

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Estelle CHAURAY

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **CHIMIE DES POLYMERES**

**AMELIORATION DE LA TENACITE DE MATRICES ORGANIQUES
RETICULEES SOUS RAYONNEMENT IONISANT,
PAR INCORPORATION D'UN THERMOPLASTIQUE**

Soutenue le 8 juillet 2003

Après avis de :

MM.	X. COQUERET, Professeur à l' E.N.S.C.L. H. SAUTEREAU, Professeur à l' I.N.S.A. Lyon	Rapporteur Rapporteur
------------	--	--------------------------

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	Y. GNANOU, Professeur à l' E.N.S.C.P.B. X. COQUERET, Professeur à l' E.N.S.C.L. H. SAUTEREAU, Professeur à l' I.N.S.A. de Lyon A. SOUM, Professeur à l' E.N.S.C.P.B. B. DEFOORT, Ingénieur E.A.D.S.-L.V. E. MARTIN, Professeur Université Bordeaux I	Président - Rapporteur Examineur Examineur Examineur Examineur Examineur
------------	---	---

Remerciements

Je remercie M. Yves GNANOU, Directeur du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (L.C.P.O.) situé à Pessac, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je remercie M. Alain SOUM, professeur à l'E.N.S.C.P.B., d'avoir encadré cette thèse et de m'avoir fait confiance dans la conduite de ce projet passionnant.

Cette étude est le fruit d'une collaboration entre le L.C.P.O. et l'établissement aquitain de E.A.D.S.-L.V. dont j'ai eu la chance de faire partie dans le cadre d'une convention CIFRE. Dans un premier temps, ce travail a été encadré par M. Frédéric BOURSEREAU, je le remercie d'avoir porté de l'intérêt à cette étude. Dans un second temps, Mme Brigitte DEFOORT a consacré du temps et de l'énergie au service de ce projet et je l'en remercie vivement. Je suis très reconnaissante à M. Guy LARNAC d'avoir suivi ces travaux avec intérêt et à M. Olivier FRANC de m'avoir accueillie au département Matériaux, Technologies et Prototypes.

Je suis très honorée de la présence de M. Xavier COQUERET et de M. Henry SAUTEREAU dans mon jury. Je vous remercie d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteurs. M. Yves GNANOU m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse et je l'en remercie. Je remercie M. Eric MARTIN d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire Matériaux, Technologies et Prototypes d'E.A.D.S.-S.T. Aquitaine pour leur aide et leur gentillesse : Alain pour l'usinage, René et Jean-Christophe pour le MEB, Daniel pour l'application aux composites, Agnès, Eric, Céline, Gérard, Audrey ... merci également à toute l'équipe des essais mécaniques : Patrick PERES, Irène BELLY... et merci aux responsables d'UNIPOLIS : Marc FRAYSSINES et Xavier DUPONT.

Je remercie toutes les personnes qui ont participé à l'avancement de ce projet : Anne qui, lors de son stage de maîtrise, a pris en charge la synthèse des copolymères BPA-Px, Olivier qui a consacré son stage de DEA à l'application aux matériaux composites, Hassan Saadaoui qui a accepté de passer du temps à observer mes échantillons par AFM dans l'urgence, à Elisabeth Sellier pour l'observation par MET, à Fabiano et Sébastien pour la diffusion des RX. Je voudrais remercier plus particulièrement Mimi et Manu pour leur aide précieuse.

Un grand merci à tout le L.C.P.O. pour tous les bons moments partagés durant ces quatre années : toutes les personnes du bureau : Sophie et Miriam, Jérôme, les brésiliens Janaina et Fabiano, mais aussi les "anciens" Alex, Arnaud, Mr et Mme Lavaud, Maud, Jano, Vincent, Sylvain, Fred, Sandie, Séverine, Stéphane, les "permanents" Nicole, Stéphane et vous tous que je ne peux citer car vous êtes trop nombreux.

Une pensée à la promotion 99 de l'E.N.S.C.P.B. pour nos traditionnelles retrouvailles notamment lors des Galas ou des mariages...bientôt l'arrivée des bébés ! Merci aux membres de l'Association des Anciens (A.I.E.N.S.C.P.B.) pour toutes ces réunions enflammées, je compte sur vous pour la suite.

Et bien sûr un grand merci à mes parents pour m'avoir toujours soutenue autant financièrement que moralement tout au long de ces longues années d'études. Merci à mon "petit" frère, à toute ma famille avec une pensée particulière à ma grand-mère. Et enfin, je tiens à remercier Ghislain - plus connu au LCPO sous le nom de Gigi - d'être à mes côtés et de m'avoir soutenue tout au long de cette période.

SOMMAIRE

Introduction générale..... 1

1. *Le contexte industriel*
2. *La problématique de notre étude*
3. *La démarche retenue*
4. *Références bibliographiques*

PARTIE I : Bibliographie générale..... 7

1. *Matrices organiques hautes performances*
2. *Résistance à la rupture des matériaux réticulés*
3. *Renforcement de matrices organiques par divers polymères*
4. *Etat de l'art sur l'amélioration de la ténacité des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant*
5. *Conclusions*
6. *Références bibliographiques*

PARTIE II : Renforcement d'une matrice époxyde par du polyéthersulfone..... 71

1. *Mélange d'un précurseur époxyde et d'un polyéthersulfone*
2. *Réticulation thermique du mélange DGEBA / PES*
3. *Etude des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant*
4. *"Comparaison" des deux techniques de réticulation*
5. *Conclusion*
6. *Références bibliographiques*

PARTIE III : Renforcement d'une matrice vinylester..... 119

1. *Mélange d'un précurseur vinylester avec un thermoplastique*
2. *Le renforcement d'une matrice thermodurcissable par du BPA-Px*
3. *Synthèse du poly(arylène éther diphenylsulfone arylène éther oxyde de triphénylphosphine) BPA-Px*
4. *Etude des mélanges entre le précurseur vinylester et le BPA-Px*

5. *Etude des matériaux vinylester / BPA-Px réticulés*
6. *Conclusion*
7. *Références bibliographiques*

Conclusion générale et perspectives..... 171

PARTIE IV : Techniques expérimentales.....175

1. *Caractérisation des polymères et oligomères*
2. *Préparation des formulations*
3. *Présentation d'UNIPOLIS et de son accélérateur d'électrons*
4. *Caractérisation physico-chimique des matériaux*
5. *Références bibliographiques*

Abréviations et symboles..... 207

Annexe..... 208

Récapitulatif des références Bibliographiques..... 211



**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

1. Le contexte industriel

L'industrie aérospatiale s'est intéressée aux matériaux composites à matrice organique dès les années soixante. L'intérêt pour ce type de matériau résulte principalement de sa légèreté associée à des caractéristiques mécaniques élevées, de sa résistance à la corrosion et d'un comportement à la fatigue amélioré par rapport à l'acier et aux alliages d'aluminium ; en outre le prix de revient de la pièce finie est moindre. Tous ces facteurs en font un matériau maintenant incontournable. Les premières applications ont été militaires, avec la possibilité de mettre au point des matériaux très performants ; ensuite, l'industrie aéronautique civile et commerciale a bénéficié des recherches militaires et a adapté le matériau composite à ses propres besoins. Ainsi, de nombreuses recherches pour la mise au point de matériaux toujours plus légers, plus performants et à des coûts compétitifs sont menées dans les entreprises du secteur et, en particulier, chez EADS.

Par exemple, après les fibres de verre et de Kevlar, la fibre de carbone est à présent le principal renfort utilisé en raison de ses meilleures propriétés mécaniques. L'amélioration des matrices polymères est également un souci permanent, en particulier pour le système matrice époxyde / fibre de carbone qui est actuellement le plus utilisé dans les pièces fortement sollicitées.

Différentes sources d'énergie sont susceptibles d'induire la formation des matrices de ces matériaux. Le procédé le plus classique est la polymérisation de précurseurs par voie thermique mais une attention soutenue s'est portée ces vingt dernières années sur celle amorcée par les rayonnements ionisants, notamment grâce aux avancées technologiques dans le domaine des sources artificielles. Dans cette dynamique, EADS LV Aquitaine s'est orientée, depuis les années 1980, dans une politique de développement de la réticulation des précurseurs sous rayonnement ionisant comme alternative à la réticulation thermique. En effet, les potentialités de ce type de réticulation sont attractives :

✓ **La structure est réticulée sans élévation importante de température du matériau et des supports.** Ceci permet de diminuer les exigences sur les outillages et donc d'en réduire le coût.

En effet, lors de la mise en œuvre, des mandrins et divers supports possédant des coefficients d'expansion thermique différents doivent être utilisés. Le moule utilisé se

dilate et se contracte pendant les cycles de polymérisation thermique, ceci souvent à des vitesses différentes du matériau. Ces variations peuvent altérer les dimensions des pièces (par une dilatation différentielle pièce / moule). La polymérisation sous rayonnement donne lieu à un échauffement beaucoup plus limité de la pièce composite et du mandrin. Une dilatation différentielle matrice / fibre peut conduire également à des contraintes internes excessives au sein du matériau et donc à une chute de ses propriétés mécaniques.

- ✓ Les **précurseurs** utilisables pour la polymérisation sous rayonnement ont une **durée de vie plus longue** et ne nécessitent **pas de stockage à basse température**.
- ✓ Le procédé industriel correspondant est **dix fois plus rapide** que la procédure standard en autoclave. L'utilisation des rayonnements ionisants permet également un meilleur contrôle des dépôts d'énergie dans la matière.
- ✓ Cette méthode permet en outre de **produire de grands éléments** (jusqu'à cinq mètres de diamètre et dix mètres de long), comme les corps de propulseurs, les grands réservoirs cryogéniques ou les structures aéronautiques. Il est également possible de fabriquer des pièces complexes, où toutes les parties ne doivent pas chauffer.

Même si l'investissement de départ est très élevé, les coûts de production sont réduits par la limitation de la consommation d'énergie et par la réduction des temps de production.

Historiquement, les premiers travaux sur la polymérisation des matériaux composites par ionisation ont débuté dans les années 1990, simultanément à Aérospatiale en France et à l'Atomic Energy of Canada Limited (AECL) au Canada. Depuis, plusieurs programmes de recherche ont été lancés, principalement aux Etats-Unis (Figure 1).

- ✓ Le projet Cooperative Research and Development Agreement (CRADA) financé par plusieurs partenaires (Department of Energy Office of Science, NASA Langley Research center, U.S. Air Force Research Laboratory et plusieurs industriels) est principalement axé sur l'étude de la polymérisation cationique de matrices de type époxyde et sur l'amélioration des propriétés mécaniques de matériaux composites à un niveau équivalent à celui des systèmes réticulés thermiquement (CRADA (1)). Le projet CRADA (2) est dédié plus spécifiquement à l'amélioration de l'interface fibre / matrice.
- ✓ Le programme TECHNOPSIS lancé par EADS LV avait pour objectif la réalisation de diverses pièces composites par cette méthode. Les partenaires étaient des laboratoires universitaires, des industries chimiques (UCB, Hexcel) et les entreprises Daimler, ECF et Intermarine.

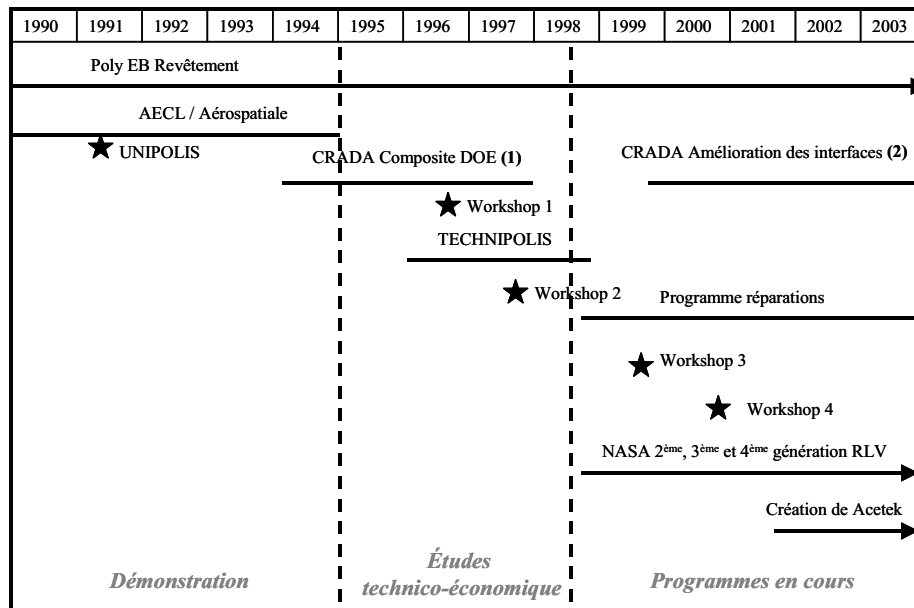


Figure 1: Principaux programmes de recherche sur la polymérisation des matériaux composites par ionisation ⁽¹⁾

Ces différents exemples illustrent l'engouement pour ce procédé dont les applications sont variées. Elles vont des **applications couches minces** (cette catégorie comprend les revêtements sur métaux, textiles, bois, papiers ou polymères, les stratifiés, les encres, vernis et adhésifs ainsi que le secteur important de l'électronique) aux **objets massifs et matériaux composites** à haute tenue mécanique et thermique.

L'importance de ces applications explique la mise en service, en septembre 1991, d'un accélérateur d'électrons de forte puissance et de haute énergie, en vue de remplacer les étuves classiques. L'UNité de POLymérisation par Ionisation des Structures ou UNIPOLIS, située sur le site de Saint Médard en Jalles (33), est le premier procédé d'ionisation appliqué aux matériaux composites. Plus récemment, une entreprise Acetek Composite Inc. a été créée avec pour objectif la réparation et la fabrication de pièces composites sous faisceau d'électrons, essentiellement pour les applications aéronautiques.

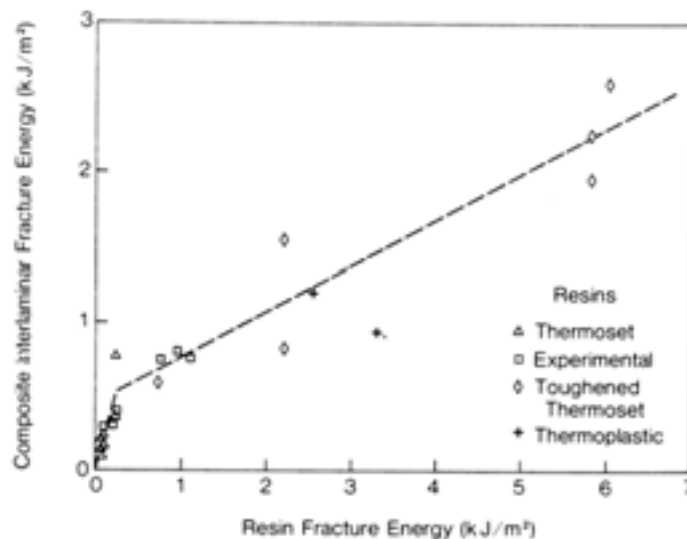
2. La problématique de notre étude

De façon générale, l'amélioration des propriétés mécaniques d'un matériau composite passe nécessairement par l'optimisation des caractéristiques mécaniques intrinsèques de ces deux composantes à savoir la matrice et la fibre.

La qualité de l'adhérence fibre / matrice est également un point crucial pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques du matériau (l'interface fibre / matrice est une zone d'une

épaisseur de quelques nanomètres aux propriétés physico-chimiques évolutives). La qualité de cette interface, ainsi que de l'interphase associée, détermine le transfert des contraintes entre fibre et matrice. Ainsi, les endommagements se situent souvent au niveau de cette interface (par décohésion fibre/matrice, fissuration transverse puis délaminage interlaminaire réparti⁽²⁾). L'amélioration de l'accrochage fibre / matrice entraîne un changement de mode de rupture apparent qui passe d'un faciès adhésif à un faciès cohésif au sein de la matrice.

En effet, nous nous sommes exclusivement concentrés sur l'amélioration des propriétés mécaniques de la **matrice organique**. Ce matériau thermodurcissable est intrinsèquement fragile. Sa résistance à la propagation de fissures, plus communément appelée **ténacité**, est la principale caractéristique qu'il est nécessaire d'améliorer pour compenser cette fragilité et donc améliorer les propriétés du matériau composite associé. Ainsi, Hunston⁽³⁾ a démontré que l'amélioration de la ténacité de la matrice organique assure une meilleure ténacité du matériau composite correspondant (Figure 2).



éléments de réponse au problème (voir partie 4.1 de la bibliographie). Ce constat nous a naturellement conduits à poursuivre dans cette voie.

3. La démarche retenue

Parmi toutes les solutions proposées dans la littérature pour renforcer les matrices thermodurcissables fragiles, nous avons retenu celle qui consiste en l'incorporation d'un "thermoplastique haute performance" car il permet d'améliorer les propriétés mécaniques de résistance à la fissuration tout en conservant les propriétés thermiques et mécaniques du matériau de base. Nous sommes confortés dans ce choix par le fait que les fournisseurs de formulations ont également opté pour cette voie.

Une étude bibliographique nous a permis de poser les bases de ce projet. Elle est présentée dans le chapitre suivant et est totalement consacrée à l'étude de la matrice organique. La présentation préalable des matrices utilisées par EADS LV et du processus de réticulation sous rayonnement ionisant est le premier point abordé. La problématique centrale du projet, à savoir le renforcement de la matrice, est ensuite détaillée (définition de la ténacité, présentation des mécanismes de fissuration, principe du renforcement, présentation de quelques stratégies de renforcement). Cette partie bibliographique se termine par un état de l'art du renforcement de matrices organiques obtenues par réticulation sous rayonnement ionisant.

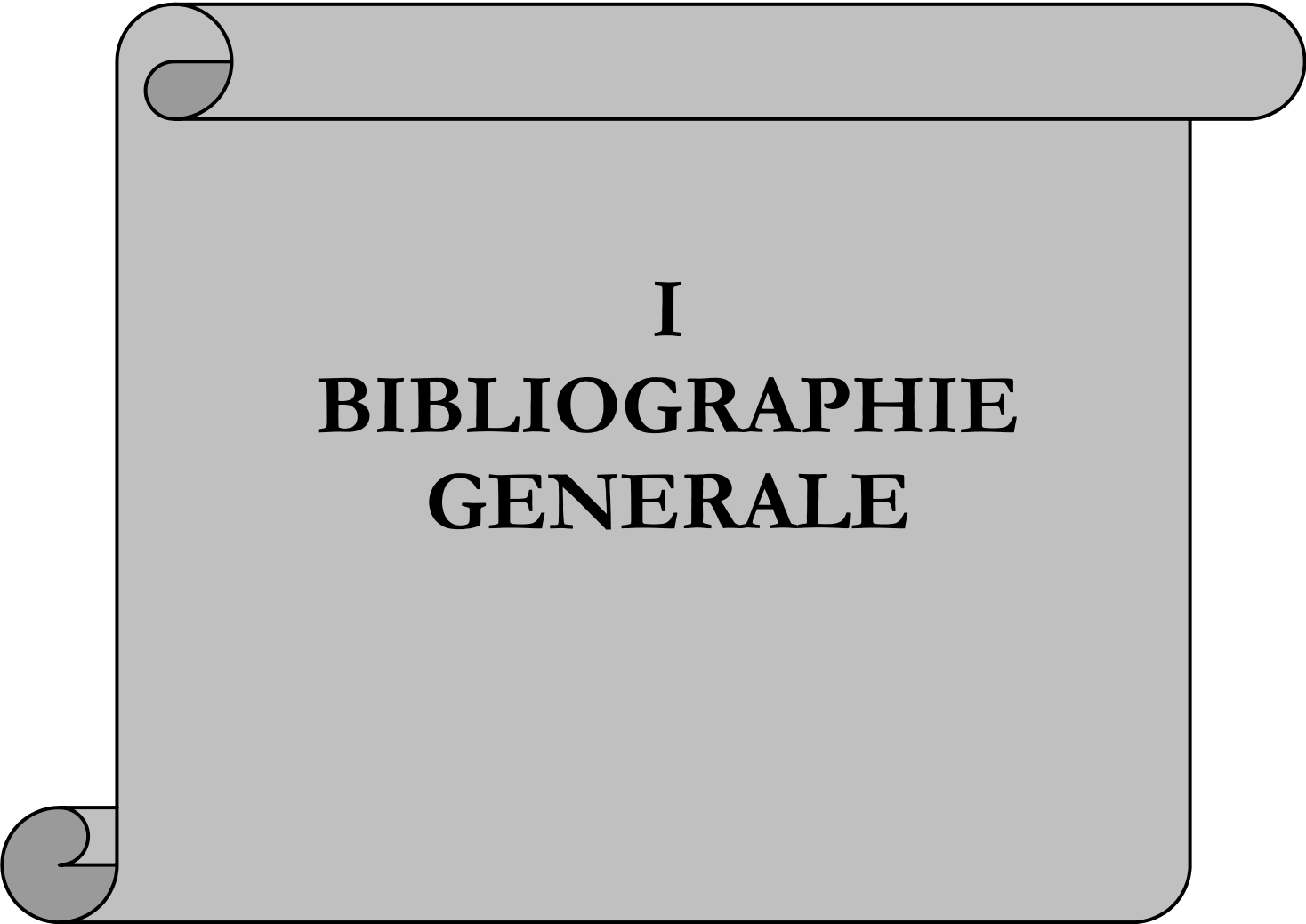
En ce qui concerne nos résultats expérimentaux, ils sont présentés dans trois chapitres. Le premier concerne le renforcement d'un précurseur époxyde réticulé thermiquement et sous rayonnement ionisant par ajout d'un thermoplastique de type polyéthersulfone. Ce travail préliminaire a permis une bonne compréhension des paramètres indispensables à contrôler pour optimiser la ténacité du matériau (par exemple, la cinétique de réticulation et la morphologie du matériau).

Le second concerne la partie la plus innovante du projet, c'est-à-dire le renforcement d'un système vinylester par un thermoplastique approprié. L'impossibilité de mélanger cette matrice à la polyéthersulfone nous a conduit à utiliser un thermoplastique "compatibilisateur" de structure proche.

Enfin, le dernier chapitre présente les premiers résultats obtenus lors de l'application de nos travaux à un matériau composite.

4. Références bibliographiques

1. R.E. Norris, "Electron Beam Curing Overview and Review of Previous Workshops", *Electron Beam Curing of Composites Workshop*, Oak Ridge, Tennessee, April 20 1999 : www.ornl.gov/orccmt/pages/conf99.html
2. P. Ladevèze, G.Lubineau, "Micro-meso modélisation des interfaces dans les composites stratifiés", *Congrès Matériaux 2002*
3. Hunston D. L., "Composite Interlaminar Fracture : Effect of Matrix Fracture Energy", *Composites Technology Review*, p.176-180 (1983)
4. Janke C.J., Dorsey G.F., Havens S.J., Lopata V.J., *International SAMPE Technical Conference*, Vol. 28, p.877-889 (1996)
5. Janke C.J., "Toughened epoxy resin system and a method thereof" Brevet US 5,726,216 (1998)
6. Janke C.J., Lomax R.D., Robitaille S., Duggan S., Serranzana R.C., Lopata V.C., *Proceedings 44th International SAMPE Symposium*, p.2081 (1999)



I
BIBLIOGRAPHIE
GENERALE

PARTIE I

Bibliographie générale

1. Matrices organiques hautes performances	9
1.1. <i>Réticulation thermique de matrices organiques</i>	9
1.1.1. Principe de la réticulation.....	9
1.1.2. Les matrices thermostables	11
1.1.3. Les matrices époxyde	11
1.1.4. Les matrices époxy acrylate	12
1.2. <i>Réticulation sous rayonnement de matrices organiques</i> :	15
1.2.1. Les différentes polymérisations sous rayonnement	15
1.2.2. Polymérisation cationique des précurseurs époxyde.....	16
1.2.3. Polymérisation radicalaire des précurseurs acrylate	18
1.2.4. Les rayonnement ionisants	20
Résistance à la rupture des matériaux réticulés :	26
1.3. <i>Caractéristiques des réseaux tridimensionnels</i>	26
1.3.1. Différentes natures de réseaux	26
1.3.2. Hétérogénéités microscopiques des réseaux	27
1.4. <i>Les mécanismes de déformation</i>	28
1.4.1. Le phénomène de cavitation.....	29
1.4.2. Les bandes de cisaillement.....	29
1.4.3. Déformations dans un réseau tridimensionnel	29
1.5. <i>Le processus de rupture</i>	30
1.6. <i>Résistance à la fissuration ou ténacité du matériau</i>	32
1.6.1. Généralités sur les fissures	32
1.6.2. Propagation de la fissure et ténacité.....	34
1.6.3. Importance de la température et de la vitesse de sollicitation.....	36
1.7. <i>Conclusion</i>	37
2. Renforcement de matrices organiques par divers polymères.....	38
2.1. <i>Principe du renforcement à la fissuration</i>	38
2.1.1. Rôle des inclusions avant l'apparition de la fissure.....	38
2.1.2. Rôle des inclusions pendant la propagation	39
2.2. <i>Etude des mélanges de polymères</i>	40
2.2.1. Aspect thermodynamique : critère de miscibilité.....	40
2.2.2. Diagramme de phase	41
2.2.3. Morphologies	42
2.2.4. Stabilisation de la séparation de phase	44
2.3. <i>Stratégies de renforcement des matrices époxyde</i>	46
2.3.1. Mélanges polyépoxyde / élastomères :.....	46
2.3.2. Mélange polyépoxyde / particules cœur-écorce :.....	49

2.3.3.	Mélanges polyépoxyde / Polymères hyperbranchés :	49
2.3.4.	Mélanges polyépoxyde / thermoplastique haute performance :.....	52
2.3.5.	Solution hybride : ajout d'un copolymère à blocs	53
2.4.	<i>Renforcement des matrices vinylester</i>	54
2.4.1.	Ajout de poly(oxyde de propylène) terminé par des fonctions méthacrylate ..	54
2.4.2.	Ajout de poly(butadiène-co-acrylonitrile) fonctionnalisés	55
3.	Etat de l'art sur l'amélioration de la ténacité des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant	59
3.1.	<i>Renforcement de matrices époxyde</i>	59
3.1.1.	Comparaison de divers types d'additifs	59
3.1.2.	Comparaison de précurseurs époxyde renforcés ou non, réticulés thermiquement et sous rayonnement ionisant	61
3.2.	<i>Renforcement de matrices époxy acrylate</i>	63
4.	Conclusions	66
5.	Références bibliographiques	67

L'étude de matériaux réticulés nécessite de bien connaître les caractéristiques physico-chimiques du précurseur utilisé et les spécificités relatives au mode de réticulation. Nous allons donc présenter les bases de notre étude en développant ces aspects, en insistant particulièrement sur la technique innovante de polymérisation sous rayonnement ionisant, afin de bien souligner l'intérêt de notre projet. Le second point sur lequel nous insisterons est la fragilité de ce type de matériau que nous illustrerons en présentant leur comportement à la rupture et leur ténacité.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous entrerons véritablement dans le vif du sujet en présentant les voies possibles pour l'amélioration de la ténacité de matériaux thermodurcissables réticulés sous rayonnement ionisant, par ajout d'un renfort polymère. Après avoir présenté le principe du renforcement de matériaux réticulés et les problématiques liées à la préparation d'un mélange de deux polymères, les divers renforts polymères utilisables pour des matrices époxyde et vinylester seront présentés, dans le cadre de la réticulation thermique. La dernière partie concernera plus particulièrement l'état de l'art sur le renforcement de matériaux réticulés sous rayonnement ionisant, afin de situer nos travaux.

1. Matrices organiques hautes performances

Dans cette partie, nous présentons les caractéristiques de deux réseaux polymères à base respectivement d'oligomères époxyde et époxy acrylate. La réticulation thermique étant la plus utilisée industriellement, elle est prise comme référence. Ensuite, la réticulation sous rayonnement ionisant sera particulièrement détaillée puisque notre étude s'appuie principalement sur ce procédé.

1.1. Réticulation thermique de matrices organiques

1.1.1. Principe de la réticulation

Les chaînes polymères forment un réseau tridimensionnel dès lors que chacune d'entre elles est connectée à plus de deux de ses homologues par l'intermédiaire de nœuds de réticulation. L'édifice macromoléculaire ainsi créé s'étend dans les trois directions de l'espace et la masse d'une mole de cette macromolécule tend vers l'infini ; le réseau est donc insoluble et infusible^(7,8).

Gélification et vitrification

Le phénomène que connaît toute polymérisation réticulante est la transition abrupte de l'état de solution à l'état de gel. Cette *transition sol-gel* est aussi appelée *point de gel* ou *gélification* : la masse molaire moyenne en masse du polymère ainsi que sa viscosité divergent brusquement vers l'infini et le module d'Young atteint un plateau.

La *vitrification* apparaît quand la température de transition vitreuse (T_g) est proche de la température de réticulation (T_r). A l'état vitreux, la cinétique de réticulation est contrôlée par la diffusion des espèces réactives : la réaction est alors ralentie et la transformation complète n'est jamais atteinte si la température de réticulation est trop faible c'est-à-dire quand T_r est choisie inférieure $T_g - 50^\circ\text{C}$.

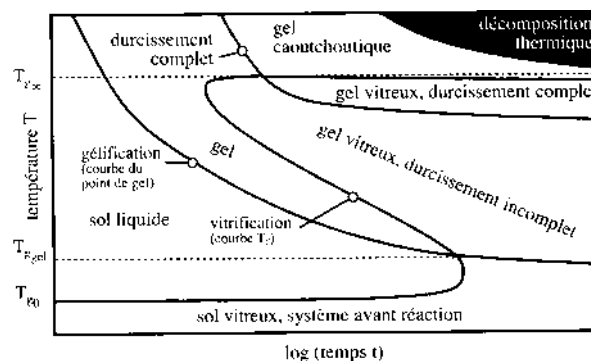


Figure I- 1 : Diagramme général de durcissement TTT ⁽⁹⁾

Le diagramme Temps Température Transformation (TTT) élaboré par Gillham ⁽⁹⁾ (Figure I- 1), pour une réticulation isotherme d'un système époxyde thermodurcissable, illustre les différents états par lesquels passe la matière. Ce diagramme permet d'optimiser les conditions opératoires dans le cas de réticulations thermiques et il est applicable à de nombreux systèmes thermodurcissables.

Diverses modes de réticulations thermiques

Les réseaux polymères peuvent être obtenus de diverses manières :

- ✓ Par réaction de **polymérisation par étapes** entre monomères ou précurseurs porteurs de fonctions réactives et de valence moyenne strictement supérieure à deux (réaction entre un oligomère époxyde et une diamine).
- ✓ Par **polymérisation en chaîne** d'un monomère vinylique divalent avec un comonomère pluri-insaturé (réaction radicalaire en présence d'un peroxyde, par exemple).

- ✓ Par **pontage aléatoire** de chaînes porteuses de fonctions réactives (cas de la vulcanisation).

Les formulations initiales comprennent donc des oligomères fonctionnels, des monomères (ou diluants réactifs), des agents de réticulation (catalyseur, amorceur) et parfois des charges. La réticulation est effectuée selon un programme en température adapté, constitué ou non d'une "post-cuisson" à température plus élevée.

1.1.2. Les matrices thermostables

Les matrices thermostables obtenues par polymérisation thermique sont principalement des systèmes époxyde, acétylénique et cyanate ⁽¹⁰⁾, leurs températures de transition vitreuse peuvent atteindre respectivement des valeurs de l'ordre de 250°C, 230°C et 200°C. Ces matériaux ont donc la particularité d'avoir une bonne tenue en température, c'est-à-dire qu'ils conservent leurs propriétés mécaniques jusqu'à des températures élevées ⁽¹²⁾. Ces matériaux doivent leur haute tenue thermique à leur architecture en réseau et à la rigidité des structures chimiques qui contribuent à une température de transition vitreuse élevée. La qualité du réseau est également lié à la nature du durcisseur éventuel utilisé. En outre, les liaisons qui constituent le polymère résistent à l'oxydation et aux phénomènes de pyrolyse. Cependant, en pratique, un compromis doit être trouvé entre une bonne thermostabilité et la facilité de mise en œuvre. C'est notamment pour cette raison que les matrices (dites de type "200°C" dans la terminologie d'EADS LV) sont peu utilisées ⁽¹⁰⁾, excepté en ce qui concerne les matrices époxyde.

Nous allons maintenant présenter les deux matrices avec lesquelles nous avons travaillé, afin de mettre en exergue les propriétés qui en font des matériaux de base dans le domaine aéronautique. Ce sont les matrices époxyde et les matrices vinylester.

1.1.3. Les matrices époxyde

Elles constituent le système le plus utilisé industriellement comme en témoignent un très grand nombre d'applications dans divers secteurs de haute technicité. Les principales propriétés des matériaux à base de précurseurs époxyde sont listées ci-dessous ⁽¹³⁾ :

- ✓ Ces matériaux présentent un très **faible retrait** car ils proviennent d'une réaction de polycondensation.
- ✓ La **faible absorption d'eau** et l'absence de retrait assure une bonne stabilité dimensionnelle.

- ✓ Les **performances mécaniques** (module élevé) sont très bonnes excepté la **résistance à la rupture** qui constitue le **point faible** (les polyuréthanes sont supérieurs de ce point de vue).
- ✓ Le **pouvoir adhésif** sur l'ensemble des matériaux minéraux et une bonne compatibilité avec les fibres de renfort justifie leur utilisation dans les composites.
- ✓ La **résistance aux divers agents chimiques** explique les applications dans la protection anticorrosion.

Les premiers précurseurs époxyde apparus sur le marché étaient à base de bisphénol A (A pour acétone) et d'épichlorhydrine. Ces composés (DGEBA ou diglycidyléther de bisphénol A) sont toujours les plus répandus (Figure I- 2).

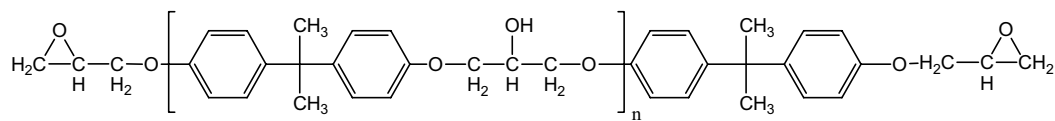


Figure I- 2 : Diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA)

Leur synthèse ainsi que leur réticulation thermique seront détaillées dans la partie II qui concerne l'étude du renforcement d'une matrice époxyde de type DGEBA par un thermoplastique. L'un de nos objectifs a été d'améliorer le défaut principal de ces matériaux à savoir leur mauvaise résistance à la fissuration.

1.1.4. Les matrices époxy acrylate

Afin de disposer de matériaux composites préparés sous rayonnement ionisant, EADS LV a été amené à mettre au point une gamme de précurseurs dotés d'une bonne tenue thermique. Nous citerons notamment les composés bismaléimides dont la structure rigide permet d'atteindre des températures de transition vitreuse de l'ordre de 300°C⁽¹⁰⁾ et les précurseurs **vinylester (ou époxy acrylate)** (Figure I- 3) qui sont très réactifs au rayonnement ionisant et pour lesquels le processus radicalaire entrant en jeu ne nécessite pas l'ajout d'un amorceur.

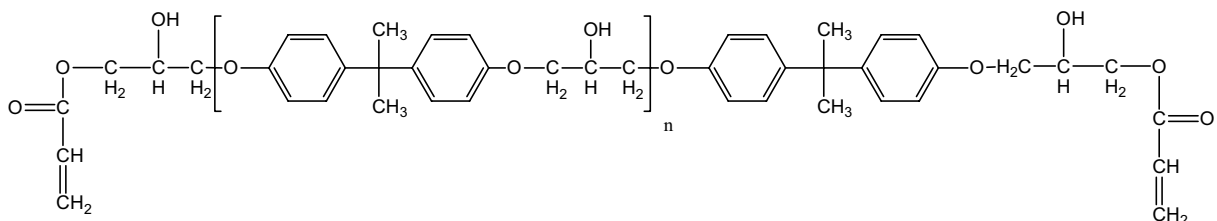


Figure I- 3 : Exemple de précurseur vinylester à base de bisphénol A

Ce dernier type, commercialisé à partir des années soixante, est à présent le plus utilisé en réticulation sous rayonnement de structures composites car les matrices correspondantes présentent des propriétés mécaniques et thermiques supérieures à celles des matériaux polyesters ou des aciers traditionnels ⁽¹¹⁾.

Réticulation thermique des précurseurs vinylester

Bien que dans nos travaux, les précurseurs vinylester ont uniquement été réticulés sous rayonnement ionisant, il faut signaler qu'il est également possible d'effectuer une réticulation thermique en présence d'un peroxyde. Dans ce cas, la polymérisation consiste généralement en une réaction de copolymérisation radicalaire entre les doubles liaisons du prépolymère vinylester et d'un comonomère vinylique (souvent le styrène), ce comonomère jouant à la fois le rôle de diluant et de réactif. L'amorçage se fait par décomposition catalytique ou thermique d'un peroxyde. Par exemple, lorsque la copolymérisation est effectuée en présence d'un peroxyde et d'un catalyseur tel que l'octoate de cobalt, le mécanisme de la réaction par oxydo-réduction ⁽¹⁴⁾ est le suivant :

La phase d'amorçage : $\text{ROOH} + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{OH}^- + \text{Co}^{\text{III}}$ et $\text{ROOH} + \text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{Co}^{\text{II}}$

La propagation : $\text{RO}^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{ROM}^\bullet$, $\text{ROM}_n^\bullet + \text{M} \rightarrow \text{ROM}_{n+1}^\bullet$

La terminaison : $\text{M}_n^\bullet + \text{M}_m^\bullet \rightarrow \text{M}_{n+m}$ ou $\text{M}_n^\bullet + \text{M}_m^\bullet \rightarrow \text{M}_n + \text{M}_m$

Les réactions secondaires : $\text{RO}^\bullet + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{RO}^- + \text{Co}^{\text{III}}$, $\text{M}_n^\bullet + \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{M}_n^- + \text{Co}^{\text{III}}$,

$\text{M}_n^\bullet + \text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{M}_n^+ + \text{Co}^{\text{II}}$

Les formulations à base d'acrylate

De façon générale, les formulations "acrylate" sont constituées d'oligomères acrylate, de diluants réactifs, d'amorceur et éventuellement d'additifs non réactifs.

✓ Les **oligomères acrylate** sont de quatre types : polyester acrylate, polyéther acrylate, polyuréthane acrylate et époxy acrylate. Ces prépolymères sont les constituants majoritaires, mais leur viscosité nécessite souvent l'ajout de diluants possédant des fonctions acrylate. Leur fonctionnalité (nombre de fonctions acrylate ou méthacrylate) varie entre deux et six, ce qui détermine les caractéristiques physiques du matériau final. Le Tableau I- 1 répertorie les principales caractéristiques des quatre familles d'oligomères :

Famille d'oligomères	Caractéristiques	Utilisations
Polyester acrylate	Viscosité plutôt faible Bonne durabilité dans le temps	Vernis pour le bois et les circuits imprimés
Polyéther ou Polyester uréthane acrylate	Résistant à l'abrasion Bonne flexibilité (pour les polyéthers) Bonne tenue au vieillissement	Revêtements sur métal et bois Encres d'impression et textiles Vernis, Adhésifs
Polyéther acrylate	Faible viscosité, Résistants à l'abrasion, Flexibles	Revêtements pour substrats flexibles
Epoxy acrylate appelé vinylester	Bonne résistance chimique Bonne flexibilité	Revêtements pour papier, bois, métal, encres, vernis, Matériaux composites , Adhésifs

Tableau I- 1 : Descriptifs des oligomères acrylate ⁽¹⁷⁾

✓ Les **diluants réactifs** sont monofonctionnels ou multifonctionnels. Les propriétés d'un bon diluant sont sa bonne miscibilité avec les autres composés de la formulation, sa réactivité, sa faible toxicité, une faible volatilité et l'absence d'odeur. Les diluants monofonctionnels sont utilisés afin de diminuer la viscosité sans augmenter la densité de réticulation. Les diluants multifonctionnels sont moins volatils que les monofonctionnels, ils facilitent la mise en œuvre des formulations tout en augmentant la densité de réticulation. Le Tableau I- 2 présente les caractéristiques des diluants les plus courants :

Fonctionnalité	Diluant réactif	Caractéristiques
Monofonctionnels	Styrène N-vinyl-pyrrolidone (NVP) Acrylate de n-butyle (ABu) Acrylate de 2-éthylhexyle (EHA)	Peu cher, peu réactif, irritant Bonne réactivité Très volatil, forte odeur Volatil, bon plastifiant
Difonctionnels	Tripropylène glycol diacrylate (TPGDA) 1,6 Hexane diacrylate (HDDA) Tétra-éthylène glycol diacrylate (TEGDA)	Bonne réactivité, soluble dans la plupart des oligomères Viscosité faible, irritant mais peu toxique Bonne adhésion et flexibilité
Trifonctionnels	Triacrylate de pentaérythritol (PETA) Triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA)	Très irritant Moins irritant
Tétra et pentafonctionnels	Tétraacrylate de pentaérythritol (PETTA) Pentaacrylate de dipentaérythritol (PETPA)	Augmentent fortement la densité de réticulation donc la transition vitreuse

Tableau I- 2 : Descriptif de quelques diluants réactifs ⁽¹⁷⁾

La grande diversité des formulations acrylate a permis d'élargir le champ des applications par simple ajustement des formulations. Parmi les précurseurs époxy acrylate, le diacrylate de DGEBA est important car les motifs aromatiques du DGEBA augmentent la rigidité et assure ainsi une bonne thermostabilité du matériau (T_g de l'ordre de 150°C). Il est difficile d'obtenir des matrices qui présentent une tenue thermique plus élevée ⁽¹⁰⁾. Nous avons

délibérément choisi ce précurseur époxy acrylate de composition simple, sans diluant, afin de simplifier notre étude de son mélange avec un thermoplastique.

Les matrices acrylate étant polymérisées sous irradiation, nous allons exposer, dans le paragraphe suivant, les caractéristiques de la réticulation sous rayonnement ionisant dans le contexte de l'élaboration de matrices pour matériaux composites.

1.2. Réticulation sous rayonnement de matrices organiques :

Après une présentation des différentes réactions de polymérisation amorcées sous rayonnement ionisant, nous nous intéresserons plus particulièrement aux deux modes de polymérisation qui nous concerne à savoir la polymérisation cationique d'oligomères époxyde et la polymérisation radicalaire d'oligomères acrylate.

1.2.1. Les différentes polymérisations sous rayonnement

Il existe quatre principaux types de polymérisation sous rayonnement qui dépendent du précurseur utilisé⁽¹⁷⁾ :

- ✓ **Les polyesters insaturés dilués dans du styrène** (ou autres monomères insaturés) : historiquement, ce sont les premiers systèmes utilisés pour la polymérisation radicalaire sous rayonnement. Les propriétés des matrices résultantes sont maintenant inférieures à d'autres systèmes (polymérisation lente, flexibilité limitée, présence de produits volatils tel que le styrène) mais ils gardent l'avantage d'être peu chers. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie du bois en tant que vernis.
- ✓ **Les systèmes thiol-ène** : Ces systèmes sont formés d'un mélange de polythiols et d'oléfines. L'addition des thiols sur la double liaison de l'oléfine se produit par formation de radicaux et d'ions. Malgré deux avantages importants (pas d'inhibition par l'oxygène de l'air et flexibilité des films), ces systèmes sont peu utilisés en raison notamment de l'odeur provenant des polythiols. Ils sont assez chers et sont principalement utilisés comme revêtements de fibres optiques.
- ✓ **Les systèmes (méth)acrylate** : le durcissement est obtenu par polymérisation radicalaire des doubles liaisons des fonctions acrylate. Ces systèmes présentent des possibilités de formulation très variées et nécessitent souvent l'ajout de diluants réactifs. Il faut noter que les doubles liaisons méthacrylate sont beaucoup moins réactives que les doubles liaisons acrylate. Mais les produits issus de formulations à base de méthacrylate sont plus stables

thermiquement, moins irritants et plus durs que ceux issus de formulations à base d'acrylate. La polymérisation de ces systèmes est inhibée par l'oxygène.

- ✓ **Les systèmes cationiques** : la polymérisation cationique des précurseurs époxyde et éther vinylique peut être amorcée sous rayonnement en utilisant un amorceur approprié (Figure I- 4). Le durcissement de ces précurseurs n'est pas inhibé par l'oxygène de l'air et provoque un faible retrait (cas des précurseurs époxyde). Leur utilisation permet donc une bonne adhésion sur divers substrats. Ces systèmes sont encore peu utilisés car ils présentent une sensibilité particulière à la température et à l'humidité. La présence d'eau, d'alcool ou d'amine dans la formulation inhibe ou perturbe le processus de polymérisation.

Néanmoins, des développements récents ont conduit à la mise sur le marché de formulations époxyde polymérisables sous faisceau d'électrons et adaptées aux composites haute performance.

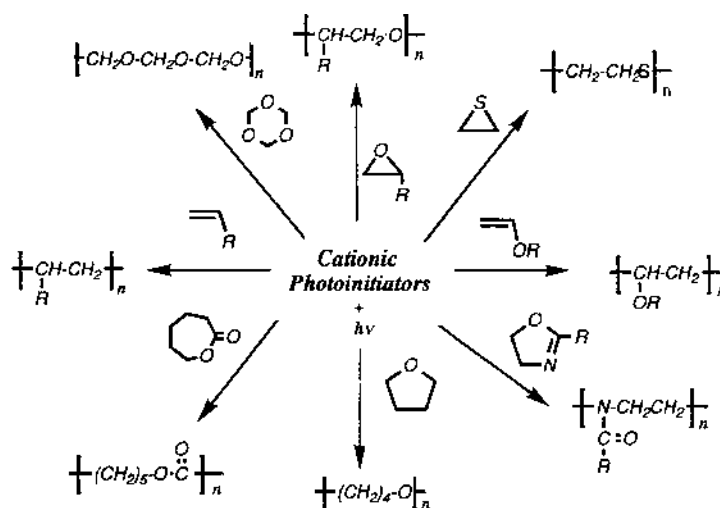


Figure I- 4 : Exemples de la polymérisation cationique de divers monomères sous rayonnement ⁽¹⁹⁾

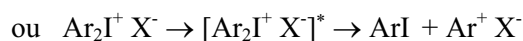
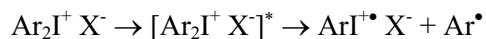
1.2.2. Polymérisation cationique des précurseurs époxyde

La polymérisation cationique des oligomères époxyde est possible en présence d'un photoamorceur approprié, en général des sels d'onium comme des ions diaryliodonium ($\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$) et triarylsulfonium ($\text{Ar}_3\text{S}^+\text{X}^-$) ou encore des ferrocènes. Ces amorceurs génèrent un acide fort lorsqu'ils se décomposent suite à l'absorption du rayonnement.

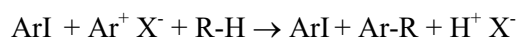
Afin de bien comprendre le mécanisme entrant en jeu sous rayonnement ionisant, il est d'abord nécessaire de bien comprendre celui d'une polymérisation sous rayonnement UV.

Polymérisation sous rayonnement UV

Crivello et Lam ^(18, 19) ont proposé le mécanisme suivant pour expliquer la formation des premières espèces produites sous rayonnement non ionisant de type UV :



Dans la première étape, le rayonnement absorbé donne un ion dans un état excité. Puis un clivage de la liaison carbone-iodo donne des espèces cation ou cation-radical. Les réactions qui se produisent alors sont complexes car il y a compétition entre les réactions directement issues des espèces précédentes, la réaction de ces espèces avec des impuretés présentes dans le milieu et des réactions de transfert de chaînes. Les réactions dans lesquelles interviennent les cation-radicaux sont des réactions de transfert d'électrons, des réactions avec des nucléophiles, des réactions avec des oléfines et des aromatiques et des abstractions d'hydrogènes ; les acides de Bronsted font partie des produits de la plupart de ces réactions. Dans ces conditions, les espèces dominantes produites sont des acides de Bronsted. Ainsi, Crivello et Lam ⁽¹⁸⁾ ont suggéré que le cation-radical interagit avec les espèces du type R-H pour donner une espèce $\text{ArI}^+-\text{H} \text{X}^-$ capable d'amorcer directement la polymérisation ou pouvant se dissocier pour donner un acide de Bronsted :



Les acides forts sont les principales espèces responsables de la polymérisation cationique par protonation du monomère ; cette réaction ne nécessitant pas de rayonnement UV, elle continue après irradiation. $\text{HX} + \text{M} \rightarrow \text{HM}^+ \text{X}^-$, $\text{HM}^+ \text{X}^- + n \text{M} \rightarrow \text{H}(\text{M})_{n-1}^+ \text{X}^-$

La réaction de l'acide fort avec les fonctions époxyde est schématisée Figure I- 5.

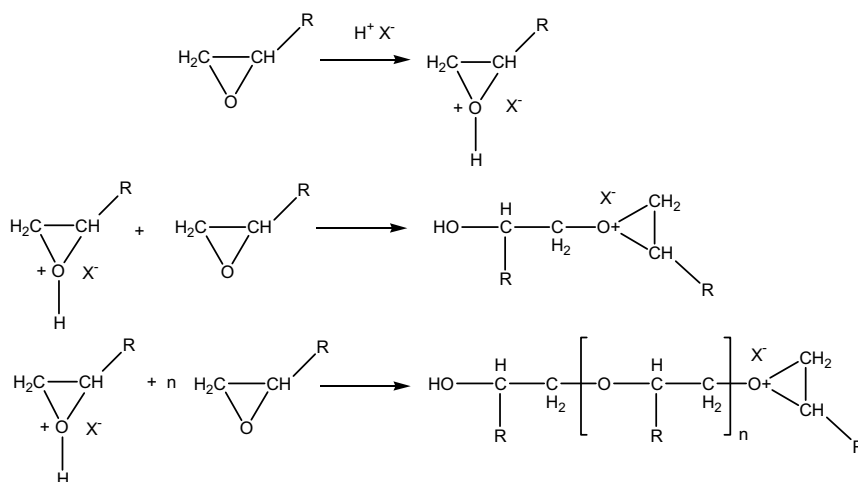


Figure I- 5 : Mécanisme de la réaction des précurseurs époxyde avec un acide fort

Polymérisation sous faisceau d'électrons

Dans le cadre d'une polymérisation sous faisceau d'électrons, les électrons interagissent avec la matière de façon non sélective et attaquent de manière aléatoire principalement le monomère. Le sel d'onium agit à l'état fondamental comme un agent redox pour produire des entités cationiques amorçant la polymérisation. Crivello ⁽¹⁹⁾ suggère que le mécanisme mis en évidence dans le cas d'un rayonnement UV est toujours valable car les radicaux formés peuvent réduire les sels d'onium pour former des acides et pour générer des espèces cationiques. Dabestani ⁽²⁰⁾ confirme expérimentalement ce mécanisme lors de la réticulation du DGEBA en présence d'un ion iodonium (formation d'acides forts, de radicaux et de cation-radicaux détectés par la technique de radiolyse pulsée). Le mécanisme est alors le suivant :

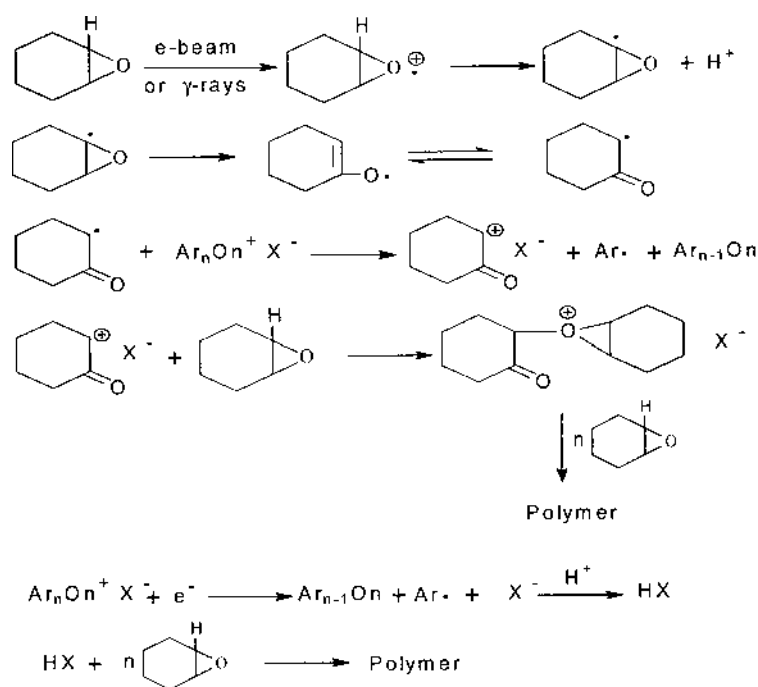


Figure I- 6 : Mécanisme de polymérisation cationique des précurseurs époxyde sous faisceau d'électrons, en présence d'un photoamorceur cationique ^(19, 20)

1.2.3. Polymérisation radicalaire des précurseurs acrylate

Les composés possédant une(des) double(s) liaison(s) sont ceux principalement utilisés dans la polymérisation réticulante radicalaire sous rayonnement ionisant car ils sont très réactifs. Le mécanisme radicalaire est amorcé par des électrons solvatés et des radicaux libres formés sous l'effet du rayonnement.

Mécanisme de la polymérisation

Les mécanismes de polymérisation sous faisceau d'électrons ont notamment été décrits par Mehnert ⁽²¹⁾ et Wojnárovits ⁽²²⁾. La technique de radiolyse pulsée à détection optique leur a permis de mettre en évidence tous les intermédiaires réactionnels (caractérisés par leur absorption optique ou leur spectre d'émission et par leur durée de vie).

Ainsi, le bombardement d'électrons conduit à la formation de radicaux. L'acte primaire est la capture d'un électron. Deux évolutions peuvent alors survenir : soit une ouverture de la double liaison C=C suivie de l'arrachement d'un hydrogène (favorisé en milieu chloré), soit une ouverture de la liaison C=O suivie d'une protonation du radical (favorisé en l'absence de solvant). Les terminaisons sont classiquement des terminaisons bimoléculaires (recombinaison, dismutation) ou monomoléculaires (occlusion) ^(17,21). Le schéma de la Figure I- 7 présente les réactions induites par le rayonnement.

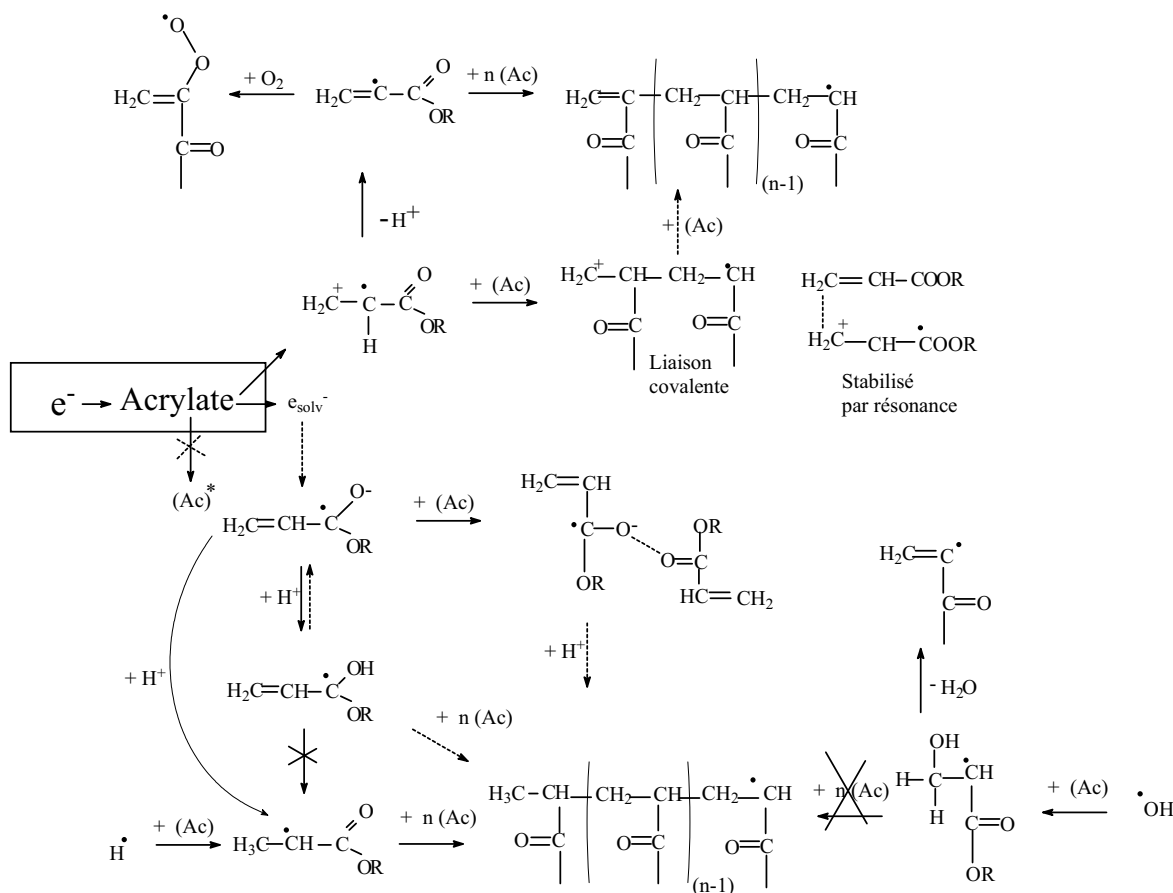


Figure I- 7 : Schéma des principales réactions chimiques induites lors de l'irradiation des acrylates ⁽²³⁾

Particularités de la réticulation sous rayonnement

Plusieurs remarques ⁽²³⁾ peuvent être faites concernant ce type de réticulation :

- ✓ Il a été démontré que la **présence d'oxygène inhibe la polymérisation** des acrylates ; les radicaux peroxy qui sont alors formés sont peu réactifs vis à vis du monomère. Le travail sous atmosphère inerte est donc recommandé.
- ✓ La **cinétique de réaction est perturbée par le phénomène de vitrification** du système. L'augmentation de viscosité diminue la mobilité des chaînes, puis la vitrification fige le système. Ceci limite notamment la conversion de la réaction. D'ailleurs, la réticulation des acrylates est difficile à étudier car la vitrification se produit presque instantanément compte tenu de la rapidité de la formation du réseau.
- ✓ Une auto-accélération de la réaction se produit après l'état stationnaire, il provient de la diminution de la vitesse de terminaison bimoléculaire des radicaux en croissance attachés au réseau à cause de la mobilité réduite au sein de ce réseau (effet de gel).
- ✓ Il y a **contraction volumique des matériaux**.
- ✓ Le caractère hétérogène de la polymérisation en chaîne implique une **hétérogénéité des réseaux formés**. De nombreux auteurs ont constaté la formation de microgels ^(38, 39).

Après cette présentation résumée de la chimie sous rayonnement, nous allons maintenant nous focaliser sur les rayonnements ionisants.

1.2.4. Les rayonnement ionisants

Les rayonnements ionisants ont été développés industriellement dès les années soixante pour la stérilisation de matériel médico-chirurgical et la conservation de produits agroalimentaires. Ils ont parallèlement conduit au développement de la chimie sous rayonnement appliquée principalement aux polymères.

Après une présentation générale des divers types de rayonnements et de leurs applications, nous détaillerons les mécanismes d'interaction rayonnement-matière qui entrent en jeu et enfin nous définirons les paramètres caractéristiques du rayonnement ionisant.

Différents types de rayonnements ionisants et leurs applications :

Les rayonnements ionisants sont produits par des faisceaux de particules ou de photons dont l'énergie est suffisante pour produire une ionisation de la matière qui les absorbe. Les plus usuels sont les rayons X durs (de haute énergie), les rayonnements β et γ . Contrairement à d'autres types de rayonnements tels que les rayons infrarouge, UV ou les micro-ondes (radiations dites "à fonction d'onde"), les rayonnements ionisants agissent essentiellement sur la structure électronique de l'absorbant ; ils peuvent donc provoquer des

modifications chimiques importantes lorsque l'énergie fournie est suffisante. Les différents types de radiations sont présentés en fonction de leur énergie et leur fréquence dans le Tableau I- 3.

	Rayonnement	Type	Fréquence (en Hz)	Energie (en eV)
Rayonnements Non ionisants	Infrarouge	Photons	$2,4.10^{10}$	1.10^{-4}
	Ultraviolet	Photons	$2,4.10^{15}$	10
	Rayons X mous	Photons	$2,4.10^{18}$	10^4
Rayonnements ionisants	Electrons β H ³	Particules	$4,4.10^{18}$	$1,8.10^4$
	Rayons γ doux	Photons	$1,2.10^{19}$	5.10^4
	Rayons X	Photons	$2,4.10^{19}$	1.10^5
	Rayons β Co ⁶⁰	Particules	$7,5.10^{19}$	$3,1.10^5$
	Rayons β Y ⁹⁰	Particules	$5,3.10^{20}$	$2,2.10^6$
	Rayons γ dur	Photons	$2,9.10^{21}$	$1,2.10^7$
	Rayons X durs	Photons	$2,4.10^{22}$	10^8

Tableau I- 3 : Les différents types de rayonnements ⁽²⁹⁾

Les applications des énergies ionisantes sont variées allant du traitement des denrées alimentaires (pour lesquelles de très faibles doses de rayonnement sont requises) à la réticulation des polymères (Tableau I- 4). Par exemple, les électrons, les rayons X et γ permettent d'éviter la germination des fruits et légumes, de stériliser, de désinfecter ou d'allonger la durée de conservation. Cette technique a pour avantage de supprimer toute décomposition (travail à basse température) et toute présence de résidus toxiques au sein des produits. Un exemple récent est le traitement du courrier postal aux Etats-Unis, suite à l'affaire de l'Anthrax, par la société IBA (Ion Beam Application) ⁽³⁰⁾.

Application	Dose nécessaire (en kGy)
Contrôle de la germination	0,01-0,15
Traitement des denrées alimentaires	1-10
Stérilisation de produits médicaux	10-80
Polymérisation réticulante sous rayonnement	50-100
Réticulation des polymères thermoplastiques	20-500

Tableau I- 4 : Doses requises pour diverses applications des rayonnements ionisants

Les électrons accélérés peuvent être produits par des isotopes radioactifs sous forme d'émission β mais également par un accélérateur d'électrons. Cette technique est à présent la plus utilisée pour produire des faisceaux d'électrons, ils sont pulsés dans le cas d' UNIPOLIS (UNITé de POLymérisation par Ionisation de Structures composites, EADS-LV, St Médard en Jalles) en est l'illustration.

En déclenchant un processus de formation de radicaux libres, les rayonnements ionisants peuvent amorcer un certain nombre de réactions chimiques telles que des coupures de chaînes, des polyadditions, des polymérisations, des réticulations...C'est l'interaction rayonnement-matière qui permet la création des espèces qui engendrent toutes ces réactions chimiques.

Interaction rayonnement-matière

Selon la nature du rayonnement, l'interaction rayonnement-matière est différente. La Figure I- 8 illustre les phénomènes intervenant lors du passage des faisceaux ionisants et non ionisants.

- ✓ Pour des rayonnements photoniques peu énergétiques, les photons sont absorbés par le substrat ce qui induit des réactions chimiques photoamorcées. La loi de Beer-Lambert régit l'intensité absorbée par le matériau.
- ✓ Pour des rayonnements ionisants, les électrons accélérés interagissent avec le matériau, du fait de leur masse. Des électrons incidents peuvent subir soit des collisions de type "élastiques" (phénomène déviant l'électron de sa trajectoire initiale, sans dissipation d'énergie), soit des collisions "inélastiques" avec les électrons de valence d'un atome (phénomène entraînant une perte d'énergie). Ces collisions inélastiques donnent naissance à des atomes et molécules ionisés.

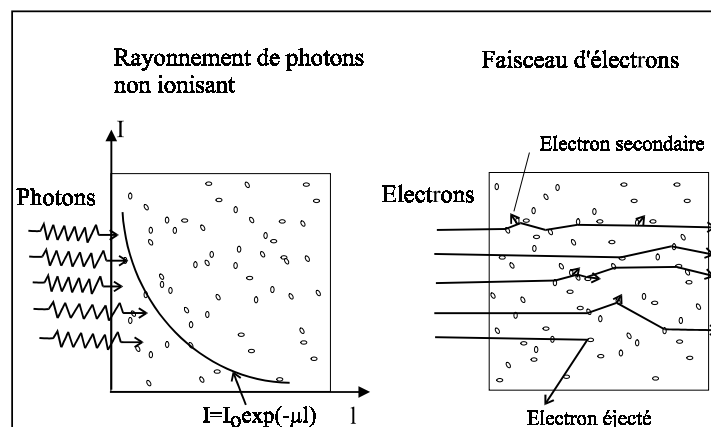


Figure I- 8 : Dépôt d'énergie dans la profondeur de la matière traversée ⁽²³⁾

L'absorption non sélective d'énergie par la matière conduit à des événements chimiques que sont la formation de radicaux libres et d'espèces ionisées. Il y a création d'électrons secondaires qui sont capables d'ioniser un grand nombre de molécules et donc sont responsables de la plupart des réactions chimiques.

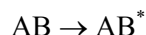
Si l'énergie cédée par l'électron incident est suffisamment élevée par rapport à l'énergie de l'électron de valence, ce dernier peut être éjecté et donner lieu à un ion chargé positivement :



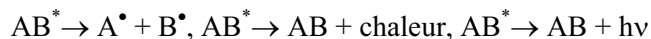
L'ionisation peut être suivie d'une fragmentation moléculaire, phénomène de base de la spectrométrie de masse :



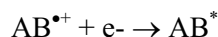
Si l'énergie transférée aux électrons de valence est inférieure à l'énergie nécessaire à l'ionisation, la molécule est amenée dans un état excité :



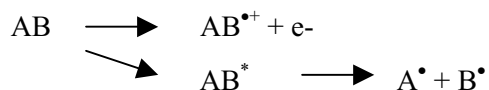
Cette molécule peut alors subir une désactivation soit par dissociation, soit par production de chaleur, soit par émission d'un quantum de lumière :



Une neutralisation des molécules ionisées peut également se produire par formation de molécules excitées :



Pour résumer, les espèces actives résultant des interactions primaires d'une radiation ionisante avec la matière sont des ions, des électrons et des radicaux libres. Le processus peut être décrit par le bilan suivant :



Les espèces moléculaires formées conduiront à des modifications macroscopiques au sein du matériau. Dans le cas des matériaux polymères, trois types de réactions chimiques peuvent se produire, lors de l'application d'un rayonnement ionisant ⁽²⁵⁾ :

- ✓ la polymérisation
- ✓ la réticulation
- ✓ la dégradation par rupture de chaînes.

L'effet de l'irradiation sous faisceau d'électrons sur les matériaux polymères est connu ⁽²⁴⁾, le rendement radiochimique noté G est le paramètre permettant de quantifier cet effet. Il donne le nombre d'événements chimiques résultant de l'absorption de 100 eV par un matériau. Cette valeur est une caractéristique intrinsèque d'un système donné. Par exemple, G(X), G(S) et G(R^o) désignent respectivement le nombre de ponts de réticulation, de scissions de chaînes et de radicaux produits pour 100 eV absorbés. Afin d'illustrer notre propos, le Tableau I- 5 donne le rendement radiochimique de quelques polymères connus ^(24, 25, 26).

Polymère	Réticulation G(X)	Scission G(S)	G(X) / G(S)	G(R°)
Polystyrène	0,019-0,051	0,0094-0,019	-	1,8
Polyéthylène haute densité	0,5-1,1	< 0,1	> 1	2,9 - 3,6
Polypropylène atactique	0,27	0,22	1,2	-
Polyacrylate de méthyle	0,5	-	0,07	-
Polyméthacrylate de méthyle	-	-	-	0,5 – 1,5
Polybutadiène (cis-1,4)	2,1	3,36	0,62	0,34
Polyétherimide (Ultem)	0,014	0,0053	2,6	0,01
Poly(époxyde) (Araldite)	-	-	-	0,59

Tableau I- 5 : Rendements radiochimiques de réticulation, de scission et de production de radicaux libres pour différents polymères ^(24, 25, 26) (G(R°) sont donnés pour des expériences à 77 K ⁽²⁵⁾)

Lorsque le rapport G(X)/G(S) est supérieur à 0,25, la réticulation est favorisée. De façon générale, les polymères aromatiques sont résistants à l'irradiation (ce qui explique les faibles valeurs de G(X) et G(S) du polystyrène et du polyétherimide). Il est démontré que, sous vide, l'irradiation à des doses élevées de tels polymères ne conduit à aucun changement physique. Ainsi les polymères thermoplastiques que nous utiliserons dans nos travaux étant constitués de groupements aromatiques, nous pouvons espérer qu'ils resteront inertes vis à vis de doses élevées.

Il est important, pour terminer ce chapitre, de définir des divers paramètres caractérisant le traitement sous rayonnement ionisant, notamment du point de vue de la quantification de l'énergie absorbée par le matériau irradié.

Paramètres caractéristiques du rayonnement

✓ La **dose** absorbée D est la quantité d'énergie absorbée par la matière par unité de masse de matériau, elle dépend de la nature du matériau pour un flux d'énergie donnée. (Elle est exprimée en gray (Gy) dans le système international avec $1 \text{ kGy} = 1 \text{ J.g}^{-1} = 0,1 \text{ Mrad}$ (Le rad est une unité ancienne encore utilisée).)

$$D = \frac{dE}{dm}$$

Il ne faut pas confondre la dose absorbée et la dose d'exposition De (mesurée en Roentgen R, avec $1 \text{ R} = 1 \text{ MeV. g}^{-1}$). Celle-ci caractérise l'ionisation de l'air et elle est calculée comme la charge totale de tous les ions de même signe dans une masse d'air de volume élémentaire :

$$D_e = \frac{dQ}{dm}$$

- ✓ Le **débit de dose** \dot{D} est la dose absorbée par unité de temps.

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt}$$

- ✓ La **distribution de dose** est le cumul d'ionisations pour atteindre la dose désirée.
- ✓ Le **rendement radiochimique** G (défini précédemment).

La dosimétrie est une technique qui permet de contrôler l'étalonnage des installations de bombardement électronique lors de la mise en service ou lors des opérations de maintenance ; elle assure également un suivi expérimental rigoureux lors des processus d'irradiation. Les dosimètres sont classés en deux catégories : les dosimètres primaires et les dosimètres secondaires. Les premiers donnent directement les valeurs de dose par calorimétrie. Les dosimètres secondaires sont des systèmes chimiques qui évoluent sous l'action de l'irradiation, nous utiliserons notamment des films à base de triacétate de cellulose (CTA) ⁽²⁷⁾ qui permettent de mesurer des doses allant jusqu'à 200 kGy ; la réponse spectrométrique est une fonction linéaire de la dose (dans la gamme utilisée).

Après avoir exposé les principes d'une polymérisation réticulante sous rayonnement ionisant, nous allons présenter les propriétés des matériaux formés de réseaux polymères polymérisés et plus précisément leur résistance à la rupture.

Résistance à la rupture des matériaux réticulés :

Nous allons montrer dans ce chapitre que la structure intrinsèque des matériaux "thermodurcissables" réticulés, leurs mécanismes de déformation lors d'une sollicitation ainsi que la propagation de fissures lors d'une rupture du matériau mettent en évidence la fragilité intrinsèque de ce type de matériaux.

1.3. Caractéristiques des réseaux tridimensionnels

1.3.1. Différentes natures de réseaux

Il faut faire une distinction entre les réseaux rigides et les réseaux élastomères. Les différences marquées qui caractérisent ces deux types de réseaux sont liées à la différence de densité de réticulation qui induit une nature différente de leur élasticité : elle est d'origine enthalpique pour les réseaux à chaînes rigides et d'origine entropique pour ceux qui sont constitués de chaînes souples. Outre les réseaux constitués de nœuds covalents, il existe des réseaux physiques ; le mécanisme de formation de ces derniers s'apparente à celui de la réticulation des chaînes polymères mais les liens entre les chaînes sont réversibles.

Dans notre cas, les réseaux étudiés sont des réseaux rigides fortement réticulés. Les propriétés physiques du matériau dépendent de la nature et de la densité de réticulation du réseau tridimensionnel ^(31, 32). Le paramètre essentiel qui permet de connaître la qualité du réseau est sa température de transition vitreuse. L'architecture moléculaire influence directement la capacité du matériau à absorber de l'énergie lors de l'application d'une charge : plus la température de transition vitreuse est élevée et notamment plus la masse molaire entre nœuds de réticulation est élevée, plus la résistance à la rupture est améliorée. Les précurseurs époxyde et les réseaux correspondants ont fait l'objet, sur ce point, de nombreuses études expérimentales. Lemay et Kelly ont établi une relation entre la masse molaire entre nœuds de réticulation et l'énergie de rupture du matériau ⁽³³⁾. Ainsi la présence d'un grand nombre de liaisons intermoléculaires limite l'ampleur des mouvements caténaire, mais confère un module élastique élevé et une grande stabilité de forme.

1.3.2. Hétérogénéités microscopiques des réseaux

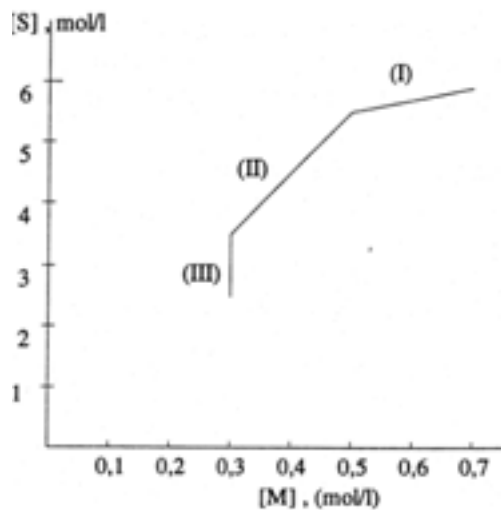
Cas des matrices époxyde :

La présence d'une fine microstructure nodulaire dans les réseaux à base de précurseurs époxyde réticulés thermiquement a été mise en évidence par plusieurs auteurs qui supposent qu'elle pourrait influencer la réponse mécanique de ces matériaux^(34, 35). Mijovic⁽³⁴⁾ présente la structure du système DGEBA-diéthylènetriamine comme constituée de nodules correspondant à des zones fortement réticulées, de tailles allant de 6 nm à 10 µm (en fonction de la concentration en durcisseur amine). Vanlandingham et al.⁽³⁵⁾ observent également une microstructure semblable avec un système DGEBA-(para-aminocyclohexyl)méthane ; ils ont même déduit une relation entre cette morphologie particulière et les propriétés mécaniques. Ces inhomogénéités pourraient provenir soit d'une incompatibilité entre fonctions époxyde et amine, soit d'une réticulation inhomogène⁽³²⁾. Dans le cas des matrices époxyde, l'hypothèse de champ moyen est valable même en présence d'hétérogénéités.

Cas des matrices vinylester :

Dans le cas de précurseurs vinylester réticulés thermiquement ou sous rayonnement UV, une microstructure composée de microgels a été observée⁽³⁸⁾. Ce sont des microparticules polymères réticulées de taille 20-50 nm, au sein d'un réseau de conversion plus faible^(38, 39). La température de transition vitreuse augmente en fin de réticulation lorsque les "microgels" se lient pour former un réseau. On obtient alors une structure de nodules à forte densité de réticulation, baignant dans une phase internodulaire à plus faible densité de réticulation, très bien décrite dans la thèse de Rey⁽³⁸⁾.

Dusek est l'un des premiers à avoir décrit cette structure⁽³⁹⁾. Il montre que les réactions intramoléculaires sont plus probables en début de réaction que les réactions intermoléculaires d'où la formation de "microgels". Cette morphologie particulière pourrait aussi être liée à la cinétique des différentes réactions intervenant dans le milieu. Trois étapes sont observées par Ganem et al.^(36, 37) dans le cas d'un mélange diméthacrylate diéther de glycidyle de bisphénol A et de styrène.



Etape I : La **copolymérisation est gouvernée par la réactivité intrinsèque** des C=C du styrène et des méthacrylates ; elle est **homogène**. Néanmoins, les unités méthacrylate étant plus réactives que celles du styrène, elles sont incluses plus rapidement dans le réseau.

Fin de l'étape = gélification (conversion = 20-30 %)

Etape II : Le **phénomène de gélification** implique une diminution de la réactivité des unités méthacrylate et une augmentation de la réactivité du styrène (il est alors plus mobile que les groupes méthacrylate). La copolymérisation devient **hétérogène**.

Fin de l'étape = conversion 50-60 %

Etape III : Seul le styrène est consommé.

Figure I- 9 : Evolution schématique de la concentration des deux monomères méthacrylate (M) et styrène (S), au cours de la polymérisation, montrant l'existence de trois étapes cinétiques ⁽³⁶⁾

Ainsi, en fin de réaction, un phénomène de **séparation de phase** apparaît :

- ✓ le réseau, le méthacrylate restant et un faible pourcentage de styrène forment la phase (a)
- ✓ le styrène restant est dans la phase (b)

La polymérisation s'arrête lorsque la phase (a) se vitrifie alors que l'homopolymérisation du styrène continue dans la phase (b) (il est montré que la conversion en méthacrylate et la densité de réticulation sont maximales pour un taux massique de 45 % en styrène). Une post-cuisson vers 120°C permet de réamorcer la polymérisation jusqu'à consommation totale du styrène et une conversion en méthacrylate élevée ^(36, 37).

Ainsi, le matériau final est constitué d'inhomogénéités nanométriques (10-100 nm). De façon globale, il a été montré que ceci peut affecter ses propriétés mécaniques. Ainsi, plus la structure est hétérogène, plus le matériau est fragile ⁽³⁸⁾. Maintenant que la structure de ces matériaux est connue, nous en venons à leur comportement lors d'une sollicitation.

1.4. Les mécanismes de déformation

Le comportement mécanique d'un polymère est complexe, puisqu'il implique des processus de déformations viscoélastique et plastique. Deux principaux mécanismes sont responsables de la déformation plastique irréversible : la cavitation ou "crazing" et les bandes de cisaillement ou "shear banding". Ces deux phénomènes peuvent se produire séparément ou simultanément selon les cas. L'apparition de l'un ou l'autre de ces mécanismes de déformation

dépend de divers paramètres comme la température, la vitesse de déformation, la géométrie et les caractéristiques intrinsèques du matériau.

1.4.1. Le phénomène de cavitation

Lors de l'application d'une contrainte, une craquelure apparaît lorsqu'il y a nucléation de microvides en des points où la concentration de contrainte est maximale. Cette zone est créée par des hétérogénéités moléculaires, la présence d'impuretés, de fissures... Ces microcavités se développent dans une direction perpendiculaire à la contrainte appliquée, mais il n'y a pas de propagation de la cavité en raison de la formation de fibrilles appelées **craquelures**. Le schéma de la Figure I- 10 illustre la progression du phénomène.

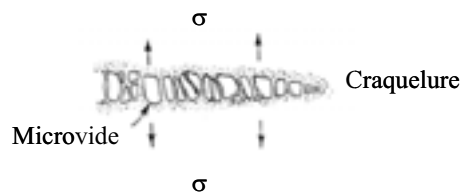


Figure I- 10 : Formation d'une craquelure lors de l'application d'une contrainte σ ⁽⁴⁰⁾

Ce type de déformation est souvent précurseur d'une rupture fragile. En effet, même si il y a absorption d'énergie lors de l'amorçage et de la propagation de la déformation plastique, ce phénomène reste souvent localisé sur une petite zone autour de la fissure. Le volume du matériau varie lorsqu'il y a cavitation.

1.4.2. Les bandes de cisaillement

Elles consistent en un changement de forme du matériau à volume constant. D'un point de vue moléculaire, elles sont considérées comme des glissements et des mouvements de molécules de divers types. Les bandes de cisaillement peuvent être localisées dans des zones de "microcisaillement" ou distribuées de manière homogène dans des zones diffuses.

1.4.3. Déformations dans un réseau tridimensionnel

Concernant les réseaux tridimensionnels, le **principal mécanisme** de déformation pour un matériau moyennement réticulé, sollicité en compression est le **cisaillement localisé**. Dans des thermodurcissables non renforcés, la formation de craquelures est normalement empêchée par la densité de réticulation élevée. Néanmoins, la formation de cavités peut parfois se produire, elle survient par coalescence des bandes de cisaillement et/ou à proximité

de défauts. Malgré tout, contrairement aux thermoplastiques où la cavitation apparaît au niveau du front de fissure, le mécanisme prépondérant dans le cas des thermodurcissables est essentiellement la présence de bandes de cisaillement ^(59, 60).

1.5. Le processus de rupture

La rupture d'un thermodurcissable se déroule en quatre étapes distinctes : l'amorçage, la propagation lente d'une fissure thermomécaniquement activée, son accélération et la rupture brutale (Figure I- 11). L'étape de propagation renseigne sur le mécanisme de rupture prépondérant.

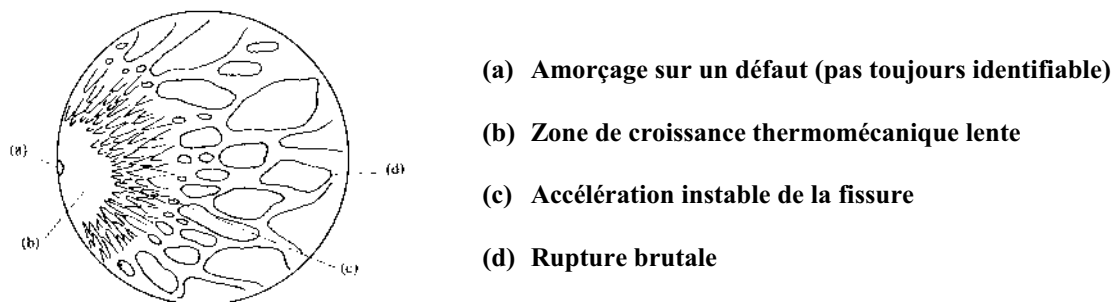


Figure I- 11 : schéma de la surface de rupture d'un thermodurcissable sous charge constante

Il est bien connu que deux paramètres fondamentaux contrôlent le comportement viscoélastique des polymères : la *température* et la *vitesse de sollicitation* du matériau. Kinloch et al. ⁽⁵⁹⁾ ont déterminé l'évolution de la charge en fonction du déplacement lors d'un test de rupture, en faisant varier la température. Ceci leur permet une description de l'évolution du comportement du matériau. Les trois modes de déformation possibles sont présentés dans la Figure I- 12. La contrainte à la rupture augmente avec la température, ce qui est le signe d'une plus grande plasticité. Plus le matériau est fortement réticulé, plus son comportement est proche du comportement de type C caractéristique d'une propagation de type fragile.

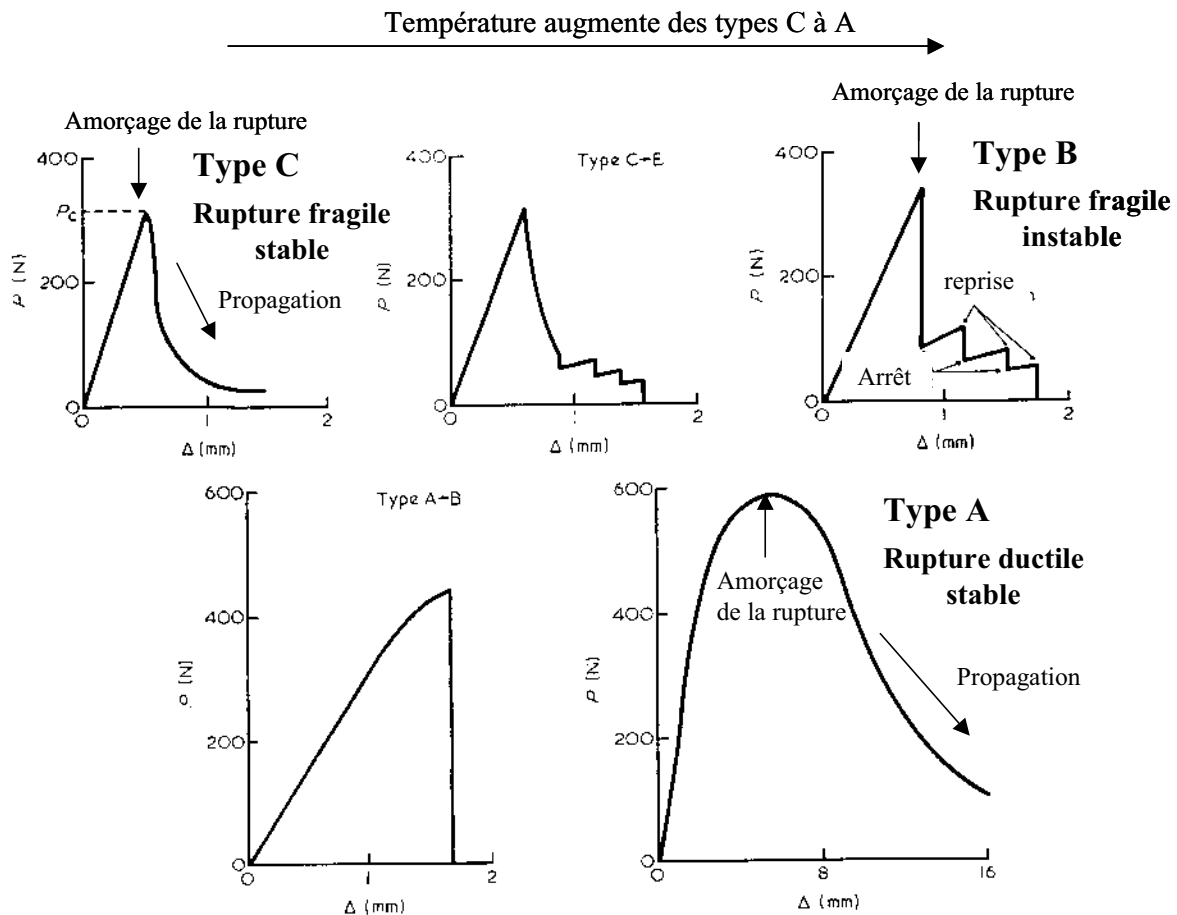


Figure I- 12 : Allure de la courbe charge-déplacement lors d'un test de rupture, pour des températures différentes (la température augmente de C vers A) ⁽⁵⁹⁾

- ✓ **La propagation fragile stable - type C :** Elle est observée à contrainte élevée et à basse température. La surface de propagation est très lisse à cause de la propagation stable d'une rupture fragile amorcée par un défaut ou un événement de décohésion. Seules quelques bandes de cisaillement très limitées et localisées en tout début de fissure sont visibles. La rupture est donc brutale (Figure I- 12) avec un retour rapide à contrainte nulle.
- ✓ **La propagation fragile instable - type B :** A contrainte moyenne, la surface est relativement lisse, bien que la fissure se propage de façon instable par arrêts successifs et qu'elle soit légèrement déviée par coalescence de fissures secondaires amorcées en avant du sommet de la fissure. La succession d'arrêt - reprise, appelé phénomène de "stick-slip", implique la présence de lignes perpendiculaires à la direction de propagation de la fissure sur toute la surface de rupture. Il y a également plus de bandes de cisaillement. Ceci se traduit dans la Figure I- 12 par une courbe saccadée illustrant le phénomène de "stick-slip".
- ✓ **La propagation ductile stable - type A :** A température élevée, la zone thermomécanique est très rugueuse et fortement blanchie par un endommagement en

profondeur par décohesion ou microcisaillement. La contrainte à la rupture est plus élevée et le retour à contrainte nulle est beaucoup moins brutal que dans le cas d'une propagation fragile (Figure I- 12).

Il est possible de quantifier le comportement d'un matériau à la rupture, à une température et à une vitesse de sollicitation données, en mesurant la ténacité du matériau.

1.6. Résistance à la fissuration ou ténacité du matériau

La résistance des matériaux à la fissuration peut être étudiée en se basant sur la théorie de la mécanique de la rupture qui prend en compte la présence de défauts (vides, cavités, fissures...) contrairement à la mécanique des milieux continus utilisée habituellement. Elle permet d'analyser les propriétés d'amorçage et de propagation de fissures des matériaux. La **ténacité** qui est définie comme l'**opposition à la propagation brutale de fissures** est caractérisée par détermination, sur éprouvettes entaillées, de véritables caractéristiques intrinsèques, indépendantes de la charge appliquée et de la géométrie de l'éprouvette. Suivant le niveau de ductilité du matériau, le comportement à la rupture est analysé à l'aide des concepts de :

- ✓ La mécanique linéaire-élastique de la rupture (LEFM ou "Linear Elastic Fracture Mechanics") qui ne s'applique, comme son nom l'indique, qu'aux matériaux présentant un comportement parfaitement linéaire élastique et fragile (type C, Figure I- 12). C'est cette théorie qui est utilisée dans la suite de cet exposé car les réseaux étudiés ont ce comportement élastique fragile.
- ✓ La mécanique élastoplastique de la rupture qui tente de prendre en considération le cas des matériaux ductiles auxquels la LEFM ne s'applique pas.

1.6.1. Généralités sur les fissures

En 1913, Inglis E.⁽⁵⁰⁾ est le premier à avoir analysé le champ des contraintes sur le pourtour d'une fissure. Il a ainsi posé les bases de la compréhension de l'instabilité d'une fissure.

Considérons une fissure de forme elliptique, de longueur $2a$ et de largeur $2b$ telles que $b \ll a$, dans une plaque mince dont les dimensions sont très supérieures à celles de la fissure et soumise à une contrainte uniforme σ_a perpendiculaire à la direction de la fissure (Figure I- 13a). La variation des contraintes σ_{xx} et σ_{yy} est représentée Figure I- 13b.

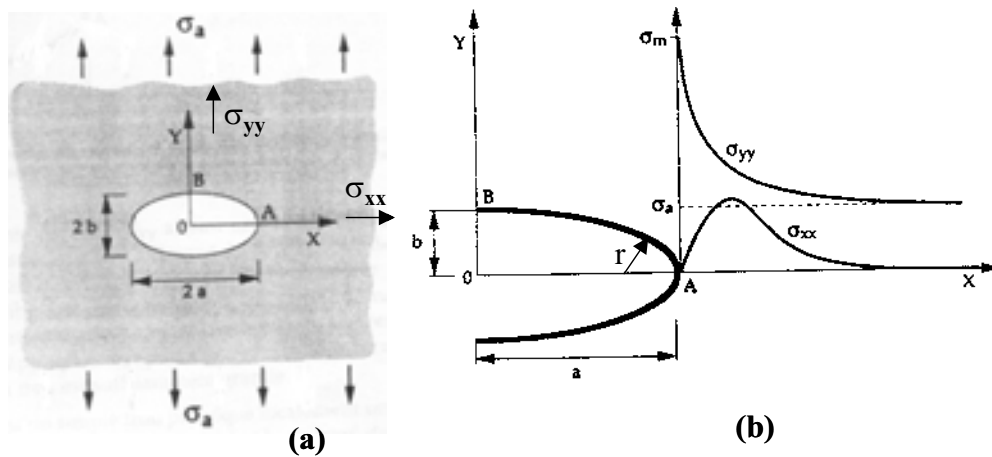


Figure I- 13 : (a) Plaque mince contenant une fissure elliptique de dimensions très inférieures à celles de la plaque et (b) Variation des contraintes au voisinage de la fissure, à partir du point A

La contrainte σ_{yy} atteint une valeur maximale σ_m au point A puis elle diminue jusqu'à ce que $\sigma_{yy} = \sigma_a$. Il y a donc une amplification de contrainte au voisinage de la fissure qui est exprimée par le **facteur de concentration de contrainte K** tel que $K = \sigma_m / \sigma_a$. Un calcul permet d'exprimer K en fonction de a, b et r le rayon de courbure au point A avec $r = b^2 / a$: $K = 1 + 2a / b = 1 + 2(a / r)^{1/2}$.

Compte tenu que $a \gg b$: $K = \frac{\sigma_m}{\sigma_a} = \sqrt{\frac{a}{r}}$

Le rayon en fond de fissure est donc un paramètre important.

Les contraintes dépendent également du type de sollicitation. D'après G.R. Irwin (1948), trois modes de sollicitation peuvent être définis :

- ✓ Le mode I dit mode par ouverture
- ✓ Le mode II dit mode par glissement longitudinal
- ✓ Le mode III dit mode par glissement transversal

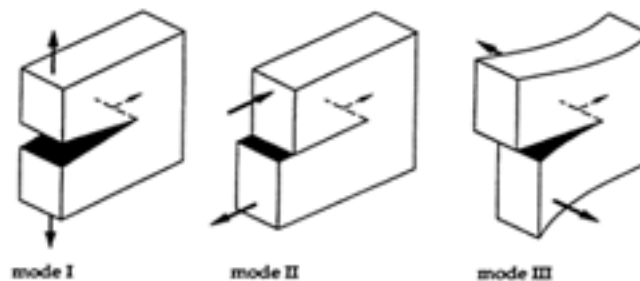


Figure I- 14 : Les trois modes de sollicitation d'une fissure

Le mode I est considéré comme le plus sévère et il est utilisé dans la majorité des études de la mécanique de la rupture et notamment dans l'évaluation de la ténacité.

Avant de détailler les définitions relatives à la mesure de la ténacité, nous apportons quelques précisions utiles sur l'état de contrainte dans deux cas importants :

- ✓ **L'état de contrainte plane** : seules σ_{xx} et σ_{yy} sont non nulles. Cet état correspond à un état biaxial de contrainte, il est observé dans une plaque mince.
- ✓ **L'état de déformation plane** : $\sigma_{xz} = \sigma_{yz}$, σ_{xx} et σ_{yy} sont non nulles et $\sigma_{zz} = \nu \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$ avec ν le coefficient de Poisson du matériau. Cet état correspond à un état triaxial de contrainte et il est observé dans la zone centrale d'une plaque épaisse.

1.6.2. Propagation de la fissure et ténacité

Il y a propagation de la fissure de façon "catastrophique" si deux conditions sont simultanément satisfaites : une condition énergétique et une condition mécanique ⁽⁵⁰⁾. Ces deux conditions dépendent des propriétés intrinsèques du matériau, de la géométrie de la fissure et de la résistance réelle du matériau. La notion de ténacité peut donc être présentée à partir des deux critères suivants : le critère énergétique de rupture fragile et le facteur d'intensité de contrainte.

Critère énergétique de rupture fragile

En 1921, Griffith proposa une théorie basée sur le principe général de la physique selon lequel tout système évolue de manière à rendre son énergie potentielle minimale. Il a fait un bilan d'énergie tel que $U_{total} = U_0 - U_1 + U_2$

avec U_0 énergie élastique de la plaque sans fissure

U_1 énergie élastique due à l'introduction d'une fissure

U_2 énergie élastique libre de surface, due à la création de nouvelles surfaces

Les liaisons situées dans le front de la fissure ne sont plus soumises à la contrainte appliquée, ce qui correspond à une énergie élastique libérée U_1 . En outre, une certaine énergie a été fournie lors de la création des surfaces de rupture U_2 .

Si l'on applique ce concept à la fissure définie par Inglis (Figure I- 13) et en considérant que le rayon en fond de fissure r est très faible, on obtient :

$$U_{total} = \frac{\sigma_a^2}{2E} \cdot V - \frac{\pi \cdot a^2 \sigma_a^2}{E} + 4 \cdot a \cdot \gamma$$

avec E le module d'Young du matériau

V le volume de la plaque

U_1 est obtenu par intégration sur le champ de contrainte, pour une contrainte plane (Il faut remplacer a^2 par le terme $(1-\nu^2)a^2$ pour une déformation plane).

γ est l'énergie libre de surface par unité de surface et il y a 2 surfaces de longueur $2a$

Pour une petite augmentation supposée de la fissure d'une longueur da , dU/da est nul. On en déduit :

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (\text{cas d'une contrainte plane})$$

$$\text{et } \sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)a}} \quad (\text{cas d'une déformation plane})$$

Afin d'appliquer la théorie de Griffith lorsqu'il y a de la déformation plastique au niveau de la fissure (cas des polymères), l'énergie par unité de surface créée G (en $J.m^{-2}$) ou "strain energy release rate" (énergie élastique libérée par unité d'extension de la fissure) remplace le terme 2γ . Cette énergie prend donc en compte les énergies de surface et les termes de dissipation d'énergie. Elle est aussi appelée force de propagation de la fissure car c'est une force par unité de longueur.

Pour un mode de sollicitation de type I, **l'énergie critique par unité de surface au moment de la rupture** est, de façon générale, de la forme :

$$G_{Ic} = Q a \sigma_c^2 / E$$

avec E module d'Young

σ_c valeur critique de la contrainte uniforme appliquée à la plaque ($\sigma_a = \sigma_c$)

$2a$ longueur d'une fissure interne

Q facteur lié à la géométrie de la fissure ($Q = \pi$ dans le cas de la fissure d'Inglis)

Critère mécanique : méthode du facteur d'intensité de contrainte

L'autre méthode utilisée pour caractériser la propagation de la fissure dans un matériau est basée sur l'analyse du champ de contrainte autour de la fissure et a été développée par Irwin, en 1956. Quand la contrainte locale est égale à σ_m (Figure I- 13), la longueur de la fissure augmente et si le rayon de fond de fissure demeure le même, la valeur de la contrainte critique $\sigma_a = \sigma_c$ diminue ce qui explique la brutalité de la rupture. La ténacité du matériau ou **facteur d'intensité de contrainte** (en $MPa.m^{1/2}$) ou "stress intensity factor" est noté K .

La valeur critique de propagation de la fissure est, pour un mode de sollicitation de type I, de la forme générale :

$$K_{Ic} = Q' \sigma_c a^{1/2}$$

avec Q' facteur lié à la géométrie de la fissure

$2a$ longueur d'une fissure interne

σ_c valeur critique de la contrainte uniforme appliquée à la plaque.

Ces deux critères K_{Ic} et G_{Ic} sont liés par une relation du type $K_{Ic}^2 = G_{Ic} E$ pour une contrainte plane et $K_{Ic}^2 = G_{Ic} E / (1 - \nu^2)$ (ν étant le coefficient de Poisson) pour une déformation plane.

Le Tableau I- 6 présente les valeurs de ténacité de quelques matériaux :

Matériau	K_{Ic} (en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	G_{Ic} (en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
Matrice époxyde non renforcée	0,5	100
Polystyrène	1,1	400
Verre	0,7	7
Alliage d'aluminium	37	20 000
Alliage d'acier	150	107 000

Tableau I- 6 : Valeurs typiques du facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} et de l'énergie critique de rupture G_{Ic} de quelques matériaux ⁽⁵¹⁾

1.6.3. Importance de la température et de la vitesse de sollicitation

Comme nous l'avons déjà mentionné, lorsque l'on fait varier la température et/ou la vitesse de sollicitation du matériau, son comportement varie fortement. La Figure I- 15 illustre parfaitement l'évolution du facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} pour des matériaux époxyde renforcés ou non (par un élastomère de type copolymère butadiène-acrylonitrile terminé par des fonctions carboxyle), en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation ⁽⁵⁹⁾.

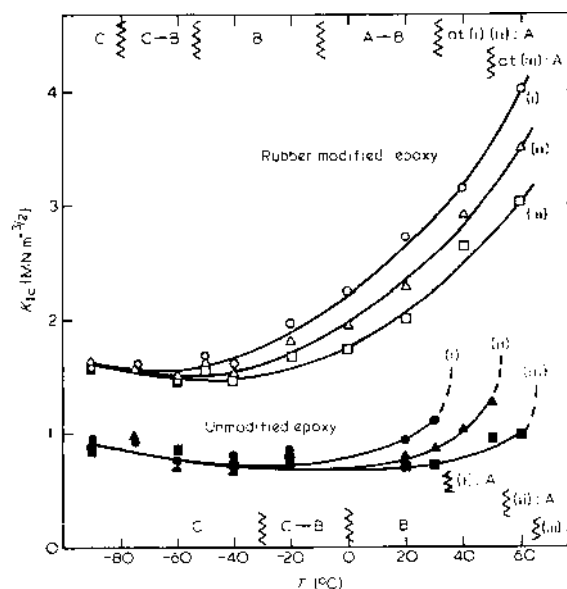


Figure I- 15 : Evolution du K_{Ic} en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation v : (i) $v = 8,33 \times 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (ii) $v = 1,67 \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (iii) $v = 1,67 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ⁽⁵⁹⁾

La valeur de la ténacité augmente avec la température, avec une diminution de la vitesse de sollicitation et lorsque l'on ajoute un renfort élastomère dans le précurseur époxyde. Ainsi, il est nécessaire de préciser les conditions de température et de vitesse de sollicitation et de connaître la composition du matériau lorsque le facteur d'intensité de contrainte est mesuré.

1.7. Conclusion

Considérant la fragilité des réseaux polymères très réticulés, il est généralement nécessaire d'améliorer leur ténacité par adjonction de charges.

- ✓ Dans le cas de charges plus rigides que la matrice, le renforcement à la fissuration qui en découle peut être lié à l'augmentation du module élastique du matériau final (et donc aux contraintes nécessaires pour imposer une déformation donnée). L'amorçage d'une fissure devient plus difficile en présence de charges mais également sa propagation. Ce dernier mécanisme est expliqué par l'arrêt de l'avancement de la fissure par les obstacles qui se trouvent sur son chemin et qui nécessitent une énergie plus élevée pour redémarrer. En effet, les charges donnent lieu à une distribution hétérogène des contraintes et déformations.
- ✓ Dans le cas de charges à module plus faible, selon la vitesse de sollicitation et la température, les mécanismes de déformation entraîne de la cavitation interne dans les particules accompagnée de cisaillement localisé dans la matrice.

Ceci explique l'importance de l'étude approfondie du renforcement des matériaux thermodurcissables par adjonction de charges polymères. Cependant, l'amélioration de la ténacité par cette méthode est souvent accompagnée par la diminution d'autres propriétés telles que, par exemple, la température de transition vitreuse dans le cas de l'ajout d'un élastomère. Il faut donc toujours trouver un compromis entre la *plasticité* (possibilité de se déformer) et la *ténacité* (opposition à la propagation brutale de fissures) selon l'utilisation prévue du matériau.

2. Renforcement de matrices organiques par divers polymères

Après avoir exposé le principe du renforcement d'un matériau thermodurcissable fragile, nous aborderons la problématique des mélanges de polymères. Finalement, les diverses stratégies utilisables pour renforcer des matrices organiques - époxyde et vinylester – seront développées.

2.1. Principe du renforcement à la fissuration

Le but du renforcement est de prévenir la formation de fissures et/ou d'arrêter leur propagation. Ainsi, le système matrice-particules constitué doit pouvoir **dissiper l'énergie**. Une méthode pour dissiper l'énergie sans formation de fissures est la déformation plastique, comme nous l'avons exposé dans la partie 1.4. Quand la fissure est déjà formée, le renforcement consiste à répartir l'énergie responsable de la propagation de la fissure sur un large domaine, afin de répartir les contraintes locales.

Afin de bien comprendre les phénomènes qui se produisent autour du renfort avant et pendant la fissuration, nous détaillons plus précisément ces deux étapes.

2.1.1. Rôle des inclusions avant l'apparition de la fissure

Nous allons considérer un matériau soumis à une contrainte donnée et possédant des particules de renforts. Comme dans le cas d'une fissure au sein d'un matériau (partie 1.6.1), le champ des contraintes est modifié au voisinage d'une particule ⁽⁵²⁾. Si le module de la particule est inférieur à celui de la matrice, la contrainte est environ deux fois supérieure à l'interface matrice-particule que dans la matrice. Si cette particule est fortement liée à la matrice, la tension uniaxiale devient une tension triaxiale. Si la particule est rigide, la concentration de contraintes apparaît aux pôles de la particule.

Quand la fraction volumique en particules augmente, l'effet de la concentration des contraintes est de plus en plus important, ce qui favorise l'apparition de bandes de cisaillement. Lorsque de la cavitation apparaît, il y a un blanchiment de la zone concernée, une diminution du degré de contrainte triaxiale et une croissance des bandes de cisaillement.

2.1.2. Rôle des inclusions pendant la propagation

Après l'amorçage de la fissure, plusieurs phénomènes entrent en jeu, selon la nature des particules, mais tous ont pour rôle d'absorber l'énergie dissipée ⁽⁵²⁾ :

- ✓ Une augmentation de la surface de rupture liée à la rugosité générée par les particules est un facteur multiplicateur de l'absorption d'énergie dissipée.
- ✓ Les particules forment des ponts au niveau de la fissure puis sont déchirées. La bonne adhésion matrice-particules est nécessaire au bon fonctionnement de ce mécanisme de "crack-bridging" (Figure I- 16). En particulier, les thermoplastiques les plus tenaces sont les plus efficaces.
- ✓ Les particules rigides alignées (charges minérales ou thermoplastiques rigides) sont des obstacles à la propagation de la fissure. Elles courbent la fissure ("bowing") donc augmentent sa longueur, ce qui ralentit sa progression. C'est le mécanisme de "crack-front pinning" (Figure I- 16).

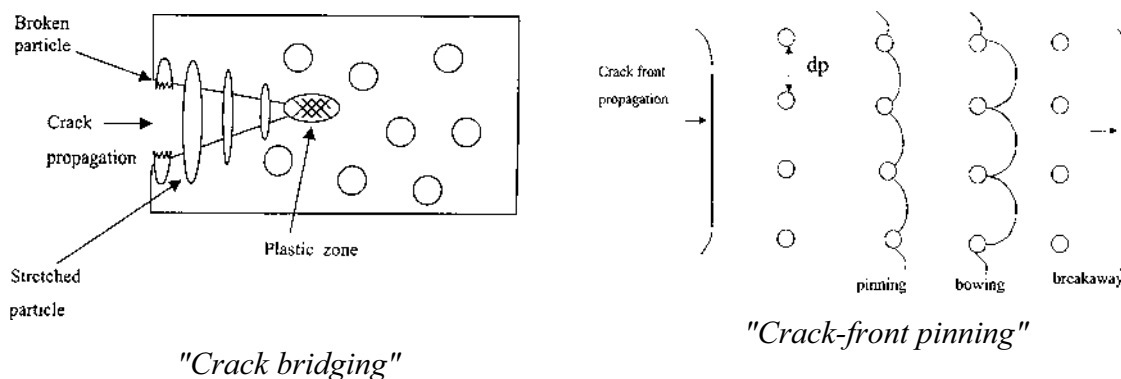


Figure I- 16 : Mécanismes de renforcement lors de la propagation de fissures ⁽⁵²⁾

- ✓ Un "émoussement" apparaît par formation d'une zone plastique et une décohésion des particules. La fissure est alors ralentie par une diminution de la concentration des contraintes et parfois même arrêtée dans le cas d'un propagation de fissure de type "stick-slip". C'est le mécanisme de "crack blunting".
- ✓ Lorsqu'il se produit une déviation de la fissure, ceci provoque un passage du mode d'ouverture I au mode II. Ce mécanisme de "crack deflection" implique une augmentation de la valeur du G_{Ic}

Dans notre problématique du renforcement d'un matériau thermodurcissable par des particules, la première étape consiste nécessairement à préparer un mélange de plusieurs polymères dont l'un est le précurseur de réseau (époxyde ou vinylester dans notre cas) et

l'autre est un polymère qui doit, à terme, être dispersé dans la matrice organique. Ceci nécessite donc de contrôler le comportement du mélange de polymère, c'est pourquoi nous détaillons cet aspect dans la partie suivante.

2.2. Etude des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères (sur le même principe que les copolymères à blocs) sont utilisés pour associer les propriétés spécifiques de polymères différents. La production totale de mélanges de polymères représente environ un million de tonnes annuellement aux Etats-Unis. Ce domaine est l'objet d'une intense activité car de "nouveaux" produits peuvent être obtenus et permettre la conquête de nouveaux marchés grâce au simple mélange physique de produits existants, sans qu'il soit besoin de recourir à une synthèse macromoléculaire^(41, 31).

2.2.1. Aspect thermodynamique : critère de miscibilité

D'une façon générale, il est nécessaire que l'énergie libre de mélange G_m des deux composés du mélange soit négative pour que le mélange soit miscible à la température T :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m < 0$$

ΔH_m est la variation de l'enthalpie libre de mélange

ΔS_m est la variation de l'entropie libre de mélange

Effet des masses molaires

Le terme $-T \cdot \Delta S_m$ est toujours négatif et l'entropie configurationnelle de mélange est donnée par la thermodynamique statistique, à partir de la théorie de Flory-Huggins. Scott⁽⁴²⁾ est le premier à avoir appliqué cette théorie aux polymères :

Soit deux constituants A et B, $\Delta S_m = -R \cdot V/V_r \cdot (n_A \cdot \ln \phi_A + n_B \cdot \ln \phi_B)$

R est la constante des gaz parfaits

V est le volume total du mélange

V_r est un volume de référence choisi comme le plus proche du volume molaire de la plus petite unité répétitive parmi les deux polymères A ou B

n_A et n_B sont les nombres de molécules A et B

ϕ_A et ϕ_B sont les fractions volumiques de A et B

Pour les polymères, le nombre de molécules par unité de volume est inversement proportionnel au degré de polymérisation D_p soit : $n_A = \phi_A / D_{pA}$

Des petites molécules ont donc une entropie de mélange plus importante que des grosses molécules, elles sont donc plus facilement compatibles. Par contre, les valeurs élevées des masses molaires des polymères ne favorisent pas la miscibilité du mélange.

Effet de la nature chimique

Le modèle de Flory-Huggins permet de calculer simplement le terme enthalpique en fonction du paramètre d'interaction binaire χ_{AB} qui caractérise l'énergie d'interaction entre les motifs unitaires de A et B. L'enthalpie de mélange est :

$$\Delta H_m = R.T. \frac{V}{V_r} \cdot \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B$$

Si elle est négative, le mélange sera toujours compatible : ceci se produit lorsqu'il y a des interactions entre les composants (liaisons hydrogène, interaction de type acide-base...).

Si l'enthalpie est positive, ce qui est généralement le cas pour les polymères, la balance entre les termes entropique et enthalpique détermine la compatibilité.

2.2.2. Diagramme de phase

La courbe ΔG_m en fonction de $\phi_A = 1 - \phi_B$, à une température donnée, peut être représentée par l'équation de Flory. La Figure I- 17 illustre l'allure de cette courbe.

- ✓ Les points d'abscisses ϕ_{α}^B et ϕ_{β}^B où $d\Delta G_m/d\phi_A=0$ correspondent aux séparations binodales (égalité des potentiels chimiques) : en ces points, la séparation de phase apparaît selon un processus de nucléation-croissance, les fractions volumiques correspondantes donnent la composition des phases qui coexistent à l'équilibre thermodynamique.
- ✓ Les points d'abscisses ϕ_{α}^S et ϕ_{β}^S où $d^2\Delta G_m/d^2\phi_A=0$ correspondent aux séparations spinodales : il y a instabilité et, même en l'absence de nucléation-croissance, le système se sépare en deux phases cocontinues ; la courbe spinodale délimite des domaines d'instabilité et de métastabilité.

Les courbes binodales et spinodales peuvent être exprimées en fonction de la température et de la concentration des constituants, ce qui permet de construire le diagramme de phase (Figure I- 17).

Le paramètre d'interaction χ_{AB} dépend de la température et de la composition du mélange ; selon sa valeur et son signe, le diagramme de phase peut présenter différentes formes. Il peut être à point critique inférieur : LCTS (Lower Critical Solution Temperature) ou à point critique supérieur : UCTS (Upper Critical Solution Temperature) ou une combinaison des deux comportements précédents.

Les conditions de compatibilité dépendent non seulement de la composition du mélange et de la température mais aussi des phénomènes cinétiques qui deviennent les paramètres fondamentaux dans les états métastables.

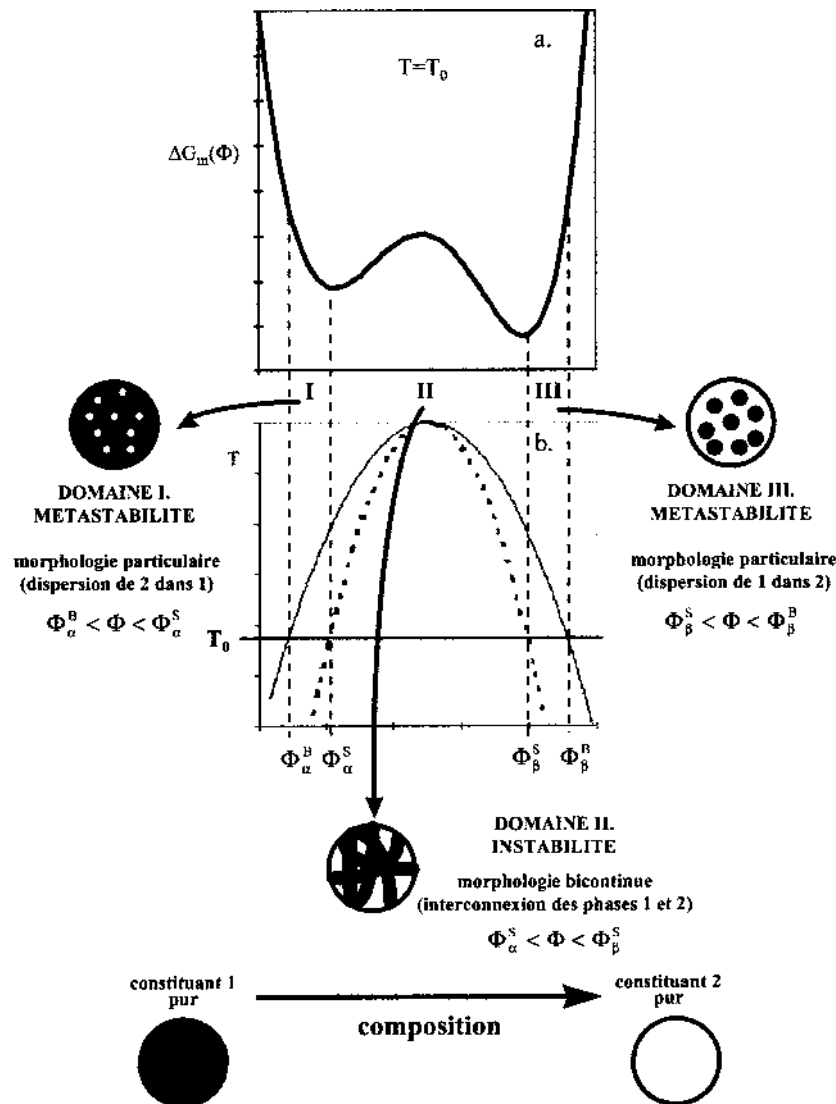


Figure I- 17 : a. Courbe d'enthalpie libre de mélange $\Delta G_m(\Phi)$ à la température T_0 .

b. Diagramme de phase UCTS température composition d'un mélange binaire : courbes binodale (—) et spinodale (-----)

2.2.3. Morphologies

L'optimisation des possibilités d'application des mélanges de polymères passe nécessairement par le contrôle de leur morphologie finale. Considérant deux polymères A et B, les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique sont de trois types :

- ✓ Une morphologie particulière où le polymère A est dispersé au sein du polymère B ou inversement,
- ✓ Une morphologie bicontinue où les phases A et B sont interconnectées.

Lorsque la démixtion intervient dans un domaine de métastabilité (domaines I et III de la Figure I- 17), le système est stable vis à vis de fluctuations de faible amplitude et devient instable vis à vis de fluctuations de plus fortes amplitudes. La démixtion se manifeste sous forme de nodules résultant du mécanisme thermiquement activé de **nucléation-croissance** (NG). La germination (qui préfigure la séparation de phase) implique la formation de domaines isolés qui vont ensuite croître.

Dans le domaine II de la Figure I- 17, le système est instable et la solution démixe spontanément selon le mécanisme de **décomposition spinodale** (SD). A l'intérieur de la spinodale, la séparation de phase est spontanée dans la mesure où il n'y a pas de barrière d'activation à l'évolution de la composition locale vers la composition stable. Des fluctuations de composition croissent de manière continue jusqu'à la démixtion complète. La morphologie générée présente alors des domaines de formes complexes et enchevêtrées ; c'est la structure co-continue qui caractérise la décomposition spinodale.

La cinétique de la séparation de phase joue un rôle essentiel dans la morphologie finale du mélange et cette cinétique dépend fortement de la mobilité du polymère à une température donnée donc de la viscosité du milieu.

Un examen plus approfondi de la morphologie révèle que la réalité est beaucoup plus complexe : en particulier, l'existence de sous-structures au sein de la phase dispersée est souvent citée. Le cas des copolymères à blocs est symptomatique de la diversité des morphologies envisageables si on les considère comme des mélanges de polymères où les composants sont attachés par une liaison chimique (celle-ci a tendance à améliorer la miscibilité comparé au mélange correspondant, le polymère reste homogène à l'échelle locale pour des masses molaires relativement élevées). La Figure I- 18 présente les divers arrangements possibles.

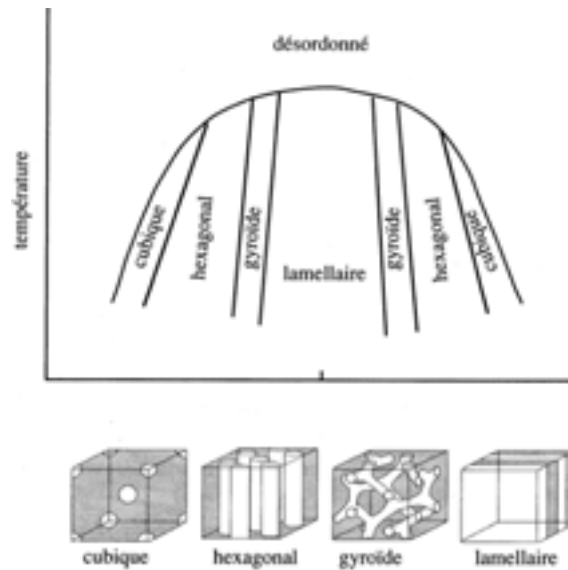


Figure I- 18 : Schéma du diagramme de phase d'un copolymère à bloc en fonction du rapport entre les longueurs de ses deux blocs et représentation des différents types d'arrangements ⁽³¹⁾

L'exemple le plus connu est le polystyrène choc (HIPS pour High Impact PS) qui est un copolymère styrène-butadiène dont la structure est une matrice riche en polystyrène avec des particules dispersées riches en polybutadiène dites "salami" ⁽⁴³⁾. Nous allons voir que des techniques de stabilisation peuvent permettre de figer une morphologie donnée.

2.2.4. Stabilisation de la séparation de phase

Nous avons vu que d'un point de vue thermodynamique, la plupart des polymères sont non miscibles et leurs mélanges correspondent souvent à des systèmes hétérophasés au sein desquels de brutales variations de composition sont observées aux interfaces. A l'état fondu, le système tend à diminuer son énergie par diminution de l'aire interfaciale alors qu'à l'état solide, les interfaces sont des défauts de moindre cohésion. A l'échelle moléculaire, l'interface apparaît plutôt comme une zone reliant des phases où l'enchevêtrement de segments de macromolécules de chacune des phases est admise, mais sur une distance de quelques nanomètres seulement, c'est donc une interphase.

La compatibilisation permet de contrôler l'état de séparation de phases du mélange afin de répondre au mieux au problème de la tension interfaciale élevée. Cette tension se manifeste directement par une difficulté à réaliser le mélange en masse et conduit à une mauvaise adhésion interfaciale. Ainsi, en remplaçant les interfaces nettes par des domaines interfaciaux aux frontières floues (où les propriétés et compositions varient progressivement),

la compatibilisation favorise l'obtention d'une synergie entre les propriétés des différents constituants du mélange.

Elle peut être réalisée soit par l'incorporation d'additifs (agents compatibilisants), soit par la formation de réseaux interpénétrés.

Les agents compatibilisants

L'utilisation d'agents compatibilisants est une technique très employée⁽⁴⁴⁾. L'exemple principal est l'incorporation de copolymères diblocs dont les deux blocs sont respectivement miscibles avec chacune des phases (ceci implique que la structure chimique des motifs unitaires de chacun des blocs présente des affinités avec celle de chacune des phases). Les polymères diblocs migrent alors vers les interfaces et les stabilisent en réduisant l'énergie interfaciale qui est la force motrice du grossissement des domaines.

Les réseaux interpénétrés

Une approche similaire est celle des mélanges réactifs où des réactions chimiques ayant lieu durant la mise en œuvre créent des liaisons chimiques à travers les interfaces. La séparation de phase est alors limitée ou figée par un procédé de réticulation généralisée. Les réseaux polymères interpénétrés (IPN ou Interpenetrating Polymer Networks) en sont l'illustration. Ils sont préparés par réticulation simultanée ou séquentielle de deux systèmes polymères différents :

- ✓ Un *IPN simultané* est préparé par la réaction du mélange des monomères, des agents de réticulation et des catalyseurs des deux systèmes.
- ✓ Un *IPN séquentiel* est préparé en faisant réagir les ingrédients d'un système réticulant en présence d'un polymère déjà réticulé.

Les réseaux interpénétrés de polymères peuvent comporter deux polycondensats ou deux polymères préparés par polymérisation en chaîne ou encore une combinaison de polymères dont chacun est préparé par une de ces deux méthodes. Un certain nombre de réseaux interpénétrés de polymères existent sur le marché bien qu'ils n'apparaissent pas sous ce terme générique. Parmi les IPN couramment utilisés, on peut citer les mélanges époxy-polyester⁽⁴⁵⁾ époxy-vinylester^(46, 47) ou époxy-polyuréthane⁽⁴⁸⁾.

Les *semi-IPN* et les *pseudo-IPN* sont des réseaux interpénétrés de polymères dans lesquels un des polymères n'est pas réticulé et dont la synthèse est effectuée séquentiellement ou simultanément, respectivement. Par exemple, l'incorporation d'un thermoplastique dans un

polyester insaturé permet de limiter le phénomène de retrait de ce dernier lors de sa réticulation ⁽⁴⁹⁾. Les matériaux époxy-polyéthersulfone, selon cette définition, peuvent être considérés comme des semi-IPN dans certains cas, certains auteurs emploient d'ailleurs ce terme dans leurs études ⁽¹⁰¹⁾.

Après ces généralités sur les mélanges de polymères, nous allons exposer plus en détail les stratégies utilisées et les problèmes posés lors du renforcement des matériaux thermodurcissables. Nous avons notamment choisi de commenter le cas des matrices époxyde réticulées thermiquement, renforcées par divers polymères, car il a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature.

2.3. Stratégies de renforcement des matrices époxyde

Les matériaux époxyde sont utilisés en tant que matériaux haute performance dans beaucoup d'applications industrielles mais leur fragilité, c'est-à-dire leur mauvaise résistance à l'impact et à la propagation de fissures ont conduit à l'incorporation de composés susceptibles d'améliorer ces propriétés, si possible sans diminuer les autres propriétés physiques du matériau (température de transition vitreuse, valeur du module).

Plusieurs solutions ont été envisagées pour améliorer la ténacité des matériaux époxyde et les deux voies communément utilisées sont : la voie dite initialement miscible, avec formation in situ de particules dispersées d'élastomère ou de thermoplastique lors de la phase de réticulation et la voie qui consiste à ajouter des particules préformées ⁽⁵³⁾.

Dans cette partie, nous allons considérer successivement l'incorporation :

- ✓ d'élastomères (réactifs ou non) principalement des copolymères butadiène-acrylonitrile
- ✓ de particules rigides de type cœur-écorce
- ✓ de polymères hyperbranchés
- ✓ de thermoplastiques haute performance (polyéthersulfone, polyétherimide...)

Dans la majorité des cas, les matrices sont préparées par réticulation thermique. Pour chaque exemple, nous discuterons des avantages et des inconvénients comparés des additifs utilisés.

2.3.1. Mélanges polyépoxyde / élastomères :

Des polysiloxanes, des fluoroélastomères ou des élastomères acrylate ⁽⁵⁴⁾ ont été ajoutés pour modifier les précurseurs époxyde ⁽⁵⁵⁾. Cependant, l'addition de copolymères de butadiène et d'acrylonitrile terminés par des fonctions réactives de type amine (ATBN) ⁽⁵⁸⁾,

carboxyle (CTBN) (Figure I- 19) , hydroxyle (HTBN) ou époxyde (ETBN) est la plus discutée ^(59, 60, 61, 62) dans la littérature car elle conduit à une amélioration notable de la ténacité des matériaux correspondants.

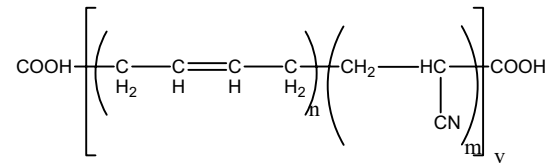


Figure I- 19 : copolymère butadiène-acrylonitrile terminé par des groupes carboxyles (CTBN)

La quantité en élastomère introduite dans la matrice époxyde est généralement de 3 à 20 %. La variation de la proportion en motifs acrylonitrile, de la masse molaire du copolymère, de la concentration en élastomère et de la nature des groupes terminaux sont autant de paramètres essentiels pour le renforcement du matériau. Néanmoins, c'est la proportion en motifs acrylonitrile (qui détermine le degré de polarité de l'élastomère) et la masse molaire de l'additif qui influence le plus la compatibilité du mélange. La bonne cohésion entre les deux constituants du mélange est également facilitée lorsque les fonctions terminales de l'élastomère réagissent avec le précurseur (cas des fonctions amine et époxyde). Cette cohésion matrice/particules d'élastomère favorise le renforcement du matériau mais il faut éviter une trop grande miscibilité du mélange sinon l'élastomère fait fonction de plastifiant et abaisse la température de transition vitreuse.

Les nombreuses études ont démontré que le CTBN conduit aux meilleurs résultats. En particulier, Kinloch et al. ^(59, 60) ont montré que la ténacité est améliorée lorsque la fraction volumique de la phase CTBN dispersée augmente. Mais simultanément les valeurs du module et de la contrainte à la rupture diminuent. Bucknall et Partridge ⁽⁶¹⁾ observent que la miscibilité du CTBN dépend également de la nature du matériau époxyde préparé et plus particulièrement de sa densité de réticulation.

Taille et distribution des tailles des particules :

La taille des particules d'élastomères et leur distribution est un facteur essentiel à l'amélioration de la ténacité. Sultan et McGarry ⁽⁶²⁾ montrent que des particules de 1 µm sont plus efficaces que des particules de 40 nm. Pearson et Yee ⁽⁶³⁾, pour leur part, ont testé différents CTBN afin d'établir l'influence de la taille de particules sur le renforcement. Ces auteurs montrent que les mécanismes de renforcement évoluent de la déviation de fissures pour de grosses particules (> 5 µm) à des phénomènes de cavitation induisant des bandes de

cisaillement plus efficaces pour de plus petites particules. Lorsque les tailles sont trop faibles ($< 0,1 \mu\text{m}$), il y a formation de bandes de cisaillement sans cavitation ⁽⁶⁴⁾, ce qui est moins favorable. La taille optimale est donc comprise entre $0,1$ et $5 \mu\text{m}$.

Mécanismes de fissuration :

Les mécanismes de renforcement sont basés sur les phénomènes de cavitation et les bandes de cisaillement ^(60, 63). L'introduction de particules élastomères implique la présence de zones de déformation plastique et une augmentation du phénomène de cavitation localisé au niveau des particules ⁽⁶⁰⁾. Chen et Jan ⁽⁶⁵⁾ montrent que le mécanisme de cavitation est favorisé lorsque l'interface particule/matrice est améliorée ; il se produit alors préférentiellement à l'intérieur des particules ⁽⁵²⁾. La contribution relative des mécanismes de bandes de cisaillement (*shear yielding*), cavitation (*voiding*) et pontage de l'élastomère (*rubber bridging*) en fonction de la température de sollicitation du matériau ^(56, 57) est représentée dans la Figure I- 20.

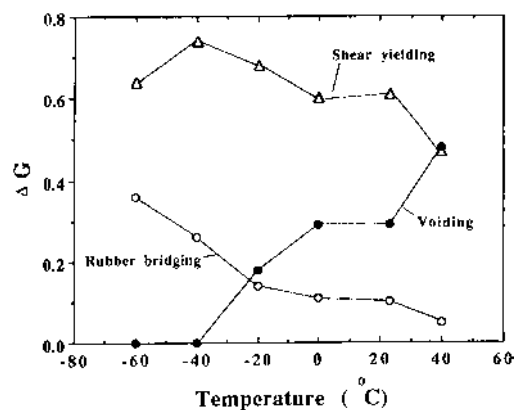


Figure I- 20 : Contribution relative des trois phénomènes responsables du renforcement des précurseurs époxyde par un élastomère, en fonction de la température ⁽⁵⁶⁾

Même si les copolymères butadiène-acrylonitrile terminés par des fonctions carboxyle sont efficaces pour améliorer la ténacité des matériaux sans diminuer trop fortement leurs caractéristiques mécaniques, la diminution de la température de transition vitreuse et la présence d'insaturations ⁽⁵³⁾ limitent leur utilisation pour certaines applications (les insaturations sont des sites potentiels de dégradation par oxydation ou par réticulation d'où une perte des caractéristiques de l'élastomère et de la ductilité des particules).

Des alternatives ont donc été envisagées comme l'utilisation de particules élastomères préformées. Ceci permet notamment de s'affranchir des problèmes liés à une séparation de phase incomplète (conduisant à une réduction de la température de transition vitreuse et à un

effet plastifiant) ou à la dépendance de la morphologie finale vis à vis des conditions de réticulation.

2.3.2. Mélange polyépoxyde / particules cœur-écorce :

Les particules cœur-écorce utilisées sont préparées en général par polymérisation en émulsion et peuvent être formées de poly(butylacrylate) (PBuA) au cœur entouré de poly(méthacrylate de méthyle-co-glycidyle méthacrylate) (PMMA-co-PGMA), de l'éthylène diméthacrylate de glycole servant d'agent de réticulation ⁽⁶⁶⁾. Par exemple, ajouté au système DGEBA-metaphényldiamine, ce type de particules conduit à une amélioration de la ténacité du matériau qui dépend de la taille et de la quantité de particules. Un optimum de l'énergie de rupture (vers 300-400 J.m⁻²) est obtenu pour une taille de 400 nm et une proportion de 20 % en particules ⁽⁶⁶⁾.

De même, Bécu-Longuet et al.⁽⁶⁷⁾ déterminent une taille optimale de 460 nm correspondant à un K_{Ic} de 2 MPa.m^{1/2}, pour une fraction volumique en particules cœur-écorce de 24 %.

Des particules de morphologie plus complexe ont également été utilisées. Par exemple, celles composées de particules constituées d'un cœur plastique PMMA réticulé, d'une écorce d'élastomère PBA réticulé et d'une troisième couche poly(MMA-co-EA-co-GMA) comprenant 15 % de méthacrylate de glycidyle (GMA) ⁽⁶⁸⁾. Mélangées à des systèmes DGEBA/diamino-3,5-diéthyltoluène, elles conduisent à une amélioration de la ténacité plus prononcée que lors de l'ajout de CTBN ⁽⁶⁸⁾.

Les mécanismes de renforcement sont identiques à ceux rencontrés avec des particules élastomères formées in situ : bandes de cisaillement et arrangement coopératif des particules, cavités dans des structures appelées "croids" (contraction de "crazing" et "voiding") ^(69, 52).

Cette voie donne des résultats notables mais l'un des problèmes de ces systèmes est l'agglomération des particules. Cette difficulté pour obtenir une bonne dispersion des particules, donc un bon renforcement, est un frein dans notre étude d'autant plus que la fabrication des composites nécessite l'imprégnation de fibres par les mélanges.

2.3.3. Mélanges polyépoxyde / Polymères hyperbranchés :

Récemment, les polymères hyperbranchés (HBP) ont été testés comme agent de renforcement de matrices thermodurcissables ^(70, 71). En effet, leur faible viscosité et la grande quantité de groupes terminaux fonctionnalisés justifient cette utilisation. Cependant ils

possèdent une stabilité thermique médiocre et un faible module, ce qui limite leur utilisation dans le cas de matériaux haute performance.

Wu, Xu, Liu et Heiden ⁽⁷⁰⁾ ont étudié l'effet de la masse molaire, de la nature des groupes terminaux et de la quantité de polymère hyperbranché utilisé comme renforcement d'un précurseur époxyde réticulé en présence de DDS, à 140°C puis 200°C. Les polymères hyperbranchés (HBP) sont fonctionnalisés par des groupes hydroxyle. Les mesures de K_{Ic} effectuées sur des systèmes avec 7 % massique de HBP sont données dans le Tableau I- 7.

Thermoplastique ajouté	M_n (g/mol)	Tg (E') (°C)	E' à 25°C (Pa x 10 ⁸)	Fonctionnalité (nb. Équiv. OH)	K_{Ic} (MPa. m ^{1/2})	ΔK_{Ic} (%)
<i>référence</i>	-	157	2.3	-	0.5 +/- 0.1	-
Polyester linéaire	5400	142	2.1	2	0.63 +/- 0.05	+ 26
HBP 2	1750	180	2.2	16	0.42 +/- 0.05	0
HBP 3	3600	140	2	32	0.6 +/- 0.1	+ 20
HBP 4	7300	152	2.5	64	0.7 +/- 0.1	+ 40
HBP 5	14000	160	2.4	128	0.8 +/- 0.1	+ 60

Tableau I- 7 : Mesures du K_{Ic} sur des matrices époxyde renforcées par des polymères hyperbranchés fonctionnalisés par des hydroxyles et de masses molaires différentes ⁽⁷⁰⁾

En considérant les incertitudes habituelles sur la valeur de ténacité, le renforcement des matériaux est limité. La morphologie des thermodurcissables modifiés ne varie ni avec la masse molaire des polymères hyperbranchés ni avec leur architecture, excepté pour le HBP2. Ces HPB forment des domaines sphériques au sein de la phase continue. Dans le cas du HBP 2, la taille des nodules est de 1 μm et ne donne lieu à aucune amélioration de la ténacité. Les autres HBP conduisent à des tailles de particules de 2-3 μm . La morphologie du mélange contenant le polyester linéaire conduit également à une structure équivalente (3 μm). Dans tous les cas, le mécanisme de cavitation est prépondérant ce qui traduit l'absence d'adhésion interfaciale.

Les études réalisées par Boogh, Pettersson et Manson ⁽⁷¹⁾ montrent une amélioration de ténacité de 140 % dès l'ajout de 5 % de HBP fonctionnalisés par des groupes époxyde dans un précurseur époxyde de type DGEFBF réticulés à 100°C (Tableau I- 8).

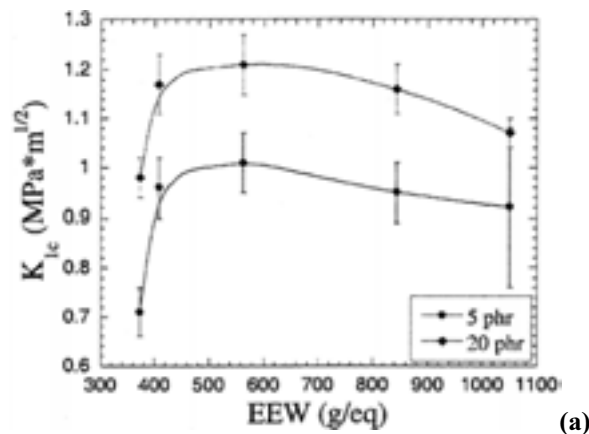
Thermoplastique ajouté	Quantité (%)	K_{Ic} (MPa. m ^{1/2})	G_{Ic} (J/m ²)	E (GPa)
<i>référence</i>	0	0.63	120	2.9
HBP le plus réactif	25	0.83	260	2.35
Boltorn* E1	5	1.54	720	2.9
Boltorn E1	10	1.75	1010	2.65
Boltorn E1	15	2.03	1510	2.4
HBP le moins polaire	5	1.34	540	2.9
HBP le moins réactif	5	1.24	470	2.9

Tableau I- 8 : Tests de ténacité sur des matrices époxyde de type DGEBF renforcées par des polymères hyperbranchés fonctionnalisés par des groupes époxyde ⁽⁷¹⁾ (* Boltorn E1 est un polymère hyperbranché commercial fourni par la société Perstorp)

Deux paramètres importants peuvent expliquer les différences observées entre ces études :

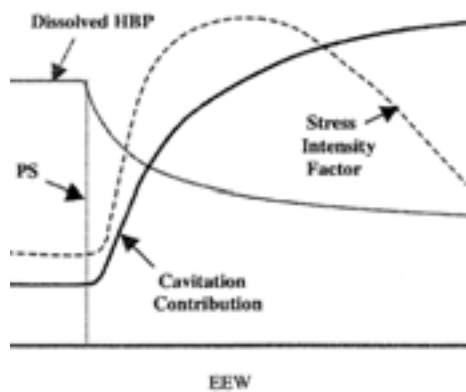
- ✓ la température de réticulation (T_r) ; celle-ci conditionne la taille des particules, la distance interparticulaire mais également la densité de réticulation du réseau.
- ✓ La fonctionnalisation époxyde du HBP ; ces fonctions peuvent réagir chimiquement avec le précurseur et donc donner lieu à une adhésion interfaciale forte.

Plus récemment, le même groupe de chercheurs a mis en évidence l'évolution de la ténacité avec la proportion en fonctions époxyde ⁽⁷²⁾ (EEW : "Epoxy Equivalent Weight", masse du HBP divisé par le nombre de moles de groupes époxyde greffés) (Figure I- 21a).



- ✓ Pour de faibles équivalents en époxyde (EEW = 373 g/eq), le mélange est miscible, l'amélioration de ténacité provient d'une plus grande flexibilité du réseau contenant des chaînes plus longues : des segments mobiles entre les points de réticulation améliore la ténacité par déformation plastique (bandes de cisaillement).
- ✓ Dès l'apparition d'une démixtion (EEW > 408 g/eq), K_{Ic} augmente jusqu'à un maximum.

L'évolution des mécanismes de renforcement permet de comprendre cette évolution :



Comme illustré sur le schéma (b), il y a formation de particules qui absorbent l'énergie par cavitation, l'augmentation de la taille des particules favorise la formation de vides.

Simultanément, la part de HBP dissous dans le précurseur diminue, ce qui réduit la déformation plastique de la matrice.

(b)

Figure I- 21 : (a) Evolution de la ténacité des mélanges époxyde / HBP en fonction de la proportion en groupes époxyde du HBP et (b) Evolution schématique du mécanisme de cavitation avec la ténacité et la part de HBP dissous ⁽⁷²⁾

2.3.4. Mélanges polyépoxyde / thermoplastique haute performance :

Ces mélanges ont été largement décrits dans la littérature ces vingt dernières années. Bucknall et al.⁽⁷³⁾ sont probablement les premiers à avoir mélangé du polyéthersulfone à un précurseur époxyde (ce mélange est étudié en détail dans la partie II). Les caractéristiques physiques des thermoplastiques employés (température de transition vitreuse et module élevés) en font de bons candidats au renforcement de matériaux thermodurcissables. Les systèmes sont alors formés de particules rigides ductiles dispersées dans la matrice époxyde et les propriétés thermiques et mécaniques du matériau sont conservées, contrairement au cas des élastomères. Le renforcement à la propagation de fissures du matériau est toujours plus faible avec des thermoplastiques qu'avec des élastomères mais un meilleur compromis entre les diverses propriétés physiques du matériau final explique l'engouement pour ce type de renfort. Un inconvénient majeur est la viscosité élevée des mélanges initiaux, due aux valeurs élevées des masses molaires de ces polymères.

La méthode généralement suivie est la voie dite initialement miscible où l'additif est préalablement dissous dans le monomère précurseur du réseau époxyde. Le DGEBA se trouve être un solvant de nombreux polymères linéaires tels que le polyéthersulfone (PES)⁽⁷³⁾, le polyétherimide (PEI)^(75, 76), l'éther ou l'oxyde de poly(2,6-diméthyl 1,4-phénylène) (PPE ou PPO)^(74, 76) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Lors de la formation du polyépoxyde, l'augmentation de la masse molaire entraîne une diminution de l'entropie de mélange et donc la séparation de phase du thermoplastique. Le

mécanisme de séparation de phase et les morphologies induites par la polymérisation dépendent fortement de la composition initiale du mélange, c'est à dire de la fraction massique en thermoplastique. Le processus de séparation de phase peut avoir lieu soit par décomposition spinodale pour des concentrations en thermoplastique proches de la composition critique d'inversion de phase q_c ⁽⁷⁵⁾, soit par nucléation croissance pour des compositions éloignées de la composition critique. Ainsi, différentes morphologies peuvent être obtenues : une structure bicontinue vers q_c ou une phase continue riche en thermoplastique dans laquelle est dispersée des nodules riches en l'autre constituant. La miscibilité initiale, la vitesse de polymérisation et une éventuelle réaction entre le thermoplastique et le réseau époxyde sont les facteurs déterminants qui vont contrôler la microstructure et les propriétés finales du matériau. Girard-Reydet et al. ⁽⁷⁶⁾ ont notamment ajouté des copolymères triblocs poly(X-b-E-b-Y) tels que X est chimiquement semblable ou miscible avec le thermoplastique, Y est réactif ou miscible avec l'époxyde et E est un bloc central non miscible, afin de favoriser une bonne adhésion interfaciale de systèmes précurseur époxyde / PEI et PPE.

Ainsi, les paramètres structuraux qui influent sur l'amélioration de la ténacité sont :

- ✓ Une fraction volumique maximale à condition qu'elle soit inférieure à q_c (pas d'inversion de phase). Une morphologie cocontinue est plus efficace qu'une morphologie avec des particules riches en thermoplastique dispersées dans la matrice thermoplastique ⁽⁷⁵⁾
- ✓ La masse molaire et la nature du thermoplastique
- ✓ L'adhésion interfaciale et les modifications de l'interface ⁽⁷⁶⁾

2.3.5. Solution hybride : ajout d'un copolymère à blocs

Kim et al. ⁽⁷⁷⁾ ont amélioré la ténacité d'une DGEBA réticulée en présence de DDS (5 heures à 130°C puis 2 heures à 220°C), par l'ajout de copolymères triblocs de type PES-CTBN-PES, de masses molaires contrôlées (15000 et 20000 g/mol). Cette solution hybride s'est avérée prometteuse avec une valeur de K_{Ic} plus élevée qu'en présence de PES ou de CTBN seuls ou en mélange (Figure I- 22).

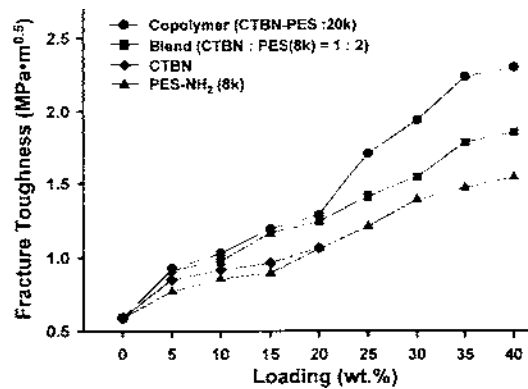


Figure I- 22 : Evolution de la ténacité des matériaux DGEBA –DDS / PES-CTBN-PES en fonction de la proportion en renfort et comparaison avec des ajouts de PES et CTBN, en mélange ou seul ⁽⁷⁷⁾

La morphologie du matériau final obtenu est composée de trois phases : une phase dispersée riche en époxyde et une phase riche en élastomère baignant dans une phase cocontinue riche en PES. Le mécanisme de renforcement est une rupture ductile de la phase riche en PES et une cavitation de la phase riche en CTBN.

2.4. Renforcement des matrices vinylester

Le renforcement des matériaux vinylester a beaucoup moins été étudié que celui des matrices époxyde. Comme pour ces dernières, ce sont les renforts élastomères à base de copolymères butadiène-acrylonitrile qui ont été les plus testés.

2.4.1. Ajout de poly(oxyde de propylène) terminé par des fonctions méthacrylate

Le mélange entre un précurseur vinylester (VE) contenant 20 % de styrène et un poly(oxyde de propylène) terminé par des fonctions méthacrylate (mPPO) ⁽⁷⁸⁾ est initialement miscible, un diagramme de phase à point critique inférieur à 60°C est mis en évidence (probablement à cause de la présence de liaisons hydrogène entre les OH du précurseur vinylester et les éthers du PPO). La réticulation est effectuée selon deux voies :

(1) à 25°C avec du peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP), suivi d'un passage à 100°C

(2) à 150°C en présence de peroxyde de benzoyle (BPO)

L'analyse thermomécanique montre que le procédé (1) conduit à des matériaux possédant une température de transition vitreuse (T_g) unique vers 85-100°C alors que (2) conduit à deux T_g à -60°C (T_g du mPPO) et à 114-145°C. Le Tableau I- 9 présente les caractéristiques des divers matériaux préparés.

Type de réticulation	Composition en VE / styrène (%)	Masse molaire du VE (g/mol)	Composition en mPPO (%)	Masse molaire du mPPO (g/mol)	Séparation de phase	K_{Ic} (Mpa.m ^{1/2})
150°C avec BPO	Ref: 72 / 28	700	-	-	-	0,63 ± 0,11
	60 / 20	700	20	4200	faible	0,36 ± 0,06
	Réf.: 72 / 28	1000	-	-	-	0,92 ± 0,07
25°C puis 100°C avec MEKP	60 / 20	1000	20	4200	oui	0,69 ± 0,06
	60 / 20	1000	10 / 10	4200 / 725	oui	0,62 ± 0,27
	60 / 20	1000	20	4200	non	1,08 ± 0,14
	60 / 20	1000	20	4200	non	1,32 ± 0,08
	60 / 20	1000	10 / 10	4200 / 725	non	1,3 ± 0,1
	60 / 20	1000	10 / 10	4200 / 725	non	1,3 ± 0,1

Tableau I- 9 : Tests de ténacité sur des matrices vinylester renforcées par des poly(oxyde de propylène) fonctionnalisés par des groupes méthacrylate ⁽⁷⁸⁾

- ✓ Les mélanges réticulés à 150°C conduisent à une séparation de phase et une diminution de la ténacité comparé au matériau sans mPPO. Le mPPO n'est alors pas correctement incorporé dans le mélange d'où la formation d'un réseau flexible et fragile avec des domaines de mPPO de taille de l'ordre de 2-4 µm. Plus la masse molaire du précurseur vinylester ou du mPPO est élevée, plus la séparation de phase est prononcée.
- ✓ Par contre, les mélanges réticulés à 25°C donne un matériau ayant une meilleure résistance à la rupture et pas de séparation de phase.

Une bonne incorporation du thermoplastique au sein du réseau favorise donc l'amélioration de la ténacité du matériau ⁽⁷⁸⁾. Néanmoins, les différences de densité de réticulation peuvent également participer aux différences de ténacité observées (la conversion de la formulation contenant 20 % de styrène, 10 % de mPPO(725) et 10 % de mPPO(4200) est de 85 % pour la réticulation à 25°C, et de 92 % pour celle effectuée à 150°C).

2.4.2. Ajout de poly(butadiène-co-acrylonitrile) fonctionnalisés

Des études concernant l'addition de poly(butadiène-co-acrylonitrile) dans des précurseurs vinylester ont été menées de manière analogue à celles concernant les précurseurs époxyde ^(79, 80, 82, 83). Afin d'améliorer la miscibilité ou au moins la dispersion de cet élastomère, une fonctionnalisation des chaînes a été réalisée et donne lieu à une amélioration de la ténacité.

Dans tous les exemples que nous avons choisis, l'amélioration de la ténacité du matériau par ajout d'un élastomère a été évaluée pour deux précurseurs vinylester commerciaux ^(79, 83) : l'un comprend 45 % de styrène et est noté DER 411-45, l'autre contient en plus 7 % d'un copolymère butadiène-acrylonitrile terminé par une fonction carboxyle

(CTBN) liée chimiquement au précurseur et est noté DER 8084. Les élastomères testés sont des poly(butadiène-co-acrylonitrile) terminés par des fonctions hydroxyle (noté HTBN x taux en acrylonitrile), par des doubles liaisons vinyliques (VTBN) ou par des groupes époxyde (ETBN) et un polybutadiène terminé par des fonctions hydroxyle (HTPB). Aucun des élastomères n'est miscible initialement dans le précurseur mais les motifs acrylonitrile ont pour fonction de réduire la tension interfaciale entre les phases afin de stabiliser les gouttelettes. Dreerman⁽⁸³⁾ a réalisé plusieurs essais pour compatibiliser les mélanges initiaux : le mélange sous agitation à 100°C pendant 3 à 4 heures ou par ultrasons à 80°C permet une partielle dissolution des gouttelettes mais une solution homogène n'est jamais obtenue. L'ajout de tensioactifs (lécithine, huile de Castor...) change le mode de dispersion de l'élastomère mais ne favorise pas la compatibilisation.

Des tests de rupture⁽⁷⁹⁾ (Tableau I- 10) ont été effectués en mode I, en double torsion : K_{Ici} , G_{Ici} sont obtenus au début de fracture alors que K_{Ica} et G_{Ica} à l'arrêt de la fracture ; si la croissance de la fissure est stable, alors $K_{Ica}=K_{Ici}$. Le module d'élasticité est mesuré par un test en flexion trois points.

Composition de la formulation	K_{Ici} (MPa.m ^{1/2})	K_{Ica} (MPa.m ^{1/2})	G_{Ici} (J.m ⁻²)	G_{Ica} (J.m ⁻²)	E (GPa)
DER 411-45	0.72	0.63	157	122	3.00
DER 411-45 + 5% HTPB	1.20	0.65	560	163	2.24
DER 411-45 + 5% HTBN x 17	1.43	0.74	783	207	2.38
DER 411-45 + 5% HTBN x 29	1.52	0.82	850	246	2.28
DER 411-45 + 5% HTBN x 34	1.13	0.75	479	210	2.36
DER 411-45 + 5% VTBN x 33	1.08	0.84	451	269	2.47
DER 8084	1.15	0.73	432	172	2.82
DER 8084 + 5% VTBN x 33	1.71	1.71	1234	1234	2.36

Tableau I- 10 : Résultats des tests de ténacité effectués sur des mélanges précurseur vinylester / divers copolymères butadiène-acrylonitrile⁽⁷⁹⁾

Les résultats obtenus montrent une légère amélioration de la résistance à la rupture lorsque le taux en acrylonitrile augmente. L'ajout de VTBN à la DER 8084 conduit à une amélioration significative de la ténacité. Dans ce cas, des liaisons préférentielles favorisent la dispersion et améliorent la stabilité du mélange. Une certaine compatibilité entre les deux phases est donc nécessaire.

Ullett et Chartoff⁽⁸²⁾ constatent également que, lors d'une cuisson à 80°C, l'élastomère initialement miscible précipite sous forme d'une fine dispersion et que du VTBN conduit à des particules plus petites que les autres types de poly(butadiène-co-acrylonitrile). Dans le cas de la DER 8084, la présence du CTBN conduit également à la formation de plus petites

particules ⁽⁸²⁾. Dans le cas du copolymère terminé par une double liaison vinylique ⁽⁸⁰⁾, la copolymérisation des doubles liaisons internes ou en bout de chaîne conduit à un système "interpénétré" formé de domaines de VTBN de l'ordre de 10 nm de diamètre. La gélification de la formulation empêche l'agrégation des molécules d'élastomères en macrodomaines. La modification du précurseur avec du VTBN conduit donc à une amélioration de la résistance du matériau.

La mesure du K_{Ic} met en évidence les différences de comportements entre les divers élastomères VTBN et CTBN ⁽⁸³⁾ ou VTBN et ETBN ⁽⁸¹⁾ (Figure I-23).

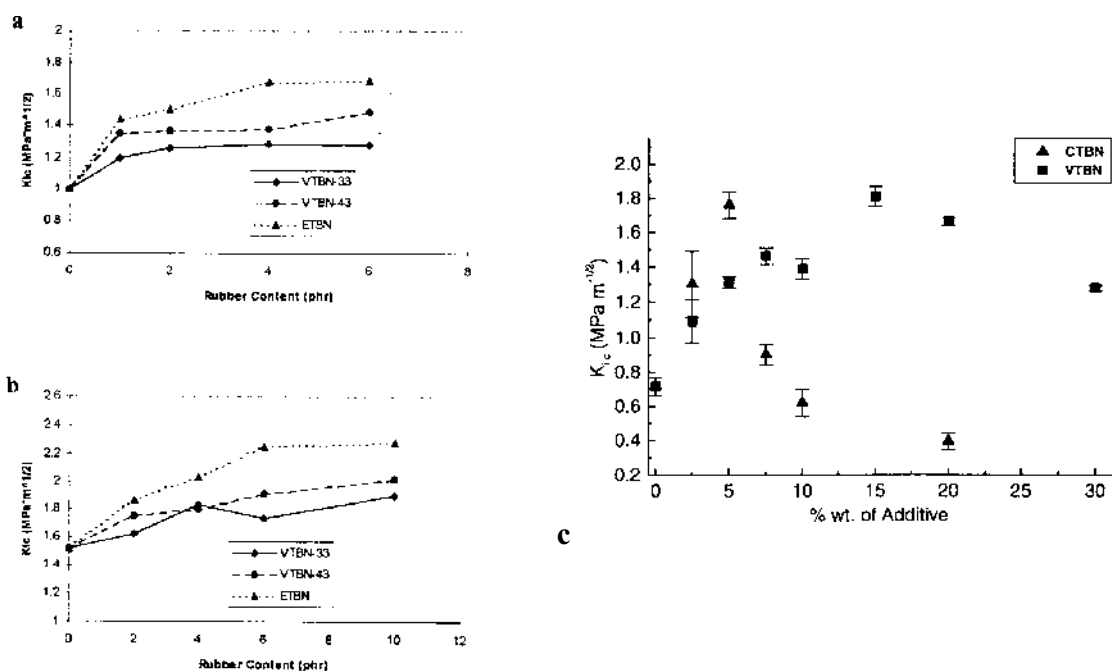


Figure I-23 : Evolution de K_{Ic} en fonction de la proportion en copolymère butadiène-acrylonitrile ^(83, 81)

La comparaison des résultats obtenus avec des systèmes à base de CTBN et VTBN met en évidence l'importance de l'utilisation d'un élastomère réactif ⁽⁸¹⁾; pour des proportions supérieures à 5%, l'ajout de VTBN améliore toujours la ténacité car la dispersion des particules est conservée, alors que dans le cas de CTBN, il y a inversion de phase. L'ajout d'élastomère permet de passer d'une propagation de fissure instable à une propagation stable, ce qui explique l'augmentation de la résistance à la rupture dès l'incorporation de 2 % d'élastomère. Par contre, dans les conditions de l'impact, l'ajout d'élastomère n'améliore pas la résistance à la fracture. En effet, si la charge appliquée est élevée, la zone plastique autour

de la fissure ne joue plus son rôle d'absorption d'énergie. Un phénomène de cavitation est envisagé par Dreerman ⁽⁸³⁾ dans le cas de l'ajout d'ETBN, ce qui expliquerait les valeurs plus élevées de K_{Ic} .

Ainsi, comme le montrent les exemples présentés, la compatibilité des mélanges précurseurs vinylester/élastomère est faible. La stratégie employée consiste à trouver les bonnes conditions de réticulation et de concentration en élastomère qui conduisent à la formation de nombreuses petites particules de taille et dispersion contrôlées.

3. Etat de l'art sur l'amélioration de la ténacité des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant

Dans la littérature, peu de références sont relatives au renforcement de matériaux réticulés sous rayonnement ionisant. Nous baserons notre étude sur les travaux de Janke et al. ^(84, 85, 86) concernant la réticulation de matrices époxyde "cationiques" et sur ceux de Glauser ⁽⁸⁷⁾ qui a étudié le renforcement de précurseurs époxy acrylate par des polymères hyperbranchés.

3.1. Renforcement de matrices époxyde

3.1.1. Comparaison de divers types d'additifs

Comme cela avait été réalisé pour les systèmes réticulés thermiquement, différents additifs de renforcement à la fissuration ont été testés ^(84, 85) par Janke et al., lors de la première phase du programme CRADA (1994-1997) (Tableau I- 11). Le précurseur époxyde utilisé est un DGEBA (Tactix 123) car sa faible viscosité (5 Pa.s) facilite l'ajout d'additifs. La réticulation sous rayonnement ionisant a été effectuée en présence de 3 % de (4-octyloxyphényl)phényliodonium d'hexafluoroantimonate, en utilisant un accélérateur d'électrons d'énergie 10 MeV et de puissance 1 kW.

Thermoplastiques hautes performances

RENFORT	FOURNISSEUR	NATURE
Udel 1700 NT	Amoco Udel	Polysulfone (PSU) T _g = 190°C
Udel 1700 NT-OH	Synthèse à partir d'Udel 1700 NT + bis(4-chlorophényl)sulfone, en présence de K ₂ CO ₃	PSU terminé par des hydroxyles
Radel A-200 NT	Amoco Radel	Polyéthersulfone (PES) T _g = 220°C
Ultem 1000-1000	General Electric Ultem	Polyétherimide (PEI) T _g = 220°C

Elastomères et Particules cœur écorce

EXL-2330	Rohm and Haas Paraloid	Élastomère cœur écorce (CSR) à base méthacrylate-butadiène
Kraton FG 1901X	Shell Kraton	Copolymère à blocs styrène-éthylène-butylène-styrène terminé par un anhydride maléique

Tableau I- 11 : Caractéristiques des différents additifs testés par Janke et al. ⁽⁸⁴⁾

Un des problèmes majeurs rencontrés lors de cette étude est la viscosité élevée des mélanges. En effet, celle-ci augmente exponentiellement avec l'ajout de thermoplastique. Par exemple, l'incorporation de 10 % à 20 % de PSU dans le précurseur époxyde conduit à une augmentation de la viscosité de 7 Pa.s à 50 Pa.s à 60°C.

Le matériau non renforcé (sans additif) est très fragile puisque la valeur de K_{Ic} est de 0,41 MPa.m^{1/2} et sa température de transition vitreuse est de 163°C. Les résultats des mesures de K_{Ic} sur les matériaux formulés sont donnés dans le Tableau I- 12.

Renfort	Proportion (en %)	T _g (tan δ) (en°C)	K _{Ic} à 25°C (en MPa.m ^{1/2})
référence	0	163	0,41
PSU	10	168	0,68
PSU	20	158	0,74
PES	10	177	0,55
PES	20	168	0,49
PEI	10	175	0,696
PEI	20	189	0,691
CSR	10	132	0,585
CSR	15	129	0,6
CSR	20	122	0,572
Elastomère	10	171	0,92
Elastomère	20	86 / 176	0,84

Tableau I- 12 : Propriétés thermiques et ténacité des matériaux DGEBA renforcés et réticulés sous rayonnement ionisant ⁽⁸⁴⁾

Ces résultats indiquent une amélioration plus ou moins importante de la ténacité quel que soit l'additif mais c'est l'élastomère qui conduit aux meilleurs résultats.

- ✓ Le K_{Ic} le plus élevé est obtenu pour un ajout de 10 % de l'élastomère Kraton FG1901X spécialement conçu pour le renforcement des matrices époxyde. La surface de rupture est alors déchiquetée avec des vides créés par un arrachement de larges parties du matériau, ceci est caractéristique d'un mécanisme de fissuration ductile.
- ✓ La polysulfone (PSU) conduit à l'amélioration de ténacité la plus significative parmi les thermoplastiques ; ceci est attribué à sa plus grande facilité de dissolution dans le précurseur en l'absence de solvant (la dissolution du PEI et du PES a nécessité l'utilisation de dichlorométhane). Le faciès de rupture est plus rugueux comparé à la surface parfaitement lisse du matériau non renforcé.
- ✓ Les polysulfones fonctionnalisées par des hydroxyles améliorent d'autant plus la ténacité que leur masse molaire et leur concentration augmentent (Figure I- 24).

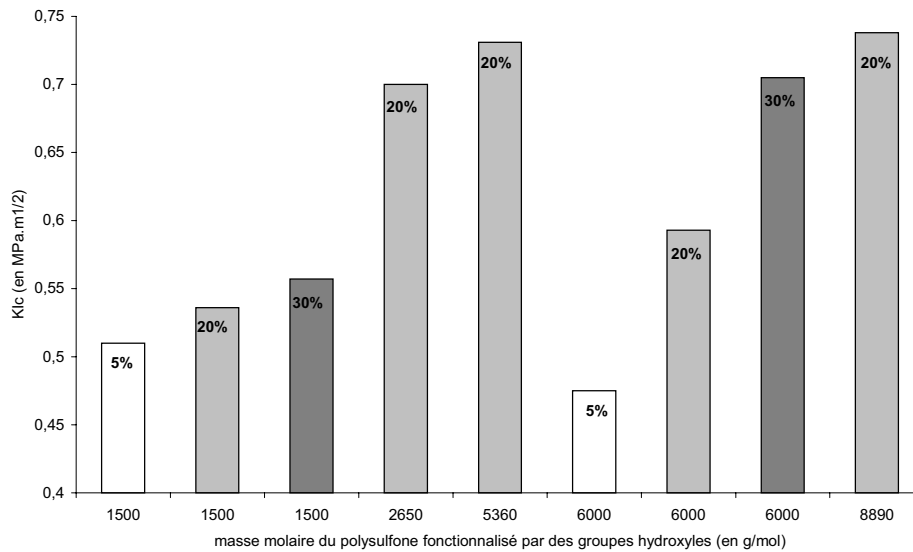


Figure I- 24 : Evolution du K_{Ic} des matériaux DGEBA / PSU-OH réticulés sous rayonnement ionisant ⁽⁸⁴⁾

Ainsi, les résultats résumés précédemment montrent que l'ajout d'élastomères tels que le Kraton FG1901X ou de thermoplastiques tels que la polysulfone conduit à une amélioration significative de la ténacité sans diminution apparente annoncée de la température de transition vitreuse et du module d'élasticité.

Cette première phase du projet CRADA a permis de sélectionner des composés susceptibles d'entrer dans la composition des matrices développées dans la seconde partie de ce projet présentée dans ce qui suit.

3.1.2. Comparaison de précurseurs époxyde renforcés ou non, réticulés thermiquement et sous rayonnement ionisant

La deuxième phase du projet CRADA ⁽⁸⁶⁾ (1999-2002) a conduit au développement de matériaux réticulés sous rayonnement ionisant possédant des caractéristiques thermiques et mécaniques tout à fait satisfaisantes. Les formulations des divers matériaux ne sont pas accessibles mais il est certain que les résultats de la première phase du projet CRADA ont contribué à l'élaboration de ces matériaux ; des renforts tels que le Kraton FG1901X ou des thermoplastiques haute performance de type polysulfone ont certainement été incorporés aux précurseurs époxyde.

- ✓ Les objectifs en terme de ténacité ($K_{Ic} > 0,9$) sont atteints (Figure I- 25) avec des valeurs de K_{Ic} de 1,1 à 1,6 MPa.m^{1/2}.
- ✓ Les propriétés mécaniques en traction (contrainte à la déformation plastique, contrainte à la rupture et module d'Young) sont satisfaisantes et comparables à celles obtenues

pour des matrices époxyde préparées par réticulation thermique ; cependant, la limite d'élasticité est souvent inférieure à 82,7 MPa (qui est l'objectif fixé par le projet CRADA).

✓ Les températures de transition vitreuse, mesurées au pic de $\tan \delta$, des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant dépassent 185°C (Figure I- 26).

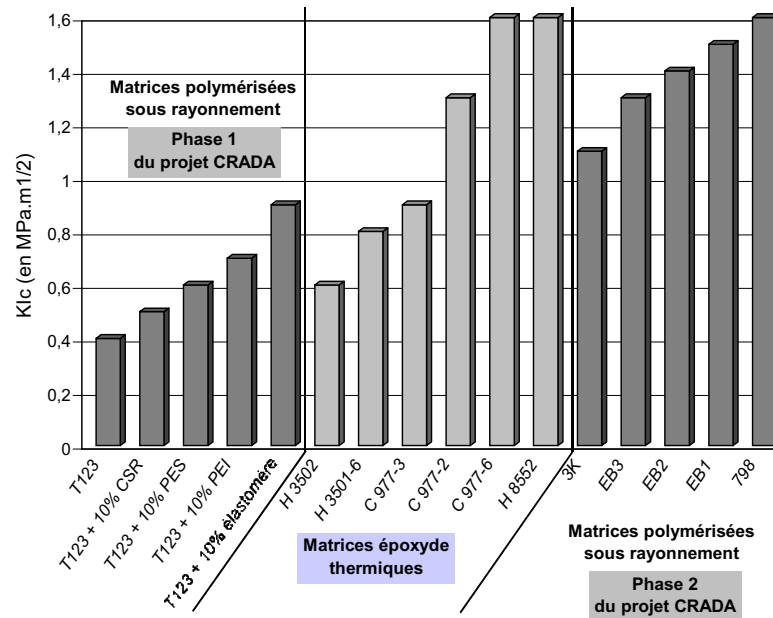


Figure I- 25 : Ténacité de divers matériaux époxyde réticulés sous rayonnement ionisant ou thermiquement ⁽⁸⁶⁾

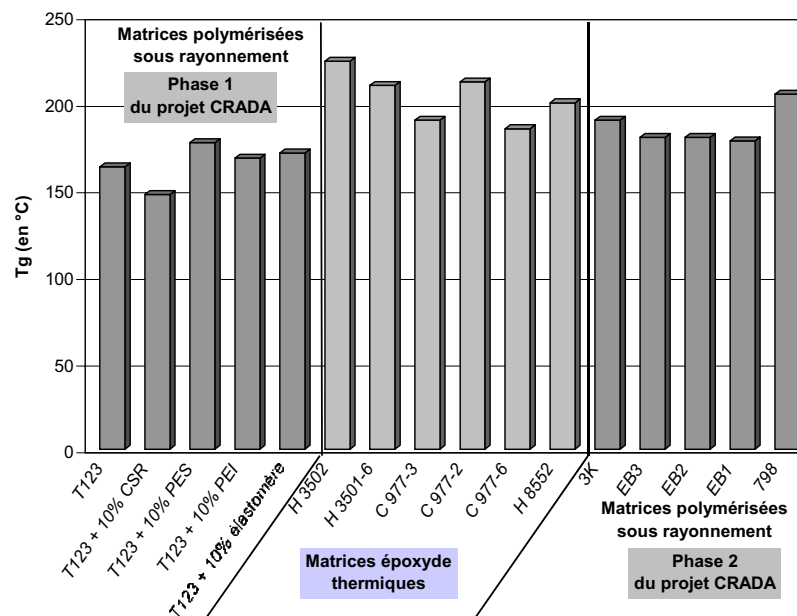


Figure I- 26 : Température de transition vitreuse (pic de $\tan \delta$) de divers matériaux époxyde réticulés sous rayonnement ionisant ou thermiquement ⁽⁸⁶⁾

Nous n'avons pas d'informations précises sur les constituants de toutes ces formulations, le Tableau I- 13 présente le peu de renseignements dont nous disposons :

Matrices époxyde réticulées thermiquement :		
Nom commercial	Fournisseur	Renforcement
T 123	Tactix	Non (matrice DGEBA)
H 3502	Hexcel	Non
H 3501-6	Hexcel	Non (matrice réticulée 6 h à 177°C)
C 977-3	Cytec Fiberite	renforcée
C 977-2	Cytec Fiberite	renforcée par du PES
C 977-6	Cytec Fiberite	renforcée
H 8552	Hexcel Fiberite	renforcée
Matrices époxyde réticulées sous rayonnement ionisant :		
3K	CRADA	renforcée
EB 3, EB 2, EB 1	CRADA	?
798	CRADA	renforcée

Tableau I- 13 : Caractéristiques des matériaux présentés dans la 2^{ème} phase du projet CRADA

Dans le cadre de ce projet, il a donc été démontré qu'il est possible d'obtenir des matrices époxyde réticulées sous rayonnement ionisant (sous faisceau d'électrons) aux propriétés thermiques, mécaniques et physiques comparables aux meilleurs matériaux époxyde obtenus par réticulation thermique. Le renforcement par adjonction d'additifs polymère de ces matrices époxyde est certainement à l'origine des améliorations obtenues.

3.2. Renforcement de matrices époxy acrylate

Glauser ^(87, 88) a choisi des polyesters hyperbranchés pour améliorer la ténacité d'un matériau vinylester réticulé sous rayonnement ionisant. Le schéma réactionnel de fonctionnalisation réalisée sur des polymères commerciaux est présenté dans la Figure I- 27. La proportion relative en groupes méthacrylate permet d'ajuster la démixtion, en changeant la polarité. La démixtion est plus facile et la taille des particules augmente quand le polymère possède plus de chaînes alkyle.

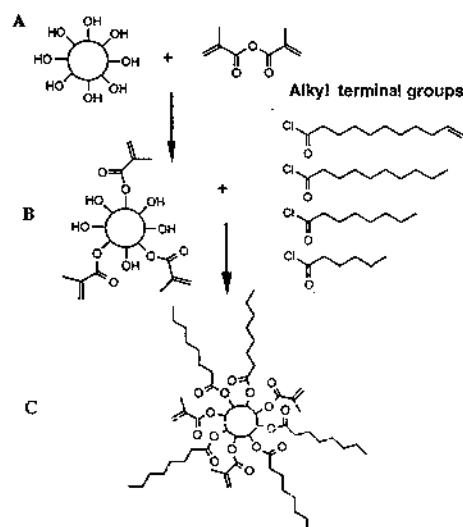


Figure I- 27 : Fonctionnalisation des polymères hyperbranchés par des groupes méthacrylate et acrylate à longues chaînes alkyle ^(87, 88)

La forte viscosité du précurseur entraîne l'utilisation d'un solvant pour la préparation du mélange ; son évaporation permet d'obtenir ensuite la démixtion mais les tailles de particules semblent alors trop faibles pour renforcer le matériau final. Néanmoins, celles-ci augmentent de taille par coalescence, au cours du temps, avant l'étape de réticulation pour atteindre 1 à 2 μm de diamètre.

Le précurseur vinylester contenant 5 % de polymère hyperbranché a été réticulé à une dose de 100 kGy. Les résultats sont donnés dans le Tableau I- 14.

Groupe alkyle de l'additif	Proportion en méthacrylate	Tg(tan δ) (°C)	Insaturations résiduelles (%)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
aucun	-	154	7	0,38 \pm 0,05
octanoate	23	120	5	0,44 \pm 0,04
octanoate *	23	135	5	0,54 \pm 0,08
decanoate	20	124	5	0,47 \pm 0,02
10-undecanoate *	18	142	6	0,47 \pm 0,02
10-undecanoate	37	132	6	0,48 \pm 0,06

Tableau I- 14 : Evolution de la température de transition vitreuse et du K_{Ic} en fonction de la longueur des chaînes alkyles ^(87, 88) (* le solvant est le dichlorométhane ou l'éther)

L'amélioration de la ténacité est très faible ; elle est cependant plus importante lorsque la chaîne alkyle de l'additif est plus longue, car la déformation plastique est améliorée. L'utilisation de l'éther comme solvant pour préparer le mélange semble faciliter la séparation de phase d'où l'amélioration de la ténacité. Néanmoins, la principale difficulté dans le processus de réticulation sous rayonnement ionisant est sa rapidité qui empêche la formation

de la démixtion in situ, comme dans le cas de la réticulation thermique⁽⁷¹⁾. Par conséquent, la structure avant et après réticulation reste pratiquement inchangée.

Comme le montre le peu d'exemples accessibles dans la littérature, le renforcement de matrices organiques réticulées sous faisceau d'électrons a très peu été étudié. Le challenge n'en est que plus important.

4. Conclusions

L'analyse bibliographique présentée dans cette première partie nous a permis de définir les notions dont nous aurons besoin tout au long de ce manuscrit et de positionner notre projet dans la problématique générale du renforcement des matériaux thermodurcissables par l'ajout de polymères.

- **Les matériaux thermodurcissables haute performance sont fragiles par nature** et leur comportement à la rupture permet de bien appréhender la nécessité de les renforcer. L'augmentation nécessaire de leur ténacité peut être obtenue principalement par l'ajout de polymères formant des nodules au sein de la matrice thermodurcissable. Ces polymères pouvant être :
 - ✓ des élastomères (réactifs ou non)
 - ✓ des particules rigides de type cœur-écorce
 - ✓ un polymère hyperbranché
 - ✓ un thermoplastique haute performance

- **Le phénomène de réticulation est un des paramètres cruciaux** de notre étude car il conditionne non seulement les propriétés mécaniques et thermiques du matériau final (par la densité de réticulation) mais aussi l'évolution de la séparation de phase du mélange thermodurcissable / renfort polymère. Cette démixtion étant à l'origine de la morphologie finale du matériau, elle est un facteur primordial de l'efficacité du renforcement de la ténacité.

- **Le renforcement des matériaux thermodurcissables par des particules polymères** nécessite également un contrôle de nombreux paramètres comme :
 - ✓ La fraction volumique en particules
 - ✓ La taille et la distribution des tailles des particules
 - ✓ L'adhésion interfaciale entre particules et matrice thermodurcissable
 - ✓ La nature de la particule : élastomère, thermoplastique
 - ✓ La densité de réticulation du réseau

Ainsi, plusieurs voies étaient envisageables. Nous avons privilégié celle qui consiste à ajouter un thermoplastique haute performance, notamment car elle assure la conservation des propriétés de tenue thermique du matériau final.

Dans un premier temps, nous avons donc incorporé un polyéthersulfone dans un précurseur époxyde. Nous avons comparé les matériaux obtenus par les procédés de réticulation thermique et sous rayonnement ionisant.

Dans un deuxième temps, nous avons synthétisé un thermoplastique approprié au renforcement d'une matrice époxy acrylate et étudié de manière approfondie son efficacité.


5. Références bibliographiques

7. Fontanille M., Gnanou Y., "Chimie et physico-chimie des polymères" Dunod 2001, p.39
8. Verdu J., *Traité Matériaux non métalliques A3045*, Techniques de l'Ingénieur, août 1993
9. Gillham J.K., Peng X., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 30, p. 4685-4696 (1985)
10. Thèse de Dazens V. intitulée " Polymérisation par ionisation : matrices hautes performances pour matériaux composites en avionique", Université Bordeaux I (1995)
11. Schneider G., *Monographie sur les résines vinylesters A3450*, Techniques de l'Ingénieur, fév.1993
12. Sillion B., "Matrices thermostables dans les composites" chap. II, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, GFP Vol.7 p.149 (1989)
13. Bardonnat P., "Résines époxydes, Composants et propriétés" *Traité Plastiques A3465*, Techniques de l'Ingénieur, août 1992
14. Cook W. D.; Simon G.P.; Burchill P. J.; Lau M.; Fitch T.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 64, No 4, p. 769-781 (1997)
15. Wise C. W., Cook W. D., Goodwin A. A., *Polymer*, Vol. 38, No 13, p. 3251-3261 (1997)
16. Girard-Reydet E., Riccardi C.C., Sautereau H., Pascault J.P., *Macromolecules*, Vol. 28, p. 7599-7607 (1995)
17. "UV & EB Curing Technology & Equipment" Vol. I, chapitre I : "radiation curing : definition and basic characteristics"
18. Crivello J.V., Lam J.H., *Macromolecules*, Vol. 10, p. 1307 (1977)
19. Crivello J.V., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 151, p.8-21 (1999)
20. Dabestani R., Ivanov I. N., Sands J. M., *SAMPE 2002*
21. Mehnert R., Knolle W., *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 46, No 4-6, p. 963-974 (1995)
22. Takacs E., Wojnàrovits L., *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 47, No 3, p. 441-444 (1996)
23. Thèse de B. Vantorre-Defoort intitulée "Polymérisation sous rayonnement ionisant d'une résine acrylique pour matériaux composites", Université des Sciences et Technologies de Lille (1999)

24. K. Dawes, L.C. Glover, "Effect of electron beam radiation and γ -irradiation on polymeric materials", Chapitre 41, p. 557-576, Physical Properties of Polymer Handbook, J.E. Mark (1996)
25. D.J.T. Hill, H. O'Donnell, P.J. Pomery, D.F. Sangster, "Radiation Chemicals Yields : G values", Polymer Handbook, Third edition, J. Bandrup, E.H. Immergut Editors, A. Wiley Interscience Publications, II-387
26. Cleland M.R., Parks L.A., Cheng S., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, to be published
27. Manuel technique, "CTA Film dose reader" FDR-01-Nissin High Voltage Co., LDT.
28. Radhakrishnan S.; Pethrick R. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 51, 863-871 (1994)
29. Radiation curing of polymeric materials, Charles E. Hoyle, James F. Kinstle ACS Symposium series (1990)
30. Communiqué de presse de la société IBA (Ion Beam Application), Bridgeport, New Jersey, fév. 2002
31. Traité des matériaux Vol. 14, p. 142, 157, p.418-426 (2001)
32. Chemistry and Technology of Epoxy Resins, éditeur Ellis B., Chapman & Hall, Cantwell W.J., Kausch H.H., "Fracture behaviour of epoxy resins", p. 145-174 (1993)
33. LeMay J. D., Kelley F. N., *Advances in Polymer Science*, Vol. 78, p. 116-146 (1986)
34. Mijovic J., Williams J. G., Donnellan T., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 30, p. 2351-2366 (1985)
35. Vanlandingham M. R., Eduljee R.F., Gillepsie J. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 71, p. 699-712 (1999)
36. Ganem M., Mortaigne B., Bellenger V., Verdu J., *Pure Applied Chemistry*, A30(11), p. 829-848 (1993)
37. Ganem M., Mortaigne B., Bellenger V., Verdu J., *J. Macromol. Sci.*, B33(2), p. 155-172 (1994)
38. Thèse de Rey L. intitulée "Formation, structure et propriétés de réseaux vinyle / diméthacrylate synthétisés par polymérisation radicalaire", INSA de Lyon (2000)
39. Dusek K., Galina H., Mikes J., *Polymer Bulletin*, Vol. 3, p.19 (1980)
40. Argon A.S., Cohen R.E., Mower T.M., *Materials Science and Engineering*, A176, p. 79-80 (1994)
41. Paul D.R., Newman S., "Polymer Blends" Vol. 1, Academic Press, Inc. (1978)
42. Scott R. L., *J. Chem. Phys.*, Vol.17, p. 279 (1949)
43. Dagli G., Argon A.S., Cohen R.E., *Polymer*, Vol. 36, No 11, p. 2173-2180 (1995)
44. D.R. Paul, S. Newman, Polymer Blends, Vol. II, p.35-60 (1978)
45. Shaker Z.G., Browne R.M., Stretz H.A., Cassidy P.E., M.T. Blanda, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 84, p.2283-2286 (2002)
46. Dean K., Cook W.D., Rey L., Galy J., Sautereau H., *Macromolecules*, Vol. 34, p. 6623-6630 (2001)
47. Karger-Kocsis J., Gryshchuk O., Schmitt S., *J. Mat. Sci.*, Vol. 38, P. 413-420 (2003)
48. Gryshchuk O., Jost N., Karger-Kocsis J., *Polymer*, Vol. 43, p. 4763-4768 (2002)

49. Robinet J.-C., *L'actualité chimique*, septembre-octobre 1992, p.350-361
50. Barson J.M., Rofle S.T., "Fracture, fatigue control in structures, Application of fracture mechanics", édité par Prentice-Hall Inc. (1987)
51. Young R.J., "Comprehensive Polymer Science", Vol.2 : "Polymer properties", p.526, édité par Pergamon Press (1989)
52. Pascault J.-P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J., "Thermosetting Polymers", édité par Marcel Dekker, Inc. (2002)
53. Frigione M.E., Mascia L., Acierno D., *Eur. Polym. J.*, Vol. 31, n°11, p. 1021-1029 (1995)
54. Ratna D., Banthia A.K., Deb P.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 78, p. 716-723 (2000)
55. Shaw S.J., "Chemistry and Technology of Epoxy Resins : Additives and modifiers for epoxy resins" p.131, Chapman & Hall (1993)
56. Shaw S.J., "Chemistry and Technology of Epoxy Resins : Fracture behaviour of epoxy resins" p.169, Chapman & Hall (1993)
57. Huang Y., Kinloch A.J., *J. of Materials Science Letters*, Vol. 11, p.484-489 (1992)
58. Chikhi N., Fellahi S., Bakar M., *European Polymer Journal*, Vol. 38, p. 251-264 (2002)
59. Kinloch A.J., Shaw S.J., Hunston D.L., *Polymer*, Vol. 24, p. 1341-1353 (1983)
60. Kinloch A.J., Shaw S.J., Hunston D.L., *Polymer*, Vol. 24, p. 1355-1363 (1983)
61. Bucknall C.B., Partridge I.K., *Polymer Engineering Science*, Vol. 26, p. 54-62 (1986)
62. Sultan J. N., McGarry F. J., *Polymer Engineering Science*, Vol. 13, p. 29 (1973)
63. Pearson R.A., Yee A.F., *J. Mat. Sci.*, Vol. 26, p. 3828-3844 (1991)
64. Russell B., Chartoff R., Introduction to polymers, University of Dayton :
www.udri.udayton.edu/polymercenter/publications.htm
65. Chen T.K., Jan Y.H., *J. Mat. Sci.*, Vol.26, p. 5848-5858 (1991)
66. Lin K.-F., Shieh Y.-D., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 70, p. 2313-2322 (1998)
67. Bécu-Longuet L., Bonnet A., Pichot C., Sautereau H., Maazouz A., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, p. 849-858 (1999)
68. Day R.J., Lovell P.A., Wazzan A.A., *Polymer International*, Vol. 50, p. 849-857 (2001)
69. Sue H.J., *J. Mat. Sci.*, Vol. 27, p. 3098-3107 (1992)
70. Wu H., Xu I., Liu Y., Heiden P., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, p. 151-163 (1999)
71. Boogh L., Pettersson Bo, Manson J.-A. E., *Polymer*, Vol. 40, p. 2249-2261 (1999)
72. Mezzenga R., Manson J. A. E., *J. Mat. Sci.*, Vol. 36, p.4883-4891 (2001)
73. Bucknall C. B., Partridge I. K., *Polymer*, Vol. 24, p. 639-644 (1983)
74. Poncet S., Boiteux G., Pascault J.P., Sautereau H., Seytre G., Rogozinski J., Kranbuehl D., *Polymer*, Vol. 40, p. 6811-6820 (1999)
75. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.P., Keates P., Navard P., Thollet G., Vigier G., *Polymer*, Vol. 39, n°11, p. 2269-2280 (1998)
76. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.P., *Polymer*, Vol. 40, p. 1677-1687 (1999)

77. Kim H.R., Myung B.Y., Yoon T.H., Song K.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 84, p.1556-1565 (2002)
78. Harris L.A.; Burts E.; Riffle J.S., SAMPE 2000 et *Polymeric Material Science and Engineering*, Vol. 83, p. 21-22 (2000)
79. Pham S.; Burchill P. J., *Polymer*, Vol. 36, No 17, p.3279-3285 (1995)
80. Liao F.-H. ; Chu N.-J., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 35, p.797-806 (1988)
81. Auad M.L., Frontini P.M., Borrajo J., Aranguren M.I., *Polymer*, Vol. 42, p.3723-3730 (2001)
82. Ullett J.S., Chartoff R.P., *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, No 13, p.1086-1097 (1995)
83. Dreerman E., Narkis M., Siegmann A., Joseph R., Dodiuk H., Dibenedetto A.T., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, No 5, p.647-657 (1999)
84. Janke C.J., Dorsey G.F., Havens S.J., Lopata V.J., *International SAMPE Technical Conference*, Vol. 28, p.877-889 (1996)
85. Janke C.J., "Toughened epoxy resin system and a method thereof" Brevet US 5,726,216 (1998)
86. Janke C.J., Lomax R.D., Robitaille S., Duggan S., Serranzana R.C., Lopata V.C., *Proceedings 44th International SAMPE Symposium*, p.2081 (1999)
87. Thèse de Glauser T. intitulée "Electron beam curing of thermoset resins for composite" p.57-62 Royal Institute of Technology de Stockholm (1999)
88. Glauser T., Hult A., Johansson M., Kornmann X., Berglund L., *Macromol. Mat. Eng.*, Vol. 280/281, p.20-25 (2000)



II
RENFORCEMENT
D'UNE MATRICE
EPOXYDE

PARTIE II

Renforcement d'une matrice époxyde par du polyéthersulfone

1. Mélange d'un précurseur époxyde et d'un polyéthersulfone.....	72
1.1. Généralités et caractéristiques sur les produits utilisés pour la préparation du mélange	72
1.2. Etude du mélange initial DGEBA / PES	77
2. Réticulation thermique du mélange DGEBA / PES.....	82
2.1. Choix du durcisseur diamine et de sa proportion	82
2.2. Etude cinétique de la réticulation thermique	84
2.3. Discussion : compétition entre la réticulation et la séparation de phase.....	87
2.4. Propriétés thermiques des matériaux préparés	89
2.5. Morphologie des matériaux renforcés	93
2.6. Propriétés mécaniques des matériaux renforcés	98
2.7. Discussion : facteurs influençant la ténacité du matériau.....	99
2.8. Conclusion.....	103
3. Etude des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant	103
3.1. Réticulation cationique des matériaux.....	103
3.2. Propriétés thermiques des matériaux obtenus	106
3.3. Propriétés mécaniques des matériaux à matrice époxyde renforcée.....	110
3.4. Morphologie des matériaux et renforcement	112
4. "Comparaison" des deux techniques de réticulation	115
5. Conclusion	116
6. Références bibliographiques :	117

Le système composé d'une matrice époxyde de type éther de diglycidyle de bisphénol A (DGEBA) à laquelle est ajoutée le thermoplastique haute performance polyéthersulfone (PES) a été largement étudié dans la littérature ces vingt dernières années⁽⁸⁹⁻¹⁰²⁾. Cependant, toutes ces études s'inscrivent dans le cadre de la réticulation thermique en présence d'un durcisseur. L'étude du même système époxyde réticulé sous rayonnement ionisant n'a été entreprise que très récemment⁽¹⁰³⁾. De plus, très peu des travaux réalisés ont pour objectif le renforcement de tels matériaux. Cette nouvelle problématique méritait donc quelques approfondissements.

Les travaux préliminaires réalisés et exposés dans cette première partie avaient pour but premier de mettre au point toutes les techniques expérimentales nécessaires pour analyser les futurs systèmes renforcés que nous devons mettre au point. Simultanément, ces travaux devaient nous permettre une analyse comparative des matériaux obtenus par les deux voies de réticulation considérées, tant du point de vue de la morphologie que de celui des propriétés thermiques et mécaniques. En outre, cette étude préliminaire pouvait nous permettre d'établir une relation entre l'évolution des caractéristiques physiques d'un matériau et sa morphologie.

1. Mélange d'un précurseur époxyde et d'un polyéthersulfone

Nous allons tout d'abord présenter les composés que nous avons utilisés. Puis nous détaillerons l'étude préalable du mélange binaire initial DGEBA / PES, essentielle pour bien appréhender l'effet de la température et de la masse molaire de chaque constituant, lors de la séparation de phase. Les connaissances acquises doivent alors permettre d'optimiser la réaction de réticulation thermique.

1.1. Généralités et caractéristiques sur les produits utilisés pour la préparation du mélange

Les précurseurs de matrice époxyde

L'époxyde à base d'éther de diglycidyle de bisphénol A (DGEBA) est la plus utilisée ; sa synthèse consiste en une polycondensation entre le bisphénol A et l'épichlorohydrine, en présence de soude (Figure II- 1).

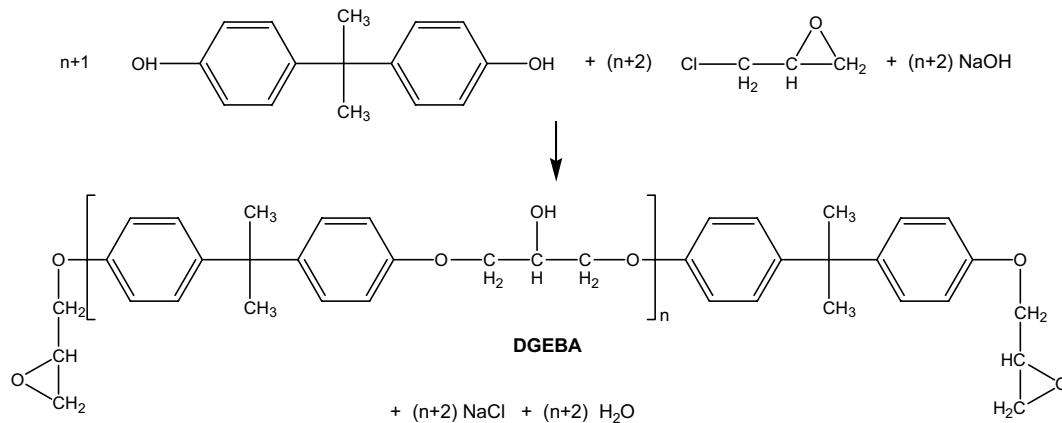


Figure II- 1 : Synthèse du précurseur DGEBA ⁽⁸⁶⁾

Les autres précurseurs époxyde peuvent être à base de bisphénol F (F pour formol, les CH₃ du bisphénol A sont alors remplacés par des hydrogènes) qui est plus fluide que la DGEBA ou à base d'époxyde à chaînes courtes qui peuvent servir de diluants réactifs. Les "époxy novolacs" constituées de noyaux phénylènes reliés par des groupes méthylènes, permettent d'obtenir une excellente résistance aux agents chimiques du matériau final. D'autres types de précurseurs époxyde sont cycloaliphatiques (ils ont la particularité d'être saturés) ou sont tri et tétra fonctionnels (ils améliorent la résistance thermique). Ils ont été développés dans le cadre des recherches sur l'amélioration des propriétés physiques des matériaux correspondants.

La réticulation par polycondensation

Les systèmes époxyde sont réticulés par polyaddition en présence d'un agent de réticulation appelé durcisseur (les amines et les anhydrides d'acides sont les principaux utilisés). Parfois, un accélérateur, généralement une substance susceptible de céder facilement un hydrogène (phénol, alcool, acide...), est ajouté pour démarrer la réaction. Les groupes époxyde terminaux des précurseurs sont responsables de leur très grande réactivité ; les groupes hydroxyles peuvent également réagir, ils amorcent notamment la réaction avec les durcisseurs de type anhydride.

Cas des amines :

Les réactions entre le groupe époxyde et les amines primaires (1) et secondaires (2) (Figure II- 2) peuvent être catalysées par les groupes hydroxyle (présents initialement ou formés lors de la réaction) de la matrice époxyde, par formation de liaisons hydrogène avec l'oxygène de l'époxyde ^(87, 88). Ceci permet d'affaiblir la liaison carbone-oxygène et donc de

faciliter l'ouverture de l'époxyde. Il est donc admis que deux mécanismes entrent en jeu dans les réactions (1) et (2) : l'un est celui d'une réaction catalysée par les groupes hydroxyle présents initialement ou générés lors de la réaction (les constantes de vitesse associées sont k_1 et k_2) et l'autre est celui d'une réaction non catalysée (les constantes de vitesse associées sont k_1' et k_2'). Le mécanisme auto-catalytique devient minoritaire à haute température alors que le mécanisme non catalytique reste présent sur toute la plage de température. Une réaction d'éthérification (3) peut également se produire par réaction directe avec un hydroxyle⁽⁸⁸⁾, dans des conditions de température et de basicité de l'amine particulières. Celle-ci est en général négligée dans les études cinétiques.

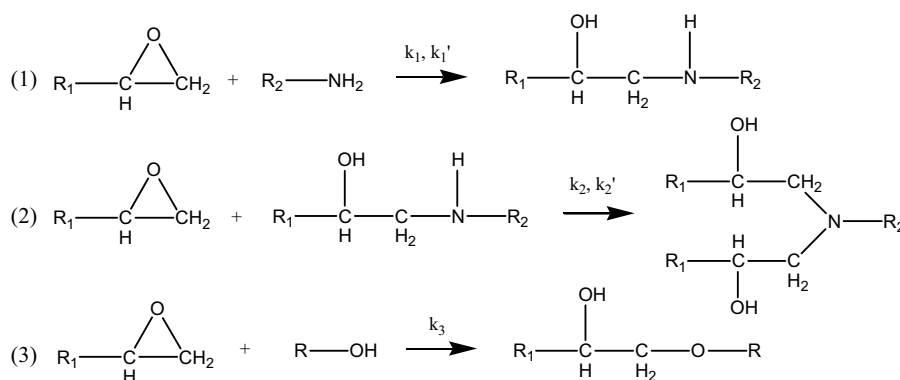


Figure II- 2 : Principe de la réticulation d'un système époxyde-amine⁽⁸⁷⁾

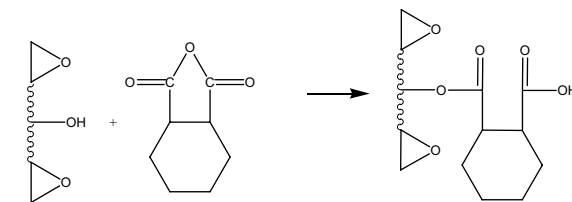
La quantité d'amine nécessaire pour réticuler l'époxyde est telle que les proportions peuvent varier suivant les cas de 10 à 35 parties pondérales (pp) pour 100 pp de précurseur. Les durcisseurs peuvent être des polyamines aliphatiques comme la triéthylène tétramine (TETA), des polyamino-amides ou des polyamines aromatiques⁽⁸⁸⁾ (la diaminodiphénylméthane (DDM) et la diaminodiphénylsulfone (DDS) sont les plus connues). Les polyamines aromatiques sont très réactives et confèrent au matériau d'excellentes propriétés mécaniques à chaud et une meilleure tenue aux chocs comparativement aux autres durcisseurs⁽⁸⁶⁾.

Cas des anhydrides :

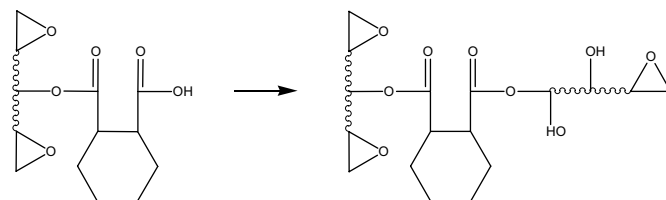
Cette classe de durcisseur peut nécessiter l'utilisation d'accélérateurs de type amine tertiaire qui facilitent l'ouverture du cycle anhydride. Le comportement en vieillissement thermique de ce type de réseau est excellent, par contre, la température de transition vitreuse est limitée (de 110°C à 140°C) et la résistance aux agents chimiques est faible.

La réaction se déroule en trois étapes, illustrées Figure II- 3 :

1. L'anhydride attaque l'un des groupes OH de l'époxyde.



2. Le groupe OH ainsi créé réagit avec un groupe époxyde d'une autre molécule



3. Le groupe époxyde d'une molécule peut attaquer un hydroxyle d'une autre molécule sous l'effet catalytique du durcisseur.

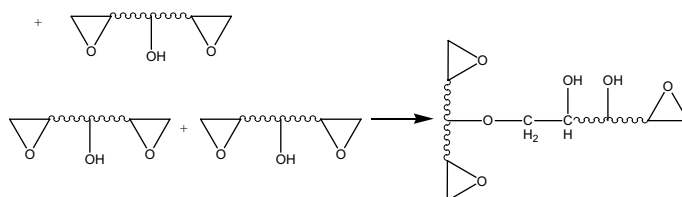


Figure II- 3 : Représentation schématique de la réticulation des matrices époxyde par un anhydride ⁽⁸⁶⁾

Les produits utilisés et la préparation des mélanges

Le prépolymère époxyde commercial employé pour notre étude est un éther de diglycidyle de bisphénol A ou DGEBA de masse molaire la plus faible de la gamme proposée par Dow Chemicals, la DER 332 ; il est cristallin et possède un nombre moyen \bar{n} de groupements hydroxyle pour deux groupements époxyde présents sur le prépolymère de $\bar{n} = 0,03$. Sa structure est présentée dans la Figure II- 4.

Le polyéthersulfone ou poly(oxy-1,4-phénylènesulfonyl-1,4-phénylène) (noté PES) est un thermoplastique amorphe possédant une température de transition vitreuse élevée de l'ordre de 220°C. Sa structure aromatique lui confère une bonne stabilité thermique et de la rigidité (Figure II- 4).

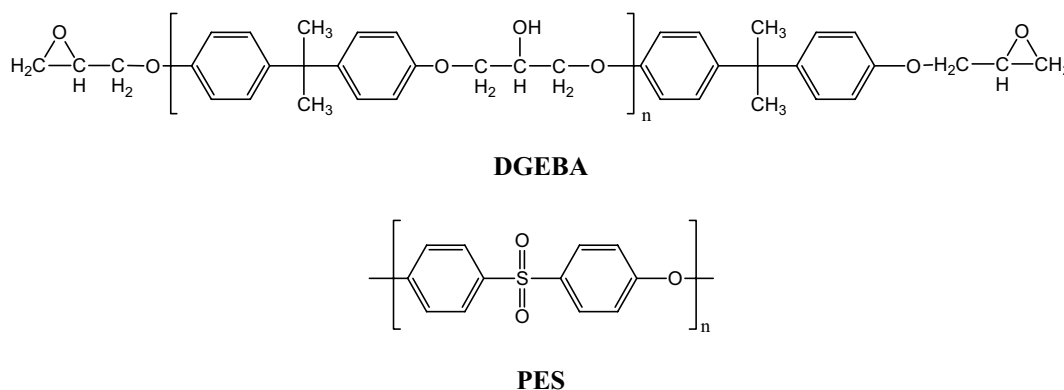


Figure II- 4 : Structure chimique du précurseur époxyde DGEBA et du polyéthersulfone PES

Les caractéristiques de ces réactifs sont répertoriées dans le Tableau II- 1. Trois PES de masses molaires différentes ont été testés.

Nature	Nom commercial et fournisseur	Aspect	Caractéristiques (M_v par viscosimétrie dans le DMF)	T_g et T_f (DSC)
Polyéthersulfone	PES 3600 P Sumitomo Chemicals	poudre	$M_v = 40000$	$T_g = 220^\circ\text{C}$
	PES A Aldrich	granulés	$M_v = 58000$	$T_g = 226^\circ\text{C}$
	PES 5003 P Sumitomo Chemicals	poudre	$M_v = 61000$	$T_g = 232^\circ\text{C}$
Ether de diglycidyle de bisphénol A	DER 332 Dow Chemicals	Liquide visqueux	$\overline{M}_n = 348,5 \text{ g/mol}$ ($\overline{n} = 0,03$) masse volumique = 1,17 g/mol Viscosité = 3 à 6 Pa.s à 25°C	$T_g = -17^\circ\text{C}$ $T_f = 47^\circ\text{C}$

Tableau II- 1 : Caractéristiques des polyéthersulfones et du précurseur époxyde

Les mélanges DGEBA / PES ont été effectués à 130°C sans utilisation de solvant. La DGEBA a été préalablement chauffée à cette température afin de diminuer sa viscosité, puis le PES sec a été ajouté. L'ensemble est laissé sous agitation mécanique jusqu'à la totale dissolution du PES dans le précurseur (voir partie V concernant les techniques expérimentales).

Dans la littérature ⁽⁸⁶⁻⁹¹⁾, le mélange est en général effectué en dissolvant préalablement le PES dans du dichlorométhane à température ambiante, ce qui facilite le mélange. L'ensemble est ensuite porté à 80°C pour éliminer le maximum de solvant puis placé sous vide à cette même température pendant une nuit pour éliminer toute trace de solvant résiduel. Nous avons utilisé cette technique uniquement dans le cas du PES A ; en effet, ce dernier se présente sous forme de granulés très difficiles à dissoudre directement dans le précurseur. Un dégazage sous vide à 100°C pendant une demi-journée assure l'élimination des restes de solvant. De façon générale, nous préférons éviter l'utilisation de dichlorométhane car il risque de perturber la réaction de réticulation sous rayonnement ionisant.

La viscosité est un paramètre essentiel dans notre étude puisqu'elle conditionne la facilité de mise en œuvre du mélange (temps de mélange) et par conséquent le taux maximum en PES. Elle a été mesurée pour divers mélanges à contrainte constante (choisie à 100 Pa), à 30°C (Tableau II- 2). La technique de mesure est décrite dans la partie IV.

Proportion en PES (en %)	Viscosité dynamique (en Pa.s)	
	DGEBA / PES 3600P	DGEBA / PES 5003P
0	3,3	3,3
5	18,1	30,8
10	146	282
15	-	765
20	3310	11600

Tableau II- 2 : Viscosités dynamiques des mélanges DGEBA / PES mesurées à 30°C pour une contrainte de cisaillement de 100 Pa

La viscosité du mélange augmente lorsque la masse molaire du polyéthersulfone augmente. En outre, cette augmentation est importante ce qui limite les taux massiques en PES à ajouter à un maximum de 20 %. Au delà de cette valeur, le mélange homogène est difficilement réalisable.

1.2. Etude du mélange initial DGEBA / PES

Le mélange DGEBA / PES est parfaitement transparent à température ambiante, quelque soit la proportion en PES, ce qui permet de penser que le mélange est miscible à cette température. Nous allons établir le diagramme de phase de ce mélange notamment pour nous en assurer.

Miscibilité du mélange binaire DGEBA / PES

Les diagrammes de phase ont été établis en utilisant un microscope optique muni d'un four programmable permettant de contrôler l'évolution de la température. La démixtion a été observée lors de la montée en température, par détermination visuelle du point de trouble du mélange. La Figure II- 5 illustre l'évolution de la morphologie de la séparation de phase, observée lors de l'augmentation de température, après apparition du point de trouble.



Figure II- 5 : Evolution de la démixtion lors de l'augmentation de température

Comme la température de démixtion dépend de la vitesse de chauffe, la température binodale effective a été calculée par extrapolation à vitesse nulle des températures obtenues pour des vitesses de chauffe de 5, 2 et 1 °C/min. Les valeurs de cette température binodale

ainsi que celles obtenues par Bucknall et al. ⁽⁹¹⁾ sur un système analogue (excepté l'utilisation de dichlorométhane) sont présentées sur la Figure II- 6.

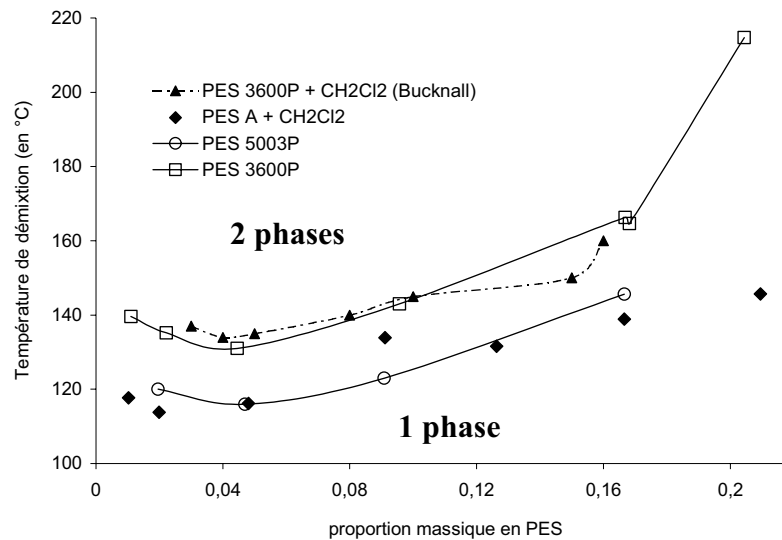


Figure II- 6: Diagrammes de phase de mélanges DGEBA / PES pour trois PES de masse molaire différente

Le diagramme de phase du mélange binaire DGEBA / PES est un diagramme à point critique inférieur (ou LCTS). Le mélange est donc miscible à température ambiante et une augmentation de température induit la séparation de phase.

L'utilisation d'un solvant pour faciliter le mélange n'a pas d'influence notable sur l'allure du diagramme de phase. En effet, le mélange préparé par Bucknall ⁽⁹¹⁾ en présence de dichlorométhane (en utilisant les mêmes réactifs que ceux employés dans notre étude) conduit à un diagramme semblable au nôtre (Figure II- 6).

Nous constatons que plus la masse molaire du PES augmente, plus le diagramme de phase est décalé vers les basses températures. La miscibilité du mélange est donc d'autant plus réduite que la masse molaire du PES est élevée (ce qui est en accord avec le fait que l'entropie de mélange diminue pour des molécules plus longues).

Nous notons que ceci est également vérifié par Bucknall ⁽⁹¹⁾ pour des précurseurs époxyde de masses molaires différentes (Figure II- 7).

Rappel ⁽⁹¹⁾ :

L'énergie libre de mélange est définie par la relation :
$$\frac{\Delta G}{R.T} = \frac{\phi_1}{V_1} \cdot \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{V_2} \cdot \ln \Phi_2 + \chi \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2$$

χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, il dépend de la température et de la composition . Il est supposé indépendant de la composition dans ce cas.

$\chi = \frac{\Lambda}{R.T}$, Φ_i est la fraction volumique de i , V_i est le volume molaire de i

La courbe spinodale est définie par $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial^2 \Phi_2} = 0$. A la température critique T_c , $\frac{\partial^3 \Delta G}{\partial^3 \Phi_2} = 0$, ceci permet

de définir fraction volumique critique Φ_c et T_c

$$\phi_{2c} = \frac{\sqrt{V_1}}{\sqrt{V_1} + \sqrt{V_2}} \text{ avec } V_1 \text{ et } V_2 \text{ les volumes molaires respectifs des polymères 1 et 2}$$

$$\text{et } T_c = \frac{2 \cdot \Lambda_c}{R \cdot (\sqrt{V_1} + \sqrt{V_2})^2}$$

Dans notre cas, pour le calcul des volumes molaires $V_i = (\overline{M}_n)_i / \rho_i$

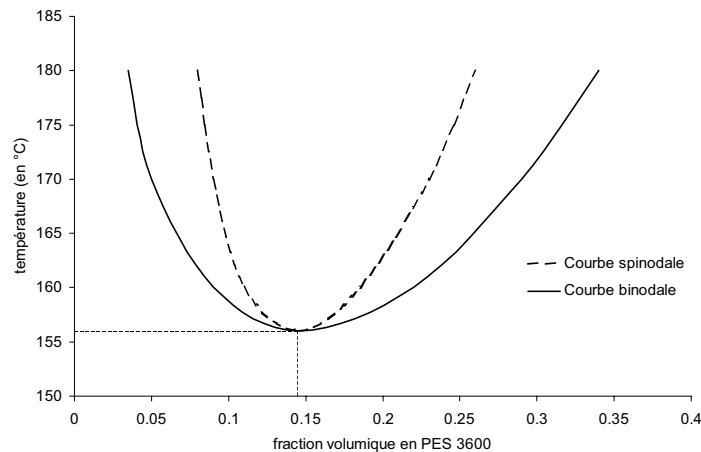
$$\rho(\text{DGEBA}) = 1170 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\overline{M}_n(\text{DGEBA}) = 348.5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho(\text{PES 3600}) = 1370 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\overline{M}_n(\text{PES 3600}) = 14\,500 \text{ g.mol}^{-1} \text{ selon Bucknall} \quad \text{On en déduit } \Phi_{2c} = \mathbf{0,143}$$

L'allure du diagramme de phase théorique est alors le suivant :



- Lorsque \overline{M}_n (PES 3600) augmente, Φ_{2c} diminue légèrement.

(Par exemple, pour \overline{M}_n (PES 3600) = 23800 g.mol⁻¹, $\Phi_{2c} = 0,12$)

- Lorsque \overline{M}_n (DGEBA) augmente, Φ_{2c} augmente légèrement.

(Par exemple, pour \overline{M}_n (DGEBA) = 480 g.mol⁻¹, $\Phi_{2c} = 0,17$).

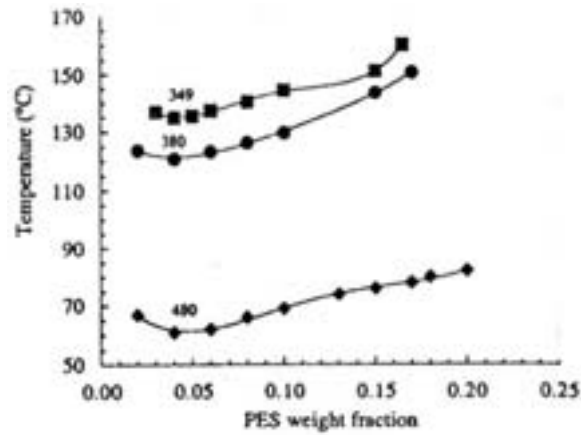


Figure II- 7 : Diagrammes de phase de mélanges DGEBA / PES 3600 pour trois DGEBA de masses molaires 349, 380 et 480 g.mol⁻¹ ⁽⁹¹⁾

Le mélange DGEBA / PES est parfaitement transparent à température ambiante, quelque soit la proportion en PES. Nous avons vérifié cette hypothèse en mesurant la température de transition vitreuse des mélanges.

Température de transition vitreuse du mélange DGEBA / PES

La mesure de la température de transition vitreuse T_g , effectuée par analyse enthalpique différentielle (DSC), confirme la miscibilité supposée à température ambiante. En effet, une seule valeur de T_g intermédiaire entre celles du DGEBA et du PES est observée.

La relation de Gordon-Taylor ⁽⁹³⁾ permet de prévoir théoriquement la température de transition vitreuse du mélange miscible à partir de la formule :
$$T_g = \frac{w_1.T_{g1} + k.w_2.T_{g2}}{w_1 + k.w_2}$$

où w_i est la fraction massique du composé i

T_{gi} est la température de transition vitreuse du composé i

k est un paramètre ajustable

On prend en général $k = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$, ce qui correspond pour notre système à $k = 0,3$. Nous obtenons la même valeur que celle publiée par Bucknall et al. ⁽⁹¹⁾ mais la valeur $k = 0,2$ donne une meilleure corrélation entre les valeurs expérimentales et théoriques (Figure II- 8).

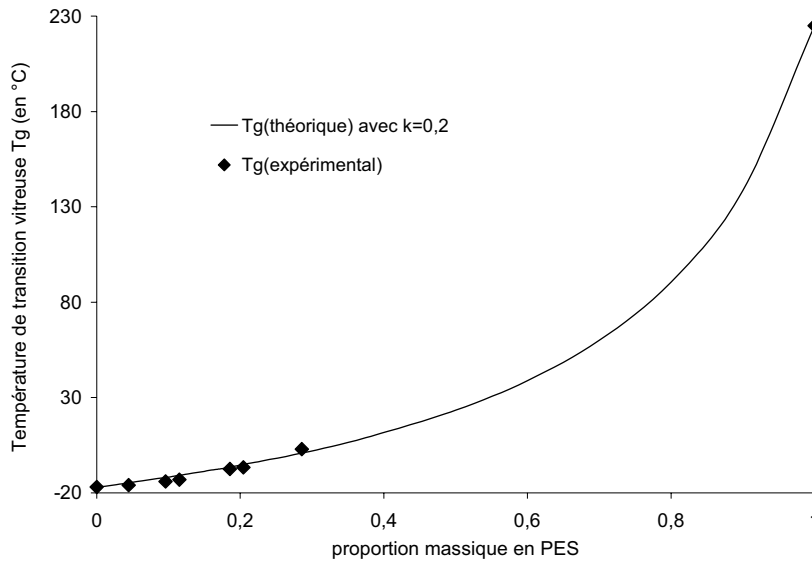


Figure II- 8 : Evolution de la température de transition vitreuse du mélange DGEBA / PES 3600 en fonction de la proportion massique en PES, les T_g sont mesurées par DSC

La corrélation entre les courbes théorique et expérimentale est bonne, ce qui confirme la miscibilité des mélanges DGEBA / PES à température ambiante.

Etude des interactions éventuelles entre DGEBA et PES

La miscibilité observée entre le DGEBA et le PES peut raisonnablement être attribuée à la formation d'interactions privilégiées entre ces deux composés (notamment entre leurs fonctions polaires). Nous avons donc tenté de mettre en évidence un tel phénomène. Malheureusement, le mélange du précurseur époxyde DGEBA et du thermoplastique PES conduit à un spectre infrarouge qui est la somme des deux spectres des produits pris séparément bien que les analyses soient effectuées à température ambiante donc dans le domaine de miscibilité du mélange. De même, une analyse par RMN ^1H du mélange en solution ne permet pas de caractériser une quelconque interaction entre les deux éléments. Aucune interaction préférentielle n'est mise en évidence entre les deux composés. Malgré tout, nous pouvons supposer que des interactions entre le DGEBA et le PES existent mais sont de faible énergie, ce qui ne permet pas de les caractériser.

2. Réticulation thermique du mélange DGEBA / PES

Afin de réticuler thermiquement un précurseur époxyde, un durcisseur doit être ajouté au mélange. Nous sommes alors en présence d'un mélange ternaire DGEBA-durcisseur / PES. Préalablement à l'opération de réticulation, nous avons été conduits à choisir un durcisseur qui ne perturbe pas la miscibilité initiale de la formulation.

2.1. Choix du durcisseur diamine et de sa proportion

Pour sélectionner le durcisseur qui ne conduit pas à une séparation de phase du mélange avant réticulation, nous avons testé plusieurs amines aliphatiques dont la 3,3'-diméthyl-4,4'-diaminodicyclohexylméthane, l'héxaméthyléthylènediamine, et la diméthyléthylènediamine. Elles entraînent toutes une démixtion immédiate à température ambiante, c'est-à-dire que le mélange blanchit dès que l'amine aliphatique est ajoutée, certainement en raison d'une précipitation immédiate du PES.

Les amines aromatiques sont plus appropriées car leur structure chimique est plus proche de celle du précurseur époxyde et du PES. Bucknall ⁽⁹¹⁾ constate que, lorsque de la 4,4'-diaminodiphénylesulfone (DDS) est ajoutée, le mélange reste miscible durant toutes les opérations réalisées y compris la réticulation. Seule la 4,4'-diaminodiphénylméthane (DDM) conduit à une séparation de phase contrôlée, apparaissant progressivement au cours de la réticulation. Le paramètre de solubilité δ , même si il doit être considéré avec précaution, permet d'évaluer globalement la solubilité entre les divers composés. Les valeurs obtenues à partir de la méthode de Fedors ^(91, 92) sont : $\delta_{\text{DER332}} = 21,5 \text{ MJ.m}^{-3}$, $\delta_{\text{PES}} = 23,1 \text{ MJ.m}^{-3}$, $\delta_{\text{DDM}} = 22,3 \text{ MJ.m}^{-3}$, $\delta_{\text{DDS}} = 23,3 \text{ MJ.m}^{-3}$. Les différentes valeurs sont très proches, ce qui justifie la bonne miscibilité observée des mélanges initiaux. Comme la DDM présente une valeur de δ intermédiaire entre celles de la DGEBA et du PES et qu'en outre, c'est l'un des principaux durcisseurs utilisés dans la littérature, nous avons choisi cette diamine aromatique pour notre étude, malgré sa toxicité (Figure II- 9).

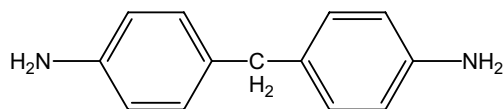


Figure II- 9 : 4,4'-diaminodiphénylméthane (DDM) ($M = 198,27 \text{ g/mol}$, $T_f = 90^\circ\text{C}$), fournie par Aldrich

Effet de la proportion en diamine

La proportion en diamine par rapport à l'oligomère époxyde est un paramètre important, puisqu'elle détermine la proportion de sites réactifs réticulés. Nous n'avons pas étudié en détail l'effet de ce paramètre mais nous avons utilisé les résultats de la littérature.

Par exemple, Mondragon et al. ^(100, 102) ont étudié l'effet de la variation du rapport $r = \frac{4.A}{2.E}$ (avec A et E les nombres de moles respectivement de diamine tétrafonctionnelle et diépoxyde difonctionnelle) sur les caractéristiques du matériau final. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure II- 10, pour des systèmes DGEBA-DDM avec ou sans PES (15 %).

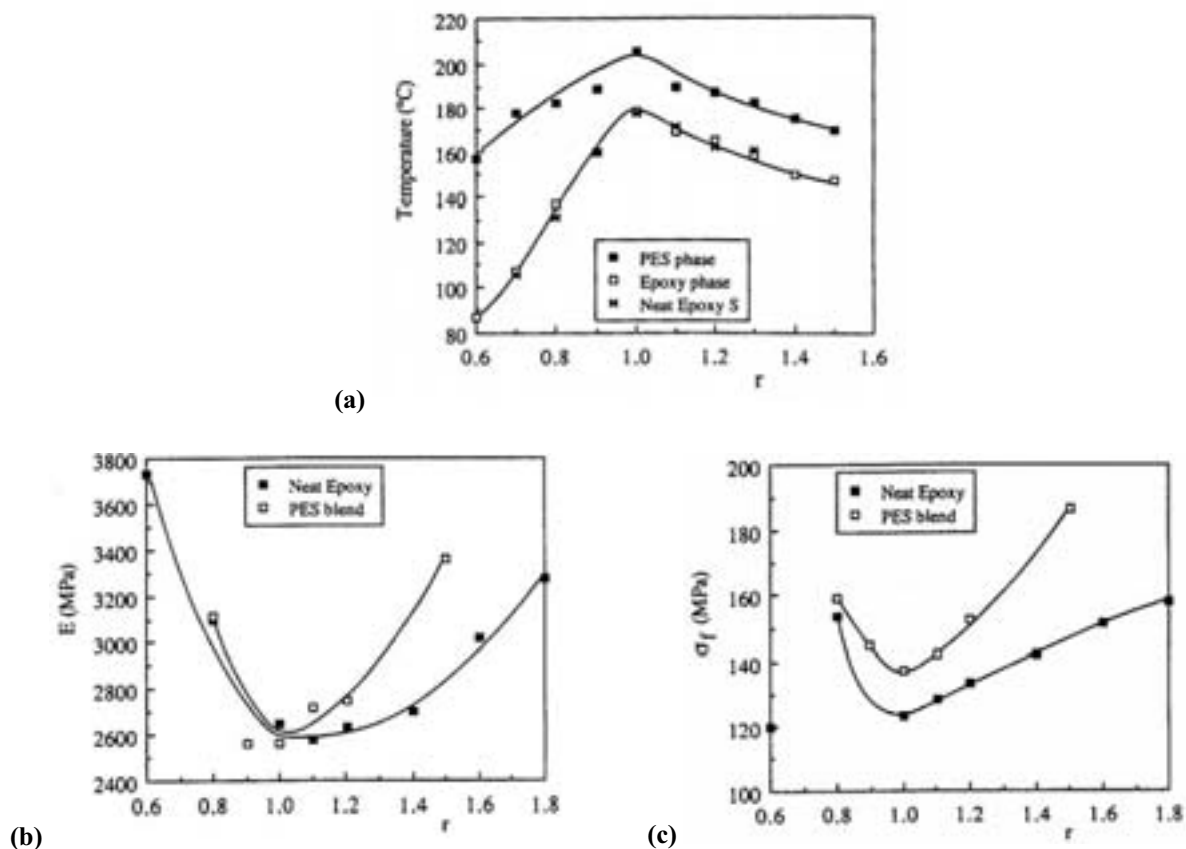


Figure II- 10 : Evolutions des températures de transition vitreuse (a), du module d'élasticité E (b) et de la contrainte à la rupture σ_f (c) en fonction du rapport r , pour des matériaux contenant 15 % de PES ("PES blend") ou uniquement à base du précurseur époxyde ("Neat Epoxy") ⁽¹⁰⁰⁾

Conditions : Le cycle de polymérisation est de 150 min à 80°C (dont 50 min de dégazage sous vide), 140 min à 110°C, 50 min à 140°C puis 120 min à 200°C.

La valeur correspondant à la stœchiométrie du système, soit $r = 1$, conduit à un maximum de la température de transition vitreuse car le matériau présente alors le réseau le

plus réticulé. Par contre, les valeurs du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture sont minimales à la stœchiométrie. Ceci peut paraître surprenant car une réticulation plus importante devrait conduire à des valeurs plus élevées. Selon Mondragon, c'est la densité du réseau qui explique, dans ce cas, l'évolution du module et de la contrainte à la rupture ⁽¹⁰⁰⁾. Selon lui, pour ce matériau, la capacité à atteindre une forte densité est limitée car la mobilité des chaînes est réduite par la réticulation à la stœchiométrie.

Malgré tout, dans la suite de ces travaux, nous avons utilisé les conditions stœchiométriques (c'est-à-dire une mole de diamine pour deux moles de diépoxyde soit $n(\text{DGEBA}) = 2 \cdot n(\text{DDM})$) ce qui correspond à une proportion de 28,4 % massique de diamine dans le précurseur époxyde.

2.2. Etude cinétique de la réticulation thermique

La réticulation du réseau époxyde-amine induit nécessairement une séparation de phase du système DGEBA / PES. En effet, les réactions chimiques induites (dont l'augmentation de masse molaire de l'époxyde et la création de nœuds de réticulation) modifient la structure intime du mélange. La morphologie du matériau final peut donc être contrôlée par un choix judicieux des conditions expérimentales. Une étude cinétique de la réaction va nous permettre d'ajuster ces conditions. De plus, il est important de connaître l'effet de l'ajout de PES sur le déroulement de la réticulation du réseau époxyde-amine.

Effet de l'addition de PES sur la cinétique de réticulation

Le pic de réticulation ainsi que les enthalpies de réaction ΔH sont déterminés par DSC, pour des mélanges DGEBA - DDM contenant 0, 10 et 20 % de PES 3600 (Figure II- 11 et Tableau II- 3). Les calculs de l'enthalpie de réaction et de l'énergie d'activation sont détaillés dans la partie V consacrée aux techniques expérimentales.

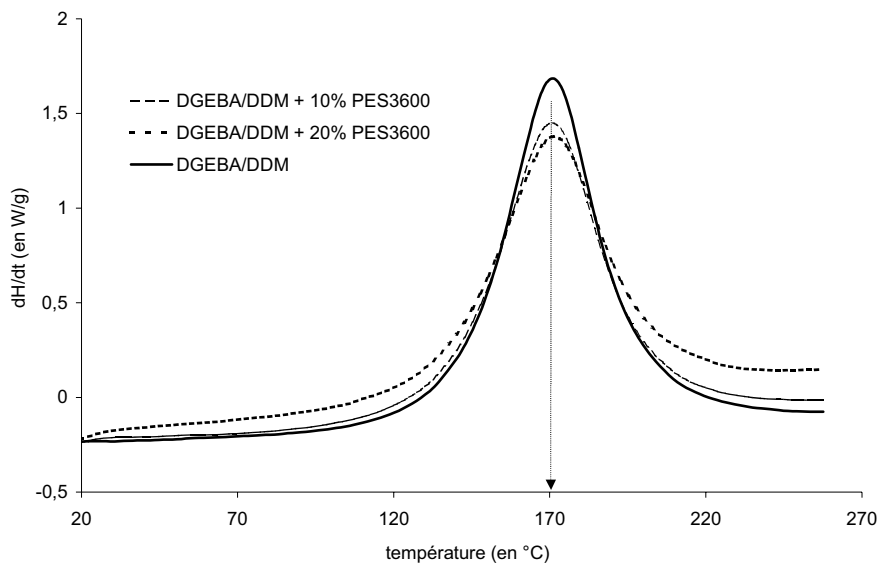


Figure II- 11 : Comparaison des pics de réticulation des mélanges DGEBA-DDM / PES pour divers taux en PES 3600, obtenus par DSC à 10 °C/min, de 0 à 250°C

Système	ΔH (en J.g ⁻¹)	ΔH (en J.g(DGEBA) ⁻¹)	E_a (en kJ. mol ⁻¹)
DGEBA-DDM	412,24	412,24	153,14
DGEBA-DDM + 10 % PES 3600	374,03	411,4	134,11
DGEBA-DDM + 20 % PES 3600	324,16	389	128,08

Tableau II- 3 : Enthalpie de réaction et Energie d'activation pour des systèmes DGEBA-DDM + PES 3600

L'ajout de 10 à 20 % massique de PES a un faible effet sur la cinétique de réticulation du matériau. La chaleur de réaction dégagée diminue lorsque du PES est ajouté, principalement en raison de l'effet de dilution (ce qui est visible dans l'évaluation de ΔH par gramme de DGEBA). Ceci est vrai dans le cas où le mélange est homogène. Ces résultats sont en accord avec la littérature, comme nous allons le voir dans les deux exemples ci-dessous.

Jenninger ⁽⁹⁴⁾ a notamment étudié le processus de réticulation d'un système stœchiométrique DGEBA-DDM / PES, par DSC (Figure II- 12). Le PES utilisé est l'Ultrason E3010 fourni par BASF ($M_n = 20500$ g/mol et $I = 2,05$). L'analyse à 3°C/min du système sans PES donne un pic exothermique dont le maximum est situé à 127°C et qui correspond à une enthalpie totale de réaction de 405 J/g (valeur comparable aux nôtres).

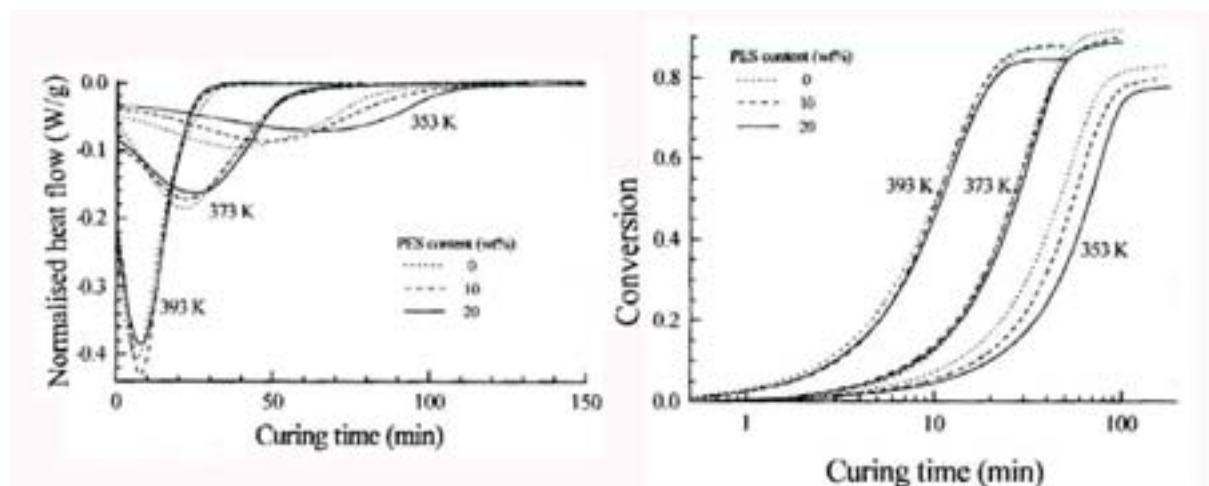


Figure II- 12 : Evolution du pic de réticulation et de la conversion en fonction du temps de réaction, pour des mélanges DGEBA - DDM + 0, 10 et 20 % de PES, aux températures respectives de 80, 100 et 120°C ⁽⁹⁴⁾

Lors de l'analyse isotherme, le déplacement du pic de réticulation vers des temps plus longs lorsque du PES est ajouté indique que l'addition de ce polymère linéaire ralentit la réticulation du système DGEBA – DDM, lorsque la température de réticulation est inférieure à 100°C ; l'élargissement de ce pic traduit également une diminution de la vitesse de réaction (Figure II- 12). Ceci est d'autant plus marqué que la température de réticulation est faible. Les courbes donnant la conversion en fonction du temps de réaction confirment ce comportement et indiquent également que la conversion finale atteinte est plus faible en présence de PES.

Ceci peut s'expliquer par une diminution du nombre de sites réactifs dans un volume donné et par une diminution du coefficient de diffusion par la présence d'un polymère à haute température de transition vitreuse. En outre, plus la température de réticulation est faible, plus la viscosité du milieu est élevée, ce qui ralentit notablement la réaction.

Une étude infrarouge effectuée par Mondragon ⁽¹⁰⁰⁾ sur un mélange DER332-DDM / PES 3600 réticulé à 80°C démontre également que la présence de PES a peu d'effet sur la cinétique de réticulation ; l'évolution avec le temps des pics à 916 et 3224 cm^{-1} caractéristiques respectivement de la fonction époxyde et de la fonction amine est comparable pour des mélanges sans PES et avec 15 % de PES. La seule différence apparaît, après vitrification de la matrice, dans sa composition finale car des fonctions époxyde résiduelles sont encore présentes dans le mélange contenant 15 % de PES. Ces fonctions proviennent vraisemblablement de la partie piégée dans la phase riche en PES et qui n'a pas pu réagir.

Choix des conditions de réticulation

A partir des pics de réticulation précédemment obtenus par DSC, il est possible de déterminer l'évolution de la conversion α de la réaction de réticulation en appliquant la relation $\alpha = \Delta H(t_0) / \Delta H_{\text{total}}$ avec $\Delta H(t_0)$ l'aire du pic jusqu'à l'abscisse t_0 . Les courbes de la Figure II- 13 représentent l'évolution de cette conversion pour un système DGEBA-DDM sans PES, en fonction du temps, à quatre températures : 100, 120, 140 et 160°C.

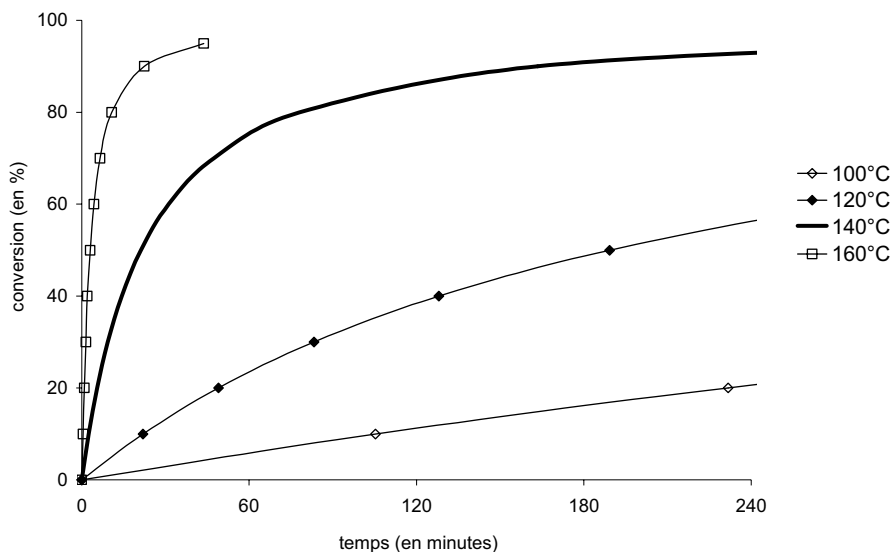


Figure II- 13 : Evolution de la conversion en fonction de la durée de réaction du système DGEBA-DDM sans PES, pour plusieurs températures de réticulation

Etant donné que la réticulation doit s'effectuer dans un temps raisonnable et qu'il est souhaitable de réaliser cette opération à une température proche de la température de démixtion (afin que celle-ci puisse se produire avant que le système ne soit figé par vitrification), nous avons choisi d'effectuer la réticulation de notre système à 140°C, pendant six heures. Ensuite le matériau est soumis à une "post-cuisson" d'une heure à 200°C afin de s'assurer que la réticulation est complète. Cette température de 140°C permet également de minimiser l'effet de l'ajout de PES sur la cinétique de réticulation (Figure II- 12)⁽⁹⁴⁾.

2.3. Discussion : compétition entre la réticulation et la séparation de phase

La réaction de réticulation est complexe car plusieurs phénomènes interviennent comme notamment la polymérisation des motifs époxyde (conduisant à la formation de chaînes de diverses longueurs) et la formation de nœuds de réticulation. Le diagramme de

phase est alors décalé vers les basses températures puisque la masse molaire du précurseur époxyde augmente (Figure II- 7), ceci entraîne la séparation de phase par décomposition spinodale du mélange. Néanmoins, la gélification de la phase riche en époxyde ralentit la progression de la démixtion et la vitrification la "gèle" lorsque la température de transition vitreuse est atteinte. Ainsi, l'état d'équilibre du système est rarement atteint en pratique, en raison de l'augmentation de viscosité et des changements chimiques qui s'opèrent.

Pour illustrer ce phénomène, la Figure II- 14 présente une évolution de la température de transition vitreuse et du diagramme de phase en fonction de la proportion en PES, lors d'une réticulation. L'augmentation de masse molaire de l'époxyde a un effet similaire à l'augmentation de température à masse molaire constante : ces deux conditions induisent la séparation de phase. Inoue ^(86, 90) utilise le terme de "reaction-induced" pour distinguer la démixtion liée à la polymérisation de celle due à la simple augmentation de la température.

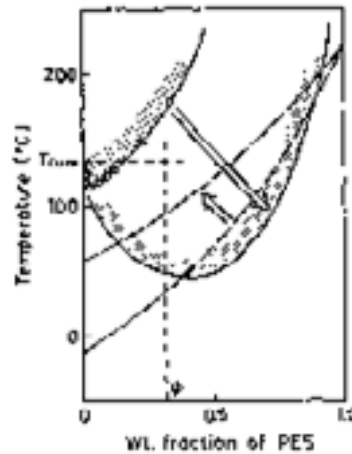


Figure II- 14 : Représentation schématique de la variation du diagramme de phase et de la température de transition vitreuse au cours de la réticulation ⁽⁹⁰⁾

L'évolution de la séparation de phase se produit selon le mécanisme de décomposition spinodale, même si le système est contraint de passer par la région métastable avant de se retrouver dans la région instable. En effet, le mécanisme de nucléation-croissance n'est pas concevable dans cette situation particulière pour plusieurs raisons : ce mécanisme est un processus lent qui suppose que l'on reste suffisamment longtemps dans la région métastable, la nucléation se produit accidentellement (elle est aléatoire) et la croissance conduirait à une structure composée de domaines irréguliers.

La vitesse élevée de démixtion et la structure régulière obtenue en fin de réticulation sont en accord avec une séparation de phase qui se produit par décomposition spinodale. De plus, l'évolution de la morphologie de la démixtion (Figure II- 5) est caractéristique d'une décomposition spinodale.

Cette évolution de la structure du matériau au cours de la réticulation conduit nécessairement à des morphologies finales différentes selon la température de réticulation, les temps de réaction et la proportion en thermoplastique dans le mélange initial. Inoue et al. ^(86,90) ont notamment obtenu une phase continue riche en PES et des nodules interconnectés riche en époxyde lorsque les taux massiques en PES sont supérieurs à 30 %.

Les phénomènes généraux décrits dans ce paragraphe nous aiderons dans l'analyse de la morphologie des matériaux préparés, présentée dans la suite de ce document.

2.4. Propriétés thermiques des matériaux préparés

Evolution de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse de divers matériaux a été mesurée par DSC après les avoir préalablement réticulé à 170°C pendant 30 minutes dans l'appareil de DSC (cette température correspondant au maximum du pic de réticulation (Figure II- 11)). Par cette technique, nous obtenons une seule température de transition vitreuse qui évolue avec la proportion en PES (Figure II- 15). En outre, la valeur de la température de transition vitreuse passe par un maximum pour une proportion massique en PES d'environ 10 % dans ce cas.

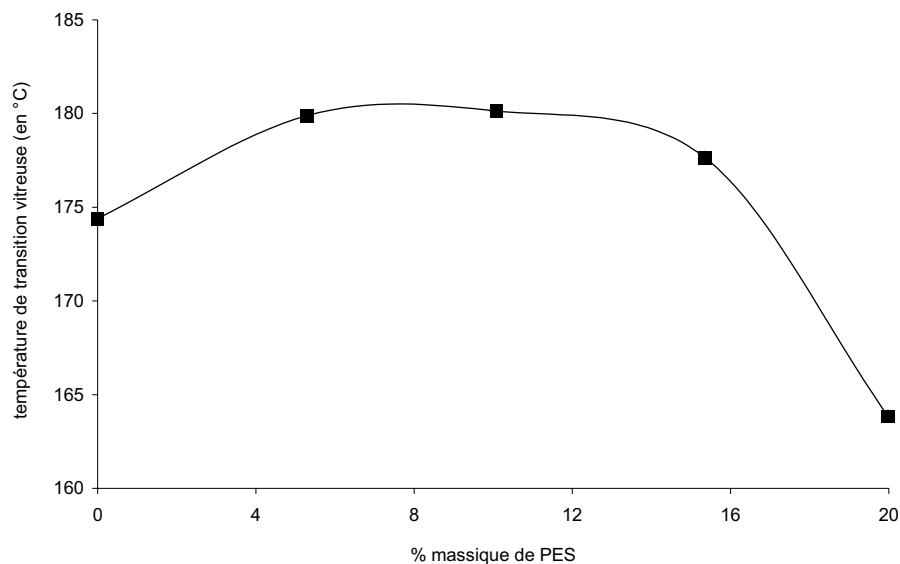
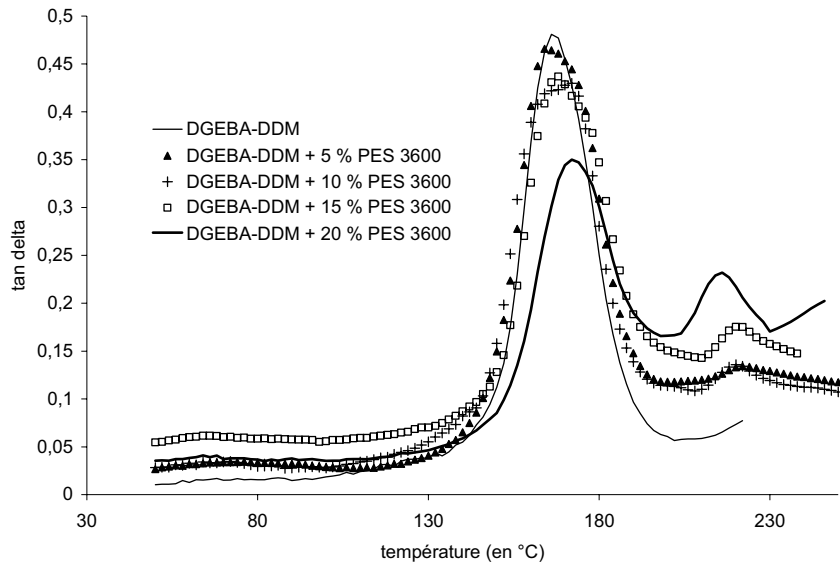


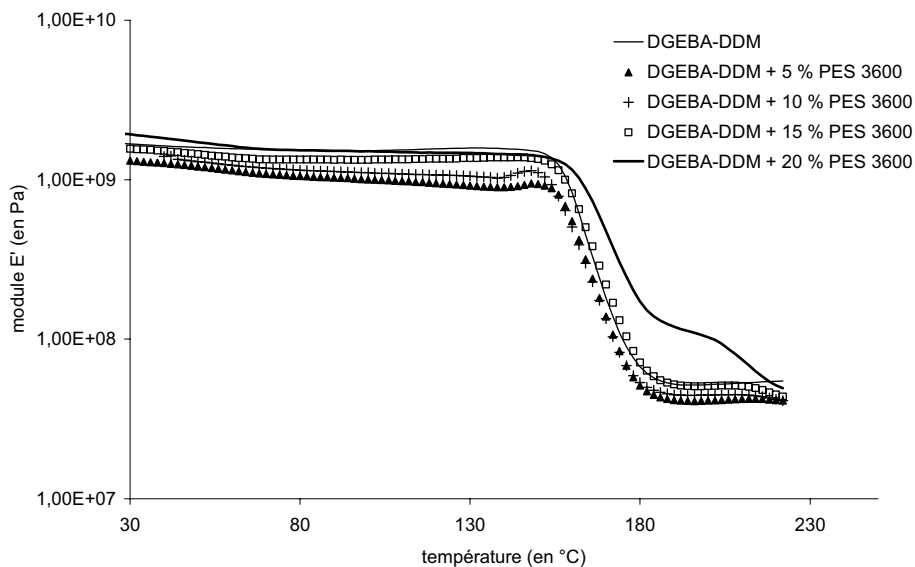
Figure II- 15 : Evolution de la température de transition vitreuse de matériaux réticulés une demi-heure à 170°C, mesurée par DSC

L'augmentation initiale de la température de transition vitreuse peut être attribuée à l'ajout de PES qui présente une température de transition vitreuse élevée et qui est, au début, partiellement miscible avec le précurseur époxyde. Ensuite, sa diminution peut être reliée à

une "éjection" du PES hors de la matrice époxyde ce qui entraîne la formation d'une seconde phase. Cette hypothèse a été vérifiée par analyse mécanique dynamique en flexion (DMA) de nos matériaux ; en effet, nous observons la présence de deux transitions pour des taux supérieurs à 10 % en PES (Figure II- 16 et Figure II- 18).



(a)



(b)

Figure II- 16 : Evolution de $\tan \delta$ (a) et du module E' (b) en fonction de la température, pour les matériaux DGEBA-DDM / PES 3600 réticulés thermiquement à 140°C avec une post-cuisson à 200°C, mesurée par DMA

La première transition de valeur proche de celle de la température de transition vitreuse d'une matrice époxyde (vers 170°C) correspond certainement à la phase riche en époxyde ; la deuxième de valeur proche de la T_g du PES (vers 220°C) correspond à une phase riche en PES.

Ces résultats sont en accord avec l'étude de Mondragon⁽¹⁰⁰⁾ (Figure II- 17).

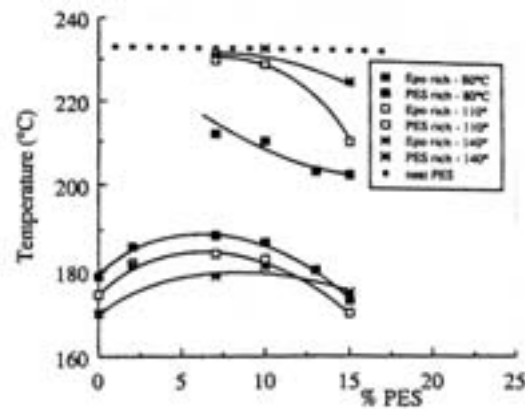


Figure II- 17 : Evolution des T_g ($\tan \delta$) des matériaux réticulés thermiquement en fonction du taux en PES, pour différentes températures de réticulation (80, 110 et 140°C). Les DMA sont effectuées à 3°C/min, de -80 à 250°C à 10 Hz. Le programme en température complet est de 150 min à 80°C (dont 50 min de dégazage sous vide), 140 min à 110°C, 50 min à 140°C puis 120 min à 200°C.⁽¹⁰⁰⁾

Cet auteur constate l'apparition d'une seconde température de transition vitreuse caractéristique d'une phase riche en PES, à partir d'un taux de 7 % en PES. La séparation de phase est d'autant plus marquée que la température de réticulation est élevée puisque lorsque celle-ci augmente, la température de transition vitreuse de la phase riche en PES se rapproche de la valeur de température de transition vitreuse du PES pur (ce qui est le signe d'une moindre proportion en époxyde dans cette phase).

Comparaison des matériaux renforcés par différents polyéthersulfones

Nous venons de montrer que les matériaux DGEBA-DDM / PES présentent, une fois réticulés, deux températures de transition vitreuse caractéristiques de la présence de deux phases au sein du matériau. Les valeurs de ces deux températures de transition vitreuse sont représentées en fonction du taux en PES dans la Figure II- 18, pour les trois PES étudiés.

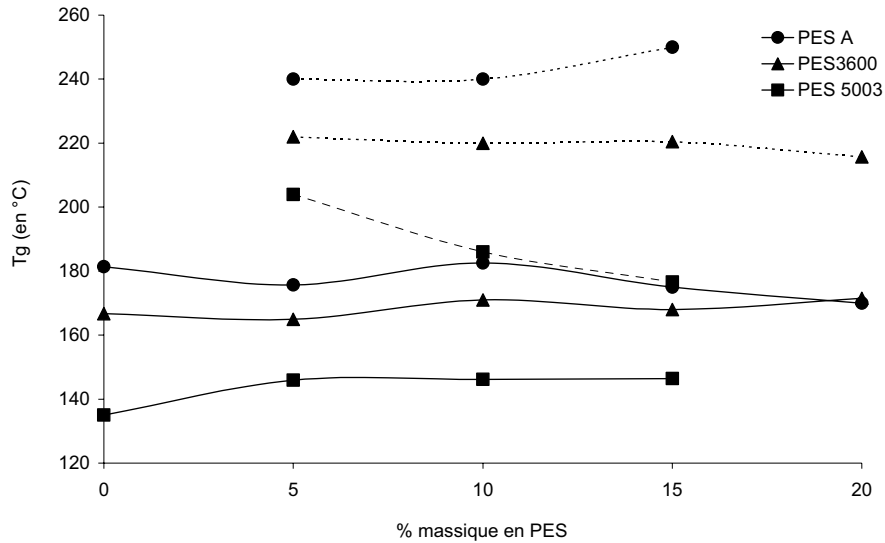


Figure II- 18 : Evolution des deux T_g ($\tan \delta$) des matériaux réticulés thermiquement en fonction du taux en PES, mesurée par DMA. La température de transition vitreuse des phases riches en époxyde est en tiret plein et la température de transition vitreuse des phases riches en PES est en pointillés.

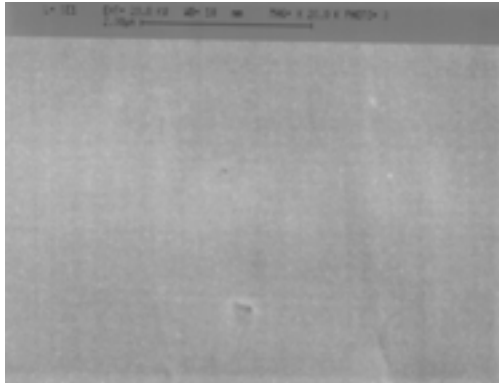
Les valeurs mesurées pour des matériaux non renforcés réalisés dans des expériences différentes varient de 140 à 180°C. Ceci montre que la réticulation thermique ne s'est pas déroulée de la même façon selon les lots même si les conditions expérimentales étaient les mêmes. Cette remarque est essentielle car elle justifie notre difficulté à interpréter l'influence de l'ajout de PES sur les valeurs de températures de transition vitreuse. En outre, les conversions en fonctions époxyde de chaque matériau, mesurées par spectroscopie infrarouge, sont de 89 à 94 % pour tous les matériaux analysés. Ainsi, les différences de température de transition vitreuse observées ne peuvent pas être justifiées par une différence de degré de réticulation.

A priori, la démixtion est d'autant plus marquée que la masse molaire du PES est élevée ce qui impliquerait que la phase riche en époxyde contienne alors moins de PES "dissous" et donc que la température de transition vitreuse correspondante soit plus faible. De même, la phase riche en PES devrait être de plus en plus riche en PES, lorsque la masse molaire en PES est plus élevée, à taux en PES équivalent. Mais il n'a pas été possible de vérifier expérimentalement ces suppositions.

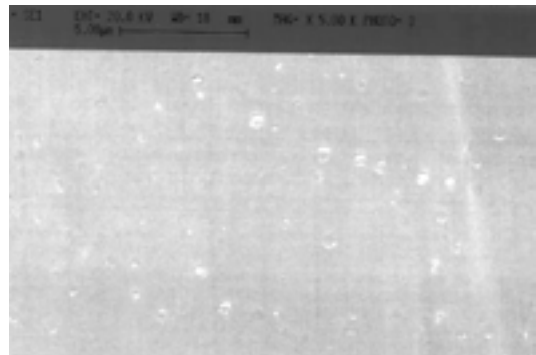
2.5. Morphologie des matériaux renforcés

Effet de la proportion en PES et de la température de réticulation

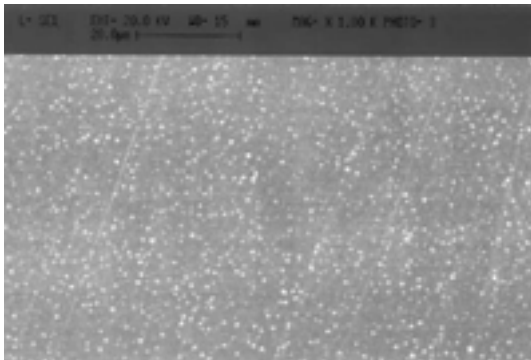
Les morphologies des matériaux DGEBA-DDM / PES réticulés thermiquement ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure II- 19) et en transmission (MET) (Figure II- 20). La localisation du PES a été confirmée, dans le cas de l'analyse MET, par microanalyse élémentaire aux rayons X du soufre.



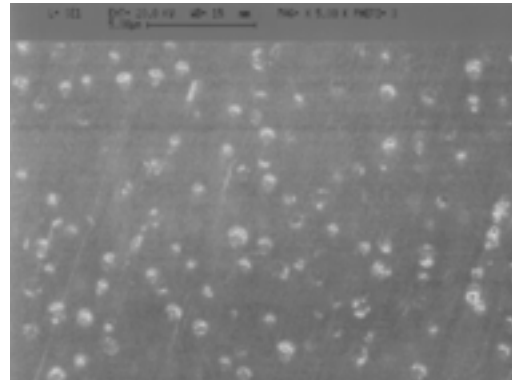
DGEBA-DDM + 5 % de PES 3600
taille des nodules : 600 nm



DGEBA-DDM + 10 % de PES 3600
taille des nodules : 600 nm



DGEBA-DDM + 15 % de PES 3600
taille des nodules : 600 nm



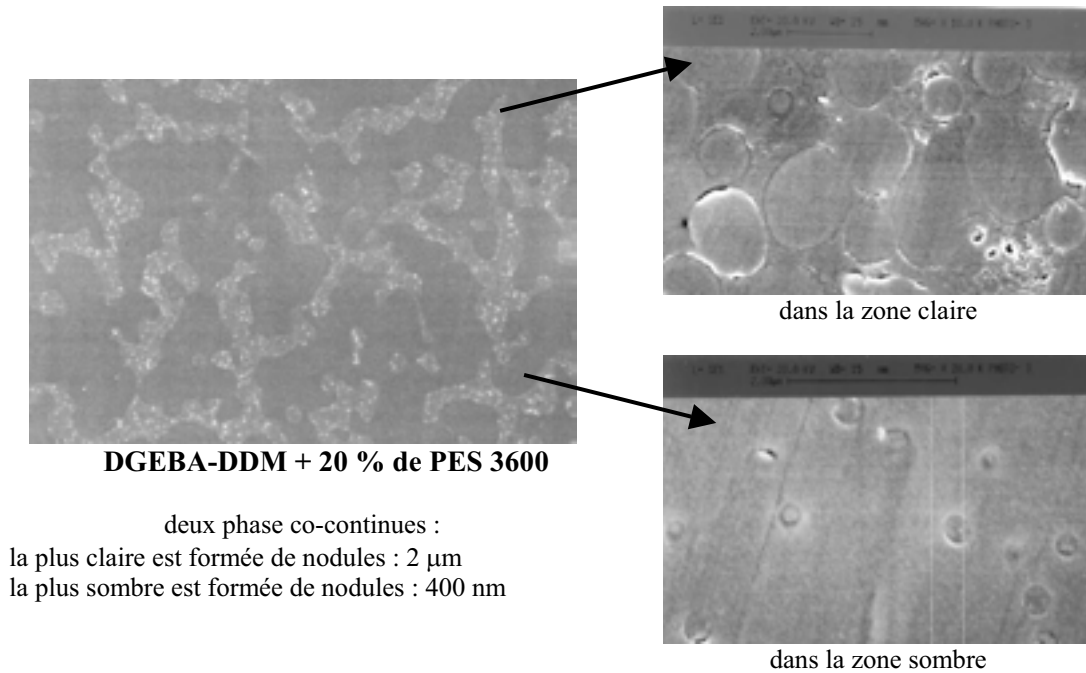
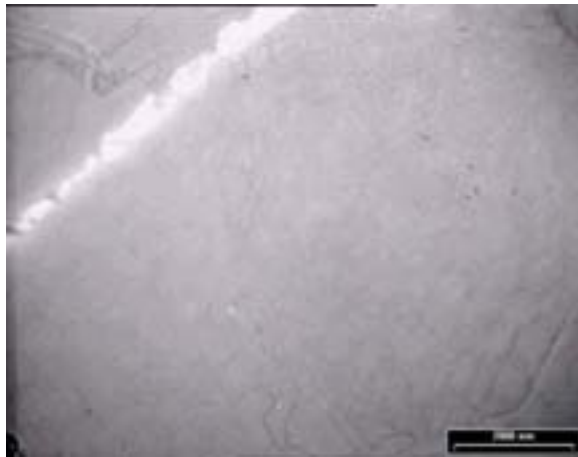


Figure II- 19 : Images des systèmes DGEBA-DDM / PES3600, obtenues par MEB

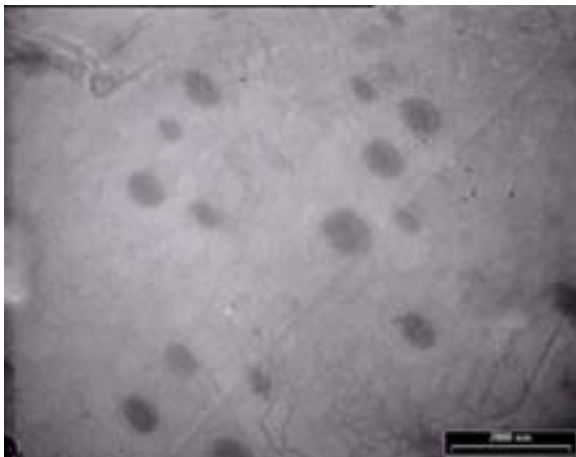
Remarque : le taux d'émission des électrons rétrodiffusés est une fonction croissante du numéro atomique des atomes de l'échantillon. Si des zones distinctes contiennent des atomes différents, celles-ci apparaissent d'autant plus claires que les atomes sont lourds. Dans notre cas, le PES possédant des atomes de soufre, il est situé dans les zones claires.

- ✓ Pour des taux inférieurs à 15 % de PES, la morphologie du matériau est celle de nodules de tailles de l'ordre de 600 nm, dispersés dans la matrice. Ces nodules sont de plus en plus nombreux lorsque le taux en PES augmente et présente un contraste (aspect et couleur) différent de celui de la matrice.
- ✓ Le matériau formulé avec 20 % de PES a une structure particulière : deux domaines co-continus sont observables dont l'un (le plus clair) est constitué de nodules de tailles de l'ordre de 2 μm et l'autre présente quelques nodules de tailles de l'ordre de 400 nm. Il y a certainement un début d'inversion de phase pour ce taux.

Les matériaux DGEBA-DDM / PES A analysés par MET (Figure II- 20 b et c) présentent des morphologies tout à fait semblables à celles observées sur le système DGEBA-DDM / PES 3600 par MEB.

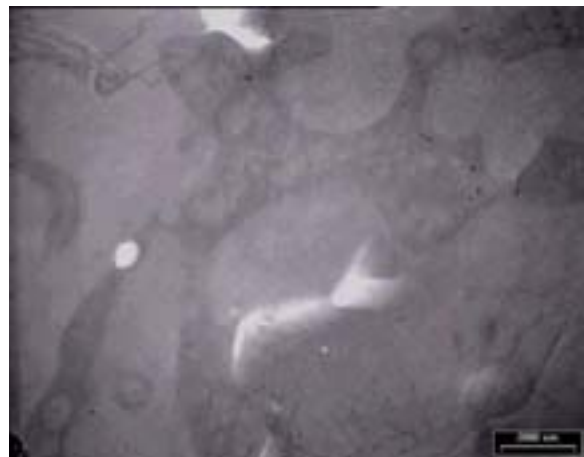


a) DGEBA-DDM sans PES



b) DGEBA-DDM + 10 % de PES A

Taille des nodules sombres : 500-800 nm



c) DGEBA-DDM + 20 % de PES A

Taille des nodules dans la partie sombre : 400-700 nm

Figure II- 20 : Images des systèmes réticulés DGEBA-DDM avec ou sans PES A, obtenues par MET

- ✓ Pour un taux de 10 % de PES A, la morphologie du matériau est celle de nodules riches en PES et dispersés dans la matrice riche en époxyde, avec des tailles de l'ordre de 500 à 800 nm. La distribution de tailles des nodules est relativement homogène.
- ✓ Le matériau formulé avec 20 % de PES A révèle une structure particulière : deux domaines co-continus dont l'un (le plus foncé) est constitué de nodules clairs riches en matrice époxyde, de tailles de l'ordre de 400 à 700 nm . On peut également supposer un début d'inversion de phase dans ce cas.

Pour les matériaux réticulés thermiquement et possédant 10 et 20 % de PES A, l'analyse élémentaire a montré que le soufre se trouve dans les parties les plus foncées des images de la Figure II- 20.

Les mêmes observations ont été rapportées dans la littérature par différents auteurs ^(89, 90, 91, 95). En particulier, Bucknall ⁽⁹¹⁾ a étudié l'influence de la température de réticulation sur les dimensions caractéristiques des nodules riches en PES dans des systèmes DGEBA-DDM /

PES (Figure II- 21). Pour cela, il a utilisé des taux en PES ne donnant lieu qu' à la formation de nodules distincts dans la matrice riche en époxyde.

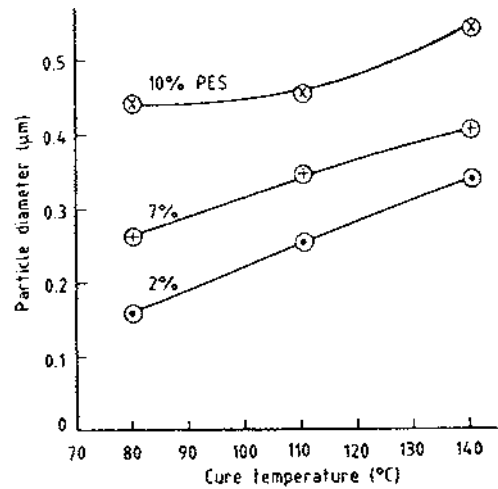


Figure II- 21 : Effet de la température de réticulation sur la taille des nodules riches en PES ⁽⁹¹⁾

Les résultats obtenus indiquent que la taille des particules riches en PES est plus faible à basse température de réticulation. Ce résultat est logique puisque la viscosité plus élevée à basse température diminue le coefficient de diffusion au début de la séparation de phase et donc la possibilité d'évolution du système vers un état de démixtion maximum (état d'équilibre). Les valeurs des tailles de particules obtenues à 140°C sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons mesurées dans nos matériaux (le système réticulé à 140°C en présence de 10 % de PES présente des nodules de tailles de l'ordre de 500 nm (voir Figure II- 19 et Figure II- 20).

En outre, il faut noter que plus la proportion en PES est élevée, plus la taille des particules augmente. Ceci provient essentiellement du fait que la séparation de phase se produit, dans ce cas, plus rapidement au cours du processus de réticulation ; le coefficient de diffusion du précurseur est encore relativement faible ce qui favorise la croissance des nodules.

Une observation par MEB du faciès de rupture des éprouvettes (issues des mesures de ténacité) confirme les observations de la Figure II- 19 et de la Figure II- 20 (Figure II- 22).

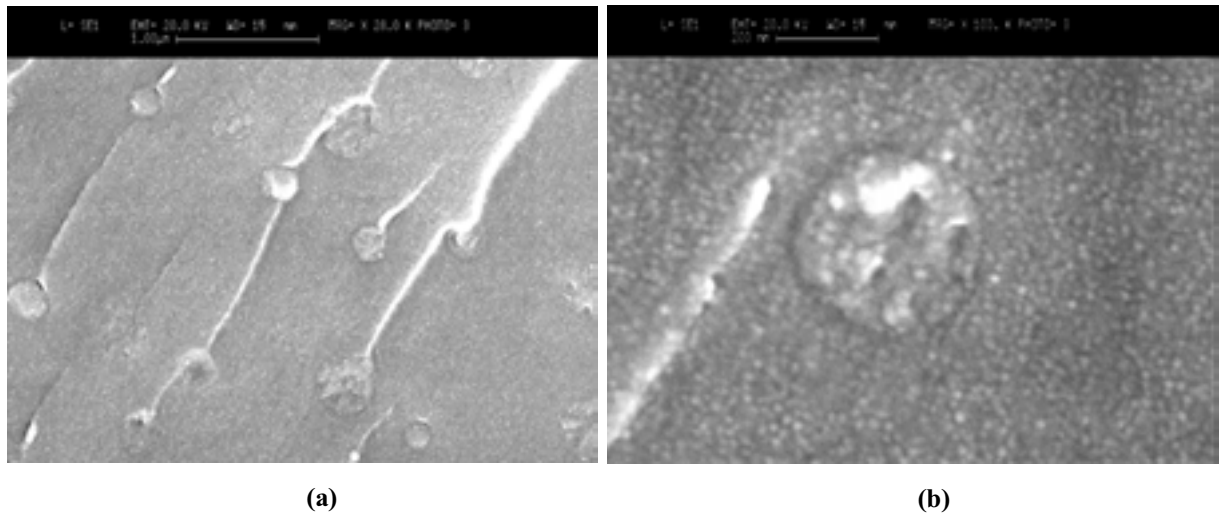
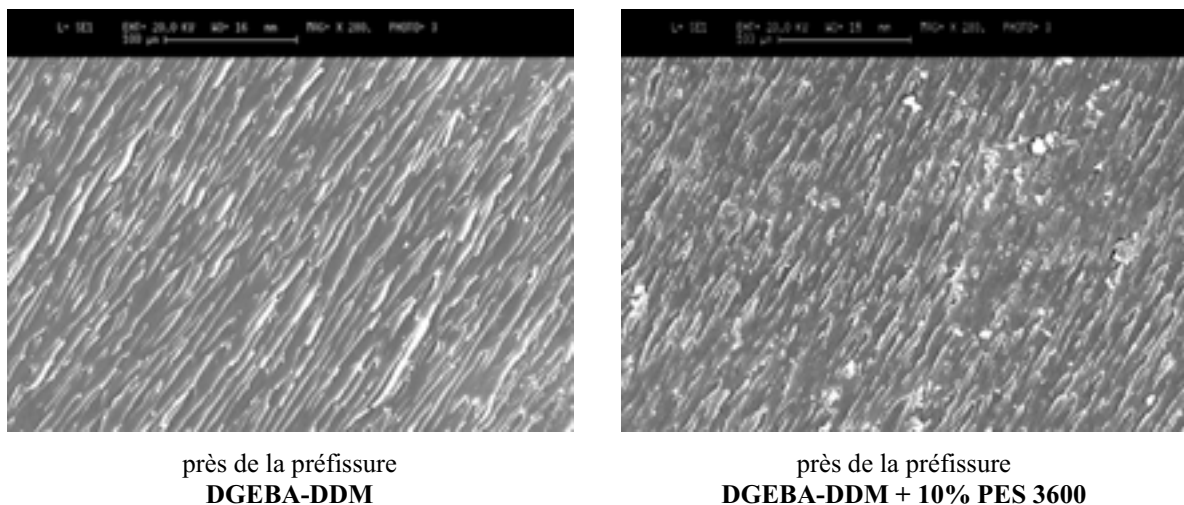


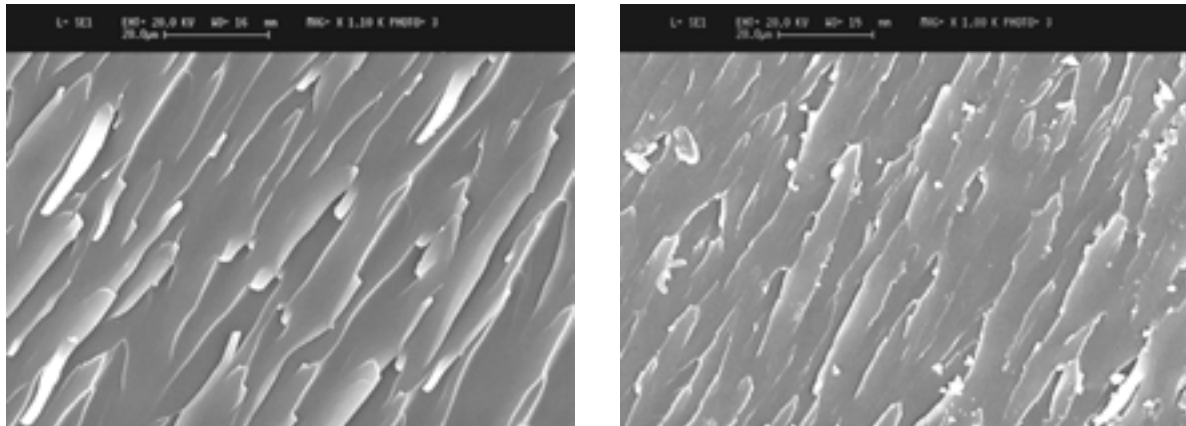
Figure II- 22 : Détail du faciès de rupture du matériau DGEBA-DDM + 10% PES 3600, obtenu par MEB

Pour un taux de 10 % en PES dans la DGEBA, nous observons en effet des nodules de taille de l'ordre de 500 nm répartis régulièrement dans la matrice. De plus, nous constatons que les nodules dévient légèrement les fissures qui se propagent dans le matériau, ce qui démontre leur rôle dans la résistance à la propagation de fissures (Figure II- 22 a).

Pour un très fort grossissement (b), nous constatons la présence dans la phase riche en époxyde d'une microstructure particulière constituée de grains plus clairs. Celle-ci a déjà été observée par différents auteurs ^(28, 30, 31) et provient vraisemblablement d'une réaction de réticulation hétérogène ou d'une séparation de phase entre l'époxyde et l'amine au cours de la réticulation.

L'effet bénéfique de la présence du PES sur le comportement à la rupture est également confirmé par l'aspect plus déchiqueté des faciès de rupture dans le cas des matériaux renforcés (Figure II- 23).





près de la préfissure
DGEBA-DDM

près de la préfissure
DGEBA-DDM + 10% PES 3600

Figure II- 23 : Images des surfaces de rupture des éprouvettes SENB du matériau DGEBA-DDM / PES 3600, obtenues par MEB.

Ainsi, les matériaux DGEBA-DDM / PES ont une structure particulière liée à la séparation de phase du mélange apparue lors de la réticulation thermique. Comme nous allons le démontrer dans le paragraphe suivant, cette structure particulière influence notablement le comportement à la rupture et la ténacité du matériau.

2.6. Propriétés mécaniques des matériaux renforcés

Module d'élasticité en flexion

Des tests de rupture en flexion trois points ont été réalisés afin de corréliser l'ajout de PES et les caractéristiques mécaniques du matériau final (la technique utilisée est détaillée dans la partie V). Les éprouvettes réticulées thermiquement ne pouvant être rompues dans nos conditions d'essais, seul le module d'élasticité en flexion a pu être calculé (Figure II- 24).

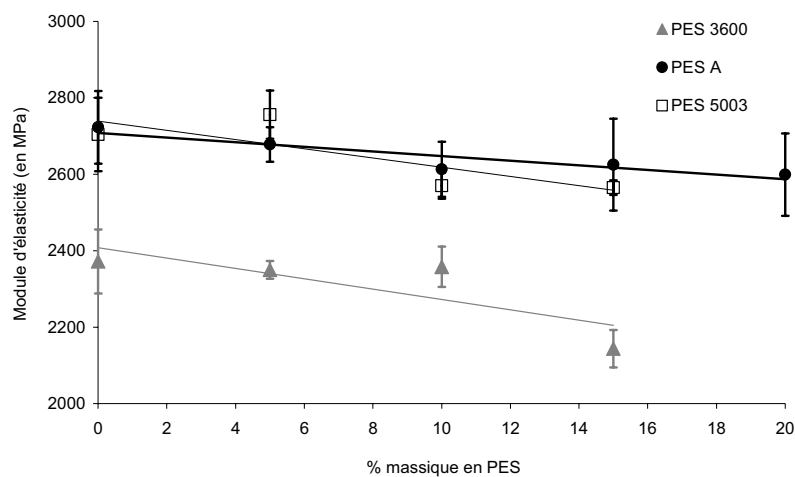


Figure II- 24 : Evolution du module d'élasticité en flexion avec l'ajout de PES

Le module d'élasticité est sensiblement constant lorsque du PES est ajouté au mélange et sa valeur est de l'ordre de 2600 MPa. La valeur légèrement différente mesurée pour les mélanges à base de PES 3600 est certainement due aux mêmes causes que celles mentionnées précédemment (au paragraphe 2.4).

Ténacité des matériaux

La ténacité moyenne mesurée pour des systèmes époxyde-durcisseur réticulés thermiquement et non renforcés est de l'ordre de 0,6 à 0,8 MPa.m^{1/2} (Tableau II- 4).

Référence	Précurseur époxyde	Durcisseur	Cycle de réticulation	K _{Ic} (MPa. m ^{1/2})
Hedrick (99)	DGEBA <i>Epon 828 (190 g/eq)</i>	DDS (stœchiométrie)	2 h à 140°C, 2 h à 190°C	0,6
Kishi (97)	DGEBA <i>DER 332 (174 g/eq)</i>	DDS (stœchiométrie)	4 h à 130°C, 2 h à 180°C	0,7
Bucknall (91)	Epoxy trifonctionnelle <i>ERL 0510 Ciba Geigy (100 g/eq)</i>	DDS (stœchiométrie)	7 h à 93°C, 16 h à 121°C	0,6
	Epoxy tétrafonctionnelle <i>MY720 Ciba Geigy (130 g/eq)</i>		2 h à 149°C, 2 h à 177°C 4 h à 200°C	0,7
McKinnon (96)	Triglycidylaminophénol <i>MY0510 Ciba Geigy</i>	DDS (stœchiométrie)	0,5 h à 140°C sous vide 2 h à 180°C	0,8
Mimura (101)	Epoxy de type biphényle	Phénol novolaque + accélérateur	7,5 h à 175°C	0,8
Raghava (98)	Epoxy tétrafonctionnelle <i>MY-720 Ciba Geigy</i>	Anhydride aromatique + accélérateur	8h à 50°C sous vide 2h à 150°C, 2h à 180°C	0,8

Tableau II- 4 : Ténacité de divers matériaux époxyde-durcisseur non renforcés (91, 96, 97, 98, 99, 101)

La ténacité de matériaux réticulés thermiquement contenant 10 % de PES a été évaluée selon la méthode décrite dans la partie expérimentale. Le matériau renforcé présente une ténacité de 1,42 MPa.m^{1/2}, en accord avec la valeur de 1,44 MPa.m^{1/2} mesurée par Mondragon et al. (102) pour un matériau comparable aux nôtres et contenant 15% de PES.

2.7. Discussion : facteurs influençant la ténacité du matériau

N'ayant pas approfondi notre étude sur ce sujet, nous avons choisi de présenter quelques exemples de la littérature pour bien illustrer la relation entre la structure des matériaux et leur ténacité.

Importance de la masse molaire du thermoplastique

Plusieurs auteurs (95, 98) ne constatent pas d'amélioration de la ténacité, en ajoutant du PES qui présente une masse molaire peu élevée. D'autres auteurs (96, 99, 100) ont étudié

l'évolution de la ténacité lors de l'incorporation de divers polyéthersulfones terminés par des fonctions hydroxyles ou amine et qui présentent différentes masses molaires.

Toutes ces études montrent une amélioration de la ténacité avec l'augmentation de la masse molaire du thermoplastique : 15 à 30 % de PES d'environ 10 000 g/mol donne un K_{Ic} de l'ordre de 1,2 à 1,4 MPa.m^{1/2} alors que 15 à 30 % de PES d'environ 20 000 g/mol conduit à un K_{Ic} de l'ordre de 1,4 à 2 MPa.m^{1/2}. Néanmoins, il n'est pas évident de conclure quand à l'effet des terminaisons réactives.

Effet de la structure du réseau époxyde-amine ⁽¹⁰²⁾

L'évolution des propriétés de ténacité avec la proportion en DDM pour un matériau renforcé par 15 % de PES est présentée dans la Figure II- 25 ⁽¹⁰²⁾. Ce matériau est comparable aux nôtres (mêmes composants) et la réticulation est effectuée selon le programme en température présenté partie 2.1.

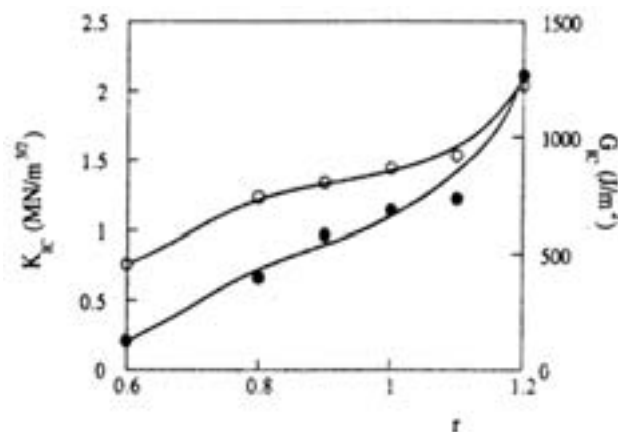


Figure II- 25 : Evolution du facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} (o) et de l'énergie critique G_{Ic} (•) en fonction du rapport r ($r = 2A/E$) ⁽¹⁰²⁾

Pour des formulations riches en époxyde (r faible), la fragilité de la matrice contrôle la ténacité. Inversement, plus la proportion en diamine est élevée, plus il y a amélioration de la ténacité. Dans ce cas (r élevé), un effet de plastification par l'amine en excès a été proposé pour expliquer l'augmentation observée. En outre, la morphologie finale des matériaux est différente puisque le taux d'amine modifie la vitesse de réticulation, celle-ci augmentant avec l'augmentation de r .

Ainsi, la réticulation plus rapide favorise la formation d'une morphologie co-continue (le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre de la démixtion n'est pas suffisant) qui est plus favorable à une ténacité élevée. Pour r faible, la réticulation lente permet une séparation

de phase complète (à l'équilibre) c'est-à-dire le développement d'une structure constituée de nodules distincts. Cette structure est moins favorable à la ténacité.

Lien entre la réticulation et les morphologies résultantes

Mimura et al. ⁽¹⁰¹⁾ ont étudié le mélange entre un précurseur époxyde de type biphényle et un PES (le durcisseur ajouté en proportion stœchiométrique est ici un phénol de type novolaque et l'accélérateur est le triphénylphosphine). Le mélange est effectué à 140 et 180°C pendant dix minutes est ensuite réticulé à 175°C pendant sept heures trente.

Lors de la réticulation, le diagramme de phase est déplacé vers les basses températures jusqu'à ce que la température de transition vitreuse devienne supérieure à la température de réticulation ; la morphologie est alors figée. Lors de la réticulation, il y a compétition entre l'augmentation de masse molaire du précurseur époxyde qui favorise la démixtion et la formation du réseau qui la ralentit. Par exemple, pour 10 et 20 % massique de PES, à 140°C (points C et D respectivement), le mélange est miscible alors qu'à 180°C (points A et B respectivement), il y a séparation de phase du mélange (Figure II- 26).

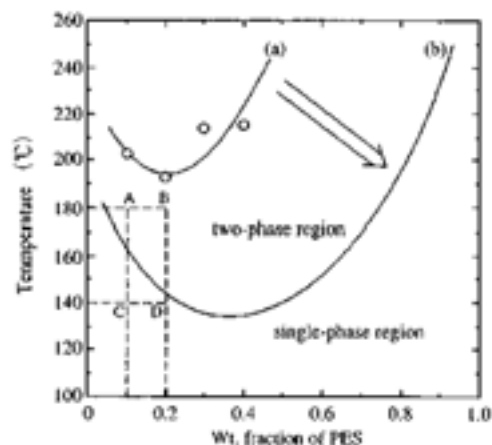


Figure II- 26 : Evolution du diagramme de phase du mélange précurseur époxyde de type biphényle / PES (des courbes (a) vers (b)), lors de la réticulation thermique ⁽¹⁰¹⁾

Ainsi, expérimentalement, lors du mélange à 140°C, la morphologie reste homogène alors qu'une séparation de phase est observée pour un mélange à 180°C. La morphologie des matériaux préparés à 180°C (puis réticulés à 175°C) dépend fortement de la proportion en PES : pour un taux de 10 % en PES, il s'agit de nodules de PES avec des diamètres de l'ordre de 500 nm bien dispersés dans la matrice époxyde ; pour un taux de 20 % en PES, une structure co-continue est observée (ce qui est en accord avec nos propres observations).

Conséquences sur les propriétés mécaniques associées

La valeur du facteur d'intensité de contrainte obtenue en flexion en mode I ainsi que l'allongement à la rupture sont données dans la Figure II- 27.

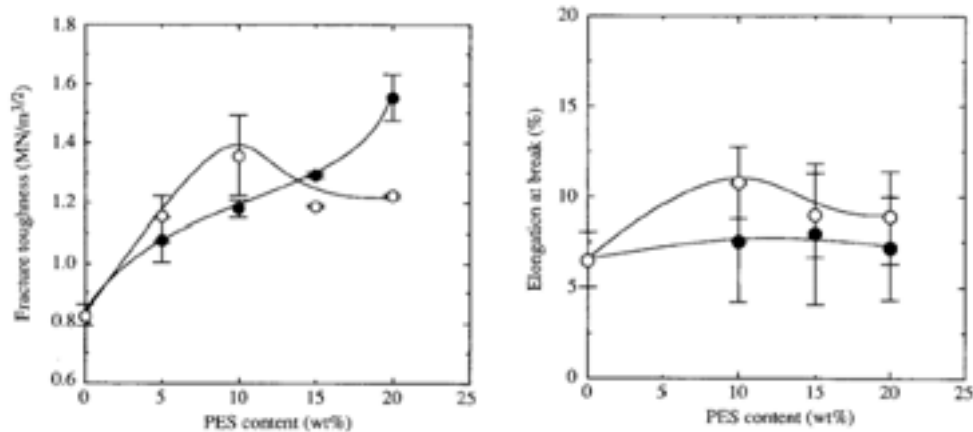


Figure II- 27 : Evolution du facteur d'intensité des contraintes K_{Ic} et de l'élongation à la rupture en fonction de la proportion massique en PES : ● : système préparé à 180°C, ○ : système préparé à 140°C ⁽¹⁰¹⁾

- ✓ Pour les mélanges initiaux non homogènes (préparés à 180°C), la structure co-continue semble favoriser une meilleure ténacité que les structures nodulaires puisque le K_{Ic} est alors plus élevé. L'allongement à la rupture est relativement constant.
- ✓ Pour les mélanges initiaux homogènes (préparés à 140°C), la ténacité passe par un maximum pour un taux de 10 % en PES. L'observation de la structure des mélanges homogènes par MET montre l'apparition d'une morphologie particulière formée de domaines de PES de l'ordre de 50 à 80 nm pour des taux de 10 % en PES, ces microdomaines sont beaucoup plus petits pour un taux en PES de 20 %. Selon Mimura, ces microdomaines très liés à la matrice époxyde expliquent l'évolution de la ténacité dans ce type de matériaux. En outre, il constate que le module de conservation, obtenu par DMA, est légèrement plus élevé pour des températures supérieures à la transition vitreuse du PES, lorsque du PES est présent. Ce résultat est surprenant car, dans un mélange classique, la dilution due à la présence de PES non réactif devrait conduire à une diminution de la densité de réticulation et donc du module résultant. Ceci est justifié, par les auteurs, par la formation d'un réseau semi-interpénétré (semi-IPN) entre le réseau époxyde et le PES linéaire. Dans ce cas particulier, il y aurait une taille optimale des nodules pour le renforcement du matériau.

2.8. Conclusion

Le premier point capital est la *compétition entre la réticulation thermique du réseau époxyde-diamine et la séparation de phase du mélange ternaire époxy-diamine / PES*. Ainsi, la proportion en diamine ^(100, 102) et la température de réticulation déterminent inévitablement la structure morphologique du matériau final.

Notre étude préliminaire a principalement été basée sur l'analyse de la morphologie. Il y a une *corrélation directe entre l'évolution de la morphologie et la ténacité* du matériau. Nous pouvons ainsi affirmer que la résistance à la fissuration est d'autant plus importante que le matériau est riche en PES. De plus, la morphologie à privilégier est constituée de deux phases co-continues ; elle conduit à une meilleure ténacité qu'un système formé de nodules riches en PES dispersés dans une matrice riche en époxyde.

3. Etude des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux de notre travail sur un système DGEBA / PES réticulé par voie cationique, sous rayonnement ionisant. Cette étude modèle nous a permis principalement de mieux connaître et donc de mieux maîtriser les conditions optimales de réticulation (doses, température) qui déterminent la morphologie du matériau final et donc son renforcement.

3.1. Réticulation cationique des matériaux

Sur la base de la littérature ⁽¹⁰³⁾ et de précédents travaux réalisés à EADS, nous avons choisi de réticuler nos matériaux sous rayonnement ionisant, par voie cationique, en présence de 0,5 % massique d'un amorceur à base d'ion iodonium, le tétrakis-(pentafluorophényl) borate de tolylcumyl iodonium (Figure II- 28) (de nom commercial Rhodorsil 2074).

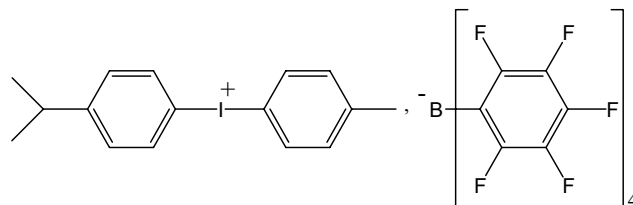


Figure II- 28 : Tétrakis-(pentafluorophényl)borate de tolylcumyl iodonium ou Rhodorsil 2074, noté iodonium

Contrairement à la réticulation thermique, il n'est pas possible de suivre la cinétique de réaction car la réticulation sous rayonnement ionisant est trop rapide et il est impossible d'effectuer des prélèvements de matériau à des temps donnés avec l'installation UNIPOLIS. Afin de bien comprendre le processus utilisé, nous allons présenter en détail les caractéristiques expérimentales de la réticulation sous faisceau d'électrons.

Les paramètres expérimentaux de la réticulation sous rayonnement

Effet de la dose :

Afin de valider le choix des doses à employer, nous avons effectué la réticulation de mélanges DGEBA-iodonium / PES à différentes doses : 50, 100, 150 et 200 kGy. Nous avons ensuite déterminé par DMA les températures de transition vitreuse des matériaux correspondants et mesuré par infrarouge le taux de conversion en époxyde. Nous avons reporté uniquement les T_g obtenues au maximum de $\tan \delta$ de la phase riche en époxyde en fonction de la proportion en PES dans la Figure II- 29, même si nous avons à nouveau observé plusieurs températures de transition vitreuse (Figure II- 32).

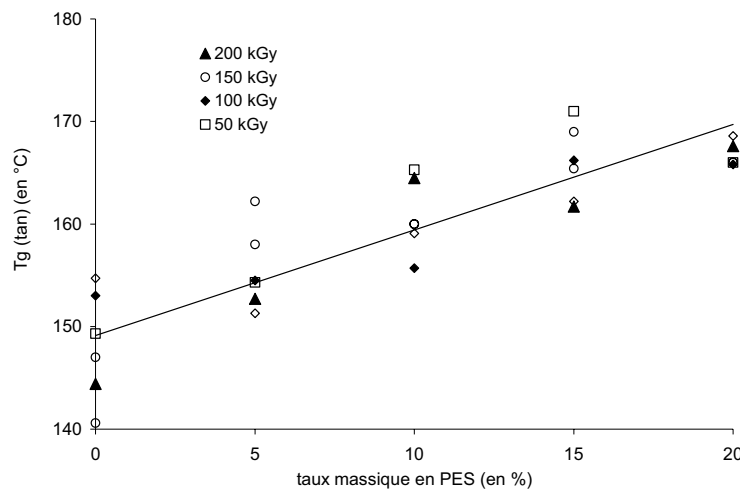


Figure II- 29 : Evolution des températures de transition vitreuse des deux phases, pour des réticulations à différentes doses, par DMA sur des systèmes DGEBA-iodonium / PES 3600

Les valeurs des températures de transition vitreuse sont comparables et le taux de conversion est de l'ordre de 98 % quelle que soit la dose de polymérisation. La réticulation semble donc complète dès l'application d'une dose de 50 kGy. Néanmoins, dans le cas des mélanges DGEBA-iodonium / PES 5003 avec un taux d'incorporation de 15 %, la conversion atteinte dans les mêmes conditions n'est que de 80 %. Pour un taux de 20 % en PES 5003, les mélanges n'ont pas polymérisé lors du traitement sous rayonnement ionisant. Cette réactivité

moindre du précurseur époxyde est difficile à expliquer. Elle pourrait être liée à un effet de la masse molaire plus élevée de ce PES. En effet, pour des taux de l'ordre de 15 à 20 %, la viscosité du mélange initial pourrait limiter la mobilité des groupes fonctionnels et donc le taux de réticulation atteint.

Dans la suite de nos travaux, afin de nous affranchir de ce paramètre supplémentaire, nous avons choisi d'utiliser les doses de 100 kGy et 200 kGy.

Effet de la température :

Compte-tenu de l'effet important de la température de réticulation du matériau sur sa morphologie finale et donc sur ses propriétés, nous avons suivi expérimentalement l'évolution de la température interne lors de la réticulation cationique des mélanges DGEBA-iodonium / PES 3600 (Figure II- 30).

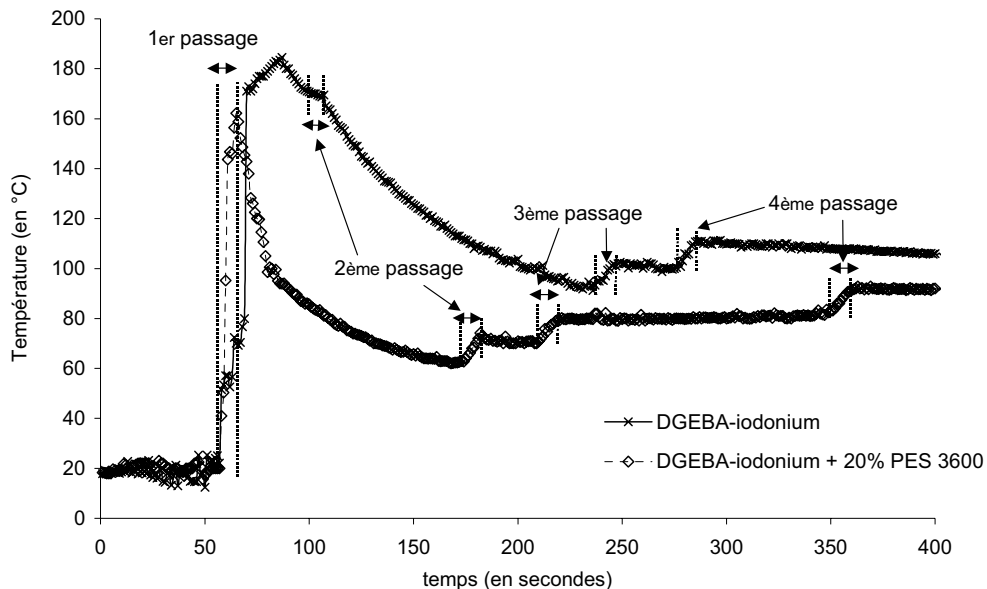
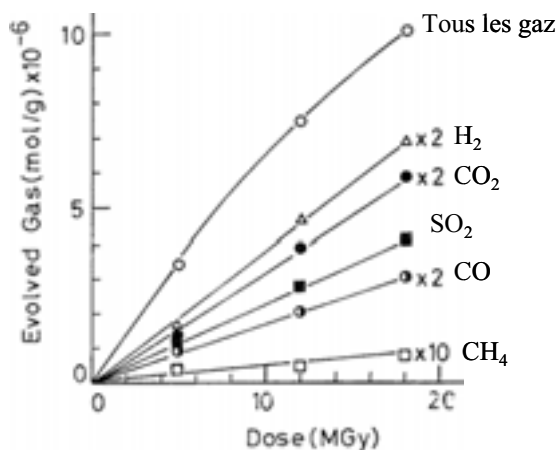


Figure II- 30 : Evolution de la température au sein des matériaux DGEBA-iodonium / PES 3600, lors de la réticulation sous rayonnement ionisant à 4x25 kGy (obtenue par des thermocouples placés dans l'échantillon)

La température maximale atteinte lors du premier passage du matériau devant le faisceau d'électrons est de l'ordre de 160 à 180°C. Cette augmentation de température provient non seulement du dépôt d'énergie radiative par le faisceau d'électrons mais aussi de l'exothermicité de la réaction de réticulation. La température maximale est légèrement plus faible lorsqu'il y a 20 % de PES dans le mélange initial ; elle est alors de 160°C car le pic exothermique est plus faible lorsque la matrice est diluée par un polymère.

Stabilité du thermoplastique lors de l'irradiation sous faisceau d'électrons

Un contrôle de la stabilité du polyéthersulfone (PES) lors de la réticulation sous rayonnement ionisant était nécessaire^(104, 105). La Figure II- 31 montre l'évolution d'un PES lors d'une irradiation à des doses très élevées. Nous constatons notamment qu'il est plus résistant qu'un polysulfone (PSU) comportant un groupe bisphénol A.



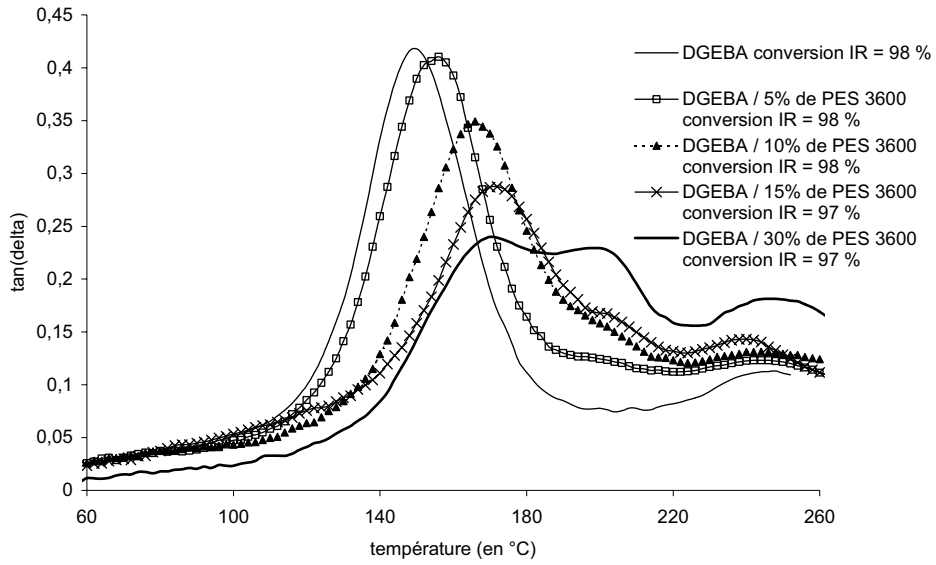
polymère	Dose (MGy)	G(total) (10 ⁻³)	G(H ₂) (10 ⁻³)	G(SO ₂) (10 ⁻³)	G(CO ₂) (10 ⁻³)	G(CO) (10 ⁻³)	G(CH ₄) (10 ⁻³)
PES	5	6,6	1,6	2,2	1,3	0,77	0,05
PSU	6	20	6,1	4,2	1,6	2,9	1,3

Figure II- 31 : Suivi de l'évolution des gaz rejetés lors de l'irradiation sous faisceau d'électrons d'un polyéthersulfone sous forme de film⁽¹⁰⁵⁾

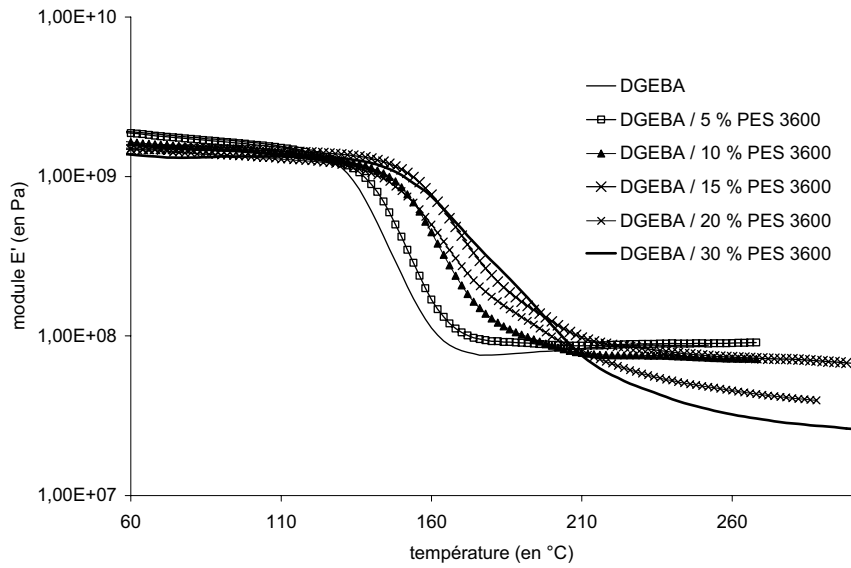
Afin de nous assurer que le polyéthersulfone est stable dans nos conditions expérimentales, nous avons placé des échantillons de PES sous faisceau d'électrons à des doses allant jusqu'à 600 kGy par passages successifs de 25 kGy. Les spectres infrarouge du PES déterminés avant et après irradiation sont comparables. Ceci nous permet de supposer que le thermoplastique n'a subi aucun changement de structure après une irradiation, selon cette technique d'analyse. La masse molaire mesurée par viscosimétrie M_v passe de 40 000 à 34 000 g/mol après irradiation à 600 kGy, ainsi les ruptures de chaînes sont faibles à cette dose élevée. Nous pouvons considérer que le PES est stable à une dose maximale de 200 kGy.

3.2. Propriétés thermiques des matériaux obtenus

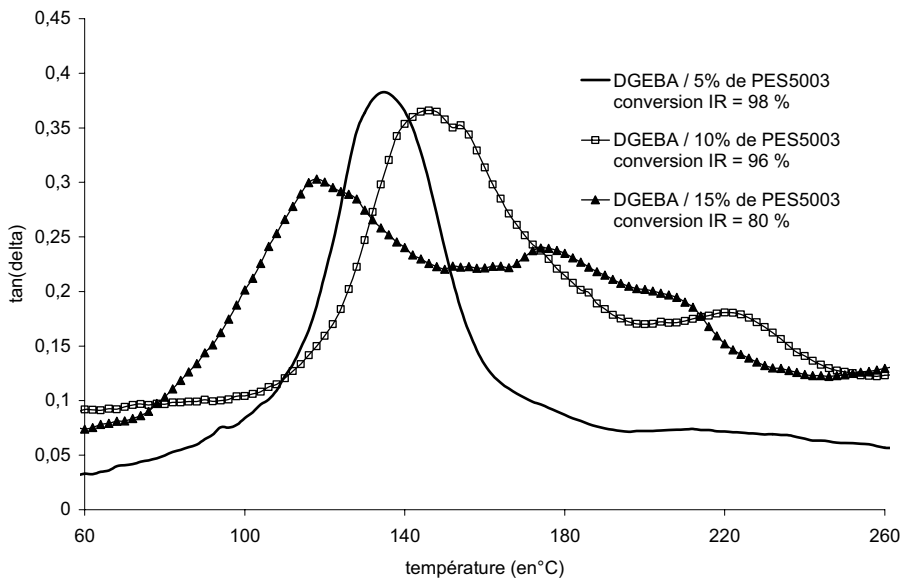
L'analyse mécanique dynamique en flexion (DMA) de nos matériaux en fonction de la température révèle la présence de trois pics de relaxation caractéristiques du phénomène de séparation de phase (Figure II- 32 a et b).



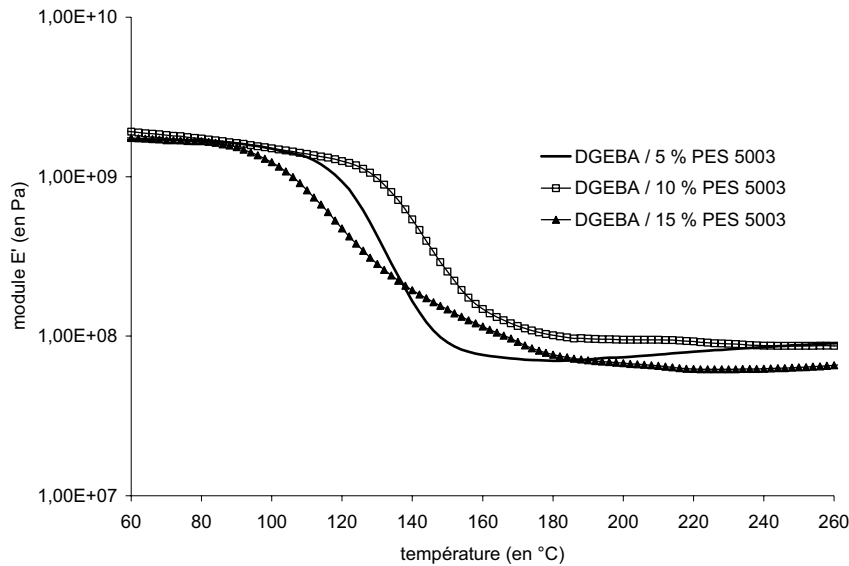
(a 1)



(a 2)



(b 1)



(b 2)

Figure II- 32 : Evolution de $\tan \delta$ (1) et du module E' (2) en fonction de la température, (a) pour les matériaux DGEBA/PES 3600, (b) pour les matériaux DGEBA/PES 5003 réticulés à 100 kGy, mesurée par DMA

Ainsi, bien que la réaction de réticulation soit très rapide, la séparation de phase du mélange est possible.

- ✓ La première température de transition vitreuse est certainement caractéristique d'une phase riche en époxyde. Sa valeur augmente avec l'ajout de PES de 140 à 160°C et le pic correspondant diminue d'intensité. Ces deux observations sont en accord avec l'augmentation du taux en PES présent dans cette phase après réticulation ; cette augmentation étant elle-même directement dépendante du taux en PES dans le mélange initial. Le taux de conversion atteint pour un taux de 15 % en PES 5003 est plus faible, ce qui pourrait expliquer le décalage vers les basses températures de la transition vitreuse.
- ✓ La température de transition vitreuse caractéristique de la phase riche en PES serait de l'ordre de 200°C. Le pic correspondant augmente d'intensité avec l'ajout de PES.
- ✓ Un épaulement apparaît à 240°C ; il est d'autant plus important que la proportion en PES dans le mélange initial est élevée et il est présent quelle que soit la dose appliquée (de 50 à 200 kGy).

La démixtion aurait donc le temps de se produire avant que le système ne soit totalement figé. L'évolution de la température au sein du matériau (voir Figure II- 30), lors du passage devant le faisceau d'électrons, pourrait être à l'origine de l'apparition de cette démixtion avant la formation du réseau tridimensionnel.

Afin de tenter de comprendre la présence d'un troisième pic de relaxation à 240°C, nous avons examiné les quelques travaux publiés sur le sujet et nous présentons quelques éléments de réponse.

Comportement des matériaux obtenues par réticulation cationique sous rayonnement ionisant

Une étude récente de Sui et al. ⁽¹⁰⁶⁾ peut être une aide à l'explication de la présence de plusieurs pics de relaxation dans l'évolution du facteur d'amortissement $\tan \delta$ obtenu par analyse DMA des matériaux. En effet, les auteurs ont constaté un phénomène similaire lorsque, soit la concentration en amorceur cationique, soit la dose est augmentée (Figure II-33).

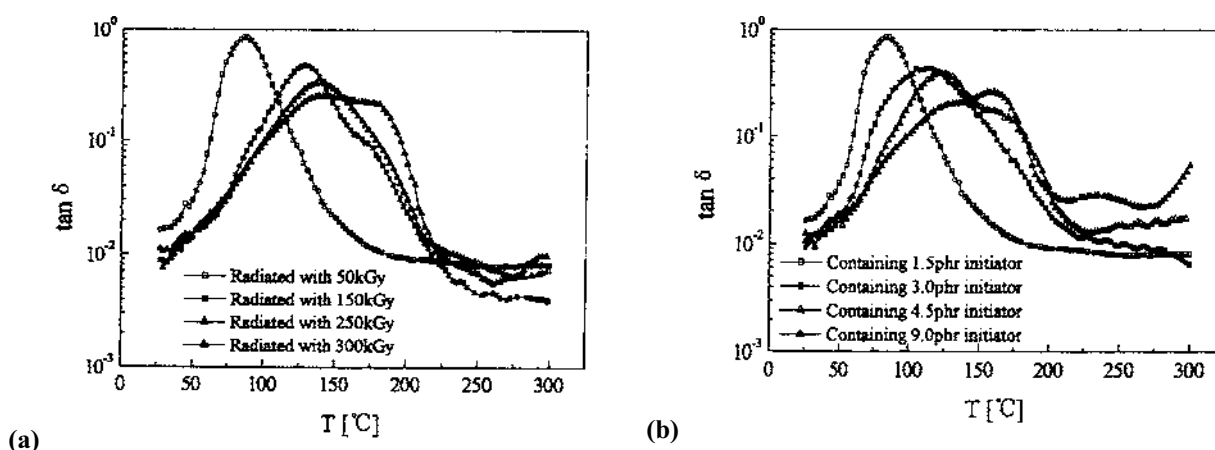


Figure II- 33 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température mesurée par DMA, pour des systèmes époxyde réticulés sous rayonnement ionisant : (a) à diverses doses, pour un système contenant 1,5 phr de durcisseur cationique (b) à diverses concentrations en durcisseur, pour un système réticulé à 50 kGy ⁽¹⁰⁶⁾

Plus la concentration en amorceur est importante, plus la concentration en espèces actives est élevée pour une même dose et donc plus la réaction est rapide. Ainsi, la densité de réticulation augmente rapidement et par conséquent la position du pic de $\tan \delta$ est décalée vers les hautes températures. En outre, le système est alors plus rapidement dans l'état de gel pendant le processus de réticulation, ce qui implique que des *espèces actives sont piégées dans le réseau*. Ce sont ces groupes réactifs qui sont à nouveau capables de réagir lorsque la température est augmentée, lors de l'analyse mécanique ^(107, 108). Par ailleurs, des observations par MET ⁽¹⁰⁹⁾ ont montré la présence de zones de quelques centaines de nanomètres dans les matériaux époxyde réticulés par voie cationique qui disparaissent lors d'un traitement thermique et correspondent à des résidus d'amorceur (elles pourraient être attribuées à la

présence de paires d'ions piégées dans le réseau qui réagiraient lorsque la mobilité du réseau est augmentée par une température plus élevée).

Ainsi, la réticulation cationique des précurseurs époxyde est complexe et les phénomènes observés sont délicats à expliquer d'autant plus que cette réticulation se produit en présence d'un thermoplastique dans notre cas. Pour expliquer la présence d'une troisième relaxation à 240°C, l'hypothèse que nous pouvons raisonnablement proposer est la suivante : l'augmentation rapide de la *viscosité* avec l'ajout de PES (Tableau II- 2) pourrait justifier cette relaxation car ce pic large est d'autant plus visible que le taux en PES est élevé et que le PES possède une masse molaire élevée (Figure II- 32). Une partie des espèces réactives serait alors piégée dans la matrice en raison de la très forte viscosité et, lors de l'analyse par DMA, l'augmentation de température libérerait ces espèces qui pourraient ainsi réagir et conduire à un second pic correspondant à une température de transition vitreuse plus élevée.

3.3. Propriétés mécaniques des matériaux à matrice époxyde renforcée

Caractéristiques mécaniques en flexion

Les matériaux réticulés sous rayonnement ionisant sont fragiles, puisque toutes les éprouvettes cassent lors des tests de flexion. Ainsi, nous avons pu déterminer l'évolution de leur contrainte à la rupture et de leur module d'élasticité avec le taux massique en PES (Figure II- 34 et Figure II- 35).

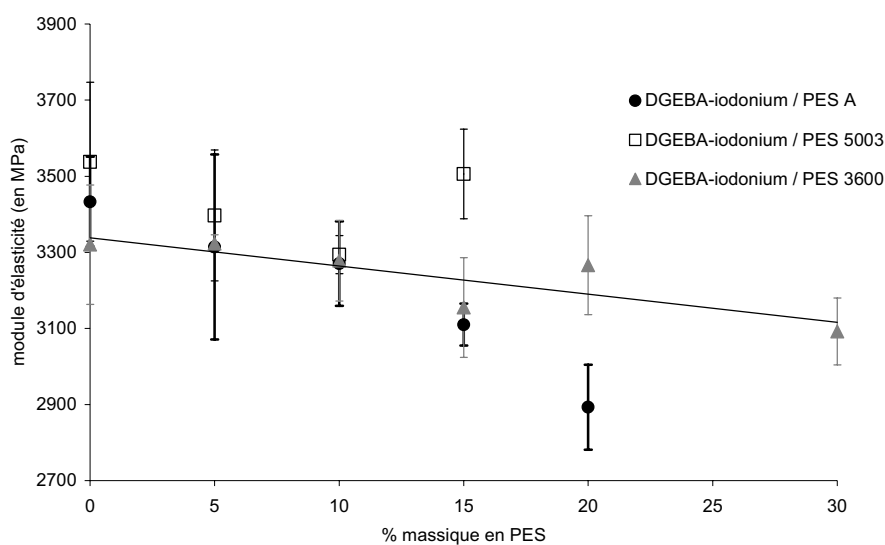


Figure II- 34 : Evolution du module d'élasticité des matériaux DGEBA-iodonium / PES réticulés sous rayonnement à une dose de 200 kGy, en fonction de la proportion massique en PES

Le module d'élasticité est de l'ordre de 3100-3300 MPa et il diminue légèrement avec l'ajout de PES. Il est plus élevé que les modules obtenus en réticulation thermique (voir partie 2.5).

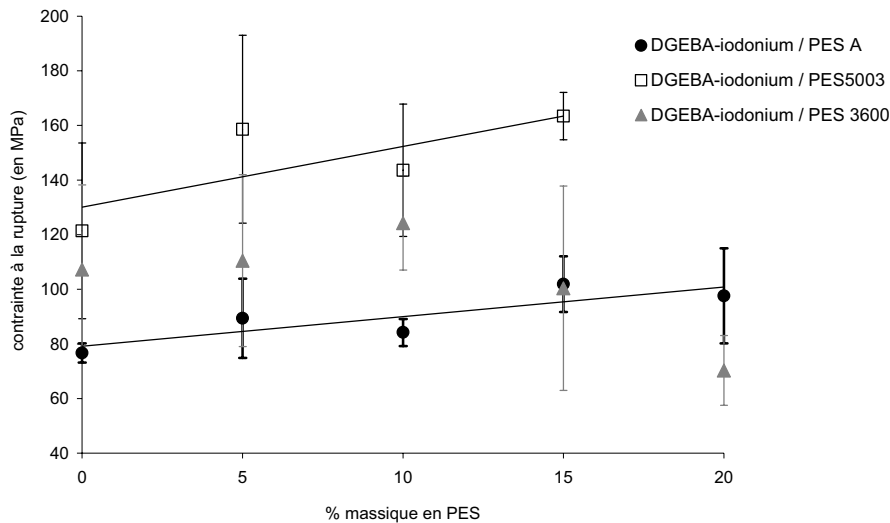


Figure II- 35 : Evolution de la contrainte à la rupture des matériaux DGEBA-iodonium / PES réticulés sous rayonnement à une dose de 200 kGy, en fonction de la proportion en PES

Les valeurs des contraintes à la rupture des matériaux DGEBA-iodonium sans ajout de PES sont dispersées (situées entre 80 et 120 MPa) ce qui nous montre que la réticulation cationique ne s'est pas déroulée de la même façon, même si les conditions expérimentales étaient les mêmes. En outre, les valeurs de contrainte à la rupture augmentent légèrement avec le taux en PES, ce qui est en accord avec une amélioration de la résistance à la rupture.

Ténacité des matériaux

Des mesures de ténacité ont été effectuées sur des matériaux réticulés. Le facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} est donné dans le Tableau II- 5.

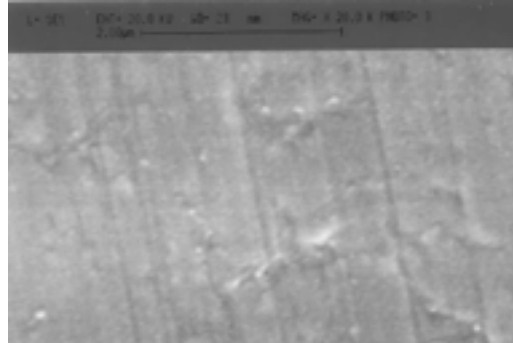
constituants	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	Écart-type	ΔK_{Ic}
DGEBA - iodonium	0,60	0,17	référence
DGEBA - iodonium + 5 % PES	0,73	0,05	+ 21%
DGEBA - iodonium + 10 % PES	0,79	0,03	+ 31%
DGEBA - iodonium + 20 % PES	0,80	0,04	+ 33%

Tableau II- 5 : Facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} de matériaux DGEBA-iodonium avec ou sans PES 3600 réticulés sous faisceau ionisant, à une dose de 100 kGy

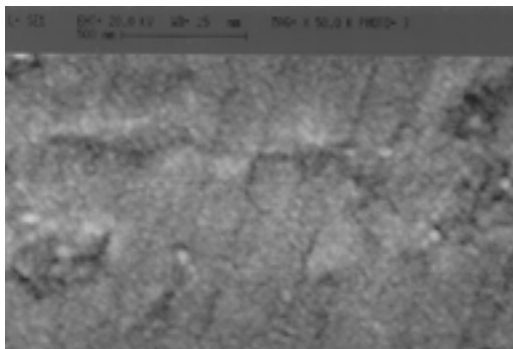
Ainsi, comme attendu, la ténacité augmente avec l'accroissement du taux en PES. L'amélioration est de l'ordre de 33 % lorsque 20 % de PES est ajouté.

3.4. Morphologie des matériaux et renforcement

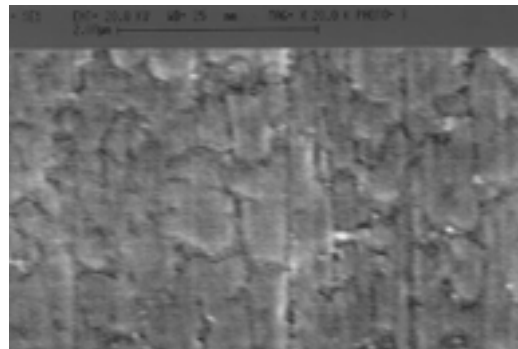
Les matériaux DGEBA-iodonium / PES 3600 réticulés sous rayonnement ionisant ont été analysés par MEB (Figure II- 36).



DGEBA + 10 % de PES 3600



DGEBA + 15 % de PES 3600



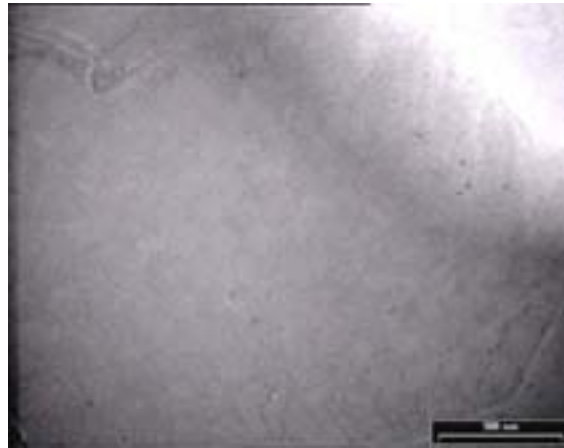
DGEBA + 20 % de PES 3600

Figure II- 36 : Images d'échantillons DGEBA-iodonium / PES 3600 réticulés sous rayonnement ionisant à une dose de 100 kGy, obtenues par MEB

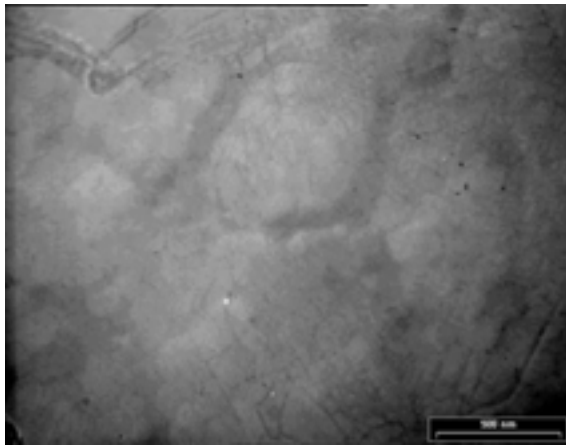
Les structures paraissent floues et "granuleuses" ; on n'observe apparemment pas de nodules dispersés dans le réseau tridimensionnel. Cette morphologie pourrait s'apparenter à deux phases co-continues. En outre, l'aspect est d'autant plus granuleux que l'on ajoute du thermoplastique dans le mélange ce qui indique que le matériau est hétérogène et que le taux en thermoplastique influence la morphologie observée.

Un point expérimental délicat est le polissage nécessaire des éprouvettes et les difficultés rencontrées sur ce point peuvent expliquer la mauvaise qualité des clichés (des rayures issues du polissage sont observées sur les clichés de la Figure II- 36).

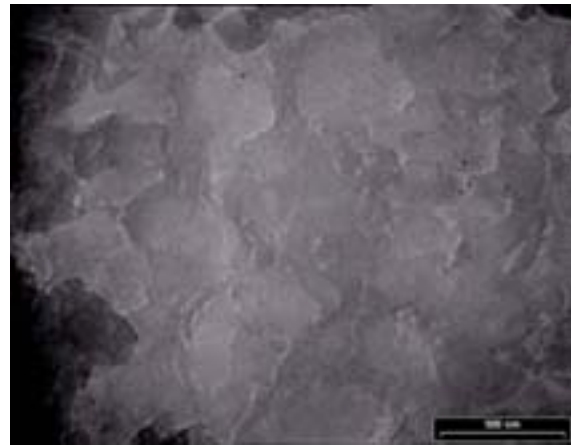
L'observation par MET n'est pas plus efficace pour caractériser la morphologie du matériau (Figure II- 37).



DGEBA seule



DGEBA + 10 % de PES A



DGEBA + 20 % de PES A

Figure II- 37 : Images du système DGEBA-iodonium / PES A réticulés sous rayonnement ionisant à une dose de 100 kGy , obtenues par MET (l'échelle est identique pour les trois clichés)

Une observation du faciès de rupture des éprouvettes par MEB a permis de mieux appréhender la morphologie particulière de ce type de matériau. En effet, la surface du faciès de rupture est parfaitement lisse, ce qui permet de s'affranchir de l'étape délicate du polissage. Les clichés présentés Figure II- 38 montrent une séparation de phase qui a le même aspect général que celui observé dans le cadre de la réticulation thermique :

- ✓ L'apparition de petits nodules d'environ 100 nm pour une proportion de 5 % en PES est bien visible.
- ✓ Pour des taux supérieurs à 10 % en PES, le thermoplastique se répartit en agrégats de plus en plus denses lorsque le taux en PES augmente. Cette structure s'apparente aux phases co-continues déjà observées pour les systèmes réticulés thermiquement.

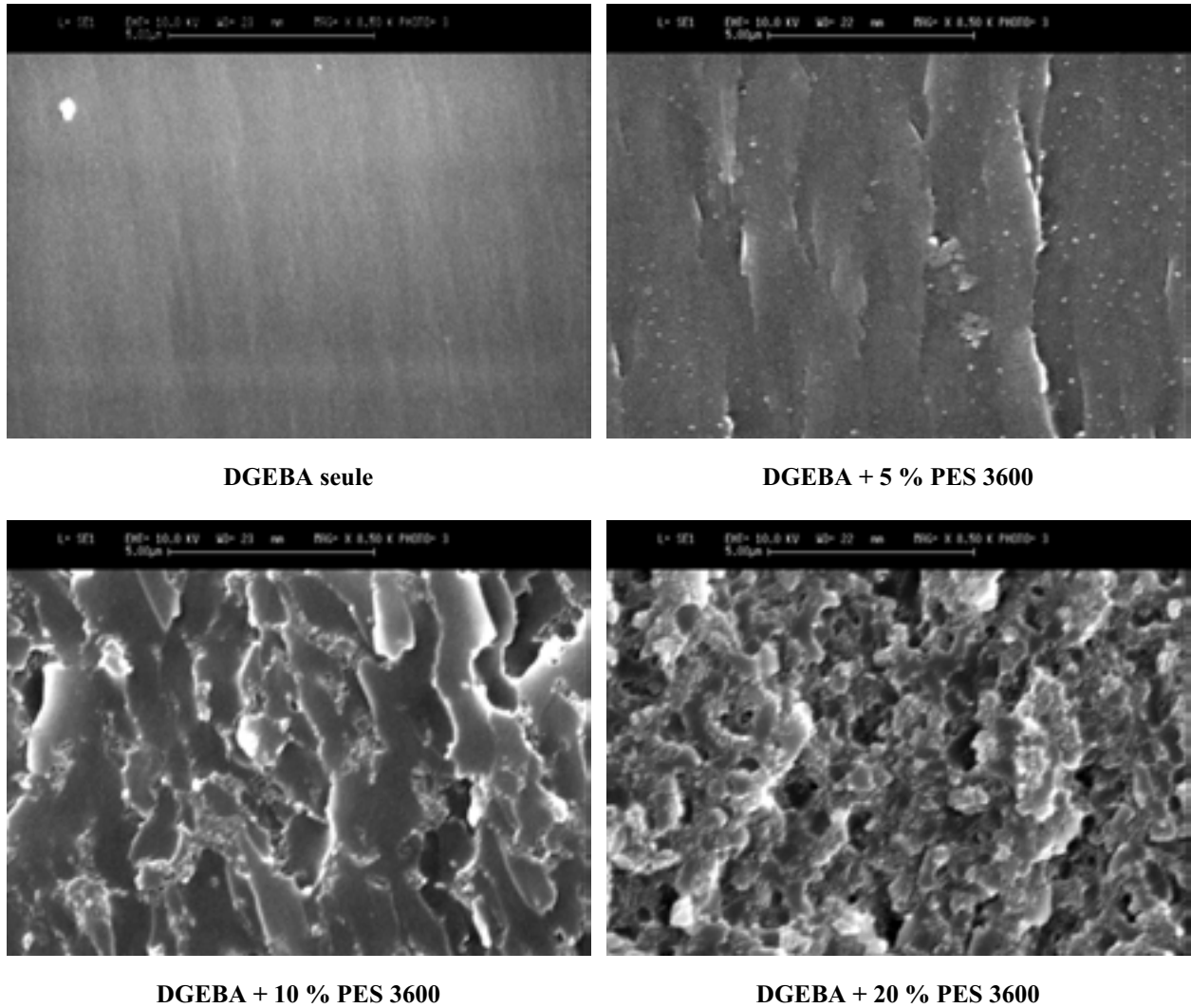


Figure II- 38 : Images des surfaces de rupture des éprouvettes SENB DGEBA/PES, obtenues par MEB

Ainsi, l'amélioration de la ténacité des matériaux est liée à l'ajout d'un thermoplastique qui agit comme un renfort. L'apparition d'une structure particulière de type phases co-continues est très favorable à l'amélioration de la ténacité dans cette voie de formation des matrices époxyde (Figure II- 39).

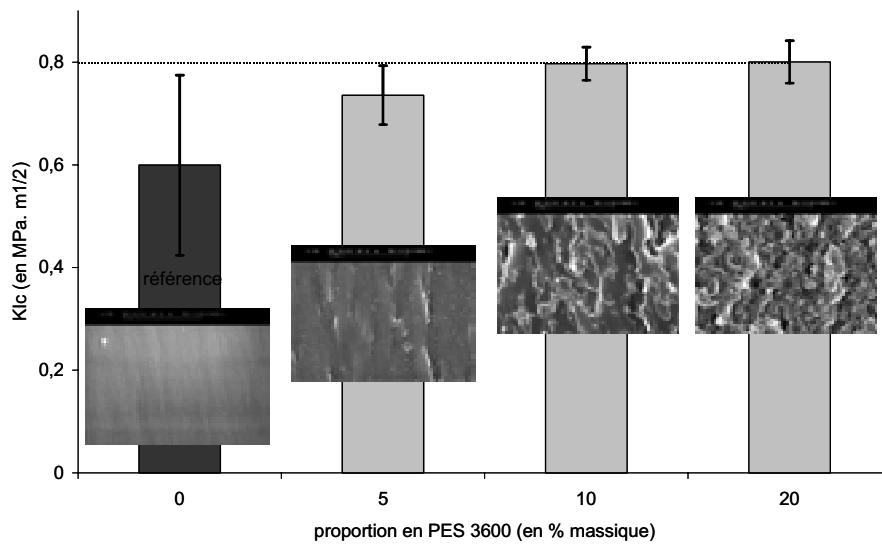


Figure II- 39 : Parallèle entre la ténacité des matériaux DGEBA-ion iodonium / PES 3600 réticulés sous rayonnement ionisant et leur morphologie

4. "Comparaison" des deux techniques de réticulation

Il est en fait très difficile de réellement comparer les deux techniques de réticulation. En effet, les matériaux sont très différents tant du point de vue du réseau tridimensionnel formé que des morphologies et des caractéristiques physiques. Nous voulons donc simplement réunir tous les résultats précédents afin de souligner les singularités propres à chaque type de matériau.

Le Tableau II- 6 récapitule les propriétés physiques et les morphologies obtenues pour les matériaux à base de DGEBA et de PES 3600 réticulés thermiquement et sous rayonnement ionisant.

	Réticulation thermique en présence de 28,4 % massique de DDM	Réticulation sous rayonnement ionisant en présence de 0,5 % massique d'ion iodonium
conditions	6 heures à 140°C puis 1 heure à 200°C	Dose de 100 kGy $T_{\text{interne}} = 160 \text{ à } 180^\circ\text{C}$, température atteinte en quelques secondes
Propriétés thermiques	2 températures de transition vitreuse	2 températures de transition vitreuse
Propriétés mécaniques	Sollicitation en flexion : les éprouvettes ne cassent pas. Module d'élasticité en flexion : 2600 MPa	Sollicitation en flexion : les éprouvettes cassent. Contrainte à la rupture : 80-140 MPa Module d'élasticité en flexion : 3100-3300 MPa
Ténacité	Ténacité de la matrice époxyde : 0,8 MPa.m^{1/2} (102) Ténacité de la matrice + 10% PES : 1,4 MPa.m^{1/2}	Ténacité de la matrice époxyde : 0,6 MPa.m^{1/2} Ténacité de la matrice + 10% PES : 0,8 MPa.m^{1/2}
Morphologie	5 à 15 % de PES : phase continue riche en époxyde et dispersion de nodules riches en PES de taille \approx 500-800 nm 20 % de PES : deux phases co-continues	5 % de PES : phase continue riche en époxyde et nodules riches en PES de taille \approx 100 nm 10 % à 20 % de PES : deux phases co-continues

Tableau II- 6 : Récapitulatif des caractéristiques des matériaux à matrice époxyde renforcés par du PES, réticulés selon deux techniques (thermiquement et sous rayonnement ionisant)

5. Conclusion

Cette étude préliminaire de la réticulation par rayonnement ionisant d'un système thermodurcissable / thermoplastique dont le comportement était connu dans le cas de la réticulation thermique, a permis d'atteindre plusieurs objectifs :

- ✓ Mettre en place les techniques expérimentales particulières nécessaires à l'étude de ce type de matériau formé d'un réseau tridimensionnel donc insoluble et infusible.
- ✓ Comparer les propriétés physiques des matériaux réticulés selon deux techniques de réticulation.
- ✓ Etudier les morphologies résultantes de la séparation de phase du mélange DGEBA / PES lors des deux types de réticulation.
- ✓ Comprendre la relation entre la morphologie des matériaux et leur ténacité.

Nous allons maintenant appliquer ces connaissances à un autre type de matrice organique. Nous allons tenter de renforcer selon la même méthode, à savoir l'incorporation d'un thermoplastique, des matrices vinylesters.

6. Références bibliographiques :

86. Bardonnet P., "Résines époxydes, Composants et propriétés" *Traité Plastiques A3465, Techniques de l'Ingénieur* (1992)
87. Wise C. W., Cook W. D., Goodwin A. A., *Polymer*, Vol. 38, n°13, p. 3251-3261 (1997)
88. Girard-Reydet E., Riccardi C.C., Sautereau H., Pascault J.P., *Macromolecules*, Vol. 28, p. 7599-7607 (1995)
89. Yamanaka K., Inoue T., *Polymer*, Vol. 30, p. 662-667 (1989)
90. Inoue T., *Progress in Polymer Science*, Vol. 20, p.119-153 (1995)
91. Bucknall C.B., Gomez C.M., Quintard I., *Polymer*, Vol. 35, n° 2, p. 353-359 (1994)
92. Fedors R.F., *Polymer Engineering and Science*, Vol. 14, n° 2, p. 147-154 (1974)
93. Gordon M., Taylor J.S., *J. Appl. Polym. Chem.*, Vol. 2, p.493 (1952)
94. Jenninger W., Schawe J.E.K., Alig I., *Polymer*, Vol. 41, p. 1577-1588 (2000)
95. Bucknall C.B., Partridge I.K., *Polymer*, Vol. 24, p. 639-644 (1983)
96. MacKinnon A.J., Jenkins S.D., MacGrail P.T., Pethrick R.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 58, p. 2345-2355 (1995)
97. Kishi H., Shi Y.-B., Huang J. Yee A.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 32, p. 761-771 (1997)
98. Raghava R.S., *J. of Polymer Science Part. B*, Vol. 25, p. 1017-1031 (1987)
99. Hedrick J.L., Yilgor I., Jurek M., Hedrick J.C., Wilkes G.L., McGrath J.E., *Polymer*, Vol. 31, n° 11, p. 2020-2032 (1991)
100. Mondragon I., Quintard I., Bucknall C.B., *Plastics, Rubbers and Composites Processing and Applications*, Vol. 23, n° 5, p. 331-338 (1995)
101. Mimura K., Ito H., Fujioka H., *Polymer* Vol. 41, p. 4451-4459 (2000)
102. Andrés M.A., Garmendia J., Valea A., Eceiza A., Mondragon I., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, p. 183-191 (1998)
103. Janke et al., "High energy electron beam curing of epoxy resin systems incorporating cationic photoinitiators", brevet US 5,877,229 (1998)
104. K. Dawes, L.C. Glover, "effect of electron beam radiation and γ -irradiation on polymeric materials", Chapter 41, p. 557-576, *Physical Properties of Polymer Handbook*, édité par J.E. Mark (1996)

105. Hegazy E.-S. A., Sasuga T., Nishii M., Seguchi T., *Polymer*, Vol. 33, n° 14, p.2904-2910 (1992)
106. Sui G., Zhang Z.-G., Liang Z.-Y., Chen C.-Q., *Materials Science and Engineering A342*, p. 28-37 (2003)
107. Degrand H., Rapport de DEA chimie organique et macromoléculaire "Polymérisation cationique d'une résine époxyde sous rayonnement, étude cinétique" Université de Lille (2001)
108. Degrand H., Cazaux F., Coqueret X., Defoort B., Boursereau F., Larnac G., *Radiation Physics and Chemistry*, accepté pour publication en 2003
109. Schalek R., Defoort B., Drzal L. T., "A TEM investigation of the network structure of electron beam cured epoxy polymers", *Microscopy Today* (septembre-octobre 2002)



III
RENFORCEMENT
D'UNE MATRICE
EPOXY ACRYLATE

PARTIE III :

Renforcement d'une matrice vinylester

1. Mélange d'un précurseur vinylester avec un thermoplastique.....	120
1.1. <i>Caractéristiques du précurseur vinylester utilisé</i>	<i>120</i>
1.2. <i>Le mélange précurseur vinylester / polyéthersulfone</i>	<i>122</i>
1.3. <i>La solution envisagée : choix d'un nouveau thermoplastique.....</i>	<i>123</i>
2. Le renforcement d'une matrice thermodurcissable par du BPA-Px ..	124
2.1. <i>Etude du mélange poly(hydroxy éther) / BPA-Px</i>	<i>124</i>
2.2. <i>Etude du mélange précurseur époxyde / BPA-Px</i>	<i>127</i>
2.3. <i>Etude du mélange précurseur vinylester / BPA-Px.....</i>	<i>130</i>
3. Synthèse du poly(arylène ether diphenylsulfone arylène éther oxyde de triphénylphosphine) BPA-Px	134
3.1. <i>Mécanisme réactionnel</i>	<i>135</i>
3.2. <i>Protocole de synthèse.....</i>	<i>135</i>
3.3. <i>Caractéristiques des polymères obtenus</i>	<i>136</i>
4. Etude des mélanges entre le précurseur vinylester et le BPA-Px	138
4.1. <i>Mélanges modèle entre différents précurseurs acrylate et du BPA-Px</i>	<i>139</i>
4.2. <i>Etude du mélange EB600 / BPA-Px</i>	<i>140</i>
4.3. <i>BPA-Px : agent compatibilisant du mélange EB600 / PES</i>	<i>145</i>
5. Etude des matériaux vinylester / BPA-Px réticulés	146
5.1. <i>Réticulation sous rayonnement ionisant de l'EB600.....</i>	<i>146</i>
5.2. <i>Réticulation sous rayonnement ionisant des mélanges EB600 / BPA-Px</i>	<i>152</i>
5.3. <i>Propriétés thermomécaniques des matrices renforcées EB600 / BPA-Px.....</i>	<i>155</i>
5.4. <i>Evaluation de la ténacité des matériaux EB600 / BPA-Px</i>	<i>157</i>
5.5. <i>Morphologie des matériaux EB600 / BPA-Px.....</i>	<i>162</i>
6. Conclusion	167
7. Références bibliographiques :	168

La réticulation des précurseurs de type vinylester sous rayonnement ionisant ne nécessite pas l'emploi d'un amorceur et le mécanisme radicalaire qui intervient alors est moins complexe que la réticulation par voie cationique des précurseurs époxyde. En outre, ces matrices sont très réactives au rayonnement ionisant. Elles présentent donc un intérêt certain même si, comme les matrices époxyde, elles sont très fragiles.

Dans la perspective de renforcer les matériaux à base de matrices vinylester, l'ajout de polyéthersulfone n'est plus possible en raison de l'incompatibilité du mélange initial correspondant. Ceci nous a conduit à envisager l'utilisation d'un nouveau thermoplastique haute performance.

1. Mélange d'un précurseur vinylester avec un thermoplastique

Avant d'envisager l'incorporation d'un thermoplastique, il est nécessaire de bien connaître la matrice vinylester initiale.

1.1. Caractéristiques du précurseur vinylester utilisé

Les précurseurs de matrices thermodurcissables de type vinylester sont généralement obtenus par addition d'un acide (méth)acrylique sur des oligomères époxyde d'où leur seconde appellation "d'époxy acrylate". La réaction est catalysée par des amines tertiaires, des sels d'ammonium, des N-hétérocycles aromatiques ou la triphénylphosphine, et elle est effectuée à température élevée (environ 120°C) ⁽¹¹⁰⁾. Le mécanisme n'est encore pas totalement élucidé mais il est connu que des réactions secondaires conduisent à un mélange de différents produits ⁽¹¹¹⁾. En particulier, la réaction entre l'acide acrylique et le groupe époxyde conduit à la formation de deux isomères (a) et (b) (Figure III- 1). Ces isomères sont formés dans des proportions qui dépendent de la température, de la nature de l'acide carboxylique et du catalyseur.

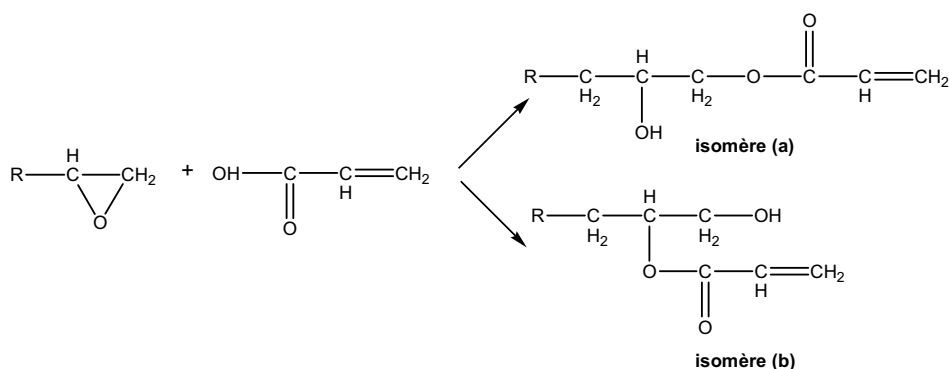


Figure III- 1: Principe de la synthèse d'oligomères époxy acrylate ⁽¹¹¹⁾

Comme nous l'avons indiqué dans la première partie, la structure des précurseurs vinylester les plus couramment utilisés est à base d'éther de diglycidyle de bisphénol A (DGEBA). C'est ce type de précurseur que nous avons utilisé dans tous nos travaux ; il s'agit de l'EB600 commercialisé par UCB Chemicals. Sa structure est proche de celle du précurseur époxyde de type DGEBA (Figure III- 2) car il est synthétisé par réaction de ce composé avec un acide acrylique ; mais cette synthèse conduit, comme les autres précurseurs vinylester, à la formation de deux formes isomères. En effet, l'analyse par RMN ¹H de l'EB600 démontre la présence de ces deux isomères et permet d'évaluer leur taux respectif : 89 % d'isomère (a) et 11 % d'isomère (b) (Figure III- 1). Cette analyse permet également de déterminer une valeur moyenne de la masse molaire de l'EB600 égale à 540 g/mol.

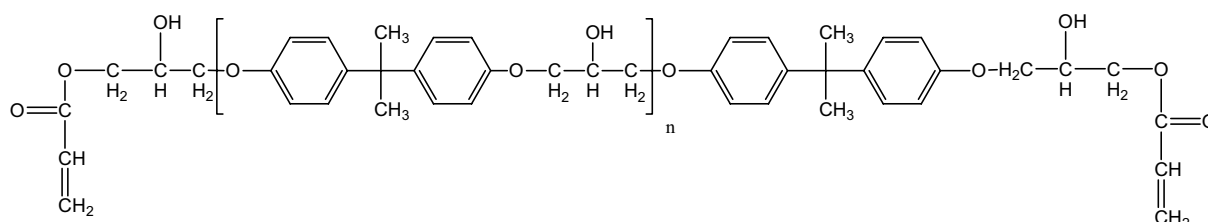


Figure III- 2 : Structure chimique du précurseur vinylester EB600

Une analyse plus approfondie du produit commercial EB600 par chromatographie d'exclusion stérique (CES) et par spectrométrie de masse MALDI-TOF indique qu'il est en réalité constitué de deux oligomères principaux le premier pour 70 % correspondant à une valeur de $\bar{n} = 1$ ($\bar{M}_n = 456$ g/mol) et le second pour 30 % correspondant à une valeur de $\bar{n} = 2$ ($\bar{M}_n = 1020$ g/mol) (voir partie expérimentale V pour plus de détails).

Les principales caractéristiques du précurseur vinylester sont résumées dans le Tableau III- 1, sa structure est présentée dans la Figure III- 2.

Nature	Nom commercial et fournisseur	Caractéristiques
Diacrylate de diglycidyléther de bisphénol A	EB600 UCB Chemicals	\overline{M}_n (RMN) = 540 g.mol ⁻¹ masse volumique à 20°C = 1,175 g.mol ⁻¹ viscosité = 80 Pa.s à 30°C et 3 Pa.s à 60°C $\overline{n} = 1,2$ T _g = - 11°C

Tableau III- 1: Caractéristiques du précurseur vinylester EB600

1.2. Le mélange précurseur vinylester / polyéthersulfone

La première étape dans tout renforcement consiste à effectuer le mélange préalable entre le précurseur et le thermoplastique. Il est en effet nécessaire d'obtenir une formulation homogène dans une gamme de température donnée. Dans cette partie de nos travaux, la simplicité relative du mélange par le choix d'un précurseur constitué uniquement d'un type d'oligomère (non d'une formulation complexe) et l'utilisation d'un renfort thermoplastique unique devrait nous permettre de mieux cerner l'origine des phénomènes intervenant dans le renforcement du matériau.

Nous avons tenté de mélanger le polyéthersulfone PES 3600P au précurseur vinylester EB600, selon la même procédure que celle utilisée pour le précurseur époxyde DGEBA. Le mélange a donc été effectué à 140°C, sous agitation mécanique, par addition progressive du polyéthersulfone. Il ne conduit pas à la formation d'un mélange homogène puisque les particules de PES restent dispersées dans la matrice sous forme de particules blanches, quelque soit la durée de mélange.

En présence d'un solvant, que ce soit le dichlorométhane ou le diméthylformamide, le mélange est miscible. Mais dès que le solvant est évaporé, il y a immédiatement démixtion des deux constituants du mélange ce qui entraîne la formation d'amas blancs de PES.

Un autre essai a consisté à utiliser un mélange homogène DGEBA / PES déjà formé (17 % massique du mélange DGEBA / 20 % massique de PES 5003) et à tenter de le mélanger au précurseur vinylester. Dans ce cas également, il y a démixtion du PES même en présence de DGEBA qui aurait pu agir comme un compatibilisant.

Nous avons également essayé de mélanger une polysulfone différente du PES (notée PSU) (Figure III- 3) avec le précurseur vinylester ; ce polymère présente en effet la même fonction bisphénol A que la matrice vinylester ce qui aurait pu favoriser une certaine miscibilité du mélange.

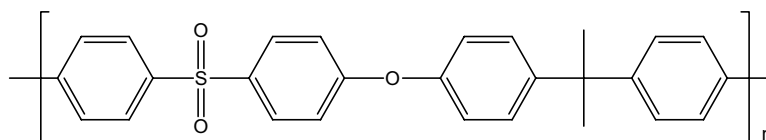


Figure III- 3 : Polysulfone (PSU) $M_n = 26000$ g/mol, $T_g = 192^\circ\text{C}$ (Aldrich)

Néanmoins, les résultats ne sont pas concluants : que le mélange reste sous agitation pendant une journée à 150°C ou que le PSU soit d'abord dissous dans du chloroforme puis ajouté dans le précurseur vinylester, il y a encore démixtion immédiate ou dès l'évaporation du solvant. Il est en outre impossible de chauffer le mélange au-dessus de la température de transition vitreuse du PSU (à 200°C) car la matrice réticule spontanément à cette température.

1.3. La solution envisagée : choix d'un nouveau thermoplastique

Ainsi, afin d'obtenir un mélange initial miscible, un autre polymère thermoplastique utilisable comme renfort doit être trouvé. Après examen de la littérature, nous avons choisi de reprendre les résultats des études récentes⁽¹¹²⁻¹²⁰⁾ réalisées sur des copolymères statistiques à base de bisphénol A, de groupes oxyde de phosphine et sulfone, synthétisés par l'équipe de McGrath⁽¹²⁵⁻¹²⁷⁾ (Figure III- 4).

Ce copolymère, noté BPA-Px dans toute la suite (où x est la proportion molaire en oxyde de triphénylphosphine, exprimée en pourcentage), a été mélangé avec succès à un précurseur vinylester commercial par cette même équipe. De plus, le mélange correspondant a été réticulé thermiquement et il s'avère que le matériau résultant présente des caractéristiques mécaniques tout à fait prometteuses⁽¹²⁰⁾. En effet, l'amélioration de la ténacité d'une matrice vinylester renforcée par ce thermoplastique et préparée par réticulation thermique est de 122 % (le facteur d'intensité de contrainte passe de 0,4 à 0,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ lors de l'ajout de 20 % de BPA-P30).

Compte-tenu de ces résultats, nous avons décidé de synthétiser des copolymères de ce type afin de les introduire dans la matrice vinylester EB600. Avant de présenter les travaux expérimentaux réalisés avec ce type d'additif, nous allons discuter en détail les résultats publiés sur ce sujet⁽¹¹²⁻¹²⁰⁾ afin de mettre en exergue les points intéressants qui nous ont décidés à poursuivre dans cette voie.

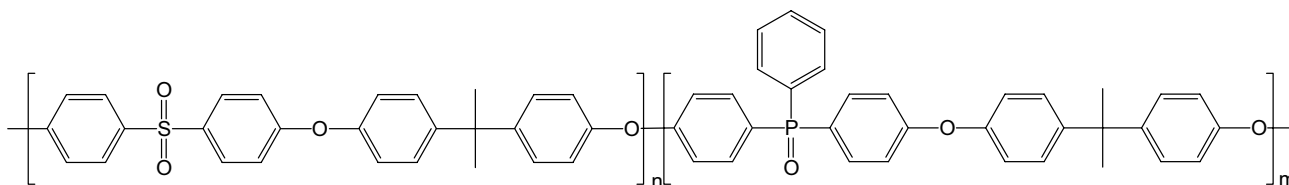


Figure III- 4: Poly (arylène éther diphenylsulfone arylène éther oxyde de triphénylphosphine) copolymère statistique noté BPA-Px (avec $x = m / (n+m)$).100

2. Le renforcement d'une matrice thermodurcissable par du BPA-Px

Cette partie est entièrement consacrée à la présentation des études effectuées par McGrath et al. ⁽¹¹²⁻¹²⁰⁾. Ces auteurs ont mélangé le copolymère BPA-Px à un poly(hydroxy éther) à base de bisphénol A ^(112, 114) ainsi qu'à des oligomères diépoxyde ^(116, 118) et diacrylate ^(119, 120) de bisphénol A. Ils ont étudié non seulement la miscibilité des mélanges résultants mais également les propriétés thermomécaniques des matériaux résultants, obtenus par réticulation thermique.

2.1. Etude du mélange poly(hydroxy éther) / BPA-Px

La miscibilité de ce mélange a été étudiée de manière approfondie ⁽¹¹²⁻¹¹⁴⁾ car le poly(hydroxy éther de bisphénol A) (noté PHE) peut être considéré, étant donné sa structure, comme un modèle représentatif des précurseurs époxyde et vinylester à base de bisphénol A (Figure III- 5).

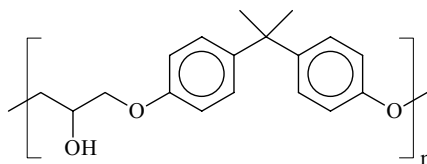
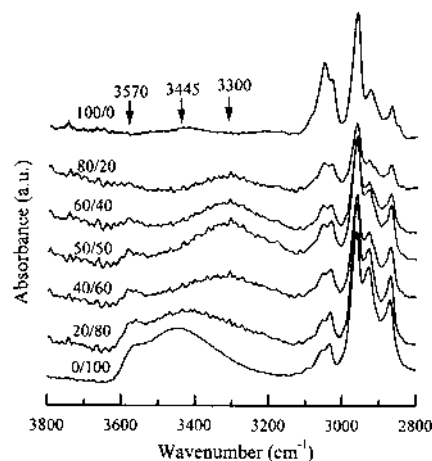


Figure III- 5 : poly(hydroxy éther) à base de bisphénol A, noté PHE ($M_n = 20\ 000$ g/mol)

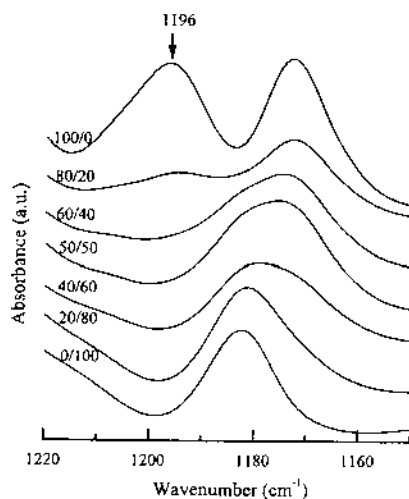
Le copolymère et le PHE sont séparément dissous dans du chloroforme. Ces solutions sont ensuite mélangées afin d'obtenir les compositions voulues. Le mélange de polymères est isolé par précipitation dans le méthanol, séché sous vide à 150°C pendant 24 heures et utilisé pour préparer des films.

Analyse par spectroscopie infrarouge du mélange PHE / BPA-Px

L'analyse par spectroscopie infrarouge des films préparés et, en particulier, l'observation des domaines de vibration respectifs des groupes O-H et P=O montre un déplacement des bandes qui est caractéristique, selon les auteurs, de la formation de liaisons hydrogène ⁽¹¹³⁾ (Figure III- 6 a et b). La fonction P=O est connue comme étant un bon accepteur de liaisons hydrogène ⁽¹¹⁵⁾.



(a) Le petit pic à 3570 cm^{-1} est attribué aux hydroxyles libres, l'épaule à 3445 cm^{-1} est attribué aux hydroxyles liés des dimères et multimères. Lorsque le mélange est effectué, l'intensité de ces deux pics diminuent notablement. Le pic des OH libres reste à 3570 cm^{-1} alors que le pic initialement à 3445 cm^{-1} se déplace à 3300 cm^{-1} , dès une proportion de 20 % en BPA-P100.



(b) La vibration du phosphonyle est à 1196 cm^{-1} dans le BPA-P100. Lors de l'ajout de 20 % de PHE, il y a un décalage vers 1194 cm^{-1} et une diminution notable de l'intensité du pic. Ce décalage augmente avec la proportion en PHE.

Figure III- 6 : Spectres infrarouges réalisés sur des films, à 25°C, pour des mélanges BPA-P100 / PHE pour diverses compositions, à température ambiante, dans les régions de vibration des O-H (a) et des P=O (b). Les notations associées aux spectres correspondent aux proportions massiques respectives en BPA-P100 et en PHE ⁽¹¹³⁾

En outre, à l'aide de deux études complémentaires ⁽¹¹³⁾, les auteurs soulignent l'importance de la proportion en groupements P=O dans le copolymère et l'effet de la température :

- ✓ Des spectres IR de mélanges 50/50 de BPA-Px / PHE (avec x variant de 100 à 10) indiquent que plus la proportion en groupe oxyde de phosphine diminue, moins il y a de liaisons hydrogène formées. Dans le spectre du mélange BPA-P10/PHE, on n'observe plus la bande à 3300 cm^{-1} caractéristique de OH liés par une liaison hydrogène.
- ✓ Lorsque la température de 180°C est atteinte, une diminution de la bande à 3300 cm^{-1} pour le mélange 50/50 BPA-P100 / PHE traduit une disparition des liaisons hydrogène. Ce résultat qui confirme la présence d'interactions sensibles à la température, permet de prévoir que le mélange étudié devrait présenter un diagramme de phase à point critique inférieur.

Miscibilité du mélange PHE / BPA-Px

Des mesures de températures de transition vitreuse des mélanges réalisées par DSC et DMA, montrent la présence d'une seule température de transition intermédiaire entre celle du précurseur et celle du copolymère, pour des proportions massiques en groupes oxyde de phosphine dans le copolymère supérieures à 20 %. Le mélange des deux polymères est donc homogène dans ces conditions (Figure III- 7). Par contre, deux températures de transition vitreuse sont observées pour une proportion molaire en groupes oxyde de phosphine x égale à 10 % (Figure III- 8), ce qui est caractéristique d'une miscibilité partielle des composants de ce mélange.

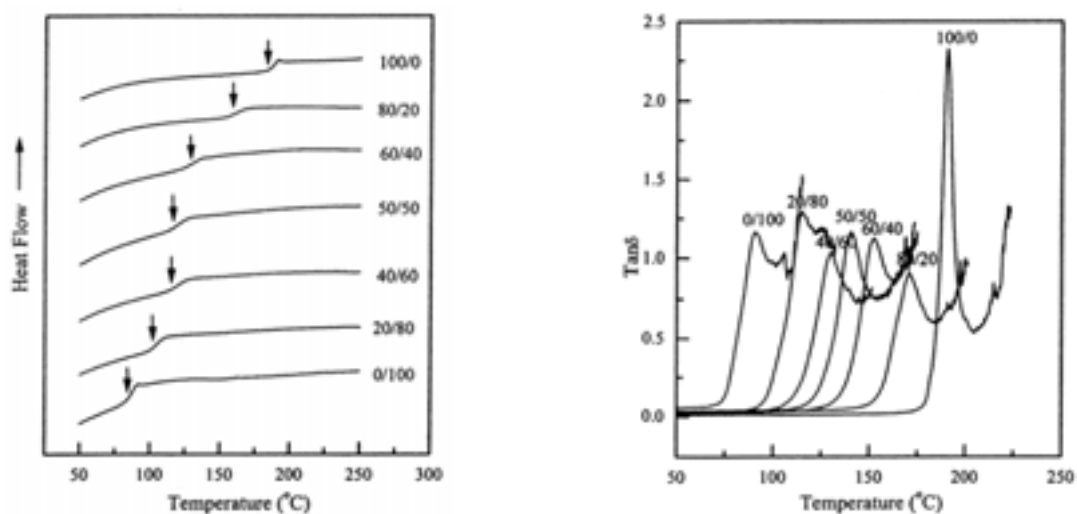


Figure III- 7 : Thermogrammes (DSC) et courbes $\tan \delta$ (DMA) des mélanges PHE/BPA-P20, pour différentes compositions ⁽¹¹³⁾.

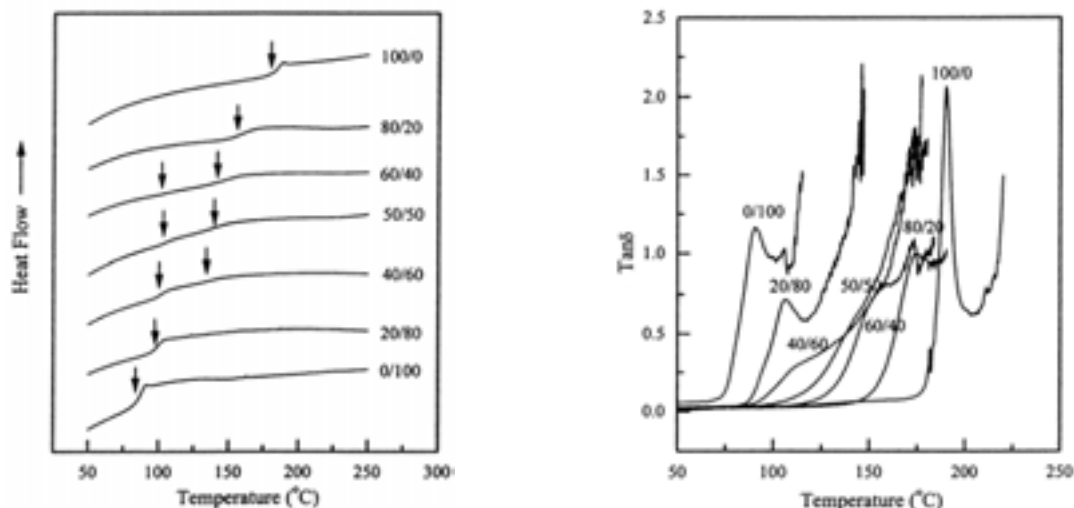


Figure III- 8 : Thermogrammes (DSC) et courbes $\tan \delta$ (DMA) des mélanges PHE/BPA-P10, pour différentes compositions ⁽¹¹³⁾

2.2. Etude du mélange précurseur époxyde / BPA-Px

Le mélange entre le DGEBA et le copolymère BPA-Px a été effectué sans solvant, à 140°C. Le durcisseur est la DDS et il est ajouté dans les proportions stœchiométriques. La réticulation est effectuée pendant 4 heures à 160°C puis pendant 2 heures à 220°C ⁽¹¹⁶⁻¹¹⁸⁾.

Analyse par spectroscopie infrarouge du mélange

L'analyse infrarouge des mélanges DGEBA / BPA-Px a été réalisée pour une proportion massique de précurseur époxyde par rapport au copolymère de 3 pour 1 (Figure III- 9).

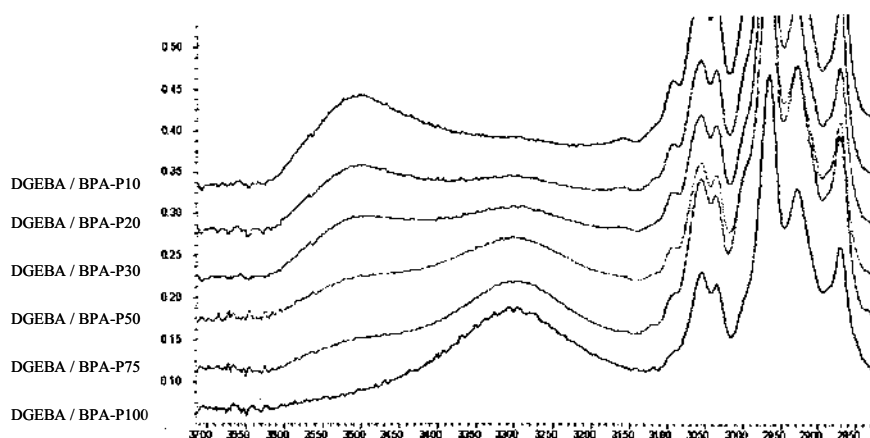


Figure III- 9 : Spectres infrarouges de mélanges DGEBA / BPA-Px (en proportions massiques 3 pour 1), pour diverses proportions en oxyde de phosphine x, dans les régions de vibration des O-H, à température ambiante ⁽¹¹⁶⁾

Elle démontre comme précédemment la présence de liaisons hydrogène entre les groupes O-H et P=O. Plus la proportion en groupes oxyde de phosphine augmente dans le copolymère et plus la bande des OH est déplacée de 3500 cm^{-1} vers 3300 cm^{-1} (valeur attribuée à la liaison hydrogène OH---O=P).

Etude par RMN du solide ^{31}P des matériaux époxyde réticulés

Une analyse par RMN du solide ^{31}P du matériau réticulé, constitué de l'époxyde et du copolymère, indique un décalage progressif du pic caractéristique du phosphore avec l'augmentation de la proportion en groupes oxyde de phosphine ⁽¹¹⁶⁾. En effet, les copolymères BPA-Px ont un pic caractéristique du phosphore à 25,1 ppm alors que ce pic est décalé vers 30 ppm lorsque la proportion en groupes oxyde de phosphine augmente (Figure III- 10).

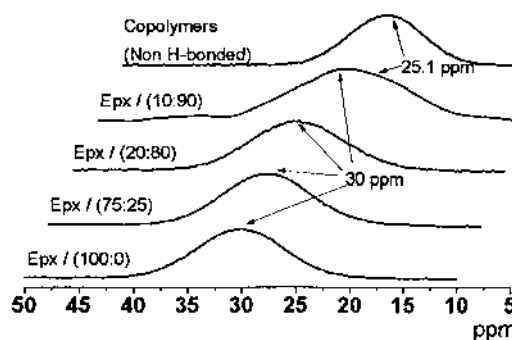


Figure III- 10 : Spectres RMN ^{31}P du solide de matériaux DGEBA-DDS / BPA-Px noté (x : 1-x) ⁽¹¹⁶⁾. La composition de tous les mélanges est de 80 % massique de DGEBA-DDS + 20 % massique en BPA-Px.

Ainsi, l'hypothèse de la formation de liaisons hydrogène est confirmée et ces liaisons sont conservées au sein des matériaux réticulés. Un point important à souligner est que des groupes OH sont créés lors de l'ouverture des groupes époxyde ce qui augmente significativement leur proportion au sein du matériau et donc favorise la création d'interactions fortes supplémentaires.

Morphologie des matériaux époxyde réticulés

Les matériaux réticulés ont également été étudiés par analyse DMA. Les courbes représentant la variation du facteur d'amortissement $\tan \delta$ avec la température, présentent plusieurs pics de relaxation. Ceci indique une séparation de phase qui est d'autant plus importante qu'il y a peu de groupes oxyde de phosphine dans le thermoplastique.

Les images obtenues par MEB, pour des mélanges contenant 20 % massique de copolymère dont les proportions en groupes oxyde de phosphine varient de 0 à 30 % molaire,

corroborent cette constatation puisque l'homogénéité du matériau augmente avec le taux en oxyde de phosphine (Figure III- 11).

Pour un taux de 20 % massique en copolymère BPA-Px (avec $x < 30$), il y a inversion de phases : le copolymère se trouve alors dans la phase continue alors que la matrice époxyde forme la phase dispersée.

Plus on ajoute de groupes oxyde de triphénylphosphine, plus l'interface réseau / copolymère est floue et plus les particules sont petites. Ceci est le signe d'une meilleure interaction entre les deux composés.

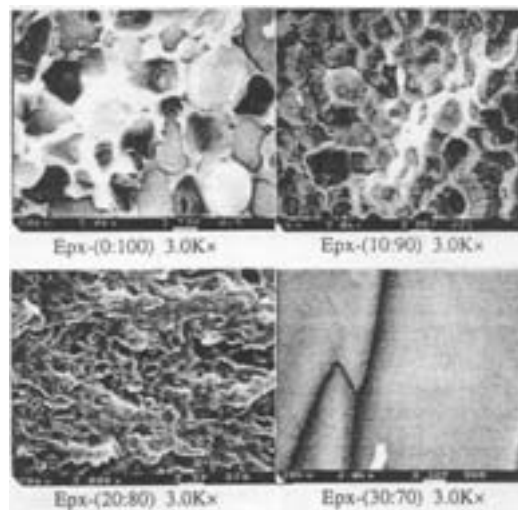


Figure III- 11 : Morphologies des systèmes époxyde / 20% en BPA-Px, avec $x = 0, 10, 20$ et 30 , observées par MEB ⁽¹¹⁶⁾

Propriétés de ténacité

L'influence des différences de morphologies observées pour ces matériaux en fonction du taux en oxyde de phosphine sur leur ténacité a été déterminée par la mesure des facteurs d'intensité de contrainte en mode I (Figure III- 12).

Dans tous les cas, l'ajout de BPA-Px améliore la ténacité du matériau. Le mélange époxyde / 20 % en BPA-P20 conduit au K_{Ic} le plus élevé avec une valeur de $1,34 \text{ MPa.m}^{1/2}$, soit une amélioration de ténacité de 91 %.

- ✓ Les **matériaux homogènes**, c'est-à-dire contenant du copolymère avec une proportion molaire x en oxyde de phosphine supérieure à 30 %, se comportent sensiblement de la même manière indépendamment du taux en copolymère (avec un K_{Ic} de l'ordre de $0,9 \text{ MPa.m}^{1/2}$).
- ✓ Les **matériaux hétérogènes**, c'est-à-dire contenant du copolymère avec une proportion molaire x en oxyde de phosphine inférieure à 30 %, conduisent à des valeurs de K_{Ic} plus

élevées que celles obtenues pour les matériaux homogènes et dépendantes du taux de charge.

Ceci indique que la ténacité varie avec la morphologie du matériau : K_{Ic} est optimum lorsque la morphologie est à la limite de la zone de miscibilité et pour une morphologie co-continue (proportion molaire en oxyde de phosphine comprise entre 20 et 30%).

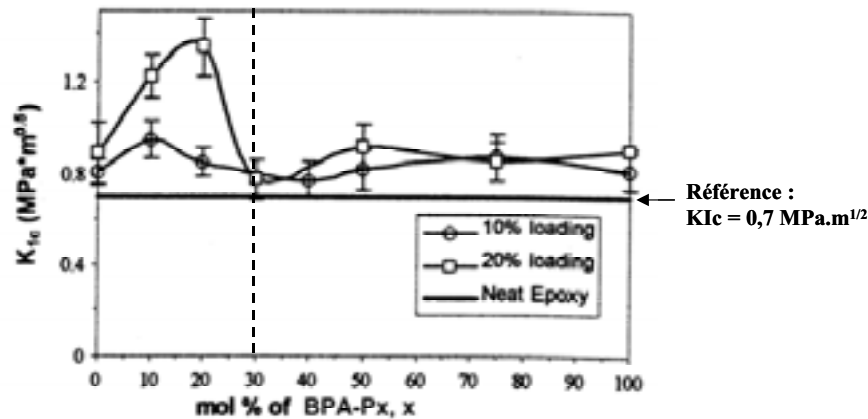


Figure III- 12 : Résultats des mesures de facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} pour des taux massiques en BPA-Px de 10 et 20 % et pour différentes valeurs du pourcentage molaire x en oxyde de phosphine ⁽¹¹⁷⁾

Ainsi deux facteurs conjugués favorisent fortement la résistance à la fissuration du matériau : la séparation de phase du système, associée à une nécessaire interaction entre la matrice époxyde et le copolymère.

2.3. Etude du mélange précurseur vinylester / BPA-Px

Des copolymères BPA-Px possédant au moins 20 % molaire de groupes oxyde de phosphine ont été dissous avec succès à des taux de 5 à 20 % massique dans un précurseur vinylester commercial contenant 28 % de styrène (la DER 411-400 de Dow chemicals). Un taux de 1 % de tert-butylperoxybenzoate a été ajouté au mélange et l'ensemble a été réticulé une heure à 100°C puis une heure à 140°C ⁽¹¹⁹⁻¹²⁰⁾.

Miscibilité du mélange et importance des liaisons hydrogène

La fonction oxyde de phosphine a un rôle fondamental car plus sa proportion est importante, plus la miscibilité entre le copolymère et l'oligomère vinylester est améliorée. Une observation qualitative des mélanges conduit aux résultats du Tableau III- 2.

	pourcentage massique en copolymère BPA-Px dans le mélange							
	5 %		10 %		15 %		20 %	
	Sol.	Poly.	Sol.	Poly.	Sol.	Poly.	Sol.	Poly.
BPA-P20	0	-	0	-	0	-	0	-
BPA-P30	+	-	+	-	0	-	0	-
BPA-P50	+	+	+	+	+	0	+	0
BPA-P100	+	+	+	+	+	+	+	+

+ : transparent, 0 : translucide, - : opaque

Tableau III- 2 : Analyse qualitative de la miscibilité du mélange vinylester / BPA-Px. "Sol." représente le copolymère dissous dans la vinylester et "Poly." représente le matériau après réticulation ⁽¹²⁰⁾

En s'inspirant des études de McGrath, Canelas et al. ⁽¹²¹⁾ ont tenté de mélanger le copolymère BPA-Px à un précurseur de matrice polyester dont la formulation complexe est présentée dans la Figure III- 13.

Ils ont été contraints d'abandonner cette voie car la solubilité n'a pas été améliorée par l'utilisation de BPA-Px. Il est vraisemblable que la raison principale de cet échec est l'absence de groupes hydroxyle dans la formulation utilisée.

En effet, comme dans le cas de précurseur époxyde ou de poly(hydroxy éther), McGrath a démontré (par spectroscopie IR) que l'existence d'interactions fortes de type liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle de l'oligomère vinylester et les groupes oxyde de phosphine explique la miscibilité observée ⁽¹²⁰⁾ (voir partie 4.2).

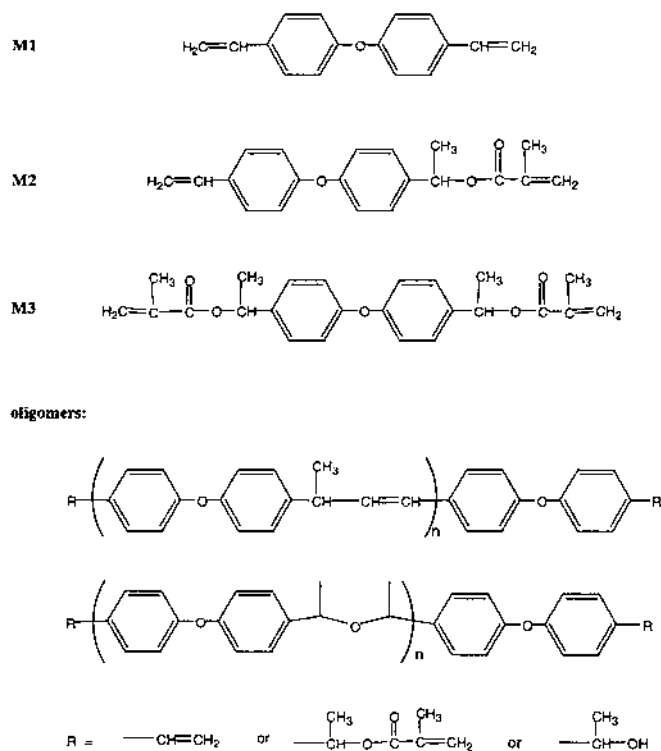


Figure III- 13 : Structure des composés présents dans la matrice polyester utilisée par Canelas ⁽¹²¹⁾

Morphologie des matériaux réticulés

La morphologie des matériaux DER 411-400 / BPA-Px préparés par Mc Grath a été observée par MEB au niveau de la surface de rupture des éprouvettes utilisées pour les tests de ténacité ⁽¹²⁰⁾. Plus la concentration en groupes oxyde de phosphine augmente, plus la séparation de phase est atténuée.

Pour un taux de 20 % en BPA-P50, il n'y a pratiquement plus de contraste entre les deux phases.

Pour les mélanges à base de copolymère BPA-P30 et de précurseur vinylester, les auteurs ⁽¹²⁰⁾ observent que :

- ✓ le copolymère est dispersé dans une matrice constituée du réseau vinylester pour des taux de 5 et 10 % en BPA-P30.
- ✓ Il y a inversion de phase à partir d'un taux de 15 % en BPA-P30. En effet, la morphologie est alors constituée de sphères déformées de réseau vinylester dispersées dans une matrice formée de copolymère.

Une étude par MET confirme et précise les observations faites par MEB :

- ✓ Pour un taux de 5 % en BPA-P30, le copolymère est dans la phase dispersée
- ✓ Pour un taux de 10 % en BPA-P30, des phases co-continues sont observées.
- ✓ Pour 15 et 20 % en BPA-P30, le copolymère constitue la phase continue.

Des essais complémentaires de résistance chimique démontrent que les mélanges avec des taux de 20 % en BPA-P30 et BPA-P20 se désagrègent dans le chloroforme ; ceci prouve bien que la matrice est alors composée principalement du copolymère.

Propriétés thermiques et de ténacité

La température de transition vitreuse de la phase contenant la matrice vinylester, déterminée par analyse DMA, augmente légèrement avec l'ajout de thermoplastique de 155 à 160-165°C. Celle de la phase riche en thermoplastique n'est pas observée pour des raisons expérimentales (il y a rupture de l'éprouvette DMA avant d'atteindre la transition du thermoplastique qui est de l'ordre de 200°C) ⁽¹²⁰⁾.

Les valeurs des facteurs de concentration de contrainte K_{Ic} de différents mélanges sont présentées dans la Figure III- 14.

La matrice vinylester réticulée sans additif est très fragile puisque $K_{Ic} = 0,36 \pm 0,09$ MPa.m^{1/2}. Pour toutes les autres compositions, la résistance à la fracture est nettement améliorée et ceci dès l'incorporation de 5 % de copolymère. Pour des taux en copolymère

supérieurs à 15 %, la résistance à la fissuration est également élevée mais dans ce cas, il faut souligner que le thermoplastique forme alors la phase continue.

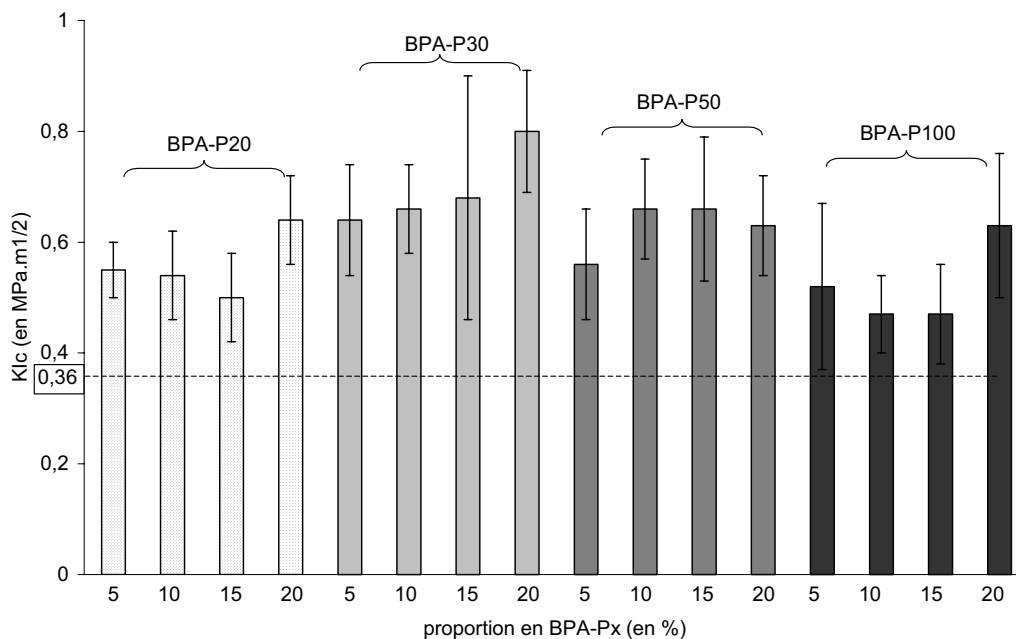


Figure III- 14 : Evolution du facteur de concentration de contrainte K_{Ic} des mélanges DER 411-400/BPA-Px réticulés thermiquement, pour divers taux en BPA-Px, pour quatre valeurs de x : 20, 30, 50 et 100. Test de ténacité réalisé sur des éprouvettes SENB (3 x 6 x 60 mm³) ⁽¹²⁰⁾

Ces résultats démontrent que la séparation de phase et les interactions entre le thermoplastique et le thermodurcissable sont des facteurs essentiels pour améliorer la résistance à la rupture. Un bon choix de la proportion en groupes oxyde de phosphine est nécessaire afin d'obtenir une bonne adhésion entre les phases, tout en évitant de tendre vers un système homogène. Ce compromis est ici optimum pour une proportion molaire en oxyde de phosphine de 30 % dans le copolymère.

Ainsi, cette analyse de la littérature permet de souligner, de nouveau, l'importance de la morphologie du matériau renforcé. Une structure inhomogène constituée de deux phases en interaction est la morphologie la plus efficace. Un point essentiel est la présence de liaisons hydrogène qui assurent la miscibilité du système précurseur vinylester / BPA-Px. Une condition nécessaire dans le choix du précurseur est donc la présence de fonctions hydroxyle.

Plusieurs distinctions peuvent être faites entre ces travaux et les nôtres. Dans notre cas, les matériaux sont réticulés sous rayonnement ionisant sans ajout d'amorceur alors que, dans les études de McGrath, la réticulation est thermique, en présence d'un amorceur peroxyde. De

plus, la matrice utilisée dans notre cas est un acrylate ne contenant aucun diluant réactif comme le styrène. Il faudra donc bien garder en mémoire ces différences lors de l'analyse et de la discussion de nos travaux. Les trois chapitres suivants sont consacrés à la description de ces travaux expérimentaux qui doivent aboutir à la mise au point de nouvelles matrices à ténacité améliorée réticulables sous rayonnement. Ceux-ci ont débuté par la synthèse de différents copolymères BPA-Px en quantité suffisante. Ces copolymères ont ensuite été utilisés pour réaliser des mélanges avec le précurseur vinylester, ces derniers ont été analysés en détail du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques. Enfin, les propriétés thermomécaniques des matériaux réticulés obtenus à partir de ces mélanges ont été évaluées

3. Synthèse du poly(arylène ether diphenylsulfone arylène ether oxyde de triphénylphosphine) BPA-Px

Les copolymères statistiques Poly(arylène ether diphenylsulfone arylène ether oxyde de triphénylphosphine) sont synthétisés par *substitution nucléophile aromatique* entre les fonctions hydroxyle d'un bisphénol A (Bis A) et les fonctions halogénées de l'oxyde de bis(4-fluorophényl)phénylphosphine (BFPPO) et de la 4-chlorophénylsulfone (DCDPS). Le solvant est un mélange diméthylacétamide (DMAc) / toluène en proportion volumique 70/30 (Figure III- 15). Les quantités de DCDPS et de BFPPO sont déterminées en fonction du rapport voulu entre fonctions sulfone et oxyde de phosphine.

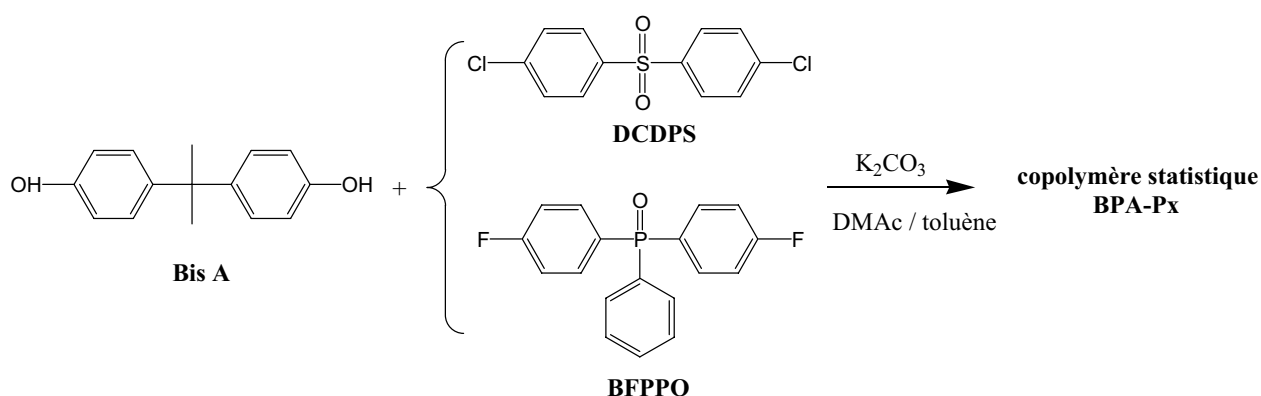
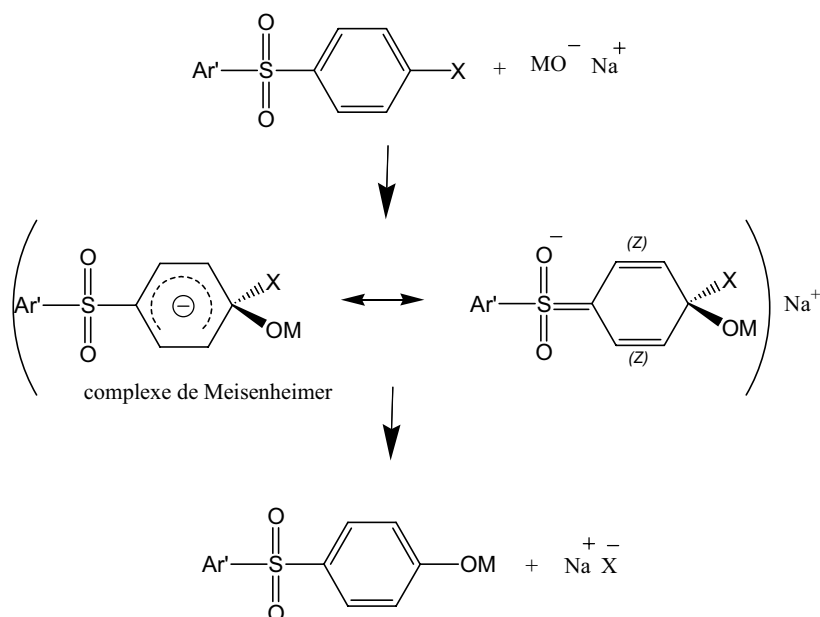


Figure III- 15 : Schéma réactionnel de la synthèse du copolymère BPA-Px

3.1. Mécanisme réactionnel

Il est connu que des composés aryle halogénés portant un groupe donneur d'électrons (comme SO_2R) placé en ortho ou para de l'halogène peuvent conduire, dans des solvants très polaires, à une substitution de l'halogène par un réactif nucléophile ⁽¹²³⁾. Cette substitution nucléophile aromatique est effectuée avec des bases faibles ou moyennes telle que $\text{ArO}^- \text{Na}^+$ et son mécanisme est celui d'une addition-élimination bimoléculaire par l'intermédiaire de complexes portant des charges négatives très délocalisées (souvent appelés complexes de Meisenheimer) (Figure III- 16).



X est l'halogène (Cl ou F)

Ar' est dans notre cas Ar-X (Ar est un groupe phényle)

M est dans notre cas $\text{Ar}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{ArO}^- \text{Na}^+$

Figure III- 16 : Représentation schématique du mécanisme de polyéthérification

Ce mécanisme est celui des réactions généralement utilisées pour synthétiser des polymères de type polyéthersulfone par exemple. Il s'applique parfaitement dans notre cas où les groupes sulfone et oxyde de phosphine vont jouer le rôle d'accepteur d'électrons.

3.2. Protocole de synthèse

Nous avons suivi la procédure présentée par McGrath et al. ⁽¹²⁵⁻¹²⁷⁾. Les trois composés commerciaux Bis A, DCDPS et BFPPO sont utilisés directement, dans les proportions stœchiométriques c'est-à-dire une mole de Bis A pour une mole de l'ensemble (DCDPS + BFPPO). Le diméthylacétamide est suffisamment sec pour être utilisé directement et le

toluène est préalablement séché sur CaH_2 et fraîchement distillé avant la réaction. Les trois réactifs ainsi que du carbonate de potassium ajouté en excès à 15 % molaire (pour déprotoner le bisphénol A) sont préalablement placés dans un ballon tricol. Ensuite, les solvants sont ajoutés. Un courant d'azote assure l'élimination de toute trace d'oxygène qui pourrait engendrer des réactions secondaires de type radicalaire. La réaction est placée à 140°C sous courant d'azote pour distiller le toluène (environ 8 heures), jusqu'à sa totale récupération dans un Dean-Stark relié au ballon. Puis la réaction est laissée à 160°C pendant 16 heures, afin d'atteindre la masse molaire la plus élevée possible. Le temps total de réaction est de 24 heures.

La réaction ne commence réellement que lorsque le toluène est complètement éliminé du mélange réactionnel. En effet, il est indispensable de retirer tout le toluène car il entraîne les traces d'eau et de ce fait évite des réactions secondaires qui pourraient régénérer la forme non réactive du bisphénol A selon la réaction $\text{K}^+ \text{O-X-O}^- \text{K} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO-X-OH} + 2 \text{K}^+ \text{OH}$. Un point essentiel pour le bon déroulement de la réaction est le choix des solvants. Les réactions de substitution nucléophile nécessitent l'utilisation de solvants polaires aprotiques tels que le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide ou le diméthylacétamide (DMAc). Le solvant augmente la concentration de la partie active de la base par une solvation importante du contre-cation, il assiste ainsi l'étape d'addition bimoléculaire. Le DMAc a été choisi pour diluer le milieu réactionnel car il présente un point d'ébullition élevé. La quantité en solvant doit être suffisante afin d'éviter que la solution ne devienne trop visqueuse en fin de réaction.

Le milieu réactionnel visqueux est rose foncé à chaud avec un précipité blanc (KCl, KF) puis il devient jaune orangé en refroidissant (les couleurs du mélange réactionnel obtenues lors de nos synthèses proviennent de la présence des espèces conjuguées décrites dans la Figure III- 16). Le liquide visqueux obtenu est ramené à température ambiante, dilué, filtré puis acidifié avec de l'acide acétique pour protoner les groupes phénols terminaux. Le polymère est précipité dans du méthanol, redissout dans du dichlorométhane, reprécipité et séché sous vide pendant 24 heures. Cette étape est essentielle pour éliminer les solvants résiduels.

3.3. Caractéristiques des polymères obtenus

Le tableau présenté en annexe de la thèse récapitule les caractéristiques de tous les polymères synthétisés dans le cadre de ce projet, un numéro de synthèse leur est attribué afin de les différencier. Un point à noter est qu'il a été nécessaire d'effectuer des mélanges de

plusieurs lots de polymères afin d'avoir suffisamment de matière pour préparer les matériaux à base du précurseur vinylester et de copolymère BPA-Px.

Dispersion des résultats

La dispersion des résultats provient de la difficulté à maîtriser la reproductibilité de la synthèse et nous constatons notamment que les valeurs des masses molaires sont disparates. En réalité, plusieurs paramètres conditionnent le bon déroulement de la réaction de polycondensation :

- ✓ La phase préliminaire d'élimination de l'eau étant le facteur déclenchant de la polymérisation, la vitesse de récupération du toluène joue un rôle essentiel sur le temps de réaction.
- ✓ La polycondensation est effectuée en système ouvert en déplaçant l'équilibre de la réaction par une élimination de la petite molécule formée lors de la réaction (HCl). Cette élimination est effectuée par addition de la base K_2CO_3 . Ce déplacement de l'équilibre favorise la formation de masses molaires élevées. Cependant, la diffusion n'est pas aisée car le système de polycondensation est relativement visqueux aux conversions élevées. Ainsi, la polymérisation peut être limitée par la vitesse de diffusion des petites molécules. Le contrôle de cette élimination est délicate expérimentalement.
- ✓ De façon générale, toute polycondensation est soumise à la compétition entre cyclisation et polymérisation linéaire ^(122, 124). Dans notre cas, nous observons, sur les chromatogrammes obtenus par CES, un épaulement vers les faibles valeurs des masses molaires. Celui-ci est particulièrement visible lorsque le polymère final atteint des masses molaires supérieures à 20000 g/mol. Ce phénomène semble être lié à la réactivité des groupements terminaux qui engendrent des réactions secondaires de branchements.
- ✓ Le contrôle de la masse molaire est également difficile car le degré de polymérisation est fonction du temps de réaction. Ainsi, la masse molaire recherchée est obtenue par arrêt de la réaction après un temps adéquat.

Néanmoins, le rendement de la réaction de synthèse de BPA-Px est d'environ 60-80 % ce qui est acceptable. La proportion relative en oxyde de phosphine mesurée dans le polymère final par RMN 1H est proche de la valeur attendue. Malgré une différence de réactivité des atomes chlore et fluor (le fluor est plus réactif) des molécules portant respectivement le

groupe sulfone et le groupe oxyde de phosphine, le rapport entre ces deux unités est respecté dans le copolymère statistique synthétisé.

Evolution des caractéristiques du polymère

La température de transition vitreuse mesurée par DSC est de l'ordre de 195 à 205°C, pour des masses molaires supérieures ou égales à 20 000 g/mol ; ce résultat est satisfaisant dans l'objectif d'utiliser ce copolymère comme additif thermoplastique haute performance. Nous avons vérifié que la température de transition vitreuse augmente avec la masse molaire et ceci d'autant plus que la masse molaire est faible (Figure III- 17).

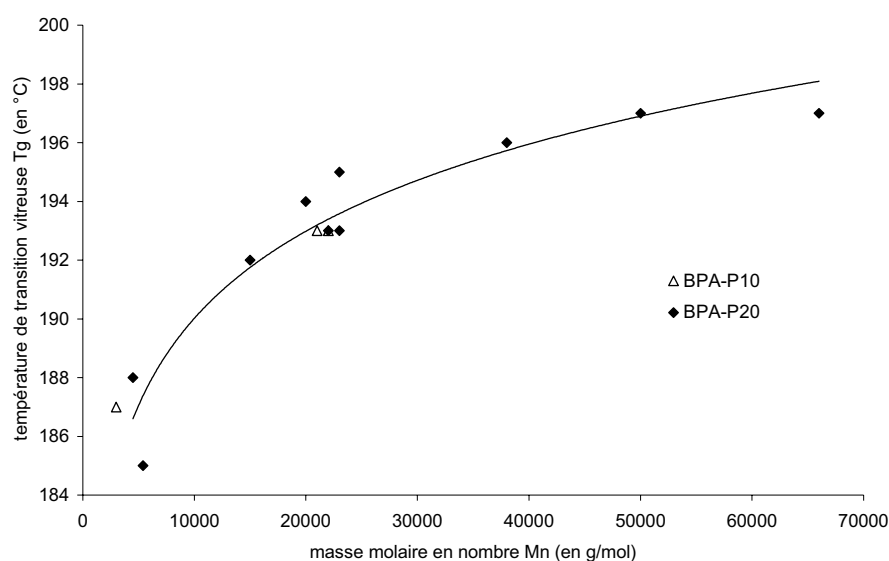


Figure III- 17 : Evolution de la température de transition vitreuse (mesurée par DSC) en fonction de la masse molaire moyenne en nombre (mesurée par CES) des polymères BPA-P10 et BPA-P20

4. Etude des mélanges entre le précurseur vinylester et le BPA-Px

La littérature fait mention de la présence de liaisons hydrogène pour assurer la compatibilisation du mélange entre le précurseur vinylester et le BPA-Px. Nous avons donc en premier lieu testé des mélanges modèles réalisés entre divers composés acrylate présentant ou non des fonctions hydroxyle et le copolymère BPA-Px afin de vérifier l'influence de la présence de cette fonction OH sur la miscibilité du mélange.

4.1. Mélanges modèle entre différents précurseurs acrylate et du BPA-Px

Plusieurs précurseurs acrylate ont été mélangés avec un copolymère BPA-P30 afin de déterminer lesquels sont susceptibles de favoriser la formation d'un mélange homogène.

Le mélange direct (c'est-à-dire sans solvant) de l'oligomère (1) (Figure III- 18) conduit à un système non miscible. De même, le mélange avec un oligomère uréthane acrylate ou l'oligomère diacrylate (2) (Figure III- 18), sans fonction hydroxyle, donne un système dans lequel les particules de copolymère restent dispersées au sein de la matrice.

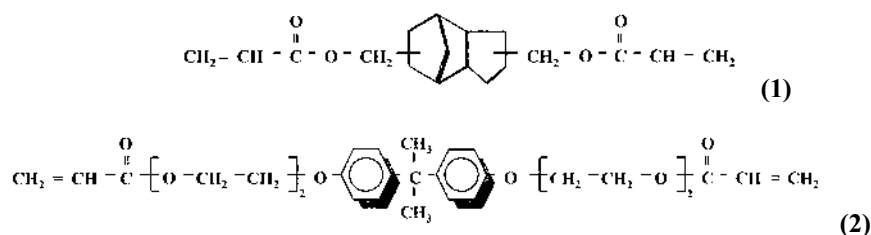


Figure III- 18 : Représentation des oligomères diacrylate ne possédant pas de fonctions hydroxyle

Par contre, lorsque l'on utilise des oligomères porteurs de groupes hydroxyle tels que la formulation industrielle EpAc (constituée entre autres d'époxy acrylate) ou un précurseur issu d'un oligomère époxy novolaque (3) (Figure III- 19), la miscibilité est fortement augmentée même si il reste quelques particules de copolymère non dissoutes dans le mélange effectué sans ajout de solvant.

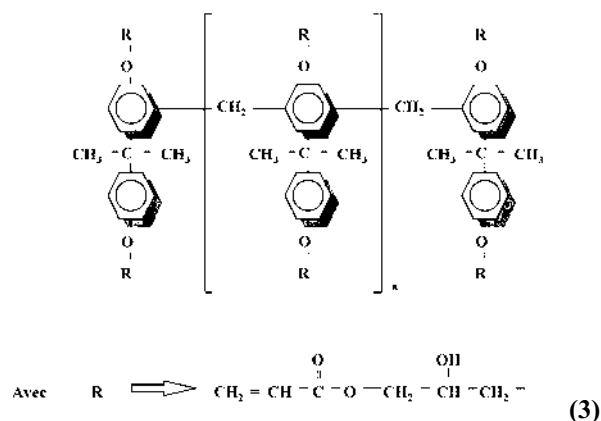


Figure III- 19 : Représentation de l'oligomère diacrylate (3) portant des fonctions hydroxyle

Ainsi, la présence de fonctions hydroxyle semble essentielle à la miscibilité du mélange précurseur / thermoplastique BPA-Px comme l'avait prévu McGrath et al. ⁽¹²⁰⁾. Compte-tenu que le précurseur EB600 utilisé dans ce travail présente effectivement ce type de fonction, nous espérons obtenir un mélange initial miscible.

4.2. Etude du mélange EB600 / BPA-Px

Conditions opératoires de mélange

Elles sont plus particulièrement détaillées dans la partie V qui présente les techniques expérimentales utilisées. Nous noterons cependant que plusieurs conditions de mélange ont été utilisées dans notre étude :

- ✓ Mélange direct, sans solvant, à 130°C
- ✓ Mélange en présence de dichlorométhane
- ✓ Mélange en présence de tétrahydrofurane

Le mélange direct est possible mais délicat car il nécessite de chauffer et prend plusieurs heures. Le dichlorométhane peut conduire à une inhibition de la réaction d'ionisation sous faisceau d'électrons ⁽¹²⁸⁾, c'est pourquoi le tétrahydrofurane (THF) a été préféré dans la majeure partie des expériences.

Observations qualitatives

Selon leur composition en oxyde de phosphine, les mélanges initialement miscibles à température ambiante deviennent plus ou moins opaques après un certain temps à cette même température. Une simple observation visuelle après un jour à température ambiante conduit aux résultats du Tableau III- 3.

% massique en BPA-Px	5 %	10 %
BPA-P10 (s15)	-	--
BPA-P20 (s1)	o	oo
BPA-P30 (s2)	+	+ o
BPA-P40 (s12 et 14)	++	+

+ : transparent

o : translucide

- : opaque

initial : copolymère dissous dans la vinylester

réticulé : matériau après réticulation

Tableau III- 3 : Analyse qualitative de la miscibilité des mélanges EB600 / BPA-Px avant et après réticulation.

Ainsi, il semble qu'une séparation de phase se produise à température ambiante. Nous avons donc déterminé le diagramme de phase d'un mélange EB600 / BPA-P20 afin de mieux comprendre le comportement du mélange EB600 / BPA-Px en fonction de la température.

Diagramme de phase du mélange EB600 / BPA-Px

La détermination exacte de la température de démixtion est difficile car les tailles des phases éventuelles sont inférieures au micromètre et donc difficilement observables avec notre microscope optique même avec le grossissement maximum (Figure III- 20).

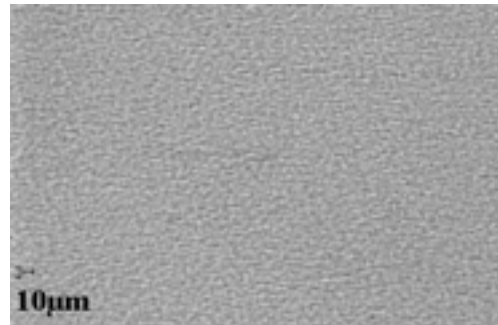


Figure III- 20 : Mélange EB600 + 10% BPA-P20 laissé deux mois à température ambiante, observé au microscope optique avec le grossissement maximum (x 32)

Les mélanges contenant du BPA-P30 (5 et 10 %) semblent miscibles à toutes les températures, à l'échelle d'observation du microscope optique ; il est donc impossible d'observer une séparation de phase.

Malgré les difficultés précédentes, un diagramme de phase a pu être établi par suivi de la démixtion au microscope optique, lors du refroidissement du mélange EB600 / BPA-P20 (s4-5), à des vitesses de 10, 5 et 2 °C/min, depuis une température de 120°C (où le mélange est miscible). La séparation de phase apparaît alors à la température T_s (obtenue par extrapolation des températures de point de trouble aux différentes vitesses de refroidissement). Le diagramme de phase (Figure III- 21) est à point critique supérieur.

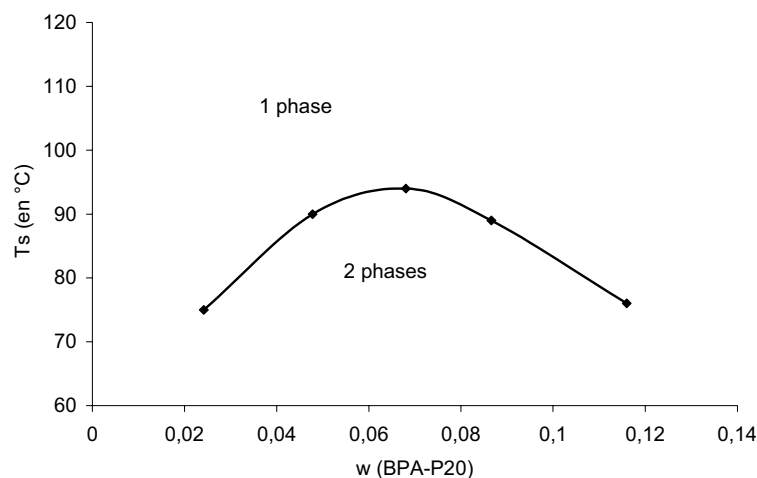


Figure III- 21 : Diagramme de phase du mélange EB 600 / BPA-P20 (s 4-5) établi par détermination visuelle du point de trouble par microscopie optique, en diminuant la température à vitesse contrôlée.

Expérimentalement, le système est donc miscible au-dessus d'une température T_s ce qui semble surprenant si l'on considère les études publiées ⁽¹²⁰⁾ qui envisagent la formation d'interactions spécifiques (liaisons hydrogène). En effet, ceci impliqueraient plutôt un diagramme à point critique inférieur puisque les interactions sont détruites sous l'effet de la chaleur ce qui suppose que le mélange va nécessairement démixer lorsque la température augmente.

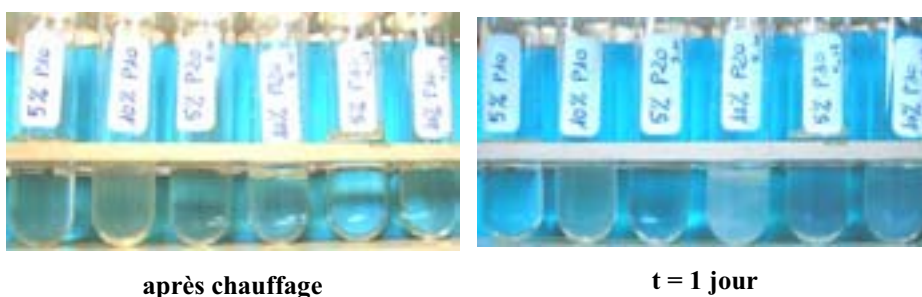
En réalité, la viscosité élevée du mélange oligomère vinylester / copolymère BPA-Px (surtout lorsque la masse molaire de BPA-Px est élevée) limite certainement la diffusion des constituants (nous avons notamment remarqué cet effet pour les mélanges placés à 5 °C qui restent miscibles). Ainsi, lorsque la viscosité est élevée, les interactions favorisées seraient uniquement des interactions intramoléculaires respectivement entre chaînes oligomères ou entre chaînes des copolymères. Lorsque la température augmente, la diffusion des espèces favoriserait les interactions intermoléculaires entre les chaînes d'oligomère et de copolymère et donc leur miscibilité. Ainsi, nous pouvons supposer que le diagramme réel est plus complexe ; il serait constitué de deux domaines :

- ✓ le premier serait celui de la séparation de phase à basse température (Figure III- 21)
- ✓ le second serait, à point critique inférieur (comme attendu théoriquement) celui d'une séparation de phase à haute température.

Expérimentalement, nous avons observé une nouvelle démixtion vers 200°C en chauffant les mélanges depuis la zone de miscibilité, mais elle est irréversible. En réalité, nous sommes alors dans un domaine de température proche de la température de transition vitreuse du copolymère et, surtout, où le précurseur vinylester commence à réticuler thermiquement.

Suivi cinétique de la stabilisation de la démixtion

Nous avons tenté d'évaluer la cinétique de stabilisation de la démixtion. Pour cela, nous avons rempli des tubes à essai avec nos mélanges et conservé l'ensemble sous atmosphère inerte. Les photos des mélanges prises sur plusieurs jours sont présentées dans la Figure III- 22.



après chauffage

t = 1 jour

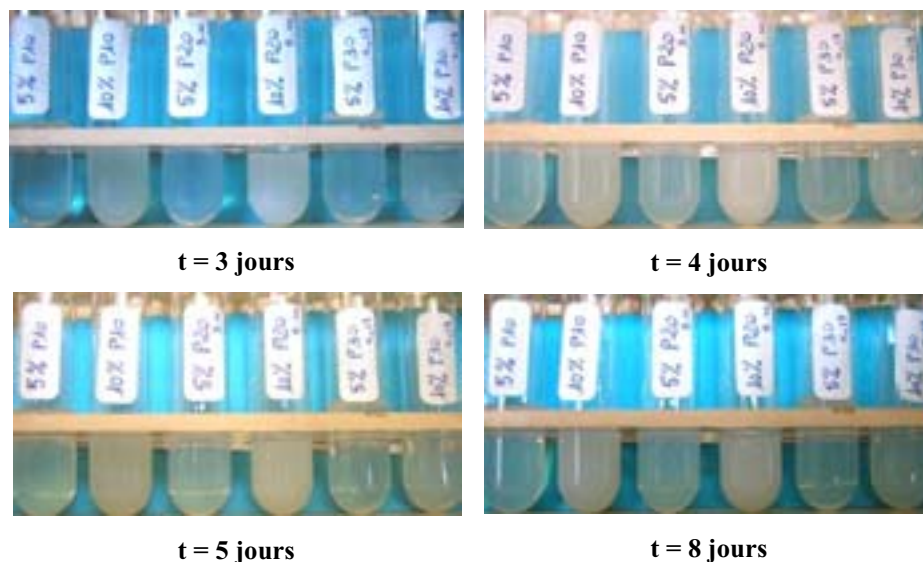


Figure III- 22 : Aspect visuel des divers mélanges EB600 / BPA-Px, à différents temps.

La démixtion semble stabilisée au bout d'une semaine à température ambiante. Si l'on compare ce résultat aux observations du tableau III-3, nous constatons que la cinétique d'apparition de la séparation de phase est plus lente dans ce cas. La présence de traces de solvant (THF) pourrait expliquer cette différence de cinétique de stabilisation de la séparation de phase. Il est important de prendre en compte cet effet car il est difficile de garantir une élimination totale du solvant aussi bien dans nos expériences que dans un procédé industriel.

La même étude réalisée à une température de 5°C ne donne aucune démixtion au bout de deux semaines. La viscosité serait alors trop importante pour que la diffusion des espèces ne se produise et ainsi donne lieu à la démixtion du système.

Remarque : Lors d'un premier essai à l'air, une couche opaque s'est formée à la surface des mélanges, signe d'une plus rapide démixtion au contact de l'air (probablement liée à l'élimination du THF en surface facilitant la démixtion).

Etude par spectroscopie infrarouge des mélanges EB600 / BPA-Px

Afin d'identifier la présence d'interactions spécifiques, plusieurs mélanges ont été analysés par spectroscopie infrarouge en mode ATR (voir la partie V concernant les techniques expérimentales). Quelques résultats exemplaires sont présentés dans la Figure III-23 et la Figure III-24. L'analyse est effectuée dans la zone de miscibilité des mélanges (ceux-ci sont suffisamment chauffés avant d'être déposés sur le cristal en KBr du montage ATR et l'analyse étant rapide, la démixtion n'a pas le temps de se produire).

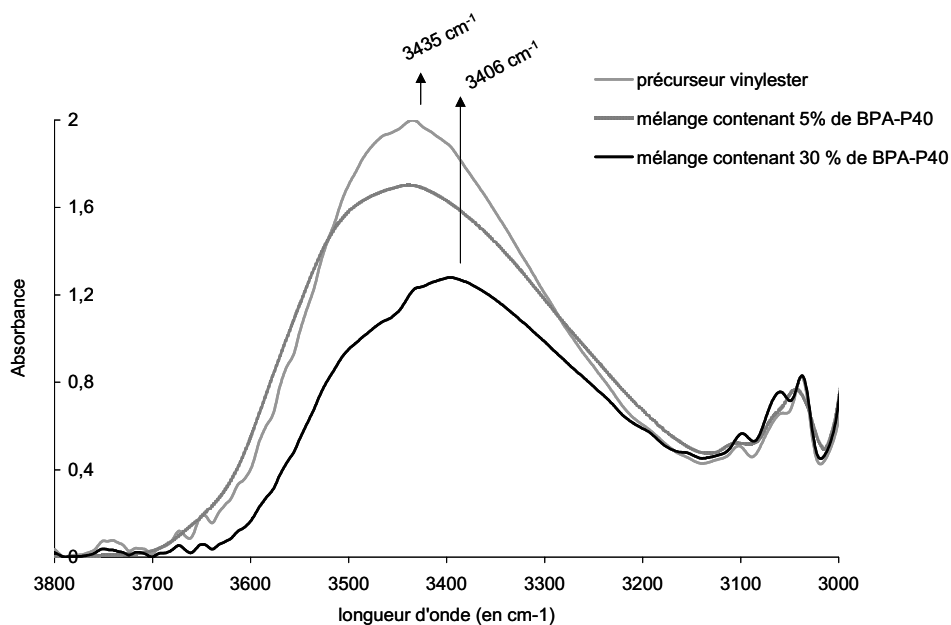


Figure III- 23 : Evolution de la bande de vibration des OH avec l'ajout de 5 à 30 % de BPA-P40 dans le précurseur vinylester

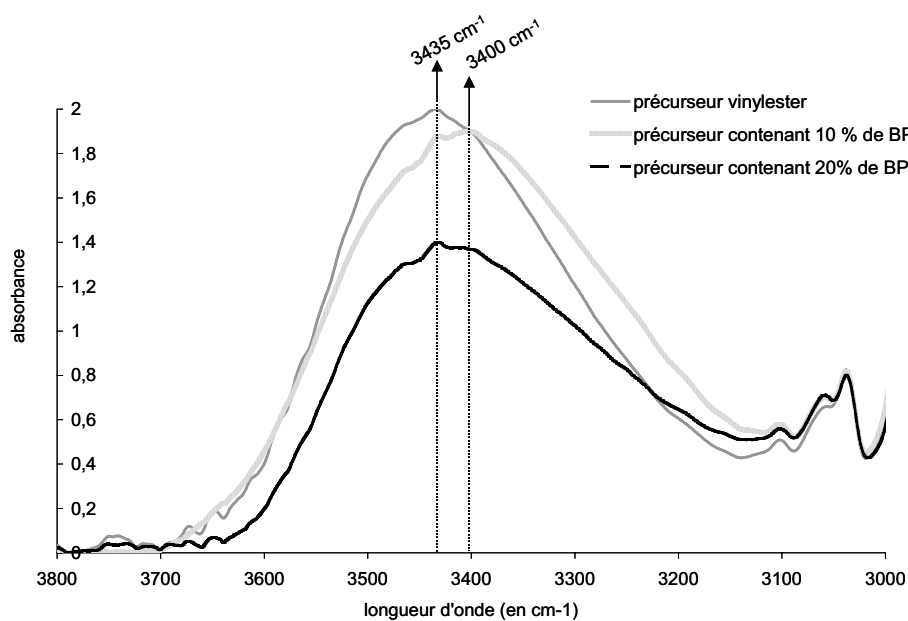


Figure III- 24 : Evolution de la bande de vibration des OH avec l'ajout de 10 % de BPA-P54 et de 20 % de BPA-P100 dans le précurseur vinylester

Nous avons observé un déplacement de la bande de vibration des O-H lors de l'ajout de BPA-Px dans le précurseur vinylester. Néanmoins, pour observer ce décalage, il faut un taux suffisamment élevé en BPA-Px et une valeur de x élevée afin de favoriser la formation de liaisons hydrogène. Par exemple, pour un taux de 30 % en BPA-P40, le déplacement du pic est de 29 cm^{-1} .

A titre de comparaison, Wang et al. ⁽¹²⁰⁾ ont analysé le mélange précurseur vinylester DER 411-400 (contenant 28 % de styrène) / BPA-P100 (Figure III- 25). Le déplacement de la bande de valence des O-H vers les longueurs d'onde plus faibles est dans ce cas de 100 cm^{-1} .

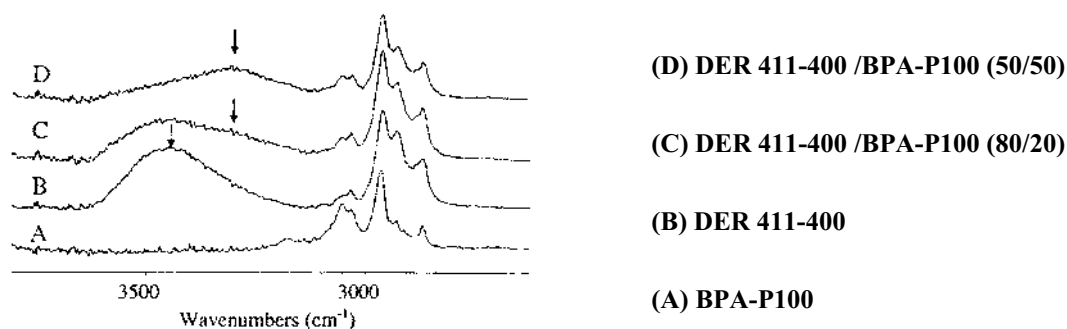


Figure III- 25 : Spectres IR de mélanges BPA-P100 / précurseur vinylester DER 411-400, à diverses compositions, à température ambiante, dans les régions de vibration des O-H ⁽¹²⁰⁾

Ainsi, comme attendu compte-tenu des résultats antérieurs publiés, le copolymère BPA-Px développe des interactions spécifiques avec le précurseur vinylester, ce qui favorise la miscibilité du mélange.

Nous avons également testé la possibilité d'utiliser le copolymère non plus comme additif de renfort mais comme agent compatibilisant du système EB600 / polyéthersulfone. Cette voie nécessite moins de BPA-Px et elle permettrait donc de réduire le coût du matériau final (lié principalement au prix élevé du bis(4-fluorophényl)phénylphosphine). Les essais brièvement décrits ci-après étaient simplement préliminaires et ils ne feront pas l'objet d'un exposé détaillé dans ce manuscrit.

4.3. BPA-Px : agent compatibilisant du mélange EB600 / PES

Plusieurs essais pour mélanger le précurseur vinylester et du polyéthersulfone en utilisant du BPA-P54 comme compatibilisant ont été effectués :

- ✓ **Essai 1** : Le PES et le BPA-P54, dans les proportions respectives de 10 % massique de PES et de 2 % massique de BPA-P54 par rapport à l'EB600, sont préalablement dissous dans du dichlorométhane (car le PES n'est pas miscible dans le THF). Cette solution est ensuite ajoutée à l'EB600 sous agitation, à 80°C , puis la température est augmentée à 120°C . Nous obtenons un mélange non miscible, il y a formation des "paillettes" de taille de l'ordre de 1 à 2 mm réparties au sein de la matrice. Cependant, il y a une amélioration par rapport au mélange simple EB600/PES car il n'y a pas précipitation directe du PES.

✓ **Essai 2** : Le BPA-P54 (4 % massique par rapport à l'EB600) est dissous dans du dichlorométhane puis ajouté à l'EB600 à 50°C. Le PES (10 % massique par rapport à l'EB600) est dissous dans du dichlorométhane. Cette solution est ajoutée au mélange EB600/BPA-P54 ; il y a précipitation immédiate du PES (formation de gros amas blancs).

Ainsi l'ajout de BPA-P54 ne conduit pas à la compatibilisation totale du mélange précurseur vinylester / polyéthersulfone dans nos conditions expérimentales. Il serait cependant possible d'améliorer la compatibilité de ce mélange EB600 / PES par ajout de BPA-Px avec un taux en oxyde de phosphine x plus élevé, mais il faut mettre au point les conditions opératoires et les proportions respectives en PES et BPA-Px. Par exemple, le mélange préalable du PES et du BPA-Px en solution avant ajout dans le précurseur vinylester semble plus favorable.

Une fois les caractéristiques du mélange initial connues, nous avons entrepris l'étude des propriétés physiques du matériau EB600 renforcé par le thermoplastique BPA-Px et réticulé sous rayonnement ionisant.

5. Etude des matériaux vinylester / BPA-Px réticulés

Cette partie de nos travaux a débuté par l'étude des caractéristiques thermiques et mécaniques des matrices vinylester non renforcées. Les résultats de cette étude nous ont ensuite servi de référence pour évaluer l'efficacité au renforcement de l'incorporation du copolymère BPA-Px.

5.1. Réticulation sous rayonnement ionisant de l'EB600

Lors de la réticulation sous rayonnement ionisant, plusieurs paramètres ont un effet notable sur les caractéristiques physiques et chimiques du matériau final et, en particulier, la température interne atteinte lors du processus. La dose et la distribution de dose sont les paramètres principaux que nous avons dû optimiser puisqu'ils déterminent cette température qui conditionne le processus de réticulation sous rayonnement ionisant et donc les propriétés finales du matériau.

Effet thermique sous rayonnement ionisant

Le procédé de réticulation sous faisceau d'électrons est souvent qualifié par les termes polymérisation "froide" par opposition à la réticulation thermique. En effet, l'absence d'apport externe d'énergie thermique justifie cette expression. Cependant, la température au sein du matériau augmente notablement. Les températures atteintes lors du traitement sous rayonnement ionisant dépendent notamment de la dose, du débit de dose, de sa distribution, de la quantité de matière traitée, de la capacité calorifique du matériau et des moules (qui participent à la dissipation de chaleur) et de l'enthalpie de la réaction chimique de réticulation.

Des thermocouples placés dans la matrice ont permis de suivre l'évolution de la température au sein du matériau. La Figure III- 26 présente le profil thermique au sein de deux échantillons d'EB600 préparés dans deux moules différents, lors d'une réticulation effectuée à une dose de 100 kGy appliquée par quatre passages successifs du faisceau d'électrons de 25 kGy.

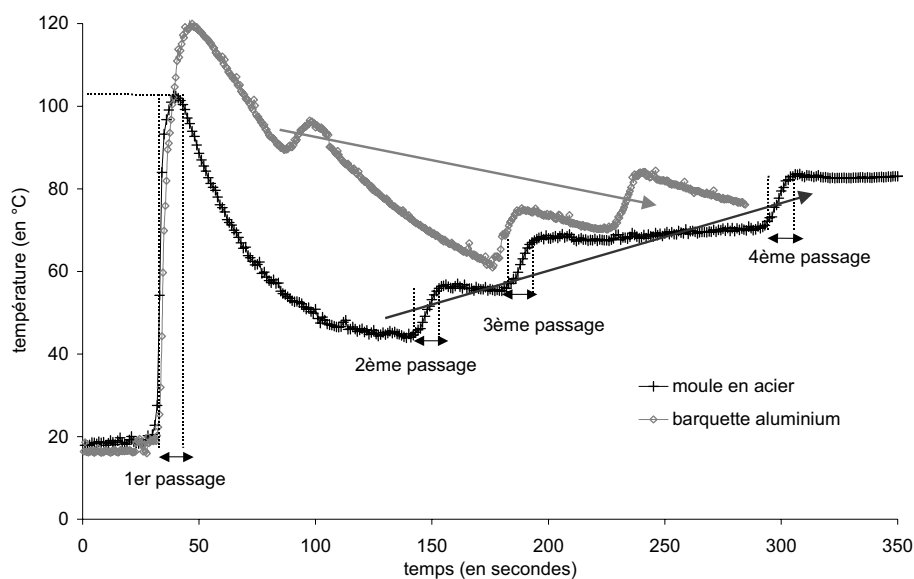


Figure III- 26 : Suivi de la température interne atteinte au sein de matériaux EB600, lors de la réticulation sous rayonnement ionisant à une dose de 100 kGy par passages de 25 kGy, dans des barquettes en aluminium ($50 \times 40 \times 10 \text{ mm}^3$) contenant 20 g de précurseur et des moules constitués de plaques en acier de 5 mm d'épaisseur ($120 \times 160 \times 5 \text{ mm}^3$) contenant 200 g de précurseur

Dans le cas des précurseurs acrylate, la polymérisation radicalaire est fortement exothermique et elle se produit principalement lors du premier passage devant le faisceau d'électrons, ce qui explique l'augmentation notable de la température lors de cette étape. A chaque nouveau passage du faisceau, le petit pic exothermique observé est principalement dû à l'échauffement résultant du passage du faisceau d'électrons.

Les températures atteintes au sein du matériau diffèrent selon la géométrie de l'échantillon (Figure III- 26). En effet, après le premier passage, l'allure générale de la courbe de température augmente légèrement au fur et à mesure, pour le matériau réticulé dans un moule en acier alors qu'elle diminue légèrement pour le matériau en barquette. Ceci est certainement lié à l'accumulation de chaleur au sein des plaques d'acier qui limite le refroidissement du matériau au cours de la réticulation par dissipation d'énergie. Ainsi, la géométrie conditionne la quantité de matière utilisée et donc la quantité de chaleur générée par l'exotherme de la réaction. Ensuite, le profil thermique représente principalement la vitesse de dissipation de la chaleur au sein de l'échantillon. Afin de nous affranchir de ce paramètre, dans la suite des travaux, nous avons utilisé les moules constitués de plaques d'épaisseur 5 mm pour préparer tous nos matériaux.

Dose et distribution de dose

Afin de déterminer la dose optimale à appliquer pour réticuler les précurseurs époxy acrylate, nous avons réalisé plusieurs irradiations d'échantillons d'EB600 à différentes doses, mesuré l'élévation de température interne et déterminé les conversions atteintes par infrarouge. Le suivi de l'évolution de la température lors d'un "tir" à UNIPOLIS est présenté Figure III- 27 et les résultats sont rassemblés dans le Tableau III- 4. La courbe présentant un départ à 80°C est un cas particulier pour obtenir une conversion plus élevée. Toutes les irradiations sont effectuées à température ambiante.

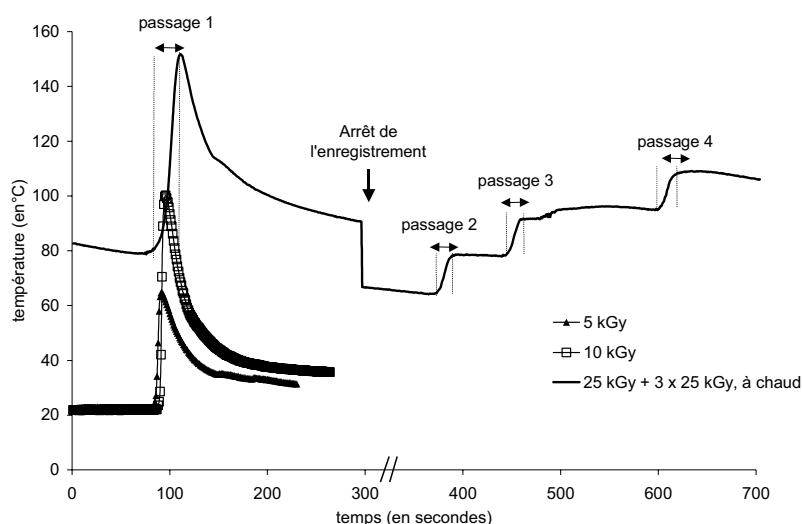


Figure III- 27 : Evolution de la température au sein d'échantillons d'EB600 au cours de la réticulation sous rayonnement ionisant, à différentes doses. Le décrochement de la courbe lors de la réticulation à une dose de 100 kGy est lié à un arrêt de l'enregistrement après le premier passage (afin de retirer une partie des échantillons).

Le profil d'évolution de la température interne du matériau est variable selon la dose : la température maximale atteinte est d'autant plus importante que la dose augmente. Il en est de même de la conversion qui augmente significativement avec la dose (Tableau III- 4). Compte-tenu de ces résultats, nous avons choisi d'appliquer, pour la réticulation de tous nos échantillons, la dose de 100 kGy par passages successifs de 25 kGy. Cette procédure permet d'atteindre des conversions raisonnables compatibles avec un bon niveau de performances mécaniques du matériau final, sans élévation trop importante de la température interne. En outre, ce choix est en accord avec les résultats de Glauser et al.⁽¹²⁹⁾ qui a démontré que cette dose et sa distribution sont optimales.

Relation entre conversion et propriétés thermomécaniques de l'EB600

Ayant choisi les conditions optimales d'irradiation, il était nécessaire de connaître la relation entre l'avancement de la réaction de réticulation (mesurée par IR), les paramètres du rayonnement et le comportement thermique et mécanique du matériau. Pour cela, les différents matériaux préparés dans différentes conditions d'irradiation ont été analysés du point de vue de leur comportement thermique et mécanique (Tableau III- 4, Figure III- 27 et Figure III- 28). Toutes les techniques utilisées pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques des matériaux sont détaillées dans la partie V consacrée aux techniques expérimentales. Le pic représentant la variation du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température est large et irrégulier particulièrement lorsque la conversion n'est pas totale (Figure III- 28). En outre, il évolue dans le temps.

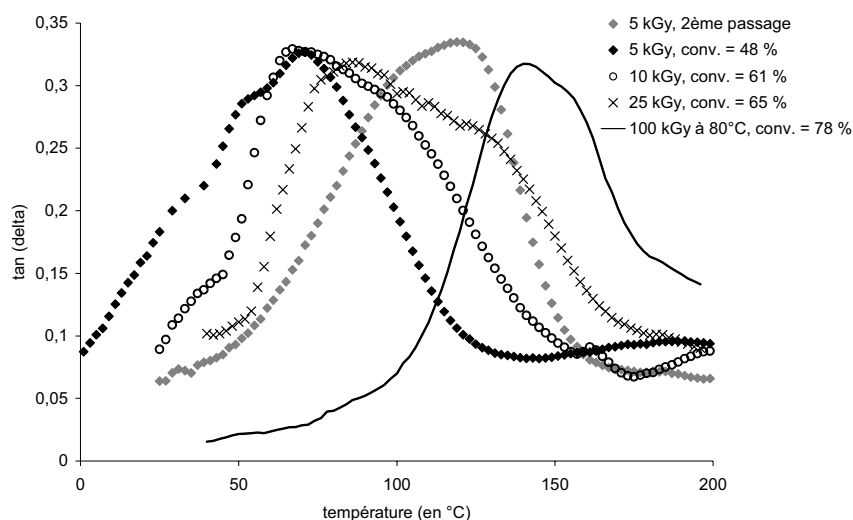


Figure III- 28 : Evolution du facteur d'amortissement ou $\tan \delta$ en fonction de la température, pour des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant, à différentes doses.

Conditions expérimentales : les analyses par DMA sont effectuées à 10°C / min, de 20 à 250°C.

Concernant l'allure large et irrégulière des pics, nous pouvons avancer deux raisons :

- ✓ La température appliquée à l'échantillon, lors de l'analyse DMA, entraînerait une poursuite de la réaction de réticulation de manière analogue à une "post-cuisson". Les radicaux générés initialement et occlus dans le matériau ^(130, 131) pourraient continuer à réagir. Par exemple, lors d'un deuxième passage de l'éprouvette réticulée à 5 kGy dans l'appareil de DMA, la nouvelle température de transition vitreuse $T_g(\tan \delta)$ est de 120°C, soit une augmentation de 50°C.
- ✓ Nous avons évoqué dans l'analyse de la littérature l'hétérogénéité des réseaux polymères obtenus par polymérisation radicalaire de matrices organiques, avec la formation de structures de type "microgels" ^(34, 35). Le terme "hétérogénéité" est utilisé ici pour décrire une large distribution des propriétés dans un même réseau, notamment des temps de relaxation. Ce type de structure particulière et le caractère hétérogène du matériau qui en découle seraient à l'origine de cette irrégularité du facteur d'amortissement, comme le souligne B. Defoort ⁽²⁰⁾.

Parallèlement à l'augmentation de la valeur de T_g mesurée au maximum de $\tan \delta$, l'augmentation de la valeur du module de conservation E' dans des domaines de températures supérieures à la température de transition, lorsque la dose de polymérisation augmente, est en accord avec l'augmentation du taux de réticulation et correspond à un perfectionnement de la structure du réseau (flèche de la Figure III- 29).

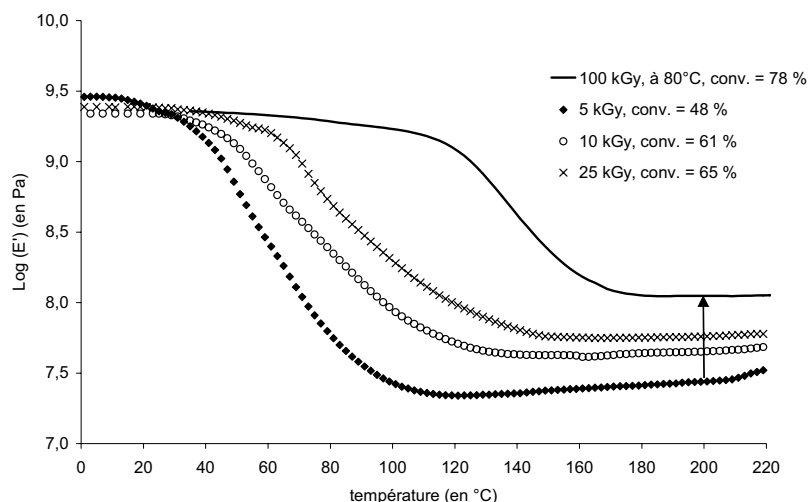


Figure III- 29 : Evolution du logarithme du module de conservation E' en fonction de la température, pour des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant, à différentes doses. Les analyses par DMA sont effectuées à 10°C / min, de 20 à 250°C

Ceci est confirmé par l'augmentation de la valeur de la température de transition vitreuse avec celle de la dose d'irradiation et donc de la conversion (Figure III- 30). Il a été démontré que, quelles que soient les conditions expérimentales (dose, débit de dose, température, géométrie des échantillons), il existe une relation bijective entre la température de transition vitreuse et la conversion chimique des fonctions réactives ⁽²⁰⁾.

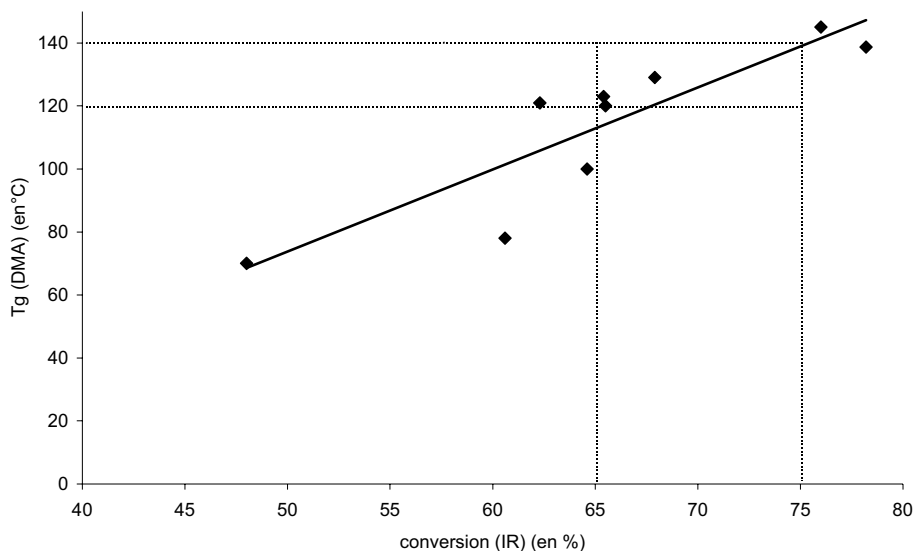


Figure III- 30 : Température de transition vitreuse (mesurée par DMA au sommet de $\tan \delta$) en fonction de la conversion en fonctions acrylate (mesurée par spectroscopie infrarouge) pour la matrice vinylester EB600

Nous avons également déterminé sur les matériaux réticulés les valeurs des modules en flexion et celles du facteur d'intensité de contrainte (Tableau III- 4).

Dose (kGy)	Conversion IR (%)	T _g (tan δ) (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module en flexion (MPa)	K _{Ic} (MPa.m ^{1/2})
5	48	70 *	Ep. non cassées	1480	0,96 ± 0,08
10	60,6	78 *	Ep. non cassées	2890	1,17 ± 0,07
25	64,6	100 *	154	3940	1,13 ± 0,05
100	65,4	123	-	-	0,79 ± 0,07
100	65,5	120	-	-	0,86 ± 0,07
100	67,9	129	144	3500	-
100	76	145	-	-	0,72 ± 0,07
100, à 80°C	78,2	145	142	3840	0,98 ± 0,07

Tableau III- 4 : Caractéristiques de l'EB600 réticulé sous rayonnement ionisant, à différentes doses.

(* le maximum du pic de $\tan \delta$ n'est pas un paramètre précis pour des réseaux dont la structure est hétérogène (pic large), c'est pourquoi nous avons relevé la valeur à la mi-hauteur du pic dans ces cas.)

Plus le matériau est réticulé, plus la valeur caractéristique de la ténacité est faible et plus celle du module en flexion augmente. Ceci est en accord avec le fait que le matériau est alors plus fragile. Une exception est à noter pour le matériau réticulé à 5 kGy, qui possède un K_{Ic} équivalent à celui du matériau réticulé à 100 kGy, à chaud. Ce matériau était collant à sa surface, lors du démoulage; sa trop faible conversion pourrait expliquer cette valeur anormale.

Le matériau réticulé à 100 kGy et à chaud présente un K_{Ic} supérieur à celui réticulé dans les mêmes conditions mais à température ambiante. Si cette valeur est fiable, le chauffage avant réticulation pourrait favoriser une structure particulière du réseau qui conduirait à une meilleure résistance à la fissuration.

Ainsi, le taux de conversion chimique des fonctions acrylate atteint généralement 65 à 76 % dans nos conditions de réticulation (pour une dose de 100 kGy distribuée en quatre passages de 25 kGy). La ténacité varie peu et sa valeur moyenne est de l'ordre de 0,8 MPa.m^{1/2}. Dans toute la suite des travaux sur le renforcement de la matrice vinylester, nous mesurons la conversion pour nous assurer que nous sommes bien situés dans le même domaine qui garantit une ténacité de référence égale à 0,8 MPa.

Caractéristiques du matériau vinylester non renforcé

Nous avons rassemblé ci-dessous les caractéristiques thermiques et mécaniques moyennes des matériaux d'une matrice vinylester réticulée par rayonnement ionisant à une dose de 100 kGy distribuée en quatre passages successifs de 25 kGy (Tableau III- 4).

- ✓ La température de transition vitreuse mesurée au maximum de $\tan \delta$ varie entre **120** et **140°C** selon la conversion comprise entre 65 à 75 %
- ✓ Le module en flexion est de l'ordre de **3500-3800 MPa**
- ✓ La contrainte à la rupture varie entre **80** et **140 MPa**
- ✓ L'allongement à la rupture est situé entre **3** et **5 %**
- ✓ La ténacité est de l'ordre de **0,8 MPa.m^{1/2}** (valeur référence)

5.2. Réticulation sous rayonnement ionisant des mélanges EB600 / BPA-Px

La réticulation de tous les mélanges a été effectuée sous faisceau d'électrons systématiquement à une dose de 100 kGy par quatre passages successifs de 25 kGy et les mélanges initiaux ont tous été effectués en présence de THF (voir partie 4.2).

Effet thermique et séparation de phase

La Figure III- 31 représente l'évolution de la température au cours de la réticulation pour trois matériaux : l'EB600 et deux mélanges EB600 / BPA-P20.

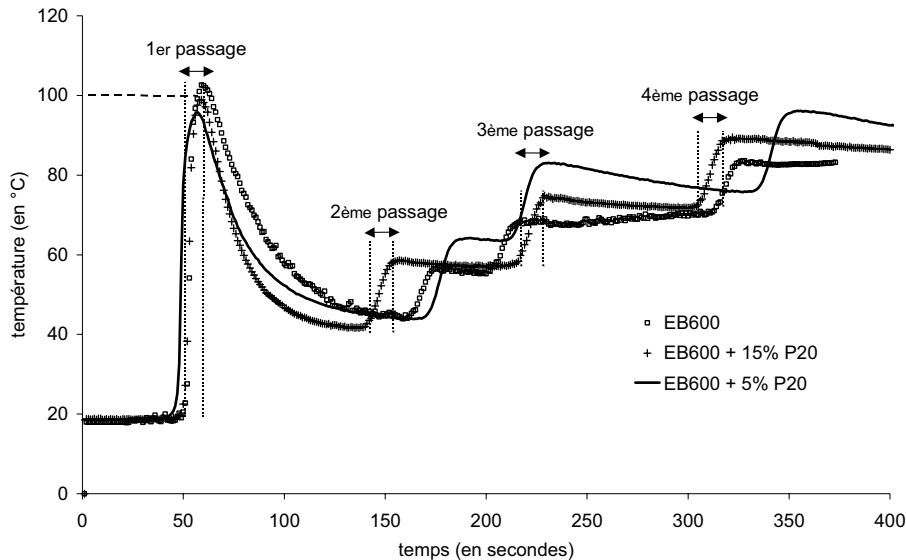
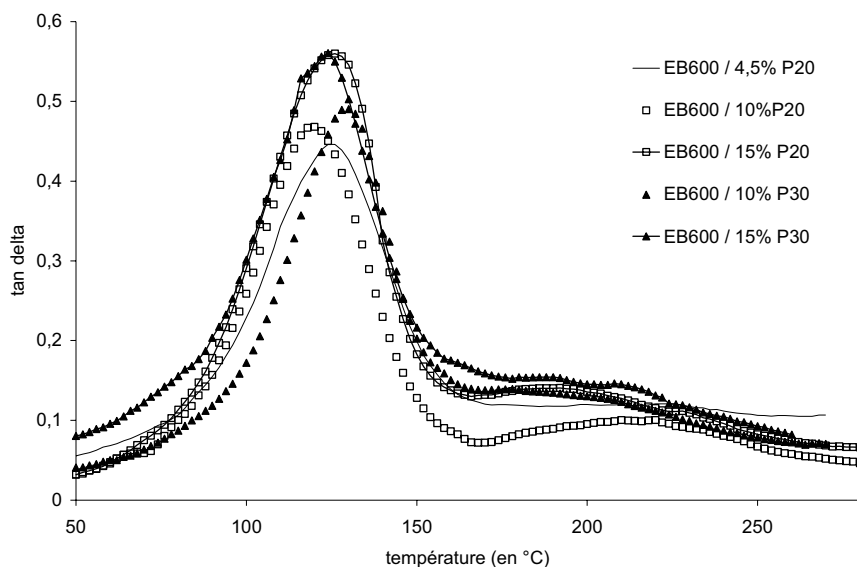


Figure III- 31 : Evolution de la température au sein d'un précurseur EB600 et de deux mélanges EB600 / BPA-P20, au cours de la réticulation sous rayonnement ionisant effectuée à une dose de 100 kGy en quatre passages de 25 kGy

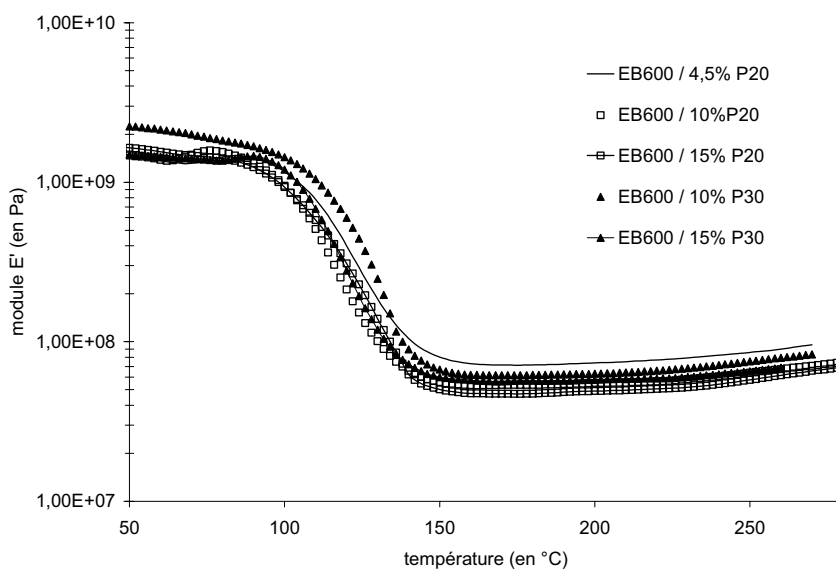
La température maximale atteinte est de l'ordre de 100°C, quel que soit la proportion en BPA-P20 dans le matériau. Il apparaît que l'addition d'un polymère inerte (jusqu'à 15 %) ne conduit pas à une diminution de la température interne du matériau durant le traitement sous faisceau d'électrons.

L'augmentation de température peut favoriser la compatibilisation du mélange précurseur / polymère thermoplastique. En effet, si l'on se réfère au diagramme de phase de ce type de mélanges (Figure III- 21), le système est miscible au-delà de 90°C. Il peut donc se produire une compétition entre les cinétiques respectivement de démixtion du mélange et de réticulation de la matrice vinylester. Néanmoins, comme nous avons montré qualitativement (partie 4.2) que la cinétique de démixtion est lente (quelques jours) alors que la réaction de réticulation est très rapide (quelques dizaines de secondes), nous pouvons supposer que le mélange n'a pas le temps nécessaire pour évoluer au cours du processus d'irradiation, c'est-à-dire que la séparation de phase initiale est figée par la réticulation. L'observation des matériaux réticulés confirme cette supposition car ils sont opaques. Cependant, nous

n'observons pas distinctement deux températures de transition vitreuse par analyse DMA. Un exemple des courbes obtenues est présenté dans la Figure III- 32.



(a)



(b)

Figure III- 32 : Evolution de tan delta (a) et du module E' (b) pour quelques matériaux EB600 / BPA-Px

Inertie du BPA-Px lors de l'irradiation sous faisceau d'électrons

L'effet du faisceau d'électrons sur le copolymère BPA-Px, comme sur le polyéthersulfone, a été étudié afin de s'assurer qu'il n'est pas détérioré lors de la réticulation. La valeur de la masse molaire moyenne en nombre du BPA-P30 (s3) (mesurée par CES) n'est pas modifiée après une irradiation à 200 kGy par passages de 25 kGy. En outre, l'analyse infrarouge du même polymère irradié à une dose totale de 600 kGy par passages successifs de 25 kGy démontre que le polymère n'a subi aucune transformation chimique détectable (les

spectres avant et après irradiation sont parfaitement identiques). Le thermoplastique est cependant légèrement jauni après irradiation à ces doses élevées sans que nous puissions proposer d'explication.

5.3. Propriétés thermomécaniques des matrices renforcées EB600 / BPA-Px

Les valeurs des températures de transition vitreuse de tous les matériaux préparés sont données en fonction du taux massique en BPA-Px dans la Figure III- 33 a et en fonction de la conversion dans la Figure III- 33 b.

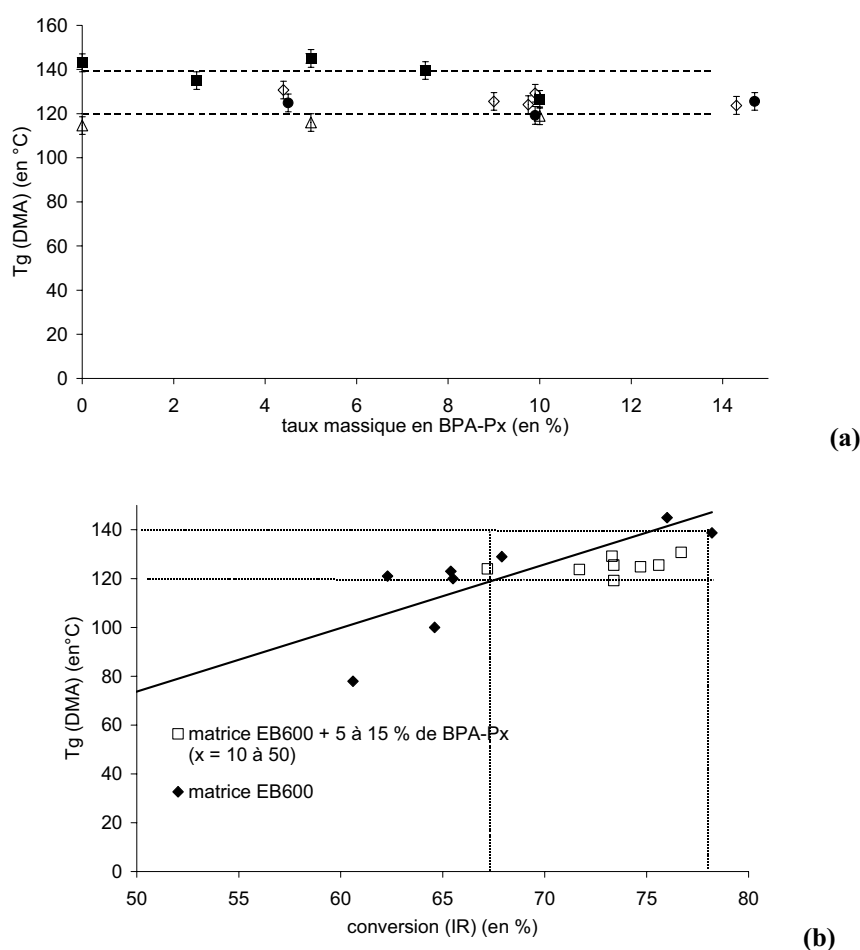


Figure III- 33 : Températures de transitions vitreuses des divers matériaux EB600 / BPA-Px réticulés sous rayonnement ionisant à une dose de 100 kGy (a) pour différents taux massiques en BPA-Px, (b) en fonction de la conversion mesurée par IR. Valeurs de T_g déterminées par DMA au maximum de $\tan \delta$

Comme pour la matrice EB600 seule, les valeurs de T_g augmentent avec la conversion et à conversion identique, elles sont peu modifiées par l'ajout de BPA-Px en quantité croissante.

Les valeurs des modules d'élasticité et des contraintes à la rupture obtenues lors d'essais mécaniques de rupture en flexion trois points sont présentées dans la Figure III- 34 et dans la Figure III- 35.

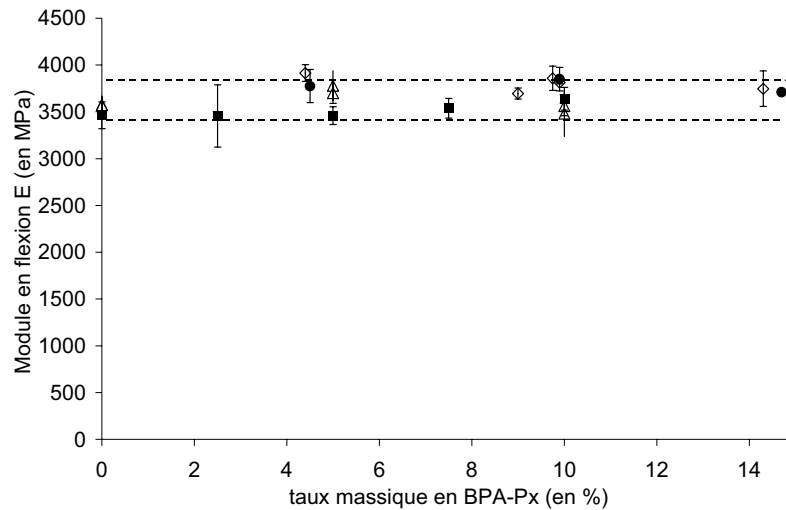


Figure III- 34 : Evolution du module d'élasticité en flexion dans la matrice vinylester avec l'addition de BPA-Px, pour des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant à une dose 100 kGy

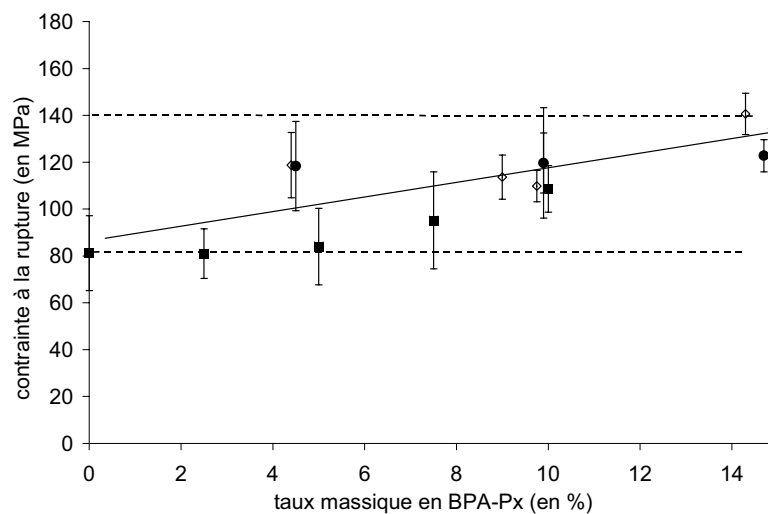


Figure III- 35 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion de la matrice vinylester avec l'addition de BPA-Px, pour des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant à une dose de 100 kGy

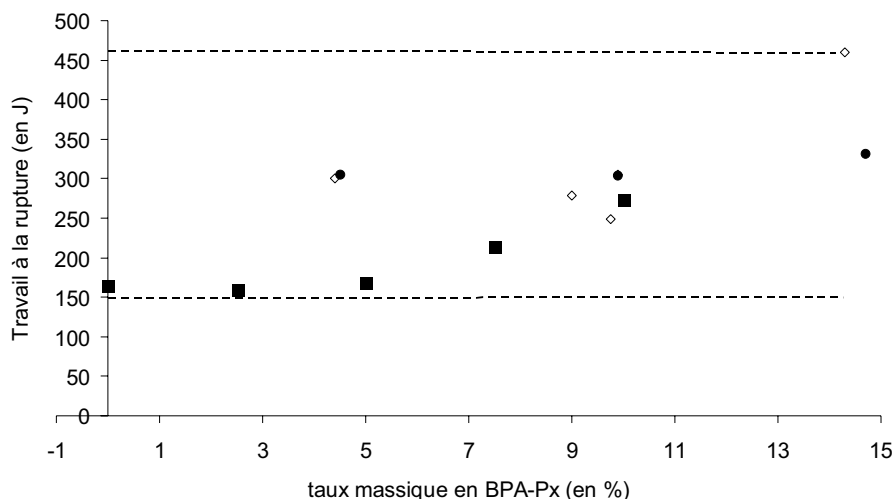


Figure III- 36 : Evolution du travail à la rupture en flexion de la matrice vinylester avec l'addition de BPA-Px, pour des matériaux réticulés sous rayonnement ionisant à une dose de 100 kGy

Les caractéristiques mécaniques sont également comparables à celles de la matrice pure : le module en flexion est de l'ordre de 3500 à 4000 MPa et la contrainte à la rupture est de l'ordre de 80 à 140 MPa. Néanmoins, ce dernier paramètre semble augmenter avec l'ajout de BPA-Px (ce qui est la traduction d'une meilleure résistance à la rupture). La flèche est toujours de l'ordre de 3 à 5 mm. De plus, Le travail à la rupture augmente de 150 J à 450 J lorsque 15 % de BPA-Px est ajouté (Figure III- 36).

Ainsi, l'incorporation de BPA-Px dans la matrice vinylester n'a pas d'impact négatif sur les performances mécaniques du matériau final.

5.4. Evaluation de la ténacité des matériaux EB600 / BPA-Px

Les tests de ténacité sur des éprouvettes de flexion à entaille latérale (SENB) sont détaillés dans la partie V consacrée aux techniques expérimentales. Les résultats de tous nos essais de mesure de ténacité sont récapitulés dans le Tableau III- 5.

L'ensemble de ces résultats démontre qu'il y a une amélioration notable de la ténacité du matériau lorsque le copolymère BPA-Px est incorporé dans la matrice vinylester (de l'ordre de 86 % d'augmentation pour les valeurs de K_{Ic} les plus élevées). Dès l'incorporation de 5 % de BPA-Px, la ténacité est améliorée d'au moins 40 % et comme déjà observé par McGrath et al. ⁽¹²⁰⁾, les copolymères BPA-P20 et BPA-P30 contribuent le plus fortement à l'amélioration de la ténacité des matériaux.

	Taux en BPA-Px (%)	M _n (g/mol)	Durée de stabilisation avant réticulation (jours)	Conversion IR (%)	K _{Ic} (MPa.m ^{1/2})	ΔK _{Ic}
référence	0	-	-	76	0,8 ± 0,07	0
BPA-P10	5	4 000	1	70,6	1,12 ± 0,08	+ 40 %
	5	4 000	29	76,7	1,19 ± 0,11	+ 48 %
BPA-P20	5	5 000	1	66,5	0,93 ± 0,03	+ 16 %
	10	5 000	1	75,8	0,95 ± 0,08	+ 19 %
	5	15 000	8	74,7	1,28 ± 0,06	+ 60 %
	10	15 000	8	73,4	1,37 ± 0,07	+ 71 %
BPA-P30	15	23 000	8	73,4	1,46 ± 0,08	+ 82 %
	2,8	11 000	3	70,3	0,93 ± 0,02	+ 16 %
	5	8 000	1	70,1	1,10 ± 0,07	+ 38 %
	10	8 000	1	72,6	1,26 ± 0,06	+ 58 %
	9	8 000	29	75,6	1,36 ± 0,07	+ 70 %
BPA-P40	10	20 000	3	73,3	1,40 ± 0,07	+ 75 %
	14	29 000	3	71,7	1,49 ± 0,07	+ 86 %
	5	7 000	1	75,4	1,15 ± 0,06	+ 44 %
BPA-P54	5	25 000	1	74,5	1,17 ± 0,08	+ 46 %
	10	3 000	3	67,2	1,31 ± 0,08	+ 64 %

Tableau III- 5 : Récapitulatif des facteurs d'intensité de contrainte K_{Ic} obtenus pour différentes matrices EB600 / BPA-Px

Si l'on analyse plus en détail cette amélioration de la résistance à la fissuration, plusieurs paramètres importants doivent être considérés :

- ✓ La masse molaire du copolymère additif
- ✓ La quantité en copolymère ajoutée
- ✓ La proportion en groupes oxyde de phosphine présents dans le copolymère
- ✓ La morphologie du système matrice vinylester / copolymère BPA-Px

Nous allons donc étudier plus en détail chacun de ces paramètres afin de bien mettre en évidence leurs effets respectifs.

Effet de la masse molaire du copolymère

L'influence de la valeur de la masse molaire du copolymère est relativement complexe puisque cet effet est également dépendant du taux en oxyde de phosphine. En effet, lors de l'incorporation de 5 % de copolymère BPA-P20, l'augmentation du facteur K_{Ic} est d'environ 40 % pour des valeurs de M_n variant de 5000 à 15000 g/mol, alors que le K_{Ic} reste constant pour des copolymères BPA-P40 ajouté à 5 % et de valeurs de M_n très différentes. Dans le

premier cas, l'effet observé peut également être lié au temps de démixtion alors que dans le second, les mélanges restent miscibles en raison de la forte proportion en oxyde de phosphine.

Généralement, nous pouvons supposer que plus la masse molaire est élevée, plus la démixtion est favorisée (comme dans le cas des mélanges DGEBA / PES) ; c'est le principal phénomène qui devrait être observé. Malheureusement, dans notre cas, nous n'avons pas pu le mettre en évidence en raison de la difficulté à établir les diagrammes de phase des mélanges précurseur vinylester / BPA-Px.

Effet de la quantité en copolymère

L'évolution du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la proportion en copolymère ajouté dans le précurseur est représentée Figure III- 37. Plus la quantité en copolymère BPA-Px est élevée, plus la ténacité est améliorée. En outre, il semble que, au-delà de trois jours de stabilisation de la démixtion avant réticulation, le comportement soit identique.

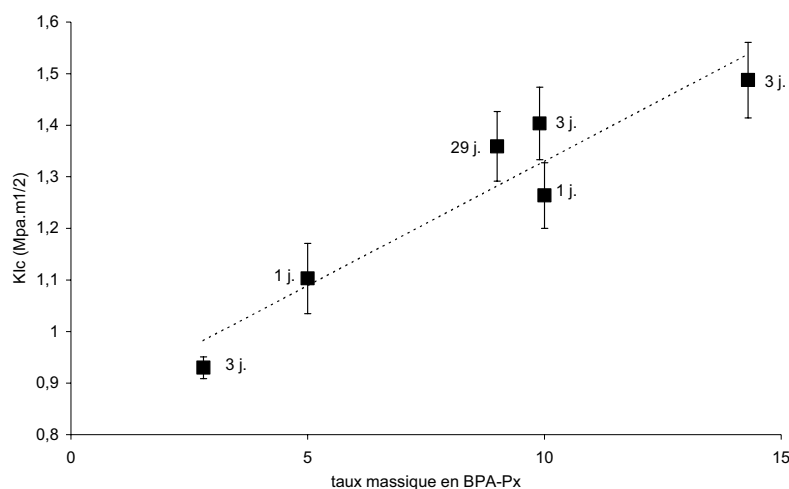


Figure III- 37 : Evolution du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la quantité en copolymère dans le matériau, pour divers mélanges EB600 / BPA-P30 (Les temps de démixtion en jours sont précisés à côté des points représentatifs)

Effet de la proportion en groupes oxyde de phosphine

L'évolution de la ténacité en fonction de la proportion molaire x en groupes oxyde de phosphine (exprimée en pourcentage) est représentée dans la Figure III- 38.

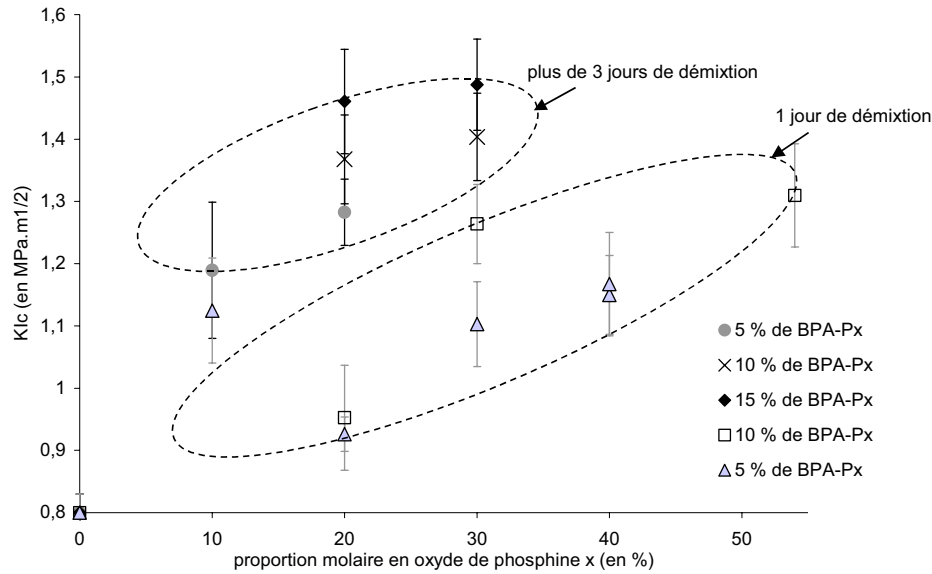


Figure III- 38 : Evolution du facteur d'intensité de contrainte en fonction de la proportion en phosphine x dans le copolymère BPA-Px, le temps de démixtion est soit de 1 jour, soit de plus de 3 jours

Dans des conditions expérimentales identiques, plus la proportion en groupes oxyde de phosphine est importante, plus la ténacité est améliorée. Ainsi, les interactions fortes créées entre la matrice vinylester et le copolymère BPA-Px par l'intermédiaire de liaisons hydrogène sont fondamentales dans l'amélioration de la ténacité du matériau.

Dans ce cas également, le temps de stabilisation de la démixtion semble jouer un rôle non négligeable. Une augmentation de ce temps de 1 jour à 3 jours améliore notablement la ténacité du matériau final.

Effet de la cinétique de démixtion du système matrice vinylester / renfort

La Figure III- 39 présente de manière comparative les différents facteurs d'intensité de contrainte K_{Ic} mesurés selon le temps de démixtion de la formulation initiale. Cette comparaison démontre que, plus le temps de stabilisation de la démixtion est important, plus la ténacité est améliorée.

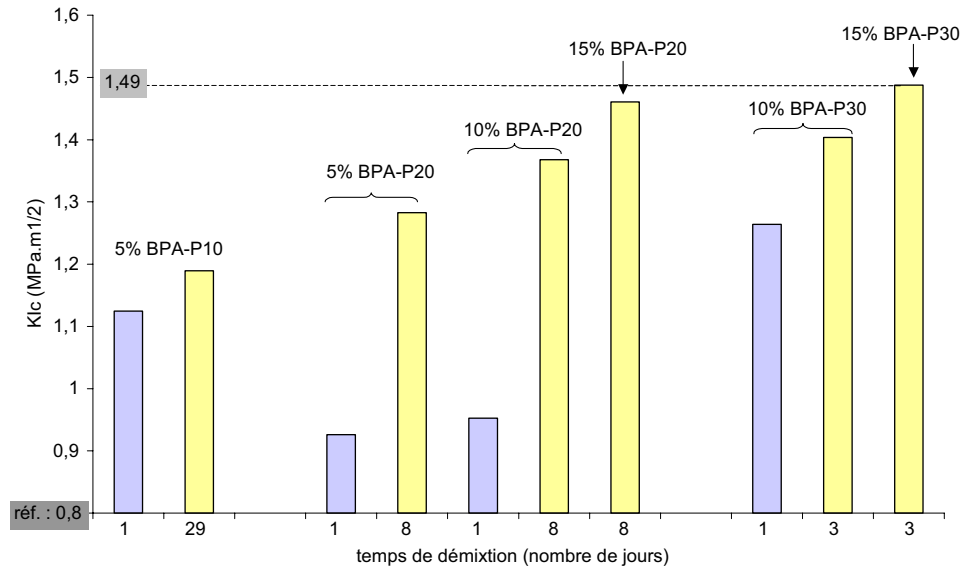


Figure III- 39 : Evolution du facteur d'intensité de contrainte en fonction du temps de démiction

Parmi toutes les observations que nous venons de décrire, deux peuvent paraître contradictoires. En effet, plus la proportion en oxyde de phosphine est importante, plus la miscibilité du système est améliorée. Or la ténacité est également notablement améliorée par une bonne démiction du système mais également par une plus grande proportion en oxyde de phosphine. Ceci pourrait être attribué au fait qu'il est nécessaire de provoquer une démiction pour que le copolymère se comporte comme un renfort de la matrice. Mais il faut également une bonne interaction entre les deux phases obtenues pour que ce renfort soit efficace (c'est-à-dire pour qu'il y ait un bon transfert des contraintes) ; cette dernière remarque pourrait expliquer l'intérêt d'augmenter la proportion en oxyde de phosphine afin de favoriser les interactions spécifiques entre le copolymère et la matrice vinylester.

Un autre point important à contrôler est la morphologie du matériau et notamment la taille des éventuels nodules formés lors de la démiction. En effet, ce facteur essentiel permet d'optimiser l'effet du renfort, comme nous l'avons évoqué dans les chapitres précédents.

Afin de relier les propriétés mécaniques observées pour nos matériaux à leur morphologie, nous avons analysé par différentes techniques nos échantillons et tenté de déterminer les tailles caractéristiques des éléments de cette morphologie (nodules ou parties de la phase co-continue).

5.5. Morphologie des matériaux EB600 / BPA-Px

Observation par microscopie électronique

L'observation d'échantillons polis par MEB et d'échantillons ultramicrotomés par MET n'a pas permis de caractériser une morphologie spécifique ; aucune structure particulière n'est visible par ces deux techniques de microscopie électronique.

Les faciès de rupture des éprouvettes SENB ont été observées par MEB. La surface du matériau EB600 est parfaitement lisse. Par contre, nous constatons que l'ajout de thermoplastique BPA-Px change la structure de cette surface, dans le cas où la durée de démixtion est suffisamment longue (8 jours) (Figure III- 40).

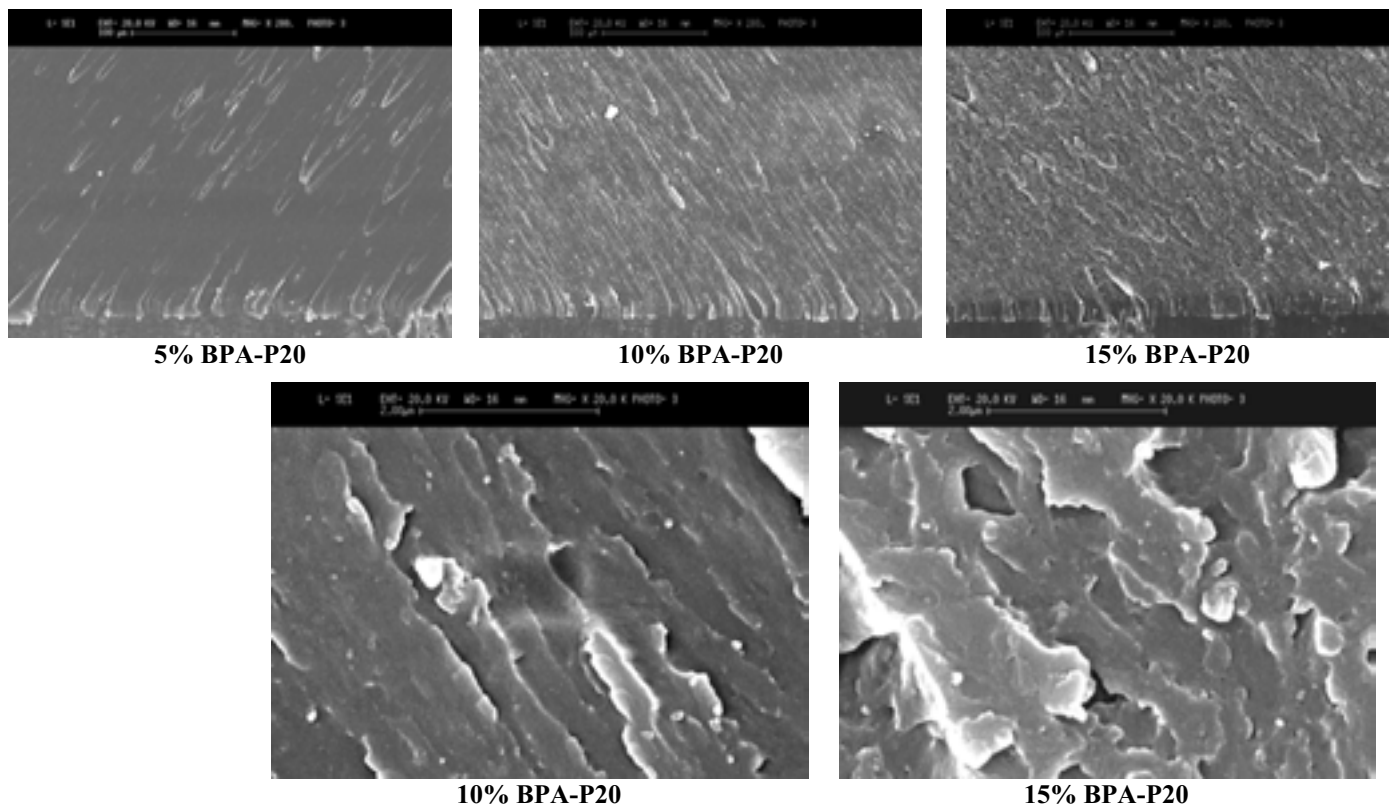


Figure III- 40 : Images MEB des surfaces de rupture des matériaux EB600 / BPA-P20 réticulés après 8 jours de démixtion

Par exemple, plus il y a de BPA-P20 dans la matrice vinylester et plus la structure du matériau apparaît rugueuse et déchiquetée ; les "rayures" observées sont de moins en moins nettes. Nous n'observons pas distinctement de nodules de copolymère thermoplastique ce qui signifie que la répartition du thermoplastique dans la matrice ne peut pas être clairement établi par cette technique. Le contraste est uniquement topographique c'est-à-dire que seuls les reliefs de la surface sont observables. Ceux-ci dépendent beaucoup du matériau. Dans la

majorité des observations, la surface est lisse et des rayures sont visibles à l'amorce de la rupture, ces rayures partent dans deux directions à 45° de la préfissure et disparaissent progressivement (comme illustré sur la Figure III- 41) ce qui traduit une rupture fragile.

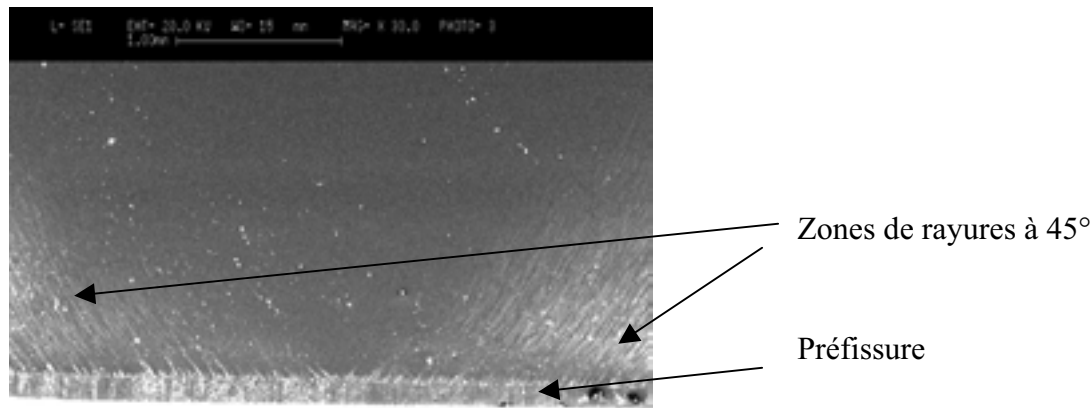


Figure III- 41 : Images MEB de la surface de rupture du matériau EB600 + 14% BPA-P30, 3 jours de démixtion avant réticulation (x 30)

Dans quelques surfaces d'éprouvettes, nous avons parfois observé des tâches plus claires dues à la présence de particules claires (Figure III- 42) (ce sont notamment les éprouvettes contenant du BPA-P10, stabilisées pendant un et 29 jours avant réticulation, et du BPA-P30, stabilisées pendant 29 jours avant réticulation).

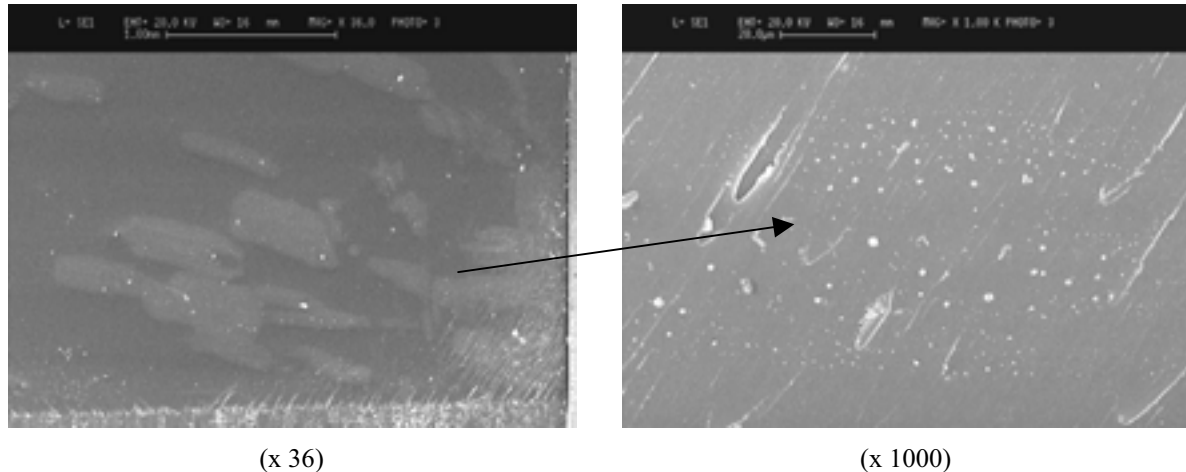


Figure III- 42 : images MEB de la surface de rupture du matériau EB600 + 9% BPA-P30 réticulé après 29 jours de démixtion

Ces taches présentes dans certaines surfaces de rupture pourraient provenir de zones plus riches en thermoplastique. Néanmoins, comme le faciès de rupture de la matrice non renforcée comportait également quelques taches analogues, celles-ci proviendraient donc plus vraisemblablement de pollutions lors de la métallisation du faciès de rupture.

Ainsi, dans toutes nos observations, le faciès est relativement lisse avec la présence de rayures à l'amorce de la fissure partant dans deux directions à 45° depuis le centre de la

préfiabilité. Seuls les matériaux contenant de 5 à 15 % de BPA-P20 et réticulés une semaine après leur préparation présentent une structure particulière qui varie en fonction de la proportion en copolymère (Figure III- 40).

Les techniques de microscopie électronique ne nous ont pas permis de conclure définitivement sur la morphologie des matériaux. Deux autres techniques peuvent être envisagées pour tenter de répondre à cette question : la microscopie à force atomique et la diffusion des rayons X.

Analyse de la morphologie par diffusion des rayons X

Dans le cas d'une structure homogène en taille de particules, la technique de diffusion aux rayons X permet de déterminer une valeur caractéristique de taille de nodules lorsque celle-ci est de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Cette technique ne nous a malheureusement pas permis de conclure.

En effet, aucune taille caractéristique n'a été détectée en analysant deux films opaques d'épaisseur inférieure à un millimètre, à deux longueurs échantillon-détecteur différentes (65 et 106 cm).

Film 1 : 10 % de BPA-P20 (s17)

Film 2 : 15 % de BPA-P20 (s23)

Ces films diffusent bien les rayons X mais sans révéler une organisation particulière (décroissance continue de l'intensité en fonction du vecteur d'onde). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées.

- ✓ La première est que la taille des nodules est supérieure à 60 nm qui est la limite maximale de détection de cette technique.
- ✓ La deuxième est que la structure n'est pas suffisamment homogène en tailles pour donner une réponse exploitable, c'est-à-dire un anneau de diffusion caractéristique.
- ✓ En outre, le contraste est aussi un élément fondamental et il provient de la différence de densité électronique entre les deux composés mélangés. Étant donné la structure des deux composés, il est possible que ce contraste ne soit pas suffisant pour l'obtention d'un signal caractéristique.

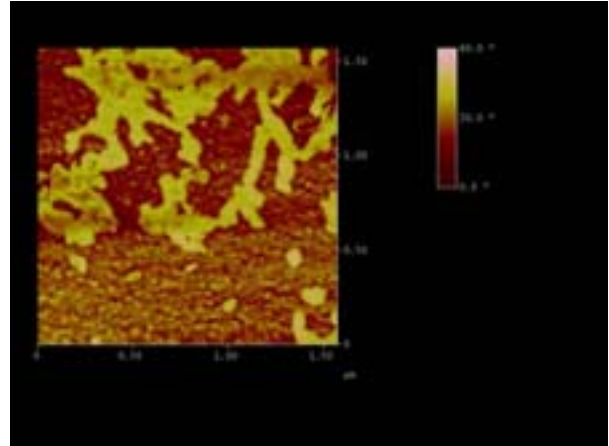
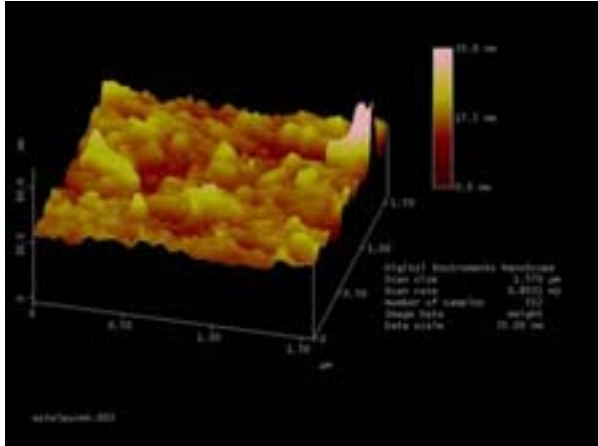
Observation par microscopie à force atomique

Les faciès de rupture observés par MEB (Figure III- 40) ont également été observés par microscopie à force atomique (AFM) (Figure III- 43). Cette technique nous a permis d'analyser de manière plus précise la morphologie du matériau :

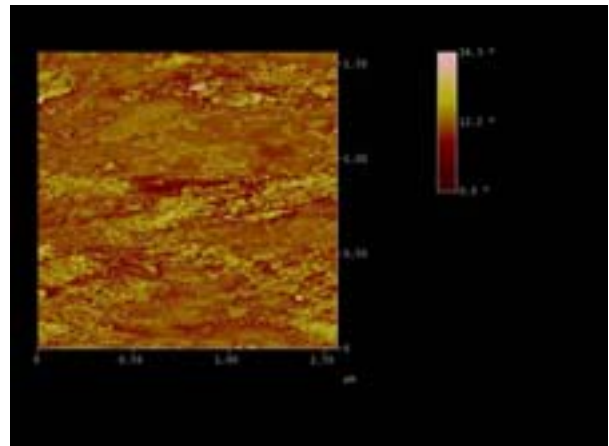
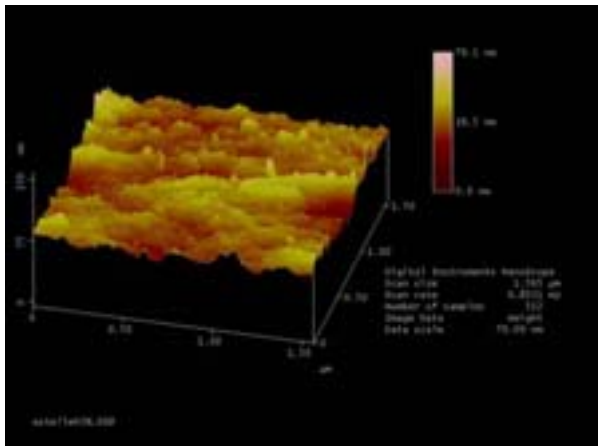
- ✓ La matrice EB600 est constituée d'une structure régulière constituée de grains de taille de l'ordre de 20-40 nm. La hauteur maximale est de 35 nm dans le cliché (a), ce qui correspond à la taille des grains. Des zones de forme discontinue et de nature différente (plus rigide) sont présentes en surface, elles proviendraient d'impuretés déposées sur la surface. L'aspect granulaire de la matrice vinylester non renforcée confirmerait la formation d'une structure de type "microgels" ^(34, 35) lors de la réticulation radicalaire sous rayonnement ionisant. La taille moyenne des grains est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour des matériaux formés à base du mélange diméthacrylate de bisphénol A tétra-éthoxylé + 20 % de styrène réticulé thermiquement en présence d'un amorceur diazoïque ⁽³⁴⁾. La "rugosité" de surface matérialise une fluctuation de densité de réticulation et explique la largeur du pic de $\tan \delta$ (Figure III- 28, p.146).
- ✓ La matrice EB600 / 5 % de BPA-P20 est formée de deux zones distinctes :
 - la première est constituée de grains semblables à ceux observés dans la matrice "pure", mais les tailles sont plus faibles (de l'ordre 10-20 nm). La profondeur maximale est de 80-100 nm ce qui traduit la superposition de différentes couches de grains et qui est visible sur le cliché (b).
 - la deuxième zone est très lisse, sans grains apparents et elle est répartie dans la surface de telle sorte qu'une direction privilégiée apparaît (certainement le sens de la propagation de la rupture). Il y aurait eu un "étirement" du matériau dans cette direction lors de la rupture. Cette dernière zone est en proportion la moins importante dans le matériau.
- ✓ Les matrices EB600 / 10 % de BPA-P20 et EB600 / 15 % de BPA-P20 sont constituées de grains de taille plus importante (de 80 à 200 nm). La différence principale entre ces deux matrices est la hauteur maximale car elle augmente avec l'ajout de BPA-P20 (de 150-300 nm (cliché (c)) à 300-400 nm (cliché (d))).

Ainsi, ces observations sembleraient indiquer qu'il y aurait un début d'apparition de morphologie de type "co-continue" pour un taux massique en BPA-P20 de 5 % (la zone "lisse" serait riche en BPA-P20). Puis la structure seraient constituée de grains d'EB600

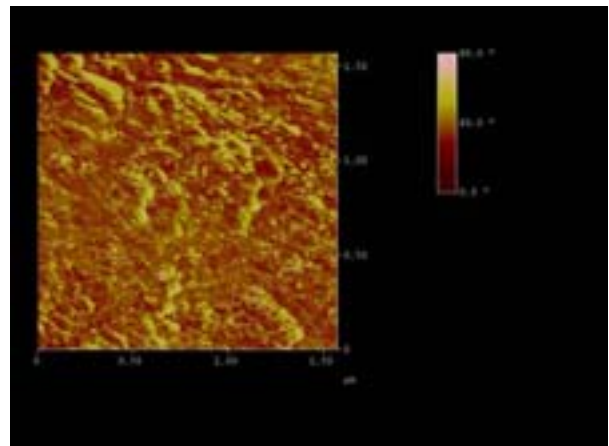
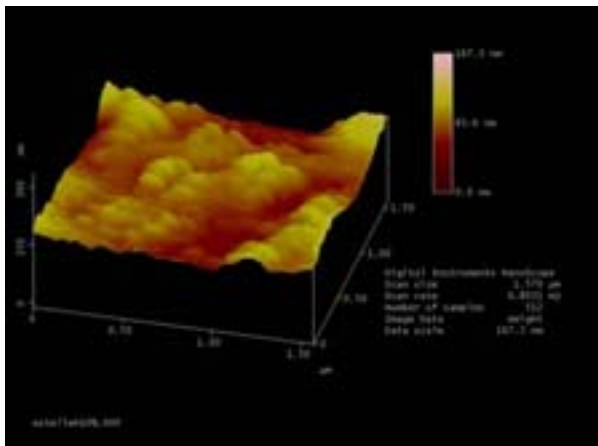
enrobés dans une matrice continue riche en BPA-P20 pour des taux massiques en BPA-P20 de 10 et 15 %. Cette morphologie pourrait expliquer l'amélioration de la ténacité de ces matrices. En outre, les tailles relativement faibles des différentes structures observées (toutes inférieures à 500 nm) pourraient favoriser l'efficacité du renforcement.



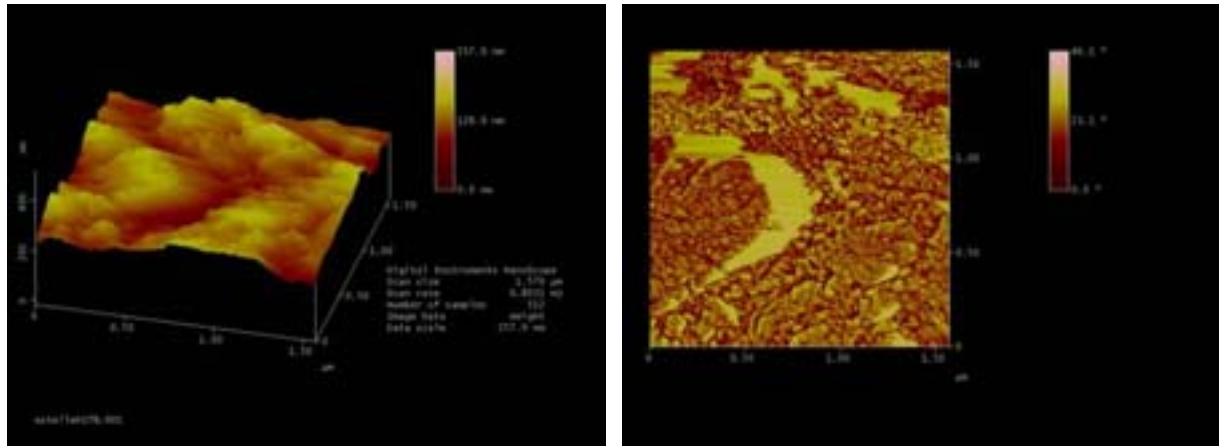
a) Matrice EB600



b) Matrice EB600 + 5 % de BPA-P20



c) Matrice EB600 + 10 % de BPA-P20



d) Matrice EB600 + 15 % de BPA-P20

Figure III- 43 : Observation par AFM des faciès de rupture des matrices EB600 + BPA-P20. Les clichés de gauche présentent l'évolution du relief de la surface et ceux de droite présentent l'évolution de la phase

6. Conclusion

Contrairement aux matrices époxyde, le mélange de polyéthersulfone avec un précurseur vinylester est non miscible. Nous avons donc dû envisager d'utiliser d'autres types de thermoplastiques présentant nécessairement une température de transition vitreuse élevée. Dans cette optique, des copolymères constitués partiellement de groupements sulfone et oxyde de phosphine ont été sélectionnés car ils conduisent à des mélanges miscibles avec la matrice vinylester dans certaines conditions de température et de composition. Nous avons donc synthétisé de tels copolymères afin de les utiliser et de tester leurs effets.

Notre étude nous a permis de préparer des mélanges entre un précurseur vinylester et ce nouveau thermoplastique. Nous pouvons contrôler la séparation de phase par une simple variation de la proportion en groupes oxyde de phosphine du copolymère synthétisé. La présence de liaisons hydrogène entre ces groupes oxyde de phosphine et les fonctions hydroxyle de la matrice favorisent certainement la miscibilité du mélange.

Par réticulation sous rayonnement ionisant du système vinylester renforcé par un thermoplastique adéquat, nous obtenons des matériaux aux propriétés thermiques et mécaniques comparables à celles du matériau non renforcé. Par contre, la mesure du facteur d'intensité de contrainte des matériaux permet de conclure à une amélioration notable de la ténacité lorsque ce copolymère est ajouté. L'observation des faciès de rupture de ces

matériaux par MEB et par AFM nous permet de corrélérer les résultats mécaniques et la morphologie. La démixtion au sein de l'échantillon conduit à la formation de nodules de taille très inférieure au micromètre. Etant donné cette gamme de tailles, il ne nous a pas été possible de caractériser formellement l'évolution de la démixtion du mélange avec l'ajout de BPA-Px. Dans le cas de l'ajout de BPA-P20, il semblerait que l'inversion de phase se produise pour un taux de 5 % massique en thermoplastique, puis le matériau serait constitué de grains riches en matrice vinylester enrobés de zones riches en BPA-P20.

Finalement, la ténacité semble être améliorée par trois facteurs essentiels :

- ✓ une nécessaire démixtion du thermoplastique au sein de la matrice
- ✓ une bonne adhérence entre thermoplastique et thermodurcissable
- ✓ des tailles de la démixtion matrice vinylester / thermoplastique inférieures à 500 nm.

7. Références bibliographiques :

110. Sandner B.; Schreiber R. S., *Makromol. Chem.*, Vol. 193, p. 2763-2770 (1992)
111. Rao B. S.; Madec P. J.; Maréchal E., *Polymer Bulletin*, Vol. 16, p. 153-157 (1986)
112. Sheng Wang, Qing Ji, C. N. Tchatchoua, A. R. Shultz, J. E. McGrath, *Polymer Preprints*, Vol.39, n° 2, p. 737-738 (1998)
113. Sheng Wang, Qing Ji, C. N. Tchatchoua, A. R. Shultz, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci.*, Part. B: Polymer physics, Vol. 37, p. 1849-1862 (1999)
114. S. Wang, H. Zhuang, H. K. Shobba, T.E. Glass, M. Sankarapandian, Qing Ji, A.R. Schultz, J.E. McGrath, *Macromolecules*, Vol.34, p. 8051-8063 (2001)
115. Goodwin N.J., Handerson W., Nicholson B.K., *Inorganica Chimica Acta*, p. 113-118 (2002)
116. Jianli Wang, Sheng Wang, H. Kang, Qing Ji, Ojin Kwon, J.E. McGrath, T.C. Ward, *Polymer Preprints*, Vol. 39, n° 2, p. 737-738 (1998)
117. Jianli Wang, Sheng Wang, H. Kang, Qing Ji, Ojin Kwon, J.E. McGrath, T.C. Ward, *Polymeric Materials Science and Engineering*, Vol. 79, p. 184-185 (1998)
118. Jianli Wang, Sheng Wang, Qing Ji, Ojin Kwon, J.E. McGrath, *Proceedings of the annual meeting- Adhesion Society 21st*, 434-436 (1998)
119. Sheng Wang, Jianli Wang, Qing Ji, A. R. Shultz, T. C. Ward, J. E. McGrath, *Polymer Preprints*, Vol. 39, No.2, p. 384-385 (1998)
120. Sheng Wang, Jianli Wang, Qing Ji, A. R. Shultz, T. C. Ward, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci.*, Part. B: Polymer physics, Vol. 38, 2409-2421 (2000)
121. D.A. Canelas, K.J. Abbey, E. Fentress, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 86, p. 821-843 (2002)
122. J.B. Rose, *Polymer*, Vol. 15, p. 456-465 (1974)

123. "Comprehensive Polymer Science", Vol. 3, chapitre "Synthesis by step polymerization, polysulfones", Fabrizio Parodi, édition Pergamon (1989)
124. "La polymérisation, principes et applications", chapitre 2 "polycondensation", G. Odian (1994)
125. R. Viswanathan, B.C. Johnson, J.E. McGrath, *Polymer*, Vol. 25, p.1827-1836 (1984)
126. D.J. Riley, A. Gungor, S.A. Srinivasan, M. Sankarapandian, C. Tchatchoua, M.W. Muggli, T.C. Ward, J.E. McGrath, *Polymer Engineering and Science*, Vol.37, n° 9, p. 1501-1511 (1997)
127. C.D. Smith, H. Grubbs, H.F. Webster, A. Gungor, J.P. Wightman, J.E. McGrath, *High Performance Polymer*, Vol. 3, n° 4, p. 211-229 (1991)
128. Mehnert R., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 105, p. 348-358 (1995)
129. Thèse de Thierry Glauser, "Electron beam curing of thermoset resins for composites" (1999)
130. Zhu S., Tian Y., Hamielec A.E., Eaton D.R., *Macromolecules*, Vol. 23, p. 1144-1150 (1990)
131. Best M.E., Kasai P.H., *Macromolecules*, Vol. 22, p. 2622-2627 (1989)



**CONCLUSION
GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

Conclusion générale

L'amélioration de la ténacité des matrices polymérisées sous rayonnement ionisant est l'un des points clés pour permettre l'accroissement des performances des matériaux composites correspondants à un niveau équivalent à celles des meilleurs matériaux mis en œuvre par voie thermique. En effet, la faible ténacité de ce type de matrice entraîne une plus grande fragilité du matériau qui peut générer une rupture anticipée et une sensibilité plus importante aux contraintes internes. Une matrice fragile limite donc les performances du matériau composite associé, quel que soit le niveau d'adhésion fibre / matrice.

La première partie du travail exposé a consisté à étudier la résistance à la fissuration de matrices époxydes réticulées thermiquement et sous rayonnement ionisant. Ceci nous a permis de bien établir les différences de caractéristiques des matériaux obtenus par ces deux processus de réticulation. Les meilleures matrices époxy-amine réticulées thermiquement ont des facteurs d'intensité de contrainte K_{Ic} pouvant atteindre jusqu'à $1,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Ces valeurs sont généralement obtenues industriellement par addition, dans la matrice, d'un thermoplastique haute performance de type polyéthersulfone. Dans le cas de matériaux analogues réticulés sous rayonnement ionisant, plusieurs polyéthersulfones de masses molaires différentes ont été incorporés dans la matrice, cette addition conduit à un accroissement moyen de la ténacité de 30 % lors de l'ajout de 20 % de thermoplastique, soit une valeur du facteur d'intensité de contrainte augmentant de 0,6 à $0,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Les résultats démontrent également le lien direct entre la morphologie du matériau et ses caractéristiques mécaniques : la formation d'une structure hétérogène est à l'origine de l'accroissement de la résistance à la fissuration quel que soit le processus de réticulation employé. La structure la plus favorable s'avère être celle d'un réseau formé de deux phases co-continues.

De même que les matrices époxydes, les matrices acrylates polymérisables sous rayonnement présentent des ténacités faibles, avec un facteur d'intensité de contrainte variable de 0,6 à $0,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ selon la nature chimique de la matrice. L'incorporation d'un thermoplastique est toujours la solution envisagée pour pallier ce problème mais l'incompatibilité du mélange entre une matrice époxy acrylate et le polyéthersulfone nous a conduit à développer, dans une deuxième partie, l'utilisation d'un thermoplastique compatible

des précurseurs acrylate et présentant une structure proche du polyéthersulfone. Ainsi, la matrice époxy acrylate considérée a été renforcée par un copolymère statistique dont une partie des motifs unitaires est analogue à ceux du polyéthersulfone et l'autre partie à ceux du poly(arylène éther oxyde de triphénylphosphine). La cause de la compatibilité de ce mélange est certainement la formation de liaisons hydrogène entre la fonction oxyde de phosphine de ce polymère et les liaisons hydroxyle du précurseur vinylester. L'incorporation de ce thermoplastique a permis d'obtenir des matrices à ténacité optimisée avec des valeurs de facteur d'intensité de contrainte de l'ordre de $1,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ lors de l'ajout de 15 % de thermoplastique. Les matériaux renforcés présentent des morphologies soit de grains de tailles inférieures à 500 nm, soit de phases co-continues suivant le taux d'incorporation. Pour un taux particulier (supérieur à 10 %), la structure morphologique semble être des nodules riches en matrice vinylester entourés d'une phase riche en thermoplastique. Cette morphologie particulière semble la plus efficace au renforcement du matériau.

Perspectives

L'application principale du type de matrice que nous avons étudié dans nos travaux est la fabrication de structures devant résister à des pressions internes très élevées (réservoirs de fusées, sphères de stockage de gaz comprimés, corps de missiles). La mise en œuvre des matériaux composites correspondants est réalisée par enroulement filamentaire ce qui permet de fabriquer des pièces de grandes dimensions ^(132, 133). La polymérisation réticulante de la structure bobinée peut ensuite être effectuée par traitement thermique ou sous rayonnement ionisant.

Néanmoins, le problème essentiel des matériaux composites obtenus par polymérisation sous rayonnement ionisant est la faiblesse de leurs propriétés transverses et l'une des voies d'amélioration de ces propriétés est d'optimiser la ténacité (ou résistance à la propagation de fissures) des matrices organiques employées, ce qui était l'objectif de notre projet.

Ainsi, l'extrapolation de nos résultats au matériau composite est la suite logique de nos travaux. En effet, il est important de tester des matériaux composites constitués de notre matrice vinylester formulée afin de déterminer l'effet bénéfique du renforcement sur leurs propriétés mécaniques.

La mesure de l'énergie de rupture interlaminaire (G_{Ic}) du matériau composite est le paramètre capital qui permet de relier la ténacité de la matrice à celle du matériau composite. Il augmente de manière très nette avec l'amélioration de la ténacité de la matrice ^(3, 134, 135) (Figure 2 de l'introduction générale et Figure 1 suivante). Cependant, l'amélioration importante de la ténacité de la matrice n'est généralement pas totalement transférée au matériau composite, surtout pour des valeurs élevées de ténacité de la matrice. Trois explications possibles peuvent être avancées : la moins importante déformation plastique due à la présence des fibres, la réduction de la déformation dans la zone de la fissure en raison de la présence des fibres qui agissent comme des charges rigides et la rupture prématurée due à une faible adhésion fibre / matrice ⁽¹³⁵⁾.

Le G_{Ic} du matériau composite devra donc être évalué afin d'évaluer l'impact des matrices renforcées mises au point au cours de cette étude. Nous pouvons espérer atteindre des valeurs de G_{Ic} pour le matériau composite de l'ordre de 400 à 500 J/m^2 puisque les valeurs d'énergie de rupture maximales obtenues pour la matrice G_{Ic} sont de l'ordre de 500 à 700 J/m^2 (ce qui correspond à des valeurs de facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} de 1,3 à 1,5 $MPa.m^{1/2}$).

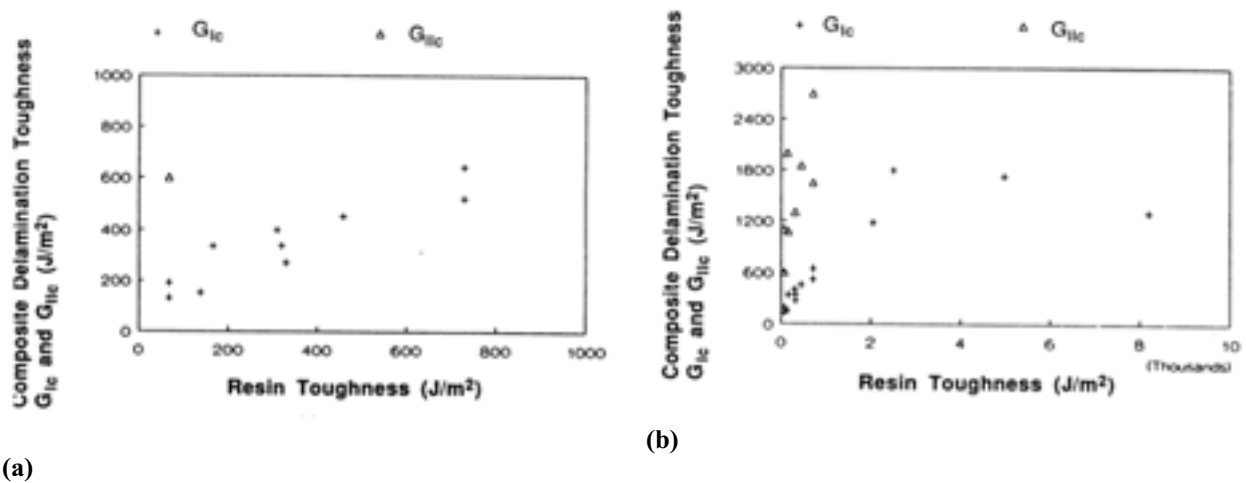


Figure 1 : Relation entre l'énergie de rupture interlaminaire de matériaux composite matrice époxyde / fibre de carbone en mode I (G_{Ic}) et en mode II (G_{IIc}) en fonction de la ténacité de la matrice associée pour $G_{Ic} < 1000 J/m^2$ (a) et pour $G_{Ic} < 10\ 000 J/m^2$ (b) ⁽¹³⁵⁾

Par ailleurs, un des problèmes majeurs qui subsiste dans le domaine des matériaux composites à base de matrices réticulées sous rayonnement ionisant est la faible adhésion fibre / matrice. Ce paramètre est pris en compte dans les divers travaux en cours à EADS-LV. Dans ce domaine, nous notons que Kim et Yoon ⁽¹³⁶⁾ ont démontré une amélioration de l'adhésion au niveau de l'interface fibre / matrice dans le cas d'une matrice vinylester et d'une fibre de carbone recouverte de poly(arylène éther oxyde de phosphine) (BPA-P100). Ce

résultat prometteur ainsi que l'importance de l'adhésion fibre / matrice dans l'amélioration de la ténacité du composite met en évidence l'intérêt d'une étude complète relative aux matériaux composites à base de matrice renforcée et de fibres de carbone.

Références bibliographiques

132. Goodman D. L., Byrne C. A., "Advanced Electron Beam Curing Systems and Recent Composite Armored Vehicle Results", 42nd International SAMPE Symposium, Anaheim, May 5-9, p. 1-12, (1997).
133. Hocquellet D., "La polymérisation sous ionisation : matériaux composites pour les transports", Polymérisation sous rayonnement : Application aux matériaux composites, Journées Européennes des Composites, 24 avril 1998.
134. Compston P., Jar P.-Y. B., Burchill P.J., Takahashi K., *Applied Composite Materials*, Vol. 9, p. 291-314 (2002)
135. Jordan W.M., Bradley W.L., Moulton R.J., *Journal of composite materials*, Vol. 23, n° 9, p. 923-943 (1989)
136. Kim J.-C., Yoon T.-H., *J. Adhesion Science technology*, Vol. 14, n° 4, p. 545-559 (2000)



**IV
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

PARTIE IV :

Techniques expérimentales

1. Caractérisation des polymères et oligomères.....	176
1.1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)	176
1.2. Analyse par spectrométrie de masse de l'EB600.....	177
1.3. Mesure de la viscosité intrinsèque en solution des PES	178
1.4. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ¹ H).....	179
2. Préparation des formulations.....	182
2.1. Préparation des mélanges à base du précurseur époxyde.....	183
2.2. Préparation des mélanges à base de précurseur vinylester.....	184
2.3. Mesure de la viscosité des mélanges précurseur / thermoplastique	185
3. Présentation d'UNIPOLIS et de son accélérateur d'électrons.....	186
3.1. Principe de fonctionnement de l'accélérateur d'électrons	186
3.2. Déroulement d'un tir à UNIPOLIS.....	188
4. Caractérisation physico-chimique des matériaux	190
4.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	190
4.2. Analyse mécanique dynamique (DMA)	190
4.3. Mesure des caractéristiques mécaniques en flexion	192
4.4. Mesure de la ténacité des matériaux.....	193
4.5. Détermination de la conversion par spectroscopie infrarouge	197
4.6. Etude de la morphologie	203
5. Références bibliographiques	205

Cette partie est consacrée à la présentation des diverses étapes nécessaires à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux constitués d'une matrice organique renforcée ou non par un thermoplastique. Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des précurseurs de matrice thermodurcissable et des polymères thermoplastiques sont présentées dans une première partie. Dans les parties suivantes, la préparation des formulations initiales et leur caractérisation, l'installation pour la polymérisation sous rayonnement ionisant et toutes les techniques de caractérisation des matériaux réticulés font l'objet d'une description détaillée.

1. Caractérisation des polymères et oligomères

1.1. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La mesure des masses molaires et des indices de polymolécularité des polymères est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) sur un appareillage VARIAN 5500 à double détection (réfractométrie différentielle et détection par spectrophotométrie dans l'ultraviolet, à une longueur d'onde de 254 nm). Les analyses sont effectuées dans différents solvants à 25°C, avec un débit de solvant de 1 mL.min⁻¹, en utilisant une colonne "high speed" PSS.

La courbe d'étalonnage ayant été réalisée avec du polystyrène, les valeurs obtenues pour les masses molaires sont relatives. Toutefois, elles permettent d'obtenir une évaluation de la valeur approchée de la masse molaire absolue et rendent compte de la polymolécularité du polymère.

L'analyse des PES a été réalisée dans le diméthylformamide (DMF) (car ils ne sont pas solubles dans le THF). Nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour le PES 3600 : $M_n = 26\,700$ g/mol, $I = 1,6$

Pour le PES A : $M_n = 34\,200$ g/mol, $I = 1,9$

Pour le PES 5003 : $M_n = 29\,900$ g/mol, $I = 1,7$

Néanmoins, la présence systématique d'un pic correspondant à des masses molaires très élevées ainsi que l'incohérence de l'évolution des masses molaires moyenne en nombre des trois PES nous ont conduit à réaliser une mesure de leur masse par viscosimétrie (partie 1.3).

L'analyse du précurseur vinylester **EB600**, dans le THF, a donné deux pics dont les caractéristiques sont $M_n = 456 \text{ g/mol}$ ($I = M_w/M_n = 1,04$) et $M_n = 1020 \text{ g/mol}$ ($I = 1,04$). Les proportions relatives de ces pics (mesurées par pesée) sont 30 % pour le composé de $M_n = 1020 \text{ g/mol}$ et 70 % pour celui de $M_n = 456 \text{ g/mol}$.

1.2. Analyse par spectrométrie de masse de l'EB600

Elle a été effectuée sur un appareil ToFSpec Maldi-ToF – Micromass (au CESAMO, Université Bordeaux I) dont les caractéristiques sont : un laser à azote pulsé à 337 nm (pulse de 4 ns), un fonctionnement en reflectron (mode positif), un voltage d'accélération de 20kV et une source à extraction retardée.

Les échantillons ont été dissous dans du THF à une concentration 10 mg/mL. La matrice est le dithranol, solubilisé dans du THF (10 mg/mL) et l'adduit est l'iodure de sodium solubilisé dans du méthanol (10 mg/mL). Le dépôt effectué est de 1 μl d'un mélange volumique Matrice : échantillon : adduit 10 : 1 : 1.

On observe la présence de deux populations principales (Figure IV- 1) :

- ✓ **506,8 g.mol⁻¹** correspondant à $n = 1$
- ✓ **790,7 g.mol⁻¹** correspondant à $n = 2$

L'écart est de 284 g/mol entre les différentes populations ; il correspond bien à la valeur du motif monomère. Ces résultats expliquent la présence des deux pics observés par analyse CES (voir partie 1.1).

Le pic à 453 g.mol⁻¹ correspond à un monoacrylate ($507 - 453 = 54 \text{ g.mol}^{-1}$ correspond à $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$).

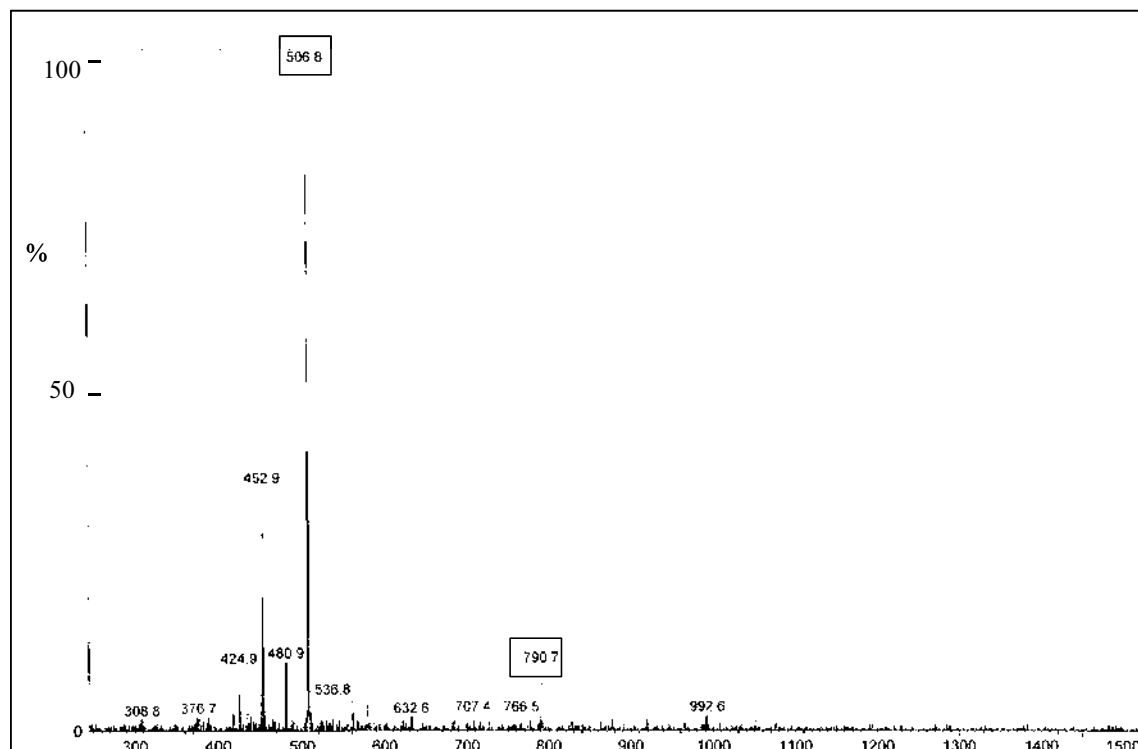


Figure IV- 1 : Spectre MALDI du précurseur vinylester EB600

1.3. Mesure de la viscosité intrinsèque en solution des PES

La mesure de la viscosité en solution dans le diméthylformamide (DMF) est une technique qui nous a également permis de déterminer la masse molaire des polyéthersulfones (Figure IV- 2). Elle a été effectuée à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald. La relation de Mark-Houwink dans le DMF permet de relier la masse molaire à la viscosité intrinsèque :

$[\eta] = K.M_v^a$ avec $K = 0,033 \text{ mL/g}$ et $a = 0,64$ dans le cas des polyéthersulfones ⁽¹⁴⁵⁾.

Viscosité spécifique : $\eta_{sp} = (t_c - t_0)/t_0$ et $[\eta] = \lim_{(c \rightarrow 0)} \eta_{sp}/c$

Viscosité relative : $\eta_r = 1 + \eta_{sp}$ et $[\eta] = \lim_{(c \rightarrow 0)} \ln(\eta_r)/c$

La valeur pour $c = 0$ permet ainsi de remonter à la masse molaire viscosimétrique M_v .

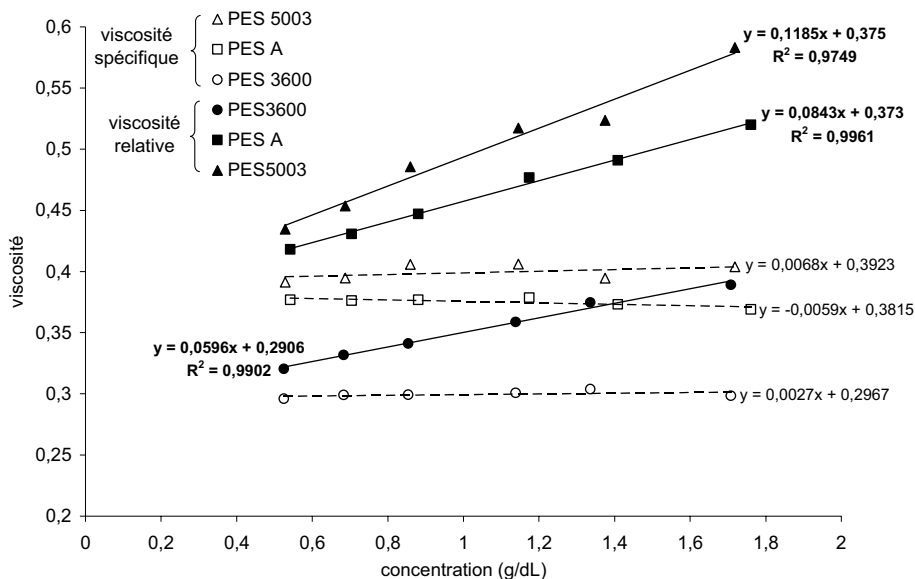


Figure IV- 2 : Détermination de la viscosité intrinsèque des trois polyéthersulfones utilisés dans notre étude

Pour le PES 3600P, $M_v = 40\ 000$ avec $[\eta] = 29$

Pour le PES A, $M_v = 58\ 000$ avec $[\eta] = 37$

Pour le PES 5003P, $M_v = 61\ 000$ avec $[\eta] = 38$

Ces résultats sont plus cohérents avec les données du fournisseur (le PES 5003P a une masse molaire plus élevée que le PES 3600P) et dans ce cas, la viscosimétrie semble plus fiable que la chromatographie d'exclusion stérique.

1.4. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN 1H)

Les spectres obtenus par RMN 1H ont été réalisés au moyen d'un appareil Bruker AC 200 dans le $CDCl_3$. La fréquence d'utilisation est de 200 MHz. La RMN nous a permis :

- ✓ de caractériser le précurseur vinylester EB600 et de mettre en évidence la présence d'isomères.
- ✓ de vérifier la pureté et la nature des polymères BPA-Px synthétisés et de déterminer la proportion x en groupes oxyde de phosphine.

Caractérisation du précurseur vinyloxy EB600

Le spectre du précurseur vinyloxy EB600 présenté Figure IV- 3 nous a permis non seulement de vérifier la présence de deux isomères mais aussi de calculer la masse molaire de l'oligomère. L'attribution des déplacements chimiques est donnée dans le Tableau IV- 1.

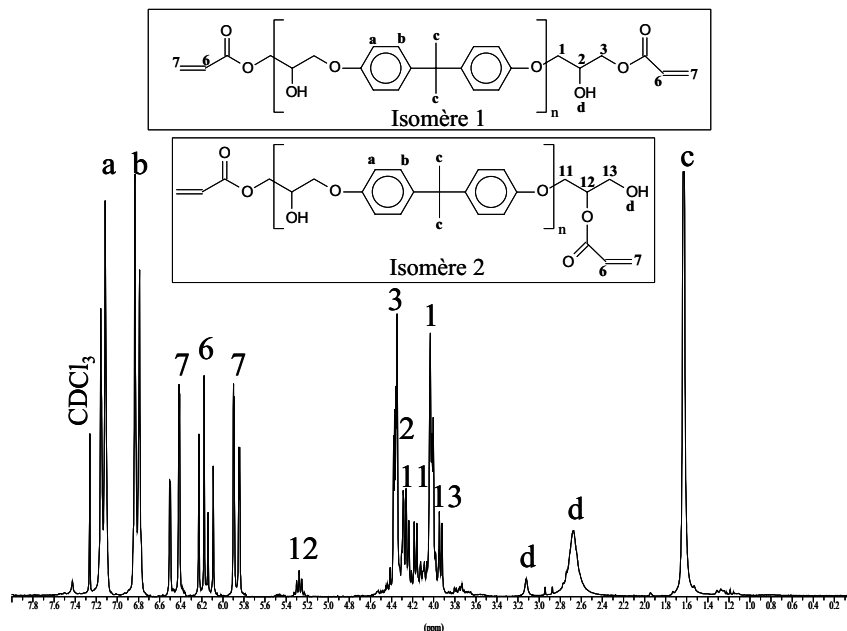


Figure IV- 3 : Spectre RMN ¹H de l'EB600 et attribution des pics relatifs aux deux isomères

Déplacement chimique (ppm)	Forme des signaux	Attribution des pics	Intensité	Intégration
7.1 – 6.8	Massif	H aromatiques a-b	8 H	1,98
6.4	Doublet	CH ₂ vinyliques 7	2 H	0,41
6.15	Quadruplet	CH vinyliques 6	2 H	0,39
5.8 – 5.9	Doublet	CH ₂ vinyliques 7	2 H	0,41
5.3	Petit quintuplet	CH 12	1 H	0,04
4.3 – 4.4	Grand singulet	CH ₂ 3	2 H	
4.25	Multiplet	CH 2	1 H	
4.15 – 4.2	Doublet	CH ₂ 11	2 H	2,25
4	Grand singulet	CH ₂ 1	2 H	
3.9	Doublet	CH ₂ 13	2 H	
3.1	Très petit pic large	OH d	1 H	0,04
2.7	Pic large	OH d	1 H	0,54
1.6	Très grand singulet	CH ₃ c	6 H	1,47

Tableau IV- 1 : Déplacements chimiques et attribution des pics du spectre RMN de l'EB600

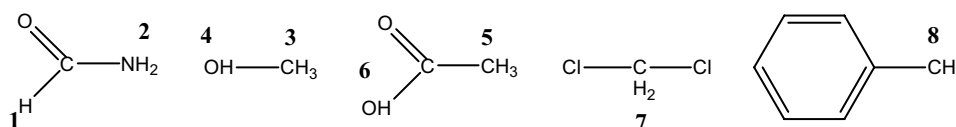
Le calcul de la proportion de chaque isomère est effectué à partir des valeurs des intégrations. L'intégration du pic à 5,3 ppm correspond à un H n° 12, donc relative à un H de l'isomère (2). L'intégration du massif à 4 ppm correspond aux 5 H n° 1, 2, 3 de l'isomère (1) et aux 4 H n° 11 et 13 de l'isomère (2). Soit α l'intégration des H appartenant à l'isomère (1),

on en déduit $\alpha = 0,4135$. Connaissant les intégrations relatives respectivement aux protons des deux isomères, nous en déduisons qu'il y a **11 % d'isomère (2) dans l'EB600**.

Pour le calcul de la masse molaire, nous ne prenons pas en compte la présence des isomères. La valeur calculée est donc une masse molaire moyenne. Aux 6n.H des CH₃ n° c à 1,6 ppm correspond une intégration de 1,4676. Aux 6 H vinyliques 6 et 7 correspond une intégration de 1,2178 d'où **n = 1,205** et **M_n = 540 g/mol**.

Nature et pureté du polymère BPA-Px, et calcul de x

Les pics caractéristiques des divers solvants utilisés lors de la synthèse et de la précipitation des polymères BPA-Px sont répertoriés dans le Tableau IV- 2.



N° du proton	Déplacement chimique dans CDCl ₃ (en ppm)	Nombre de protons
1 (COH DMAc)	Singlet à 2,08	1 H
2 (NH ₂ DMAc)	Doublet à 2,98	2 H
3 (CH ₃ méthanol)	Doublet à 3,48	3 H
4 (OH méthanol)	variable	1 H
5 (CH ₃ acide acétique)	2,098	3 H
6 (OH acide acétique)	~ 11,42	1 H
7 (CH ₂ dichlorométhane)	5,297	2 H
8 (CH ₃ toluène)	2,34	3 H
H aromatiques toluène	de 7 à 7,58	5 H

Tableau IV- 2 : Valeurs "théoriques" des déplacements chimiques des protons des solvants

Si aucun de ces pics n'est présent dans le spectre RMN ¹H du BPA-Px alors nous pouvons considérer que la pureté du produit initial est correcte.

Un exemple de spectre d'un copolymère BPA-Px est donné dans la Figure IV- 4. Les pics sont attribués aux protons correspondants (Tableau IV- 3). Nous constatons que ce copolymère n'était pas parfaitement propre (présence de diméthylacétamide), un séchage supplémentaire a donc été nécessaire.

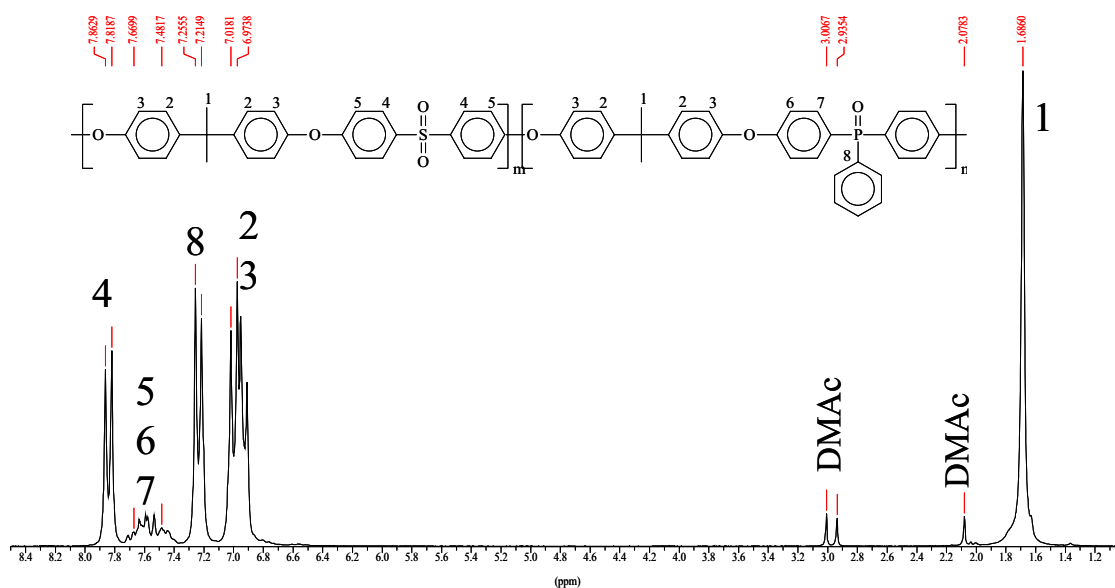


Figure IV- 4 : Spectre RMN ¹H du BPA-P20 issu de la synthèse s1 et attribution des pics

Déplacements chimiques (en ppm)	Nature du pic	Attribution des pics	Numéro
7,86 et 7,82	doublet	4 H aromatiques	4
de 7,75 à 7,38	massif	12 H aromatiques	6 , 7 et 5
de 7,26 à 7, 22	doublet	4 H aromatiques	8
7,26	singulet	H en faible pourcentage dans CDCl ₃	CDCl ₃
de 7,02 à 6,90	quadruplet	8 H aromatiques	2 et 3
1,68	singulet	6 H des CH ₃	1

Tableau IV- 3 : Attribution des pics caractéristiques des polymères BPA-Px

Soit X l'intégration des 4H correspondants aux protons aromatiques 4 entourant la sulfone. Soit Y l'intégration des 8H correspondants aux protons aromatiques 2 et 3 liée au bisphénol A.

$$\text{Proportion en sulfone} = (4X / 8Y) \times 100 = (X/2Y) \times 100 = S$$

$$\text{d'où Proportion en phosphine} = 100 - S$$

2. Préparation des formulations

Tous les mélanges ont été effectués dans un bécher plongé dans un bain d'huile placé à la température désirée et sous agitation mécanique à l'aide d'un système composé d'un agitateur électrique muni d'une tige d'agitation métallique à quatre pales. Une deuxième étape consiste à placer la formulation dans une étuve sous vide afin de la dégazer et surtout d'éliminer les traces de solvant.

2.1. Préparation des mélanges à base du précurseur époxyde

Tous les mélanges entre le précurseur époxyde DGEBA et le PES ont été effectués directement sans ajout de solvant. La DGEBA a été préalablement chauffée à 130°C afin de diminuer sa viscosité puis le PES sec (conservé à l'étuve à 80°C) a été ajouté progressivement. L'ensemble est resté sous agitation mécanique à cette température jusqu'à la totale dissolution du PES dans le précurseur époxyde. Plus la quantité de PES à introduire est importante, plus le temps nécessaire à la dissolution est long car la viscosité du mélange augmente notablement (Tableau IV- 4).

Proportion massique en PES 3600	5 %	15 %	30 %
Temps de mélange	2 heures	3 heures	5 heures

Tableau IV- 4: Temps de mélange des systèmes DGEBA / PES 3600

Ajout de diaminodiphénylméthane (DDM) pour la réticulation thermique

Tous les mélanges à base du précurseur époxyde DGEBA et de la diamine aromatique DDM ont été réalisés dans les conditions stœchiométriques c'est-à-dire 100 parts de précurseur époxyde pour 28,4 parts de DDM en masse. Lorsque la DDM est ajoutée à un mélange DGEBA / PES, la masse en DDM est calculée par rapport à la quantité en DGEBA. L'ajout de DDM dans la DGEBA pure ou dans un mélange DGEBA / PES a été effectué à 80°C, pendant dix minutes, afin d'éviter tout début de réticulation. Un dégazage rapide sous surveillance, dans une étuve sous vide, a permis d'éliminer toutes les bulles formées lors du mélange. En effet, la principale difficulté réside dans un bon compromis entre un dégazage suffisant n'entraînant pas un début de réticulation du système.

Pour information, la mesure du temps nécessaire pour observer le durcissement du mélange a été effectué à trois températures, en plongeant régulièrement une pointe dans la formulation DGEBA-DDM avec ou sans PES. Le Tableau IV- 5 donne une évaluation qualitative du temps nécessaire pour observer un durcissement de deux mélanges placés à 20, 60 et 80°C.

Temps de durcissement	à 20 °C	à 60 °C	à 80 °C
DGEBA-DDM	32 à 48 heures	8 heures	5 heures
DGEBA-DDM + 10% PES	32 à 48 heures	8 heures	5 heures

Tableau IV- 5 : Temps de durcissement de mélanges DGEBA-DDM à différentes températures

La présence de 10 % de PES ne perturbe pas significativement l'évolution du système vers un matériau réticulé. Nous sommes assurés que la conservation des mélanges au réfrigérateur (à 5°C) permet d'éviter un début de réaction, à condition de les utiliser dans la semaine en cours.

Ajout d'ion iodonium pour la réticulation sous rayonnement ionisant

Tous les systèmes à base du précurseur époxyde DGEBA et de l'ion iodonium présentent une proportion massique d'ion iodonium de 0,5 %. L'ajout de l'ion iodonium a été effectué à 80°C ; le mélange est resté sous agitation pendant 15 minutes avant d'être coulé dans le moule. L'ensemble a alors été placé dans une étuve sous vide à 100°C le temps nécessaire pour éliminer toutes les bulles.

2.2. Préparation des mélanges à base de précurseur vinylester

Plusieurs essais ont été entrepris afin de mélanger au mieux le copolymère BPA-Px et le précurseur vinylester. Nous les détaillons ici afin de valider notre choix final.

Mélange direct :

Les copolymères BPA-P20 et BPA-30 (issus respectivement des réactions s1 et s2) ont été dissous avec succès à des taux de 5 et 10 % massique dans l'EB600. Le mélange a été effectué directement à 120-140°C pendant quelques heures, sous une agitation mécanique vive. Après avoir coulé le mélange dans une barquette, celui-ci a été placé dans le four, à 100°C, sous vide, jusqu'à complète disparition des bulles.

Cependant, ce mélange direct est délicat à mettre en œuvre, surtout pour des taux supérieurs à 10 % en BPA-Px. Il reste souvent des particules de BPA-Px dans ces mélanges.

Mélange en présence de dichlorométhane :

Le copolymère BPA-P20 (s4+s5) a été dissous dans du dichlorométhane puis cette solution a été ajoutée à l'EB600 à température ambiante. L'ensemble a ensuite été placé à 100°C, sous une vive agitation mécanique, pour évaporer le solvant. Après avoir coulé le mélange dans une barquette, celui-ci a été placé dans une étuve sous vide à 110°C, jusqu'à complète disparition des bulles. Cette étape permet d'évaporer les dernières traces de solvant.

Le mélange est plus facile à effectuer lorsqu'un solvant est utilisé. Cependant, le dichlorométhane est à proscrire dans le cas de la réticulation radicalaire sous rayonnement ionisant car c'est un inhibiteur de la réaction.

Mélange en présence de tétrahydrofurane :

Le dichlorométhane a donc été remplacé par du tétrahydrofurane (THF) dans tous les mélanges suivants. Le BPA-Px a été dissous dans le volume minimum de THF nécessaire et cette solution a été ajoutée progressivement dans le précurseur chauffé à 80°C, sous une vive agitation. La température a été augmentée à 110 °C et le mélange laissé sous agitation pendant plusieurs heures, jusqu'à complète évaporation du solvant. L'ensemble a ensuite été placé dans l'étuve sous vide pour éliminer les dernières traces de solvant. De façon générale, un deuxième dégazage sous vide a toujours été effectué lors de la préparation des plaques, ce qui est un gage supplémentaire d'une bonne élimination du solvant.

2.3. Mesure de la viscosité des mélanges précurseur / thermoplastique

La viscosité dynamique des mélanges précurseur époxyde ou vinylester / polymère thermoplastique a été déterminée à l'aide d'un rhéomètre RS 300 de Haake, monté avec un appareillage plan / plan, de diamètre 25 mm. Un rhéostat permet de choisir et de contrôler la température à laquelle on veut effectuer la mesure.

Deux différents tests ont été effectués :

- ✓ Des mesures en *vitesse de cisaillement fixée* ou *mode CR* (Control Rate), elle varie de 0,001 à 1900 s⁻¹. L'écart est de 1 mm entre les plans. On mesure alors l'évolution de la contrainte de cisaillement τ et de la viscosité η en fonction du temps.

Des mesures en *contrainte fixée* ($\tau = 100$ Pa) ou *mode CS* (Control Stress) avec un écart de 0,5 mm entre les plans. On mesure alors l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

3. Présentation d'UNIPOLIS et de son accélérateur d'électrons

L'accélérateur d'UNIPOLIS de type CIRCE II (fabricant Thomson-CSF-Linac) produit un faisceau d'électrons d'énergie 10 MeV et développe une puissance de 20 kW. Il est installé dans une enceinte bétonnée qui protège l'environnement des rayonnements primaires et secondaires. L'infrastructure construite en 1991 est représentée sur la Figure IV- 5. L'épaisseur des murs est de 3,20 m (protections biologiques), la salle de tir fait 22 x 12 x 6 m³, la porte pèse 350 tonnes et 9000 tonnes de béton ont été nécessaires pour la construction de cet édifice.

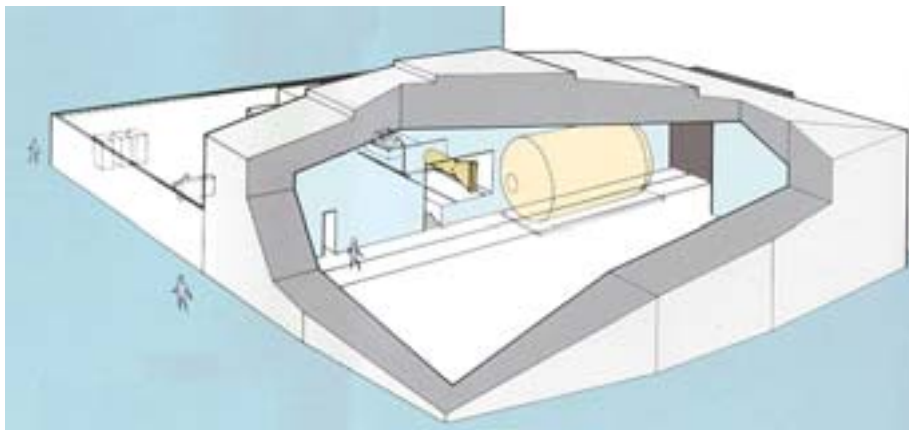


Figure IV- 5 : Représentation de l'installation UNIPOLIS

3.1. Principe de fonctionnement de l'accélérateur d'électrons

Les électrons sont produits par une cathode formée d'un filament en tungstène chauffée à 2000 K puis extraits dans une chambre sous vide par l'anode placée à un potentiel relatif inférieur à celui du filament. Le faisceau d'électrons est ensuite accéléré de manière pulsée dans la direction du substrat par un champ magnétique hyperfréquence. Un modulateur, alimenté par le secteur, envoie des impulsions au klystron qui génère des ondes hyperfréquence. Ces ondes sont ensuite injectées dans la section accélératrice en même temps que les électrons qui sont alors accélérés. Les électrons accélérés traversent ensuite une fenêtre en titane de très faible épaisseur pour frapper le matériau (Figure IV- 6).

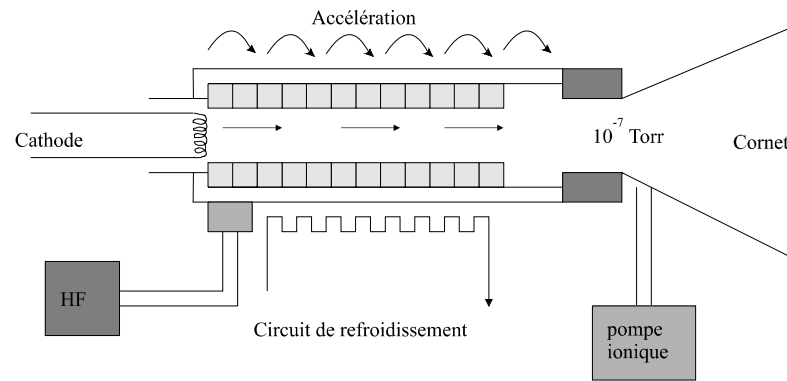


Figure IV- 6 : Schéma de fonctionnement du générateur CIRCE II

Le guide accélérateur, présenté dans la Figure IV- 6, comporte 72 cavités (2 m de longueur). Le champ alternatif est créé par une onde électromagnétique de 3 GHz, généré par un oscillateur hyperfréquence et amplifié par le klystron fonctionnant en impulsions de 12,5 μ s. Ces impulsions sont créées par un commutateur ionique (ionisation d'un gaz deutérium), le Thyatron. La fréquence de répétition est ajustable de 50 à 550 Hz, soit un temps entre deux impulsions de 1,5 à 20 ms. Le vide dans le guide accélérateur, produit par quatre pompes ioniques est de 10^{-7} Torr. Le faisceau d'électrons a une intensité de 300 mA. Il est également balayé au niveau de la fenêtre de sortie sur une largeur comprise entre 35 et 80 cm par un dispositif électromagnétique (de 16 kHz). Un système de refroidissement permet de réguler la température de la fenêtre de sortie à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ par une circulation d'eau. Une cible de conversion en tungstène de 1,9 mm d'épaisseur peut être placée devant le cornet de sortie pour transformer les électrons accélérés en rayonnement X (par effet "Bremsstrahlung"). Ce rayonnement permet de pénétrer plus profondément dans le matériau.

Cet accélérateur permet ainsi de traiter de manière uniforme des profondeurs d'environ 20 mm pour les électrons et d'environ 10 cm pour les rayons X. Afin d'illustrer notre propos, les profils de dépôt d'énergie lors de l'irradiation par électrons ou par rayons X sont présentés respectivement sur la Figure IV- 7 et sur la Figure IV- 8 pour un composite carbone / matrice organique de densité 1,5.

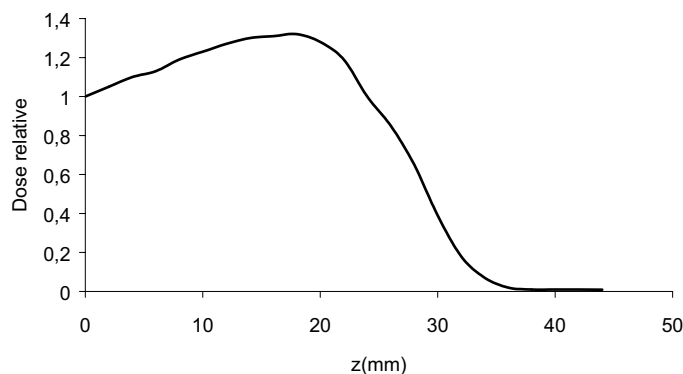


Figure IV- 7 : Tracé de la dose relative absorbée, pour un matériau de densité 1,5 (composite fibre carbone / matrice organique), en fonction de la profondeur z lors de l'irradiation par des électrons avec le générateur CIRCE II ⁽²⁰⁾

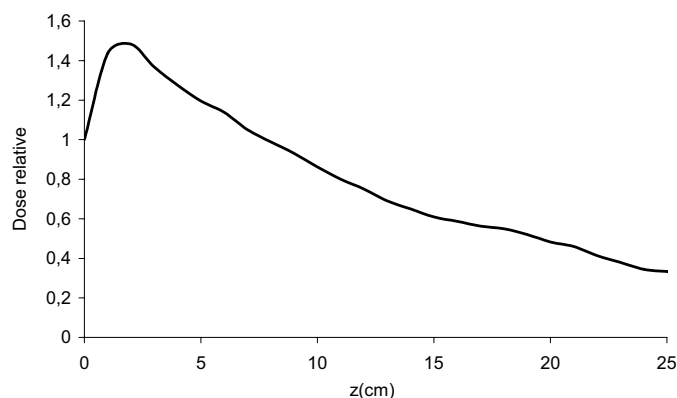


Figure IV- 8 : Tracé de la dose relative absorbée, pour un matériau de densité 1,5 (composite fibre carbone / matrice organique), en fonction de la profondeur z lors de l'irradiation par des rayons X avec le générateur CIRCE II ⁽²⁰⁾

Dans la plupart de nos essais, la dose est de 100 kGy en quatre passages successifs de 25 kGy, la fréquence de balayage est alors de 500 Hz (Tableau IV- 6) et l'intensité du faisceau d'électrons de 255-260 mA. Le déplacement du chariot est de 800 mm/min. La fréquence varie selon la dose appliquée (Tableau IV- 6).

Dose (en kGy)	Fréquence (en Hz)
5	100
10	200
25	500

Tableau IV- 6 : Relation entre la dose appliquée et la fréquence

3.2. Déroulement d'un tir à UNIPOLIS

Les moules, préalablement remplis de la formulation à irradier, sont placés dans une armoire métallique placée devant le faisceau d'électrons et dans laquelle circule un courant d'azote. Les moules sont soit des barquettes en aluminium, soit des moules formés de plaques

épaisses en acier séparées par une entretoise. Dans tous les cas, l'épaisseur de matière à traverser est inférieure à 20 mm. Des thermocouples de type T placés dans les mélanges, à un centimètre environ de la surface, permettent un enregistrement des profils de température en cours d'irradiation. Un film à base de triacétate de cellulose (CTA Nissin High Voltage) est collé sur une plaque indépendante et placé dans l'armoire. L'emploi de ce film dosimétrique est adapté à la mesure des doses employées, leur utilisation est facile et la valeur de la dose absorbée obtenue rapidement. Les films CTA, d'une épaisseur voisine de 125 μm , permettent de mesurer des doses variant de 1 à 200 kGy. Leur réponse spectrophotométrique (mesure de la densité optique à 279,5 nm) est une fonction linéaire de la dose.

Le lancement et le suivi du tir est effectué depuis la salle des commandes par les personnes habilitées. Le suivi en temps réel de l'évolution de la température au sein des matériaux est effectué au moyen d'un ordinateur relié aux thermocouples, par l'intermédiaire d'un programme élaboré avec le logiciel Labview. Ce suivi de l'évolution de la température est systématique lors des tirs, il permet de contrôler le bon déroulement de l'opération et d'évaluer l'échauffement du matériau.

L'armoire montée sur des rails se déplace perpendiculairement par rapport au canon d'électrons, alors que celui-ci s'avance vers l'armoire. Afin d'illustrer le déplacement de ces deux éléments l'un par rapport à l'autre, la Figure IV- 9 représente la cinématique de déplacement d'une structure type devant le canon à électrons.

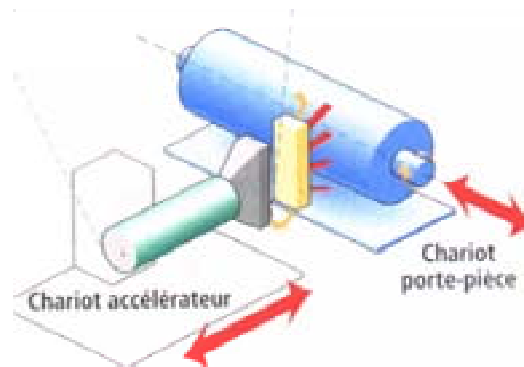


Figure IV- 9 : Cinématique de déplacement des pièces à irradier à UNIPOLIS

Les paramètres relevés pour chaque tir sont l'intensité du faisceau et la dose effective reçue au cours du traitement ionisant. Cette dernière est obtenue par détermination de la réponse spectrophotométrique des films CTA.

4. Caractérisation physico-chimique des matériaux

Toutes les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les matériaux réticulés sont présentées dans cette partie. La mise au point de certaines d'entre elles y est particulièrement détaillée.

4.1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (*Dynamic Scanning Calorimetry* ou DSC) permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) d'un point de vue thermodynamique. Cette mesure est effectuée sur un appareil DSC7 de Perkin Elmer Instrument. En général, la T_g est mesurée en réchauffant un échantillon et sans correction de l'inertie thermique (le résultat est alors peu fiable surtout si l'histoire thermique de l'échantillon n'est pas fournie). Dans notre cas, la vitesse de montée en température est fixée à 10°C/min.

Lorsque l'échantillon est chauffé rapidement à partir de l'état vitreux, un pic apparaît juste après la T_g ; il est attribuable à un retard de la réorganisation nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique du "liquide", il est alors lié à une vitesse de montée en température trop rapide.

L'enthalpie de la réaction de réticulation peut être mesurée en calculant l'aire du pic exothermique correspondant. Il est alors possible de déterminer le taux de conversion α au temps t_0 par un simple rapport entre l'enthalpie de réaction déterminée à la suite d'une isotherme effectuée pendant le temps t_0 donné et l'enthalpie totale de réaction (mesurée pour l'échantillon placé directement dans la DSC, sans traitement thermique préalable).

Les paramètres cinétiques (α , n et k) peuvent être déterminés à partir de la mesure de la chaleur dégagée, en utilisant les relations (a) et (b) :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n = \frac{dH}{dt} \cdot \Delta H \quad \text{(a)}$$

$$\text{avec } k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \quad \text{(b)}$$

4.2. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les analyses mécaniques différentielles (*Dynamic Mechanical Analysis* ou DMA) sont effectuées sur un appareil DMA7 de Perkin Elmer Instrument, en flexion trois points. Le dispositif d'essai est constitué de deux appuis triangulaires externes distants de 15 mm, leur

longueur est de 10 mm. Le poinçon d'un diamètre de 2 mm est centré par rapport aux appuis externes. L'éprouvette dimensionnée est représentée en position dans le montage en flexion (Figure IV- 10). Le programme en température est de 10°C/min pour un balayage en température de 0 à 300°C et l'expérience est effectuée à 1 Hz.

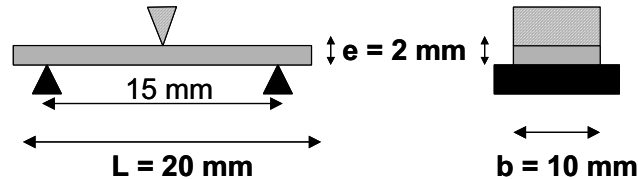


Figure IV- 10 : Dimensions de l'éprouvette et caractéristiques du montage en flexion trois points de la DMA

Le comportement d'un matériau polymère est celui d'un solide viscoélastique, c'est-à-dire intermédiaire entre deux situations limites :

- ✓ le solide dit élastique donnant une réponse simultanée et totale à la sollicitation
- ✓ le solide dit visqueux donnant une réponse retardée et ne restituant pas intégralement l'énergie fournie, lors de la sollicitation.

Lors d'une analyse thermomécanique différentielle, la contrainte appliquée au matériau est périodique : le concept est basé sur l'observation de la réponse viscoélastique du matériau polymère soumis à une petite déformation oscillante. Cette technique a l'avantage de ne pas modifier la structure du polymère par des elongations trop importantes car les déformations restent faibles. Elle permet en outre d'observer les phénomènes de relaxation mécanique dans un matériau telle que la transition vitreuse (transition α) ou des relaxations secondaires (transitions β et γ) à plus faible température. Le module peut donc être exprimé par l'expression complexe $E^* = E' + i E''$, le module E' correspondant à l'énergie restituée (contribution de la partie élastique du polymère) alors que E'' correspond à l'énergie perdue (contribution de la partie visqueuse). Les données acquises peuvent alors être exploitées en calculant le facteur d'amortissement :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

avec E' le module de conservation (partie élastique)

E'' le module de perte (partie visqueuse)

Le maximum de la courbe $\tan \delta$ en fonction de la température correspond à la température de transition mécanique T_{α} . Cette température est associée au phénomène de transition vitreuse. En toute rigueur, il faut noter que le terme température de transition vitreuse est plutôt réservé à la transition thermodynamique observée par analyse

calorimétrique (DSC). Dans tout le document, nous avons néanmoins choisi de noter la température de transition observée par DMA $T_g(\tan \delta)$.

Les caractéristiques viscoélastiques des matériaux tridimensionnels sont difficiles à évaluer par d'autres méthodes que par la DMA. Il est notamment possible d'accéder à :

- ✓ La température de transition vitreuse $T_g(\tan \delta)$
- ✓ La prévision des limites d'utilisation du matériau en temps et en température
- ✓ La détermination de la compatibilité des mélanges de polymères
- ✓ La détection de plastifiants ou solvants résiduels
- ✓ L'optimisation des traitements thermiques

4.3. **Mesure des caractéristiques mécaniques en flexion**

Les tests de rupture en flexion trois points sont effectués à l'aide d'une machine d'essai mécanique INSTRON 4400R équipée d'une cellule de force de 10 kN, d'une console de pilotage INSTRON 8500 et d'un système informatique de traitement des données (logiciel INSTRON série IX). Le dispositif d'essai est constitué d'un tas en acier supportant les deux appuis externes distants de $D = 35$ mm. Le diamètre des appuis est de 10 mm, leur longueur est d'au moins 15 mm. Le poinçon d'un diamètre de 25 mm est centré par rapport aux appuis externes. La force est appliquée dans le plan de symétrie de l'éprouvette et du montage d'essai ⁽¹³⁷⁾. L'essai consiste à mesurer la force nécessaire pour rompre une éprouvette de forme parallélépipédique de longueur L , d'épaisseur e et de largeur b (Figure IV- 11). Il est mené à la vitesse constante de déplacement de la traverse de 2 mm/min. La force F (en N) et la déformation y (en mm) sont mesurées et enregistrées simultanément.

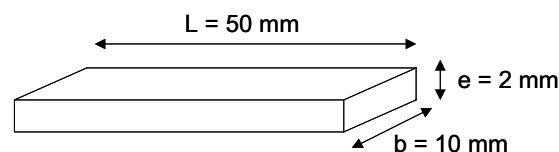


Figure IV- 11 : Dimensions de l'éprouvette pour les tests en flexion trois points

Les caractéristiques mécaniques évaluées à partir de la courbe contrainte / déformation sont l'allongement à la rupture ε_r , la contrainte à la rupture σ_r et le module de flexion E .

- ✓ L'allongement à la rupture ε_r est calculé avec la formule : $\varepsilon_r = \frac{6.e.y_r}{K.D^3} \cdot 100$ (en %)

où K est un rapport d'amplification du système d'enregistrement des déformations
 y_r est la déformation à la rupture (en mm).

✓ La contrainte à la rupture σ_r est calculée avec la formule : $\sigma_r = \frac{3.F_r.D}{2.b.e^2}$ (en MPa)

où F_r est la force à la rupture (en MPa).

✓ La module de flexion est mesurée en considérant la partie linéaire de la courbe contrainte / déplacement : $E = \frac{D^3.\Delta F}{4.b.e^3.\Delta y}$ (en MPa).

4.4. Mesure de la ténacité des matériaux

La ténacité est définie comme l'opposition du matériau à la propagation brutale de fissures. La mise en place de l'essai de mesure de ce paramètre a nécessité une étude approfondie qui est présentée dans cette partie. Deux paramètres permettent de définir la ténacité d'un matériau, l'un est un critère énergétique et l'autre est un critère mécanique :

- ✓ Le critère énergétique de rupture fragile noté G (en J.m⁻²)
- ✓ Le facteur d'intensité de contrainte ou ténacité noté K (MPa.m^{1/2}).

La définition de ces paramètres est présentée en détail dans la partie bibliographique.

Les principes qui permettent de déterminer la ténacité à la rupture des matériaux suivant le mode d'ouverture de la fissure (mode I) sont définis dans des conditions données par les normes internationales ISO13586 :2000(F) ⁽¹⁴⁰⁾ et ASTM D5045-99 ⁽¹⁴¹⁾. Deux méthodes d'essais utilisant des éprouvettes entaillées peuvent être utilisées, à savoir les essais de flexion trois points (SENB pour *Single-Edge-Notch Bending*) et les essais de traction sur éprouvette compacte (CT pour *Compact Tension*). Nous avons choisi de développer la méthode utilisant la technique de la flexion trois points sur des éprouvettes SENB en raison d'une plus grande facilité d'usinage de l'éprouvette correspondante et de la plus faible quantité de matériau requise. De plus, l'essai de flexion trois points est plus aisé à mettre en œuvre.

Choix des paramètres

Les éprouvettes soumises aux essais de flexion trois points ou éprouvettes de flexion à entaille latérale (SENB) doivent être préparées conformément à la Figure IV- 12. La longueur a de la fissure doit se situer à l'intérieur des limites données par $0,45 < a/w < 0,55$ avec w la largeur de l'éprouvette.

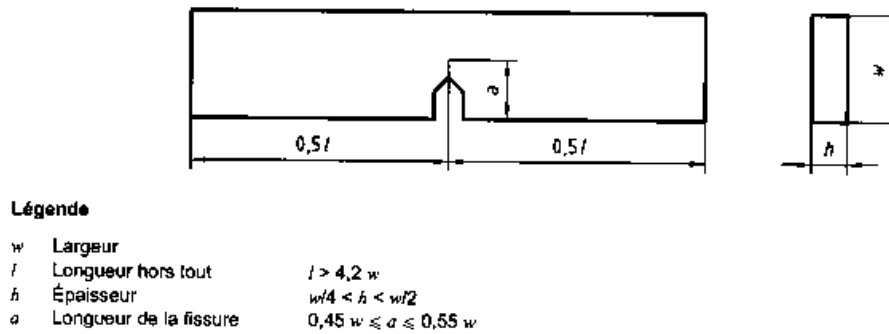


Figure IV- 12 : Dimensions de l'éprouvette SENB soumise à l'essai de flexion trois points ⁽¹⁴⁰⁾

Dans notre cas, nous avons choisi les dimensions suivantes : $a = 5 \text{ mm} + \varepsilon$ où ε est la longueur de la fissure, $h = 5 \text{ mm}$, $w = 10 \text{ mm}$ et $l = 56 \text{ mm}$.

La méthode suppose un comportement linéaire élastique du matériau avec déformation plane à la pointe de la fissure. Il faut donc que la fissure soit suffisamment aiguë pour que les valeurs des propriétés mesurées ne soit pas sensiblement plus élevées que celles que l'on obtiendrait avec une fissure encore plus aiguë. L'entaille fine (de longueur ε) est réalisée à l'aide d'un appareil INSTRON 4466 équipée d'une cellule de force de 500 N, d'une console de pilotage INSTRON 8500 et d'un système informatique de traitement des données (logiciel INSTRON série IX). Une lame de rasoir est fixée par un mors à l'extrémité supérieure alors qu'un plateau est placé en-dessous. L'éprouvette pré-entaillée est alignée grâce au positionnement de la lame dans l'entaille. La lame est enfoncée à une vitesse de 0,2 ou 0,5 mm/min jusqu'à une profondeur de 0,15 à 0,4 mm maximum. Les conditions de déplacement de la lame de rasoir ont été préalablement définies (pour éviter de casser l'éprouvette). L'augmentation de la longueur de la fissure ainsi obtenue doit être supérieure à quatre fois le rayon original de la pointe de l'entaille selon les normes en vigueur ^(140, 141). La longueur a est mesurée à l'aide d'une loupe binoculaire et est obtenu par une moyenne de cinq mesures réparties le long de l'éprouvette. Une étude de l'influence de la profondeur de la fissure ε a été menée afin de s'assurer que la valeur du K_{Ic} ne dépend pas de ce paramètre. La Figure IV- 13 montre que le passage d'une fissure de 0,15 à 0,4 mm conduit à des valeurs de K_{Ic} comparables.

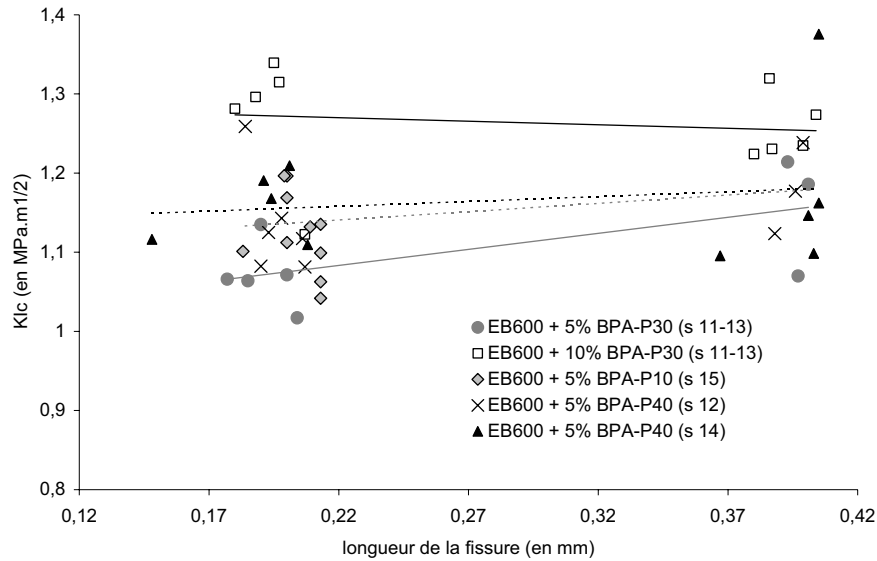
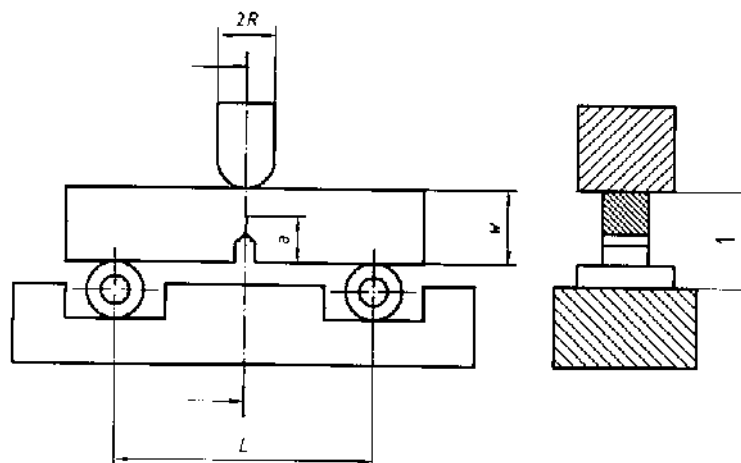


Figure IV- 13 : Evaluation de la contribution de la longueur de fissure ε au facteur d'intensité de contrainte

Après avoir usiné et entaillé les éprouvettes SENB, nous pouvons passer à l'essai de mesure de la ténacité. Il est effectué sur une machine INSTRON 4400R équipée d'une cellule de force de 10 kN, d'une console de pilotage INSTRON 8500 et d'un système informatique de traitement des données (logiciel INSTRON série IX). La Figure IV- 14 illustre le montage utilisé sur l'appareil INSTRON. Dans notre test, la portée est de 40 mm et le rayon des trois rouleaux est de 5 mm.



Légende

L	Portée	$L = 4 w \pm 0,1 w$
R	Rayon	$w/8 < R < w/2$
h	Épaisseur	

1 : distance contrôlée par le capteur de déplacement

Figure IV- 14 : Montage comportant deux rouleaux et un capteur de déplacement pour les essais de flexion trois points ⁽¹⁴⁰⁾

Traitement des résultats

Le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} (notée K_Q avant validation) est calculé par la formule suivante:

$$K_Q = \frac{f(a/w) \times F_Q}{h \times \sqrt{w}} \quad (\text{en MPa.m}^{1/2})$$

où F_Q est la charge au début de la propagation de la fissure (charge maximum mesurée sur la courbe donnant la charge en fonction du déplacement)

h est l'épaisseur de l'éprouvette

w est la largeur de l'éprouvette

$f(a/w)$ est le facteur d'étalonnage lié à la géométrie, fonction de la longueur de la fissure a .

Ce facteur d'étalonnage est de la forme :

$$f(x) = 6 \times x \times \frac{1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad \text{avec } x = a/w$$

Validation des mesures

Les résultats d'essai ne doivent être considérés comme valables que si les dimensions des éprouvettes sont nettement plus grandes que la zone plastique entourant la pointe de la fissure, caractérisée par la valeur \bar{r} définie par :

$$\bar{r} = \frac{K_Q^2}{\sigma_y^2}$$

avec σ_y est la contrainte au seuil d'écoulement en traction uniaxiale ou 0,7 fois la contrainte au seuil d'écoulement en compression.

Pour être considérées comme étant appropriées aux essais de rupture par déformation plane, les éprouvettes doivent donc satisfaire aux critères dimensionnels suivants :

$$h > 2,5 \bar{r} \qquad a > 2,5 \bar{r} \qquad (w-a) > 2,5 \bar{r}.$$

Etant donné les dimensions de nos éprouvettes, il suffit que l'un de ces trois critères soit satisfait pour que tous les autres le soient, il faut vérifier que $2,5 \bar{r} < 5 \text{ mm}$. Si ce critère est satisfait alors nous pouvons conclure que $K_Q = K_{Ic}$

Pour mesurer $\sigma = 0,7 \cdot \sigma_y$, nous avons utilisé la machine INSTRON 4466 équipée en compression (munie d'une cellule de force de 10 kN, d'une console de pilotage INSTRON 8500 et d'un système informatique de traitement des données (logiciel INSTRON série IX)). Selon la norme IGC 04-26-266 ⁽¹³⁸⁾, la vitesse de compression est de 0,5 mm/min pour la

mesure des propriétés à la rupture. Les éprouvettes ont pour dimensions $L = 10 \text{ mm} \times b = 10 \text{ mm} \times e = 5 \text{ mm}$.

La contrainte au seuil d'écoulement σ_y est calculée avec la formule : $\sigma_y = \frac{F_y}{b.e}$ (en MPa) où F_y

est la force maximale exercée sur l'éprouvette jusqu'à la rupture.

Nous avons effectué le contrôle pour trois matériaux réticulés à 100 kGy : EB600 réticulé à chaud (a), EB600 + 5% BPA-P40 s14 (b), EB600 + 10% BPA-P30 s20 (c) et nous obtenons

$\sigma(a) = 107,6 \text{ MPa}$ soit 2,5. $\bar{r}(a) = 0,42 \text{ mm}$

$\sigma(b) = 105 \text{ MPa}$ soit 2,5. $\bar{r}(b) = 0,63 \text{ mm}$

$\sigma(c) = 115,8 \text{ MPa}$ soit 2,5. $\bar{r}(c) = 0,75 \text{ mm}$

La validité du test est vérifiée et nous pouvons noter $K_Q = K_{Ic}$ dans toute notre étude.

Validation du test

Une précédente étude effectuée par EADS ⁽¹⁴⁴⁾ sur des systèmes notés DEPNNP à base de 50 % de DGEBA, 50 % d'un précurseur époxy novolaque, 0,5 % de Rhodorsil et différents taux en PES 3600 (5, 15 et 22 %) a été reprise afin de comparer les valeurs obtenues par des tests sur des éprouvettes CT soumises à des essais de traction (essais effectués au Centre Commun de Recherches de Suresnes) et notre test mis au point sur des éprouvettes de flexion à entaille latérale ou SENB (Tableau IV- 7).

	<i>Essais du CCR</i>		<i>Nos essais</i>	
	K_{Ic} (Mpa.m ^{1/2})	K_{Ic} (Mpa.m ^{1/2})	K_{Ic} (Mpa.m ^{1/2})	Écart-type
DEPNP + 5% PES	0,62	0,51	0,51	0,05
DEPNP + 15% PES	0,74	0,61	0,61	0,11
DEPNP + 22% PES	0,80	0,81	0,81	0,09

Tableau IV- 7: Facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} des matériaux (50 DGEBA : 50 époxy novolaque) / PES 3600 réticulés sous faisceau ionisant

Les deux types de tests de mesure du facteur d'intensité de contrainte donnent des résultats du même ordre de grandeur, ce qui valide notre test.

4.5. Détermination de la conversion par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un outil puissant pour l'analyse structurale des polymères. La haute sensibilité des spectromètres à transformée de Fourier a permis de

développer de nombreuses techniques d'analyses originales, comme par exemple la réflexion totale atténuée (ATR). Dans le cadre de notre étude, deux techniques ont été utilisées pour l'obtention de spectres IR : l'utilisation de l'infrarouge en transmission qui est relativement aisée et conduit rapidement à des résultats quantitatifs (les matériaux solides transformés en poudre sont sous forme de pastilles en KBr) et l'infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR) qui permet d'analyser les liquides visqueux. Elles sont effectuées sur un spectromètre FT-IR Spectrum 2000 de Perkin Elmer. Les mesures sont effectuées entre 600 et 4000 cm^{-1} avec une résolution 4 cm^{-1} .

Mesures en réflexion totale atténuée (mode ATR)

L'échantillon liquide visqueux est versé et étalé sur un prisme en ZnSe inséré dans une plaque métallique ; cet ensemble est fixé sur le support contenant le système de miroir permettant d'orienter le faisceau dans le prisme. La réflexion a lieu lorsque les radiations infrarouges pénètrent dans le cristal à fort indice de réfraction ce qui facilite la transmission infrarouge (la réflexion dans ce cristal est totale). Le faisceau pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon à la surface du cristal. L'épaisseur analysée dépend des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon, de la longueur d'onde et de l'angle du faisceau incident selon la formule:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

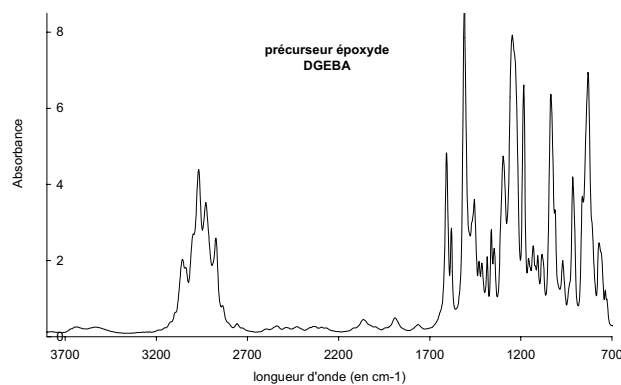
où λ est la longueur d'onde,

n_1 est l'indice de réflexion du cristal ($n_{\text{ZnSe}} = 2,4$),

θ est l'angle d'incidence du faisceau,

n_{12} est le rapport des indices de réflexion de l'échantillon et du cristal.

Les spectres du précurseur époxyde DER332 et du précurseur vinylester EB600 obtenus par ATR sont représentés dans la Figure IV- 15. Les principaux pics sont répertoriés dans le Tableau IV- 8.



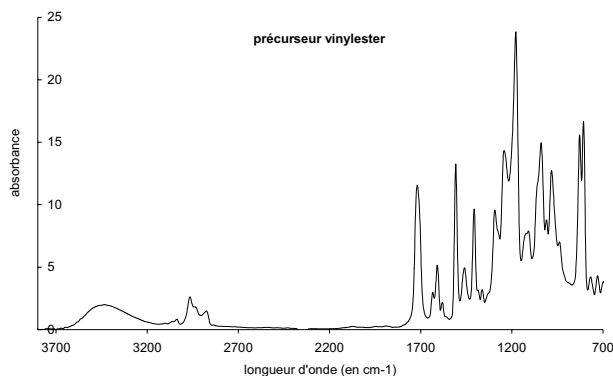


Figure IV- 15 : Spectres infrarouges des précurseurs époxyde DGEBA et vinylester

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Groupement (spectre du DGEBA)	Groupement (spectre du vinylester)
3452	—	γ OH lié
3057-3037	γ C-H aromatique, γ CH ₂ =C-H	
3000	γ C-H époxyde	—
2965-2934-2874	γ asymétrique -CH ₃ , γ asymétrique -O-CH ₂ -, γ symétrique -CH ₃	
1727	—	γ C=O
1636	—	γ C=C
1610-1582-1508	3 γ C=C aromatique 1,4-substitué	
1461	δ asymétrique CH ₃ , δ ciseau -O-CH ₂ -	
1408	—	δ CH ₂ =
1296	δ dans le plan CH ₂ =CH-	
1250	δ éther d'aryle	
1186	δ dans le plan C-H aromatique	
1118	δ C=C-H aromatique (du côté C(CH ₃) ₂)	
1045	δ C=C-H aromatique (du côté éther d'aryle)	
1011	δ C-H aromatique	
984	δ hors du plan CH ₂ =CH-	
915	δ époxyde	—
831	δ hors du plan CH aromatique	
810	—	δ hors du plan CH ₂ =CH-

Tableau IV- 8 : Attribution des principales bandes des spectres IR des deux précurseurs époxyde et vinylester (δ : déformation, γ : valence)

Les bandes caractéristiques qui nous intéressent principalement sont celles liées au groupe époxyde à 915 cm⁻¹ et aux groupes aromatiques invariants à 1610, 1582 et 1508 cm⁻¹. Les bandes caractéristiques des doubles liaisons acryliques sont situées à 810, 1407 et 1635 cm⁻¹. L'intensité relative de ces bandes peut servir à la détermination du taux de conversion des doubles liaisons au cours de la polymérisation, à condition que l'absorbance soit comprise entre 0,2 et 1,5 (voir ce qui suit).

Mesures en transmission

Pour les matériaux réticulés, les pastilles ont été préparées à partir du matériau réduit en poudre en le frottant sur une toile émeri. Cette poudre est ajoutée à du KBr (dans une proportion d'environ 20 parts en masse pour 80 parts de KBr), l'ensemble est finement mélangé avant d'être compressé dans la pastilleuse. Pour les mélanges initiaux visqueux, ils sont étalés sur une plaque de NaCl en une fine couche avant d'être placés sur le support prévu à cet effet.

Le calcul de la conversion découle de la loi de Beer-Lambert qui donne l'absorbance en fonction de la concentration en chromophore : $A = -\log_{10}(I_T/I_0) = \epsilon \cdot e \cdot C$

avec A l'absorbance

I_T et I_0 respectivement l'intensité incidente et l'intensité transmise

C la concentration en chromophore ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

e l'épaisseur de l'échantillon (cm)

ϵ le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde considérée ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Afin de s'affranchir des paramètres ϵ et e, un pic étalon correspondant à un constituant constant de l'échantillon est utilisé. La loi de Beer-Lambert ne s'applique que si l'absorbance reste dans des valeurs comprises entre 0,2 et 1,5 ; en dehors de ces limites, l'erreur sur la mesure est non négligeable (elle provient de la mesure même et de la réponse du détecteur). La mesure de la conversion nécessite donc le choix d'un pic de référence et d'un pic caractéristique de la disparition des fonctions époxydes ou des doubles liaisons C=C, selon la matrice considérée.

Conversion du système époxyde

Les pics de référence à 1610 et 1510 cm^{-1} sont caractéristiques des valences des C=C aromatiques. Le Tableau IV- 9 résume les pics choisis et les valeurs prises pour définir la ligne de base dans les deux situations où les conversions ont été calculées.

Réticulation	Pics de référence	Base 1 référence	Base 2 référence	Pic caractéristique	Base 1	Base 2
thermique	1508,5	1535	1480	915,5	926	890
irradiation	1610	1634	1590	915,5	921	902

Tableau IV- 9 : Valeurs des bases et pics pour le calcul de la conversion de la matrice époxyde

Le rapport des absorbances au temps $t = 0$ doit être mesuré pour chaque mélange avant réticulation. En effet, les pics de référence sont modifiés lorsque du thermoplastique est ajouté en raison de la présence de groupes aromatiques dans les composés PES (Figure IV- 16).

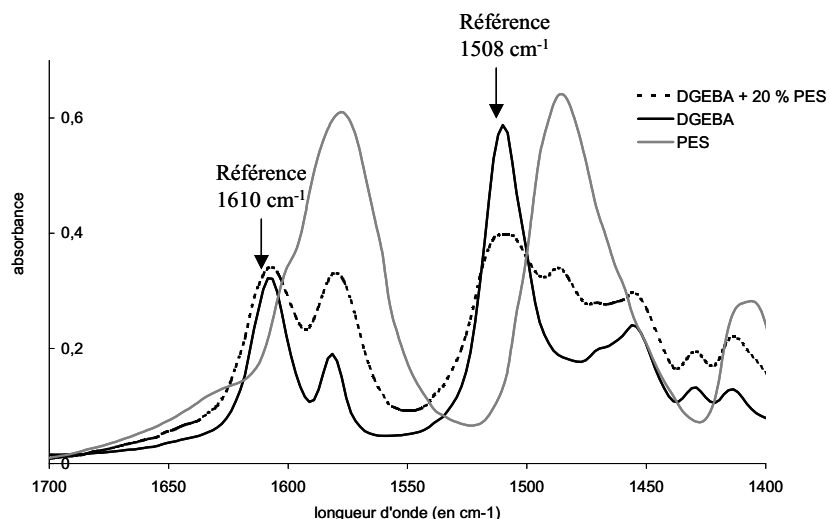


Figure IV- 16 : Contribution des différents constituants du mélange DGEBA / PES aux deux bandes références situées à $1508,5 \text{ cm}^{-1}$ et à 1610 cm^{-1}

La conversion α des fonctions époxydes est donnée par la formule générale :

$$\alpha = 1 - \frac{\frac{A(\text{epoxy})_t}{A_{\text{ref}_t}}}{\frac{A(\text{epoxy})_{t=0}}{A_{\text{ref}_{t=0}}}}$$

où $A(\text{epoxy})_t$ est l'absorbance du pic caractéristique de la fonction époxyde au temps t

$A(\text{epoxy})_{t=0}$ est l'absorbance du pic caractéristique de la fonction époxyde à $t=0$

A_{ref_t} est l'absorbance du pic invariant au temps t

$A_{\text{ref}_{t=0}}$ est l'absorbance de ce même pic invariant au temps $t=0$

Conversion du système vinylester

Une étude très détaillée des différentes méthodes d'évaluation de la conversion possible d'un précurseur vinylester de structure proche de l'EB600 a été effectuée dans le cadre de la thèse de Brigitte Defoort⁽²⁰⁾. Il a notamment été démontré que la bande à 810 cm^{-1} permet un suivi particulièrement précis de la conversion des fonctions acryliques lors de la polymérisation. Cette bande se trouve dans une zone relativement isolée du spectre et n'est pas perturbée par l'influence de l'eau atmosphérique. On note un seul pic voisin à 830 cm^{-1} , pic pratiquement invariant lors de la polymérisation. De plus, la présence de points isobestiques garantit l'occurrence d'un événement chimique unique. Pour les mesures d'absorbance, la ligne de base est donc choisie entre les points isobestiques à 780 et 870 cm^{-1} . Une déconvolution des pics à 810 et 830 cm^{-1} est effectuée afin de s'affranchir de l'influence du pic constant. La contribution du "résiduel" à 810 cm^{-1} n'est pas attribuable aux fonctions

acrylates et peut être exprimé en fonction de l'absorbance à 830 cm^{-1} . Cette contribution a été évaluée à 15 % de la hauteur du pic à 830 cm^{-1} , ceci est illustré Figure IV- 17. La formule générale utilisée pour le calcul du taux de conversion α des fonctions acryliques est la suivante :

$$\alpha = 1 - \frac{\frac{A(C=C)_t}{Aref_t}}{\frac{A(C=C)_{t=0}}{Aref_{t=0}}}$$

- où $A(C=C)_t$ est l'absorbance du pic caractéristique de la liaison C=C au temps t
 $A(C=C)_{t=0}$ est l'absorbance du pic caractéristique de la liaison C=C au temps t=0
 $Aref_t$ est l'absorbance du pic invariant au temps t
 $Aref_{t=0}$ est l'absorbance de ce même pic invariant au temps t=0

En considérant les différents éléments suivants :

- ✓ pic caractéristique de la liaison C=C pris à 810 cm^{-1}
- ✓ pic invariant (référence) pris à 830 cm^{-1}
- ✓ contribution de 15 % de la hauteur du pic à 830 cm^{-1} sur la hauteur du pic à 810 cm^{-1}

nous obtenons alors la relation :

$$\alpha = 1 - \frac{\frac{A810_t}{A830_t} - 0,15}{\frac{A810_{t=0}}{A830_{t=0}} - 0,15}$$

Il est important de noter que le rapport des absorbances au temps $t = 0$ doit être mesuré pour chaque mélange avant réticulation. En effet, comme dans le cas des mélanges DGEBA/PES, le pic de référence est modifié par l'ajout de BPA-Px car il y a également des groupes aromatiques dans ce composé et donc une contribution au pic à 830 cm^{-1} (Figure IV- 17). Nous conservons la même formule pour le calcul de la conversion en négligeant l'éventuel changement dans le terme correctif.

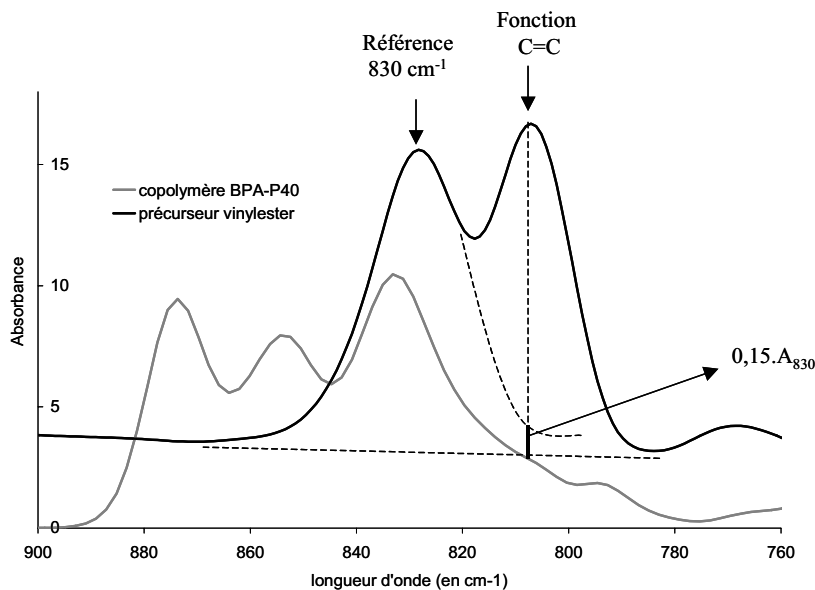


Figure IV- 17 : Contribution des différents constituants du mélange EB600 / BPA-Px à la bande référence située à 830 cm^{-1}

4.6. Etude de la morphologie

L'observation de la morphologie des matériaux réticulés a été effectuée par différentes techniques de microscopie et par diffusion aux rayons X. Les mélanges initiaux ont été observés par microscopie optique.

Observation par microscopie optique

Le diagramme de phase des mélanges initiaux thermodurcissable / thermoplastique a été déterminé en utilisant un microscope optique Laborlax K de Leitz, muni d'un four programmable Mettler FP90 permettant de contrôler l'évolution de la température (choix de la vitesse de chauffage ou de refroidissement). Les grossissements possibles sont (x 10), (x 20) et (x 32). L'acquisition des images est obtenue par l'intermédiaire d'un ordinateur (muni du logiciel de traitement des images Pégase) relié à une caméra CCD Sony Hyper HAD.

Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les échantillons ont préalablement été inclus dans une "résine" à prise rapide Technovit, puis l'ensemble a été poli le plus parfaitement possible (le polissage est très important car les tailles observées varient du micromètre à quelques dizaines de nanomètres). Ce polissage a été effectué en deux étapes : un premier polissage à l'aide de papiers de SiC de grains de plus en plus fins (x 1200, x 2400 puis x 4000) puis une finition à l'aide de

suspensions diamantées polycristallines à base aqueuse. La surface bien propre des échantillons a été métallisée juste avant que ceux-ci ne soient placés dans la chambre du microscope. Des faciès de rupture ont également été observés après métallisation. L'appareil utilisé est un Cambridge 360 FE (situé à EADS-LV).

Observation par microscopie électronique en transmission (MET)

Les échantillons ont été découpés par ultramicrotomie en fines lamelles de 65 nm d'épaisseur ; ces lamelles ont ensuite été déposées sur une grille en cuivre qui est placée dans le porte échantillon du microscope. L'appareil utilisé est un JEM-FX 2000 de JEOL (CREMEM, Université Bordeaux I). Lorsque les électrons de haute énergie frappent un solide, il se produit une émission de photons X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point de l'échantillon et que l'on analyse cette émission X, une information sur la composition chimique au point considéré peut être obtenue. Nous avons utilisé cette technique pour localiser les atomes de soufre du polyéthersulfone.

Observation par microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope utilisé est un Nanoscope III de Digital Instrument (CRPP, Université Bordeaux I). La sonde est constituée d'une pointe de très petites dimensions placée à l'extrémité d'un micro-levier élastique (cantilever), qui est mise en "contact" avec la surface de l'échantillon. Un dispositif piézoélectrique (Figure IV- 18) déplace l'échantillon latéralement sous la pointe, ligne par ligne, afin de reconstituer une image de la surface.

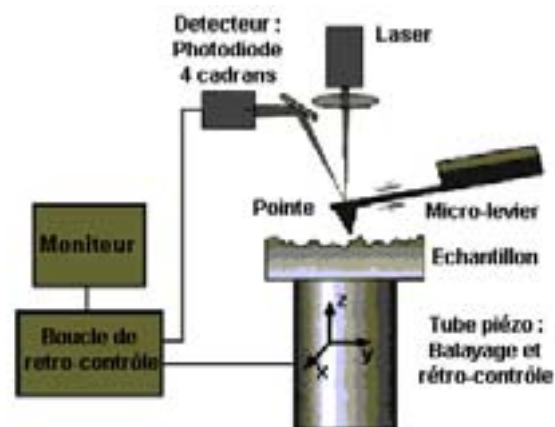


Figure IV- 18 : Schéma de principe du Microscopie à Force Atomique (AFM)

Nous utilisons le mode de fonctionnement par contact intermittent ou "tapping mode" où le système piézoélectrique placé sous le cantilever impose des oscillations à ce dernier. L'amplitude et la pulsation des oscillations délivrées sont ajustables. Le cantilever oscille à proximité de la surface de l'échantillon et n'entre en contact que de façon intermittente. Deux types d'images ont été enregistrées :

- ✓ *Une image en mode topographique* : à chaque déplacement dans le plan xy, le piézoélectrique placé sous l'échantillon corrige la hauteur de la surface pour maintenir l'amplitude de l'oscillation de la pointe constante. L'image est donc formée à partir de la hauteur de la surface z en nanomètre.
- ✓ *Une image en contraste de phase* : elle est formée à partir du retard de phase qui s'établit entre le déplacement sinusoïdal imposé par le piézoélectrique et les oscillations du cantilever. Celles-ci dépendent du matériau étudié et des interactions surface-pointe. L'échelle de contraste correspond ici à un angle de déphasage exprimé en degré.

Analyse par diffusion aux rayons X

L'appareil utilisé est un Nanostar SAXS System de Bruker-AXS. La longueur d'onde des rayons X est sélectionnée par la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), le générateur fonctionnant à 40 kV et 35 mA. Un détecteur CCD (Siemens Hi-Star) est utilisé aux distances échantillon / détecteur de 65 cm et 106 cm pour enregistrer l'intensité diffusée.

5. Références bibliographiques

137. Norme IGC 04-26-246 : Résines thermodurcissables, essai de flexion
138. Norme IGC 04-26-266 : Résines thermodurcissables, essai de compression
139. Norme IGC04-26-680 : Résines thermodurcissables, essai de ténacité
140. Norme internationale ISO 13586 :2000(F) "Plastiques - Détermination de la ténacité à la rupture (G_{Ic} et K_{Ic}) - Application de la mécanique linéaire élastique de la rupture (LEFM)"
141. Norme ASTM D 5045-99 "Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastics materials"
142. "Essais mécaniques des plastiques Caractérisation à long terme et ténacité", Traité Plastiques et composites, Techniques de l'Ingénieur, AM3511, Patricia Krawczak
143. Strength and Toughness, Comprehensive Polymer Science, Vol. 2
144. Rapport CCR "Essais de ténacité sur résines pures poly e-", réf. : 2000-65245-DCR/M
145. Polymer Handbook, fourth edition, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulfe VII/1 et VII/42



**ABREVIATIONS ET
SYMBOLES**

ET

ANNEXE

Liste des abréviations et symboles

- **AFM** : Microscopie à Force Atomique
 - **BPA-Px** : copolymère statistique à base de **BisPhénol A** et d'oxyde de triphénylPhosphine dans une proportion molaire **x**
 - **CES** : Chromatographie d'Exclusion Stérique
 - **CILFAR** : Cisaillement InterLaminaire en Flexion Appuis Rapprochés
 - **CT** : Compact Tension
 - **CTBN** : copolymères butadiène-co-acrylonitrile terminés par des fonctions carbonyle
 - **DDM** : diaminodiphénylméthane
 - **DDS** : diaminodiphénylsulfone
 - **DGEBA** : diglycidyle éther de bisphénol A
 - **DMA** : Dynamic Mechanical Analysis
 - **DMAc** : diméthylacétamide
 - **DMF** : diméthylformamide
 - **DSC** : Dynamic Scanning Calorimetry
 - **HTBN** : copolymères butadiène-co-acrylonitrile terminés par des fonctions hydroxyle
 - **IR** : infrarouge
 - **MEB** : Microscopie Electronique à Balayage
 - **MET** : Microscopie Electronique en Transmission
 - **PEI** : polyétherimide
 - **PES** : polyéthersulfone
 - **THF** : tétrahydrofurane
 - **RMN** : spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire
 - **SENB** : Single-Edge-Notch Bending
 - **UV** : ultraviolet
 - **VTBN** : copolymères butadiène-co-acrylonitrile terminés par des fonctions vinyles
-
- **E** : module d'élasticité en flexion (MPa)
 - **I** : polydispersité
 - **K_{Ic}** : facteur d'intensité de contrainte en mode I (MPa.m^{1/2})
 - **G_{Ic}** : énergie critique par unité de surface à la rupture en mode I (J.m⁻²)
 - **M_n** : masse molaire moyenne en nombre (g.mol⁻¹)
 - **M_w** : masse molaire moyenne en masse (g.mol⁻¹)
 - **ppm** : partie par million
 - **T_g** : température de transition vitreuse thermodynamique, mesurée par DSC
 - **T_g(tan δ)** : température de transition vitreuse mécanique, mesurée par DMA ou facteur d'amortissement

ANNEXE

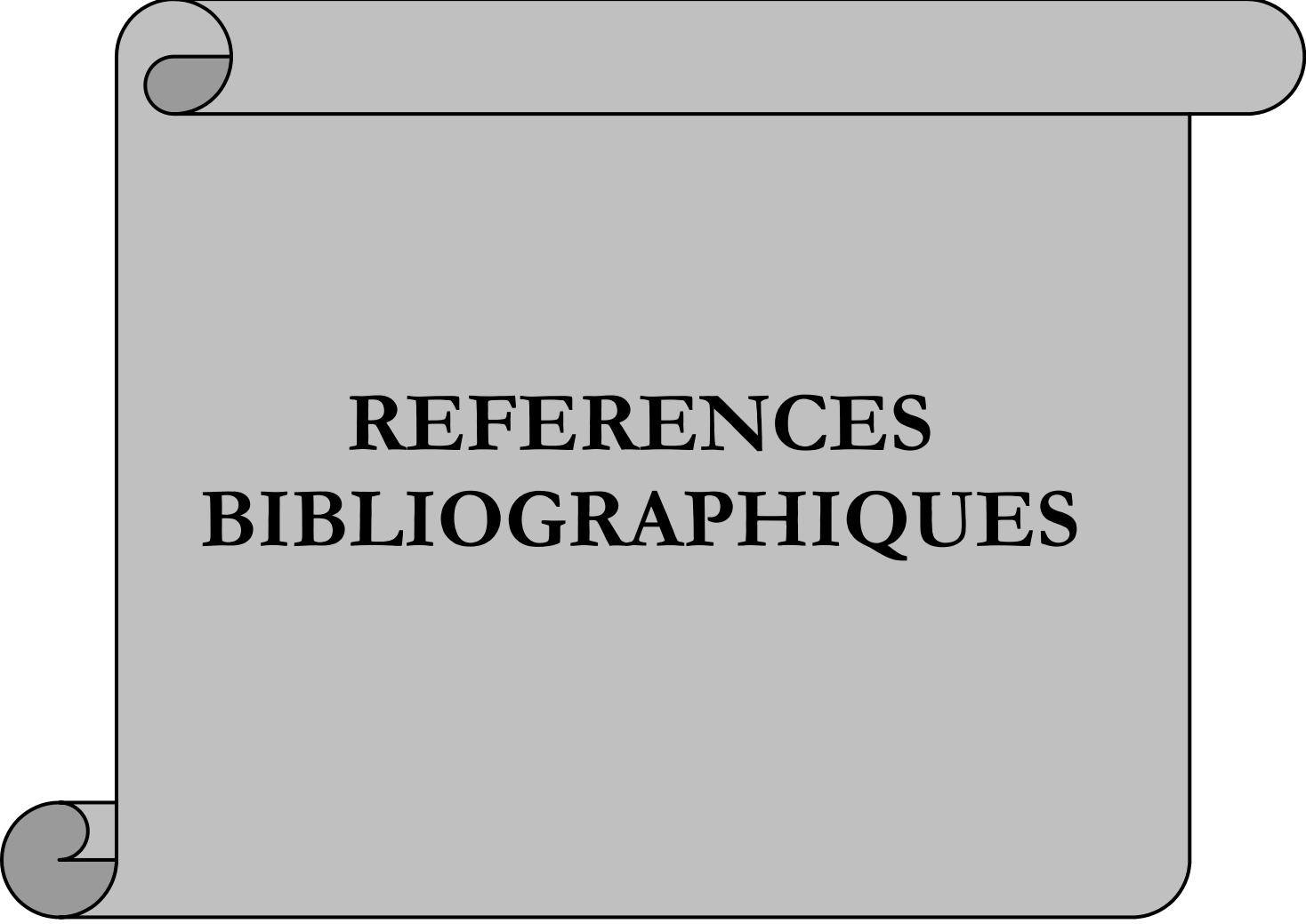
1. Récapitulatif des tous les polymères BPA-Px synthétisés

Nom	Numéro synthèse	Proportion molaire théorique phosphine/sulfone	Proportion déterminée par RMN	Masse molaire M_n (g/mol)	Polymétrie $I=M_n/M_w$	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Rendement (%)
BPA-P10	s 15	10/90	9/91	3000	1.8	187	69
	s 18		11/89	21000	2.2	193	78
	s 19		8/92	22000	2,4	193	80
BPA-P20	s 1	20/80	24/76	20000	1.6	194	68
	s 4		23/77	22000	2.5	193	60
	s 5		22/78	23000	2.7	193	42
	s 8		20/80	50000	2.1	197	75
	s 9		22/78	4500	2.8	188	81
	s 10		22/78	5400	1.9	185	77
	s 16		22/78	66000	2.2	197	76
	s 17		22/78	15000	2	192	76
	s 22		20/80	38000	2.1	196	77
	s 23		22/78	23000	2	195	73
	s 26		24/76	25000	1.8	206	-
	s 27		19/81	24000	2	204	-
	s 28		24/76	19000	2	205	-
	s 29		24/76	31000	2.2	205	-
BPA-P30	s 2	30/70	41/59	23000	1.5	190	55
	s 3		33/67	29000	1.4	197	46
	s 6		32/68	11000	2.6	192	60
	s 7		32/68	48000	2.1	195	62
	s 11		32/68	8000	5	200	69
	s 13		34/66	6500	2.8	195	76
	s 20		31/69	20000	2.3	198	73

	s 21		31/69	30000	2	197	89
Nom	Numéro synthèse	Proportion molaire théorique phosphine/sulfone	Proportion déterminée par RMN	Masse molaire M_n (g/mol)	Polymétrie $I=M_n/M_w$	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Rendement (%)
BPA-P40	s 12	40/60	43/57	7500	5	198	70
	s 14		42/58	25000	2.5	200	72
BPA-P70	s 24	70/30	54/46	3000	2.6	204	53
BPA-P100	s 25	100/0	100/0	6000	1.2	205	73

2. Récapitulatif des essais de ténacité

	Taux en BPA-Px (%)	Synthèse	M_n (g/mol)	Temps de démixtion (jours)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	ΔK_{Ic}
BPA-P10	5	s15	4 000	1	1,12 ± 0,08	+ 40 %
	5	s15	4 000	29	1,19 ± 0,11	+ 48 %
BPA-P20	5	s9-10	5 000	1	0,93 ± 0,03	+ 16 %
	10	s9-10	5 000	1	0,95 ± 0,08	+ 19 %
	5	s17	15 000	8	1,28 ± 0,06	+ 60 %
	10	s17	15 000	8	1,37 ± 0,07	+ 71 %
	15	s23	23 000	8	1,46 ± 0,08	+ 82 %
BPA-P30	2,8	s6	11 000	3	0,93 ± 0,02	+ 16 %
	5	s11-13	8 000	1	1,10 ± 0,07	+ 38 %
	10	s11-13	8 000	1	1,26 ± 0,06	+ 58 %
	9	s11-13	8 000	29	1,36 ± 0,07	+ 70 %
	10	s20	20 000	3	1,40 ± 0,07	+ 75 %
	14	s21	29 000	3	1,49 ± 0,07	+ 86 %
BPA-P40	5	s12	7 000	1	1,15 ± 0,06	+ 44 %
	5	s14	25 000	1	1,17 ± 0,08	+ 46 %
BPA-P54	10	s24	3 000	3	1,31 ± 0,08	+ 64 %



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Récapitulatif des références bibliographiques

1. R.E. Norris, "Electron Beam Curing Overview and Review of Previous Workshops", *Electron Beam Curing of Composites Workshop*, Oak Ridge, Tennessee, April 20 1999 : www.ornl.gov/orccmt/pages/conf99.html
2. P. Ladevèze, G.Lubineau, "Micro-meso modélisation des interfaces dans les composites stratifiés", *Congrès Matériaux 2002*
3. Hunston D. L., "Composite Interlaminar Fracture : Effect of Matrix Fracture Energy", *Composites Technology Review*, p.176-180 (1983)
4. Janke C.J., Dorsey G.F., Havens S.J., Lopata V.J., *International SAMPE Technical Conference*, Vol. 28, p.877-889 (1996)
5. Janke C.J., "Toughened epoxy resin system and a method thereof" Brevet US 5,726,216 (1998)
6. Janke C.J., Lomax R.D., Robitaille S., Duggan S., Serranzana R.C., Lopata V.C., *Proceedings 44th International SAMPE Symposium*, p.2081 (1999)
4. Fontanille M., Gnanou Y., "Chimie et physico-chimie des polymères" Dunod 2001, p.39
5. Verdu J., *Traité Matériaux non métalliques A3045*, Techniques de l'Ingénieur, août 1993
6. Gillham J.K., Peng X., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 30, p. 4685-4696 (1985)
7. Thèse de Dazens V. intitulée " Polymérisation par ionisation : matrices hautes performances pour matériaux composites en avionique", Université Bordeaux I (1995)
8. Schneider G., *Monographie sur les résines vinylesters A3450*, Techniques de l'Ingénieur, fév.1993
9. Sillion B., "Matrices thermostables dans les composites" chap. II, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire*, GFP Vol.7 p.149 (1989)
10. Bardonnat P., "Résines époxydes, Composants et propriétés" *Traité Plastiques A3465*, Techniques de l'Ingénieur, août 1992
11. Cook W. D.; Simon G.P.; Burchill P. J.; Lau M.; Fitch T.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 64, No 4, p. 769-781 (1997)
12. Wise C. W., Cook W. D., Goodwin A. A., *Polymer*, Vol. 38, No 13, p. 3251-3261 (1997)
13. Girard-Reydet E., Riccardi C.C., Sautereau H., Pascault J.P., *Macromolecules*, Vol. 28, p. 7599-7607 (1995)
14. "UV & EB Curing Technology & Equipment" Vol. I, chapitre I : "radiation curing : definition and basic characteristics"
15. Crivello J.V., Lam J.H., *Macromolecules*, Vol. 10, p. 1307 (1977)
16. Crivello J.V., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 151, p.8-21 (1999)
17. Dabestani R., Ivanov I. N., Sands J. M., *SAMPE 2002*

18. Mehnert R., Knolle W., *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 46, No 4-6, p. 963-974 (1995)
19. Takács E., Wojnárovits L., *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 47, No 3, p. 441-444 (1996)
20. Thèse de B. Vantorre-Defoort intitulée "Polymérisation sous rayonnement ionisant d'une résine acrylique pour matériaux composites", Université des Sciences et Technologies de Lille (1999)
21. K. Dawes, L.C. Glover, "Effect of electron beam radiation and γ -irradiation on polymeric materials", Chapitre 41, p. 557-576, *Physical Properties of Polymer Handbook*, J.E. Mark (1996)
22. D.J.T. Hill, H. O'Donnell, P.J. Pomery, D.F. Sangster, "Radiation Chemicals Yields : G values", *Polymer Handbook*, Third edition, J. Bandrup, E.H. Immergut Editors, A. Wiley Interscience Publications, II-387
23. Cleland M.R., Parks L.A., Cheng S., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, to be published
24. Manuel technique, "CTA Film dose reader" FDR-01-Nissin High Voltage Co., LDT.
25. Radhakrishnan S.; Pethrick R. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 51, 863-871 (1994)
26. Radiation curing of polymeric materials, Charles E. Hoyle, James F. Kinstle ACS Symposium series (1990)
27. Communiqué de presse de la société IBA (Ion Beam Application), Bridgeport, New Jersey, fév. 2002
28. *Traité des matériaux* Vol. 14, p. 142, 157, p.418-426 (2001)
29. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, éditeur Ellis B., Chapman & Hall, Cantwell W.J., Kausch H.H., "Fracture behaviour of epoxy resins", p. 145-174 (1993)
30. LeMay J. D., Kelley F. N., *Advances in Polymer Science*, Vol. 78, p. 116-146 (1986)
31. Mijovic J., Williams J. G., Donnellan T., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 30, p. 2351-2366 (1985)
32. Vanlandingham M. R., Eduljee R.F., Gillepsie J. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 71, p. 699-712 (1999)
33. Ganem M., Mortaigne B., Bellenger V., Verdu J., *Pure Applied Chemistry*, A30(11), p. 829-848 (1993)
34. Ganem M., Mortaigne B., Bellenger V., Verdu J., *J. Macromol. Sci.*, B33(2), p. 155-172 (1994)
35. Thèse de Rey L. intitulée "Formation, structure et propriétés de réseaux vinyle / diméthacrylate synthétisés par polymérisation radicalaire", INSA de Lyon (2000)
36. Dusek K., Galina H., Mikes J., *Polymer Bulletin*, Vol. 3, p.19 (1980)
37. Argon A.S., Cohen R.E., Mower T.M., *Materials Science and Engineering*, A176, p. 79-80 (1994)
38. Paul D.R., Newman S., "Polymer Blends" Vol. 1, Academic Press, Inc. (1978)
39. Scott R. L., *J. Chem. Phys.*, Vol.17, p. 279 (1949)

40. Dagli G., Argon A.S., Cohen R.E., *Polymer*, Vol. 36, No 11, p. 2173-2180 (1995)
41. D.R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Vol. II, p.35-60 (1978)
42. Shaker Z.G., Browne R.M., Stretz H.A., Cassidy P.E., M.T. Blanda, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 84, p.2283-2286 (2002)
43. Dean K., Cook W.D., Rey L., Galy J., Sautereau H., *Macromolecules*, Vol. 34, p. 6623-6630 (2001)
44. Karger-Kocsis J., Gryshchuk O., Schmitt S., *J. Mat. Sci.*, Vol. 38, P. 413-420 (2003)
45. Gryshchuk O., Jost N., Karger-Kocsis J., *Polymer*, Vol. 43, p. 4763-4768 (2002)
46. Robinet J.-C., *L'actualité chimique*, septembre-octobre 1992, p.350-361
47. Barson J.M., Rofle S.T., "Fracture, fatigue control in structures, Application of fracture mechanics", édité par Prentice-Hall Inc. (1987)
48. Young R.J., "Comprehensive Polymer Science", Vol.2 : "Polymer properties", p.526, édité par Pergamon Press (1989)
49. Pascault J.-P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J., "Thermosetting Polymers", édité par Marcel Dekker, Inc. (2002)
50. Frigione M.E., Mascia L., Acierno D., *Eur. Polym. J.*, Vol. 31, n°11, p. 1021-1029 (1995)
51. Ratna D., Banthia A.K., Deb P.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 78, p. 716-723 (2000)
52. Shaw S.J., "Chemistry and Technology of Epoxy Resins : Additives and modifiers for epoxy resins" p.131, Chapman & Hall (1993)
53. Shaw S.J., "Chemistry and Technology of Epoxy Resins : Fracture behaviour of epoxy resins" p.169, Chapman & Hall (1993)
54. Huang Y., Kinloch A.J., *J. of Materials Science Letters*, Vol. 11, p.484-489 (1992)
55. Chikhi N., Fellahi S., Bakar M., *European Polymer Journal*, Vol. 38, p. 251-264 (2002)
56. Kinloch A.J., Shaw S.J., Hunston D.L., *Polymer*, Vol. 24, p. 1341-1353 (1983)
57. Kinloch A.J., Shaw S.J., Hunston D.L., *Polymer*, Vol. 24, p. 1355-1363 (1983)
58. Bucknall C.B., Partridge I.K., *Polymer Engineering Science*, Vol. 26, p. 54-62 (1986)
59. Sultan J. N., McGarry F. J., *Polymer Engineering Science*, Vol. 13, p. 29 (1973)
60. Pearson R.A., Yee A.F., *J. Mat. Sci.*, Vol. 26, p. 3828-3844 (1991)
61. Russell B., Chartoff R., Introduction to polymers, University of Dayton : www.udri.udayton.edu/polymercenter/publications.htm
62. Chen T.K., Jan Y.H., *J. Mat. Sci.*, Vol.26, p. 5848-5858 (1991)
63. Lin K.-F., Shieh Y.-D., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 70, p. 2313-2322 (1998)
64. Bécu-Longuet L., Bonnet A., Pichot C., Sautereau H., Maazouz A., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, p. 849-858 (1999)
65. Day R.J., Lovell P.A., Wazzan A.A., *Polymer International*, Vol. 50, p. 849-857 (2001)
66. Sue H.J., *J. Mat. Sci.*, Vol. 27, p. 3098-3107 (1992)
67. Wu H., Xu I., Liu Y., Heiden P., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, p. 151-163 (1999)

68. Boogh L., Pettersson Bo, Manson J.-A. E., *Polymer*, Vol. 40, p. 2249-2261 (1999)
69. Mezzenga R., Manson J. A. E., *J. Mat. Sci.*, Vol. 36, p.4883-4891 (2001)
70. Bucknall C. B., Partridge I. K., *Polymer*, Vol. 24, p. 639-644 (1983)
71. Poncet S., Boiteux G., Pascault J.P., Sautereau H., Seytre G., Rogozinski J., Kranbuehl D., *Polymer*, Vol. 40, p. 6811-6820 (1999)
72. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.P., Keates P., Navard P., Thollet G., Vigier G., *Polymer*, Vol. 39, n°11, p. 2269-2280 (1998)
73. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.P., *Polymer*, Vol. 40, p. 1677-1687 (1999)
74. Kim H.R., Myung B.Y., Yoon T.H., Song K.H., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 84, p.1556-1565 (2002)
75. Harris L.A.; Burts E.; Riffle J.S., SAMPE 2000 et *Polymeric Material Science and Engineering*, Vol. 83, p. 21-22 (2000)
76. Pham S.; Burchill P. J., *Polymer*, Vol. 36, No 17, p.3279-3285 (1995)
77. Liao F.-H. ; Chu N.-J., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 35, p.797-806 (1988)
78. Auad M.L., Frontini P.M., Borrajo J., Aranguren M.I., *Polymer*, Vol. 42, p.3723-3730 (2001)
79. Ullett J.S., Chartoff R.P., *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, No 13, p.1086-1097 (1995)
80. Dreerman E., Narkis M., Siegmann A., Joseph R., Dodiuk H., Dibenedetto A.T., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, No 5, p.647-657 (1999)
81. Janke C.J., Dorsey G.F., Havens S.J., Lopata V.J., *International SAMPE Technical Conference*, Vol. 28, p.877-889 (1996)
82. Janke C.J., "Toughened epoxy resin system and a method thereof" Brevet US 5,726,216 (1998)
83. Janke C.J., Lomax R.D., Robitaille S., Duggan S., Serranzana R.C., Lopata V.C., *Proceedings 44th International SAMPE Symposium*, p.2081 (1999)
84. Thèse de Glauser T. intitulée "Electron beam curing of thermoset resins for composite" p.57-62 Royal Institute of Technology de Stockholm (1999)
85. Glauser T., Hult A., Johansson M., Kornmann X., Berglund L., *Macromol. Mat. Eng.*, Vol. 280/281, p.20-25 (2000)
86. Bardonnnet P., "Résines époxydes, Composants et propriétés" *Traité Plastiques A3465, Techniques de l'Ingénieur* (1992)
87. Wise C. W., Cook W. D., Goodwin A. A., *Polymer*, Vol. 38, n°13, p. 3251-3261 (1997)
88. Girard-Reydet E., Riccardi C.C., Sautereau H., Pascault J.P., *Macromolecules*, Vol. 28, p. 7599-7607 (1995)
89. Yamanaka K., Inoue T., *Polymer*, Vol. 30, p. 662-667 (1989)
90. Inoue T., *Progress in Polymer Science*, Vol. 20, p.119-153 (1995)

91. Bucknall C.B., Gomez C.M., Quintard I., *Polymer*, Vol. 35, n° 2, p. 353-359 (1994)
92. Fedors R.F., *Polymer Engineering and Science*, Vol. 14, n° 2, p. 147-154 (1974)
93. Gordon M., Taylor J.S., *J. Appl. Polym. Chem.*, Vol. 2, p.493 (1952)
94. Jenninger W., Schawe J.E.K., Alig I., *Polymer*, Vol. 41, p. 1577-1588 (2000)
95. Bucknall C.B., Partridge I.K., *Polymer*, Vol. 24, p. 639-644 (1983)
96. MacKinnon A.J., Jenkins S.D., MacGrail P.T., Pethrick R.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 58, p. 2345-2355 (1995)
97. Kishi H., Shi Y.-B., Huang J. Yee A.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 32, p. 761-771 (1997)
98. Raghava R.S., *J. of Polymer Science Part. B*, Vol. 25, p. 1017-1031 (1987)
99. Hedrick J.L., Yilgor I., Jurek M., Hedrick J.C., Wilkes G.L., McGrath J.E., *Polymer*, Vol. 31, n° 11, p. 2020-2032 (1991)
100. Mondragon I., Quintard I., Bucknall C.B., *Plastics, Rubbers and Composites Processing and Applications*, Vol. 23, n° 5, p. 331-338 (1995)
101. Mimura K., Ito H., Fujioka H., *Polymer* Vol. 41, p. 4451-4459 (2000)
102. Andrès M.A., Garmendia J., Valea A., Eceiza A., Mondragon I., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, p. 183-191 (1998)
103. Janke et al., "High energy electron beam curing of epoxy resin systems incorporating cationic photoinitiators", brevet US 5,877,229 (1998)
104. K. Dawes, L.C. Glover, "effect of electron beam radiation and γ -irradiation on polymeric materials", Chapter 41, p. 557-576, *Physical Properties of Polymer Handbook*, édité par J.E. Mark (1996)
105. Hegazy E.-S. A., Sasuga T., Nishii M., Seguchi T., *Polymer*, Vol. 33, n° 14, p.2904-2910 (1992)
106. Sui G., Zhang Z.-G., Liang Z.-Y., Chen C.-Q., *Materials Science and Engineering A342*, p. 28-37 (2003)
107. Degrand H., Rapport de DEA chimie organique et macromoléculaire "Polymérisation cationique d'une résine époxyde sous rayonnement, étude cinétique" Université de Lille (2001)
108. Degrand H., Cazaux F., Coqueret X., Defoort B., Boursereau F., Larnac G., *Radiation Physics and Chemistry*, accepté pour publication en 2003
109. Schalek R., Defoort B., Drzal L. T., "A TEM investigation of the network structure of electron beam cured epoxy polymers", *Microscopy Today* (septembre-octobre 2002)
110. Sandner B.; Schreiber R. S., *Makromol. Chem.*, Vol. 193, p. 2763-2770 (1992)
111. Rao B. S.; Madec P. J.; Maréchal E., *Polymer Bulletin*, Vol. 16, p. 153-157 (1986)
112. Sheng Wang, Qing Ji, C. N. Tchatchoua, A. R. Shultz, J. E. McGrath, *Polymer Preprints*, Vol.39, n° 2, p. 737-738 (1998)

113. Sheng Wang, Qing Ji, C. N. Tchatchoua, A. R. Shultz, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part. B: Polymer physics*, Vol. 37, p. 1849-1862 (1999)
114. S. Wang, H. Zhuang, H. K. Shobba, T.E. Glass, M. Sankarapandian, Qing Ji, A.R. Schultz, J.E. McGrath, *Macromolecules*, Vol.34, p. 8051-8063 (2001)
115. Goodwin N.J., Handerson W., Nicholson B.K., *Inorganica Chimica Acta*, p. 113-118 (2002)
116. Jianli Wang, Sheng Wang, H. Kang, Qing Ji, Ojin Kwon, J.E. McGrath, T.C. Ward, *Polymer Preprints*, Vol. 39, n° 2, p. 737-738 (1998)
117. Jianli Wang, Sheng Wang, H. Kang, Qing Ji, Ojin Kwon, J.E. McGrath, T.C. Ward, *Polymeric Materials Science and Engineering*, Vol. 79, p. 184-185 (1998)
118. Jianli Wang, Sheng Wang, Qing Ji, Ojin Kwon, J.E. McGrath, *Proceedings of the annual meeting- Adhesion Society 21st*, 434-436 (1998)
119. Sheng Wang, Jianli Wang, Qing Ji, A. R. Shultz, T. C. Ward, J. E. McGrath, *Polymer Preprints*, Vol. 39, No.2, p. 384-385 (1998)
120. Sheng Wang, Jianli Wang, Qing Ji, A. R. Shultz, T. C. Ward, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci., Part. B: Polymer physics*, Vol. 38, 2409-2421 (2000)
121. D.A. Canelas, K.J. Abbey, E. Fentress, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 86, p. 821-843 (2002)
122. J.B. Rose, *Polymer*, Vol. 15, p. 456-465 (1974)
123. "Comprehensive Polymer Science", Vol. 3, chapitre "Synthesis by step polymerization, polysulfones", Fabrizio Parodi, édition Pergamon (1989)
124. "La polymérisation, principes et applications", chapitre 2 "polycondensation", G. Odian (1994)
125. R. Viswanathan, B.C. Johnson, J.E. McGrath, *Polymer*, Vol. 25, p.1827-1836 (1984)
126. D.J. Riley, A. Gungor, S.A. Srinivasan, M. Sankarapandian, C. Tchatchoua, M.W. Muggli, T.C. Ward, J.E. McGrath, *Polymer Engineering and Science*, Vol.37, n° 9, p. 1501-1511 (1997)
127. C.D. Smith, H. Grubbs, H.F. Webster, A. Gungor, J.P. Wightman, J.E. McGrath, *High Performance Polymer*, Vol. 3, n° 4, p. 211-229 (1991)
128. Mehnert R., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 105, p. 348-358 (1995)
129. Thèse de Thierry Glauser, "Electron beam curing of thermoset resins for composites" (1999)
130. Zhu S., Tian Y., Hamielec A.E., Eaton D.R., *Macromolecules*, Vol. 23, p. 1144-1150 (1990)
131. Best M.E., Kasai P.H., *Macromolecules*, Vol. 22, p. 2622-2627 (1989)
132. Goodman D. L., Byrne C. A., "Advanced Electron Beam Curing Systems and Recent Composite Armored Vehicle Results", 42nd International SAMPE Symposium, Anaheim, May 5-9, p. 1-12, (1997).

133. Hocquellet D., "La polymérisation sous ionisation : matériaux composites pour les transports", Polymérisation sous rayonnement : Application aux matériaux composites, Journées Européennes des Composites, 24 avril 1998.
134. Compston P., Jar P.-Y. B., Burchill P.J., Takahashi K., *Applied Composite Materials*, Vol. 9, p. 291-314 (2002)
135. Jordan W.M., Bradley W.L., Moulton R.J., *Journal of composite materials*, Vol. 23, n° 9, p. 923-943 (1989)
136. Kim J.-C., Yoon T.-H., *J. Adhesion Science technology*, Vol. 14, n° 4, p. 545-559 (2000)
137. Norme IGC 04-26-246 : Résines thermodurcissables, essai de flexion
138. Norme IGC 04-26-266 : Résines thermodurcissables, essai de compression
139. Norme IGC04-26-680 : Résines thermodurcissables, essai de ténacité
140. Norme internationale ISO 13586 :2000(F) "Plastiques - Détermination de la ténacité à la rupture (G_{Ic} et K_{Ic}) - Application de la mécanique linéaire élastique de la rupture (LEFM)"
141. Norme ASTM D 5045-99 "Standard test methods for plane-Strain fracture toughness and strain energy release rate of plastics materials"
142. "Essais mécaniques des plastiques Caractérisation à long terme et ténacité", Traité Plastiques et composites, Techniques de l'Ingénieur, AM3511, Patricia Krawczak
143. Strength and Toughness, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2
144. Rapport CCR "Essais de ténacité sur résines pures poly e-", réf. : 2000-65245-DCR/M
145. *Polymer Handbook*, fourth edition, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulfe VII/1 et VII/42

Résumé :

AMELIORATION DE LA TENACITE DE MATRICES ORGANIQUES RETICULEES SOUS RAYONNEMENT IONISANT, PAR INCORPORATION D'UN THERMOPLASTIQUE

L'étude vise à améliorer la ténacité (résistance à la propagation de fissures) d'une matrice vinylester, par incorporation dans le mélange initial d'un renfort de type polymère thermoplastique. Le but ultime est d'optimiser la ténacité des matériaux composites à base de ces matrices renforcées et de fibres de carbone. La réticulation des matériaux est effectuée sous rayonnement ionisant, par irradiation sous faisceau d'électrons.

Notre démarche consiste à étudier préalablement le renforcement d'une matrice époxyde réticulée thermiquement et sous rayonnement ionisant, par un polyéthersulfone. Ce matériau classique permet d'établir les paramètres ayant une influence sur la ténacité du matériau (morphologie...) et de confronter les deux techniques de réticulation. Le principal intérêt du projet réside dans le renforcement d'une matrice vinylester. Le polyéthersulfone ne convenant pas pour cause de non miscibilité, la synthèse d'un polymère approprié, de structure proche du polyéthersulfone, assure l'obtention de mélanges initialement compatibles. Le matériau renforcé possède une ténacité améliorée de 80 % lorsque 15 % de ce thermoplastique est incorporé.

Summary :

IMPROVMENT OF THE FRACTURE TOUGHNESS OF POLYMER MATRIX CURED BY ELECTRON BEAM RADIATION, BY INCORPORATION OF THERMOPLASTIC

The aim of the present study is to improve the fracture toughness of a vinylester matrix cured by electron beam radiation, by incorporation of a thermoplastic polymer. The ultimate plan is to improve the fracture toughness of the composite material made of this reinforced matrix and carbon fibres.

The first step deals with the study of an epoxy matrix reinforced by a polyethersulfone. This well-known material, as it is used in industrial formulation, allowed us to characterize all the parameters needed to obtain a good reinforcement as for instance the morphology, and also to compare two kinds of processes : thermal and electron beam curing. In fact, we are really interested in increasing fracture toughness of a vinylester matrix that is not miscible with polyethersulfone. So a copolymer which has a similar structure as polyethersulfone is synthesized in order to obtain a miscible blend. The corresponding material has good fracture toughness, with an increase of 80 % for 15 % addition of thermoplastic.

Mots clés : matrices époxyde, matrices vinylester, ténacité, thermoplastique, renforcement, réticulation, faisceau d'électrons

epoxy matrix, vinylester matrix, fracture toughness, thermoplastic, reinforcement, electron beam curing