion des mélanges dans la résine RTM6, des filaments très fins sont requis. Les joncs extrudés par DSM ayant un trop grand diamètre, une micro-fileuse (*spin line*) a été ajoutée à la sortie de la micro-extrudeuse. Celle-ci permet d'affiner un filament sortant de la micro-extrudeuse en allongeant ce dernier. Cela fonctionne en enroulant le film autour d'un mandrin. La figure 3.7 montre un tel appareil.

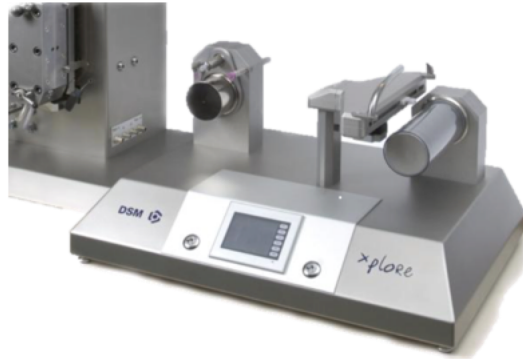


FIGURE 3.7 – Micro-fileuse placée à la suite de la DSM.

### 3.2.4 Presse

Des films ont également été produits, par exemple pour les analyses DMA, expliquées à la section 3.3.3, ou encore pour les mélanges modèles, traités à la section 3.2.5 ci-après.

Pour réaliser ces films, des morceaux de joncs sont placés dans une feuille antiadhésive de polyimide pliée en deux, elle-même placée dans une feuille d'aluminium pliée en deux, le tout placé entre deux intercalaires en acier qui sont placés dans une presse. La figure 3.8 montre une photographie de la presse du laboratoire.



FIGURE 3.8 – Photographie de la presse du laboratoire.

La température des deux plaques est celle à laquelle les mélanges ont été réalisés (280°C ou 310°C selon les mélanges). Les deux plaques sont mises en contact 30 secondes puis une charge de 10 tonnes est appliquée pendant 30 secondes supplémentaires.

### 3.2.5 Préparation des mélanges modèles

La dernière phase du mémoire consiste à réaliser des éprouvettes appelées mélanges modèles. Elles consistent en un bloc de résine RTM6 avec un film de mélange de thermoplastiques qui diffuse en son sein.

Comme indiqué précédemment, plus précisément dans la section 2.2.2.4, l'ajout de thermoplastiques sous forme de films afin d'améliorer la ténacité d'une résine telle que la RTM6 a l'avantage de ne pas induire une augmentation trop importante de la viscosité de la résine, qui empêcherait de réaliser le procédé RTM pour lequel elle est destinée. Les thermoplastiques sont donc ajoutés sous forme de films dans la perspective de réaliser des composites.

Le but est d'obtenir une éprouvette ayant les spécifications décrites à la figure 3.9. Sur ce schéma, le polyimide sert à réaliser la préfissure dont il a été question dans la section 2.1.6.4. A vrai dire, deux films de polyimide sont insérés afin de guider la propagation de la fissure.

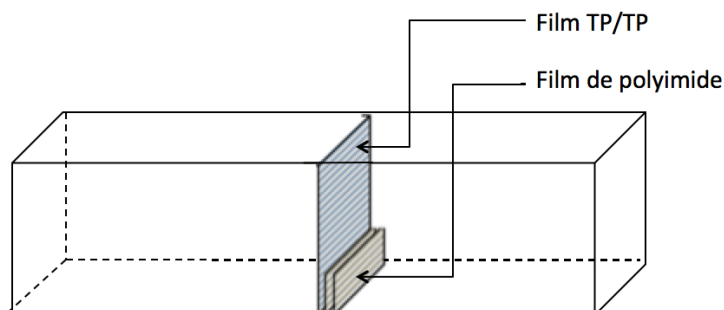


FIGURE 3.9 – Schéma représentatif de l'éprouvette mélange modèle.

Dans le but de réaliser ces éprouvettes, un moule, dont la figure 3.10 est une photographie, a été utilisé. Il comporte deux parties constitutives qui s'emboîtent, ce qui permet d'insérer le film de thermoplastique et les deux films de polyimide entre les deux parties du moule. Une fois refermé, le moule est induit à plusieurs reprises de *frekote*, un agent de démoulage. La résine, préalablement dégazée et chauffée à  $85^{\circ}\text{C}$  pour la rendre liquide, est ensuite coulée dans le moule. Ce dernier est placé au four et subit le cycle de cuisson représenté par le graphe de la figure 3.11.



FIGURE 3.10 – Photographie du moule utilisé pour réaliser les mélanges modèles.

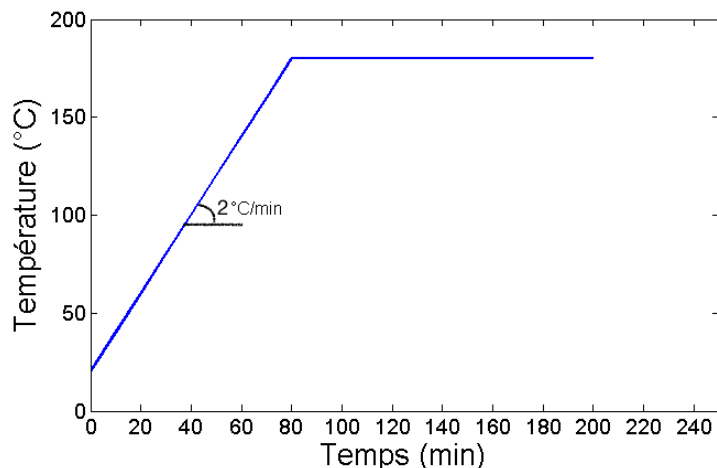


FIGURE 3.11 – Cycle de cuisson imposé aux mélanges modèles.

Ce cycle de cuisson indique une vitesse de chauffe de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de la température ambiante à  $180^{\circ}\text{C}$ , puis une isotherme à  $180^{\circ}\text{C}$  pendant 120 minutes. La vitesse de chauffe est déterminée par une série de mesures présentées à la section 4.2, tandis que l'isotherme est réalisée selon les recommandations de *Hexcel* précisées à la section 3.1.4. A la fin du cycle, la température du four diminue progressivement jusqu'à atteindre la température ambiante.

### 3.3 Techniques de caractérisation

#### 3.3.1 Microscope optique

L'ensemble des mélanges réalisés à l'aide de la micro-extrudeuse DSM ont été observés au microscope afin d'étudier l'influence des différents paramètres sur la morphologie obtenue (composition, temps de malaxage, vitesse de cisaillement des vis et température de mise en œuvre). Un microscope optique de la marque *Olympus AX70* a été utilisé à cette fin et toutes les coupes ont été observées avec un agrandissement  $\times 100$ . Les coupes, préalablement réalisées à l'aide d'un microtome de la marque *Reichert*, ont une épaisseur de  $300\text{ nm}$ .

Le logiciel *ImageJ* permet ensuite le traitement d'images. Plus précisément, ce dernier est utilisé afin de réaliser une analyse de phases. La figure 3.12 explique les étapes nécessaires à l'obtention de ces informations. Tout d'abord, une binarisation de l'image originale (a) est réalisée et une image en noir et blanc telle que sur la figure (b) est obtenue. Ensuite, une analyse de particules donne la figure (c) qui trace le contour des particules identifiées et les numérote. Cet outil calcule également l'aire de chacune des particules et l'aire totale de la phase dispersée.

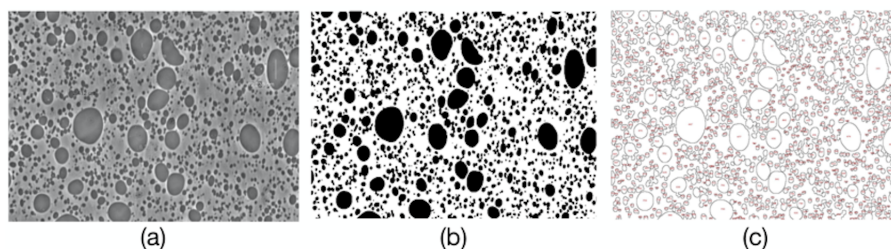


FIGURE 3.12 – Étapes réalisées avec le logiciel *ImageJ* pour le traitement des observations microscopiques : exemple avec le PESOH/PKHH 60/40. (a) image originale. (b) image binarisée. (c) contour des particules.

### 3.3.2 DSC

La section 2.1.4.2 explique le principe de fonctionnement d'un appareil DSC, utilisé dans le but de mesurer la (ou les) température(s) de transition vitreuse des mélanges de thermoplastiques extrudés sous forme de joncs. L'appareil disponible au laboratoire est le *Robot 821* fourni par *Mettler Toledo* et le logiciel *STARe* permet de traiter les données acquises.

Avant toute série de mesures, l'appareil est calibré avec 4 à 8 mg d'indium. Les creusets utilisés sont des creusets standards en aluminium de 40  $\mu\text{l}$  avec couvercle et sans ergot. Pour analyser les joncs, l'échantillon idéal est le plus fin et le plus large possible pour assurer un bon contact thermique et éviter un gradient de température. Enfin, chaque échantillon a une masse comprise entre 5 et 15 mg.

Les échantillons analysés sont ceux correspondant aux mélanges référencés par les numéros 1, 2, 3, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 24, 25 dans le tableau 3.6. Le but étant d'étudier l'influence de la composition, du temps de malaxage et de la température de mise en œuvre des mélanges sur l'évolution de leur(s)  $T_g$ .

La méthode utilisée est représentée graphiquement à la figure 3.13. Comme le montre ce graphe, il s'agit tout d'abord d'une isotherme à 30°C pendant une minute. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à 250°C à une vitesse de 10°C/min. Une seconde isotherme à 250°C est appliquée pendant une minute puis la température est diminuée de 10°C/min jusqu'à 30°C. Une troisième et dernière isotherme à 30°C pendant une minute est imposée puis le système est chauffé jusqu'à 250°C à une vitesse de 10°C/min. L'appareil redescend ensuite automatiquement jusqu'à la température ambiante. La première chauffe est réalisée dans le but d'effacer l'historique du polymère et c'est la deuxième chauffe qui est utilisée pour déterminer la (ou les) température(s) de transition vitreuse.

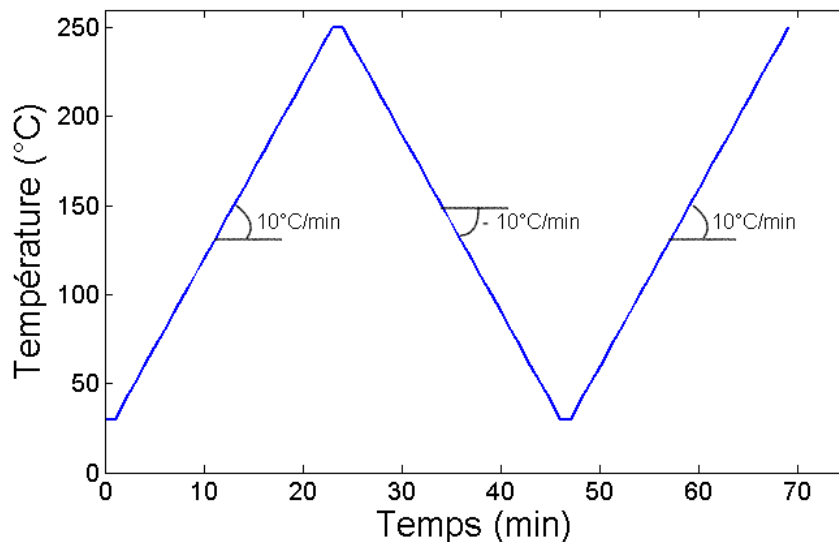


FIGURE 3.13 – Méthode imposée aux échantillons pour la DSC.

Pour chaque matériau, la température de transition vitreuse est donnée par la température médiane de la chute de chaleur spécifique.

### 3.3.3 DMA

Le principe de fonctionnement de la DMA a également été expliqué dans la section 2.1.4.2. L'appareil utilisé est de la marque *DMA/SDTA861* fourni par *Mettler Toledo* et qui est couplé au logiciel *STARe* tout comme la DSC. La DMA est utilisée en complément de la DSC car elle est plus sensible et les échantillons analysés sont les numéros 1, 2, 3, 6, 7, 10, 11, 18, 19, 20, 21, 24, 25.

Le mode de déformation appliqué est le cisaillement pour lequel deux disques identiques de diamètre 6 mm sont serrés de façon symétrique entre deux parties fixes et une mobile. La figure 3.14 montre le système de fixation de l'appareil. Les mâchoires de cisaillement garantissent que la température est distribuée de façon homogène [82]. Les disques sont extraits à l'aide d'un emporte-pièce d'un film réalisé selon la méthode expliquée à la section 3.2.4



FIGURE 3.14 – Système de fixation de la DMA [82].

Les analyses réalisées à l'aide de cette machine sont en fait des analyses *SDMTA* (*supported dynamic mechanical thermal analysis*). Elles sont dites supportées car les disques sont pris en sandwich entre deux disques d'aluminium ce qui permet d'amplifier le signal. Il est à noter que le fait que l'analyse soit supportée ne permet pas d'obtenir d'informations sur le module de Young des matériaux analysés.

La méthode utilisée consiste en une chauffe de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $250^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et à une fréquence de  $100\text{ Hz}$ . Cette fréquence élevée permet d'avoir une meilleure résolution car la matière est plus figée que dans le cas d'une fréquence plus basse. Un pré-test est réalisé afin de connaître les limites à imposer en termes de force et de déformation. La force maximale et la déformation maximale imposées sont respectivement de  $4\text{ N}$  et  $0.20\ \mu\text{m}$ . Enfin, la  $T_g$  est prise comme étant le pic de la tangente delta.

### 3.3.4 Platine chauffante

Des observations au microscope avec platine chauffante sont réalisées sur certains filaments, de même que *C. Lo Faro et al.* l'ont fait en 2003 pour leurs échantillons [65]. Leur étude a d'ailleurs été traitée dans la section 2.2.2.4.

Une platine chauffante de type *HS82* de la firme *Mettler Toledo* est utilisée pour étudier l'interdiffusion de filaments de thermoplastiques dans une goutte de résine RTM6 sous différentes conditions afin d'établir un programme de cuisson pour les mélanges modèles. La platine chauffante permet de contrôler la température imposée à l'échantillon. Pour réaliser ce dernier, une lame de verre à cavité est tout d'abord placée dans la platine chauffante à  $70^{\circ}\text{C}$ . Une goutte de résine est ensuite déposée dans la cavité de la lame. L'augmentation de la température permet de faciliter le dépôt et d'éliminer les bulles d'air présentes dans la résine. Pour éviter que le filament ne diffuse dans la résine avant le début de l'expérience, la température est redescendue à  $30^{\circ}\text{C}$  et un filament d'environ  $1\text{ cm}$  de long est déposé dans la goutte de résine. Des filaments fins ayant un diamètre de  $250\ \mu\text{m} \pm 12\%$  et réalisés par la micro-fileuse sont utilisés. Ce diamètre et cette marge d'erreur sont un compromis entre la finesse du filament souhaitée, les difficultés de mise en œuvre et les différences de diamètres des filaments à analyser. Une lamelle est enfin ajoutée pour couvrir la cavité contenant la résine et le filament et le programme est lancé. Un schéma de la lamelle obtenue est représenté à la figure 3.18.

Les filaments analysés sont ceux correspondant aux échantillons *1, 2, 3, 18, 19* - c'est-à-dire les trois thermoplastiques purs ainsi que les mélanges PEI/PKHH et PESOH/PKHH 50/50 - ayant été allongés et affinés par la micro-fileuse. Tous ces filaments ont un diamètre compris entre  $230$  et  $280\ \mu\text{m}$  comme requis mis à part le PEI pur (n°2) en raison de la difficulté de mise en œuvre.

Chaque échantillon est soumis à quatre méthodes :

- Une isotherme à  $120^{\circ}\text{C}$  pendant 300 minutes (méthode n°1),
- Une isotherme à  $130^{\circ}\text{C}$  pendant 300 minutes (méthode n°2),
- Une montée dynamique de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $180^{\circ}\text{C}$  à  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  suivie d'une isotherme à  $180^{\circ}\text{C}$  pendant 120 minutes (méthode n°3),
- Une montée dynamique de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $180^{\circ}\text{C}$  à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  suivie d'une isotherme à  $180^{\circ}\text{C}$  pendant 120 minutes (méthode n°4).

Ces programmes sont repris dans le tableau 3.7. L'interdiffusion des filaments est observée via un microscope avec un agrandissement  $\times 4$ , relié à une caméra, et des images sont acquises à l'aide du programme *analySIS* toutes les cinq minutes. Lorsqu'il est observé qu'un filament ne diffuse plus dans la résine car il a totalement diffusé ou que la résine a réticulé, l'observation est arrêtée.

N°	$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$v_{chauffe}$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$t_{iso}$ (min)	$t_{sub-MD}$ (min)
1	120	120	0	300	-
2	130	130	0	300	-
3	30	180	2	-	120
4	30	180	5	-	120

TABLE 3.7 – Températures initiales ( $T_i$ ) et finales ( $T_f$ ), vitesses de chauffe ( $v_{chauffe}$ ), temps de l'isotherme ( $t_{iso}$ ) dans le cas d'isothermes et temps de l'isotherme subséquente ( $t_{sub-MD}$ ) dans le cas des montées dynamiques des différentes méthodes utilisées pour la platine chauffante.

L'analyse d'images se fait avec le logiciel *analySIS* à l'aide duquel les images sont acquises. Idéalement, le front de diffusion devrait être estimé en mesurant le diamètre du filament à différents instants pendant sa diffusion. Cependant, il s'avère difficile d'évaluer ce diamètre pour deux raisons : comme illustré à la figure 3.15 qui reprend les images acquises à trois instants différents pour un filament de PKHH soumis à une isotherme de  $130^{\circ}\text{C}$ , le filament "disparaît" en diffusant dans la résine : il se dissout dans celle-ci et n'est plus visible. La deuxième raison

pour laquelle la mesure de la diffusion est difficile est que dans certains cas, la diffusion est telle que le filament sort du champ de la caméra. La figure 3.16 montre ce cas de figure pour un filament de PEI/PKHH 50/50 chauffé à  $120^{\circ}\text{C}$ .

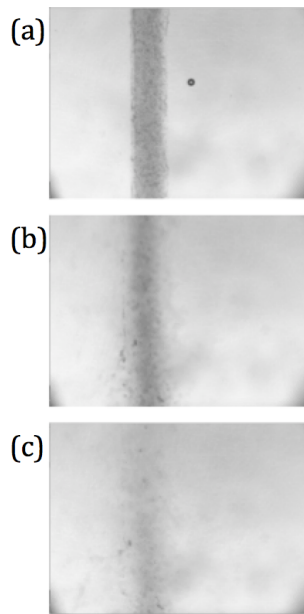


FIGURE 3.15 – Images acquises lors de la diffusion d'un filament de PKHH dans une goutte de résine RTM6 lors d'une isotherme à  $130^{\circ}\text{C}$  montrant la "disparition" du filament à (a) 0, (b) 45 et (c) 150 minutes.

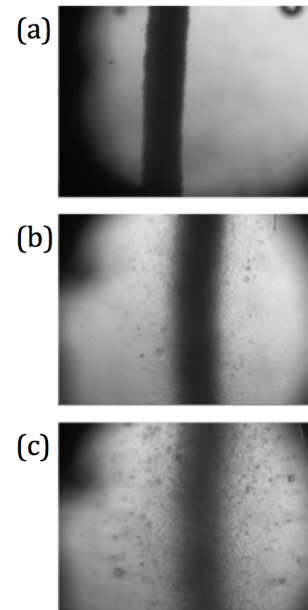


FIGURE 3.16 – Images acquises lors de la diffusion d'un filament de PEI/PKHH 50/50 dans une goutte de résine RTM6 lors d'une isotherme à  $120^{\circ}\text{C}$  montrant la diffusion du filament hors du champ de la caméra à (a) 0, (b) 45 et (c) 150 minutes.

En raison de ces difficultés, il a été décidé d'évaluer la diffusion du filament de façon indirecte, en mesurant le diamètre dit "résiduel" du filament, qui correspond à ce qui en reste pendant la diffusion. Une hypothèse selon laquelle plus un filament diffuse, plus son diamètre résiduel diminue est posée. La figure 3.17 illustre la mesure du diamètre résiduel du filament de PEI/PKHH 50/50 lors d'une isotherme à  $120^{\circ}\text{C}$ , pris en exemple à la figure 3.16.

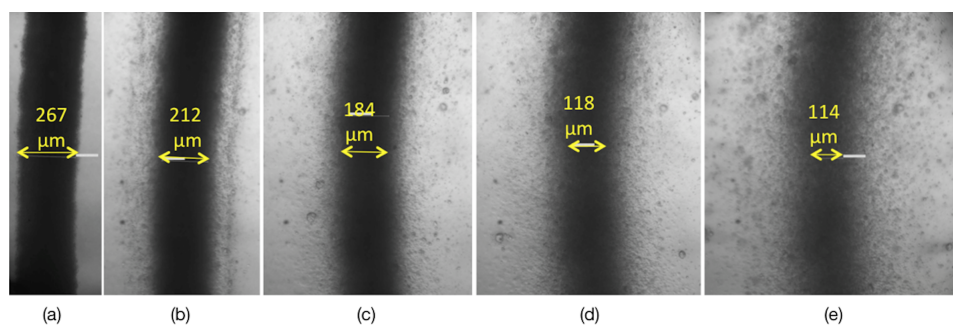


FIGURE 3.17 – Images acquises lors de la diffusion d'un filament de PEI/PKHH 50/50 lors d'une isotherme à  $120^{\circ}$  et illustration de la mesure du diamètre résiduel à (a) 0, (b) 20, (c) 45, (d) 95 et (e) 150 minutes.

Afin de comparer les différents filaments, leur diamètre initial est rapporté à une valeur de 100 et leur diamètre relatif au temps  $t$  est calculé selon la formule :

$$\frac{\varnothing_t}{\varnothing_i} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Où  $\varnothing_i$  est le diamètre initial du filament et  $\varnothing_t$  son diamètre au temps  $t$ .

Un code *MATLAB*<sup>®</sup> est ensuite utilisé pour représenter graphiquement l'évolution du diamètre en fonction du temps.

### 3.3.5 Spectroscopie Raman

Les lames de verre comprenant un filament de thermoplastique dans une goutte de résine ayant réticulé dans la platine chauffante sont gardées pour réaliser des analyses Raman. Un appareil Raman de la marque *Thermo Scientific*<sup>TM</sup> *DXR*<sup>TM2</sup> comprenant un dispositif de balayage laser (*DXR785 nm*) et couplé au logiciel *OMNIC* est utilisé pour faire une cartographie des lames de verre afin de déterminer le profil de diffusion des filaments. La cartographie se fait le long d'un segment centré sur le filament et perpendiculairement à ce dernier, allant de - 1000 à 1000  $\mu\text{m}$ , avec un pas de 10  $\mu\text{m}$ . L'objectif utilisé a un agrandissement x50. La figure 3.18 schématise le mode opératoire.

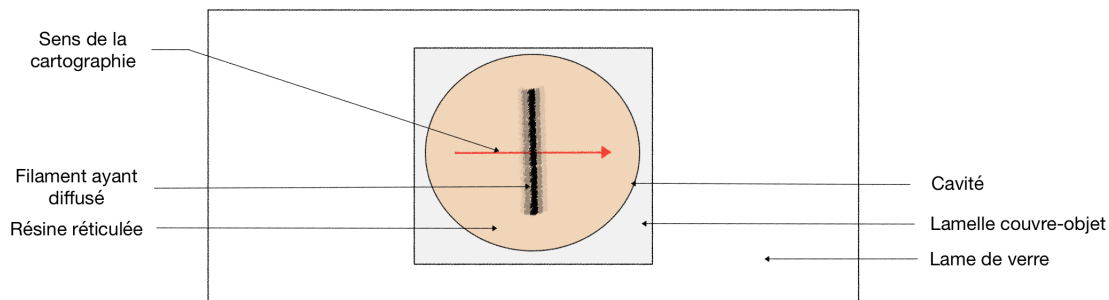


FIGURE 3.18 – Schéma représentatif d'une lame obtenue par diffusion d'un filament de thermoplastique dans une goutte de résine chauffée sur une platine chauffante et utilisée pour la cartographie par spectroscopie Raman.

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre Raman repose sur l'excitation du matériau suite à son irradiation par une source de lumière monochromatique de type laser. Un détecteur collecte la lumière diffusée et le spectre obtenu est caractéristique des vibrations des édifices atomiques de la molécule concernée.

Le PKHH, le PEI et le PESOH purs sont préalablement analysés afin d'en déterminer les pics caractéristiques. Ensuite, les filaments de PKHH, PEI, PESOH, PEI/PKHH 50/50 et PESOH/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la résine selon la méthode 1 (isotherme à 120°C) sont cartographiés.

En chaque point analysé, le rapport des pics caractéristiques des thermoplastiques sur celui de la résine est évalué ce qui permet de réaliser un profil de concentration le long du segment analysé.

### 3.3.6 Tests de flexion à trois points

Des éprouvettes SENB sont réalisées à partir des mélanges modèles ayant subi le programme de cuisson de la figure 3.11. Ce sont des mélanges créés à partir de films de PKHH, PEI et PESOH purs ainsi que des mélanges PEI/PKHH 50/50 et PESOH/PKHH 50/50. Les dimensions caractéristiques de ces éprouvettes valent  $14\text{ mm}$  pour la largeur  $W$ ,  $7\text{ mm}$  pour l'épaisseur  $B$  et la séparation entre les points d'appui vaut  $56\text{ mm}$ .

Des tests de flexion à trois points sont ensuite réalisés à l'aide d'une machine présente à CERTECH, celle de l'UCL ne pouvant être utilisée à cause d'un problème technique. La température de la pièce est de  $23^\circ\text{C}$  et la vitesse de déformation de l'éprouvette de  $1\text{ mm}/\text{min}$ . Enfin, la ténacité est calculée via la méthode expliquée à la section 2.1.6.4.

### 3.3.7 SEM

Après que les éprouvettes SENB ont été rompues suite aux tests de flexion à trois points, des observations au microscope électronique à balayage SEM (*scanning electron microscopy*) des faciès de rupture des éprouvettes sont réalisées afin de déterminer les mécanismes ténacifiants entrant en jeu. Le microscope SEM du laboratoire est de la marque *JEOL 7600F* de la firme *JEOL*.

La microscopie électronique à balayage consiste à bombarder la surface d'un matériau par un faisceau d'électrons issus de l'émission thermoélectronique d'un filament de tungstène. Les électrons ayant une longueur d'onde inférieure aux photons, la résolution d'un tel appareil est meilleure que celle d'un microscope optique. Ces électrons entrent en contact avec la matière et en éjectent des électrons peu liés de la bande de conduction appelés électrons secondaires. Ces électrons secondaires ont une faible énergie c'est pourquoi seuls ceux produits en surface peuvent sortir de l'échantillon, comme l'indique la figure 3.19. Ces électrons secondaires sont accélérés et le signal détecté est amplifié. Les électrons secondaires provenant de la surface de l'échantillon balayé sont très sensibles aux variations de la surface ce qui permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon [83].

Les échantillons doivent être conducteurs afin d'éviter le phénomène de charge dû à une accumulation des électrons qui a pour conséquence une surbrillance et une déviation du faisceau. C'est pour cela que la surface est recouverte d'une couche conductrice de platine. Ceci est réalisé avec un appareil *Plassys MP500S* dans une chambre *Cressington 280HR*. Aussi, un système de pompe à vide permet d'éviter l'élargissement du faisceau et un bruit de fond trop important.

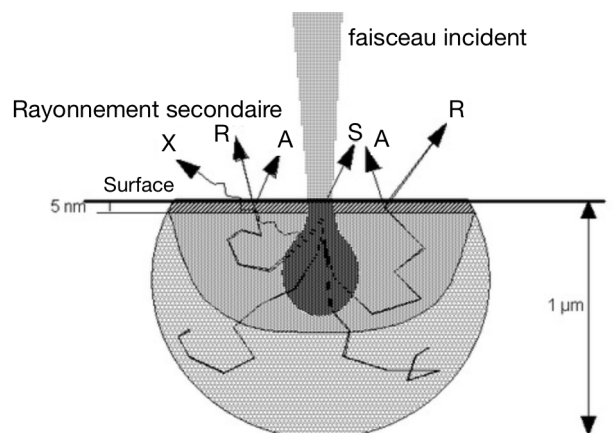


FIGURE 3.19 – Schéma représentatif de la production d'électrons secondaires par bombardement de la surface d'un matériau par un faisceau d'électrons [83].

## Chapitre 4

# Résultats et discussion

Ce chapitre-ci a pour objectif de présenter les résultats obtenus suite aux différentes expériences réalisées ainsi que de les interpréter. La description des résultats sera donc accompagnée d'une discussion qui les interprète en s'appuyant sur la théorie et l'état de l'art exposés au début de ce travail mais aussi en mettant les différents résultats en relation entre eux. Ce chapitre est découpé en trois parties.

La première section a pour but de caractériser les mélanges TP/TP de PEI/PKHH et PESOH/PKHH. Il s'agit tant d'une caractérisation morphologique que thermique. La caractérisation morphologique d'une part est réalisée par le biais d'observations au microscope optique. L'influence de la composition et des conditions de mise en œuvre sur la morphologie est investiguée. D'autre part, les propriétés thermiques sont analysées via des tests DSC et DMA. L'influence de la composition et des conditions de mise en œuvre sur les propriétés thermiques est également évaluée ainsi que le type de miscibilité des mélanges. Les propriétés thermiques seront mises en relation avec la morphologie observée pour établir un lien entre ces deux dernières.

Dans un deuxième temps, les résultats obtenus suite à l'interdiffusion dans la résine RTM6 des différents filaments sont exposés. Ces filaments sont les trois thermoplastiques purs et les deux mélanges PEI/PKHH 50/50 et PESOH/PKHH 50/50 allongés par la micro-fileuse. L'étude de l'interdiffusion basée sur la mesure du diamètre résiduel est mise en relation avec les profils de diffusion obtenus à l'aide du Raman des filaments cartographiés. Cette étude vise à sélectionner le programme de cuisson des mélanges modèles optimal qui permettra la diffusion maximale des filaments avant la réticulation de la résine.

La troisième et dernière section traite enfin des mélanges modèles. Les éprouvettes SENB démoulées et usinées sont soumises à des tests de flexion à trois points pour évaluer leur ténacité. L'influence de la nature des thermoplastiques ajoutés sur la ténacité de la résine est étudiée et les mécanismes de ténacification sont analysés par des observations au SEM.

## 4.1 Caractérisation des mélanges TP/TP

Un certain nombre de mélanges de thermoplastiques sous forme de filaments réalisés par la DSM ont été caractérisés morphologiquement et thermiquement. Cette section expose puis discute les résultats obtenus.

### 4.1.1 Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique consiste à identifier si les mélanges sont miscibles ou non, à étudier l'évolution de la morphologie avec la composition et les conditions de mise en œuvre mais aussi la distribution de phases dans le cas de mélanges immiscibles.

#### 4.1.1.1 Effet de la composition

Tout d'abord, l'influence de la composition est étudiée pour les mélanges de PEI/PKHH et de PESOH/PKHH. Tous ces mélanges sont mis en œuvre dans des conditions identiques, qui sont une température de 280°C, un temps de malaxage de cinq minutes et une vitesse de cisaillement des vis de 100 *rpm*.

**PEI/PKHH** Les observations microscopiques de mélanges PEI/PKHH pour différentes compositions sont reprises à la figure 4.1. Pour rappel, l'ensemble de ces échantillons ont été mis en œuvre dans les mêmes conditions, à savoir à une température de 280°C, pendant une durée de malaxage de cinq minutes et avec une vitesse de cisaillement des vis de 100 *rpm*. Cette figure donne également des informations sur le pourcentage de phase dispersée et sa constitution.

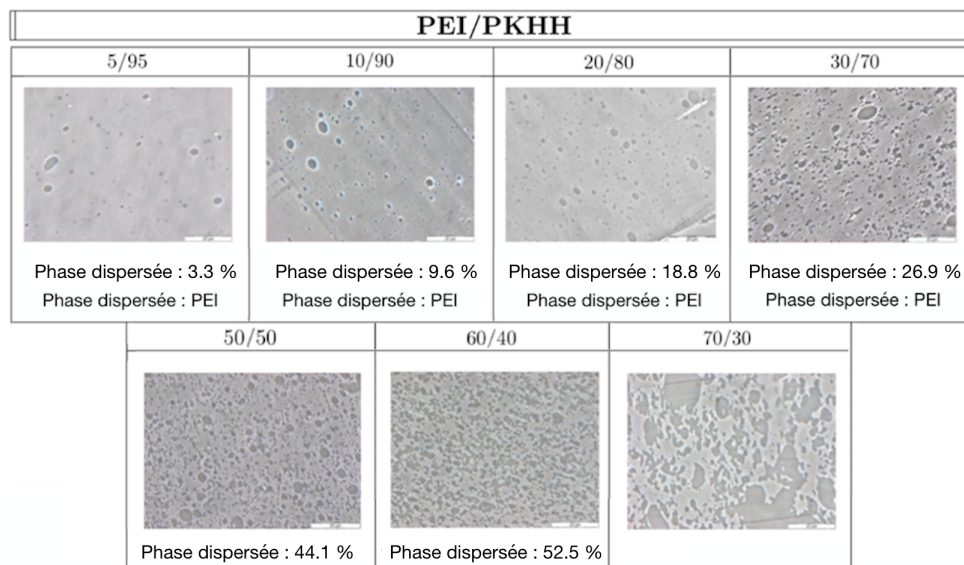


FIGURE 4.1 – Evolution de la morphologie avec la composition pour des mélanges PEI/PKHH 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 60/40 et 70/30. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm.

Cette figure montre que l'ensemble des compositions étudiées - du PEI/PKHH 5/95 au PEI/PKHH 70/30 - présentent une morphologie biphasique. Cela signifie qu'un déphasage a lieu dès la proportion 5/95 et persiste jusqu'à la proportion 70/30. Etant donné qu'aucun mélange ayant une proportion en PEI inférieure à 5% ou supérieure à 70% n'a été réalisé, il n'est

pas possible de dire à quelles compositions ont lieu les séparations de phase.

Cette morphologie biphasique est constituée de nodules dispersés dans une matrice pour les compositions allant de 5/95 à 50/50. L'analyse de phases informe que les mélanges ont été réalisés à  $\pm 12\%$  dans les proportions souhaitées, sauf pour le mélange PEI/PKHH 5/95 où la phase dispersée a une proportion inférieure de 34% aux 5% souhaités.

L'analyse de phases donne en outre une information sur la phase dispersée par correspondance avec la composition des mélanges : les mélanges PEI/PKHH 5/95 à PEI/PKHH 30/70 ont une proportion en phase dispersée qui correspond à la proportion en PEI de ces mélanges. Il en est déduit que le PEI constitue la phase dispersée alors que le PKHH constitue la phase continue. Cette analyse est en accord avec l'observation que plus la proportion en PEI augmente, plus le nombre de nodules augmente. Ces nodules ont un diamètre allant de 1 à 5  $\mu m$ . L'analyse de phases du mélange 50/50 ne permet pas d'identifier chacune des deux phases étant donné la symétrie de la composition mais à 30 % et 50% de PEI, les nodules sont de moins en moins bien définis et commencent à s'agglomérer. A 60% de PEI, les deux phases commencent à s'interpénétrer tandis qu'à 70% de PEI, une morphologie co-continue est observée, ce qui indique une inversion de phase aux compositions suivantes. A la composition 50/50, l'inversion de phase n'a donc pas encore eu lieu et la phase dispersée est constituée de nodules de PEI.

**PESOH/PKHH** Les observations microscopiques de mélanges PESOH/PKHH pour différentes compositions sont reprises à la figure 4.2. Pour rappel, tous ces échantillons ont été mis en œuvre à une température de 280°C, pendant une durée de malaxage de cinq minutes et avec une vitesse de cisaillement des vis de 100 rpm. Comme dans le cas des mélanges PEI/PKHH, cette figure donne le pourcentage de phase dispersée et sa constitution.

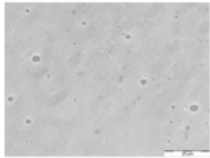
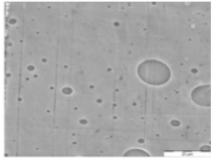
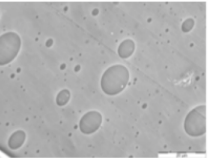
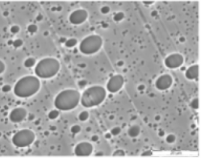
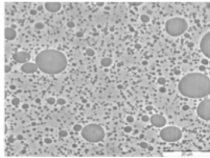
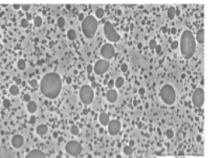
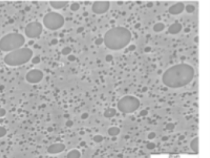
PESOH/PKHH			
5/95	10/90	20/80	30/70
			
Phase dispersée : 5.3% Phase dispersée : PESOH	Phase dispersée : 9.1% Phase dispersée : PESOH	Phase dispersée : 18.4% Phase dispersée : PESOH	Phase dispersée : 27.2% Phase dispersée : PESOH
50/50		60/40	70/30
			
Phase dispersée : 50.1%		Phase dispersée : 43.0% Phase dispersée : PKHH	Phase dispersée : 33.0% Phase dispersée : PKHH

FIGURE 4.2 – Evolution de la morphologie avec la composition pour des mélanges PESOH/PKHH 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, 60/40 et 70/30. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm.

De même que pour le PEI/PKHH, toutes les compositions des mélanges PESOH/PKHH allant de 5/95 à 70/30 ont une morphologie biphasique, ce qui signifie que le déphasage a déjà

eu lieu pour ces compositions. Ici, les compositions sont respectées à 10% près. La taille des nodules varie de 2 à 14  $\mu m$  et selon le même raisonnement que précédemment, le PESOH constitue initialement la phase dispersée. Cependant, la co-continuité n'est pas visible sur cette figure mais l'analyse de phases réalisée à l'aide du logiciel *ImageJ* permet de situer cette dernière. En effet, la phase dispersée dans le mélange 30/70 correspond au PESOH alors qu'il s'agit de PKHH dans le mélange 60/40. La proportion en phase dispersée du mélange 50/50 ne permet pas de déterminer quel TP constitue quelle phase et la conclusion qui en est tirée est que la co-continuité se produit entre les compositions 30/70 et 50/50 ou entre 50/50 et 60/40.

Deux points supplémentaires sont à noter : tout d'abord, la taille importante des nodules qui atteignent 14  $\mu m$  de diamètre. Cela peut s'expliquer par le phénomène de coalescence ou par le mûrissement d'Ostwald dans lequel de grosses particules grandissent aux dépens des plus petites. Ensuite, la mise en œuvre de ces mélanges a été complexe, notamment ceux contenant plus de 50% de PESOH. En effet, le PESOH fourni sous forme de poudre très fine s'accroche à l'entrée et aux vis de l'extrudeuse.

Il est possible d'interpréter la taille importante des nodules de PESOH (2 à 14  $\mu m$ ) en comparaison avec les nodules de PEI (1 à 5  $\mu m$ ) comme le signe d'une affinité moins bonne entre le PESOH et le PKHH qu'entre le PEI et le PKHH, et donc d'une moins bonne compatibilité.

#### 4.1.1.2 Effet du temps de malaxage

L'influence du temps de malaxage sur la morphologie, autrement dit le temps où le mélange de thermoplastiques reste dans la DSM, est également étudiée. Pour chacun des mélanges de PEI/PKHH et de PESOH/PKHH, ce sont les morphologies des compositions 30/70 et 50/50 qui sont observées au microscope pour des temps de malaxage de 5 et 20 minutes. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées, c'est-à-dire que la température est de 280°C et la vitesse de cisaillement des vis de 100 *rpm*.

**PEI/PKHH** Les observations microscopiques de mélanges PEI/PKHH étant resté 5 minutes et 20 minutes dans l'extrudeuse sont données à la figure 4.3 et à la figure 4.4 pour un mélange PEI/PKHH 30/70 et un mélange PEI/PKHH 50/50 respectivement. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées.

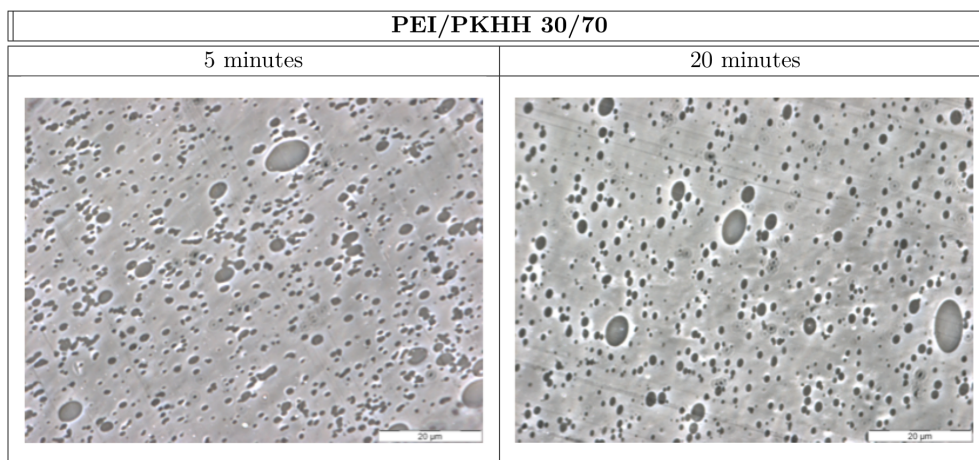


FIGURE 4.3 – Evolution de la morphologie de mélanges PEI/PKHH 30/70 avec le temps. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement :  $\times 100$ , conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 et 20 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 *rpm*.

Cette figure montre que, lorsque le mélange PEI/PKHH 30/70 reste dans l'extrudeuse 15 minutes supplémentaires, les nodules ont une forme mieux définie et plus régulière. Il se peut que le mélange à 5 minutes de malaxage n'ait pas atteint l'équilibre thermodynamique et que laisser le mélange plus longtemps dans l'extrudeuse permette d'atteindre cet état.

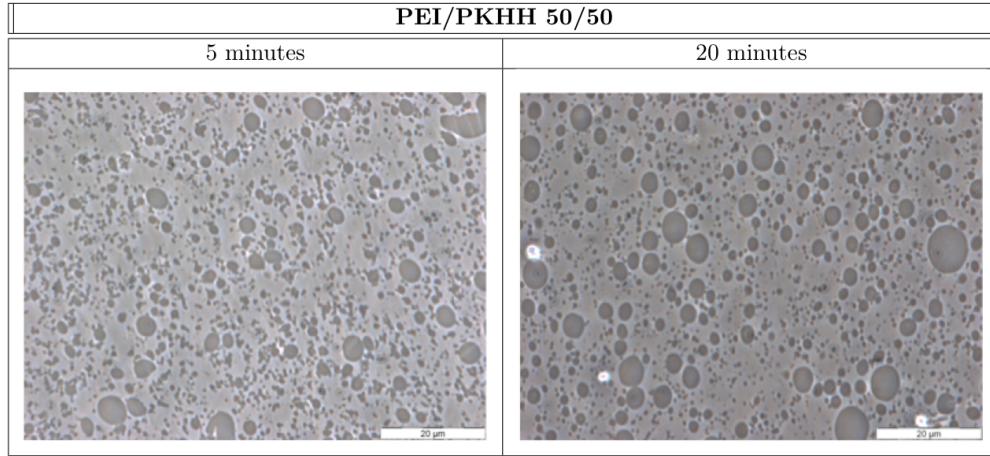


FIGURE 4.4 – Evolution de la morphologie de mélanges PEI/PKHH 50/50 avec le temps. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 et 20 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm.

Pour le mélange PEI/PKHH 50/50, la même observation peut être faite : il semble que le temps améliore la sphéricité des nodules.

**PESOH/PKHH** Les observations microscopiques de mélanges PESOH/PKHH étant resté 5 minutes et 20 minutes dans l'extrudeuse sont données à la figure 4.5 et à la figure 4.6 pour un mélange PESOH/PKHH 30/70 et un mélange PESOH/PKHH 50/50 respectivement. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées.

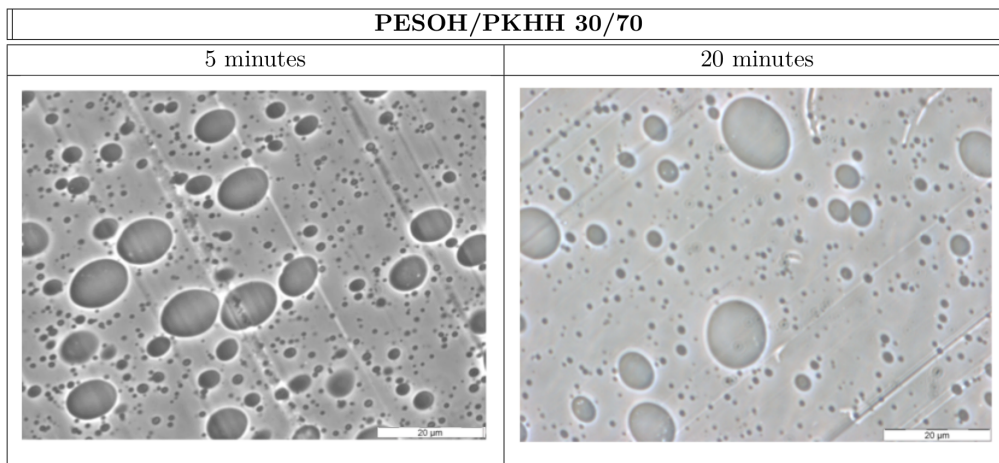


FIGURE 4.5 – Evolution de la morphologie de mélanges PESOH/PKHH 30/70 avec le temps. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 et 20 min, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm.

Aucune différence marquante n'est notée concernant les deux images ci-dessus sur le mélange PESOH/PKHH 30/70. De même pour la figure 4.6 ci-après, le temps ne semble pas avoir d'effet

sur la morphologie du mélange PESOH/PKHH 50/50.

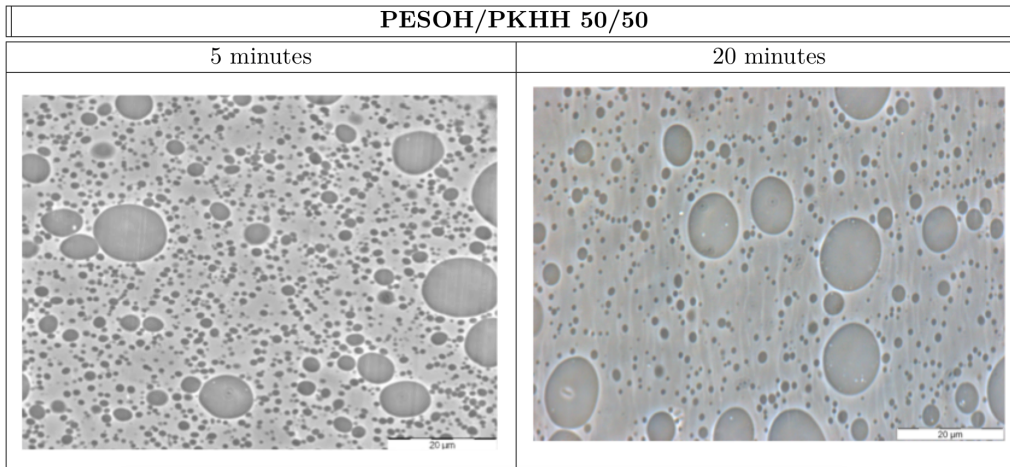


FIGURE 4.6 – Evolution de la morphologie de mélanges PESOH/PKHH 50/50 avec le temps. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 et 20 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm.

#### 4.1.1.3 Effet de la température de mise en œuvre

L'influence de la température de mise en œuvre sur la morphologie est étudiée également. Pour cela, chacun des mélanges de PEI/PKHH 30/70 et de PESOH/PKHH 30/70 sont mis en œuvre à 280°C et à 310°C puis observés au microscope optique. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées, c'est-à-dire que le temps de malaxage est de cinq minutes et la vitesse de cisaillement des vis de 100 rpm.

**PEI/PKHH** Les observations microscopiques de mélanges PEI/PKHH 30/70 mis en œuvre à 280°C et 310°C sont données à la figure 4.7. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées.

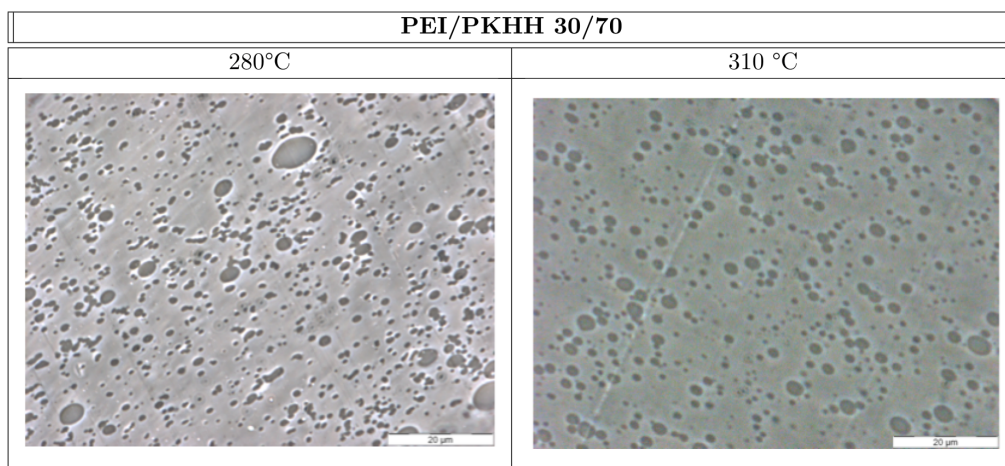


FIGURE 4.7 – Evolution de la morphologie de mélanges PEI/PKHH 30/70 avec la température. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C et 310°C, temps de malaxage : 5 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm.

Mis en œuvre à 310°C, le mélange PEI/PKHH 30/70 présente des nodules plus réguliers qu'à 280°C.

**PESOH/PKHH** Les observations microscopiques de mélanges PESOH/PKHH 30/70 mis en œuvre à 280°C et 310°C sont données à la figure 4.8. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées.

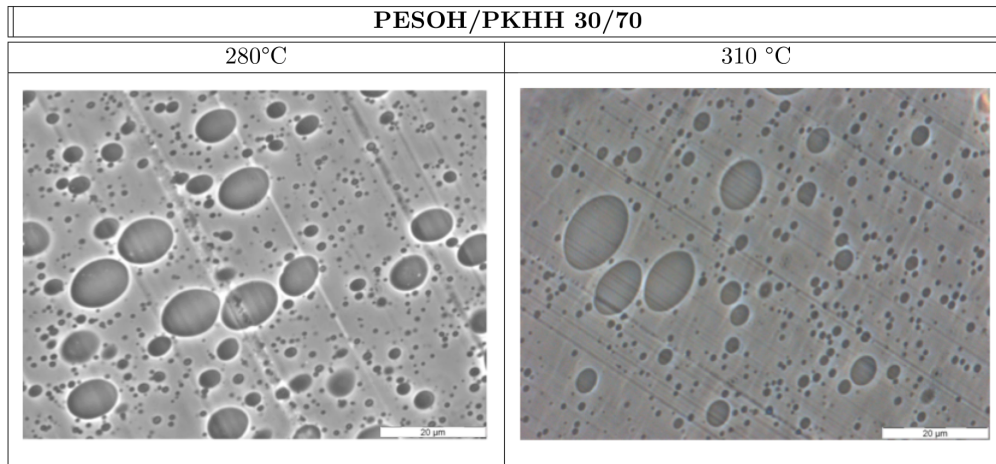


FIGURE 4.8 – Evolution de la morphologie de mélanges PESOH/PKHH 30/70 avec la température. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C et 310°C, temps de malaxage : 5 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 rpm.

En ce qui concerne le PESOH/PKHH, la température de mise en œuvre n'a pas d'effet sur la morphologie obtenue.

#### 4.1.1.4 Effet de la vitesse de cisaillement des vis

Enfin, l'influence de la vitesse de cisaillement des vis sur la morphologie est analysée. De même que pour l'étude de l'influence de la température, ce sont les mélanges de PEI/PKHH 30/70 et de PESOH/PKHH 30/70 qui sont investigués. Ces deux derniers sont mis en œuvre avec une vitesse de cisaillement des vis de 100 *rpm* et 250 *rpm* puis observés au microscope optique. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées, c'est-à-dire que le temps de malaxage est de cinq minutes et la température de mise en œuvre de 280°C.

**PEI/PKHH** Les observations microscopiques de mélanges PEI/PKHH 30/70 mis en œuvre avec une vitesse de cisaillement des vis de 100 et 250 *rpm* sont données à la figure 4.9. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées.

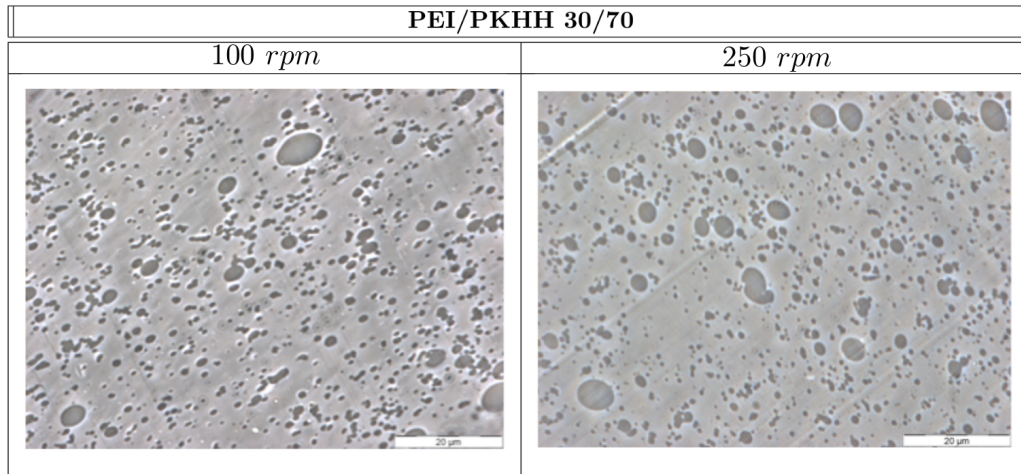


FIGURE 4.9 – Evolution de la morphologie de mélanges PEI/PKHH 30/70 avec la vitesse de cisaillement des vis. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 et 250 rpm.

Aucune différence particulière n'est visible sur la figure 4.9 entre la vitesse de 100 et de 250 rpm pour le PEI/PKHH 30/70.

**PESOH/PKHH** Les observations microscopiques de mélanges PESOH/PKHH 30/70 mis en œuvre avec une vitesse de cisaillement des vis de 100 et 250 rpm sont données à la figure 4.10. Les autres conditions de mise en œuvre restent inchangées.

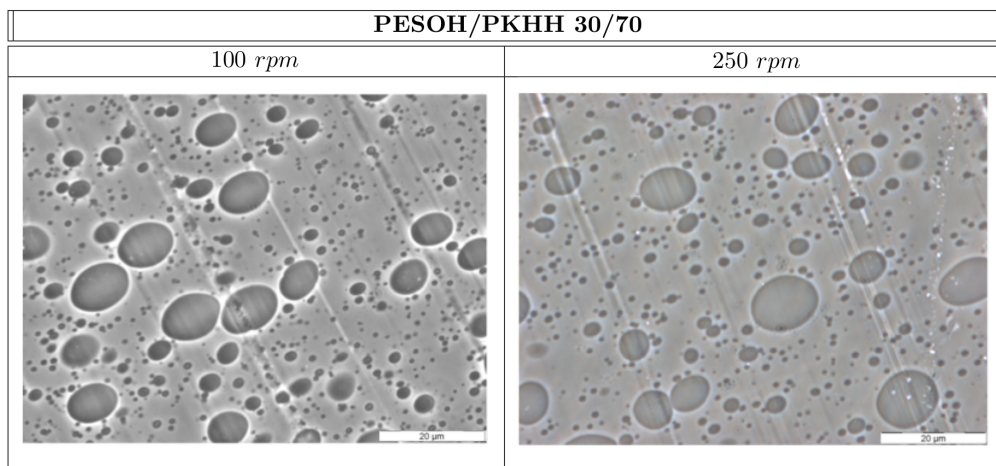


FIGURE 4.10 – Evolution de la morphologie de mélanges PESOH/PKHH 30/70 avec la vitesse de cisaillement des vis. Epaisseur des coupes : 300 nm, agrandissement : x100, conditions de mise en œuvre : température : 280°C, temps de malaxage : 5 minutes, vitesse de cisaillement des vis : 100 et 250 rpm.

Pour finir, le mélange PESOH/PKHH ne présente pas non plus de changement de morphologie notable lorsque la vitesse de cisaillement des vis est augmentée.

#### 4.1.1.5 Comparaison PEI/PKHH et PESOH/PKHH

En conclusion de cette étude morphologique, les mélanges de PEI/PKHH et de PESOH/PKHH présentent une morphologie biphasique constituée de nodules dont la taille est plus importante dans le cas du PESOH/PKHH. Cette différence est expliquée par le phénomène appelé mûrissement d'Ostwald et est le signe d'une meilleure compatibilité entre le PEI et le PKHH qu'entre le PESOH et le PKHH. La co-continuité a lieu à la composition 70/30 pour le PEI/PKHH dans les conditions de mise en œuvre imposées mais la co-continuité dans le cas du PESOH/PKHH n'est pas observée. Une analyse de phases laisse néanmoins supposer qu'elle se produit entre les compositions PESOH/PKHH 30/70 et 50/50 ou entre les compositions 50/50 et 60/40.

Augmenter le temps ou la température de process mène à la formation de nodules plus réguliers dans le cas du PEI/PKHH qui peuvent être le signe d'une équilibration du mélange. Augmenter la vitesse de rotation des vis n'a en revanche pas d'effet et aucun des trois paramètres étudiés n'a d'influence sur les mélanges de PESOH/PKHH. Il se peut qu'un temps encore plus long ou une température encore plus importante soient nécessaires pour équilibrer le mélange.

#### 4.1.2 Caractérisation thermique

La caractérisation thermique des mélanges de thermoplastiques a été réalisée à l'aide de deux appareils : la DSC et la DMA qui ont été présentés à la section 3.3.2. L'objectif principal de cette caractérisation est de mesurer la ou les température(s) de transition vitreuse des mélanges, qui donnera une information sur l'état de miscibilité de ces derniers. Il s'agit également d'étudier l'évolution de la  $T_g$  avec les différents paramètres que sont la composition, le temps de malaxage et la température de mise en œuvre et enfin de mettre en relation les résultats obtenus avec la morphologie observée.

##### 4.1.2.1 Effet de la composition

Un exemple de thermogramme obtenu par DSC est donné à la figure 4.11. Il s'agit de la courbe obtenue pour le mélange PEI/PKHH 70/30.

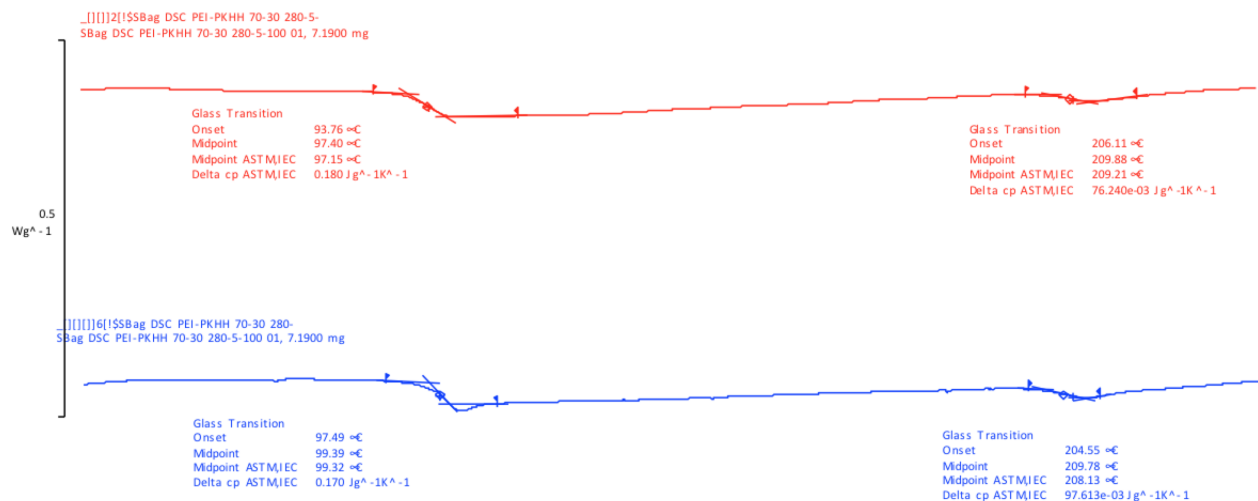


FIGURE 4.11 – Thermogramme DSC obtenu pour le mélange PEI/PKHH 70/30. La courbe rouge correspond à la première chauffe et la courbe bleue correspond à la deuxième chauffe.

Sur cet exemple, deux températures de transition vitreuse sont visibles, ce qui signifie que le mélange n'est pas homogène, comme le montrent les observations microscopiques. Comme expliqué précédemment, la deuxième chauffe est utilisée pour déterminer les  $T_g$ . Ainsi, la première température de transition vitreuse vaut 99.4°C - elle correspond au PKHH - et la deuxième vaut 209.8°C - elle correspond au PEI.

De même, la figure 4.12 est un exemple de thermogramme obtenu par DMA. Il s'agit de la courbe obtenue pour le mélange PEI/PKHH 70/30 également.

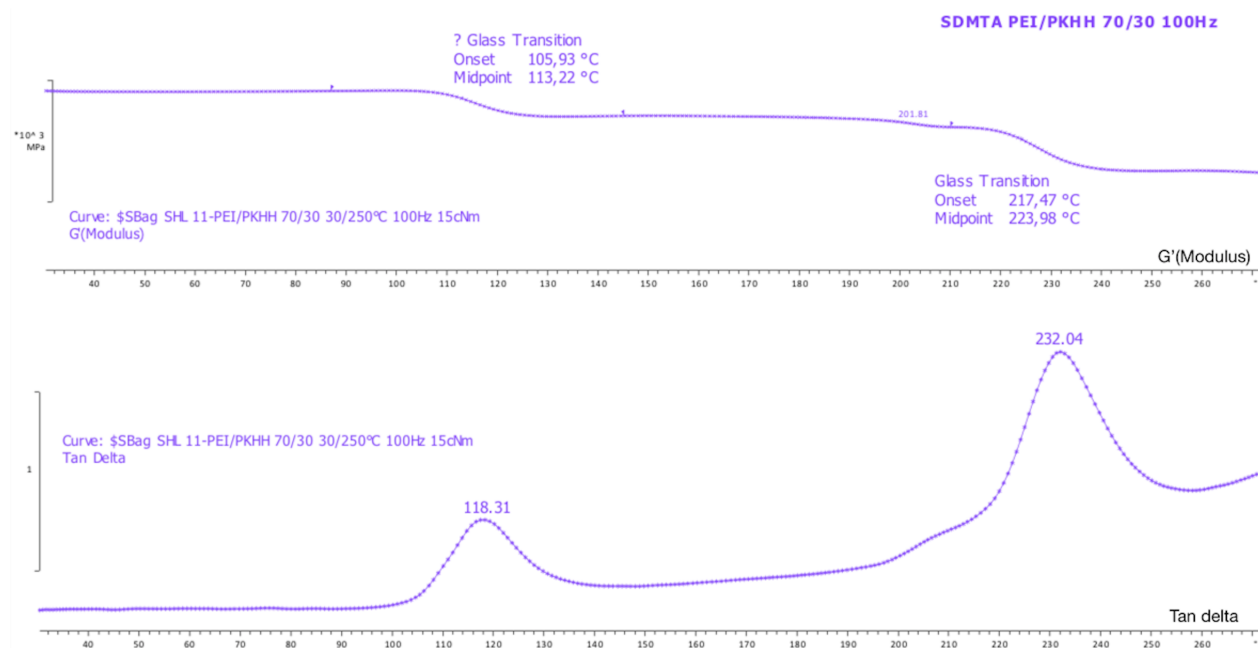


FIGURE 4.12 – Thermogramme DMA obtenu pour le mélange PEI/PKHH 70/30. La courbe du haut donne le module de conservation et celle du bas le facteur d'amortissement.

De même qu'obtenu par DSC, deux températures de transition vitreuse sont visibles. Comme expliqué précédemment, le pic du facteur d'amortissement est utilisé pour déterminer les  $T_g$ . Ainsi, la première température de transition vitreuse vaut 118.31°C - elle correspond au PKHH - et la deuxième vaut 232.04°C - elle correspond au PEI. Il est normal que les  $T_g$  obtenues par DSC et DMA soient différentes car c'est une propriété qui dépend de la méthode utilisée.

Afin de détecter une miscibilité partielle, l'évolution de la  $T_g$  du PKHH - ou inversement celle du PEI ou du PESOH - dans le mélange avec la composition peut être mesurée. En effet, dans l'étude de *V. B. Singh, D. J. Walsh*, 1986 [28] citée plus haut, un décalage des températures de transition vitreuse d'un mélange par rapport aux composés purs est un signe de miscibilité partielle. Aussi, la figure 2.29 montre que deux températures de transition vitreuse, plus proches que celles des composants, sont observées pour un mélange à miscibilité partielle.

**PEI/PKHH** La figure 4.13 représente graphiquement l'évolution de la température de transition vitreuse du PKHH lors de la deuxième chauffe avec le pourcentage de PEI, obtenue par DSC.

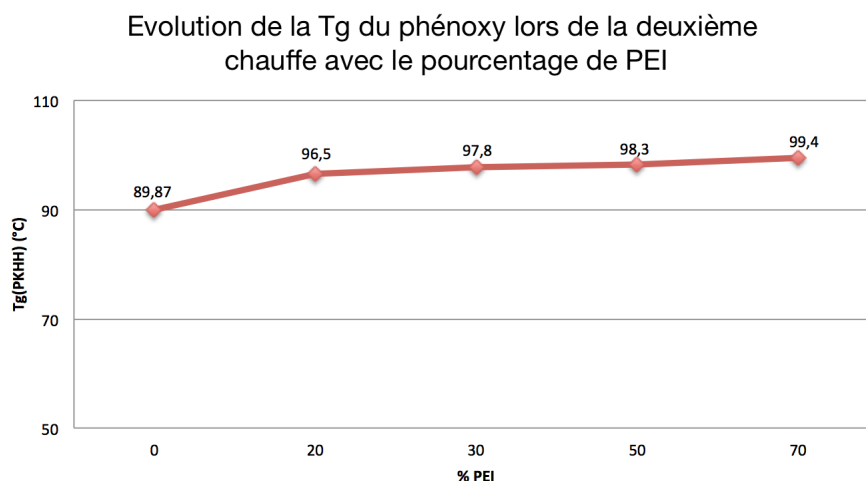


FIGURE 4.13 – Evolution de la température de transition vitreuse du phénoxy mesurée par DSC lors de la deuxième chauffe avec le pourcentage de PEI.

Ce graphe indique une augmentation de la  $T_g$  du PKHH d'environ  $8^\circ\text{C}$  avec l'ajout de PEI, puis un plateau à environ  $98^\circ\text{C}$  dans la lacune de miscibilité. Cela représente une augmentation de 9% de la  $T_g$  du PKHH qui est interprétée comme un signe de miscibilité partielle du mélange PEI/PKHH.

Malheureusement, la DSC n'est pas assez sensible pour détecter la  $T_g$  du PEI ou du PESOH dans les mélanges PEI/PKHH et PESOH/PKHH. Le seul mélange pour lequel elle a été détectée est celui de la figure 4.11. En revanche, la DMA qui est plus sensible permet d'obtenir le graphe de la figure 4.14 ci-dessous qui représente l'évolution de la température de transition vitreuse du PEI avec le pourcentage de phénoxy. Il est à noter que seules deux températures de transition vitreuse ont été détectées, qui correspondent aux mélanges PEI/PKHH 70/30 et PEI/PKHH 50/50.

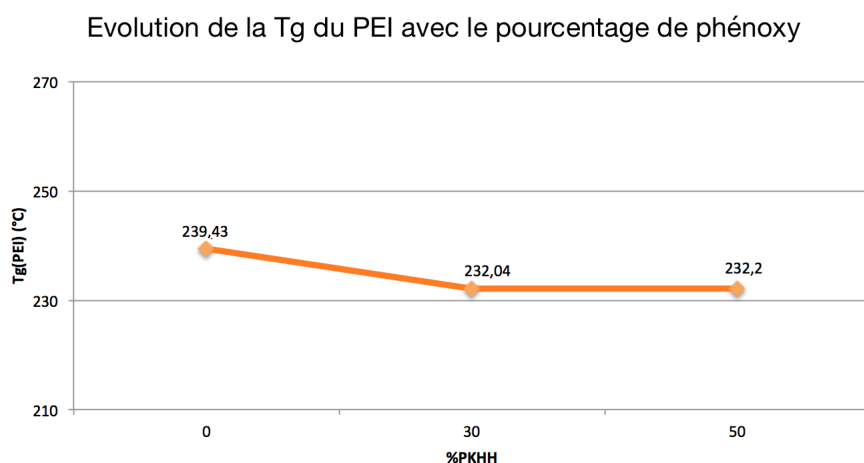


FIGURE 4.14 – Evolution de la température de transition vitreuse du PEI mesurée par DMA avec le pourcentage de PKHH.

Un signe de miscibilité partielle peut également être déduit de cette figure car il est observé que la  $T_g$  du PEI diminue d'environ  $7^\circ\text{C}$  lorsqu'il est mélangé au PKHH et atteint à plateau à environ  $232^\circ\text{C}$  dans la lacune de miscibilité. Il s'agit d'une diminution de 3% de la  $T_g$  du PEI.

**PESOH/PKHH** La figure 4.15 représente graphiquement l'évolution de la température de transition vitreuse du phénoxy lors de la deuxième chauffe avec le pourcentage de PESOH, obtenue par DSC.

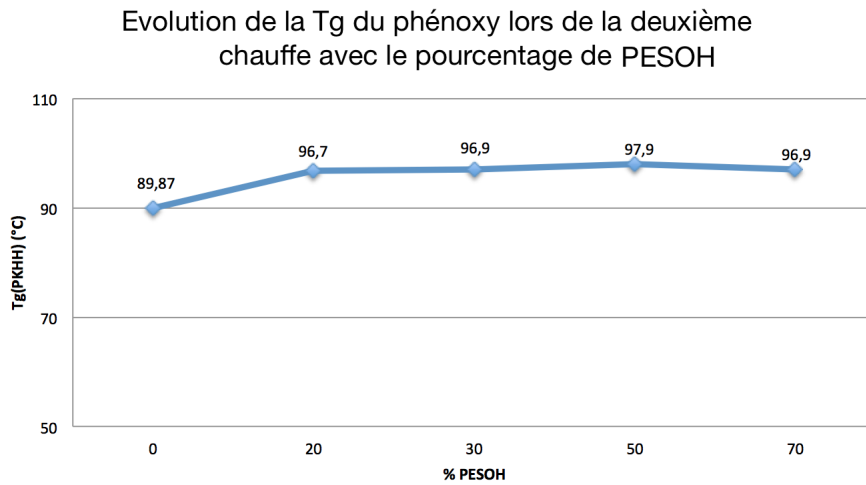


FIGURE 4.15 – Evolution de la température de transition vitreuse du phénoxy mesurée par DSC lors de la deuxième chauffe avec le pourcentage de PESOH

Il est possible de noter que la  $T_g$  du PKHH est augmentée d'environ  $7^\circ\text{C}$  lorsqu'il est mélangé au PESOH. Elle se stabilise ensuite à une température de  $97^\circ\text{C}$  dans la lacune de miscibilité. Il s'agit donc d'une augmentation de  $8\%$  de la  $T_g$  du PKHH. Tout comme pour le PEI/PKHH, cette augmentation est interprétée comme un signe de miscibilité partielle pour le mélange PESOH/PKHH.

Tout comme pour les mélanges PEI/PKHH, la figure 4.16 représente l'évolution de la température de transition vitreuse du PESOH avec le pourcentage de phénoxy mesurée par DMA.

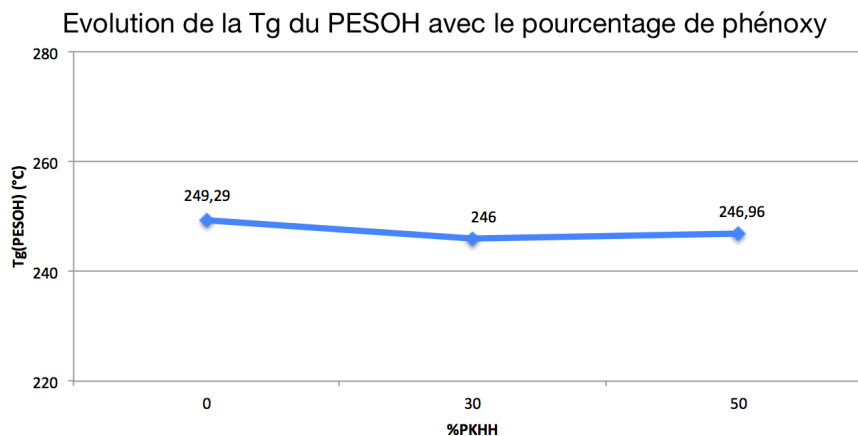


FIGURE 4.16 – Evolution de la température de transition vitreuse du PESOH mesurée par DMA avec le pourcentage de PKHH.

Ce graphe montre une diminution d'environ  $2.8^\circ\text{C}$  de la  $T_g$  du PESOH avec l'ajout de PKHH puis un plateau à  $246.5^\circ\text{C}$ . Il s'agit d'une diminution de  $1.1\%$  qui est interprétée comme un signe de miscibilité partielle du mélange PESOH/PKHH.

#### 4.1.2.2 Effet du temps de malaxage et de la température de mise en œuvre

Les influences du temps de malaxage et de la température de mise en œuvre sur les températures de transition vitreuse sont étudiées pour les mélanges PEI/PKHH et PESOH/PKHH en proportions 30/70.

**PEI/PKHH** Le tableau 4.1 donne la  $T_g$  du phénoxy mesurée par DSC lors de la deuxième chauffe pour un mélange PEI/PKHH 30/70 sous diverses conditions. Pour rappel, la température de transition vitreuse du PKHH pur est de 89.87°C. Ce tableau reprend le mélange PEI/PKHH 30/70 dont la température de mise en œuvre est de 280°C, le temps de malaxage de cinq minutes et la vitesse de cisaillement des vis de 100 rpm. Pour étudier l'effet de la température, la ligne suivante correspond à une température de mise en œuvre de 310°C, les autres paramètres étant les mêmes que la première ligne. Enfin, pour étudier l'effet du temps de malaxage, la dernière ligne correspond à un temps de malaxage de 20 minutes, les autres paramètres étant les mêmes que la première ligne.

<b>PKHH</b>		
<b>Conditions de mise en œuvre</b>	$T_g$ du PKHH (°C)	$\nearrow$ (%)
280°C - 5 min - 100 rpm	89.87	-
<b>PEI/PKHH 30/70</b>		
<b>Conditions de mise en œuvre</b>	$T_g$ du PKHH (°C)	$\nearrow$ (%)
280°C - 5 min - 100 rpm	97.8	+8.8
<b>310°C</b> - 5 min - 100 rpm	97.9	+8.9
280°C - <b>20 min</b> - 100 rpm	98.3	+9.4

TABLE 4.1 – Evolution de la température de transition vitreuse du PKHH mesurée par DSC lors de la deuxième chauffe pour un mélange PEI/PKHH 30/70 avec la température et le temps de malaxage et pourcentage d'augmentation par rapport au PKHH.

Dans les mêmes conditions de mise en œuvre (280°C - 5 min - 100 rpm), mélanger le PEI au PKHH en proportions 30/70 augmente la  $T_g$  du PKHH de 8.8%. Ce tableau montre qu'augmenter la température de mise œuvre à 310°C n'a pas d'impact sur cette  $T_g$ . Augmenter le temps de malaxage a un effet légèrement plus marqué avec une augmentation de la  $T_g$  du PKHH de 9.4% mais cette différence n'est pas significative. Ainsi, augmenter le temps de malaxage ou la température de mise en œuvre n'a pas d'effet sur la  $T_g$  du PKHH.

**PESOH/PKHH** Le tableau 4.2 donne la  $T_g$  du phénoxy mesurée par DSC lors de la deuxième chauffe pour un mélange PESOH/PKHH 30/70 sous diverses conditions. De même que pour le PEI/PKHH, ce tableau montre l'effet de la température de mise en œuvre et du temps de malaxage.

PKHH		
Conditions de mise en œuvre	$T_g$ du PKHH (°C)	$\nearrow$ (%)
280°C - 5 min - 100 rpm	89.87	-
PESOH/PKHH 30/70		
Conditions de mise en œuvre	$T_g$ du PKHH (°C)	$\nearrow$ (%)
280°C - 5 min - 100 rpm	96.9	7.8
<b>310°C</b> - 5 min - 100 rpm	96.8	7.7
280°C - <b>20 min</b> - 100 rpm	97.4	8.4

TABLE 4.2 – Evolution de la température de transition vitreuse du PKHH mesurée par DSC lors de la deuxième chauffe pour un mélange PESOH/PKHH 30/70 avec la température et le temps de malaxage et pourcentage d’augmentation par rapport au PKHH.

Une augmentation de la température de transition vitreuse du PKHH de 7.8% est observée lorsque du PESOH est ajouté à celui-ci dans un mélange PESOH/PKHH 30/70 dans les mêmes conditions de mise en œuvre (280°C - 5 min - 100 rpm). Augmenter la température de mise en œuvre du mélange PESOH/PKHH 30/70 à 310°C n’a pas d’effet sur cette  $T_g$ . Par contre, une augmentation du temps de malaxage a un effet légèrement plus marqué avec une augmentation de la  $T_g$  du PKHH de 9.4% par rapport au PKHH pur mais cette différence n’est pas significative. Ainsi, augmenter le temps de malaxage ou la température de mise en œuvre n’a pas d’effet sur la  $T_g$  du PKHH.

#### 4.1.2.3 Lien avec la morphologie

Pour mettre en relation les thermogrammes obtenus avec les morphologies observées, la hauteur des pics obtenus par DMA sont mesurées et le rapport des hauteurs des pics du PEI (et du PESOH) sur celui du PKHH est calculé. Il est utile de rappeler que dans leur étude, *E. Girard-Reydet et al.* [47] ont trouvé que pour des mélanges de PEI avec une résine époxy, un rapport des hauteurs des pics correspondant au PEI sur celui de la résine environ égal à 0.16 correspondait à une morphologie biphasique de particules de PEI dans la résine, un rapport de 0.65 à une morphologie co-continue et 0.78 à une inversion de phase.

**PEI/PKHH** Le tableau 4.3 ci-dessous donne les rapports du pic de PEI sur celui du PKHH obtenus par DMA pour les mélanges 30/70, 50/50 et 70/30. Ce rapport augmente car le pourcentage en PEI augmente. Ici, un rapport inférieur à 2 correspond à des nodules de PEI dans une matrice de PKHH, un rapport de 2 à une morphologie co-continue et un rapport supérieur à 2 à une inversion de phase.

PEI/PKHH	
Composition du mélange	$h_{PEI}/h_{PKHH}$
PEI/PKHH 30/70	0.06
PEI/PKHH 50/50	1.04
PEI/PKHH 70/30	2.2

TABLE 4.3 – Rapport  $\frac{h_{PEI}}{h_{PKHH}}$  de la hauteur des pics du PEI sur le PKHH pour les mélanges PEI/PKHH 30/70, 50/50 et 70/30.

**PESOH/PKHH** Le tableau 4.4 ci-dessous donne les rapports du pic de PESOH sur celui du PKHH obtenus par DMA pour les mélanges 10/90, 30/70, 50/50 et 70/30. Ce rapport augmente ce qui indique que le pourcentage en PESOH augmente bien. Cependant, pour le mélange 70/30,

ce rapport devrait être supérieur à 1, ce qui n'est pas le cas. Cela signifie que la composition n'est pas celle attendue. De même pour le mélange 50/50 pour lequel le rapport devrait être plus élevé. Il n'est donc pas possible de mettre ces résultats en relation avec les morphologies obtenues. De plus, les analyses de phases réalisées à l'aide du logiciel *ImageJ* pour le PESOH/PKHH sont probablement erronées.

PESOH/PKHH	
Composition du mélange	$h_{PESOH}/h_{PKHH}$
PESOH/PKHH 10/90	0.02
PESOH/PKHH 30/70	0.03
PESOH/PKHH 50/50	0.16
PESOH/PKHH 70/30	0.22

TABLE 4.4 – Rapport  $\frac{h_{PESOH}}{h_{PKHH}}$  de la hauteur des pics du PESOH sur le PKHH pour les mélanges PESOH/PKHH 10/90, 30/70, 50/50 et 70/30.

#### 4.1.2.4 Comparaison PEI/PKHH et PESOH/PKHH

Il est intéressant de comparer les caractéristiques thermiques décrites ci-dessus dans le cas des mélanges PEI/PKHH et des mélanges PESOH/PKHH.

Tout d'abord, concernant l'effet de la composition, chacun des mélanges PEI/PKHH et PESOH/PKHH indique une miscibilité partielle. Le PEI/PKHH semble néanmoins présenter une meilleure miscibilité que le PESOH/PKHH en raison d'une augmentation plus importante de la  $T_g$  du PKHH avec l'ajout de PEI qu'avec l'ajout de PESOH - 9% contre 8% - et inversement une diminution plus importante de la  $T_g$  du PEI que celle du PESOH avec l'ajout de PKHH - 3% contre 1.1%. Cela est en accord avec la morphologie observée puisque la différence de taille des nodules entre les deux mélanges avait été interprétée comme le signe d'une meilleure compatibilité entre le PEI et le PKHH qu'entre le PESOH et le PKHH. Les différences de pourcentages sont cependant faibles et la différence de miscibilité entre le PEI/PKHH et le PESOH/PKHH est donc faible également.

Enfin, le temps de malaxage et la température de mise en œuvre n'ont pas d'effet sur la  $T_g$  du PKHH pour des mélanges PEI/PKHH et PESOH/PKHH 30/70, bien qu'une augmentation du temps de malaxage induit une augmentation légère de cette  $T_g$ . Encore une fois, les augmentations sont légèrement plus importantes dans le cas du PEI/PKHH que dans le cas du PESOH/PKHH.

## 4.2 Etude de l'interdiffusion des thermoplastiques sous forme de filaments dans une goutte de résine RTM6

### 4.2.1 Etude à l'aide de la platine chauffante

Comme expliqué dans le chapitre 3 et plus précisément à la section 3.3.4 sur la platine chauffante, plusieurs expériences d'interdiffusion de filaments de thermoplastiques ont été réalisées. Pour rappel, un filament d'un diamètre de  $250 \mu m \pm 30 \mu m$  est placé dans une goutte de résine époxy sur une lame de verre et chauffé selon les programmes suivants :

- Une isotherme à 120°C pendant 300 minutes (méthode n°1),
- Une isotherme à 130°C pendant 300 minutes (méthode n°2),

- Une montée dynamique de 30°C à 180°C à 2°C/min suivie d’une isotherme à 180°C pendant 120 minutes (méthode n°3),
- Une montée dynamique de 30°C à 180°C à 5°C/min suivie d’une isotherme à 180°C pendant 120 minutes (méthode n°4).

Les filaments utilisés sont les trois thermoplastiques purs ainsi que les mélanges PEI/PKHH 50/50 et PESOH/PKHH 50/50 et la diffusion des filaments dans la résine est estimée par la diminution du diamètre résiduel.

Cette étude a pour objectif de sélectionner le cycle de cuisson à imposer aux mélanges modèles. En effet, alors que le cycle se termine par un palier fixé à 180°C pendant 120 minutes suivant les recommandations du fournisseur de la résine, la façon dont l’éprouvette est amenée à cette température reste à déterminer. Le cycle de cuisson optimal est celui qui permet la plus grande diffusion du film dans la résine. Il s’agit alors d’un compromis entre la distance de diffusion des films et la cinétique de réticulation de la résine. C’est la raison pour laquelle le comportement des thermoplastiques dans la résine est préalablement étudié avec des filaments.

Deux questions sont posées :

- Quelle vitesse de chauffe permet la plus grande diffusion ?
- L’application d’une isotherme pendant la chauffe de la température ambiante à 180°C améliore-t-elle la diffusion des filaments ?

Il n’est pas possible d’étudier un nombre infini de vitesses de chauffe et d’isothermes, c’est pourquoi deux vitesses de chauffe et deux isothermes sont testées. Les vitesses de chauffe étudiées sont une à 2°C/min et une à 5°C/min et les isothermes étudiées sont une à 120°C et une à 130°C.

Les graphes qui suivent sont obtenus par un code MATLAB®. Pour chacun des filaments étudiés, les graphes donnent l’évolution relative du diamètre résiduel du filament en fonction du temps et/ou de la température lorsque celui-ci est soumis aux méthodes 1, 2, 3 et 4 citées plus haut.

Avant cela, l’influence du diamètre sur la diffusion est étudiée. Pour cela, deux filaments de PKHH de diamètres différents sont soumis à une même isotherme à 120°C et la diffusion est observée en fonction du temps.

#### 4.2.1.1 Influence du diamètre sur la diffusion

La figure 4.17 montre l’évolution du diamètre résiduel de deux filaments de PKHH dans une goutte de résine RTM6 subissant la même isotherme à 120°C mais ayant des diamètres initiaux différents : 226  $\mu\text{m}$  et 463  $\mu\text{m}$ .

Ce graphe montre que la diffusion dépend du diamètre initial du filament. En effet, le filament le plus fin (courbe rouge) diffuse plus rapidement que le filament épais (courbe bleue). Cela se traduit par la pente de la tangente initiale plus importante en valeur absolue pour la courbe rouge que pour la bleue. Aussi, le filament fin diffuse plus que le filament épais. En effet, la courbe rouge atteint un diamètre relatif final égal à 0, ce qui signifie que le filament est totalement dissous dans la résine. En revanche, à la fin de l’expérience, le filament épais garde 55 % de son diamètre initial. Enfin, le filament fin diffuse plus longtemps que le filament épais. Alors que le diamètre relatif du filament épais diminue rapidement pendant les trente premières minutes puis diminue légèrement jusqu’à stagner à 55%, le filament fin continue à diminuer de diamètre pendant 90 minutes jusqu’à sa disparition.



Le graphe de gauche concerne les deux isothermes. Il est attendu que le filament chauffé à une température plus élevée diffuse plus vite car la température favorise la diffusion. Ici, les deux filaments, l'un chauffé à 120°C et l'autre à 130°C, diffusent plus ou moins de la même manière - celui chauffé à 130°C diffusant légèrement plus rapidement comme attendu - et finissent tous deux par se dissoudre dans la résine.

Les deux montées dynamiques ont elles un comportement différent. Le filament chauffé à 5°C/min diffuse plus rapidement que celui chauffé à 2°C/min. Il s'agit du comportement attendu car plus la vitesse de chauffe est grande, plus la température augmente rapidement et plus la diffusion est favorisée. Le filament chauffé à 5°C/min atteint son diamètre final qui correspond à 20 % de son diamètre initial au bout de 50 minutes, lorsque la température de 180°C est atteinte depuis 20 minutes. De même, le diamètre du filament chauffé à 2°C/min n'évolue plus lorsque la température de 180°C est atteinte, mais à cette vitesse de chauffe, 80 minutes sont nécessaires pour atteindre cette température. Aussi, alors qu'une vitesse de chauffe de 5°C/min permet une réduction du diamètre de 80%, la vitesse de 2°C/min aboutit à une dissolution complète du filament. Il est possible que cela soit dû au temps laissé au filament pour diffuser : une augmentation plus lente de la température permet au filament de diffuser plus longtemps avant que la résine ne commence à réticuler.

Ainsi, il est préférable dans le cas du PKHH d'imposer une vitesse de chauffe de 2°C/min plutôt que 5°C/min pour obtenir une plus grande diffusion. De plus, l'application d'une isotherme pendant la chauffe n'apporte rien à la diffusion car la diffusion totale du filament est atteinte avec la montée dynamique de 2°C/min.

#### 4.2.1.3 PEI pur

La figure 4.19 présente l'évolution du diamètre résiduel d'un filament de PEI lors de son interdiffusion dans une goutte de résine RTM6 pendant une isotherme à 120°C, une à 130°C, une montée dynamique à 2°C/min et une à 5°C/min.

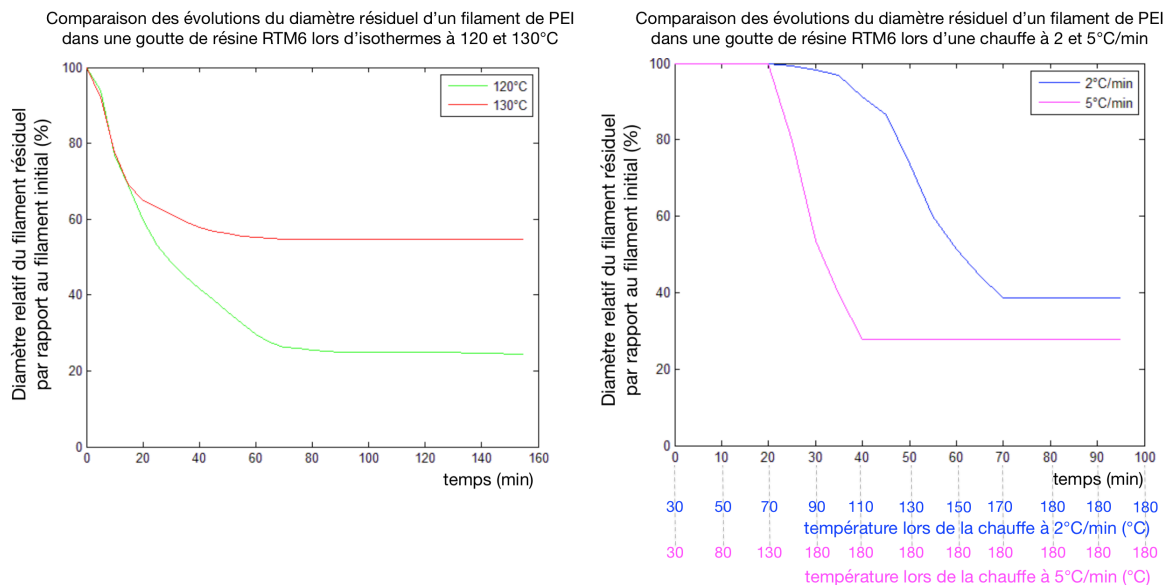


FIGURE 4.19 – Evolution du diamètre résiduel d'un filament de PEI dans une résine RTM6 en fonction du temps et/ou de la température pour des isothermes à 120 et 130°C et des chauffes à 2 et 5°C/min.

L'analyse de cette figure montre que le filament chauffé à 120°C diffuse environ deux fois plus que celui chauffé à 130°C. Ce résultat n'est pas en accord avec la théorie mais la différence importante de diamètre initial peut en être une explication. En effet, avec un diamètre initial de 486  $\mu m$ , le filament ayant subi l'isotherme à 130°C possède un diamètre initial supérieur de plus de 100  $\mu m$  à celui ayant subi l'isotherme à 120°C (376  $\mu m$ ).

Quant aux montées dynamiques, de même que pour le PKHH, la chauffe à 5°C/min induit une diffusion plus rapide que la chauffe à 2°C/min. Il est intéressant de noter qu'une fois que ces derniers commencent à diffuser, les pentes de leurs courbes respectives sont environ égales. La chauffe à 2°C/min retarde donc la diffusion. Cependant, contrairement au cas précédent, chauffer à 2°C/min ne permet pas au filament de diffuser plus. Encore une fois, le diamètre initial intervient dans cette analyse : le filament chauffé à 2°C/min est initialement plus épais que celui chauffé à 5°C/min (375  $\mu m$  contre 318  $\mu m$ ).

Malheureusement, il n'a pas été possible pour le PEI de réaliser un filament ayant un diamètre compris dans l'intervalle sélectionné ni d'obtenir un diamètre constant le long du filament. C'est pour cette raison que l'analyse de l'interdiffusion du PEI n'est pas prise en compte pour la détermination du cycle de cuisson des mélanges modèles.

#### 4.2.1.4 PESOH pur

La figure 4.20 présente l'évolution du diamètre résiduel d'un filament de PESOH lors de son interdiffusion dans une goutte de résine RTM6 pendant une isotherme à 120°C, une à 130°C, une montée dynamique à 2°C/min et une à 5°C/min.

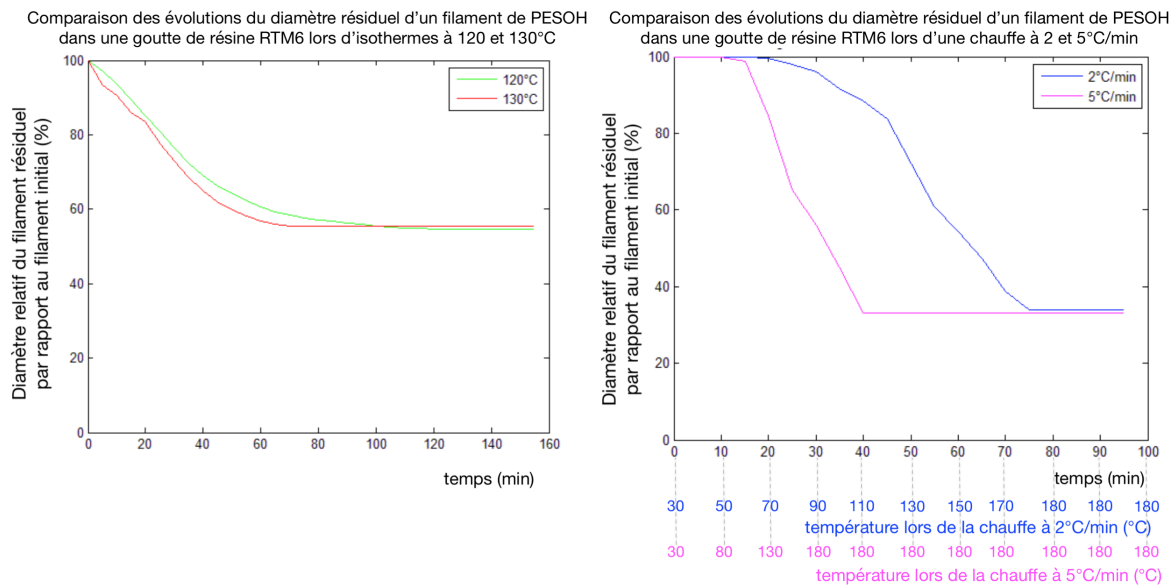


FIGURE 4.20 – Evolution du diamètre résiduel d'un filament de PESOH dans une résine RTM6 en fonction du temps et/ou de la température pour des isothermes à 120 et 130°C et des chauffées à 2 et 5°C/min.

En ce qui concerne le PESOH, les graphes ci-dessus montrent que les deux isothermes aboutissent à une diffusion similaire du filament, de même pour les deux montées dynamiques. Il est aussi à noter que la valeur finale atteinte par les courbes rouge et verte sont de 55%, ce qui signifie que plus de la moitié du filament initial est encore présent à la fin de l'expérience.



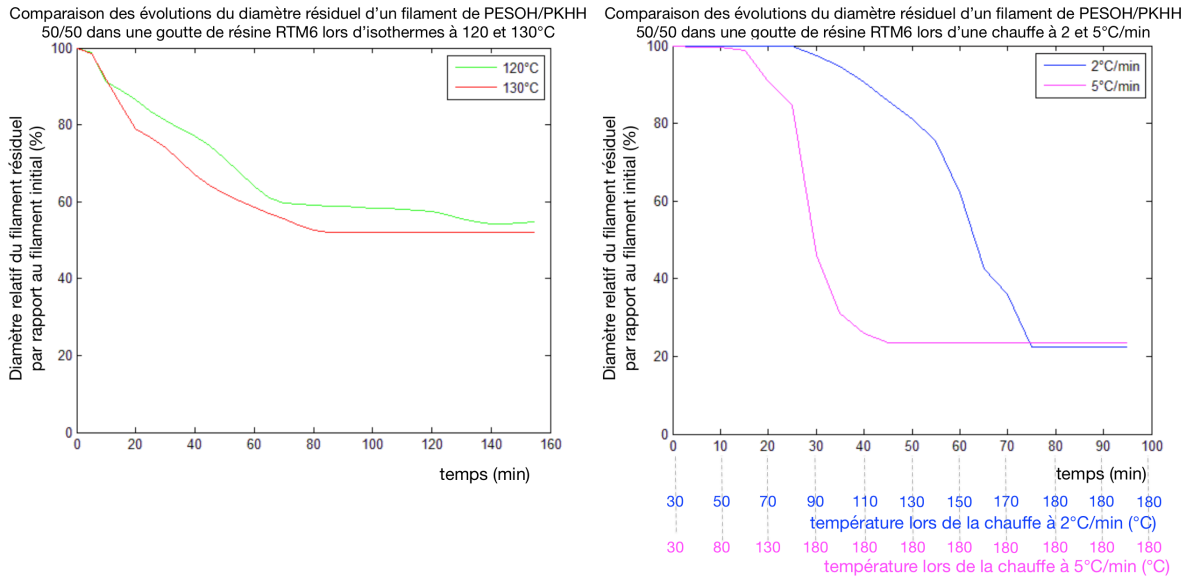


FIGURE 4.22 – Evolution du diamètre résiduel d’un filament de PESOH/PKHH 50/50 dans une résine RTM6 en fonction du temps et/ou de la température pour des isothermes à 120 et 130°C et des chauffes à 2 et 5°C/min.

Pour ce dernier mélange, l’isotherme à 130°C permet une diffusion plus rapide mais presque identique à celle à 120°C avec un diamètre final aux alentours de 55% du diamètre initial.

De nouveau, la montée dynamique à 2°C/min est retardée par rapport à celle à 5°C/min. Ici, les deux mènent au même résultat, c’est-à-dire à une diminution d’environ 80% du diamètre du filament initial.

Cette analyse montre que les montées dynamiques mènent à une diffusion plus importante que les isothermes.

### Cycle de cuisson

Il ressort de l’étude de ces différentes expériences d’interdiffusion que la montée dynamique à 2°C/min permet une diffusion égale voire meilleure que celle à 5°C/min. La vitesse de chauffe sélectionnée est donc de 2°C/min. Aussi, de façon générale, il n’est pas nécessaire d’ajouter une isotherme pour obtenir une diffusion importante des filaments. Ainsi, le cycle de cuisson imposé aux mélanges modèles consiste en une chauffe sans interruption à 2°C/min de la température ambiante à 180°C suivie d’une isotherme à 180°C pendant 120 minutes. Ce cycle est repris à la figure 4.23 déjà exposée à la section 3.2.5.

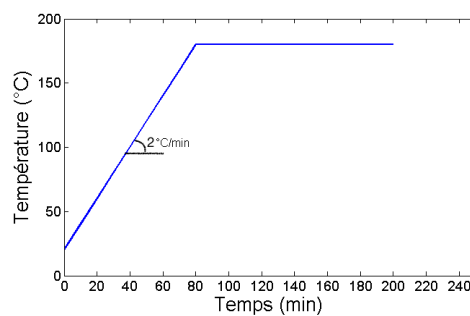


FIGURE 4.23 – Cycle de cuisson imposé aux mélanges modèles.

#### 4.2.1.7 Comparaison des filaments

Il est intéressant de comparer la diffusion des différents filaments l'un par rapport à l'autre. Pour chaque méthode, les graphes qui suivent comparent :

- La diffusion des filaments de PKHH, de PEI et de PEI/PKHH 50/50. L'objectif de cette étude est d'examiner l'effet de l'ajout de PKHH au PEI sur la diffusion de ce dernier et inversement. Cela améliore-t-il, diminue-t-il la diffusion ou cet ajout n'a-t-il aucun impact sur la diffusion ? Il est attendu que le PKHH aide le PEI à diffuser en raison de sa plus faible  $T_g$ , et que le PEI freine la diffusion du PKHH dans le mélange en raison de sa  $T_g$  élevée.
- La diffusion des filaments de PKHH, de PESOH et de PESOH/PKHH 50/50. L'objectif de cette comparaison est le même que le précédent.
- La diffusion des filaments de PEI, de PEI/PKHH 50/50, de PESOH et de PESOH/PKHH 50/50. L'objectif est de déterminer lequel du PEI ou du PESOH diffuse le mieux dans la résine, mais aussi lequel du PEI/PKHH 50/50 ou du PESOH/PKHH 50/50 diffuse le mieux, ou encore à comparer les comportements des filaments de PEI et de PEI/PKHH 50/50 par rapport à ceux du PESOH et du PESOH/PKHH 50/50.

#### Comparaison de la diffusion des filaments de PKHH, de PEI et de PEI/PKHH 50/50

La figure 4.24 ci-dessous donne, pour chaque méthode, l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PKHH, de PEI et de PEI/PKHH 50/50 par rapport à leur diamètre initial.

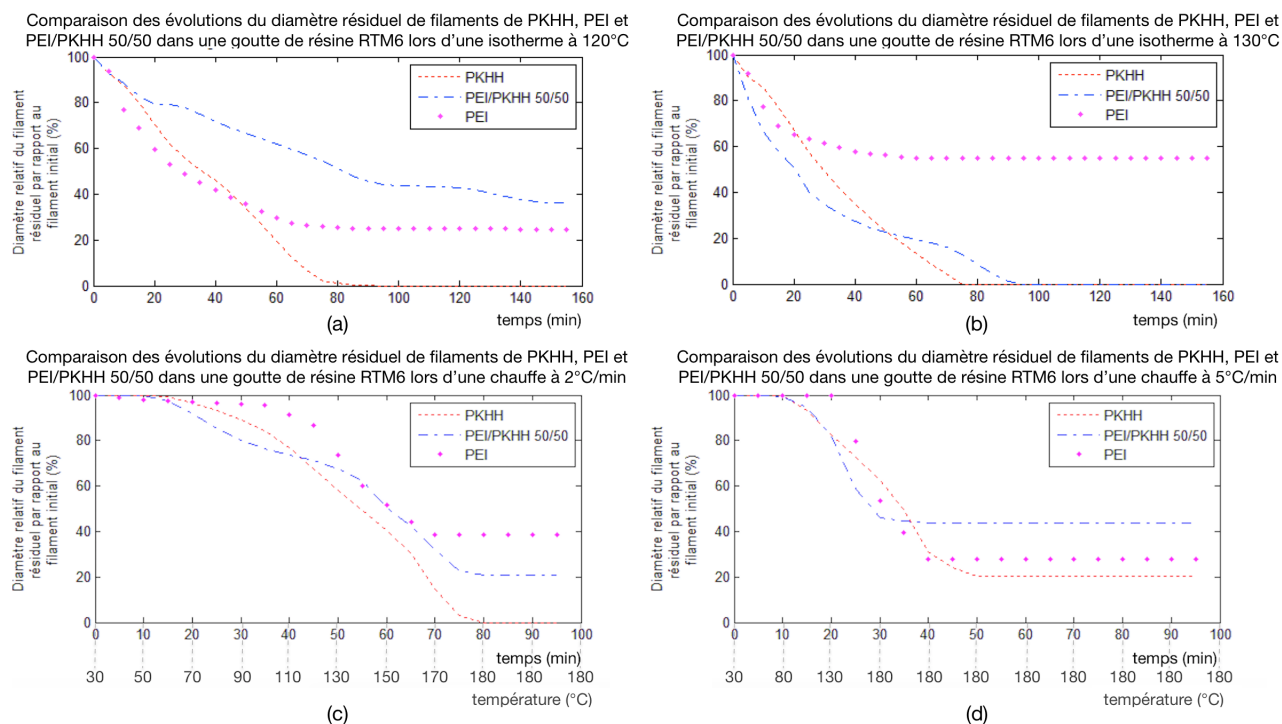


FIGURE 4.24 – Comparaison de l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PKHH, PEI et PEI/PKHH 50/50 lors d'isothermes à (a) 120 et (b) 130°C et de chauffés à (c) 2 et (d) 5 °C/min.

La figure (a) montre que le filament de PKHH est celui qui diffuse le mieux lors d'une isotherme à 120°C. Le graphe montre également que mélanger le PKHH et le PEI diminue la diffusion de ces deux thermoplastiques purs. Cette observation est contraire aux attentes, d'autant plus que le PEI possède un diamètre initial important. Les mêmes observations peuvent

être faites pour la figure (d) concernant la montée dynamique à 5°C/min. Il est important de savoir qu'il n'est pas aisé de mesurer le diamètre résiduel et que cela peut être source d'erreurs. La figure (b) indique que le PKHH pur et le mélange PEI/PKHH 50/50 diffusent environ de la même manière lors d'une isotherme à 130°C, et que tous deux disparaissent complètement dans la résine, contrairement au PEI dont presque 60% du diamètre initial est observé après application de l'isotherme. Le PKHH aide donc le PEI dans le mélange à diffuser, ce qui est le comportement attendu. De même, la figure (c) montre une diffusion importante du PKHH pur, suivi du mélange PEI/PKHH 50/50 et enfin du PEI pur, c'est-à-dire que le PKHH aide le PEI dans le mélange à diffuser tandis que le PEI freine la diffusion du PKHH.

### Comparaison de la diffusion des filaments de PKHH, de PESOH et de PESOH/P-KHH 50/50

La figure 4.24 ci-dessous donne, pour chaque méthode, l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PKHH, de PESOH et de PESOH/PKHH 50/50 par rapport à leur diamètre initial.

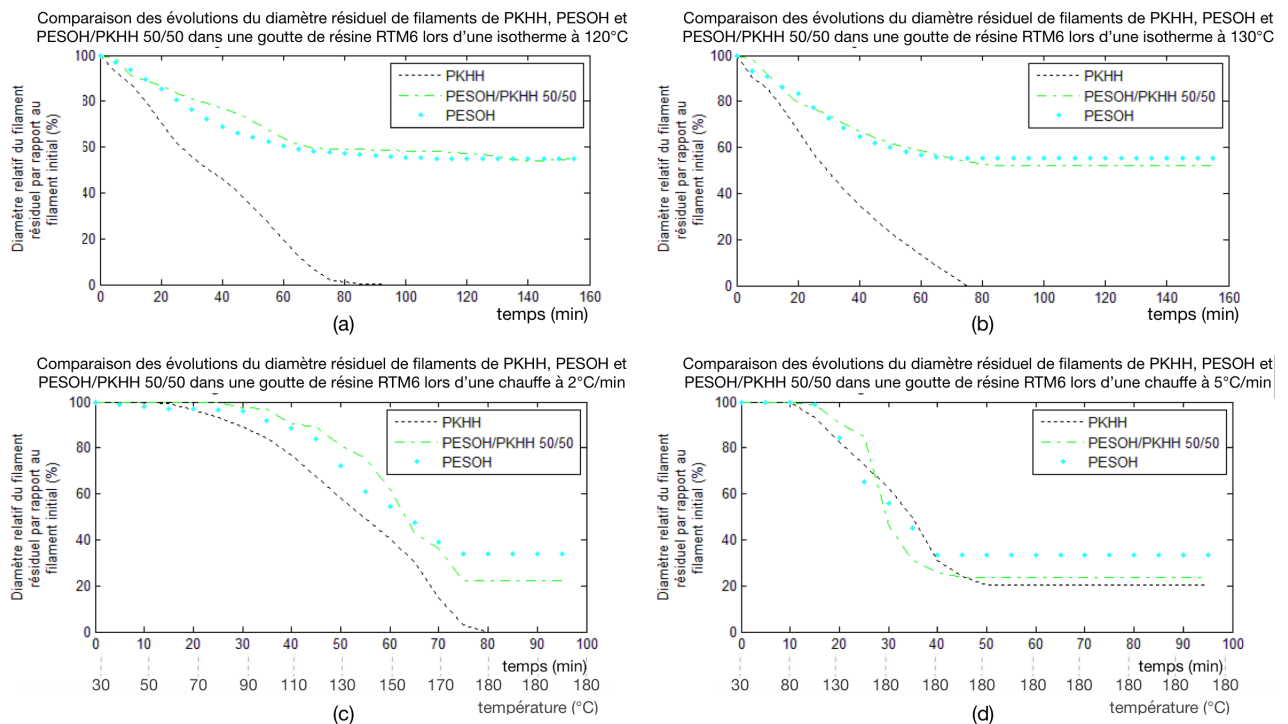


FIGURE 4.25 – Comparaison de l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PKHH, PESOH et PESOH/PKHH 50/50 lors d'isothermes à (a) 120 et (b) 130°C et de chauffes à (c) 2 et (d) 5°C/min.

L'ensemble de ces graphes montre globalement que le PKHH diffuse le mieux pour toutes les méthodes appliquées. Concernant les isothermes à 120°C et 130°C, les figures (a) et (b) montrent que le PKHH diffuse de telle manière que le filament n'est plus visible à la fin de l'expérience, alors que environ 55% du PESOH et du PESOH/PKHH restent à la fin des deux isothermes. Il est donc possible de conclure que le PKHH n'a pas d'influence sur le PESOH et qu'il n'aide pas ce dernier à diffuser. Il est également possible de remarquer la relativement faible diffusion du PESOH et du mélange PESOH/PKHH. En ce qui concerne les graphes (c) et (d), la diffusion du mélange PESOH/PKHH est quelque peu meilleure que celle du PESOH pur, ce qui indique que le PKHH aide légèrement le PESOH à diffuser dans ces deux cas. D'ailleurs, les courbes du PKHH pur et du mélange ont une allure semblable à la figure (d).

### Comparaison de la diffusion des filaments de PEI, de PEI/PKHH 50/50, de PESOH et de PESOH/PKHH 50/50

La figure 4.24 ci-dessous donne, pour chaque méthode, l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PEI, de PEI/PKHH 50/50, de PESOH et de PESOH/PKHH 50/50 par rapport à leur diamètre initial.

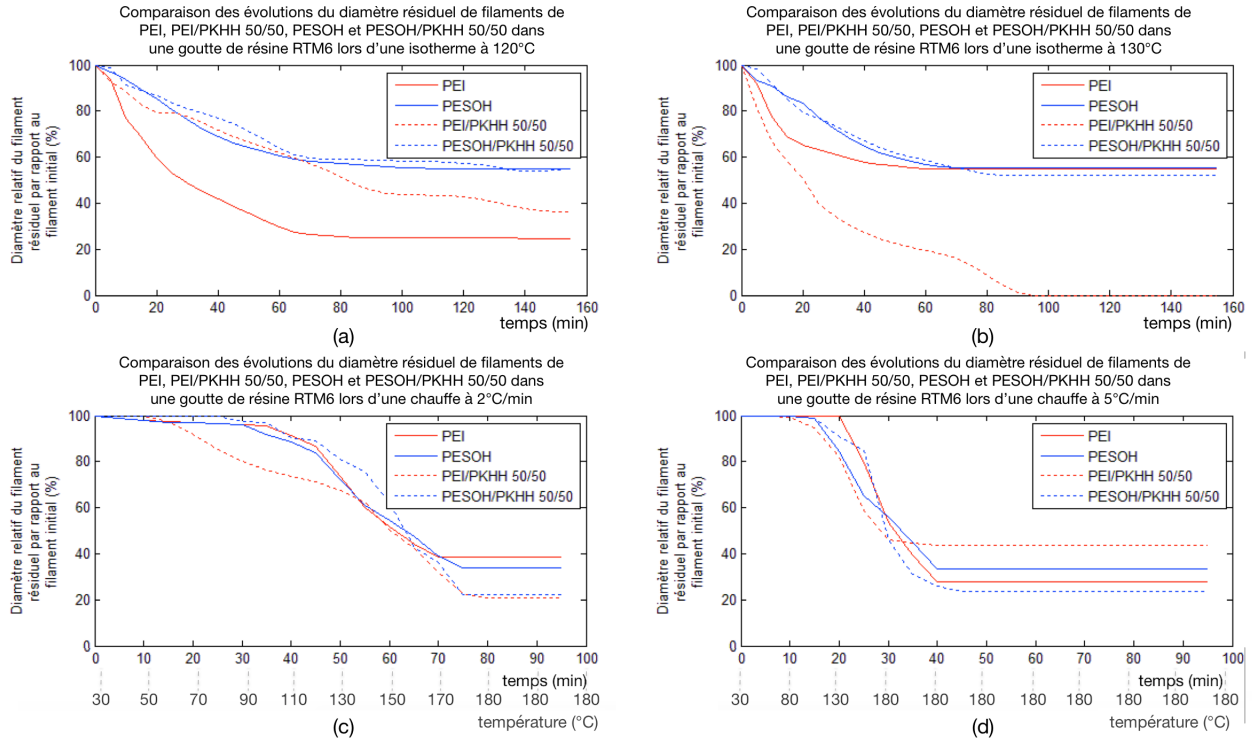


FIGURE 4.26 – Comparaison de l'évolution du diamètre résiduel de filaments de PEI, PEI/PKHH 50/50, PESOH et PESOH/PKHH 50/50 lors d'isothermes à (a) 120 et (b) 130°C et de chauffés à (c) 2 et (d) 5°C/min.

Tout d'abord, le PEI semble diffuser le mieux à la figure (a). Etant donné le diamètre initial de ce filament, ce comportement est inattendu. Cela peut être dû à la difficulté de la mesure. Ensuite, le PEI/PKHH est meilleur que le PESOH/PKHH ainsi que le PESOH pur. A la figure (b), le mélange PEI/PKHH se démarque du PEI, du PESOH/PKHH et du PESOH en se dissolvant complètement dans la résine. Les trois autres filaments ont un comportement semblable puisqu'ils gardent 55% de leur diamètre initial. En ce qui concerne la chauffe à 2°C/min de la figure (c), les deux mélanges diffusent tous deux plus (entre 15 et 20% de plus) que les deux filaments purs. Enfin, la figure (d) montre que le PESOH/PKHH diffuse le mieux avec le PEI, dont les courbes sont légèrement plus basses que celle du PESOH pur, qui est décalé d'environ 10% du PEI/PKHH.

Finalement, il est à noter que malgré les difficultés de mise en œuvre du PEI et le diamètre élevé du filament obtenu, il diffuse de la même manière si ce n'est mieux que le PESOH. Cela s'explique soit par la difficulté de la mesure, soit par une capacité effectivement meilleure du PEI à diffuser, à mettre en relation avec sa  $T_g$  inférieure à celle du PESOH. De manière générale, le PKHH est celui qui diffuse le mieux mais il n'aide pas forcément le PEI ou le PESOH à diffuser plus dans les mélanges, sauf dans les deux cas pour la chauffe à 2°C/min qui est celle appliquée pour les mélanges modèles.

## 4.2.2 Etude des cartographies Raman

Les cartographies réalisées par spectroscopie Raman permettent de compléter les analyses faites ci-dessus après diffusion sur plaque chauffante. Cette méthode permet d'obtenir le profil de concentration d'une espèce présente dans le filament de thermoplastique ayant diffusé dans la résine en fonction de la distance.

**PKHH pur** Le profil de diffusion du PKHH pour le filament de PKHH pur soumis à une isotherme à 120°C est présenté à la figure 4.27. Ce graphique indique en outre le diamètre initial du filament de PKHH, qui est représenté schématiquement par le rectangle bleuté placé en 0 sur l'axe des abscisses. La distance sur laquelle le PKHH a diffusé de part et d'autre de la position initiale du filament est également notée, ainsi que le pourcentage d'augmentation du front de diffusion calculé de la manière suivante :

$$\text{Augmentation} = \frac{l_{fd} - \varnothing_i}{\varnothing_i} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Où  $l_{fd}$  est la largeur du front de diffusion et  $\varnothing_i$  le diamètre initial du filament.

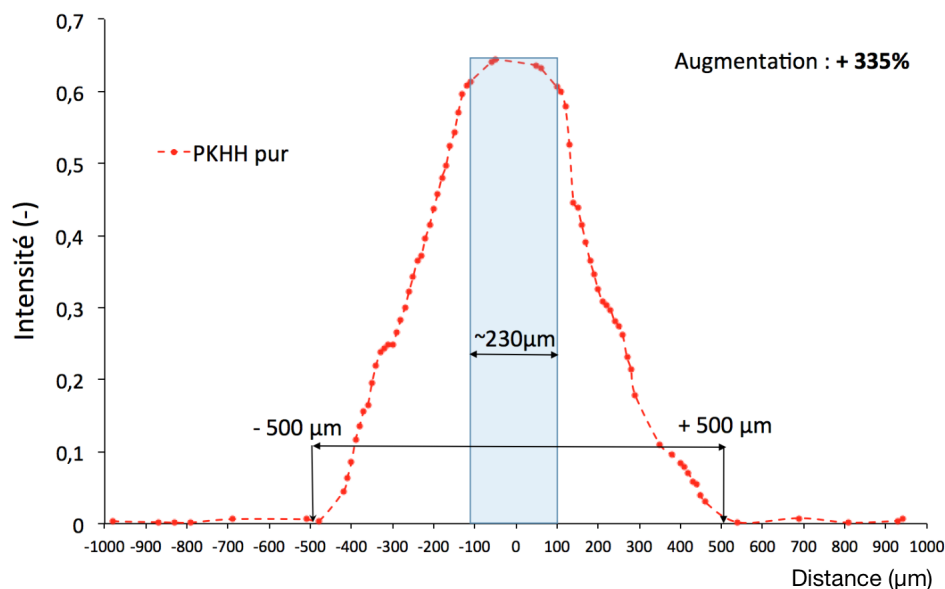


FIGURE 4.27 – Profil de concentration en fonction de la distance du PKHH obtenu par analyse Raman du filament de PKHH pur ayant diffusé dans la RTM6.

Ce graphe montre que le PKHH est détecté de -500  $\mu\text{m}$  à +500  $\mu\text{m}$  de part et d'autre du filament initial, ce qui signifie qu'il diffuse sur une distance totale de 1000  $\mu\text{m}$ . Cela correspond à une augmentation du front de diffusion du PKHH de 335% après application de l'isotherme à 120°C, une augmentation relativement importante au vu des autres filaments présentés plus bas. Il est important de remarquer que la température à laquelle a lieu la diffusion (120°C) est supérieure à la  $T_g$  du PKHH qui est de 90°C. Ainsi, lors de l'isotherme, le filament est sous une forme caoutchoutique et les molécules peuvent se mouvoir davantage. La diffusion est donc permise.

**PEI pur** Le profil de diffusion du PEI pur après une isotherme à 120°C est présenté à la figure 4.28 ci-dessous. Tout comme pour le PKHH, la position et le diamètre du filament initial sont représentés ainsi que le pourcentage d'augmentation du front de diffusion.

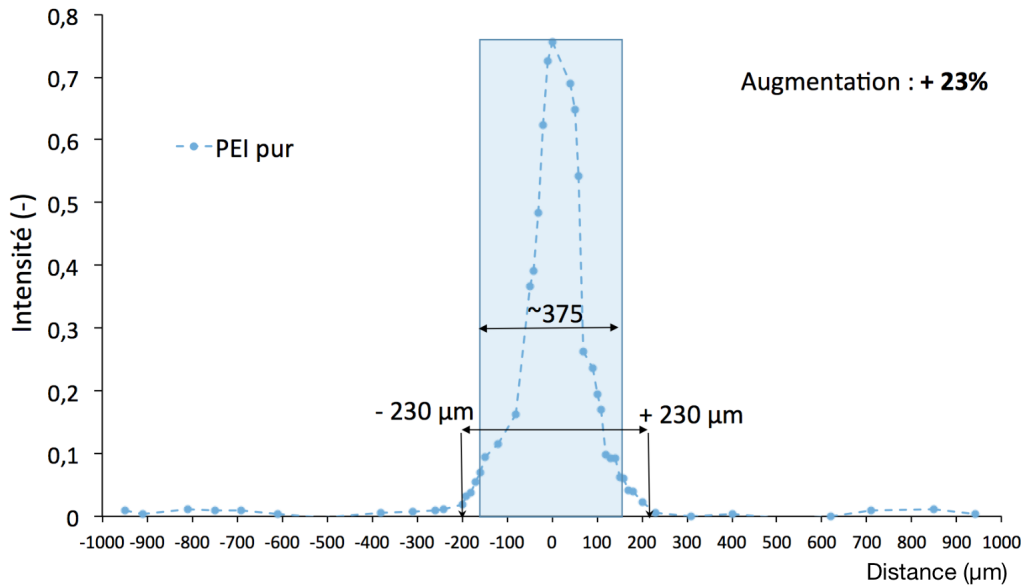


FIGURE 4.28 – Profil de concentration en fonction de la distance du PEI obtenu par analyse Raman du filament de PEI pur ayant diffusé dans la RTM6.

Pour le PEI, une très faible augmentation de 23% du front de diffusion est observée. En effet, le PEI diffuse sur une distance de 460 µm pour un diamètre initial du filament de 375 µm. Ainsi, à 120°C, ce thermoplastique possédant une haute  $T_g$  diffuse dans la résine de façon moins importante que le PKHH dont la  $T_g$  est plus faible. Cette observation s'explique par le fait que la température de l'isotherme est inférieure à la  $T_g$  du PEI qui vaut 240°C. La mobilité des chaînes est donc faible et il faut un certain temps avant que le PEI ne commence à diffuser.

**PESOH pur** Le profil de diffusion du PESOH pur après une isotherme à 120°C est présenté à la figure 4.29. Le graphique présente les mêmes informations que les deux graphiques précédents concernant le PKHH et le PEI purs.

De même que pour le PEI pur, l'augmentation du front de diffusion est relativement faible dans le cas du PESOH pur. Elle vaut en effet 43% étant donné que le front s'étend de -200 µm à +200 µm pour un diamètre initial de 280 µm. Tout comme pour le PEI, la haute  $T_g$  du PESOH (250°C) explique la faible diffusion du thermoplastique à 120°C.

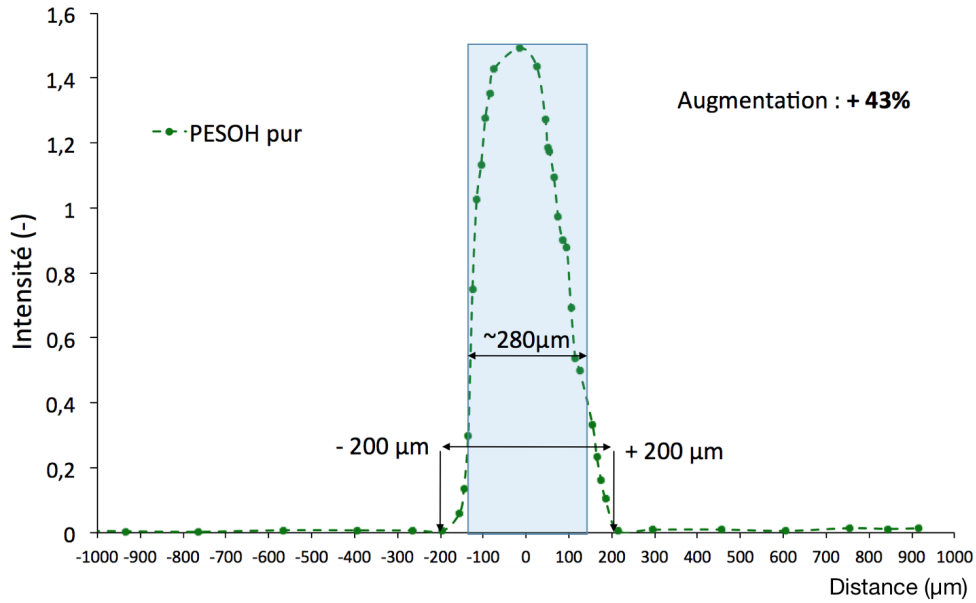


FIGURE 4.29 – Profil de concentration en fonction de la distance du PESOH obtenu par analyse Raman du filament de PESOH pur ayant diffusé dans la RTM6.

**PEI/PKHH 50/50** Etant donné que le filament de PEI/PKHH contient deux espèces, les profils de diffusion de chacun du PEI et du PKHH sont mesurés. Pour commencer, le profil de concentration du PKHH présent dans le mélange PEI/PKHH 50/50 est donné à la figure 4.30.

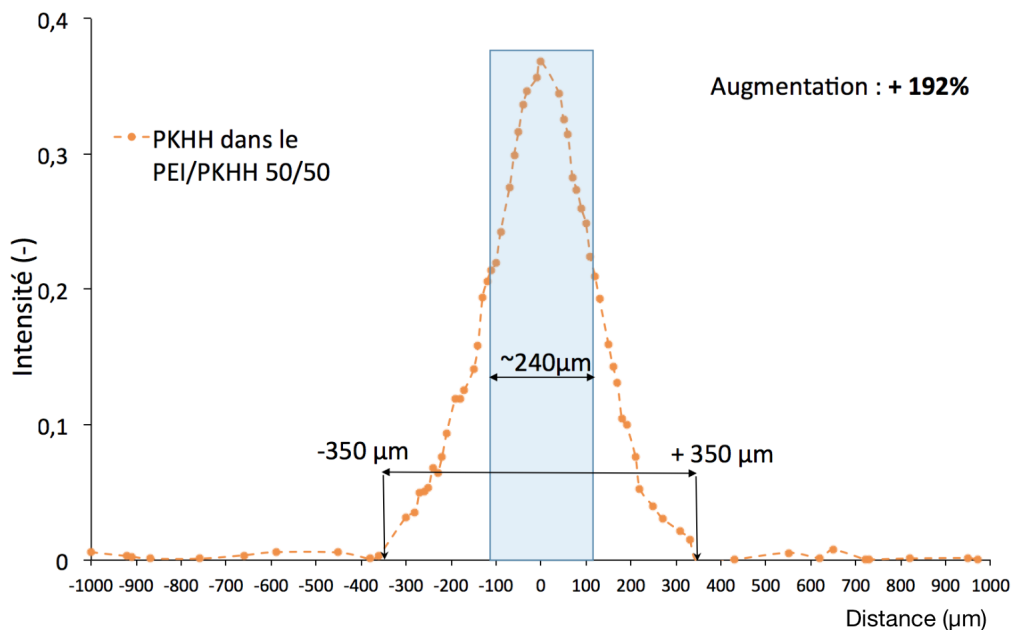


FIGURE 4.30 – Profil de concentration en fonction de la distance du PKHH obtenu par analyse Raman du filament de PEI/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la RTM6.

Une augmentation du front de diffusion de 192% du PKHH présent dans le mélange a lieu. Cette augmentation est inférieure à celle présentée par le PKHH du filament pur, qui valait 335%. Etant donné que les diamètres initiaux de ces deux filaments sont proches (230  $\mu m$  pour le PKHH et 240  $\mu m$  pour le PEI/PKHH 50/50), le diamètre n'explique pas cette différence

importante. Il est donc déduit que c'est la présence du PEI qui gêne la diffusion du PKHH.

La figure 4.31 présente le profil de concentration du PEI du même filament.

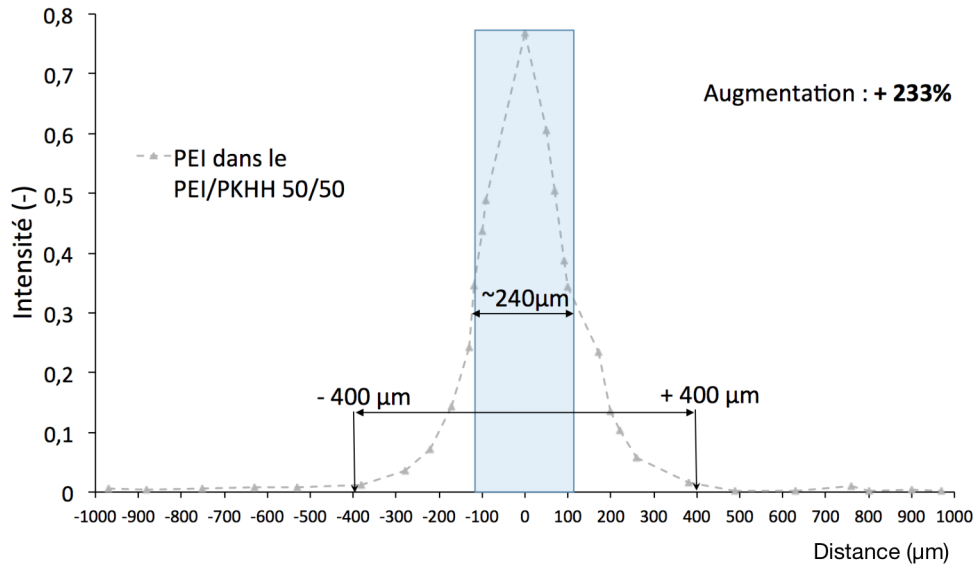


FIGURE 4.31 – Profil de concentration en fonction de la distance du PEI obtenu par analyse Raman du filament de PEI/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la RTM6.

En ce qui concerne le PEI dans le mélange, il diffuse de manière bien plus importante que le PEI pur avec une augmentation valant 233%, autrement dit il diffuse dix fois plus que le PEI pur. Dans ce cas-ci, deux facteurs interviennent : le diamètre du filament de PEI/PKHH inférieur à celui du PEI pur qui permet d'expliquer en partie la plus grande diffusion du PEI dans le mélange, ainsi que la présence de PKHH qui est supposé faciliter et entraîner la diffusion du PEI. Cette dernière dépasse d'ailleurs celle du PKHH dans le mélange.

Ces deux graphes peuvent être superposés afin de représenter simultanément la diffusion des deux espèces du filament de PEI/PKHH dans la résine. Cela est donné à la figure 4.32.

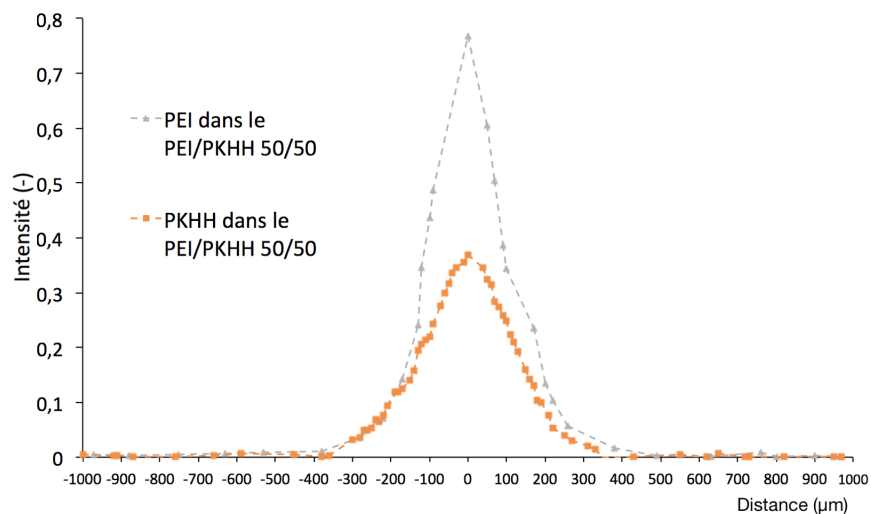


FIGURE 4.32 – Profils de concentrations en fonction de la distance du PEI et du PKHH obtenus par analyse Raman du filament de PEI/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la RTM6.

En outre, les figures 4.33 (a) et (b) ajoutent les profils du PKHH pur et du PEI pur respectivement.

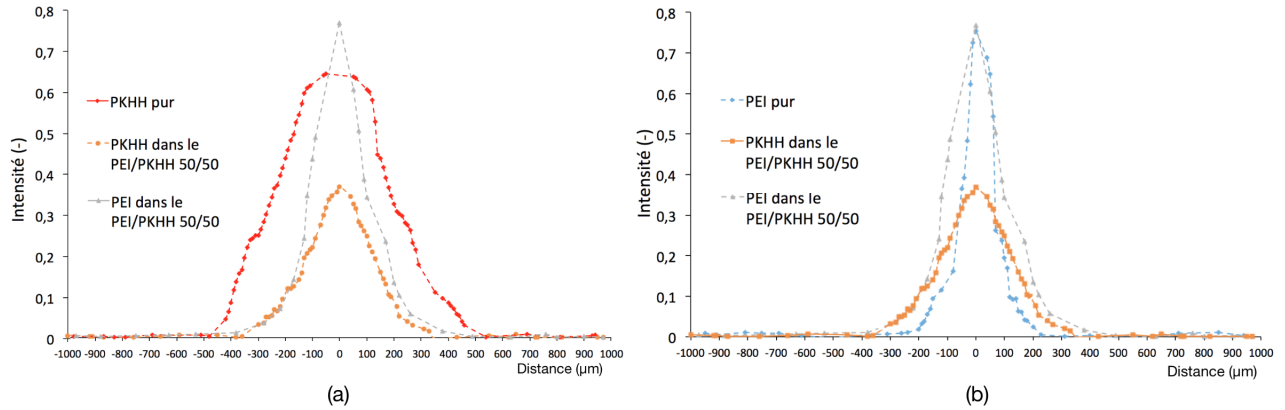


FIGURE 4.33 – Profils de concentrations en fonction de la distance du (a) PKHH pur et du PKHH et du PEI provenant du filament de PEI/PKHH 50/50 ayant diffusé dans la RTM6 et (b) du PEI pur et du PKHH et du PEI provenant du même mélange.

Il est important de rappeler que le profil du PKHH et du PEI dans le PEI/PKHH (en orange et en gris) sont issus du même filament de PEI/PKHH 50/50, qui est différent de celui de PKHH pur (en rouge sur la figure (a)) et du PEI (en bleu sur la figure (b)). Ces figures montrent que la diffusion du PKHH et du PEI issus du mélange sont comprises entre celle du PKHH et celle du PEI purs. Il faut néanmoins être vigilant par rapport à la figure (b) car les deux filaments initiaux ont des diamètres non comparables.

Il est déduit de ces différentes observations que, en présence de PEI, le PKHH n'est plus capable de diffuser sur une distance aussi importante qu'en son absence, tandis qu'en présence de PKHH, la diffusion du PEI est améliorée. Ainsi, le thermoplastique à haute  $T_g$  freine la diffusion de celui à basse  $T_g$  alors que le thermoplastique à basse  $T_g$  entraîne une diffusion plus importante de celui à haute  $T_g$ .

**PESOH/PKHH 50/50** Plusieurs mesures Raman ont été réalisées sur le filament de PESOH/PKHH mais aucune n'a détecté de signal provenant du PKHH ou du PESOH. Un nouvel échantillon a également été préparé à l'aide de la plaque chauffante mais l'analyse Raman n'a de nouveau pas été fructueuse. C'est pourquoi le profil de concentration du PESOH/PKHH n'a malheureusement pas été obtenu et ne peut donc être décrit.

#### 4.2.2.1 Comparaison des résultats des analyses Raman avec ceux de la microscopie à plaque chauffante

Le tableau 4.5 ci-dessous donne le pourcentage du diamètre résiduel relatif mesuré à la fin de l'application de l'isotherme à 120°C ainsi que les pourcentages d'augmentation calculés suite à l'analyse Raman. Ces données sont fournies pour les trois filaments purs ainsi que pour le PEI/PKHH 50/50. Pour représenter les conclusions, la dernière ligne du tableau classe dans l'ordre les filaments étudiés, le signe '>' signifiant '*diffuse plus que*'. Il est à rappeler que la première méthode donne le diamètre résiduel relatif en pourcentage à la fin de l'isotherme. Comme celui-ci diminue au fil de la diffusion, le diamètre résiduel est d'autant plus petit que le filament a diffusé dans la résine. Les valeurs faibles indiquent donc une grande diffusion. En revanche, l'analyse Raman donne l'augmentation du front de diffusion en pourcentage. Comme celui-ci augmente avec la diffusion, ses valeurs élevées indiquent une grande diffusion.

Filament	Diamètre résiduel relatif (%) (Plaque chauffante)	Augmentation du front de diffusion (%) (Raman)
PKHH pur	0	335
PEI pur	24	23
PESOH	55	43
PEI/PKHH	36	192 - 233
Conclusion	PKHH > PEI > PEI/PKHH > PESOH	PKHH > PEI/PKHH > PESOH > PEI

TABLE 4.5 – Comparaison du pourcentage du diamètre résiduel relatif mesuré à la fin de l'isotherme à 120°C et du pourcentage d'augmentation calculé suite à l'analyse Raman pour les trois filaments purs ainsi que pour le PEI/PKHH 50/50.

Aucune corrélation n'est trouvée entre les valeurs du diamètre résiduel relatif calculé précédemment et les augmentations de front de diffusion. Cependant, les deux analyses s'accordent sur la conclusion que le PKHH diffuse davantage que les deux autres thermoplastiques.

Les profils de diffusion du PEI et du PESOH purs mesurés par cartographie Raman indiquent des augmentations du front de diffusion proches, tout comme le sont leur diminution de diamètre résiduel. Néanmoins, l'augmentation du PEI est inférieure à celle du PESOH alors que la diminution du diamètre résiduel du PEI est plus importante que celle du PESOH. Aussi, la première méthode révèle une diffusion du mélange inférieure à celles du PKHH et du PEI alors que la deuxième méthode indique une diffusion intermédiaire entre celles du PKHH et du PEI.

En négligeant le PEI dans le tableau ci-dessus, les conclusions des deux méthodes convergent. Le PEI avait d'ailleurs été écarté pour la détermination du cycle de cuisson lors des analyses d'interdiffusion de la section précédente. De plus, le spectroscope Raman étant en dysfonctionnement (la platine sur laquelle reposent les échantillons descendant brutalement à tout moment pendant la mise en place des échantillons ou pendant la mesure) et vu le temps nécessaire à la réalisation d'une mesure (une journée) pendant laquelle la platine risque de redescendre à n'importe quel moment, il n'a pas été possible d'analyser tous les échantillons. Les deux méthodes donnant les mêmes tendances (en négligeant le PEI), il a été décidé de préserver le cycle de cuisson présenté à la figure 4.23.

### 4.3 Etude de l'influence de l'ajout d'un film de thermoplastique sur les propriétés mécaniques de la résine époxy.

Cette dernière section s'intéresse au comportement mécanique de la résine époxy, plus précisément à sa ténacité, et à l'évolution de cette dernière avec l'ajout de différents films de thermoplastiques. Cette section expose également les faciès de rupture des différentes éprouvettes et met cela en relation avec les valeurs de  $G_{IC}$  obtenues.

#### 4.3.1 Ténacité

Les tests de flexion à trois points ont été réalisés sur différentes éprouvettes SENB : la résine seule constituant la référence, la résine contenant un film de PKHH pur, la résine contenant un film de PEI pur, une autre avec un film de PESOH pur et deux supplémentaires, l'une contenant un film de PEI/PKHH 50/50 et la dernière un film de PESOH/PKHH 50/50.

Les valeurs de la ténacité sont obtenues selon la procédure expliquée dans la partie 2.1.6.4 et le diagramme de la figure 4.34 ci-dessous indique les valeurs de ténacité des différents échantillons,

qui sont moyennées sur l'ensemble des éprouvettes testées et estimées valides pour un même échantillon.

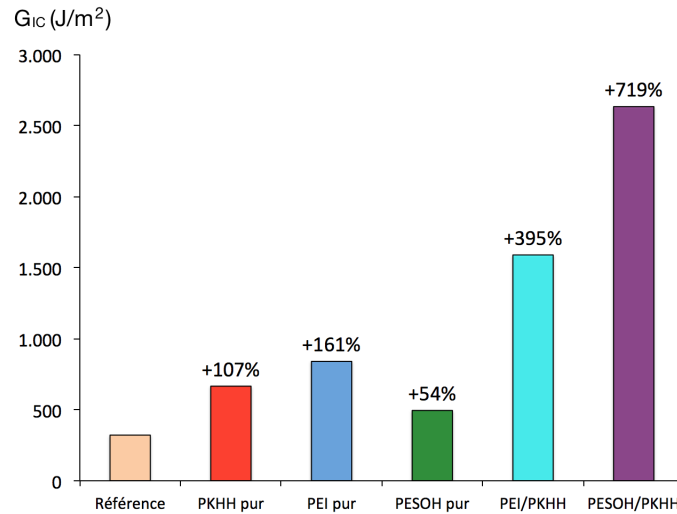


FIGURE 4.34 – Evolution de la valeur du  $G_{IC}$  avec la nature du film de thermoplastique ajouté à la résine.

Cette figure montre que la référence présente la valeur de  $G_{IC}$  la plus faible, valant  $321 J/m^2$ . L'ajout de films de thermoplastiques purs permet une augmentation de la ténacité de 107% pour le PKHH, 161% pour le PEI et 54% pour le PESOH étant données les valeurs de  $G_{IC}$  valant respectivement  $666 J/m^2$ ,  $840 J/m^2$  et  $495 J/m^2$  pour ces trois films. Une augmentation conséquente de la ténacité est engendrée par l'ajout du film de PEI/PKHH 50/50 puisque le  $G_{IC}$  augmente de 395% pour atteindre la valeur de  $1590 J/m^2$ . Enfin, la ténacité de la résine contenant le PESOH/PKHH 50/50 vaut  $2634 J/m^2$  ce qui représente une augmentation encore plus importante de 719%.

Ainsi, l'ajout de films de thermoplastiques augmente dans tous les cas la ténacité de la résine époxy. L'augmentation engendrée par les thermoplastiques purs est relativement faible mais néanmoins importante, avec une amélioration amenée par le PEI plus importante que celle du PKHH qui est plus importante à son tour que celle du PESOH. Ceci correspond à ce qui est observé pour une autre résine : la TGDDM dont le précurseur est identique à celui de la RTM6. Les mélanges de thermoplastiques engendrent les meilleurs résultats, notamment le PESOH/PKHH qui multiplie la ténacité de la référence par un facteur de 8.2. Le PEI/PKHH lui multiplie la ténacité de la résine seule par un facteur 5. Chacun des mélanges procure une augmentation significative de la ténacité qui dépasse celles apportées par les thermoplastiques purs. Cela révèle donc une synergie importante entre le PKHH et le PEI ainsi qu'entre le PKHH et le PESOH.

#### 4.3.2 Observations au SEM des faciès de rupture

Pour comprendre l'origine de l'amélioration de la ténacité engendrée par les différents films de thermoplastiques, des observations au SEM sont réalisées sur des coupes frontales des différents faciès de rupture. Par manque de temps, une attaque au solvant permettant de révéler la microstructure n'a pu être effectuée. Les figures 4.35 à 4.45 ci-dessous exposent les images obtenues pour les différents films ajoutés.

**Référence** Sur la figure 4.35 (a) du faciès de rupture de la résine RTM6 seule, la partie gauche de l'image correspond au film de polyimide inséré pour réaliser la préfissure. Quant à la partie droite de l'image, il s'agit de la résine RTM6. La fissure s'est donc propagée de gauche à droite. La figure 4.35 (b) est elle un grossissement de la partie droite de la figure (a).

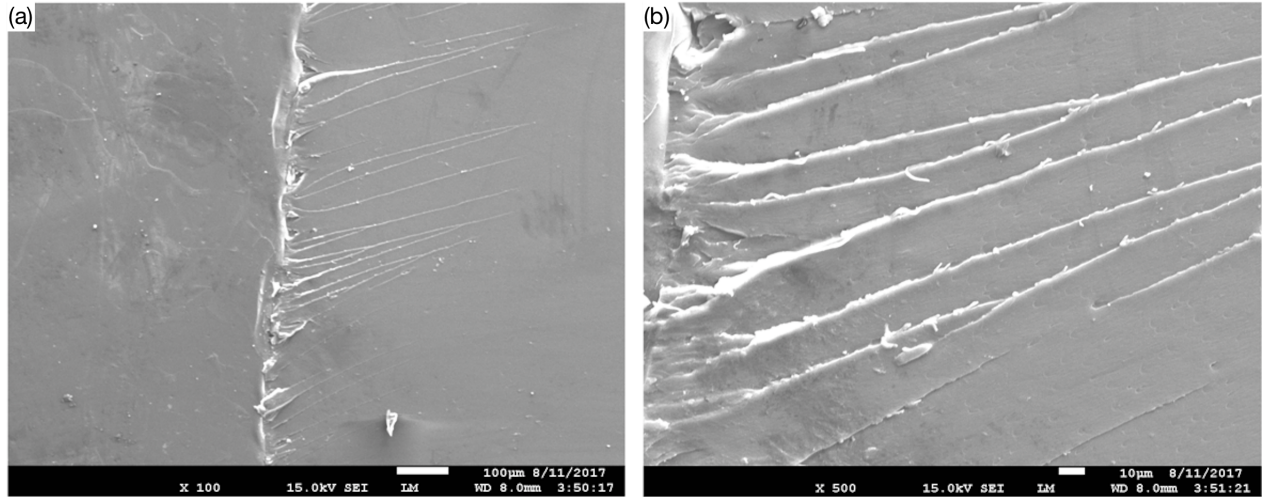


FIGURE 4.35 – Observations SEM du faciès de rupture de la référence. (a) x100. (b) x500.

Sur cette figure, des structures appelées *river lines* dans une matière à apparence lisse sont observées. Elles sont caractéristiques d'un comportement fragile étant donné qu'aucun obstacle n'entrave la propagation de la fissure. Ceci explique la valeur faible du  $G_{IC}$  calculée pour l'échantillon de référence.

**PKHH pur** En ce qui concerne l'ajout d'un film de PKHH, le faciès de rupture obtenu présente une grande hétérogénéité puisque plusieurs régions de morphologies différentes sont observées comme le montre la figure 4.36 ci-dessous. Cela peut être dû à un déplacement du film et indique différents mécanismes ténacifiants.

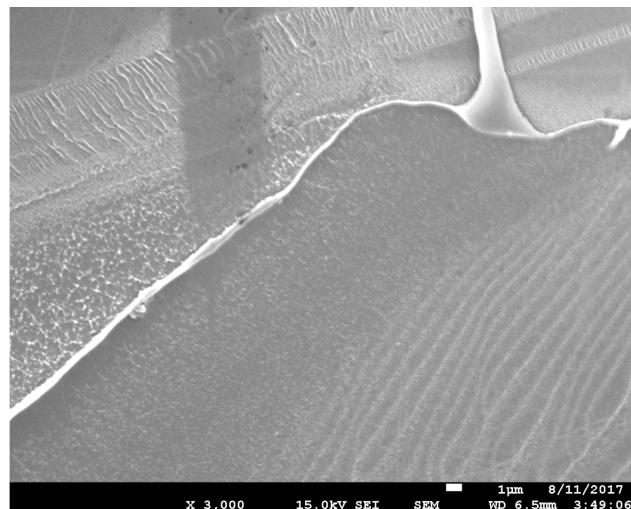


FIGURE 4.36 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PKHH. x3000.

Deux régions présentes sur la figure précédente et ayant des structures différentes sont agrandies sur la figure 4.37.

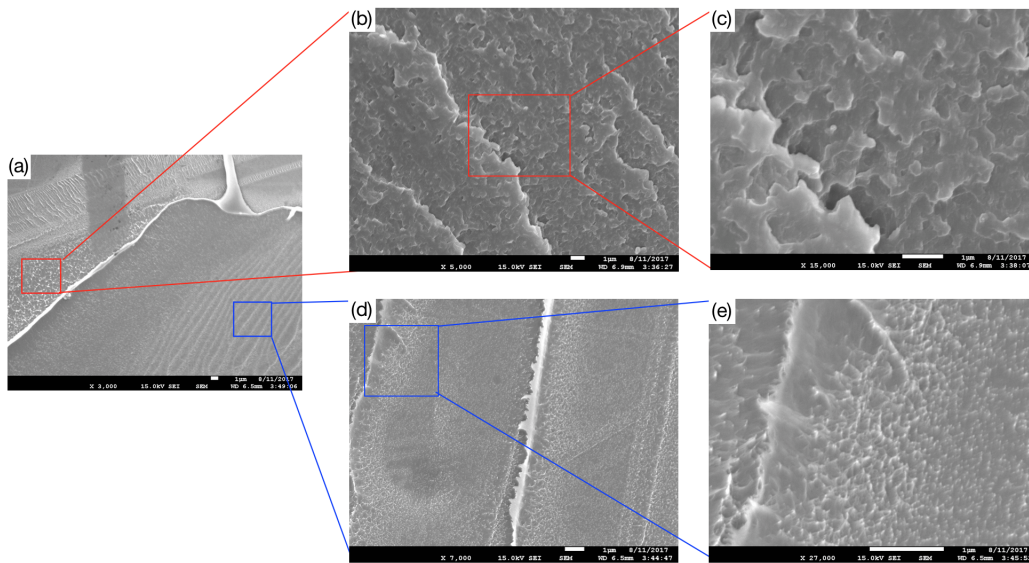


FIGURE 4.37 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PKHH. (a) x3000 (b) x5000 (c) x15000 (d) x7000 (e) x27000. L'image (c) est un agrandissement de (b) qui est un agrandissement de l'encadré rouge de (a) et l'image (e) est un agrandissement de (d) qui est un agrandissement de l'encadré bleu de (a).

En premier lieu, la zone encadrée en rouge sur la figure (a) présente une rugosité importante. Cette rugosité caractérise une phase ductile et les agrandissements des images (b) et (c) témoignent de l'arrachement qui s'est produit lors de la rupture de l'éprouvette, indiquant la force importante nécessaire à propager la fissure. Cette rugosité se distingue de l'apparence lisse de la figure 4.35 relative à la référence qui elle se rompt de manière fragile.

Ensuite, l'encadré bleu présente une structure particulière sous forme d'oscillations. Lors de son travail de recherche dans le cadre de sa thèse, *Q. Voleppe* (2016) [84], ayant également inséré des films de thermoplastiques dans une résine RTM6, obtient le même type de structure dans la région riche en thermoplastique (dans son cas du PEI). Il nomme cette structure "*crack meandering pattern*". Les agrandissements des figures (d) et (e) indiquent ce qui ressemble à une fibrillation et laissent imaginer un étirement de la matière avant sa rupture. Cela correspond au mécanisme de ténacification exposé dans la partie 2.2.3.1 concernant les élastomères et appelé "craquelage multiple".

Il serait intéressant de réaliser des coupes latérales dans le volume pour révéler la micro-structure et les mécanismes ayant eu lieu.

Enfin, à un autre endroit, des *river lines* ont également été observées comme montré à la figure 4.38. Il est possible que cela soit dû au mouvement du film dont la conséquence serait la propagation locale de la fissure non pas dans la région où le film a diffusé mais dans la résine seule pour laquelle ces structures caractéristiques d'un comportement fragile sont mises en évidence par la figure 4.35. Il se peut également que ces dernières se situent dans le film de PKHH auquel cas il serait utile de réaliser des tests de flexion à trois points sur des éprouvettes de PKHH et d'observer les faciès de rupture par SEM.

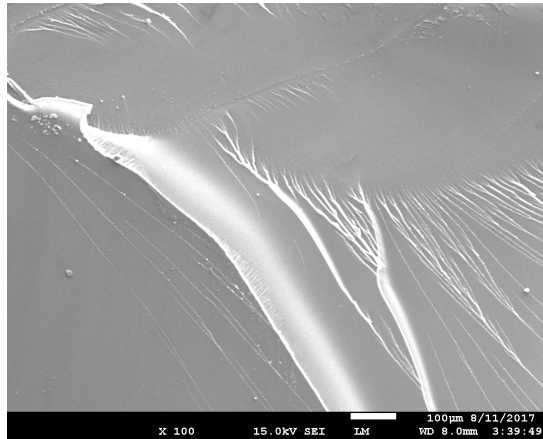


FIGURE 4.38 – Observation SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PKHH. x100.

**PEI pur** La figure 4.39 présente le faciès de rupture de l'éprouvette de résine contenant un film de PEI.

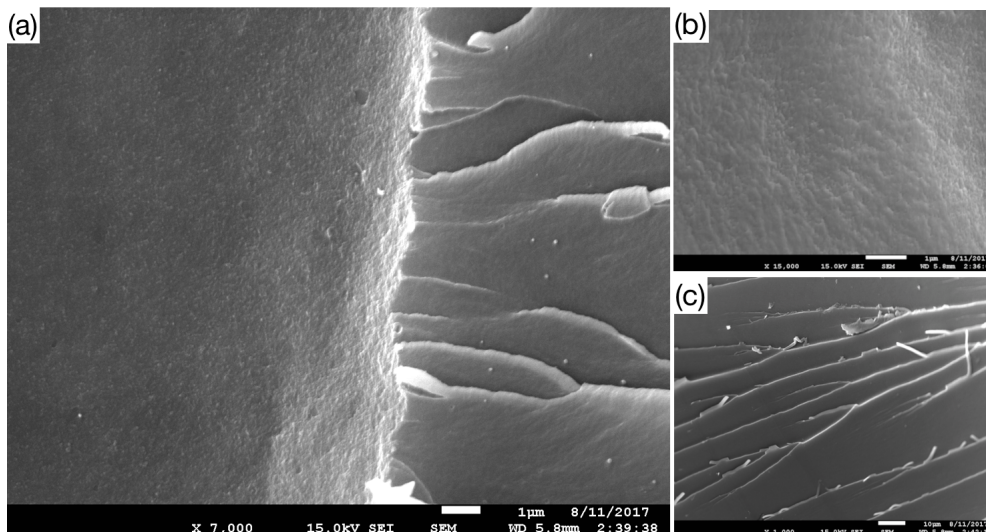


FIGURE 4.39 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI. (a) x7000 (b) x15000 (c) x1000

Contrairement à l'éprouvette de référence, le film de polyimide ayant servi pour la préfissure n'apparaît pas sur cette image, seule la partie équivalente à la partie droite de la figure 4.35 (a) pour la référence est donnée à la figure 4.39 (a) concernant le film de PEI. Ici également, la fissure s'est propagée de gauche à droite. Étonnamment, deux types de structures apparaissent sur cette image, et cela est observé tout le long de l'éprouvette. Sur le côté gauche apparaît une structure rugueuse dont un grossissement est donné à la figure (b). Cette rugosité constituée de résine RTM6 ainsi que de PEI est moins marquée que dans le cas du PKHH et c'est celle qui permet l'augmentation de ténacité mesurée. Sur le côté droit de la figure (a) ainsi que sur la figure (c), une structure lisse contenant ce qui ressemble à des *river lines* est visible. Deux hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer le comportement fragile de la figure (c) qui supposent toutes deux une déviation du film par rapport à son plan initial à partir de la distance où le deuxième type de structure est observé. Soit la partie lisse dans laquelle se sont développées les *river lines* est constituée de résine époxy et le comportement observé correspond à celui de la figure 4.35,

soit il s'agit de PEI pur et il serait alors intéressant de réaliser des éprouvettes SENB à base du thermoplastique pur afin d'en observer le faciès de rupture.

**PESOH pur** La figure 4.40 montre le faciès de rupture de l'éprouvette de résine contenant un film de PESOH. Dans ce cas-ci, la morphologie est homogène tout le long de la surface et présente une rugosité expliquant l'augmentation du  $G_{IC}$  mesurée.

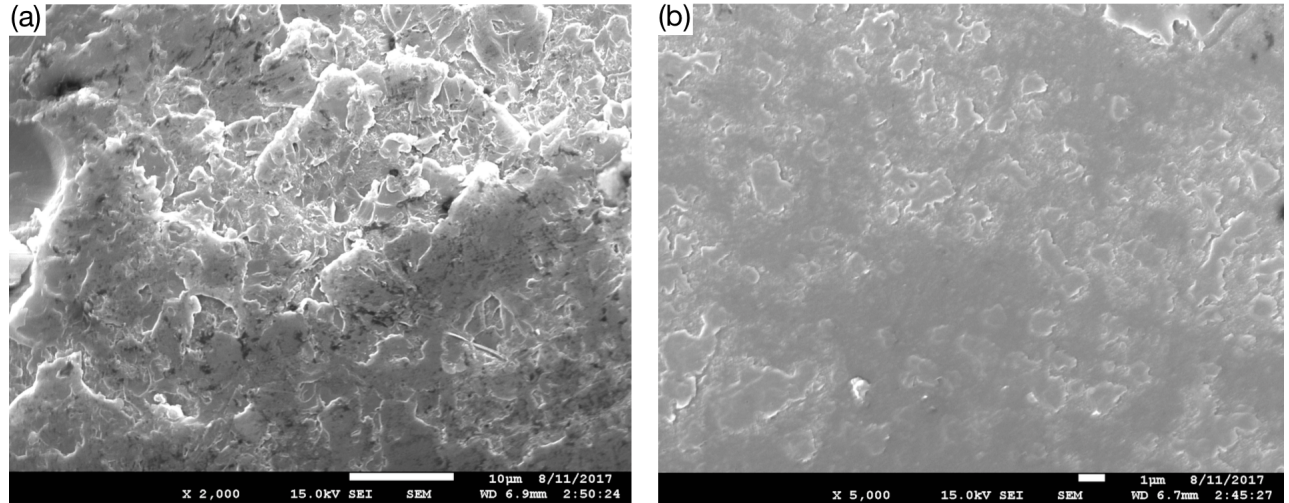


FIGURE 4.40 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PESOH. (a) x2000 (b) x5000.

**PEI/PKHH 50/50** La section précédente indique qu'une grande augmentation de la ténacité est obtenue avec l'ajout d'un film de PEI/PKHH. La figure ci-après montre la microstructure du faciès de rupture observée au SEM.

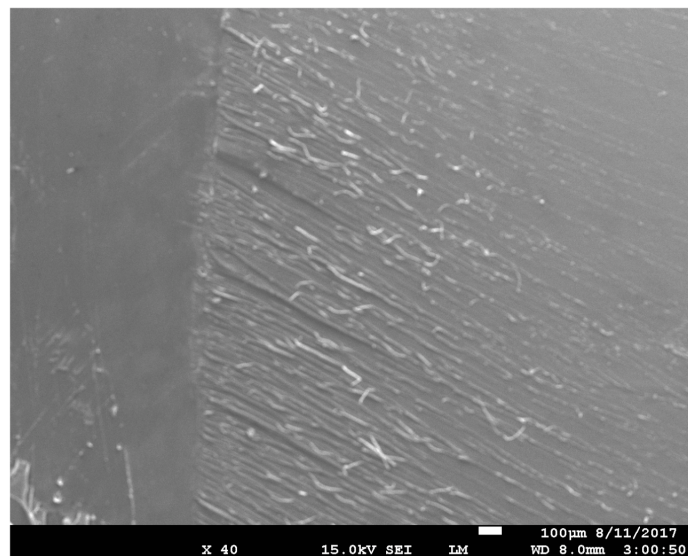


FIGURE 4.41 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI/P-KHH. x40.

Cette figure montre sur la gauche le film de polyimide et sur la droite une structure rugueuse dans laquelle s'est propagée la fissure. Des observations avec agrandissements réalisées plus loin

sur la surface sont exposées aux figures 4.42 à 4.44.

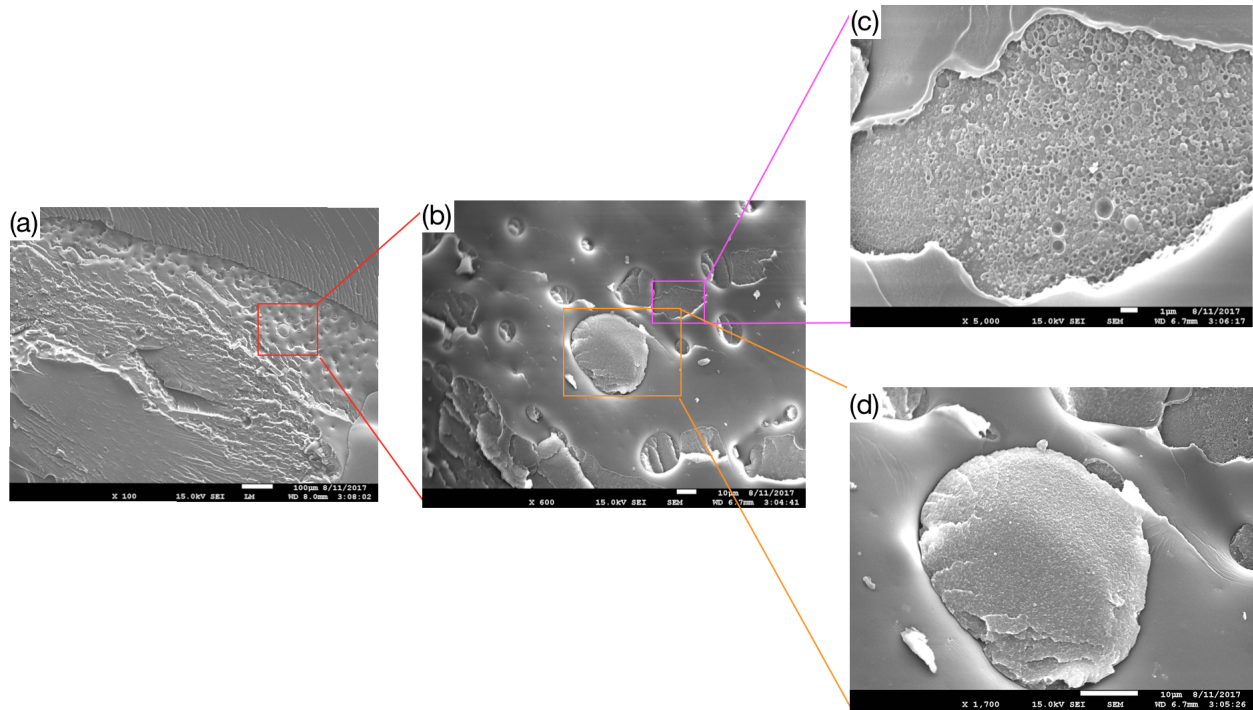


FIGURE 4.42 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI/P-KHH. (a) x100 (b) x600 (c) x5000. (d) x1700. Les images (c) et (d) sont des agrandissements de (b) qui est un agrandissement de (a).

L'image (a) de la figure 4.42 montre une hétérogénéité dans la morphologie de la surface, qui témoigne d'un déplacement du film. Il est en effet possible de remarquer une structure lisse sur la partie supérieure de l'image contenant des lignes qui pourraient être des *river lines*. Cette matière lisse peut être de la RTM6 ou le film inséré. D'autres régions de cette image présentent une rugosité, dont la zone encadrée en rouge qui est agrandie à l'image (b). Ce grossissement révèle une structure particulière consistant en une phase lisse enrobant une structure brillante plus rugueuse. Deux agrandissements supplémentaires sont réalisés et apportés par les images (c) et (d) qui témoignent de l'importante rugosité de la partie brillante. Sur la figure (c), une morphologie nodulaire est devinée. Plusieurs hypothèses peuvent être faites : la phase lisse pourrait par exemple être constituée de l'un des deux thermoplastiques (le PEI ou le PKHH) alors que la phase brillante, agrandie à la figure (c), pourrait contenir de l'époxy et le deuxième TP. La phase lisse pourrait également être de la résine et la phase brillante un alliage des deux thermoplastiques. Plusieurs possibilités sont donc possibles et il faudrait réaliser une attaque au solvant pour révéler la composition des différentes phases.

La figure suivante révèle une morphologie nodulaire enrobée dans une phase lisse présente à un autre endroit de la surface et qui ressemble à l'image (c) de la figure 4.42. Un agrandissement est également fourni.

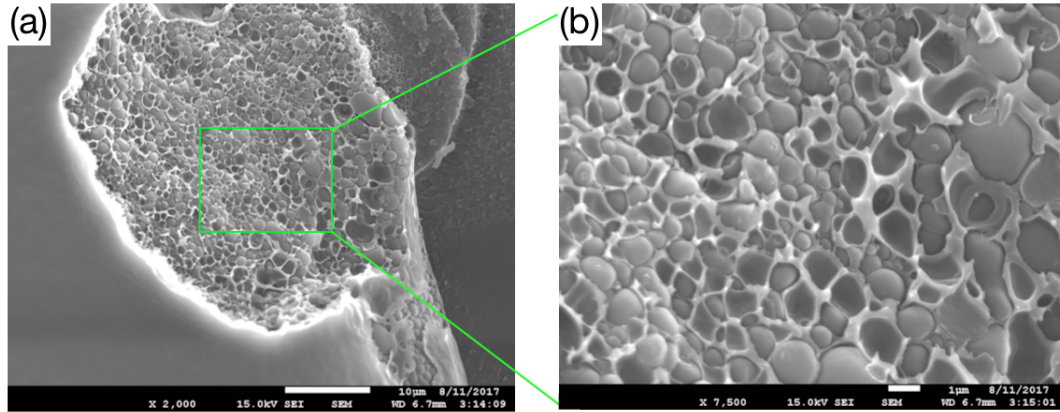


FIGURE 4.43 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI/P-KHH. (a) x2000 (b) x7500. L'image (b) est un agrandissement de (a).

L'agrandissement de la figure 4.43 (b) ressemble fortement à une observation obtenue par *S. Gabriel* (2017) [85] dans son travail de fin d'étude pour un mélange de résine TGDDM avec 20% de phénoxy. Dans son cas, l'inversion de phase a eu lieu et les nodules sont constitués de résine dans une matrice de phénoxy. Une hypothèse est donc que les nodules observés à la figure 4.43 sont des nodules de RTM6 dans l'un des deux TP et que le tout est enrobé dans le deuxième TP.

Pour rappel, des observations au microscope optique des mélanges PEI/PKHH révèlent une morphologie biphasique nodulaire tel que le présente la figure 4.1. L'hypothèse selon laquelle la structure brillante consiste en des nodules de l'un des deux TP dans une matrice de l'autre TP et que le tout est enrobé dans de la RTM6 peut donc également être émise. Une attaque au solvant serait utile dans ce cas-ci pour distinguer les différents polymères.

La dernière figure reprend l'image (a) de la figure 4.42 et en agrandit une zone différente, celle de l'encadré bleu.

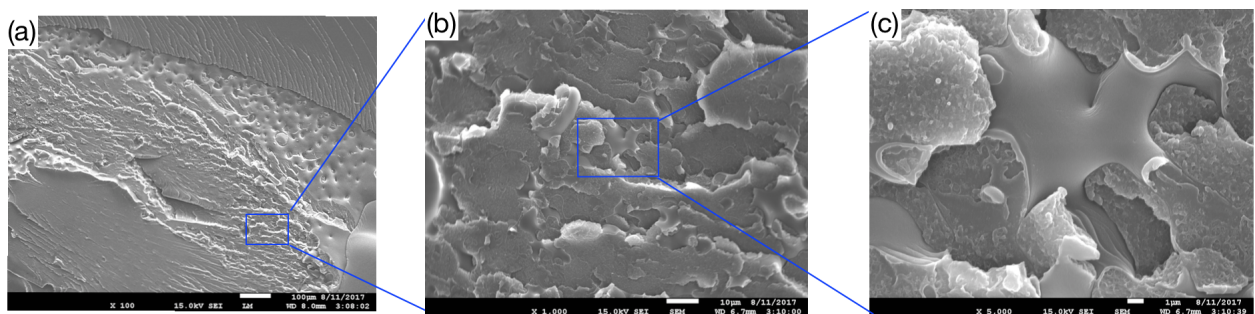


FIGURE 4.44 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PEI/P-KHH. (a) x100 (b) x1000 (c) x5000. L'image (c) est un agrandissements de (b) qui est un agrandissement de (a).

Une fois de plus, cette figure révèle une rugosité importante, preuve de l'arrachement lors de la rupture, et indique également la présence d'une phase lisse qui cette fois-ci semble être celle qui est enrobée dans la phase rugueuse.

**PESOH/PKHH 50/50** La figure 4.45 ci-dessous montre le faciès de rupture de la résine RTM6 dans laquelle un film de PESOH/PKHH a été ajouté. Sur la figure (a), le film de polyimide

ayant été inséré pour la préfissure est visible. Dans ce cas-ci contrairement à la référence, le polyimide est présent sur la partie haute de l'image et la fissure s'est donc propagée du haut vers le bas. La figure (b) est elle un agrandissement de la partie basse de la figure (a).

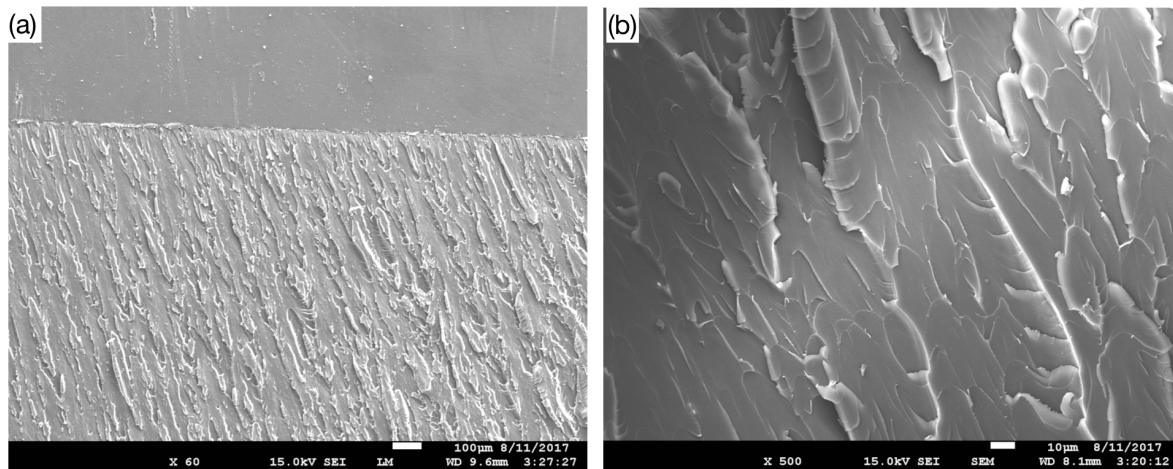


FIGURE 4.45 – Observations SEM du faciès de rupture de la résine contenant un film de PESOH/PKHH 50/50. (a) x60 (b) x500.

Cette figure montre que l'ajout du film induit une rugosité très importante qui témoigne de l'arrachement de la matière au moment de la rupture. Cela explique l'importante amélioration de la ténacité par le film de PESOH/PKHH. Encore une fois, il serait utile de réaliser l'attaque au solvant afin de révéler les mécanismes ayant eu lieu.

### 4.3.3 Lien avec la spectroscopie Raman

Cette dernière partie se propose de comparer les valeurs de ténacité obtenues pour les différents films avec les cartographies Raman analysées plus haut.

Tout d'abord, parmi les thermoplastiques purs, l'analyse Raman indique que la diffusion la plus importante est obtenue pour le PKHH tandis que la diffusion la plus faible est celle du PEI. En revanche, la ténacité est plus importante dans le cas du PEI que dans le cas du PKHH. Il ne peut donc pas être conclu qu'une meilleure diffusion entraîne une meilleure ténacité. Pour rappel, la partie sur l'état de l'art indique que les meilleurs résultats en terme d'amélioration de la ténacité sont obtenus pour des morphologies co-continues ou des inversions de phase. La diffusion étant différente pour les deux TPs, la morphologie à l'endroit où la préfissure est réalisée à l'aide des deux films de polyimide est différente, la ténacité évolue donc en fonction de la distance entre l'endroit où se propage la fissure (et donc l'endroit où la préfissure a été réalisée), et la position initiale du film de thermoplastique. Il serait donc utile d'observer la morphologie à différents endroits dans la direction perpendiculaire au film pour déterminer dans quel type de morphologie la fissure s'est propagée pour chacun des deux échantillons.

Ensuite, concernant les mélanges de polymères, les deux analyses ne peuvent être mises en relation concernant le PESOH/PKHH étant donné que la spectroscopie Raman n'a pas donné de résultats pour ce filament. En ce qui concerne le PEI/PKHH, les cartographies Raman indiquent que les deux TPs agissent l'un sur l'autre et cela se transforme en une synergie entre eux lorsqu'il s'agit de ténacité. Il se peut qu'une analyse Raman fructueuse de la diffusion du filament de PESOH/PKHH dans la résine révèle le même comportement que le PEI/PKHH qui expliquerait la synergie observée quant à la mesure de la ténacité.

# Chapitre 5

## Conclusion

Pour conclure, ce travail, ayant pour finalité l'étude de l'évolution de la ténacité de la résine époxy RTM6 avec l'ajout de thermoplastiques sous forme de films, explore un certain nombre de propriétés relatives à ces thermoplastiques et à leur mélange avec le thermodurcissable en question. Ces propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques sont mises en avant par une série d'analyses par microscopie optique, calorimétrie différentielle à balayage, analyse mécanique dynamique, spectroscopie Raman, tests de flexion à trois points ou encore par microscopie électronique à balayage.

Une étude des mélanges de thermoplastiques entre eux, à savoir des mélanges de PEI avec du PKHH ainsi que de PESOH avec du PKHH, indiquent une dispersion de nodules de l'un des TPs dans l'autre TP. La composition a un effet sur la nature des nodules présents dans la matrice, sur leur quantité ainsi que sur la morphologie obtenue. La co-continuité a lieu à environ 70% en PEI et entre 30% et 60% en PESOH pour les mélanges PEI/PKHH et PESOH/PKHH respectivement et pour un temps de mélange de cinq minutes, une vitesse de cisaillement des vis de 100 rpm et une température dans l'extrudeuse de 280°C. Les rapports des hauteurs des pics de la tangente delta obtenus par DMA pour les mélanges PESOH/PKHH montrent néanmoins que les proportions ne sont pas respectées. En effet, il se peut que le PESOH n'ait pas été entièrement entraîné dans l'extrudeuse et que la proportion en PESOH dans les mélanges soit surestimée. La température et le temps de mise en œuvre ont un effet sur la sphéricité et la régularité des nodules dans le cas du PEI/PKHH mais n'influencent pas la morphologie dans le cas du PESOH/PKHH. Enfin, la vitesse de rotation des vis n'a d'influence sur aucun des mélanges. De plus, les mélanges PEI/PKHH et PESOH/PKHH sont partiellement miscibles comme en témoignent leurs températures de transitions vitreuses multiples et différentes des composants purs, ce qui indique une certaine compatibilité entre les TPs. Cette compatibilité paraît d'ailleurs meilleure entre le PEI et le PKHH en raison des nodules plus petits observés au microscope optique, pouvant être le signe d'une meilleure affinité entre ces deux thermoplastiques plutôt qu'entre le PESOH et le PKHH.

La spectroscopie Raman montre que le mélange de deux TPs entre eux influence leur diffusion dans la résine : la diffusion du TP ayant la plus haute  $T_g$  est améliorée aux dépens de celui ayant la plus basse  $T_g$  dont la diffusion est amoindrie. Cela est expliqué par la plus grande mobilité des chaînes du TP basse  $T_g$ . Il serait intéressant d'étudier le profil de diffusion du mélange de PESOH/PKHH qui n'a pu être obtenu malgré plusieurs essais. Il n'est pas aisé de mettre ces résultats en relation avec les mesures d'interdiffusion des filaments ayant diffusé dans la goutte de RTM6 sur la platine chauffante. Les deux analyses indiquent que la diffusion la plus importante à 120°C est celle du PKHH et que le PEI/PKHH diffuse mieux que le PESOH mais il s'agit des seuls points sur lesquels ces deux méthodes convergent. Il serait également

intéressant de refaire ces mesures pour un filament de PEI dont le diamètre initial est compris dans l'intervalle utilisé pour les autres filaments afin qu'ils soient comparables.

En ce qui concerne la tenue mécanique de la résine, les résultats montrent que l'ajout d'un film de thermoplastique dans l'éprouvette améliore sa résistance à la propagation de fissures. La plus grande valeur de ténacité est apportée par le film de PESOH/PKHH pour lequel  $G_{IC}$  vaut  $2634 J/m^2$ , c'est-à-dire plus de huit fois la ténacité de la résine non modifiée. Le film de PEI/PKHH augmente également cette valeur de manière significative puisque  $G_{IC}$  vaut dans ce cas-là  $1590 J/m^2$ . Les films de TPs non mélangés fournissent une augmentation de la ténacité moindre mais importante tout de même et les observations des faciès de rupture par microscopie électronique à balayage révèlent des rugosités qui témoignent d'un arrachement lors de la rupture et d'un comportement ductile plutôt que fragile.

Pour aller plus loin dans cette recherche, il serait intéressant d'étudier l'influence d'un plus grand nombre de mélanges sur la ténacité de la résine RTM6. D'autres compositions mais également d'autres conditions de mise en œuvre pourraient être employées. Des films ont été utilisés pour la préparation des éprouvettes SENB dans ce mémoire en concordance avec le procédé RTM mais il serait également intéressant de comparer l'effet de films de thermoplastiques avec celui de mélanges homogènes des TPs avec la résine. Concernant les analyses SEM, une attaque au solvant serait utile pour révéler les mécanismes ténacifiants et des tests de flexion à trois points sur des éprouvettes constituées uniquement des thermoplastiques permettraient de savoir à quel matériau correspondent les zones lisses dans lesquelles des *river lines* ont été observées au SEM. Enfin, l'étape suivante serait l'application aux composites.

# Bibliographie

- [1] H.-H. KAUSCH, N. HEYMANS, C. J. PLUMMER, P. DECLOY, *Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques et Physiques. Principes de mise en œuvre*. Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes. 2001. 661p.
- [2] J. YANG, *Modifications of epoxy resins with functional hyperbranched poly(arylene ester)s*. 1998.
- [3] H.MA, N. HU, C. WU, Y. ZHU, Y. CAO, Q. Q. CHEN, *Synthesis and research of epoxy resin toughening agent*. Springerplus [en ligne]. Vol. 5. 2016. [consulté le 30/05/2017]. doi : 10.1186/s40064-016-2356-5.
- [4] LE PETIT ROBERT, *Dictionnaire de la langue française*, Dictionnaires Le Robert, Paris. 2004
- [5] X. BUCH, *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural epoxyde*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. 2000.
- [6] K. P. UNNIKRISSHANNAN, E. T. THACHIL, *Toughening of epoxy resins*. Designed Monomers and Polymers. Vol. 9. 2006. pp.129–152.
- [7] P. COMBETTE, I. ERNOULT, *Physique des polymères. Propriétés mécaniques*. Montréal, Presses internationales polytechnique. 2005. 498p.
- [8] H. YAN, C. LU, D. JING, X. HOU, *Chemical degradation of TGDDM/DDS epoxy resin in supercritical 1-propanol : Promotion effect of hydrogenation on thermolysis*. Polymer Degradation and Stability. Vol. 98. 2013. pp.2571-2582.
- [9] MERCK, *4,4-Methylenebis(2,6-diethylaniline)* <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/360783?lang=fr&region=FR>, consulté le 13/06/2017.
- [10] TETRAHEDRON, *16298-38-7* <http://www.thsci.com/16298-38-7.html>, consulté le 13/06/2017.
- [11] C. BARRÈRE, F. DAL MASO, *Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés*. Revue de l'institut français du pétrole. Vol. 52. 1997. pp.317-335.
- [12] JEFF GOTRO, *Epoxy Cure Chemistry Part 4 : Nucleophiles in Action* <https://polymerinnovationblog.com/epoxy-cure-chemistry-part-4-nucleophiles-action/>, consulté le 14/06/2017.
- [13] COMPOSITEC, *Moulage par injection RTM : Principe* <http://www.compositec.com/compositec-promotion/moulage-par-injection-rtm>, consulté le 14/06/2017.
- [14] G. H. MICHLER, *Electron Microscopy of Polymers*. Berlin, Heidelberg Springer. 2008. 473p.
- [15] C. BAILLY, *Morphology and properties of multiphasic polymer systems*. 2016. 80p.
- [16] L. H. SPERLING, *Introduction to physical polymer science*. Hoboken, Wiley. 2006. 845p.
- [17] W. BALLOUT, J. HORION, P. VAN VELTHEM, *Toughening of epoxy resins. Influence of toughening agents on resulting morphologies and mechanical properties*.
- [18] M.FIROUZI, T. HOWES, A. V. NGUYEN, *A quantitative review of the transition salt concentration for inhibiting bubble coalescence*. Advances in Colloid and Interface Science. Vol. 222. 2015. pp.305–318.

- [19] BASICMEDICAL KEY, *Emulsions, suspensions and related colloidal systems* <https://basicmedicalkey.com/emulsions-suspensions-and-related-colloidal-systems/>, consulté le 08/07/2017.
- [20] J. E. MARK, A. EISENBERG, W. W. GRAESSLEY, L. MANDELKERN, E. T. SAMULSKI, J. L. KOENIG, G. D. WIGNALL, *Physical Properties of Polymers*. Washington, American Chemical Society. 1993
- [21] T. PARDOEN, MAPR2481. *Deformation and fracture of materials*. 2015.
- [22] A. JONAS, LMAPR2019. *Polymer Science and Engineering - "Physics" part*. 2015.
- [23] A. T. ZEHNDER, *Fracture Mechanics*. London, Springer. 2012. 223p.
- [24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials*. 1999
- [25] J. K. LEE, C. D. HAN, *Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder*. *Polymer*. Vol. 41. 2000. pp.1799-1815.
- [26] J. K. LEE, C. D. HAN, *Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer*. *Polymer*. Vol. 40. 1999. pp.6277-6296.
- [27] B. D. FAVIS, J. P. CHALIFOUX, *Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends*. *Polymer*. Vol. 29. 1988. pp.1761-1767.
- [28] V. B. SINGH, D. J. WALSH, *The miscibility of polyethersulfone with phenoxy resin*. *J. Macromol. Sci.- Phys*. Vol. B25. 1986. pp.65-87.
- [29] L. AN, D. HE, J. JING, R. MA, Z. JIANG, X. KOU, *Mechanical properties and miscibility of polyethersulfone/phenoxy blends*. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 59. 1996. pp.1843-1847.
- [30] K. P. UNNIKRISHAN, E.T. THACHIL, *Toughening of epoxy resins*. *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 9. 2006. pp. 129-152.
- [31] J. N. SULTAN, F. J. MCGARRY, *Effect of rubber particle size on deformation mechanisms in glassy epoxy*. *Polymer Engineering and Science*. Vol. 13. 1973. pp. 29-34.
- [32] R. BAGHERI, B. T. MAROUF, R. A. PEARSON, *Rubber-Toughened Epoxies : A Critical Review*. *Polymer Reviews*. Vol. 49. 2009. pp.201-225.
- [33] C. B. BUCKNALL, I. K. PARTRIDGE, *Addition of polyethersulfone to epoxy resins*. *British polymer journal*. Vol. 15. 1983. pp.71-75.
- [34] C. B. BUCKNALL, I. K. PARTRIDGE, *Phase separation in epoxy resins containing polyethersulphone*. *Polymer*. Vol. 24. 1983. pp.639-644.
- [35] R. S. RAGHAVA, *Role of matrix-particle interface adhesion on fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend*. *Journal of polymer science : PartB*. Vol. 25. 1987. pp.1017-1031.
- [36] R. S. RAGHAVA, *Development and characterization of thermosetting-thermoplastic polymer blends for applications in damage-tolerant composites*. *Journal of polymer science : PartB*. Vol. 26. 1988. pp.65-81.
- [37] A. J. MACKINNON, S. D. JENKINS, P. T. MCGRIL, R. A. PETHRIK, *A dielectric, mechanical, rheological and electron microscopy study of cure and properties of a thermoplastic-modified epoxy resin*. *Macromolecules*. Vol. 25. 1992. pp.3492-3499.
- [38] A. J. MACKINNON, S. D. JENKINS, P. T. MCGRIL, R. A. PETHRIK, *Cure and physical properties of thermoplastic modified epoxy resins based on polyethersulfone*. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 58. 1995. pp.2345-2355.
- [39] J. H. HODGKIN, G. P. SIMON, R. J. VARLEY, *Thermoplastic Toughening of Epoxy Resins : a Critical Review*. *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 9. 1998. pp.3-10.

- [40] J. A. CECERE, J. E. MCGRATH, R. J. VARLEY, *Application of a series of novel curing agent and toughing modified for epoxy resin*. Polymer Preprints. Vol. 27. 1986. pp.299-299.
- [41] R. RAJASEKARAN, M. ALAGAR, C. K. CHOZHAN *Effect of polyethersulfone and N,N-bismaleimido-4,4-diphenyl methane on the mechanical and thermal properties of epoxy systems*. Express polymer letters. Vol. 2. 2008. pp.339-348.
- [42] R. D. BROOKER, A. J. KINLOCH, A. C. TAYLOR *The morphology and fracture properties of thermoplastic-toughened epoxy polymers*. The Journal of Adhesion. Vol. 86. 2010. pp. 726-741.
- [43] A. J. KINLOCH, M. L. YUEN, S. D. JENKINS, *Thermoplastic-toughened epoxy polymers*. Journal of materials science. Vol. 29. 1994. pp.3781-3790.
- [44] C. B. BUCKNALL, A. H. GILBERT, *Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide*. Polymer. Vol. 30. 1989. pp.213-217.
- [45] V. DI LIELLO, E. MARTUSCELLI, P. MUSTO, G. RAGOSTA, G. SCARINZI, *Toughening of highly crosslinked thermosetting resins by blending with thermoplastic polyether imide (pages 93-111)*. Die Angewandte Makromolekulare Chemi. Vol. 213. 1993. pp.93-111.
- [46] J. B. CHO, J. W. HWANG, K. CHO, J. H. AN, C. E. PARK, *Effects of morphology on toughening of tetrafunctional epoxy resins with poly(ether imide)*. Polymer. Vol. 34. 1993. pp.4832-4836.
- [47] E. GIRARD-REYDET, V. VICARD, J.P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, *Polyetherimide-Modified Epoxy Networks : Influence of Cure Conditions on Morphology and Mechanical Properties*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 65. 1997. pp.2433-2445.
- [48] D. J. HOURSTON, J. M. LANE, C. N. A. MACBEATH, *Toughening of epoxy resins with thermoplastics. Ii. Tetrafunctional epoxy resin-polyetherimide blends*. Polymer International. Vol. 26. 1991. pp.17-21.
- [49] M. C. CHEN, D. J. HOURSTON, F.-U. SCHAFER, T. N. HUCKERBY, *Miscibility and fracture behaviour of epoxy resin-nitrated polyetherimide blends*. Polymer. Vol. 36. 1995. pp.3287-3293.
- [50] K-C. TENG, F-C. CHANG, *Single-phase and multiple-phase thermoplastic/thermoset polyblends : 2. Morphologies and mechanical properties of phenoxy/epoxy blends*. Polymer. Vol. 37. 1996. pp.2385-2394.
- [51] S. K. SIDDHAMALLI, T. KYU, *Toughening of Thermoset/Thermoplastic Composites Via Reaction-Induced Phase Separation : Epoxy/Phenoxy Blends*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 77. 2000. pp.1257-1268.
- [52] D. W. Y. WONG, L. LIN, P. T. MCGRIL, T. PEIJS, P. J. HOGG, *Improved fracture toughness of ca. Composites : Part A*. Vol. 41. 2010. pp.759-767.
- [53] R. A. PEARSON, A. F. YEE, *Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies : 1. Modification using poly(phenylene oxide)*. Polymer. Vol. 34. 1993. pp.3658-3670.
- [54] G.S. BENNETT, R.J. FARRIS, S.A. THOMPSON, *Amine-terminated poly(aryl ether ketone)-epoxy/amine resin systems as tough high performance materials*. Polymer. Vol. 32. 1991. pp.1633-1641.
- [55] V. DI LIELLO, E. MARTUSCELLI, P. MUSTO, G. RAGOSTA, G. SCARINZI, *Toughening of highly crosslinked epoxy resins by reactive blending with bisphenol A polycarbonate. II. Yield and fracture behavior*. Journal of polymer science : PartB. Vol. 32. 1994. pp.409-419.
- [56] R. J. YOUNG, P. W. R. BEAUMONT, *Failure of brittle polymers by slow crack growth*. Journal of Materials Science. Vol. 12. 1977. pp.684-692.
- [57] F. F. LANGE, K. C. RADFORD, *Fracture energy of an epoxy composite system*. Journal of Materials Science. Vol. 6. 1971. pp.1197-1203.

- [58] G. CICALA, S. MANNINO, G. COZZO, A. LATTERI, *Novel polymeric systems for high performance liquid molding technologies*. Recent Research Developments in Polymer Science. Vol. 11. 2012. pp.1-21.
- [59] S. THOMAS, C. SINTUREL, R. THOMAS, *Micro- and Nanostructured Epoxy/Rubber Blends*. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim. 2014. 438p.
- [60] L. BOOGH, B. PETTERSSON, J-A. E. MÅNSON, *Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins*. Polymer. Vol. 40. 1999. pp.2249-2261.
- [61] R. MEZZENGA, C. J. G. PLUMMER, L. BOOGH, J-A. E. MÅNSON, *Morphology build-up in dendritic hyperbranched polymer modified epoxy resins : modelling and characterization*. Polymer. Vol. 42. 2001. pp.305-317.
- [62] I. BLANCO, G. CICALA, C. LO FARO, O. MOTTA, G. RECCA, *Thermomechanical and morphological properties of epoxy resins modified with functionalized hyperbranched polyester*. Polymer engineering and science. Vol. 46. 2006. pp.1502-1511.
- [63] R.W. HILLERMEIER, J.C. SEFERIS, *Interlayer toughening of resin transfer molding composites*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing. Vol. 32. 2001. pp.721-729.
- [64] E. N. GILBERT, B. S. HAYES, J.C. SEFERIS, *Interlayer toughened unidirectional carbon prepreg systems : effect of preformed particle morphology*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing. Vol. 34. 2003. pp.245-252.
- [65] C. LO FARO, M. ALDRIDGE, R. MASKELL., *Epoxy Soluble Thermoplastic Fibres : Enabling Technology for the Manufacture of High Toughness Aerospace Primary Structures via Liquid Resin Infusion Processes*. Paris : SAMPE Europe 2003. p. 321.
- [66] M. NAFFAKH, M. DUMON, J.F. GÉRARD, *Study of a reactive epoxy-amine resin enabling in situ dissolution of thermoplastic films during resin transfer moulding for toughening composites*. Composites Science and Technology. Vol. 66. 2006. pp.1376-1384.
- [67] U. BEIER, F. W. FABRIS, F. FISCHER, J. K. W. SANDLER, V. ALTSTÄDT, G. HÜLDER, E. SCHMACHTENBERG, H. SPANNER, C. WEIMER, T. ROSER, W. BUCHS, *Mechanical performance of carbon fibre-reinforced composites based on preforms stitched with innovative low-melting temperature and matrix soluble thermoplastic yarns*. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing. Vol. 39. 2008. pp.1572-1581.
- [68] A. C. MOLONEY, H. H. KAUSCH, H. R. STIEGER, *The fracture of particulate-filled epoxide resins*. Journal of Materials Science. Vol. 19. 1984. pp.1125-1130.
- [69] A. ZOTTI, S. ZUPPOLINI, M. ZARRELLI, A. BORRIELLO, *Fracture Toughening Mechanisms in Epoxy Adhesives*. Adhesives - Applications and Properties. 2016. pp.237-269.
- [70] S. KUNZ-DOUGLAS, P. W. R. BEAUMONT, M. F. ASHBY, *A model for the toughness of epoxy-rubber particulate composites*. Journal of materials science. Vol. 15. 1980. pp.1109-1123.
- [71] C. B. BUCKNALL ET R. R. SMITH, *tress-whitening in high-impact polystyrenes*. Polymer. Vol. 6. 1965. pp.437-446.
- [72] R. A.C. DEBLIECK, D. J. M. VAN BEEK, K. REMERIE, I. M. WARD, *Failure mechanisms in polyolefines : The role of crazing, shear yielding and the entanglement network*. Polymer. Vol. 52. 2011. pp.2979-2990.
- [73] B. J. CARDWELL, A. F. YEE, *Toughening of epoxies through thermoplastic crack bridging*. Journal of materials science. Vol. 33. 1998. pp.5473- 5484.
- [74] S. CHAUDHARY, S. PARTHASARATHY, D. KUMAR, C. RAJAGOPAL, P. ROY, *Simple toughening of epoxy thermosets by preformed thermoplastics*. Society of plastics engineers. 2014. pp.1-3.
- [75] INCHEMREZ *Discover the new dimensions*. 2002.

- [76] GABRIEL, *PKHP-200 POWDER* <https://www.gabrielchem.com/products/phenoxy-resin/products/standard-solid-grades/pkhp-200-powder/>, consulté le 15/06/2017.
- [77] J. FAN-LONG, L. SEUL-YI, P. SOO-JIN, *Polymer matrices for carbon fiber-reinforced polymer composites*. Carbon letters. Vol. 14. 2013. pp.76-88.
- [78] SABIC, *ULTEM™ Resin 1000* <https://www.sabic-ip.com/gepapp/eng/weather/weatherhtml?sltRegionList=1002002000&sltPrd=1002003018&sltGrd=1002011252&sltUnit=0&sltModule=DATASHEETS&sltVersion=Internet&sltType=Online>, consulté le 15/06/2017.
- [79] BASF AEROSPACE MATERIALS, *Ultrason® E and P High Temperature Thermoplastics* [http://aerospace.basf.com/common/pdfs/BASF\\_Ultrason\\_E\\_and\\_P\\_DS\\_USL\\_sfs.pdf](http://aerospace.basf.com/common/pdfs/BASF_Ultrason_E_and_P_DS_USL_sfs.pdf), consulté le 15/06/2017.
- [80] BASF AEROSPACE MATERIALS, *Ultrason® E, S, P - Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone ( PESU, PSU, PPSU )* [http://aerospace.basf.com/common/pdfs/BASF\\_Ultrason\\_E\\_and\\_P\\_DS\\_USL\\_sfs.pdf](http://aerospace.basf.com/common/pdfs/BASF_Ultrason_E_and_P_DS_USL_sfs.pdf), consulté le 15/06/2017.
- [81] HEXCEL *HexFlow® RTM6. 180°C mono-component epoxy system for Resin Transfer Moulding and Infusion technologies*. 2017.
- [82] DMA/SDTA861E, *Analyse mécanique dynamique extrêmement performante* [http://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA-PDF/30129257\\_V06.14\\_DMA861e\\_Brosch\\_fr\\_LR.pdf](http://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA-PDF/30129257_V06.14_DMA861e_Brosch_fr_LR.pdf), consulté le 20/06/2017.
- [83] CRISTALLOGRAPHIE, *Analyse Au Microscope Électronique À Balayage (MEB)* [http://cristallographie.free.fr/index.php?title=Analyse\\_au\\_Microscope\\_Électronique\\_à\\_Balayage\\_\(MEB\)](http://cristallographie.free.fr/index.php?title=Analyse_au_Microscope_Électronique_à_Balayage_(MEB)), consulté le 20/06/2017.
- [84] Q. VOLEPPE, *Characterization and modelling of the microstructure and fracture of thermoset/thermoplastic interphases*. 2016.
- [85] S. GABRIEL, *Effet de synergie entre du phénoxy et des CSRs sur la ténacité d'une résine époxy hautement réticulée*. 2017.

