

# Thèse

*présentée devant*

**l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

*pour obtenir*

**le grade de docteur**

École doctorale : Matériaux de Lyon  
Spécialité : Matériaux polymères et composites

*par*

**Julien L'INTERMY**

-----

## **DÉVELOPPEMENT D'UN MATÉRIAU DE LINER POUR RÉSERVOIR CRYOGÉNIQUE DE LANCEUR**

-----

Soutenue le 17 décembre 2013 devant la Commission d'Examen

### **JURY**

---

BINETRUY	Christophe	Professeur (Ecole centrale de Nantes)	– Rapporteur
DEFOORT	Brigitte	Docteur (Société Astrium ST)	– Co-directrice de thèse
DUCHET-RUMEAU	Jannick	Professeur (INSA Lyon)	– Co-directrice de thèse
ESPUCHE	Eliane	Professeur (Université de Lyon 1)	– Examinatrice
GERARD	Jean-François	Professeur (INSA Lyon)	– Co-directeur de thèse
LEFEBVRE	Jean-Marc	DR CNRS (Université de Lille 1)	– Rapporteur



INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

<b>SIGLE</b>	<b>ECOLE DOCTORALE</b>	<b>NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE</b>
<b>CHIMIE</b>	<b>CHIMIE DE LYON</b> <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a>  Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage Insa : R. GOURDON	<b>M. Jean Marc LANCELIN</b> Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>
<b>E.E.A.</b>	<b>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b> <a href="http://edeaa.ec-lyon.fr">http://edeaa.ec-lyon.fr</a>  Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN <a href="mailto:eea@ec-lyon.fr">eea@ec-lyon.fr</a>	<b>M. Gérard SCORLETTI</b> Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a>
<b>E2M2</b>	<b>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b> <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a>  Insa : H. CHARLES	<b>Mme Gudrun BORNETTE</b> CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 <a href="mailto:e2m2@univ-lyon1.fr">e2m2@univ-lyon1.fr</a>
<b>EDISS</b>	<b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</b> <a href="http://www.ediss-lyon.fr">http://www.ediss-lyon.fr</a>  Sec : Insa : M. LAGARDE	<b>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</b> INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a>
<b>INFOMATHS</b>	<b>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES</b> <a href="http://infomaths.univ-lyon1.fr">http://infomaths.univ-lyon1.fr</a>  Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3e etage <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>	<b>Mme Sylvie CALABRETTO</b> LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 <a href="mailto:Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr">Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr</a>
<b>Matériaux</b>	<b>MATERIAUX DE LYON</b> <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Jean-Yves BUFFIERE</b> INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr">Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</a>
<b>MEGA</b>	<b>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b> <a href="http://mega.universite-lyon.fr">http://mega.universite-lyon.fr</a>  Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>	<b>M. Philippe BOISSE</b> INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a>
<b>ScSo</b>	<b>ScSo*</b> <a href="http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/">http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/</a>  Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT	<b>M. OBADIA Lionel</b> Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 <a href="mailto:Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr">Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</a>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



# Résumé

Le développement de structures de plus en plus légères et présentant des rapports performances/coût toujours plus élevés est un enjeu permanent dans le domaine des transports. Les matériaux polymères présentent des caractéristiques particulièrement bien adaptées à ces besoins.

Ce travail de thèse repose sur le développement d'un matériau polymère destiné à être utilisé en tant que liner de réservoir de stockage d'oxygène liquide (LOX). L'objectif est de démontrer une réduction des masses de l'ordre de 20 à 30%, en comparaison avec des structures métalliques. Pour les besoins de l'application, le matériau à développer se doit de présenter une bonne compatibilité au LOX, une faible perméabilité aux gaz, des propriétés mécaniques suffisamment élevées à basse température ainsi qu'une bonne aptitude à la mise en forme par rotomoulage.

La première partie de ces travaux a porté sur la compatibilité au LOX des polymères. En tenant compte des théories proposées dans la littérature, des nanocomposites à matrice polyamide 6 (PA6) ont été élaborés et caractérisés afin d'atteindre les performances recherchées. L'influence de différents paramètres supposés régir la tenue à l'oxygène liquide des matériaux polymères a ensuite été déterminée. Les nanocomposites obtenus présentent globalement une bonne compatibilité avec le LOX. Cette étude a également permis de mettre en évidence que les résultats sont fortement dépendants des paramètres liés à l'échantillonnage.

Dans un second temps, la processabilité par rotomoulage de ces nanocomposites PA6 a été évaluée. Les propriétés rhéologiques et de stabilité thermique ont notamment été étudiées. Quelques essais de rotomoulage sur les systèmes les plus pertinents ont également été réalisés et ont démontré des résultats encourageants.

Dans une dernière partie, les propriétés barrière aux gaz de ces systèmes PA6 ont été étudiées. Les perméabilités mesurées ont été interprétées en tenant compte de la morphologie des mélanges. En particulier, cette étude montre que les nanocomposites à base de PA6 et de graphite lamellaire présentent des performances adaptées pour l'application en raison de l'effet de tortuosité induit par la charge. Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des systèmes élaborés ont finalement été déterminées et confrontées aux spécifications requises. Les résultats obtenus montrent que les caractéristiques mécaniques sont tout à fait adaptées pour une utilisation en tant que liner de réservoir de stockage d'oxygène liquide.

## Mots-clés:

Nanocomposites ; Compatibilité à l'oxygène liquide ; Perméabilité ; Rotomoulage ; Polyamide 6



## Abstract

In the field of transport, the development of lighter, cheaper and more efficient structures is a recurrent challenge. Polymer materials are good candidates for these applications due to their characteristics quite suitable for requirements.

This Phd work aims at developing a thermoplastic material which will be used as an internal liner of a liquid oxygen (LOX) storage tank. The objective is to demonstrate a 20 % to 30 % weight saving, compared to metallic structures. To be used in this kind of application, the thermoplastic material must be LOX compatible, processable by rotational moulding and display a low gas permeability as well as good mechanical properties at low temperatures.

In a first part, LOX compatibility of polymers was studied. Taking into account theories proposed in the literature, polyamide 6 (PA6) nanocomposites based on LCP, fluoride and graphite fillers were processed and characterized in order to reach desired properties. The influence of several parameters having an impact on LOX behaviour of polymers was then investigated. The nanocomposites show overall good compatibility with liquid oxygen. This study also demonstrates that LOX sensitivity largely depends on the preparation of samples.

The processability of nanocomposites by rotational moulding has then been investigated. Rheological properties and thermal stability have especially been studied. Some rotational moulding trials were carried out on the most relevant systems and demonstrate promising results.

Finally, the gas transport properties of PA6 nanocomposites were studied. Measured gas permeability was discussed as a function of the morphology of blends. In particular, this study shows that PA6 nanocomposites filled with lamellar graphite present convenient performances which are due to the tortuosity effect induced by the filler. Mechanical properties of filled systems were finally determined and compared with set requirements. The results show that mechanical characteristics are quite relevant for use as internal liner of LOX storage tank.

### Keywords:

Nanocomposites, Liquid oxygen compatibility, Permeability, Rotational moulding, Polyamide 6



## Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier mes encadrants Brigitte DEFOORT, Jannick DUCHET-RUMEAU et Jean-François GERARD pour leur accueil, leurs conseils et la grande confiance qu'ils m'ont accordé durant mon travail de thèse. Leur soutien m'a permis de surmonter des situations parfois complexes et déstabilisantes rencontrées lors de ces trois années.

Mes remerciements s'adressent également à Eliane ESPUCHE pour avoir accepté de présider ce jury de thèse ainsi que pour son aide précieuse concernant la détermination des propriétés barrière aux gaz. Je remercie aussi Christophe BINETRUY et Jean-Marc LEFEBVRE pour avoir bien voulu évaluer mes travaux de thèse.

Je souhaite remercier les membres d'ASTRIUM ST qui m'ont permis d'avancer dans mes travaux. En particulier, mes remerciements vont à l'ensemble du service TEA 214, auquel j'appartenais, pour leur accueil, leur bonne humeur et les échanges intéressants que l'on a eu lors de mes différentes venues sur le site de Saint-Médard-en-Jalles. Je remercie également Irène BELLY et son service pour leur aide sur la détermination des propriétés mécaniques à température cryogénique ainsi que le service de Jean-Christophe PASQUET pour son expertise dans le domaine de l'analyse thermique.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidé à progresser dans mes travaux de thèse. Je pense notamment à Pierre ALCOUFFE et Annie RIVOIRE du Centre Technologique des Microstructures pour la caractérisation morphologique, Olivier LONGUET et Johann TAING du Centre de Technologies et d'Expertise d'Air Liquide pour leur expertise dans le domaine de la compatibilité au LOX, Christophe BOURGIN et Grégoire HELOU de la société ICO Polymers pour m'avoir permis d'évaluer la processabilité par rotomoulage des formulations développées mais aussi aux fournisseurs (Solvay, Timal, Shamrock...)

J'adresse aussi mes remerciements à Etienne FLEURY, directeur de l'IMP@INSA pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je souhaite remercier l'ensemble des permanents, doctorants et post-doctorants des sites de l'IMP que j'ai pu croiser et qui ont contribué à rendre agréable ces trois années de thèse. Je pense en particulier à Gilbert MARTIGNAGO, Julien CHATARD, et Guilhem QUINTARD pour leur aide sur la partie expérimentale, Sébastien LIVI et Ludovic DUMAS pour leur aide sur l'utilisation et la maintenance de la micro-extrudeuse, Hayet LAKHDAR et Flavien MELIS pour la détermination des propriétés rhéologiques, Isabelle POLO et Mallaouia BENGOUA pour leur assistance lors des démarches administratives et des commandes. Un clin d'œil à mes anciens collègues de bureau du 2<sup>e</sup> (Molka, Nora, Ludo, Skander, Huagui, Xibo, Abdel) et du 3<sup>e</sup> étage (Marion, Marie-Laure, Mélody, Cédric, Arthur, Damien) pour la bonne ambiance et les bons moments passés (à manger, mais pas que !) ainsi qu'au « clan » ASTRIUM de l'IMP (Hélène, Amélie, Maëlyss, Nicolas) qui ne cesse de s'agrandir. Je me souviendrai également des bons moments et des grandes discussions partagées, pratiquement chaque midi, avec les fidèles du RU. Vous avez tous contribué à ce que ces 3 années soient riches aussi bien humainement que scientifiquement.

Pour terminer, je tiens à remercier ma famille pour son soutien tout au long de ces 3 années. Je pense tout particulièrement à mes parents, qui ont fait ce que je suis et qui m'ont permis d'en arriver là aujourd'hui... Merci. Enfin, un grand merci à Adeline, ma femme, qui m'a soutenu durant toute la thèse ainsi que pour tout ce qu'elle m'apporte au quotidien. Cette thèse vous est dédiée...



# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>2</b>
<b>Chapitre I : Bibliographie</b> .....	<b>10</b>
<b>I.1. Compatibilité des matériaux polymères à l’oxygène liquide (LOX)</b> .....	<b>10</b>
I.1.1. Matériaux et structures composites pour stockage de l’oxygène liquide .....	10
I.1.1.1. Tenue à l’oxygène liquide des polymères : Etat de l’art.....	10
I.1.1.2. Développement de structures composites pour stockage d’oxygène liquide.....	12
I.1.2. Méthodes de détermination de la compatibilité au LOX .....	14
I.1.2.1. Test de compatibilité au LOX (ASTM D2512) .....	14
I.1.2.2. Méthodes alternatives.....	18
I.1.2.3. Analyse critique.....	21
I.1.3. Compréhension des mécanismes de compatibilité à l’oxygène liquide .....	23
I.1.3.1. Mécanismes d’oxydation des polymères.....	23
I.1.3.2. Modèle proposé par Gerzeski.....	25
I.1.3.3. Enseignements fournis par l’étude de l’endommagement post-test.....	28
I.1.3.4. Influence des paramètres liés à l’échantillonnage.....	30
I.1.3.5. Influence des paramètres liés au test.....	32
<b>I.2. Perméabilité aux gaz des polymères</b> .....	<b>33</b>
I.2.1. Principes fondamentaux .....	33
I.2.1.1. Mécanismes de transport dans les polymères.....	33
I.2.1.2. Grandeurs associées.....	34
I.2.1.3. Paramètres influant sur la perméabilité.....	40
I.2.2. Perméabilité des nanocomposites .....	46
I.2.2.1. Notions de tortuosité.....	46
I.2.2.2. Cas des nanocomposites à matrice polyamide 6 .....	48
<b>I.3. Conclusions</b> .....	<b>52</b>
<b>Chapitre II : Matériaux et mise en œuvre</b> .....	<b>66</b>
<b>II.1. Stratégie adoptée</b> .....	<b>66</b>
<b>II.2. Présentation des matériaux étudiés</b> .....	<b>67</b>
II.2.1. Matrice polyamide 6.....	67
II.2.2. Charges .....	69
II.2.2.1. Graphites lamellaires.....	69
II.2.2.2. Autres charges .....	75
II.2.3. Stabilisants thermiques .....	77

<b>II.3. Elaboration des formulations .....</b>	<b>80</b>
II.3.1. Moyen de mise en œuvre utilisé.....	80
II.3.2. Choix des paramètres de mise en œuvre .....	81
II.3.3. Nomenclature adoptée.....	85
<b>Chapitre III : Compatibilité à l’oxygène liquide des matériaux polymères.....</b>	<b>94</b>
<b>III.1. Modification de la compatibilité au LOX selon le modèle de Gerzeski .....</b>	<b>94</b>
III.1.1. Détermination du coefficient de frottement des matériaux .....	94
<i>III.1.1.1. Mise en place d’un dispositif de mesure du coefficient de frottement.....</i>	<i>94</i>
<i>III.1.1.2. Détermination du coefficient de frottement.....</i>	<i>99</i>
<i>III.1.1.3. Effet de la rugosité des surfaces en contact.....</i>	<i>108</i>
III.1.2. Conductivité thermique des matériaux.....	113
<i>III.1.2.1. Chaleur spécifique .....</i>	<i>113</i>
<i>III.1.2.2. Diffusivité thermique.....</i>	<i>115</i>
<i>III.1.2.3. Densité.....</i>	<i>117</i>
<i>III.1.2.4. Conductivité thermique.....</i>	<i>118</i>
III.1.3. Impact mécanique dans l’oxygène liquide .....	119
<i>III.1.3.1. Résultats obtenus.....</i>	<i>119</i>
<i>III.1.3.2. Etude des résidus impactés .....</i>	<i>121</i>
<i>III.1.3.3. Interprétation des résultats selon le modèle de Gerzeski.....</i>	<i>127</i>
<b>III.2. Recherche des paramètres affectant la compatibilité à l’oxygène liquide des matériaux polymères.....</b>	<b>130</b>
III.2.1. Paramètres liés à l’échantillonnage .....	130
<i>III.2.1.1. Procédé de mise en œuvre des échantillons.....</i>	<i>130</i>
<i>III.2.1.2. Procédure de préparation des échantillons.....</i>	<i>133</i>
III.2.2. Paramètres liés au matériau.....	136
<i>III.2.2.1. Propriétés de résistance à l’oxydation .....</i>	<i>136</i>
<i>III.2.2.2. Comportement viscoélastique – Dissipation mécanique.....</i>	<i>139</i>
<i>III.2.2.3. Structure chimique du matériau .....</i>	<i>141</i>
<b>III.3. Conclusions .....</b>	<b>144</b>

<b>Chapitre IV : Processabilité par rotomoulage des formulations retenues</b> .....	<b>156</b>
<b>IV.1. Généralités sur le procédé de rotomoulage</b> .....	<b>156</b>
<b>IV.2. Influence de l'ajout de charges sur les propriétés rhéologiques</b> .....	<b>159</b>
<b>IV.3. Influence des antioxydants sur la stabilité thermique</b> .....	<b>165</b>
<b>IV.4. Mise en œuvre par rotomoulage</b> .....	<b>174</b>
IV.4.1. Moyen de mise en œuvre utilisé.....	174
IV.4.2. Matériaux .....	176
IV.4.3. Paramètres expérimentaux.....	177
IV.4.4. Défauts et propriétés des pièces obtenues .....	178
<i>IV.4.4.1. Cas du PA6</i> .....	178
<i>IV.4.4.2. Cas du PA6/Gs-20</i> .....	180
<i>IV.4.4.3. Cas du PA6/Gs-20/Phe-5</i> .....	183
<b>IV.5. Conclusions</b> .....	<b>185</b>
<b>Chapitre V : Propriétés barrière aux gaz et mécaniques des formulations retenues</b> .....	<b>192</b>
<b>V.1. Propriétés barrière aux gaz</b> .....	<b>192</b>
V.1.1. Elaboration des membranes .....	192
V.1.2. Caractérisation de la structure cristalline du PA6 et des nanocomposites ....	193
V.1.3. Caractérisation de la morphologie des nanocomposites à matrice PA6.....	199
V.1.4. Caractérisation de la perméabilité.....	203
V.1.5. Confrontation aux modèles de perméabilité des nanocomposites.....	205
<b>V.2. Propriétés mécaniques</b> .....	<b>206</b>
V.2.1. Traction uniaxiale à température ambiante .....	206
V.2.2. Traction uniaxiale à température cryogénique .....	210
V.2.3. Cohérence avec l'application.....	215
<b>V.3. Conclusions</b> .....	<b>218</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>222</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>230</b>



# Introduction générale



Dans le domaine des transports, le développement de structures de plus en plus légères et répondant à des exigences en termes de coût et de performances toujours plus élevées, est un enjeu permanent. Les lanceurs spatiaux n'échappent pas à la règle. Pour faire face aux évolutions du marché et à l'arrivée de nouveaux concurrents, les futures générations de lanceurs européens se devront d'être moins coûteuses à fabriquer mais aussi plus légères. Dans ce contexte, Astrium Space Transportation, leader spatial européen, a initié, en 2007, un programme baptisé A<sup>2</sup> TANDEM (Advanced and Affordable TANK DEMonstrator). Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre de ce projet.

Un lanceur spatial (type Ariane) se compose de différents étages, chacun ayant une fonction déterminée durant les différentes phases de vol. Parmi eux, l'étage supérieur cryogénique (ou ESC) utilise un moteur cryotechnique fonctionnant à partir d'ergols liquides (oxygène liquide par exemple), stockés dans des réservoirs. La mise en commun de ces ergols (combustible et comburant) au sein de la chambre de combustion assure la propulsion. Les technologies actuelles se basent sur des réservoirs métalliques basse pression ( $P < 3$  bars). Ces systèmes nécessitent l'utilisation de turbo-pompes pour assurer l'alimentation en ergols.

Le projet A<sup>2</sup> TANDEM repose sur une technologie en rupture avec celle actuellement en place. Il se base, en effet, sur le développement de réservoirs haute pression ( $P > 40$  bars). L'intérêt de ce type de système est double. D'une part, les turbo-pompes ne sont plus nécessaires, l'alimentation en ergols étant assurée par la pressurisation à l'hélium (He) du réservoir. D'autre part, l'augmentation de pression permet d'accroître la capacité de stockage.

L'utilisation d'un système haute pression suppose la nécessité d'une épaisseur de paroi plus élevée que pour un réservoir basse pression. En effet, les contraintes mécaniques y sont plus importantes. Les matériaux métalliques utilisés à l'heure actuelle n'apparaissent pas comme les plus pertinents dans cette application, notamment en raison de leur coût et de leur densité relativement élevés. Dans ce contexte, le programme A<sup>2</sup> TANDEM vise à démontrer la faisabilité de réservoirs « tout composite » pour le stockage d'oxygène liquide (LOX) ou de méthane liquide (CH<sub>4</sub>). L'objectif final est de parvenir à une réduction des masses de l'ordre de 20 à 30 %, en comparaison avec des structures métalliques (type aluminium-lithium).

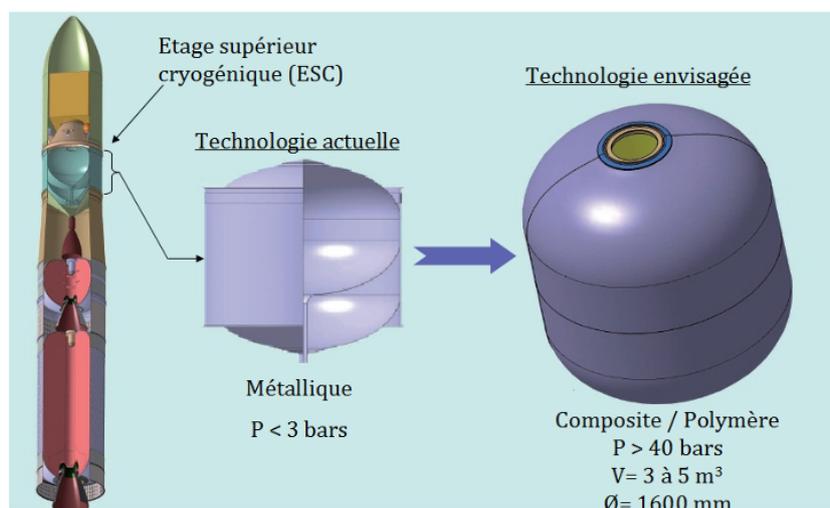


Figure 1 : Présentation du projet A<sup>2</sup> TANDEM [1]

La stratégie envisagée pour atteindre les objectifs fixés consiste à découpler les deux principales fonctions du réservoir. Les performances structurales sont assurées par le matériau composite bobiné tandis que l'étanchéité et la compatibilité au fluide introduit dans le réservoir sont garanties par un liner polymère.

Le développement de la structure composite a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux [1]. Le choix s'est porté sur un pré-impregné polyamide 12 (PA12) / fibres de carbone. Un procédé de bobinage, par enroulement filamentaire autour de 5 axes hélicoïdaux, a été mis en place et optimisé grâce à la réalisation de plusieurs structures sur différents types de liner (élastomère et acier principalement). La qualité du composite obtenu est satisfaisante, dans la mesure où le taux de porosité est relativement faible. Des essais d'éclatement de la structure composite ont également été menés aux températures ambiante et cryogénique. Les résultats montrent que les caractéristiques et le comportement du matériau à basse température sont satisfaisants pour l'application.



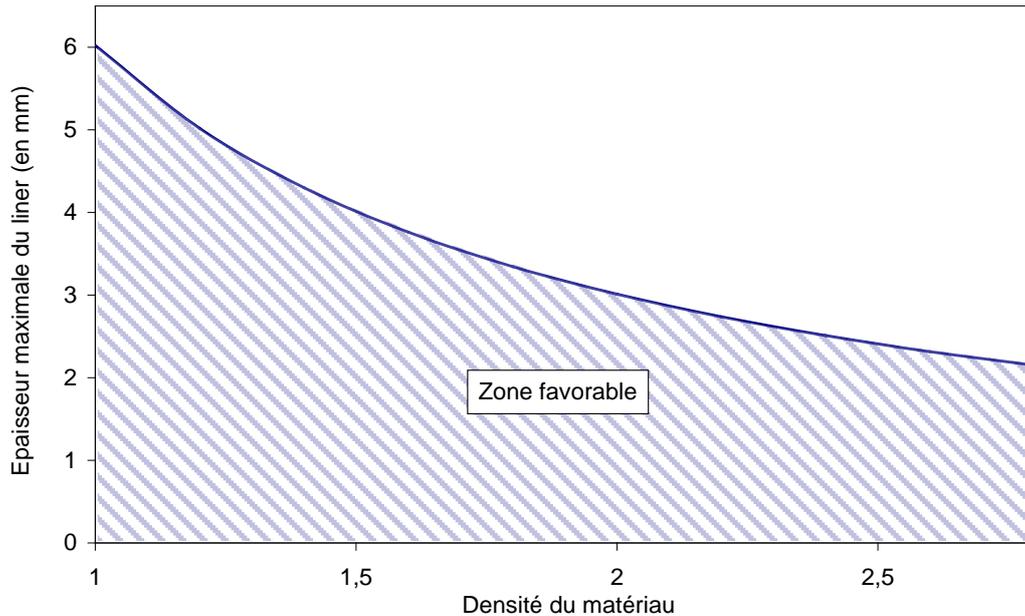
*Figure 2 : Bobinage de la structure composite d'un démonstrateur [1]*

Pour être utilisé en tant que liner, le matériau polymère se doit de respecter un certain nombre de critères définis dans le cahier des charges. En particulier, sa perméabilité à l'oxygène liquide ainsi qu'au gaz utilisé pour la pressurisation (He) doit être suffisamment faible, de manière à assurer l'étanchéité de la structure. De même, le polymère doit être compatible à l'oxygène liquide, c'est-à-dire qu'il soit capable de coexister avec ce fluide en présence d'une source potentielle d'inflammation. Même si c'est le composite qui assure la fonction structurale du réservoir, il est nécessaire que le matériau puisse subir les contraintes thermiques et mécaniques induites par la mise en froid et la pressurisation du réservoir. Ceci limite le risque de décollement ou de flambage local du liner.

Le rotomoulage est le procédé envisagé pour mettre en œuvre le liner. Cette technique largement utilisée pour la mise en forme de corps creux apparaît idéalement adaptée pour cette application. Le matériau doit donc pouvoir être mis en œuvre grâce à ce procédé mais également être adapté pour le bobinage de la structure composite PA12 / fibres de carbone. Bien entendu, le choix du matériau doit être effectué en tenant compte de son coût et de sa masse volumique. A ce titre, l'épaisseur maximale du liner est définie en fonction de la densité du polymère utilisé, comme l'indique la Figure 3.

---

[1] CLAUDEL S., REPELLIN A., JAGUENAUD L., LACOUR D., BERGEROT A., DEFOORT B. Advanced and affordable thermoplastic based composite tank for cryogenic fluid storage. **In**: SAMPE- New materials and processes for a new economy, October 2010, Seattle. Covina : SAMPE, 2010, 8 pages.



*Figure 3 : Épaisseur maximale du liner permettant un gain de masse de 20 % par rapport à une structure métallique type aluminium-lithium (Source interne Astrium)*

Une étude bibliographique a été réalisée afin d'identifier les matériaux susceptibles de répondre au cahier des charges du liner. Compte tenu de certaines données non disponibles dans la littérature (notamment en termes de propriétés à température cryogénique), les polymères présentant globalement des propriétés pertinentes pour l'application ont été caractérisés. Les résultats montrent qu'aucun d'entre eux ne satisfait aux spécifications requises (notamment en raison de leur faible compatibilité au LOX). L'objectif de cette thèse consiste donc à développer un matériau polymère répondant au cahier des charges associé à ce liner ainsi qu'à mettre en évidence sa processabilité par réalisation d'un démonstrateur à échelle réduite.

Ce mémoire de thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier consiste en une étude bibliographique portant sur les deux fonctions principales du liner. La littérature relative à la compatibilité à l'oxygène liquide (LOX) des polymères est tout d'abord exposée. En particulier, une revue des matériaux et structures composites utilisées pour le stockage de LOX est réalisée. Les différentes techniques permettant de déterminer la compatibilité d'un matériau vis-à-vis de l'oxygène liquide sont ensuite présentées et interprétées de façon critique. Les études visant à développer une compréhension des mécanismes de compatibilité au LOX sont finalement abordées. La perméabilité aux gaz des polymères constitue le second axe de ce chapitre bibliographique. Après avoir défini les principes fondamentaux du transport dans ces matériaux, le cas des matériaux nanocomposites est abordé. Un intérêt particulier a été porté aux mélanges à base de polyamide 6 (PA6), qui présentent des propriétés barrière très intéressantes pour l'application. De façon générale, cette étude bibliographique permet de comprendre les mécanismes influant sur ces deux types de propriétés et ainsi d'identifier les différentes voies pour optimiser les performances recherchées pour ce matériau.

Le second chapitre traite de la démarche expérimentale adoptée dans ces travaux de thèse, pour atteindre les spécifications souhaitées. Les matériaux ainsi que les techniques de mise en œuvre utilisées y sont décrits.

La recherche d'un matériau compatible au LOX constitue l'un des principaux défis à relever dans ce projet. C'est pour cette raison que l'essentiel des travaux menés durant cette thèse a été concentré sur la compatibilité des polymères au LOX, qui fait l'objet du troisième chapitre. Dans un premier temps, les travaux visant à améliorer la compatibilité au LOX d'une matrice thermoplastique sont décrits. Ces derniers se basent sur une théorie proposée dans la littérature. Pour cela, différents systèmes ont été élaborés et caractérisés. Les propriétés mesurées ont ensuite été interprétées selon le modèle retenu. La seconde partie de ce chapitre est destinée à acquérir une meilleure compréhension des mécanismes de compatibilité au LOX des polymères. L'effet de différents paramètres, supposés influencer sur la compatibilité du matériau, a ainsi été étudié. Ces travaux s'appuient non seulement sur les formulations utilisées dans la première partie de ce chapitre mais aussi sur d'autres types de matrices polymères.

Le chapitre IV traite de la processabilité par rotomoulage des nanocomposites à matrice PA6. La viscosité à l'état fondu et la stabilité thermique en atmosphère oxydante de ces systèmes ont été caractérisées. Les travaux menés pour réaliser un démonstrateur de liner par rotomoulage sont aussi présentés.

Le dernier chapitre est consacré à l'évaluation des propriétés mécaniques et barrière aux gaz des nanocomposites à matrice PA6. La perméabilité aux gaz de ces matériaux est tout d'abord décrite. Celle-ci a été interprétée en tenant compte des structures cristallines et des morphologies observées. Le cas particulier de l'hélium (gaz utilisé pour la pressurisation du réservoir) est traité puisqu'il présente une plus grande capacité à diffuser au sein du matériau que le dioxygène. Les perméabilités mesurées dans chacun des cas ont également été confrontées aux spécifications requises puis corrélées à certains modèles géométriques proposés dans la littérature. Dans un second temps, les propriétés mécaniques aux températures ambiante et cryogénique de ces matériaux ont été déterminées afin de vérifier leur adéquation avec le cahier des charges.

# **Chapitre I**

## **Bibliographie**



# Sommaire du chapitre I

<b>I.1. Compatibilité des matériaux polymères à l'oxygène liquide (LOX).....</b>	<b>10</b>
I.1.1. Matériaux et structures composites pour stockage de l'oxygène liquide.....	10
I.1.1.1. Tenue à l'oxygène liquide des polymères : Etat de l'art.....	10
I.1.1.2. Développement de structures composites pour stockage d'oxygène liquide.....	12
I.1.2. Méthodes de détermination de la compatibilité au LOX .....	14
I.1.2.1. Test de compatibilité au LOX (ASTM D2512) .....	14
I.1.2.2. Méthodes alternatives.....	18
I.1.2.3. Analyse critique.....	21
I.1.3. Compréhension des mécanismes de compatibilité à l'oxygène liquide .....	23
I.1.3.1. Mécanismes d'oxydation des polymères.....	23
I.1.3.2. Modèle proposé par Gerzeski.....	25
I.1.3.3. Enseignements fournis par l'étude de l'endommagement post-test.....	28
I.1.3.4. Influence des paramètres liés à l'échantillonnage.....	30
I.1.3.5. Influence des paramètres liés au test.....	32
<b>I.2. Perméabilité aux gaz des polymères.....</b>	<b>33</b>
I.2.1. Principes fondamentaux .....	33
I.2.1.1. Mécanismes de transport dans les polymères.....	33
I.2.1.2. Grandeurs associées.....	34
I.2.1.3. Paramètres influant sur la perméabilité.....	40
I.2.2. Perméabilité des nanocomposites .....	46
I.2.2.1. Notions de tortuosité.....	46
I.2.2.2. Cas des nanocomposites à matrice polyamide 6 .....	48
<b>I.3. Conclusions .....</b>	<b>52</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>53</b>



# Chapitre I : Bibliographie

Le matériau destiné à être utilisé en tant que liner de réservoir de stockage d'oxygène liquide (LOX) doit remplir un certain nombre de fonctions. La compatibilité au LOX et une perméabilité faible aux gaz (en particulier à l'hélium) constituent les deux propriétés les plus importantes pour l'application. Comme l'ont montré les études préliminaires menées par Astrium, les polymères présentent des performances assez limitées vis-à-vis de ces critères et ne respectent pas les spécifications imposées pour le liner.

Si l'on souhaite développer un matériau adapté pour l'application, il est nécessaire de bien comprendre les phénomènes qui régissent ces deux caractéristiques. Ce premier chapitre s'attachera donc à décrire la littérature portant sur ces deux problématiques.

## I.1. Compatibilité des matériaux polymères à l'oxygène liquide (LOX)

Dans cette partie, un état de l'art de la compatibilité à l'oxygène liquide des matériaux polymères et composites utilisés pour le stockage de ce fluide cryogénique sera tout d'abord rapporté. Nous décrirons ensuite les différentes méthodes permettant de mesurer cette caractéristique. Enfin, une revue des études portant sur la compréhension des mécanismes de compatibilité au LOX sera proposée. Notons que la littérature portant sur cette thématique est assez pauvre.

### I.1.1. Matériaux et structures composites pour stockage de l'oxygène liquide

#### I.1.1.1. Tenue à l'oxygène liquide des polymères : Etat de l'art

Pour définir la compatibilité à l'oxygène liquide d'un matériau, on se repose généralement sur la méthode d'essai présentée dans la norme ASTM D2512 [1]. Cette dernière consiste à impacter avec une énergie de 98 joules un matériau plongé dans le LOX et à observer si des réactions se produisent entre les deux constituants (*i.e.* inflammation, explosion, flash lumineux...). Le point d'ébullition de l'oxygène liquide se situe aux alentours de  $T=90$  K. Le matériau est dit « compatible » si, au terme de vingt impacts, aucune réaction n'a été observée. Dans le cas contraire, il est déclaré « incompatible ». Nous reviendrons en détails sur cet essai en I.1.2.1.

Dans cette partie, un état des lieux de la compatibilité au LOX des matériaux polymères est proposé. Il s'appuie sur les rares résultats relevés dans la littérature (la plupart d'entre eux proviennent de banques de données). Seuls les résultats obtenus suivant les conditions de la norme ASTM D2512 sont présentés ici. Afin d'avoir un aperçu global des propriétés des différents types de polymères, ceux-ci ont été regroupés en fonction du nombre de réactions recensées sur vingt impacts (Figure I-1).

Compatible	Non compatible			
	Nombre de réactions (X)			
	X ≤ 5 / 20	5 < X < 10 / 20	X ≥ 10 / 20	
<u>Fluoropolymères</u> PTFE [2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6] PTFE / Graphite [2] PTFE / Noir de carbone [3] PTFE / Fibres de Verre [2 ; 3] PTFE / Amiante [3] PTFE / Bronze [3] PCTFE [2 ; 3 ; 4] PVF [3] FEP [3] PVDF [3] PFA / Fibres de verre [7] ETFE [2 ; 4] Viton A (Elastomère copolymère VDF-HFP) [2 ; 3] Fluorosilicones [3]	<u>Fluoropolymères</u> PTFE / Céramique [3] PTFE / Cuivre [3] PCTFE [3] PVDF [3] PVF [2 ; 3] Viton A (Elastomère copolymère VDF / HFP) [2 ; 3] Fluorosilicones [3]	<u>Fluoropolymères</u> PVDF [3] Fluorosilicone [3] PI [3] Polyépoxyde [3] <u>Polyamides</u> PA6 [2 ; 3] PA6,6 [2] Copolymère Amide/Imide [3]	<u>Fluoropolymères</u> PVDF [2] Fluorosilicone [3] <u>Polyépoxydes</u> Polyépoxyde [3] Polyépoxyde / Quartz [3] Polyépoxyde / Verre [3] Polyépoxyde / PA [3] Polyépoxyde / Acier [3] Polyépoxyde / Cyanate ester [8]	
	<u>Polyimides</u> Polyimide (PI) [3] PI / Graphite [2 ; 3 ; 5] PI / Bronze [3] PI / MoS <sub>2</sub> [3] PI / Fibres de verre [3] Cyanate ester [8]	PI [3] <u>Polyépoxydes</u> Polyépoxyde [3] Polyépoxyde / Cyanate ester [4] Polyépoxyde / Cyanate ester chargé de nano-silices [8] <u>Polyamides</u> PA6 [2 ; 3] PA6,6 [2] PET [2 ; 3] Polypropylène glycol [3] PVC [3] PS [3] Acétate de cellulose butyrate [3] PPS [9]	<u>Polyoléfines</u> PEHD [3] PVC [3] PET [2 ; 3] PU [3] EPR [3] Mousse polyuréthane [3]	<u>Polyamides</u> PA6 [3] PA6,6 [2] <u>Polyoléfines</u> PE [2 ; 3] PP [2 ; 3] PVC [3] PS [2] <u>Polyesters</u> PET [2 ; 3] Polyester chloré [3] PC [2 ; 3] Polysulfure [3] Ethyl cellulose [3] PPO [3] POM [2] Mousse polyuréthane [3] PU [3] Polychloroprene [3]
	<u>Polyamides</u> PA6 [2] PA6,6 [2] LCP [10] Polypropylène glycol [3] PU / Fibres de verre [3] POM [2] SBR [2] Graphite [3]	<u>Polyamides</u> PA6 [2 ; 3] PA6,6 [2] PET [2 ; 3] Polypropylène glycol [3] PVC [3] PS [3] Acétate de cellulose butyrate [3] PPS [9] PU [3] Silicone [3] Mousse polyuréthane [3]		

Note : Abréviations utilisées : PTFE : Polytétrafluoroéthylène / PCTFE : Polychlorotétrafluoroéthylène / PVF : Polyfluorure de vinyle / FEP : Copolymère d'hexafluoropropylène et de tétrafluoroéthylène / PVDF : Polyfluorure de vinylidène / PFA : Perfluoroalkoxy / ETFE : Copolymère d'éthylène et de tétrafluoroéthylène / VDF-HFP : Fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène / PA : Polyamide / LCP : Polymère à cristaux liquides / PU : Polyuréthane / POM : Polyoxyméthylène / SBR : Copolymère styrène-butadiène / PET : Polyéthylène téréphtalate / PVC : Polychlorure de vinyle / PS : Polystyrène / PPS : Polysulfure de phénylène / PEHD : Polyéthylène haute densité / EPR : Copolymère d'éthylène-propylène / PP : Polypropylène / PC : Polycarbonate / PPO : Polyoxyde de phénylène / MoS<sub>2</sub> : Bisulfure de molybdène

*Figure I-1 : Compatibilité au LOX des polymères*

Globalement, les polymères présentent une tenue très limitée à l'impact dans l'oxygène liquide. Comme le montre la Figure I-1, certains matériaux satisfont régulièrement au test de compatibilité. C'est notamment le cas pour les polymères fluorés, et en particulier le PTFE, qui est généralement considéré comme le polymère le plus résistant au LOX. D'autres matériaux, tels le mélange polyimide / graphite (et notamment la référence VESPEL SP-21, développée par DuPont et présentant une fraction massique en charge de 15 %) ou un polycyanurate (le cyanate ester), sont régulièrement présentés comme étant compatibles au LOX. A l'inverse, certains polymères semblent relativement incompatibles. C'est par exemple le cas des polyoléfines (PE, PP).

Suivant les sources, on remarque que la compatibilité au LOX d'un matériau donné est très variable. C'est, par exemple, le cas des polyamides, dont le comportement au LOX peut être qualifié de « compatible » à « très incompatible » (*i.e.* nombre de réactions très supérieur à 10 / 20). Cette variabilité dans les résultats suscite de nombreuses critiques quant à cette technique normative de caractérisation. Nous discuterons de ce point important au I.1.2.3.

#### I.1.1.2. Développement de structures composites pour stockage d'oxygène liquide

Actuellement, les systèmes de stockage d'oxygène liquide sont majoritairement réalisés avec des matériaux métalliques (exemple des alliages d'aluminium). Les objectifs de réduction des coûts et des masses amènent à se tourner vers la recherche de solutions polymère et / ou composite. A ce titre, des études portant sur le développement de tels réservoirs de stockage de LOX ont été rapportées dans la littérature et sont présentées dans la suite de cette partie.

Deux approches peuvent être envisagées pour réaliser le système de stockage d'oxygène liquide, comme le soulignent Scatteia *et al.* [11 ; 12]. La première repose sur un réservoir composite sans liner, lequel doit être dimensionné au niveau de l'épaisseur afin de répondre aux exigences de perméabilité (réduction du risque de microfissures). L'autre solution consiste à associer au réservoir structurel, un liner qui remplit les fonctions barrière et de résistance chimique. Dans ce cas, le dimensionnement est réalisé afin de répondre aux exigences mécaniques (épaisseur du composite plus faible). Ce concept présente néanmoins d'autres défis (interface liner/composite, complexité).

Les travaux menés par la société américaine XCOR Aerospace [13] portent sur la première approche. En effet, celle-ci a développé un composite à base de thermoplastique fluoré, présenté comme étant adapté à la réalisation de réservoir LOX sans liner. Ce matériau, nommé Nonburnite™, présente une densité et un coefficient d'expansion thermique plus faible ainsi qu'une résistance mécanique plus élevée que l'aluminium. Il se compose d'une dispersion aqueuse de résine perfluoroalkoxy (PFA) associée à des fibres de verre. Selon les auteurs, ce composite thermoplastique présente entre autres, une bonne compatibilité au LOX ainsi qu'une certaine résistance aux micro-fissurations, liée à la grande déformation à rupture de la matrice. Ces travaux mentionnent d'ailleurs la réalisation de structures cylindriques par enroulement filamentaire, à l'aide de ce matériau. Il a été montré que ces derniers ne présentent pas de fuites même après 70 cycles de sollicitation thermomécanique à température cryogénique.

Le programme italien « Unmanned Space Vehicule-CRYOTANK », dont les activités ont été publiées pour la première fois en 2003, envisage les deux approches [11 ; 12]. Ce projet prévoit le développement de réservoirs LOX de grande dimension en matériaux composites. Ainsi, la mise en œuvre par enroulement filamentaire de matrices renforcées par des fibres de carbone et l'élaboration de nanocomposites thermodurcissables ont été envisagées dans ce projet.

Dans le cas du composite, deux matrices polyépoxyde et cyanate ester ont été évaluées. Les auteurs notent les bonnes performances mécaniques de ces dernières associées à des fibres de carbone, ainsi qu'une très faible dégradation de ces propriétés après cyclages thermiques aux températures cryogéniques. Les propriétés barrière de ces formulations étaient en cours de caractérisation au moment de la publication (*i.e.* 2005). Par ailleurs, un brevet américain a été déposé en 2002, concernant l'utilisation de composites cyanate ester / fibres pour application à des réservoirs d'oxygène [14]. Notons également les travaux de Robinson *et al.* [15], qui ont envisagé une matrice polyépoxyde renforcée par du graphite pour la réalisation du composite. La réduction importante de la masse constitue l'un des atouts majeurs de ce matériau (*i.e.* gain de 27 % par rapport à un alliage d'aluminium-lithium). Les auteurs notent également que les matrices polyépoxydes renforcées de haute ténacité présentent une plus grande résistance à l'ignition et une meilleure imperméabilité après cyclages thermomécaniques.

En ce qui concerne le liner, deux classes de matériaux ont été envisagées initialement : les thermoplastiques (notamment le polyéthylène, le polyéthylène téréphtalate, le polyamide 6 et le polybutylène téréphtalate) ainsi que les nanocomposites thermodurcissables [11]. Les recherches se sont finalement centrées sur ces derniers, en raison des bonnes propriétés obtenues avec un faible taux de charge. Les auteurs précisent d'ailleurs que l'utilisation de ces matériaux en association avec des fibres de carbone pourrait permettre de supprimer le liner (en raison des bonnes propriétés barrière). Diverses formulations à base de matrices polyépoxyde ou cyanate ester chargées par des silicates lamellaires de type montmorillonites (modifiées ou non) ont ainsi été évaluées. Les résultats des caractérisations montrent une bonne adhésion de ces nanocomposites avec les fibres ainsi qu'une amélioration significative des propriétés barrière et de la résistance chimique à l'oxygène [12].

Les travaux de Baker *et al.* reposent sur le développement d'un système de stockage de LOX composé d'une structure composite et d'un liner interne [16]. Un prototype de réservoir obtenu par enroulement filamentaire (fibres de carbone imprégnées de résine polyépoxyde) sur un liner réalisé par rotomoulage à partir d'un copolymère éthylène-tétrafluoroéthylène (ETFE), a été développé. Cette matrice fluorée a été choisie en raison de son inertie chimique proche du PTFE et de son faible coût de mise en œuvre. L'inconvénient de l'ETFE réside dans sa perméabilité à l'oxygène [17]. Cependant, en comparant les pertes d'oxygène au volume du réservoir, les auteurs considèrent ceci comme acceptable dans le cadre de l'application. A la date de publication des travaux (*i.e.* 2001), les auteurs font mention de recherches en cours sur les problèmes de perméabilité provenant de l'interface entre le liner et les éléments en aluminium.

Enfin, certains articles de la littérature traitent du cas de l'amélioration de la compatibilité au LOX des polymères. G. Wang *et al.* ont ainsi montré que, dans le cas de mélanges polyépoxyde / cyanate ester, l'ajout d'un antioxydant ou d'un activateur permettant de modifier la structure chimique diminue la sensibilité lors de l'impact dans le LOX [4]. En effet, les matériaux modifiés présentent un gain de masse plus faible en milieu oxygène ainsi qu'une

température de décomposition plus élevée. La plus grande réactivité au LOX d'échantillons ayant été, au préalable, enrichis en oxygène, confirme ce dernier point.

R. Wang *et al.* [8] ont quant à eux évalué l'intérêt de l'ajout d'une phase inorganique (nano-silices organomodifiées) dans des matrices polyépoxyde / cyanate ester. Même si la température de décomposition du matériau est peu modifiée, l'ajout de ces charges permet de réduire significativement la sensibilité au LOX. Ceci peut s'expliquer par la faible énergie de surface des nano-silices organomodifiées, qui leur permet de migrer en surface du matériau pour former une couche de protection de grande résistance thermique, limitant ainsi la dégradation du polymère. Par ailleurs, les auteurs ont montré que l'ajout de 25 % d'antioxydant entraîne une amélioration encore plus importante de la compatibilité au LOX de ces matrices, ce qui confirme la tendance obtenue par G. Wang *et al.*[4]. Cette teneur en stabilisant est toutefois très élevée en comparaison avec les taux d'incorporation conventionnellement utilisés.

## I.1.2. Méthodes de détermination de la compatibilité au LOX

### I.1.2.1. Test de compatibilité au LOX (ASTM D2512)

Pour définir la compatibilité à l'oxygène liquide (LOX) d'un matériau, on se reporte généralement à la méthode d'essai présentée dans la norme ASTM D2512 [1]. Dans cette partie, l'appareillage et la procédure décrite dans la norme seront présentés.

#### a) Dispositif d'essai

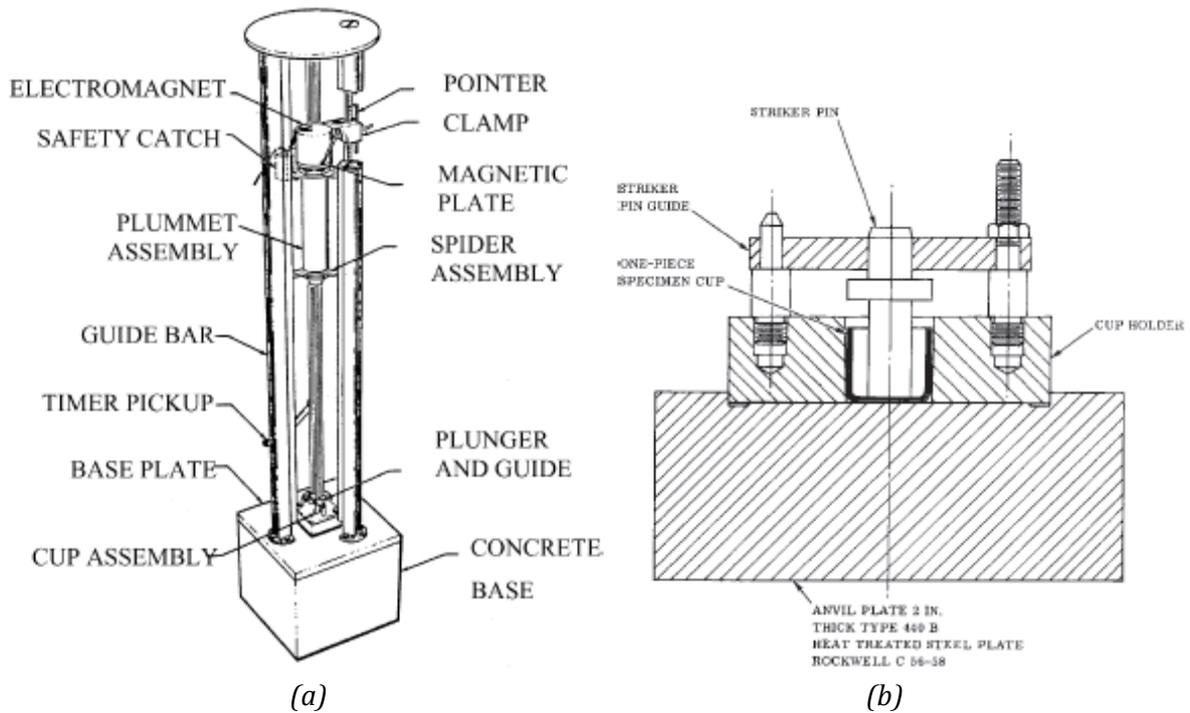
La réalisation du test de compatibilité au LOX est effectuée à l'aide de la machine d'impact présentée en Figure I-2. Historiquement, ce type d'appareillage a été développé dans les années 1950 par l'Army Ballistic Missile Agency (ABMA) et standardisé en 1957 ; on parle d'ailleurs d'impacteur type ABMA [15].

Selon l'ASTM D2512, le banc d'essai se compose essentiellement (Figure I-2) :

- D'une ossature constituée de trois rails de guidage, permettant de conserver un alignement vertical lors de l'impact.
- D'une base rigide constituée de béton renforcé et d'acier inoxydable
- D'une masse (~ 9 kg, soit 20 livres) maintenue, en haut du banc d'essai, à l'aide d'un électro-aimant, et dont la chute est utilisée pour provoquer l'impact de l'échantillon.
- D'une zone d'impact (« enclume ») comprenant notamment :
  - Un marteau (également appelé percuteur ou impacteur) en acier inoxydable, posé sur l'échantillon, avec un diamètre de contact de 12,7 mm. Sa surface inférieure doit être exempte d'imperfections (polissage électrolytique).
  - Le guide du marteau, permettant de maintenir ce dernier dans l'axe de l'échantillon lors de l'impact.
  - Une coupelle en alliage d'aluminium, contenant l'échantillon (sous forme solide ou liquide). Dans le cas d'échantillons semi-solides, l'utilisation d'une coupelle en PTFE avec base en alliage d'aluminium est préconisée. Pour les matériaux de grande dureté, susceptibles de réagir avec l'aluminium de la coupelle, on place dans le fond de cette dernière, un disque en acier inoxydable de 17,5 mm de diamètre et de 1,6 mm d'épaisseur.

- Un porte-coupelle, sur lequel le guide du marteau est fixé et centré, permettant de maintenir la coupelle lors de l'impact.

L'ensemble du banc doit se trouver dans une pièce ventilée, pouvant être plongée dans l'obscurité totale, et dont les parois sont conçues pour résister à des déflagrations.

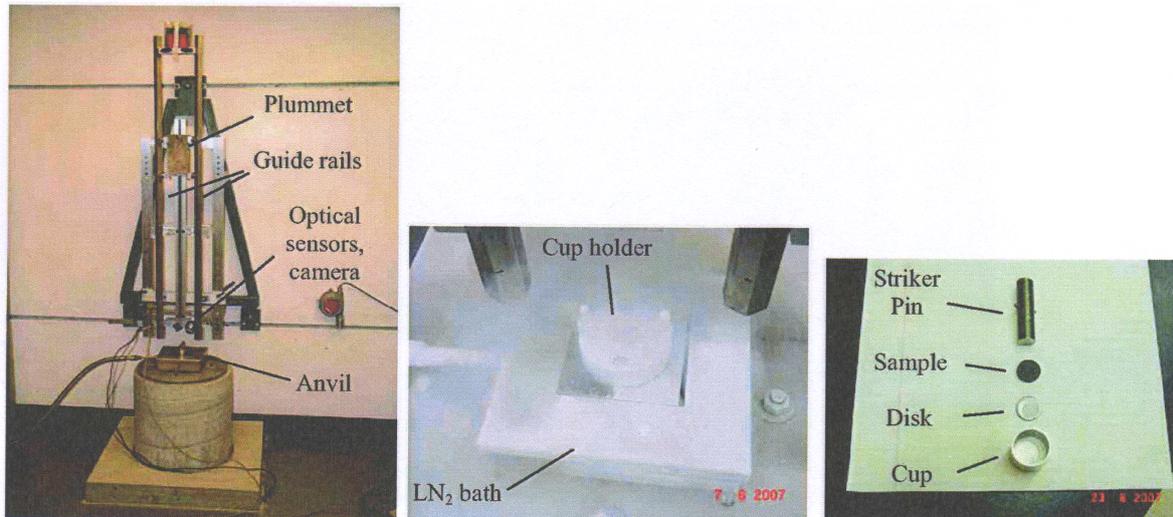


*Figure I-2 : Appareillage utilisé pour réaliser les essais d'impact dans l'oxygène liquide  
(a) Banc d'essai (b) Enclume [1 ; 4]*

Dans une démarche de compréhension du test de compatibilité au LOX, des modifications ont été apportées à l'appareillage décrit dans l'ASTM D2512.

Ce type de travaux a essentiellement été mené par les chercheurs de l'Air Force Research Laboratory (AFRL) en association avec l'Institut de Recherches de l'Université de Dayton (UDRI). Ils ont, en effet, conçu un banc dont la « zone d'impact » est détachée de la partie haute (rails de guidage et masse), laquelle est fixée aux murs de la salle d'essai. L'appareillage développé est présenté en Figure I-3. Cette modification permet d'éviter la contraction des rails, due au refroidissement de la partie basse, offrant ainsi une plus grande précision. Notons que ce système ne se constitue que de deux rails de guidage [18 ; 19 ; 20 ; 21]. Différentes masses tombantes ont également été conçues pour provoquer l'impact (*i.e.* masses de 10 et 20 livres) [19].

Lors d'un essai, l'impact de la masse sur le marteau est souvent multiple, étant donné l'importante énergie délivrée et la rigidité de la partie basse du banc. Bechel *et al.* [20 ; 21] ont utilisé un dispositif permettant de « rattraper » le poids au point le plus haut du premier rebond, à l'aide d'un mécanisme de verrouillage. Ceci permet d'obtenir des informations sur le comportement du matériau (réactivité, tenue mécanique) lors du premier impact et de le corréler à l'endommagement [18 ; 21].



*Figure I-3 : Banc d'essai développé à l'université de Dayton [21]*

Le dispositif mis en place à l'UDRI, a également été instrumenté de façon à identifier les phénomènes se produisant lors des essais. Parmi ces outils, on retrouve notamment [18 ; 19 ; 20 ; 21] :

- Un interféromètre laser
- Des capteurs optiques (de grande réactivité), permettant de détecter la présence ou non d'un flash lumineux lors de l'impact. Ceux-ci sont positionnés à proximité immédiate de la coupelle contenant l'échantillon (au dessus ou sur le côté). La différence de plage de détection des capteurs utilisés (visible et visible + infrarouge) permet d'identifier la nature du flash éventuellement observé.
- Des micro-thermocouples et une caméra infrarouge, afin d'enregistrer l'élévation de température au niveau de l'échantillon (les mesures obtenues avec ces équipements ne sont malheureusement pas dévoilées ni exploitées dans les publications associées).
- Un accéléromètre ou un capteur de force (piézoélectrique), permettant d'enregistrer l'évolution de la charge appliquée à l'échantillon en fonction du temps.

Les travaux de Wu *et al.* [9] mentionnent également l'utilisation de capteurs optiques pour détecter les flashes lumineux générés lors de l'impact.

## b) Procédure d'essai

### b.1) Préparation du banc d'essai et des échantillons

La propreté est un paramètre clé du test de compatibilité au LOX. En effet, l'utilisation de matériel ou d'échantillons « souillés » peut conduire à des réactions indésirables et donc compromettre la validité des résultats obtenus [3].

Ainsi, la norme ASTM D2512 suggère de nettoyer le banc d'essai à l'aide d'un tissu imbibé de trichloroéthylène ou de trichlorotrifluoroéthane [1]. Cette procédure doit être réalisée entre chaque série de tests (tous les dix essais pour le guide du marteau, le porte-coupelle et la masse).

Les impacteurs doivent être examinés au niveau dimensionnel (respect des spécifications) ainsi qu'au niveau de l'état de surface. Leur face inférieure doit, en effet, être exempte de rayures, d'éclats métalliques et autres imperfections.

Une procédure de nettoyage spécifique (rinçage au trichloroéthylène, dégraissage en phase vapeur...) est ensuite appliquée d'une part aux marteaux (et disques en acier inoxydable éventuellement utilisés) et d'autre part aux coupelles en aluminium.

Afin de vérifier la conformité de l'étape de préparation, des essais d'impact avec des coupelles remplies uniquement de LOX sont conseillés (l'absence de réaction confirme la validité de la procédure appliquée) [1].

Dans le cas de matériaux sous forme solide, les échantillons doivent présenter un diamètre compris entre 17,5 et 19,1 mm pour une épaisseur pouvant aller de 1,27 à 6,35 mm. Avant essai, les éprouvettes doivent être rincées par un solvant compatible avec le matériau et non réactif au LOX, ainsi qu'avec un détergent et de l'eau distillée puis séchées à l'azote [1].

### b.2) Réalisation des essais

Préalablement à l'essai d'impact, les marteaux, tout comme les coupelles en aluminium doivent être conditionnés dans un récipient contenant de l'oxygène ou de l'azote liquide. De même, la partie basse du banc est refroidie à l'aide de l'un ou l'autre de ces fluides cryogéniques.

Une coupelle contenant l'échantillon et le LOX est ensuite placée dans le porte-coupelle puis un marteau est positionné sur le dessus. De l'oxygène liquide est ensuite rajouté dans la coupelle, de manière à être en excès. La salle d'essai est alors plongée dans l'obscurité et la masse est lâchée (à l'aide d'un électro-aimant), de manière à percuter le marteau, qui transmet inévitablement son énergie mécanique à l'échantillon sur lequel il est posé. En principe, un essai témoin (*i.e.* sans échantillon dans la coupelle) doit être réalisé tous les cinq impacts, afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de réaction parasite. Les observations réalisées lors de l'essai sont alors notées pour chaque échantillon. Lorsqu'une réaction se produit, il peut s'agir d'un flash lumineux, d'un bruit particulier, d'une explosion, d'une combustion soutenue ou d'une carbonisation. De même, le temps de chute de la masse ainsi que la hauteur de chute est notée pour chaque impact [1].

Plusieurs méthodes sont possibles pour définir la compatibilité au LOX d'un matériau. Dans la majeure partie des cas, on réalise des impacts sur vingt échantillons avec une énergie de 98 joules [1 ; 22]. Dans le cas où aucune réaction n'est observée, le matériau est qualifié de compatible. Si une seule réaction est observée, il est nécessaire de procéder à quarante impacts supplémentaires ; en l'absence de réaction, le matériau est également considéré comme compatible. Dans tous les autres cas, la référence est jugée incompatible à l'oxygène liquide. Cette méthode « passant / non passant » est généralement retenue pour qualifier un matériau destiné à être utilisé en environnement oxygène [15]. A la NASA, si un matériau est qualifié, les matériaux du même lot peuvent être utilisés. S'ils proviennent d'un autre lot, le même matériau doit être requalifié séparément [5].

Toutefois, comme le précise Robinson *et al.* [15], l'ASTM D2512 ne nécessite pas explicitement un impact de 98 J (*i.e.* 72 ft-lb, *ft-lb* ou « *foot-pound* » étant une unité de mesure anglo-saxonne de l'énergie). En effet, la norme préconise l'utilisation d'une énergie de « *72 ft-lbs or as specified* ». De même, les procédures adoptées par la NASA, précisent "*Systems containing materials ... that do not meet the criteria of the required tests must be verified to be acceptable in the use configuration by analysis or testing*". Ainsi, les auteurs préconisent de réaliser une analyse des risques spécifiques à l'application envisagée, et de tester le comportement du matériau par

rapport à ces risques (en éliminant ceux qui paraissent improbables). Seule la norme NF-EN 1797 exprime clairement l'application d'une telle énergie pour provoquer l'impact [22].

D'autres variantes, décrites dans la norme ASTM D2512, existent pour caractériser la compatibilité au LOX :

- Détermination de la valeur seuil approximative : 20 impacts sont réalisés avec une chute de masse d'une hauteur de 1,1 m (*i.e.* 98 J). Si une réaction se produit, les essais sont poursuivis à une hauteur inférieure (décrite dans la norme). La première hauteur à laquelle aucune réaction n'est observée sur 20 impacts, correspond à la valeur seuil approximative. Si aucune réaction n'est rencontrée avec une énergie de 98 joules (*i.e.* hauteur de chute de 1,1 m), les essais suivants sont réalisés à une hauteur maximale de 1,2 m.
- Détermination de la valeur seuil définitive : Cette méthode permet d'affiner la caractéristique précédemment décrite. Des séries de 20 essais sont réalisés à des hauteurs supérieures à celle de la valeur seuil approximative, par incrément de 76 mm. La valeur seuil définitive est celle de la hauteur maximale à laquelle aucune réaction n'a été observée.

#### 1.1.2.2. Méthodes alternatives

Compte tenu des nombreuses critiques et problèmes associés au test de compatibilité au LOX (*cf.* 1.1.2.3), d'autres approches permettant de contourner ce type d'essai ont été envisagées. Certaines ne sont que des variantes d'exploitation du test normalisé.

##### a) Essais basés sur le banc d'essai de la norme ASTM D2512

Dans la littérature, certaines études utilisent d'autres méthodes pour caractériser la compatibilité d'un matériau. G. Wang *et al.* ont ainsi défini un système de pondération pour qualifier la sensibilité relative de différents polymères [4]. Ainsi, par exemple, une explosion suivie d'une combustion valent 1, un flash lumineux est pourvu d'un facteur 0,7 et un coefficient de 0,4 est attribué à une carbonisation du matériau. Ce système a été repris par R. Wang *et al.* dans une étude plus récente [8].

Une méthode statistique a également été utilisée par Blackstone *et al.* à la fin des années 1970 : « *Up-and-Down Method* » [5 ; 23]. Celle-ci consiste à déterminer la hauteur de chute pour laquelle la probabilité de réaction est égale à 50 %. La hauteur de chute est conditionnée par le résultat de l'essai précédent ; si une réaction est observée, la hauteur de chute est réduite ; dans le cas contraire, elle est augmentée. Des formulations mathématiques permettent de calculer la valeur seuil au terme d'un certain nombre d'essais (Figure I-4). Selon diverses études, cette méthode semble être la plus efficace pour comparer la sensibilité de différents matériaux en testant un nombre relativement faible d'éprouvettes (*i.e.* moins coûteux et plus répétable) [5 ; 15].

Drop Height (mm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Xs	0s	
1746																												
1397																												
1118																												
894																												
715																												
572																												
458	X																									1	0	
366		X														X					X				X	0	4	0
293			X				X				X				0		X				X		0	0	0	0	5	4
234				X		0	0	X		0	0	X		0	0							0	0			3	5	
188					0				0				0														13	12
150																												

NOTE: X = reaction.  
0 = no reaction.  
sample: nylon 66,  
temperature: 21°C,  
sample thickness: 0.276 mm,  
sensitizing agent: silicon carbide,  
date: Aug. 86,  
barometric pressure: 760, humidity: 70%  
striker pin diameter: 12.7 mm,  
pin finish: 0.36 μm.  
Drop Height 293:  $i = 2, N_i = 4, iN_i = 8$ ; drop height 234:  $i = 1, N_i = 5, iN_i = 5$ ; drop height 188:  $i = 0, N_i = 3, iN_i = 0$ ;  $N = 12, A = 13$ .

$$\bar{X} = \log(\text{lowest drop ht.}) + 0.1 \left( \frac{A}{N} + \frac{1}{2} \right)$$

$$= \log(188) + 0.1 \left( \frac{13}{12} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\bar{X} = 271 \text{ mm}$$

Figure I-4 : Illustration de la méthode statistique « Up-and-Down Method » dans le cas d'essais menés sur le PA6,6 [23]

b) Autres méthodes

A la NASA [15 ; 24], les normes internes prévoient, pour les matériaux qui ne satisfont pas les critères conventionnels, une analyse des risques dans le cas particulier de l'application visée [24]. La Figure I-5 présente un exemple de méthodologie envisageable pour l'accréditation d'un matériau pour une utilisation donnée.

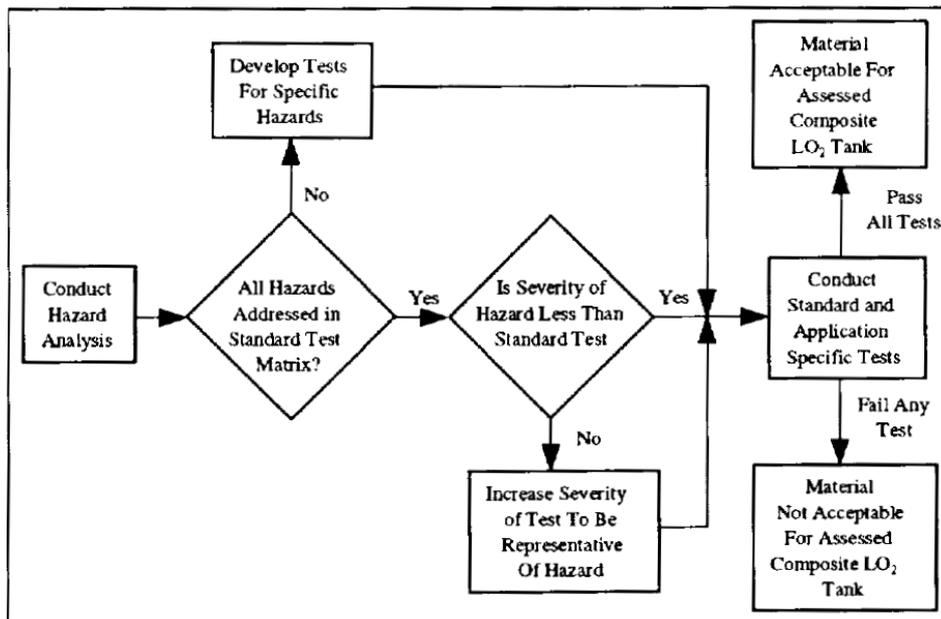


Figure I-5 : Exemple d'une approche envisageable pour l'accréditation d'un matériau dans une application donnée [24]

Ainsi, les risques sont évalués et, en fonction de leur probabilité, des tests complémentaires sont réalisés ou non pour chacun d'entre eux. Un certain nombre d'essais sont possibles pour qualifier la compatibilité à l'oxygène d'un matériau et sont majoritairement décrits dans les normes de la NASA [25]. Ils reposent généralement sur l'apport d'une énergie, en milieu oxygène, et consistent à déterminer si un mécanisme d'ignition se produit. On retrouve, par exemple :

- Des tests d'inflammation
- Des essais de friction cinétique dans l'oxygène
- Des tests de décharge électrostatique
- Des essais de choc pyrotechnique
- Des tests d'impact de particules

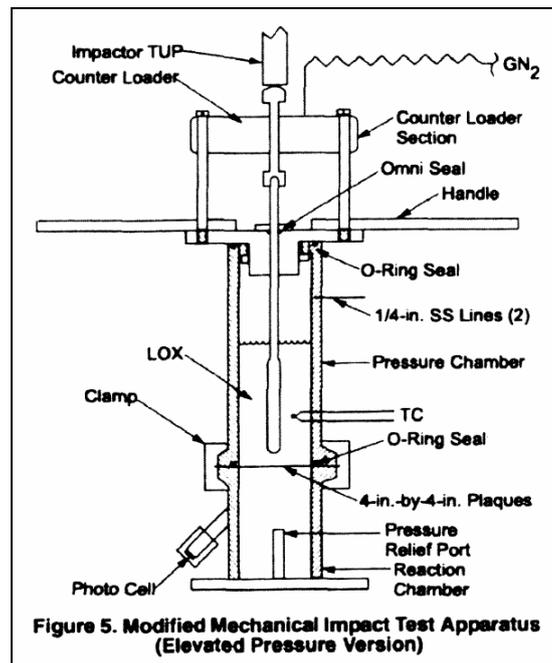


Figure I-6 : Dispositif utilisé pour le test d'impact modifié [15]

Un autre type d'essai est connu sous le nom de test d'impact modifié [15]. Le dispositif utilisé (présenté en Figure I-6) permet de simuler plus précisément les différentes configurations d'impact pouvant se produire dans des conditions réelles. Dans ce test, des échantillons plus grands que dans le cas de l'ASTM D2512 sont caractérisés (*i.e.* carrés de 10 cm de côté), ce qui permet à l'énergie d'impact de se propager sur une plus grande surface, éliminant ainsi les effets de bord potentiels. De plus, l'échantillon est maintenu par ses bords, ce qui lui permet d'être « fléchi » sous l'effet de l'impact (comme ce pourrait être le cas dans le réservoir). L'impact est provoqué par une pointe hémisphérique. Les autres paramètres de l'essai d'impact standard ASTM D2512 sont conservés. Notons que d'autres appareillages du même type ont été utilisés dans la littérature, comme celui développé par Dequay *et al.* [26], qui permet notamment d'évaluer l'efficacité du transfert d'énergie entre marteau et échantillon (en faisant varier la distance initiale entre ces deux éléments).

Suivant l'approche envisagée, si le matériau satisfait à tous les tests complémentaires, il est considéré comme apte à être utilisé dans le cadre de l'application visée.

Certains chercheurs ont utilisé d'autres techniques pour caractériser la compatibilité des matériaux. Dans une étude datant de 1988, Currie *et al.* ont utilisé une méthode développée sur la base de l'ASTM D2512 [23]. La seule différence est qu'elle consiste à déposer une petite quantité de carbure de silicium (SiC) sur l'échantillon. Cet abrasif induit une plus grande sévérité du test (réactions plus importantes et plus fréquentes). Notons que seul, en présence de LOX, le SiC ne réagit pas sous l'effet de l'impact mécanique. Cette méthode permet d'éviter un polissage de la surface inférieure du marteau. De plus, les résultats obtenus présentent l'avantage d'être peu dépendants de l'épaisseur du matériau [23].

Chou *et al.* ont développé un appareillage permettant de déterminer la température d'auto-inflammation (AIT) des polymères sous haute pression d'oxygène [6]. Les résultats montrent une supériorité des polymères fluorés à ce niveau et ainsi une plus grande compatibilité à l'oxygène, ce qui est en accord avec les données de la littérature. A l'inverse, Hshieh *et al.* n'ont pas trouvé de corrélation entre l'AIT et les résultats obtenus grâce au test ASTM D2512 (*cf.* I.1.3.5) [27].

Enfin, l'analyse thermogravimétrique (ATG) en environnement oxygène semble également être une technique intéressante pour comparer la compatibilité au LOX de différentes formulations, comme l'ont mis en évidence Wang *et al.* [8]. Selon les auteurs, un polymère présentant une faible absorption d'oxygène lors de ces essais et une température de décomposition élevée présentent de bonnes propriétés antioxydantes. L'étude de différents mélanges polyépoxyde / cyanate ester montrent que les propriétés de résistance à l'oxydation (caractérisées par ATG sous oxygène) et la compatibilité au LOX de ces matériaux évoluent bien dans le même sens.

### I.1.2.3. Analyse critique

De manière générale, les publications traitant de la compatibilité au LOX des matériaux polymères rappellent le caractère très variable et peu répétable de ce type d'essais [5 ; 6 ; 18 ; 24 ; 26]. C'est pour cette raison que les méthodes statistiques, présentées en I.1.2.2, sont parfois privilégiées pour comparer différents échantillons [18].

Selon Dequay *et al.* [26], la **fiabilité** de la méthode décrite dans l'ASTM D2512 n'est souvent pas suffisante pour certifier qu'un matériau puisse être utilisé en environnement oxygène. Les auteurs rapportent des exemples de cas où le matériau a provoqué des réactions avec le LOX dans le cadre de l'application, alors qu'il avait été défini comme compatible, selon la norme. Selon eux, ces essais d'impact mécanique devraient être utilisés pour avoir une première idée de la compatibilité de matériaux n'ayant jamais été évalués [5 ; 26]. Une analyse avec des tests complémentaires apparaît alors comme nécessaire (*cf.* I.1.2.2).

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer cette dispersion de résultats, telles que :

- L'insuffisance du nombre d'essais, qui ne permet pas d'acquérir des données statistiques suffisantes pour prouver la compatibilité au LOX. Dequay *et al.* proposent l'utilisation de 100 impacts minimum à différentes énergies [26]. Ces propositions sont confirmées par les travaux de Moffett *et al.*, menés avec une approche statistique présentée en Figure I-7 [5]. Par exemple : Si un matériau a une probabilité de réaction de 5 %, la probabilité de

n'avoir aucune réaction sur vingt essais est de 36 %. Pour être certain à 95 % qu'un tel matériau ne réagira pas à un seuil d'énergie donné, environ soixante échantillons consécutifs non réactifs sont donc nécessaires.

- Les différences de la rigidité d'appareillage en fonction des centres d'essais [6 ; 26]
- Les variations d'énergies apportées à l'échantillon, suivant les centres d'essais [26]. Moffett *et al.* [5] rapportent cependant les résultats d'une étude des années 1970, montrant que ce dernier paramètre varie peu suivant les appareillages.

$$P = \frac{n!}{k! \cdot (n-k)!} \cdot p^k \cdot (1-p)^{n-k}$$

where:

P = probability  
k = number of reactions  
n = number of tests  
p = reaction frequency

Figure I-7 : Relation statistique utilisée pour calculer la probabilité d'occurrence d'une réaction lors du test de compatibilité au LOX [5]

Des critiques ont également été formulées concernant la cohérence du test avec des conditions réelles d'utilisation.

La **haute énergie mécanique apportée à l'échantillon** lors de l'impact (*i.e.* 98 joules) est l'une d'entre elles. Selon Robinson *et al.* [15], cette valeur arbitraire est bien plus grande que celle qui pourrait être raisonnablement atteinte dans des conditions normales. Initialement, le test a été développé pour classer la sensibilité relative des matériaux, soit en notant le nombre de réactions observées à une hauteur donnée, soit en déterminant le seuil de réaction en faisant varier la hauteur de chute. Les paramètres d'essais étaient arbitraires et n'étaient pas destinés à être universels. Ceux-ci ont, en effet, été choisis pour un lubrifiant alors employé, puisqu'il était le seul à pouvoir être utilisé en toute sécurité en présence d'oxygène liquide. De nombreux matériaux ont ensuite été testés dans ces conditions et, au final, ces paramètres d'essai ont obtenu un caractère permanent pour éviter de rendre obsolètes tous les travaux réalisés jusqu'alors [15]. Robinson *et al.* précisent que, quelques années plus tard, le même lubrifiant a été déclaré non compatible au LOX, dans ces mêmes conditions d'essais.

Compte tenu de l'énergie délivrée, la masse rebondit plusieurs fois lors de l'essai, ce qui correspond à un **impact multiple** de l'échantillon ; ceci augmente la fréquence de réactions par rapport à un impact unique (*cf.* I.1.3.3) [20]. Selon Bechel *et al.*, il est très peu probable qu'un « objet » retombe deux fois au même endroit (comme dans le cas de l'essai LOX), compte tenu de la paroi incurvée des réservoirs. De plus, dans le test ASTM D2512, l'échantillon est encastré dans un support rigide alors que les parois d'un réservoir composite sont réputées plus « flexibles » [20].

De même, Robinson *et al.* précisent que l'essai d'impact décrit dans l'ASTM D2512 ne prévoit pas toutes les configurations d'impact pouvant se produire [15]. Une méthode d'impact modifiée a d'ailleurs été développée dans cette optique (Figure I-6).

L'adéquation de la **technique de détection des événements** lors du test a également été remise en cause [21]. Trois observateurs ainsi qu'un système de capteurs optiques ont été disposés afin de détecter d'éventuelles réactions dans le cas de composites polyépoxyde / fibres de carbone. Pour rappel, la norme ASTM D2512 ne mentionne pas un nombre précis d'observateurs lors du test et ne requiert pas l'utilisation d'un appareillage instrumenté pour

détecter les flashes lumineux. Sur les 8 impacts, 4 ont donné lieu à l'émission d'un flash dans le visible (résultats confirmés par le capteur optique). Sur les 3 observateurs, un seul a vu les 4 flashes (les deux autres n'en ayant vu qu'un seul). Ceci souligne l'ambiguïté de la détermination de la présence de réactions, uniquement de façon visuelle [19]. Bechel *et al.* [21] précisent toutefois que cette incertitude peut être réduite si un examen du marteau et de la coupelle est réalisé après impact, ainsi qu'en procédant à un plus grand nombre d'essais. De plus, les conclusions tirées de ce type d'essai dépendent des critères de prise en compte du flash (et notamment de la valeur minimale de l'intensité mesurée) [21].

### I.1.3. Compréhension des mécanismes de compatibilité à l'oxygène liquide

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux polymères présentent une tenue relativement faible à l'impact dans l'oxygène liquide. De plus, les résultats obtenus avec le test ASTM D2512 sont assez variables. L'objectif de cette partie est de réaliser un état des lieux de la compréhension des mécanismes intervenant lors de l'essai de compatibilité.

Après un bref rappel sur les mécanismes d'oxydation rencontrés dans les polymères, les travaux destinés à une meilleure compréhension de la compatibilité au LOX de ces matériaux seront abordés. La majeure partie d'entre eux traitent des phénomènes physiques associés aux essais d'impact dans l'oxygène liquide.

#### I.1.3.1. Mécanismes d'oxydation des polymères

De façon générale, on considère que l'oxydation des matériaux polymères s'effectue selon le modèle de dégradation radicalaire de Bolland et Gee [28], et s'opère en trois phases : l'amorçage, la propagation et la terminaison (Figure I-8).

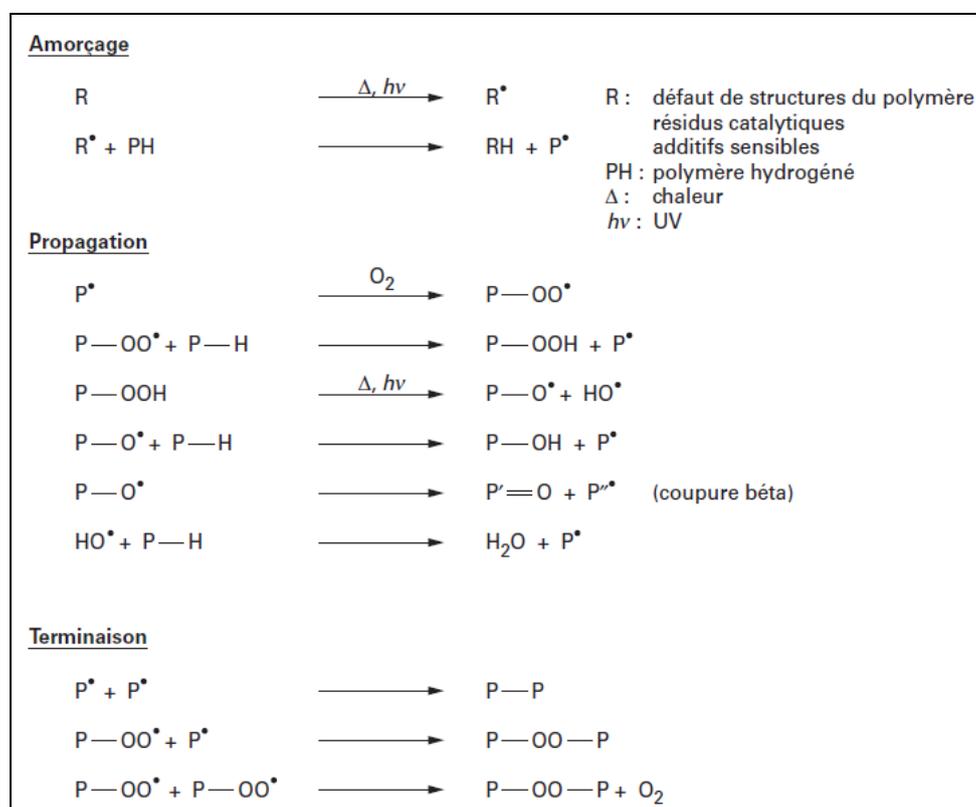


Figure I-8 : Mécanisme d'oxydation des polymères selon le modèle de Bolland et Gee [28]

## Amorçage

La réaction directe des macromolécules avec le dioxygène à l'état fondamental ( $R-H + \bullet O-O \bullet \rightarrow R \bullet + HOO \bullet$ ) n'est pas favorisée. En effet, la cinétique est très faible, sauf avec des espèces très réactives ou à température élevée (supérieure à 500°C [29 ; 30]). Les seuls cas où une vitesse de réaction relativement importante est observée à basse température, sont ceux des molécules soumises à de fortes déformations et ceux des molécules présentant des liaisons C-H très faibles [31 ; 32].

Pour initier le mécanisme d'oxydation, un radical est donc très souvent nécessaire. Dans le cas des polymères, cette formation de radicaux  $P \bullet$  résulte de la scission de chaînes macromoléculaires. L'énergie nécessaire pour rompre certaines liaisons au sein du polymère peut être apportée par différentes sources (thermique, lumineuse, mécanique, chimique). De façon générale, les scissions d'origine thermique, mécanique et photochimique sont de nature homolytique (formation de radicaux) tandis que celles d'origine chimique sont hétérolytiques. La sélectivité de la liaison rompue dépend beaucoup de l'énergie des liaisons mises en jeu [33].

Il est à noter que cette phase d'amorçage est facilitée par la présence d'espèces très réactives (présentes comme impuretés dans le polymère ou ajoutées volontairement), qui vont accélérer le processus. Ces amorceurs peuvent être des peroxydes ou des composés azoïques, par exemple [33].

## Propagation

La propagation s'effectue en réalité, en deux étapes : la conversion des radicaux et la formation d'hydroperoxydes.

La première étape (conversion des radicaux :  $P \bullet + O_2 \rightarrow POO \bullet$ ) présente une cinétique très rapide. Ceci est dû au fait que le dioxygène soit un diradical, donc très réactif (à ce propos,  $O_2$  est  $10^6$  fois plus réactif que le styrène, lui-même très réactif vis-à-vis des radicaux [33]). Il est à noter que le radical peroxyde formé est très stable aux températures inférieures à 300-400°C. Ce n'est donc pas cette étape qui contrôle la cinétique globale du mécanisme d'oxydation, hormis dans le cas où l'oxygène fait défaut. Dans ce dernier cas, c'est la diffusion d' $O_2$  qui contrôle la cinétique [34].

L'étape de formation des hydroperoxydes ( $POO \bullet + PH \rightarrow POOH + P \bullet$ ), plus lente, correspond à l'arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical peroxyde précédemment formé. C'est cette étape qui va contrôler la cinétique globale de la réaction. Les liaisons C-H les plus faibles seront préférentiellement attaquées. Par ordre croissant de stabilité à l'oxydation, on retrouvera donc : H tertiaire < H secondaire < H primaire. Cette formation d'hydroperoxydes se fait le plus souvent au niveau intramoléculaire [33]. Cette réaction engendre la formation d'un nouveau radical  $P \bullet$ , qui sera ensuite capable de réagir avec l' $O_2$  pour former un radical peroxyde : le mécanisme d'oxydation des polymères est donc bien un processus radicalaire (*i.e.* mécanisme en chaîne).

L'hydroperoxyde formé est relativement instable : il se décompose ainsi facilement pour former des radicaux très réactifs, tels que  $PO \bullet$  ou  $HO \bullet$ . Cette décomposition peut se faire sous l'influence d'un « facteur extérieur » (température, rayonnement, métaux de transition) : il s'agit alors d'un processus unimoléculaire. Elle peut également s'effectuer par voie bimoléculaire, en l'absence de ces « facteurs extérieurs » et à basse température. Dans ce dernier cas, les

hydroperoxydes s'accumulent jusqu'à une concentration critique (où la probabilité d'entrer en contact les uns avec les autres devient non négligeable) puis se décomposent [34].

### Terminaison

Les réactions de terminaison correspondent à la rencontre de radicaux, formant des produits dits « inactifs ». Différents radicaux étant formés lors des étapes précédentes, différents mécanismes sont alors possibles. On distingue notamment les réactions de combinaison ( $\text{POO}^\bullet + \text{POO}^\bullet \rightarrow \text{POOP} + \text{O}_2$ ) et les réactions de dismutation ( $\text{PHO}^\bullet + \text{P}'\text{O}^\bullet \rightarrow \text{P}=\text{O} + \text{P}'\text{-OH}$ ). Ces mécanismes restent cependant encore très mal connus [33 ; 34].

#### 1.1.3.2. Modèle proposé par Gerzeski

A ce jour, un seul modèle complet décrivant les événements régissant la compatibilité au LOX des polymères a été répertorié dans la littérature et a été proposé par R. Gerzeski. Selon cet auteur, une série de mécanismes permet d'expliquer l'inflammation d'un matériau polymère lors du test ASTM D2512 [3 ; 35]. Il se base, pour cela, sur l'exploitation de la courbe force=f(temps), enregistrée lors d'un essai de choc similaire. Dans un premier temps, lors de ce test, il y a fracture hertzienne de l'échantillon (développement de cônes ou d'anneaux hertziens). Du fait de l'alignement imparfait entre l'échantillon et le percuteur, apparaît un phénomène de « stick-slip » entre les deux éléments (glissement de l'échantillon sous le percuteur lors de l'impact), ce qui accroît la surface déformée et modifie la distribution du champ de contraintes dans le matériau. D'après Gerzeski, la force appliquée continue ensuite d'augmenter, entraînant une fracture importante de l'échantillon et menant à la formation de résidus (particules) en surface. Sous l'effet de l'impacteur, ces résidus sont forcés de glisser les uns contre les autres au niveau des rugosités (puisqu'ils sont chassés de dessous le percuteur), ce qui entraîne un phénomène de friction cinétique menant à une conversion de l'énergie mécanique en énergie thermique. Il est à noter que tous ces phénomènes se produisent en un laps de temps très court (*i.e.* de l'ordre de quelques millisecondes).

Au niveau de ces rugosités, l'augmentation de température est extrêmement rapide (de l'ordre de quelques millièmes de seconde) et peut être très importante. La variation de température  $\Delta T$  pouvant être atteinte lors de cet « échauffement » peut être modélisée par une courbe de distribution probabiliste (parabolique), décrite par les formules prédictives de Bowden, Ridler et Jaeger notamment (Figure I-9).

$\Delta T_{Max_{Avg}}$ Formula:	
For Slow Sliding Speed:	$\mu$ : coefficient of sliding friction; P: normal load
$\Delta T_{Max_{Avg}} = 0.236 \mu P v / l 2 K$	v: sliding speed; l: ½ asperity sliding direction length
For Fast Sliding Speed:	D: density; S: specific heat
$\Delta T_{Max_{Avg}} = 0.236 \mu P v / l(K+0.88K(\text{sqrt}(vID_s/K)))$	K: thermal conductivity
(Circular or Square Asperities)	Bowden, Ridler, And Jaeger
$\Delta T_{Max_{Max}}$ Formula:	
For Slow Sliding Speed:	$\Delta T_{Max_{Max}} \sim 1.1$ to 3.0 times $\Delta T_{Max_{Avg}}$ Jaeger
(Square and Blade Shaped Asperities)	
$\Delta T_{Max_{Max}} \sim 2.1$ to 2.5 times $\Delta T_{Max_{Avg}}$	Tian, Kennedy
(Circular and Parabola Shaped Asperities)	
$\Delta T_{Max_{Max}} \sim 1.5$ to 1.7 times $\Delta T_{Max_{Avg}}$	Vick, Furey, and Foo
(Square Shaped Asperities)	
For Fast Sliding Speed:	$\Delta T_{Max_{Max}} \sim 1.3$ to 1.5 times $\Delta T_{Max_{Avg}}$ Jaeger
(Square and Blade Shaped Asperities)	
$\Delta T_{Max_{Max}} \sim 3.0$ to 3.3 times $\Delta T_{Max_{Avg}}$	Tian, Kennedy
(Circular and Parabola Shaped Asperities)	

*Figure I-9 : Modélisations théoriques permettant de calculer la variation de température d'une surface soumise à un phénomène de friction cinétique [35 ; 36 ; 37 ; 38 ; 39 ; 40 ; 41]*

Cette courbe de distribution peut être aisément tracée en calculant son maximum  $\Delta T_{Max_{Avg}}$  et ses bornes,  $\Delta T_{Max_{Min}}$  et  $\Delta T_{Max_{Max}}$  ( $\Delta T_{Max_{Min}}$  est déduite des valeurs de  $\Delta T_{Max_{Avg}}$  et  $\Delta T_{Max_{Max}}$ , en supposant que cette courbe est symétrique).  $\Delta T_{Max_{Avg}}$  correspond à l'augmentation « probabiliste » moyenne de température au niveau de ces rugosités et  $\Delta T_{Max_{Min}}$  et  $\Delta T_{Max_{Max}}$  correspondent respectivement aux augmentations « probabilistes » minimale et maximale. Un exemple de cette courbe est présenté en Figure I-10.

Si cette courbe contient ou se situe au-delà d'une température caractéristique du matériau (par exemple, sa température d'inflammation ou sa température de début de dégradation), il est possible qu'un tel événement survienne. La probabilité pour que cela se produise correspond au rapport entre l'aire présente sous la partie de la courbe, située au-delà de cette température spécifique, et l'aire totale sous la courbe.

Comme le montre les modèles (Figure I-9),  $\Delta T_{Max_{Avg}}$  est proportionnelle au coefficient de friction cinétique  $\mu_{cinétique}$ . A ce sujet, Gerzeski note que le simple choix du polymère peut entraîner des différences d'augmentation de température par ce phénomène, de l'ordre de quelques centaines de degrés à plus de 1 000 degrés [35].

De la même façon, les formules de Bowden *et al.* montrent que  $\Delta T_{Max_{Avg}}$  et la conductivité thermique K évoluent de manière inverse. Gerzeski attribue la faible tenue au LOX des polymères et composites à leurs faibles conductivités thermiques. Dans des travaux plus récents [3 ; 42 ; 43], il montre en effet l'influence de ce paramètre dans l'amélioration de la compatibilité au LOX de composites bismaléimide (BMI) / fibres de carbone. En incorporant des fibres à conductivité thermique élevée (YSH 50 et YSH 60) au système réactif (5250-4 RTM), il obtient des matériaux quasi-compatibles au LOX (2 réactions / 20 impacts lors du test ASTM D2512) alors qu'en utilisant des fibres de carbone conventionnelles (T650-35), le matériau échoue quasi-systématiquement au test, comme le montrent les Figures I-10 et I-11.

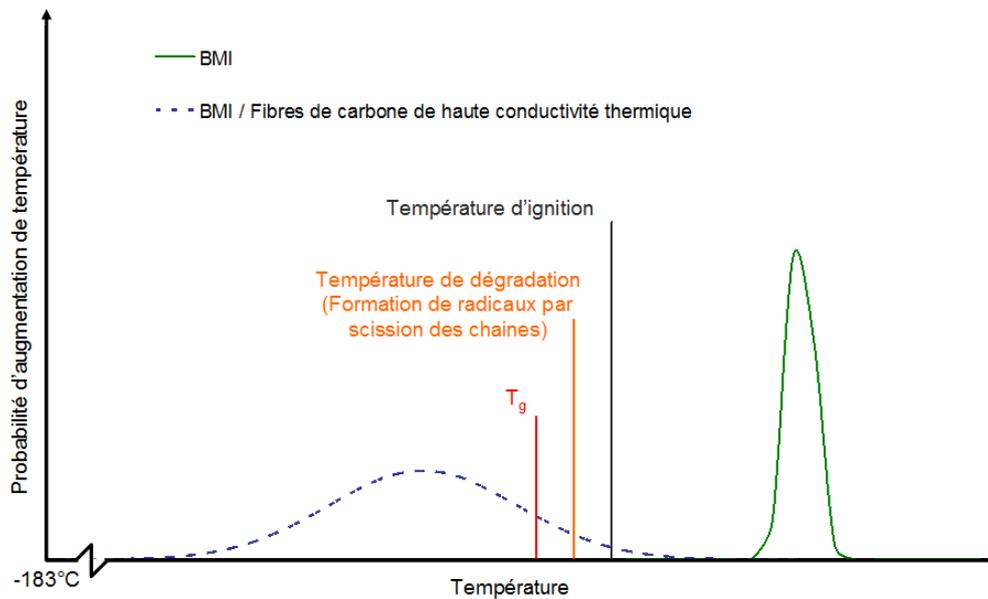


Figure I-10 : Allure des distributions probabilistes de la température de surface de différents matériaux (BMI seul et BMI chargé de fibres de carbone) soumis à un effet de friction, selon [3]

Table 23, D2512 LOX Compatibility Test Results:				
Material:	5250-4 RTM Neat Resin		T650-35 / 5250-4 RTM	
Sample	Result:	Reaction Type:	Result:	Reaction Type:
1	Reaction	FCN	Reaction	FCN
2	Reaction	FCN	Reaction	FCN
3	Reaction	FCN	Reaction	FCN
4	Reaction	FCN	Reaction	FCN
5	Reaction	FCN	Reaction	FCN
6	Reaction	FCN	Reaction	FCN
7	Reaction	FCN	Reaction	FCN
8	Reaction	FCN	Reaction	FCN
9	Reaction	FCN	Reaction	FCN
10	Reaction	FCN	No Reaction	
11	Reaction	FCN	Reaction	FCN
12	Rejected Due To Contamination		Reaction	FCN
13	Reaction	FCN	Reaction	FCN
14	Reaction	FCN	Reaction	FCN
15	Reaction	FCN	Reaction	FCN
16	Reaction	FCN	Reaction	FCN
17	Reaction	FCN	Reaction	FCN
18	Reaction	FCN	Reaction	FCN
19	Reaction	FCN	Reaction	FCN
20	Reaction	FCN	Reaction	FCN
Overall:	19/19 FCN		19/20 FCN	
Material:	YSH50A / 5250-4 RTM		YSH60A / 5250-4 RTM	
Sample	Result:	Reaction Type:	Result:	Reaction Type:
1	No Reaction		No Reaction	
2	No Reaction		No Reaction	
3	No Reaction		No Reaction	
4	No Reaction		Reaction	F
5	No Reaction		No Reaction	
6	Reaction	F	No Reaction	
7	No Reaction		No Reaction	
8	No Reaction		No Reaction	
9	No Reaction		No Reaction	
10	No Reaction		No Reaction	
11	No Reaction		No Reaction	
12	No Reaction		No Reaction	
13	No Reaction		Reaction	F
14	Reaction	F	No Reaction	
15	No Reaction		No Reaction	
16	No Reaction		No Reaction	
17	No Reaction		No Reaction	
18	No Reaction		No Reaction	
19	No Reaction		No Reaction	
20	No Reaction		No Reaction	
Overall:	2/20 F		2/20 F	

Note : Réactions observées : F : Flash ; C : Carbonisation ; N : Déflagration

Figure I-11 : Résultats des essais de compatibilité au LOX selon l'ASTM D2512 de différents matériaux (BMI seul et BMI chargés de fibres de carbone) [3]

Par ailleurs, le nettoyage de la surface du matériau est une étape cruciale lors de la réalisation du test ASTM D2512, comme l'indique l'auteur [3 ; 43]. Il montre que la présence d'agents contaminants (composés de faibles masses molaires, comme les huiles ou les lubrifiants) peut totalement fausser les résultats lors de cet essai.

Les derniers travaux de Gerzeski publiés sur la thématique traitent d'une analyse fine des échantillons impactés (par fractographie) [44]. Les résidus provenant de l'extérieur de la zone impactée par le marteau ont en particulier été analysés. Leur étude a permis de confirmer les mécanismes de fracture et de friction cinétique proposés dans le modèle précédent. En revanche, il n'y a pas d'indications claires que l'ignition soit amorcée par les résidus granulaires provenant de la zone extérieure à celle impactée par le marteau.

### 1.1.3.3. Enseignements fournis par l'étude de l'endommagement post-test

Tudela *et al.* furent parmi les premiers à s'intéresser à la relation existant entre les effets mécaniques de l'impact de l'échantillon et les réactions éventuellement observées lors du test [18]. Leurs travaux reposent sur l'étude de composites à matrice polyépoxyde (IM7/977-2) renforcée par des fibres de carbone. La force mesurée par l'impacteur ainsi que le signal détecté par le capteur optique (installé à proximité de la coupelle en aluminium) ont été analysés en fonction du temps. Par ailleurs, l'exploitation de la courbe force=f(déplacement) a permis de déterminer le développement de l'endommagement de l'échantillon en suivant l'évolution de la complaisance et de l'énergie absorbée. Cette courbe (présentée en Figure I-12) a été obtenue par intégration des mesures fournies par le capteur de force à l'aide de la seconde loi de Newton. Notons que l'aire comprise entre les parties « chargement » et « déchargement » de cette courbe correspond à l'énergie dissipée par endommagement ou déformation plastique.

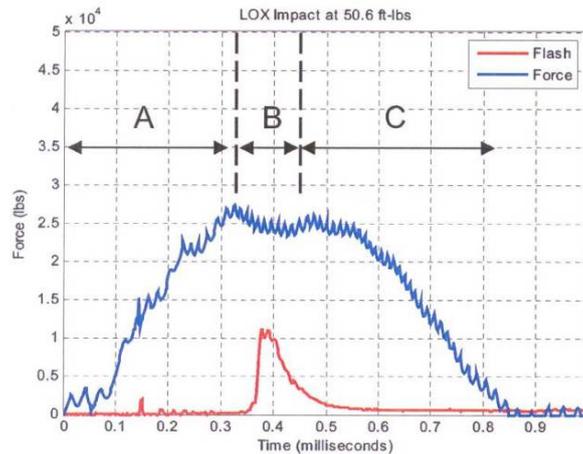
Ces travaux ont permis de décrire le processus d'impact en trois phases (présentées en Figure I-12(a)) :

- Phase A ou « Chargement » (*Loading*), correspondant à un comportement viscoélastique du matériau sans endommagement macroscopique,
- Phase B, correspondant à la formation d'endommagement à grande échelle,
- Phase C ou « Déchargement » (*Unloading*).

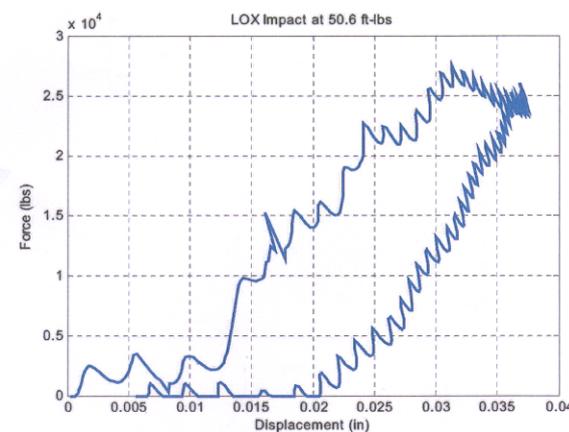
Comme l'indique la Figure I-12, le flash (considéré comme révélateur du phénomène d'ignition) se produit durant la phase B.

Bechel *et al.* [21] ont également utilisé cette approche. Comme pour les essais précédents, les flashes apparaissent pour la plupart, durant la phase B de l'impact. Leur apparition est également détectée durant la phase C (ce qui apparaît cohérent avec le phénomène de friction) ainsi que pendant la phase A. Il est donc concevable que de l'endommagement apparaisse en même temps ou avant les flashes. Ils notent également que lors d'impacts de plus faible énergie, l'apparition de flash n'est quasiment plus observée [21].

Selon ces auteurs [18 ; 21], l'échauffement de surface n'est probablement pas généré par effet viscoélastique (en raison de la réduction de la force durant la phase B). Il résulterait plutôt de la fracture et de la friction générée par les surfaces fracturées glissant les unes sur les autres. Cet échauffement contribue à l'initiation de l'ignition dans les composites lors du test LOX [21].



(a)



(b)

Figure I-12 : Evolution de la force mesurée en fonction du temps (a) et en fonction du déplacement (b) lors de l'impact de composites polyépoxyde / fibres de carbone dans le LOX [18]

Tudela *et al.* ont également caractérisé les différences d'endommagements provoqués lors d'impacts à température ambiante et dans le LOX (cas des composites polyépoxyde / fibres de carbone). Ils mettent en évidence un endommagement plus important dans le premier cas. En effet, la « rigidité » globale du matériau est plus fortement réduite que dans le cas de l'impact LOX [18], ce qui pourrait s'expliquer par une « plastification » du matériau par l'oxygène liquide.

Une autre étude réalisée par Bechel *et al.* [20] s'intéresse au même matériau, impacté cette fois-ci, dans l'azote liquide et dans le LOX. Dans ce cas, les échantillons ont été soumis à un impact unique, à l'aide d'un dispositif adapté (*cf.* Figure I-3). L'analyse des échantillons impactés dans le LOX révèle une carbonisation du matériau ainsi qu'un endommagement important alors que ce dernier est relativement faible, pour les échantillons impactés dans l'azote liquide. Selon les auteurs, l'endommagement semble plus lié à l'ignition qu'à la charge générée par le percuteur. Ceci montre que l'ignition n'est pas systématiquement provoquée par une délamination à grande échelle du composite ou à une friction survenant entre les plis du composite durant l'impact. Pour résumer, selon Bechel *et al.*, l'endommagement mécanique semble plutôt être le résultat et non la cause de l'ignition.

L'examen (par microscopie optique) des échantillons impactés a aussi été utilisé pour comprendre les mécanismes se produisant lors du test. Une étude de Tudela *et al.* menée sur des composites polyépoxyde / fibres de carbone impactés a permis de montrer que l'endommagement se forme à la surface du matériau et se propage à l'intérieur de l'échantillon sur une profondeur de quelques plis [18]. Concernant le développement de cet endommagement, les auteurs proposent le scénario qui suit :

- Le premier impact crée des fissures sur la surface supérieure,
- Lors du rebond, le marteau s'excentre et une fissure se propage du dessus vers l'intérieur de l'échantillon conduisant à une délamination du composite [18].

Cette théorie est surprenante puisqu'il est connu que, lors de l'impact d'un composite à fibres, l'endommagement a lieu sur la face opposée à celle sollicitée, contrairement à un matériau homogène [45].

La plupart des études traitant de l'endommagement provoqué par le test d'impact LOX ont été menées sur des matériaux hétérogènes (anisotropes). Dans le cas de matériaux isotropes, les mécanismes intervenant dans cet endommagement (propagation de fissures par exemple) sont très différents. Certains auteurs, comme Wu *et al.*[9], se sont intéressés au cas de matériaux homogènes. Ils ont, en effet, analysé des échantillons impactés de polysulfure de phénylène (PPS). Les échantillons ayant et n'ayant pas réagi dans le LOX ont été comparés. Macroscopiquement, les auteurs n'ont relevé aucune différence évidente d'aspect et attribuent ceci au fait qu'une faible quantité de sites actifs de la surface du PPS a réagi avec le LOX. Au niveau de la microstructure, les observations par microscopie électronique à balayage révèlent, en revanche, des différences plus marquées.

Enfin, les travaux de Tudela *et al.* ont mis en évidence la détection d'un flash (par le capteur optique) dans le cas d'échantillons impactés dans l'azote liquide [18]. Or, en l'absence d'oxygène, l'ignition n'est pas possible. Les auteurs attribuent ces observations à un phénomène de triboluminescence. Ceci remet en question l'hypothèse selon laquelle, un flash est nécessairement attribué à une ignition du matériau. Toutefois, ce phénomène n'est pas systématiquement observé. Les auteurs préconisent donc des études complémentaires pour affirmer ce point. Des travaux réalisés par Bechel *et al.* [20 ; 21] sur le même matériau, avec un impact unique dans l'azote liquide, n'ont en revanche, donné lieu à aucun flash.

#### 1.1.3.4. Influence des paramètres liés à l'échantillonnage

Dans le cas des composites, Bechel *et al.* ont montré que la **séquence d'empilement des plis** a une influence sur la sensibilité au LOX [20 ; 21]. Selon les auteurs, la présence d'« ensembles » au sein d'un composite (*i.e.* deux plis superposés avec la même orientation) peut altérer sa compatibilité. Ces « ensembles » conduisent à une fissuration plus importante offrant ainsi la possibilité à une plus grande quantité de LOX de pénétrer au cœur du matériau. Pour preuve, on note généralement, un morcellement plus important des composites à plis unidirectionnels en comparaison avec des composites quasi-isotropes. Ceci peut mener à une élévation locale de température plus élevée (accord avec la théorie de Gerzeski). Les résultats d'impact dans le LOX obtenus sur des composites d'empilement différents confirment ces suppositions (*i.e.* les empilements présentant moins d'« ensembles » conduisent à un nombre de réactions plus faible).

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'influence de l'**épaisseur** des échantillons sur la réactivité des matériaux au LOX. Currie *et al.* ont testé des échantillons de polyéthylène (PE) et de polyamide 6,6 (PA6,6) de différentes épaisseurs [23]. Dans les deux cas, ils montrent que les échantillons fins présentent un taux de réaction plus élevé. L'interprétation proposée repose sur le fait que plus l'épaisseur est importante, plus l'énergie d'impact est dissipée sur un volume important. L'échauffement du matériau est donc moins important localement. Dequay *et al.* rapportent les travaux de Bryan qui ont abouti aux mêmes conclusions [26]. De la même façon, Kim *et al.* [19] ont tiré des conclusions similaires, lors d'essais menés sur des composites polyépoxyde / fibres de carbone. L'écart de réactivité entre les deux types de matériaux se réduit toutefois lorsque l'énergie d'impact est augmentée.

L'influence de la **taille** de l'échantillon a également été évaluée par Bechel *et al.* [20]. Deux diamètres d'éprouvettes ont été utilisés lors d'impacts uniques dans le LOX ( $\varnothing=15,9$  mm et  $\varnothing=38,1$  mm). Les résultats ne montrent cependant pas de tendance claire à ce niveau. En effet, suivant le niveau d'énergie délivré lors de l'impact, l'influence de la taille d'échantillon est différente. On note toutefois une réduction de l'endommagement avec l'augmentation de la taille d'échantillon, sans impact sur la sensibilité au LOX. Ceci montre que le mécanisme d'ignition n'est pas nécessairement lié au morcellement de l'échantillon initial.

L'influence de la **rugosité de surface** de l'échantillon a aussi été étudiée. Les travaux de Kim *et al.* ont montré que des composites présentant une surface de faible rugosité sont plus sensibles à l'impact dans le LOX que des échantillons de plus forte rugosité [19 ; 21]. Cette tendance est contradictoire avec les phénomènes tribologiques supposés être impliqués. Le nombre d'éprouvettes testées lors de ces essais étant faible, les auteurs suggèrent de compléter cette étude pour valider les conclusions tirées.

Quelques études ont porté sur la caractérisation de la structure des matériaux soumis au test de compatibilité LOX. Wang *et al.* ont évalué, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la **structure chimique** en surface de trois types de matrices polyépoxydes, ayant subi une oxydation dans l'oxygène ou un impact dans le LOX [4]. Ils montrent que le mécanisme chimique intervenant dans les deux cas est semblable. Wu *et al.* ont caractérisé, par spectrométrie photoélectronique X (XPS), la composition de surface d'échantillons de PPS, après test ASTM D2512 [9]. Dans le cas d'échantillons n'ayant pas réagi, cette dernière s'apparente à celle des éprouvettes non testées. En revanche, les échantillons ayant réagi présentent des combinaisons chimiques beaucoup plus importantes avec l'oxygène (augmentation du rapport oxygène / carbone).

Les propriétés de **résistance à l'oxydation** des matériaux ont également été corrélées avec leur comportement à l'impact dans l'oxygène liquide. Hshieh *et al.* ont tenté d'établir une relation entre la température d'auto-inflammation (AIT) et le comportement au LOX d'un certain nombre de polymères (PEI, PI, PET, PEHD...) [27]. De précédents travaux avaient mis en évidence que l'AIT en environnement oxygène haute pression était très dépendante de la stabilité thermique des polymères (*i.e.* plus la stabilité thermique est élevée, plus la température d'auto-inflammation est importante). Malheureusement, la stabilité thermique seule ne suffit pas à expliquer les résultats obtenus selon la norme ASTM D2512. A partir d'essais sur des composites polyépoxyde et polyimide, Bechel *et al.* ont mis en évidence une meilleure compatibilité au LOX de la matrice développée pour une utilisation à haute température

(i.e. polyimide) et préconisent des essais complémentaires sur d'autres matériaux pour confirmer cette tendance [21].

#### 1.1.3.5. Influence des paramètres liés au test

Même si les paramètres du test sont dictés par la norme, certains scientifiques ont cherché à comprendre l'effet d'une modification de ces conditions opératoires sur la sensibilité au LOX des matériaux.

Des études ont ainsi été menées sur les **caractéristiques de l'impacteur**. Les travaux de Blackstone *et al.* ont montré que l'aire de la surface de contact du marteau a une influence sur la sensibilité au LOX [23]. De la même façon, Currie *et al.* ont mis en évidence, grâce à des essais sur divers matériaux (PE, PA6,6, PCTFE), une augmentation de la réactivité au LOX lorsque l'on accroît la rugosité de surface de l'impacteur [23 ; 26].

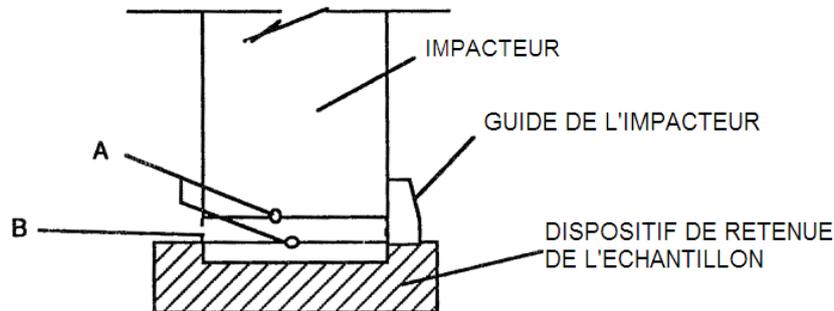
La **pression de l'atmosphère d'essai** semble également jouer un rôle sur la compatibilité de certains matériaux [26 ; 27]. En utilisant un appareillage spécifique permettant de faire varier ce paramètre, Hshieh *et al.* ont observé l'existence de réactions violentes en ambiance pressurisée (cas des polyamide 6,6, polyuréthane et copolymère butadiène / acrylonitrile). Ce résultat est à prendre en compte dans le cas d'un réservoir pressurisé. Ces réactions violentes n'ont pas été rencontrées à pression atmosphérique. Des essais similaires avec le PEI et le PI n'ont, en revanche, laissé place à aucune réaction violente dans les deux conditions d'essai. Pour l'application, il apparaît donc important d'évaluer l'influence de la pression sur la compatibilité au LOX du matériau développé. L'hypothèse des différences de structure chimique et ainsi de la capacité à former des intermédiaires réactifs a été avancée par les auteurs. Ces derniers soulignent, par ailleurs, des phénomènes de transfert de chaleur et un processus d'oxydation complexe en environnement LOX pressurisé.

Certains auteurs ont évalué l'influence des **rebonds successifs de la masse tombante** sur le marteau, lors de l'essai d'impact ASTM D2512. Un appareillage permettant de choisir entre un impact unique ou multiple de l'échantillon a été utilisé pour ce type d'études. Selon Tudela *et al.*, cette technique est intéressante car elle permet d'avoir une idée réelle de l'endommagement du matériau provoqué par l'impact initial [18]. Kim *et al.* [19] ont noté des intensités de flashes lumineux (produits lors de la réaction au LOX des matériaux testés), plus importantes lors du rebond, que lors du premier impact. De même, Bechel *et al.* ont noté une augmentation du nombre de réactions lorsque l'on passe d'une configuration « impact unique » à « impacts multiples » [20].

L'effet de l'échauffement du matériau entre impacts successifs a également été évalué [20]. Pour cela, une comparaison des résultats obtenus entre un impact unique, un impact multiple et un impact multiple avec cinq minutes de délai entre le premier et le second impact a été réalisée. Malheureusement, l'énergie d'impact choisie pour ces essais est trop élevée (100 % de réactions dans chacun des cas), ce qui ne permet pas de conclure sur l'influence du temps de refroidissement entre impacts successifs.

Enfin, certains auteurs ont proposé des configurations d'essai permettant de limiter le **désalignement de l'échantillon** lors de l'impact [26]. Selon Dequay *et al.*, la méthode avec laquelle les échantillons sont mis en place ainsi que l'alignement du marteau sont très importants car ils influent beaucoup sur le transfert d'énergie à la surface de l'échantillon. En

effet, un décentrage du marteau lors du premier impact entraîne une concentration d'énergie délivrée sur une plus petite surface lors des rebonds successifs [21]. La Figure I-13 présente une configuration d'essai proposée par Dequay *et al.* [26] pour limiter cet effet.



*Figure I-13 : Configuration d'essai proposée par Dequay *et al.* pour limiter la décentration du marteau lors de l'impact dans le LOX [26]*

## I.2. Perméabilité aux gaz des polymères

### I.2.1. Principes fondamentaux

#### I.2.1.1. Mécanismes de transport dans les polymères

Le processus par lequel, un gaz (appelé « perméant ») traverse un matériau polymère est un phénomène thermiquement activé. Il s'effectue généralement en trois étapes [46 ; 47 ; 48 ; 49] qui sont les suivantes :

- i) Adsorption des molécules de gaz sur la face amont de la membrane
- ii) Dissolution et diffusion moléculaire du perméant dans le matériau
- iii) Désorption des molécules de gaz du côté aval

La première et la dernière étape rendent compte de l'affinité physique ou chimique du gaz pour le substrat. Celles-ci se produisent de façon instantanée, de telle sorte que l'on peut considérer qu'un équilibre s'établit entre les molécules de perméant dissoutes et celles présentes aux interfaces [49 ; 50].

Le mécanisme de dissolution-diffusion traduit, quant à lui, le déplacement des molécules de gaz à travers la membrane. D'un point de vue cinétique, cette étape est plus lente et c'est donc elle qui va déterminer la perméabilité au gaz du polymère.

Il est communément admis que les molécules de gaz se déplacent au sein du matériau polymère, par l'intermédiaire des volumes libres. Lors de l'étape d'adsorption, le perméant vient ainsi se placer dans ces volumes libres, puis se déplace par une succession de « sauts » entre les volumes libres voisins, à travers la membrane.

On peut considérer deux types de volumes libres : « statique » et « dynamique ». Le premier est relié au nombre, à la répartition et à la taille des « vides » préexistants dans le matériau (ces paramètres dépendent de la compacité de l'arrangement des chaînes macromoléculaires). Il est indépendant des mouvements thermiques des chaînes polymères (mouvement Brownien) et est relié à la solubilité du gaz. Le volume libre « dynamique » est,

quant à lui, fonction des mouvements des segments de chaînes, qui vont influencer directement sur la fréquence de « sauts ». Il est relié à la diffusivité du gaz [47].

Ainsi, à l'état vitreux (mouvements de chaînes de faible amplitude), le transport des molécules de perméant s'effectue par sauts entre volumes libres présents au sein du matériau. Dans ces conditions, seules les molécules de faible taille peuvent diffuser au sein de la membrane. En effet, leur diamètre cinétique correspond à la taille des volumes libres présents dans le matériau et leur déplacement dans la membrane ne nécessite pas la coordination de mouvements d'un grand nombre de segments de chaîne.

A l'état caoutchoutique, en revanche, les mouvements des chaînes sont de plus grande amplitude et coordonnées, ce qui favorise le déplacement des molécules d'un site à un autre. Des molécules de taille plus élevée peuvent alors diffuser au sein de la membrane, les volumes libres pouvant se combiner pour former des « vides » de taille plus importante [49].

Compte tenu de l'application visée (*i.e.* réservoir cryogénique), les propriétés de transport seront principalement dictées par la répartition et la taille des volumes libres présents dans le matériau.

### 1.2.1.2. Grandeurs associées

Comme nous l'avons vu, la perméabilité est régie par les phénomènes de diffusion et de solubilité du perméant au travers d'un matériau. Cette partie s'attachera à définir les grandeurs associées à ces mécanismes.

#### a) Diffusion

La diffusion est le processus par lequel une espèce chimique (le perméant) se déplace dans un système (ici, le polymère), où il règne un gradient de concentration en perméant. Pour traduire la mobilité des molécules de gaz dans le matériau, on utilise le coefficient de diffusion, noté  $D$ . Ce paramètre cinétique est défini par la première et la seconde loi de Fick (Équation I-1), qui sont valables dans le cas d'un matériau isotrope [46 ; 48 ; 49 ; 51].

Première loi de Fick :  $J = -D\nabla C$

$$\text{Seconde loi de Fick : } \frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

$J$  est le flux de perméant (en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )

$D$  est le coefficient de diffusion (en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

$C$  est la concentration du perméant dans le polymère (en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$t$  est le temps (en s)

#### Équation I-1 : Lois de Fick sur la diffusion

Généralement, lorsqu'on étudie les propriétés barrière aux gaz des polymères, on travaille avec des membranes d'épaisseur faible, comparée aux autres dimensions de l'échantillon. De cette façon, le transport des molécules est favorisé dans la direction de l'épaisseur [48 ; 49]. Les lois de Fick peuvent donc, dans la majeure partie des cas, s'écrire plus simplement, sous la forme d'une diffusion unidirectionnelle (Équation I-2).

$$\text{Première loi de Fick : } J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$\text{Seconde loi de Fick : } \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

*Équation I-2 : Lois de Fick dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle*

Le phénomène de diffusion est thermiquement activé [46 ; 47 ; 51 ; 52]. Dans le cas des gaz, la dépendance du coefficient de diffusion D avec la température peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhénius (Équation I-3).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right)$$

$D_0$  est une constante

$E_D$  est l'énergie d'activation du processus de diffusion (en  $\text{J.mol}^{-1}$ )

R est la constante des gaz parfaits (en  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

T est la température (en K)

*Équation I-3 : Loi d'Arrhénius décrivant la dépendance du coefficient de diffusion avec la température*

Le coefficient de diffusion d'un gaz dans une matrice polymère dépend également des caractéristiques associées à chaque composante du système [47], notamment la proportion de volume libre dans le matériau mais aussi le diamètre et la vitesse de diffusion du gaz considéré (Équation I-4). En théorie, la fraction de volume libre présente dans une matrice polymère peut être déterminée expérimentalement par PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) [53]. Toutefois, l'utilisation de cette technique reste encore controversée.

$$D = A \exp\left(-\frac{B}{f_v}\right)$$

A et B sont des constantes tenant compte des paramètres du gaz et du volume libre

$f_v$  est la fraction de volume libre présente dans le matériau

*Équation I-4 : Influence du volume libre sur le coefficient de diffusion*

La diffusion du perméant dans le polymère est susceptible d'entraîner une plastification de celui-ci (comme c'est le cas du  $\text{CO}_2$  dans certains polymères vitreux [54]). Cette plastification engendre une mobilité moléculaire accrue, qui influe sur la vitesse de diffusion. La littérature à ce sujet, précise trois cas de figures, qui sont fonction de la mobilité relative du polymère et du perméant [46 ; 48 ; 52] :

- Cas I : Les chaînes macromoléculaires ont des temps de relaxation courts comparés aux temps caractéristiques de diffusion. Les propriétés du polymère sont ainsi indépendantes de l'avancement du front de diffusion. Ce dernier évolue en fonction de  $t^{1/2}$  (décroissance de la vitesse d'avancement du front de diffusion en fonction du temps). Cette cinétique est observée lorsque la plastification du polymère par le perméant est négligeable (diffusion de Fick).

- Cas II : Les chaînes macromoléculaires ont des temps de relaxation longs, comparés aux temps caractéristiques de diffusion. Dans ce cas, c'est la mobilité moléculaire du polymère qui limite la cinétique de diffusion. Ce dernier se constitue ainsi d'une zone saturée en pénétrant et d'une zone de polymère seul : la vitesse d'avancement du front de diffusion est alors constante et le perméant peut progresser dans le matériau, plus rapidement que précédemment (comportement non-Fickien).
- Cas III : Les cinétiques de relaxations moléculaires à l'état solide et de diffusion sont comparables. Comme dans le premier cas, le profil de concentration présente un plateau, ce qui donne lieu à une relaxation en avant du front de diffusion, entraînant ainsi une modification de la vitesse de diffusion (comme dans le cas II). On parle de diffusion anormale.

Les cas II et III sont généralement observés lorsqu'une plastification importante du matériau par le gaz se produit. Dans ces conditions, le coefficient de diffusion devient une fonction de la concentration et du temps.

L'hélium (He) étant le gaz utilisé pour pressuriser le réservoir dans le cadre de l'application, il apparaît intéressant de voir s'il induit un effet plastifiant sur les matrices polymères avec lesquelles il est mis en présence. Aucune source bibliographique n'a été trouvée à ce sujet.

### b) Solubilité

La solubilité est un paramètre thermodynamique qui traduit l'affinité chimique d'une molécule pour un substrat. Elle rend donc compte des interactions existantes entre le polymère et le gaz. Elle a tendance à augmenter lorsque ces interactions sont dues aux affinités perméant / polymère ou lorsque les paramètres de solubilité des deux composants du système sont proches. En pratique, la solubilité  $S$  d'un gaz se définit comme étant le volume (ou la masse) de gaz qui se dissout dans un volume de matériau, sous l'application d'une pression donnée [51]. Elle peut être calculée grâce à la loi de Henry (Équation I-5).

$$c = SP$$

$c$  est la concentration en gaz sorbé à l'équilibre par le polymère (en mol.m<sup>-3</sup>)

$S$  est le coefficient de solubilité (en mol.m<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup>)

$P$  est la pression appliquée (en Pa)

#### Équation I-5 : Loi de Henry

Tout comme le coefficient de diffusion  $D$ , la solubilité suit également une loi d'Arrhénius (Équation I-6) [47 ; 51].

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)$$

$S_0$  est une constante

$E_s$  est la chaleur de dissolution (en J.mol<sup>-1</sup>)

#### Équation I-6 : Loi d'Arrhénius décrivant le coefficient de solubilité

Dans le cas du transport de gaz de faible masse molaire dans un polymère soumis à des pressions relativement faibles, on considère que la solubilité correspond à la loi de Henry. Toutefois, dans des considérations plus générales, le coefficient  $S$  peut dépendre de la concentration et de la pression.

Pour définir les mécanismes de dissolution associés à un système perméant / substrat, on trace l'évolution de la concentration  $c$  en fonction de la pression  $P$ . Ceci définit l'isotherme de sorption. On distingue 5 modes de sorption dans les polymères. La Figure I-14 résume la forme des différents types d'isotherme, ainsi que le type d'interactions et les relations associés. Notons que pour un même couple polymère / gaz, différents mécanismes de dissolution peuvent coexister.

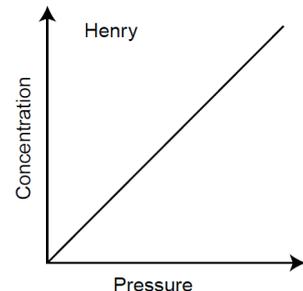
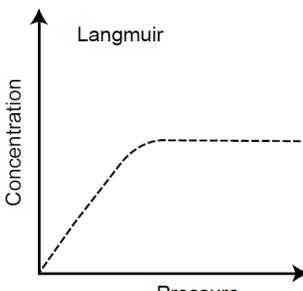
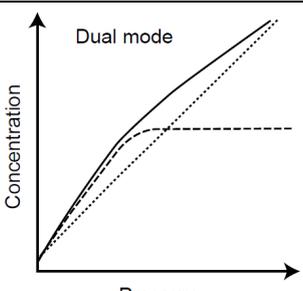
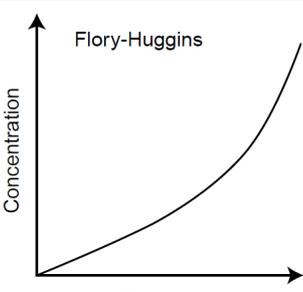
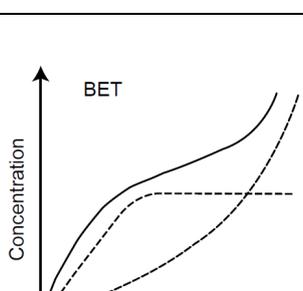
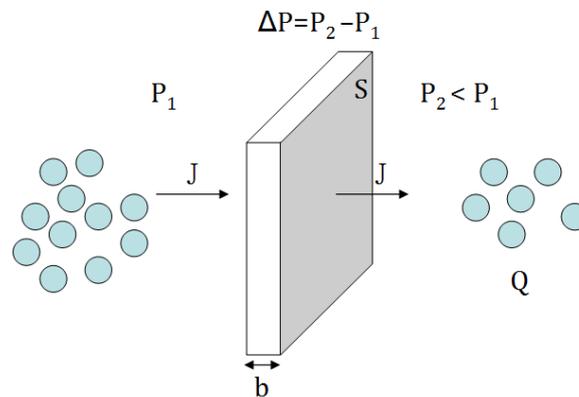
Mode de sorption	Allure de l'isotherme $c=f(P)$	Type d'interactions prédominantes	Relation associée
Henry		Polymère / Polymère <i>(Cas des polymères à l'état caoutchoutique)</i>	$c = k_H P$  • $k_H$ est le coefficient de Henry (i.e. le coefficient de solubilité S)
Langmuir		Polymère / Perméant	$c = \frac{c_L b P}{1 + b P}$  • $c_L$ est la constante de saturation des sites (ou capacité maximale de Langmuir) • $b$ est la constante d'affinité du perméant pour les sites de Langmuir
Dual mode		Combinaison des modes de Henry et de Langmuir <i>(Cas de la sorption du CO2 dans certains polymères vitreux)</i>	$c = k_H P + \frac{c_L b P}{1 + b P}$
Flory-Huggins		Perméant / Perméant <i>(Cas des vapeurs organiques dans les polymères à l'état caoutchoutique)</i>	$\ln \frac{P}{P_0} = \ln \phi + (1 - \phi) + \chi(1 - \phi)^2$  • $P_0$ est la pression de vapeur saturante • $\phi$ est la fraction volumique de pénétrant dans le polymère • $\chi$ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins
BET (Brunauer-Emmett-Teller)		Combinaison des modes de Flory-Huggins et de Langmuir <i>(Cas de la sorption d'eau dans les polymères hydrophiles)</i>	$M(a) = \frac{a_m c_p a}{(1-a)(1-a+c_p a)}$  • $M(a)$ est le gain de masse • $a$ est l'activité (i.e. $\frac{P}{P_0}$ ) • $a_m$ est la quantité de solvant nécessaire à la saturation de tous les sites primaires d'adsorption • $c_p$ est une constante

Figure I-14 : Modes de sorption pouvant être rencontrés dans les polymères [48 ; 49]

## Perméabilité

La capacité d'un gaz donné à migrer à travers un matériau peut être traduite par le coefficient de perméabilité  $Pe$ . Cette grandeur correspond au produit des coefficients de diffusion et de solubilité [46 ; 47 ; 48 ; 49 ; 50 ; 51 ; 52].



*Figure I-15 : Illustration du transport au sein d'une membrane dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle*

En pratique, si l'on considère qu'une quantité de perméant  $Q$  traverse, en un temps  $t$ , une membrane polymère d'aire  $S$  et d'épaisseur  $b$ , soumise à une différence de pression  $\Delta P$  entre ses deux faces (Figure I-15), la perméabilité  $Pe$  s'exprime sous la forme présentée en Équation I-7 (b).

$$(a) Pe = DS$$

$$(b) Pe = \frac{Qb}{tS\Delta P}$$

*Équation I-7 : Expressions du coefficient de perméabilité*

Ces relations sont valables dans le cas de matériaux homogènes, en supposant que  $S$  et  $D$  sont indépendants de la concentration  $c$  du gaz au sein du polymère. La perméabilité ne dépend d'ailleurs pas de l'épaisseur de la membrane étudiée. Dans le cas d'un mélange de gaz, il suffit de remplacer  $\Delta P$  par les pressions partielles de chaque composé dans l'Équation I-7 (b)[51].

Les coefficients de diffusion et de solubilité suivant une loi d'Arrhénius, la perméabilité présente également le même comportement en température (Équation I-8).

$$Pe = Pe_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$$

$E_p = E_D + E_S$  est l'énergie d'activation du processus de perméation (en  $J \cdot mol^{-1}$ )

*Équation I-8 : Loi d'Arrhénius décrivant le coefficient de perméabilité*

Dans la littérature, il existe un grand nombre d'unités de perméabilité. Huglin *et al.* [55] ont ainsi recensé près d'une trentaine d'unités de perméabilité différentes. Il existe d'ailleurs des tables de « conversion » permettant de passer d'une unité à l'autre [56 ; 57]. Selon la norme ASTM D1434 [57], l'unité SI de la perméabilité est : mol.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>. Pour plus de simplicité, les valeurs de Pe seront exprimées en barrer (équivalent à 3,349.10<sup>2</sup> mol.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>) dans la suite de ce manuscrit. Les conditions d'essai (température, pression, humidité relative...) associées à la mesure de perméabilité doivent être précisées puisqu'elles sont susceptibles d'influer sur la valeur mesurée.

De la même façon qu'il existe un grand nombre d'unités de perméabilité, le transport de gaz dans le matériau peut être défini par différentes grandeurs voisines de la perméabilité, qui sont présentées en Figure I-16 (les paramètres sont les mêmes que ceux intervenant dans l'Équation I-7(b)).

Grandeur	Unité SI	Expression	Relation avec Pe
Taux de fuite	mol.s <sup>-1</sup>	$Taux\ de\ fuite = \frac{Q}{t}$	$Pe = \frac{Taux\ de\ fuite \times b}{S \times \Delta P}$
Vitesse de transmission du gaz	mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	$GTR = \frac{Q}{S \times t}$	$Pe = \frac{GTR \times b}{\Delta P}$
Perméance	mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup>	$Perméance = \frac{Q}{t \times S \times \Delta P}$	$Pe = Perméance \times b$

Figure I-16 : Grandeurs définissant le transport de gaz dans un matériau [57]

### 1.2.1.3. Paramètres influant sur la perméabilité

De nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer la valeur de Pe et peuvent être liés au polymère, au perméant ou aux conditions expérimentales employées.

#### a) Paramètres liés au matériau polymère

- Cristallinité

Il est généralement admis que les zones cristallines du polymère sont imperméables aux molécules diffusantes. Ainsi, les processus de sorption et de diffusion du perméant à travers le matériau ne s'effectuent que dans les régions amorphes ou dans les zones « imparfaites » de la structure cristalline. La taille, la forme, la répartition, l'orientation et la morphologie des cristallites, tout comme le taux de cristallinité global auront donc une influence importante sur le transport de gaz dans la matrice polymère.

En fait, les zones cristallines jouent un double rôle sur le processus de perméation. D'une part, leur présence au sein du matériau entraîne un allongement du chemin de diffusion des gaz. D'autre part, le fait que ces zones soient co-existantes et liées avec les parties amorphes limite la mobilité de ces dernières (phénomène d'« ancrage »), ce qui a pour effet de réduire le volume libre disponible pour la diffusion [47 ; 48 ; 49 ; 58]. Ces aspects seront abordés plus en détails en I.2.2.1. L'augmentation du taux de cristallinité entraîne donc une réduction de Pe (Figure I-17).

Certains auteurs ont toutefois montré que certaines structures cristallines permettent la sorption et la diffusion de petites molécules. C'est le cas du poly(4-méthyl-1-pentène) [59]. Ceci

peut s'expliquer par une structure plus « ouverte » des cristaux, qui présentent une densité peu différente de celle de la phase amorphe. De même, il a été montré que des molécules peuvent pénétrer dans les cristaux  $\delta$  du polystyrène syndiotactique [60].

Polymère	Taux de cristallinité	Pe(O <sub>2</sub> ) (en barrer)
Polyéthylène basse densité (PEBD)	50	2,9
Polyéthylène haute densité (PEHD)	80	0,66
Polyamide 6,6 « trempé »	20	4,8.10 <sup>-2</sup>
Polyamide 6,6 « recuit »	40	9,0.10 <sup>-3</sup>

*Figure I-17 : Influence du taux de cristallinité sur la perméabilité au dioxygène Pe(O<sub>2</sub>) du polyéthylène et du polyamide 6,6 [61]*

- Architecture et orientation des chaînes macromoléculaires

La morphologie associée aux chaînes macromoléculaires (architecture, orientation, compactage) est également susceptible d'avoir un effet sur la perméabilité du matériau.

De manière générale, l'utilisation de polymères linéaires permet un meilleur arrangement des chaînes (fraction de volume libre réduite) et conduit à une perméabilité plus faible que pour des structures « branchées » comportant des groupements volumineux (Figure I-18). De la même façon, la réticulation d'un matériau réduit la mobilité moléculaire pour une même architecture macromoléculaire (réduction de D) et entraîne ainsi une amélioration des propriétés barrière [48 ; 61]. La température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du matériau est directement reliée à ces considérations.

La masse molaire moyenne du polymère ne semble, quant à elle, pas avoir d'effets sur les propriétés de transport, hormis pour les très faibles masses pour lesquelles les fins de chaînes ont une influence significative sur le volume libre (la température de transition vitreuse est alors affectée) [48 ; 61].

Polymère	Structure	Compacité $\rho^*$	Pe(O <sub>2</sub> ) (en barrer)
Polyéthylène haute densité (PEHD)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$	Forte	0,66
Polypropylène (PP)	$-(\text{CH}_2-\text{CH})-$   CH <sub>3</sub>	Moyenne (encombrement du groupement méthylène)	0,90
Poly(4-méthyl-1-pentène)	$-(\text{CH}_2-\text{CH})-$   CH <sub>2</sub>   CH / \ CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Faible (groupements latéraux volumineux)	24,0

**Note :** La compacité  $\rho^*$  se définit comme le rapport entre le volume de Van der Waals et le volume réellement occupé par le polymère.

*Figure I-18 : Influence de la structure des chaînes macromoléculaires sur la perméabilité au dioxygène Pe(O<sub>2</sub>) [61]*

Les taux d'orientation et de compactage d'un matériau sont des facteurs qui peuvent modifier de façon importante ses propriétés barrière (Figure I-19). Dans le cas des matériaux amorphes, l'étirage permet une augmentation de densité de la phase amorphe et ainsi une réduction du volume libre disponible. Pour les polymères semi-cristallins, l'orientation des macromolécules lors de la mise en œuvre entraîne généralement une augmentation de cristallinité, ce qui engendre une réduction de  $Pe$  [48 ; 49 ; 61]. Ces différents points soulignent l'importance des paramètres de mise en œuvre (refroidissement, étirage) qui, s'ils sont correctement maîtrisés, peuvent améliorer les propriétés barrière d'un matériau. Dans le cadre de l'application (*i.e.* rotomoulage), seule la cinétique de refroidissement apparaît maîtrisable et aucun phénomène d'orientation n'est attendu compte tenu du faible gradient de cisaillement appliqué à la matière.

Polymère	Taux d'élongation	$Pe(O_2)$ (en barrer)
Polypropylène (PP)	0	0,90
	300	0,48
Polystyrène (PS)	0	2,52
	300	1,80
Polyéthylène téréphtalate (PET)	0	$6,0 \cdot 10^{-2}$
	500	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Copolymère styrène-acrylonitrile	0	$6,0 \cdot 10^{-3}$
	300	$5,4 \cdot 10^{-3}$

*Figure I-19 : Influence de l'orientation moléculaire sur la perméabilité au dioxygène  $Pe(O_2)$  de différents polymères [61]*

- Cyclage thermique du matériau

Dans le cadre de l'application, le cyclage thermique du matériau (entre les températures ambiante et cryogénique) est une sollicitation dont il faut tenir compte, notamment en raison de son effet potentiel sur les propriétés barrière. En effet, il peut induire de l'endommagement dans le matériau par production de microfissures.

Disdier *et al.* [62] n'observent pas d'effets remarquables du cyclage thermique entre la température ambiante et  $T = -196^\circ\text{C}$  pour des composites polyépoxyde / fibres de verre (et ce, même après 100 cycles). Il a été montré que l'apparition de microfissures dans ce matériau (pouvant entraîner une augmentation de  $Pe$ ) est fortement dépendante de la limite supérieure en température du cycle appliqué. Si celle-ci augmente, les propriétés barrière du matériau s'en trouvent réduites. Notons toutefois que la perméabilité ne dépend pas nécessairement du nombre de microfissures mais plutôt de leur arrangement au sein du matériau [63]. Des modèles prédictifs existent dans la littérature pour relier la perméabilité à l'endommagement provoqué dans un composite [64].

- Ajout de charges et additifs

L'ajout de charges dans la matrice entraîne généralement une réduction de la perméabilité aux gaz, qui est plus ou moins marquée suivant la nature des interfaces (adhésion interfaciale) et la taille des charges. Ces aspects seront traités en détails en I.2.2.

En revanche, l'introduction de plastifiants dans le matériau entraîne une dégradation de ses propriétés barrière. En réduisant les forces intermoléculaires, ces additifs augmentent la mobilité des chaînes (et par conséquent, le volume libre) facilitant ainsi le transport du perméant au sein de la membrane [48 ; 61]. Flaconnèche *et al.* ont mis évidence une augmentation de  $P_e(\text{CH}_4)$  et  $P_e(\text{CO}_2)$  d'un facteur 5 avec l'ajout d'environ 30 % en masse de plastifiant dans le PA11 [65]. Notons que l'influence de ces additifs est plus marquée lorsque l'affinité avec les molécules diffusantes est importante. La même tendance est observée en ajoutant des entités flexibles dans le matériau (modifiants « choc » par exemple).

### b) Paramètres liés au perméant

Le **diamètre cinétique** est l'un des principaux paramètres du perméant susceptible d'influer sur les propriétés de transport dans le polymère. Il est toutefois difficile de conclure sur l'influence de ce paramètre au niveau de la perméabilité. En effet, d'une façon générale, l'augmentation de la taille du perméant entraîne une augmentation de la solubilité  $S$  mais aussi une diminution du coefficient de diffusion  $D$ .

L'augmentation de solubilité est liée à sa dépendance envers le point d'ébullition du perméant (Équation I-9). Ainsi, plus la taille du gaz est importante, plus l'énergie de vaporisation et donc la température d'ébullition seront élevées, d'où une augmentation de  $S$ . L'hélium présente le diamètre cinétique le plus faible (Figure I-20), ce qui suppose une solubilité relativement faible.

$$\log S(298K) = -2,1 + 0,0123 \times T_e$$

$T_e$  est la température d'ébullition du perméant

*Équation I-9 : Dépendance de  $S$  avec la température d'ébullition du perméant*

La réduction de  $D$  se comprend aisément par le fait que les molécules de volume cinétique plus grand ont plus de difficultés à se déplacer au sein du matériau. Il faut, en effet, des vides de taille importante ou une plus grande mobilité des chaînes, pour permettre leur diffusion. Il est donc nécessaire de corréliser la taille du perméant avec celle des volumes libres. La Figure I-21 confirme la grande capacité des molécules d'hélium (*i.e.* faible taille) à diffuser au sein des polymères [49 ; 52 ; 61].

	He	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Diamètre cinétique (en picomètre)	260	289	346	364	380
Température d'ébullition à P=1,013 bar (en °C)	-268,9	-252,8	-183,0	-195,8	-161,5

*Figure I-20 : Caractéristiques physiques de différents gaz [66 ; 67]*

La **forme du perméant** apparaît également importante. Ainsi, des molécules « linéaires » diffuseront plus facilement en comparaison avec des molécules sphériques de taille équivalente. De même, dans le cas des molécules organiques, le coefficient de diffusion diminue avec l'accroissement de la masse molaire du perméant. Les molécules apolaires diffusent, quant à elles, plus rapidement que les molécules polaires et l'effet est plus prononcé dans les polymères polaires [49 ; 61].

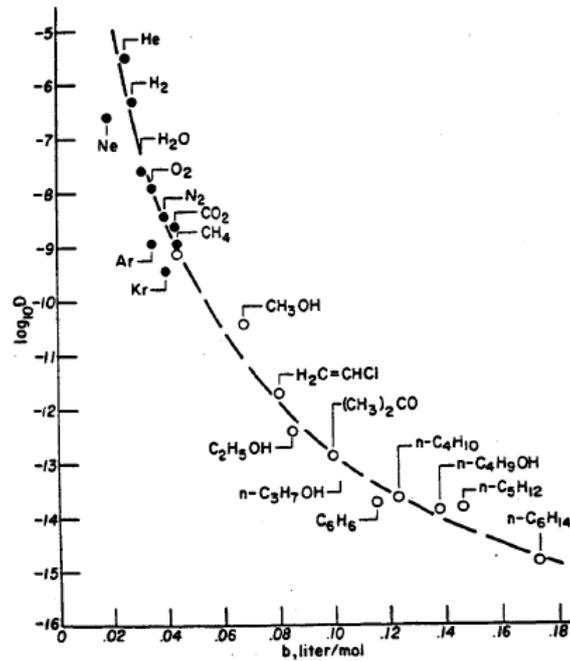


Figure I-21 : Coefficient de diffusion de différents gaz et vapeurs dans le PVC en fonction de leur volume de Van der Waals [61]

Les phénomènes présentés précédemment sont observables en l'absence d'interactions spécifiques entre polymère et perméant. S'il existe une **affinité entre le perméant et le polymère**, les propriétés barrière peuvent être fortement réduites en raison de la solubilité importante du gaz, qui peut provoquer un gonflement du matériau. Dans le cas des gaz permanents (*i.e.* gaz se trouvant sous forme gazeuse à  $T=0^{\circ}\text{C}$  et  $P=1\text{ atm}$ ) comme l'hélium ou le dioxygène (apolaires), les interactions avec le polymère sont très faibles, ce qui n'affecte pas ou très peu la perméabilité.

### c) Paramètres liés aux conditions de mesure

L'environnement d'essai peut largement affecter les valeurs de perméabilité obtenues. Le taux de perméation dépend à la fois de la température, de l'humidité, de la pression mais aussi de l'échantillonnage.

Comme nous l'avons vu en I.2.1.2, la perméabilité des gaz permanents (comme l'hélium) augmente avec la **température** (suivant une loi d'Arrhénius). Ceci est valable lorsqu'il n'y a pas de changement d'état du matériau (*i.e.* passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique). L'augmentation de température entraîne notamment un accroissement de la mobilité moléculaire au sein du polymère mais aussi de la mobilité du perméant. Dans le cas des vapeurs condensables (comme la vapeur d'eau par exemple), cette tendance est moins marquée et on peut, dans certains cas, obtenir une perméabilité indépendante de la température. Ceci s'explique par la réduction de solubilité avec l'accroissement de la température [61].

Dans le domaine des températures cryogéniques, la perméabilité devrait être largement réduite par rapport à celle mesurée à température ambiante, mais le risque d'apparition de microfissures dans le matériau devient plus important et peut jouer l'effet inverse. Des mesures de taux de fuite à l'hélium, réalisées à température ambiante et à  $T=-196^{\circ}\text{C}$ , dans le cas particulier des composites polyépoxyde / fibres de carbone (soumis à différents niveaux de

contrainte) montrent assez peu de différences, contrairement à ce qui était attendu [68]. Ces résultats suggèrent que l'effet thermique des conditions cryogéniques contribue à supprimer les fuites induites par l'endommagement (faible cinétique moléculaire) tandis que l'effet mécanique (contraintes appliquées à l'échantillon) provoque une augmentation de la fuite à cause de l'accroissement des déformations thermiques résiduelles.

**L'humidité du milieu** peut également avoir une influence plus ou moins marquée sur la valeur de perméabilité mesurée. Certains polymères (notamment ceux présentant des groupements polaires, comme le poly(vinyl alcool) ou la cellulose) sont susceptibles d'absorber l'humidité ambiante, ce qui peut induire un gonflement ou une plastification, engendrant ainsi une hausse de leur perméabilité aux gaz. Dans les autres cas, l'effet est faible voire nul (Figure I-22).

Polymère	Pe(O <sub>2</sub> ) (en barrer)	
	0 %HR	100 %HR
Poly(vinyl alcool) (PVOH)	6,0.10 <sup>-5</sup>	0,15
Polyamide 6	6,0.10 <sup>-3</sup>	3,0.10 <sup>-2</sup>
Polyacétate de vinyle	0,33	0,90
Copolymère styrène-acrylonitrile	6,0.10 <sup>-3</sup>	6,0.10 <sup>-3</sup>
Polyester	4,2.10 <sup>-2</sup>	3,6.10 <sup>-2</sup>
Polyéthylène haute densité (PEHD)	0,66	0,66

*Figure I-22 : Influence du taux d'humidité relative (%HR) sur la perméabilité au dioxygène Pe(O<sub>2</sub>) de différents polymères [61]*

L'influence de la **pression** sur les propriétés de transport dépend du niveau d'interaction entre le polymère et le perméant. S'il n'y en a aucune, le coefficient de perméabilité est peu dépendant de la pression appliquée (légère réduction de Pe observée par certains auteurs [48 ; 61 ; 69]). Dans le cas contraire et notamment quand ces interactions sont fortes, on constate souvent une augmentation de Pe avec la pression. Lorsque la pression devient très élevée, des phénomènes de plastification, entraînant une augmentation du volume libre, peuvent aussi se produire [49 ; 61].

Les propriétés barrière aux gaz peuvent être également liées à l'**échantillonnage**. D'une façon générale, le coefficient de perméabilité est indépendant de l'épaisseur de la paroi. Cependant, lorsque celle-ci devient très faible, des défauts rédhibitoires pour les propriétés barrière peuvent apparaître dans le matériau. J. Comyn note qu'il existe une corrélation inverse entre l'épaisseur et le nombre de défauts (micro-vides par exemple) dans la membrane. En deçà d'une épaisseur de 10 microns, l'échantillon est susceptible de présenter un certain nombre de défauts, qui vont accroître la perméabilité mesurée [61].

De même, l'épaisseur peut avoir un effet sur la morphologie cristalline du polymère. Si l'on procède au refroidissement rapide d'un film, les régions proches de la surface seront de faible cristallinité (*i.e.* Pe élevé). Quand on diminue l'épaisseur, ces domaines prennent une proportion importante dans le matériau et peuvent avoir une influence non négligeable sur les propriétés barrière [48].

## 1.2.2. Perméabilité des nanocomposites

Jusqu'à présent, nous avons traité des propriétés de transport essentiellement dans le cas de polymères supposés homogènes. Dans les cas où une perméabilité très faible est requise, les propriétés barrière de la matrice vierge peuvent ne pas être suffisantes. Une des solutions consiste à incorporer des charges imperméables au sein de la matrice, notamment pour augmenter le chemin de diffusion du gaz dans le matériau. L'utilisation de charges de dimensions nanométriques est nécessaire pour engendrer des effets significatifs sur les propriétés barrière. C'est d'ailleurs l'une des applications majeures des nanocomposites à matrice polymère. Les parties qui suivent traitent de ce cas particulier.

### 1.2.2.1. Notions de tortuosité

L'introduction de charges supposées imperméables aux gaz, dans une matrice polymère de perméabilité donnée, conduit à l'obtention d'un matériau biphasé. Dans ce cas, la relation décrivant le coefficient de perméabilité  $P_e$  (Équation I-7) reste la même. En revanche, ce sont les expressions de  $D$  et  $S$ , qui vont être modifiées.

La présence d'éléments imperméables dans la matrice entraîne un accroissement de la distance que le perméant doit parcourir pour traverser le matériau. Les charges constituent en effet, un obstacle à la diffusion (*i.e.* obligation pour les gaz de contourner cette entité), ce qui induit un effet de tortuosité. En définissant un facteur de tortuosité (dépendant de la géométrie de la charge utilisée), le coefficient de diffusion s'écrit sous la forme de l'Équation I-10.

$$D = \frac{D_0}{\tau}$$

$D$  est le coefficient de diffusion du nanocomposite

$D_0$  est le coefficient de diffusion du polymère non chargé

$\tau$  est le facteur de tortuosité

*Équation I-10 : Définition du facteur de tortuosité*

Si l'on suppose que les charges n'affectent pas les caractéristiques de la matrice, et que l'interaction entre ces deux phases est assez forte pour éviter que des micro-vides ne se forment à l'interface, le coefficient de solubilité  $S$  s'écrit sous la forme de l'Équation I-11.

$$S = (1 - \phi)S_0$$

$S$  est la solubilité du nanocomposite

$S_0$  est la solubilité du polymère non chargé

$\phi$  est la fraction volumique en charges contenue dans le matériau

*Équation I-11 : Expression du coefficient de solubilité dans le cas d'un matériau biphasé*

On constate que l'ajout de charges entraîne, à la fois, une réduction de  $D$  et de  $S$ . Ceci entraîne une diminution de la perméabilité  $P_e$ , qui s'écrit alors comme présentée en Équation I-12.

$$\frac{Pe}{Pe_0} = \frac{1-\phi}{\tau}$$

Pe est la perméabilité du nanocomposite

Pe<sub>0</sub> est la perméabilité du polymère non chargé

*Équation I-12 : Expression de la perméabilité dans le cas d'un matériau biphasé*

Comme le montre l'Équation I-12, l'effet barrière généré par l'ajout de charges supposées imperméables dépend à la fois de la géométrie et de la fraction volumique de ces entités. Un certain nombre de modèles (plus ou moins représentatifs de la réalité), basés sur ces considérations, ont été développés pour prédire l'influence de ces charges sur la perméabilité (cf. Annexe A).

Notons que les charges introduites dans le matériau peuvent interagir avec le perméant. La présence de groupements fonctionnels (comme les hydroxyles) à la surface de ces nano-objets peut entraîner une interaction avec les gaz polaires (exemples du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub>), et ainsi augmenter la solubilité [70 ; 71]. De même, les interactions entre charge et polymère doivent être prises en compte. Si la compatibilité entre ces deux composants est mauvaise, il peut se créer des micro-vides à l'interface, ce qui accroît le coefficient de diffusion [47 ; 72]. De plus, si les charges ne sont pas totalement « mouillées » par la matrice, le perméant peut être adsorbé à la surface de ces objets et la contribution de ces dernières doit être prise en compte dans le calcul de S [71].

Une modification de l'orientation des chaînes macromoléculaires et de la morphologie cristalline du matériau peut être induite par l'ajout de charges [73]. Ces dernières peuvent également rompre la compacité de l'empilement des chaînes, entraînant une augmentation du volume libre et donc de la perméabilité [70 ; 71].

On peut considérer que les polymères semi-cristallins sont aussi des systèmes biphasés. Comme évoqué précédemment, les parties cristallines sont considérées comme imperméables au gaz. Ainsi, le perméant devra contourner ces zones pour traverser le matériau (effet de tortuosité). Michaëls *et al.* [74] ont proposé un modèle pour définir le coefficient de diffusion, en incorporant une variable β, tenant compte de l'« ancrage » des chaînes amorphes dans les lamelles cristallines (Équation I-13). D'autres modèles existent et sont basés sur des considérations géométriques [75].

$$D = \frac{D_a}{\beta\tau}$$

D<sub>a</sub> est le coefficient de diffusion de la phase amorphe

β est le facteur d'immobilisation des chaînes amorphes

*Équation I-13 : Expression du coefficient de diffusion dans le cas d'un matériau semi-cristallin*

*(Modèle de Michaëls et al. [74])*

Compte tenu de l'imperméabilité de la phase cristalline de la matrice polymère, la solubilité est fonction de la fraction volumique en phase amorphe et s'exprime sous la forme de l'Équation I-14.

$$S = S_a \phi_a$$

$S_a$  est la solubilité de la phase amorphe

$\phi_a$  est la fraction volumique en phase amorphe

*Équation I-14 : Expression du coefficient de solubilité dans le cas d'un matériau semi-cristallin*

La prédiction de perméabilité dans le cas de matériaux semi-cristallins renforcés par des charges apparaît donc assez complexe, même s'il y a beaucoup de modélisations moléculaires atomistiques qui sont rapportées dans la littérature (y compris pour des nanocomposites). Il est par ailleurs difficile de mesurer les coefficients de diffusion et de solubilité, ce qui limite d'autant plus la compréhension des mécanismes de transport dans ces systèmes [48].

### 1.2.2.2. Cas des nanocomposites à matrice polyamide 6

Pour l'application considérée dans cette étude, le niveau de perméabilité au gaz (*i.e.* hélium) du matériau à développer doit être relativement faible (de l'ordre de 0,4-0,5 barrer au maximum). Le choix de la matrice de base s'est donc porté sur un polymère présentant intrinsèquement de bonnes propriétés barrière.

En comparaison avec les autres familles de thermoplastiques, les polyamides figurent parmi ceux qui présentent les propriétés barrière aux gaz les plus intéressantes (notamment à l'hélium et au dioxygène). L'énergie de cohésion élevée de ce type de matériau est à l'origine de ces bonnes performances [76]. D'après les valeurs relevées dans les tables, les polyamides aliphatiques (et en particulier le PA6) figurent parmi les plus efficaces en termes de barrière à l'hélium et au dioxygène. A l'inverse, les polyamides aromatiques présentent des perméabilités beaucoup plus élevées envers ces gaz et sont donc peu susceptibles d'être utilisés pour l'application. Notons toutefois le cas particulier du PA MXD-6, polyamide semi-aromatique obtenu à partir de métaxylylène diamine et d'acide adipique, qui présente intrinsèquement de très bonnes propriétés barrière aux gaz [77].

Le polyamide 6 figure comme étant l'un des meilleurs candidats pour l'application visée, notamment en raison de ses bonnes propriétés barrière. Toutefois, ces performances restent inférieures au niveau d'exigence du cahier des charges. La faible réactivité à l'impact dans l'oxygène liquide et la capacité à être mis en œuvre par rotomoulage sont deux raisons supplémentaires qui nous ont poussés à nous intéresser spécifiquement au PA6 dans le cadre de cette étude.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'introduction de charges à facteur de forme élevé dans la matrice polymère permet de réduire significativement la perméabilité par un effet de tortuosité. Ces dernières années, un grand nombre de travaux ont été menés sur l'introduction d'entités de dimensions nanométriques dans les matériaux, formant ainsi des nanocomposites. La surface d'interaction charge / matrice étant largement accrue dans ce cas, il est ainsi possible d'obtenir des propriétés améliorées de façon significative (en comparaison avec les composites conventionnels) avec un taux de nanocharge très faible (quelques pour-cent typiquement) [78 ; 79].

De part le facteur de forme élevé résultant de leur structure en feuillets, les argiles (comme la montmorillonite) ont retenu l'attention d'un grand nombre de chercheurs ces dernières décennies. Notons que les tous premiers résultats obtenus dans ce domaine datent de la fin des années 1980 et concernent les matériaux polyamides (travaux des chercheurs de Toyota et de Ube Industrie [80]).

Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons uniquement aux études traitant de la perméabilité aux gaz des nanocomposites à base de PA6. La majeure partie d'entre elles se basent sur l'utilisation d'argiles (silicates lamellaires) mais des études concernant d'autres types de nano-charges seront également décrites.

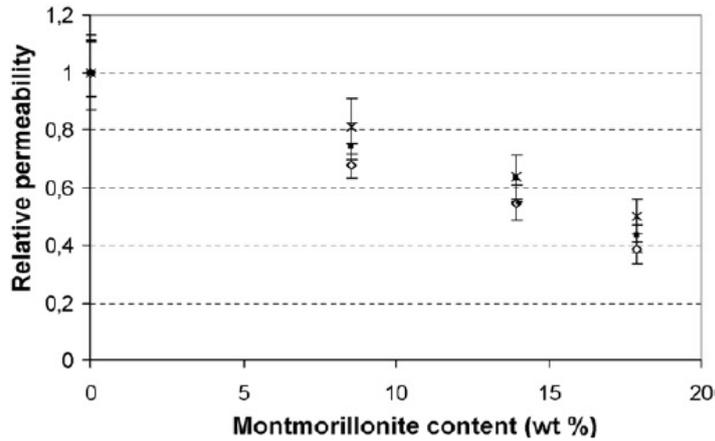
Avant de discuter des propriétés barrière des nanocomposites, il est important de préciser l'effet que peuvent induire l'ajout de charges ou le procédé de mise en œuvre sur la morphologie du PA6. Ce thermoplastique se caractérise par deux formes de phases cristallines : l'une stable, notée  $\alpha$  et l'autre métastable, notée  $\gamma$ , pouvant être générée en présence de nano-charges et par le procédé de mise en œuvre.

Il est généralement admis que certaines charges (comme les argiles) favorisent la croissance de cristaux de phase  $\gamma$  [49 ; 81 ; 82 ; 83 ; 84]. Olivier [85] et Sabard [86] ont mis en évidence que l'accroissement de la proportion de cette phase cristalline permet d'améliorer les propriétés barrière du matériau. L'effet des charges sur le taux de cristallinité global est, en revanche, variable suivant les travaux [49 ; 85]. L'ajout d'entités imperméables peut également induire une orientation des cristallites [85 ; 87].

De la même façon, la structure cristalline du PA6 est très sensible aux conditions de cristallisation (*i.e.* au procédé de mise en œuvre utilisé) [85]. Sabard *et al.* [86] ont déterminé l'effet des conditions de refroidissement du PA6 lors du procédé d'extrusion de films (influence de la température des cylindres refroidisseurs). Ils montrent que l'utilisation d'une température élevée de refroidissement permet de réduire la perméabilité aux gaz (He, CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) du PA6. Bianchi *et al.* [88] ont, quant à eux, évalué la morphologie et les propriétés barrière de films PA6 prélevés à différents stades du processus de bi-étirage. Ils mettent en évidence une modification importante de la proportion de chaque phase cristalline (conversion de la phase  $\gamma$  en phase  $\alpha$ ) et du taux de cristallinité global, lors des traitements thermiques de stabilisation successifs à l'étape de gonflage. Néanmoins, les auteurs ne constatent pas une réduction significative de la perméabilité et attribuent cet effet à la faible réduction de volume libre relevée dans le matériau.

Les caractéristiques de la phase amorphe ont également une influence sur les propriétés barrière du PA6, comme l'ont montré les travaux de Litvinov *et al.* [89] dans le cas de films PA6 obtenus par étirage et soumis à un flux de dioxygène. Une augmentation de la fraction « semi-rigide » de la phase amorphe ainsi qu'un accroissement de la mobilité moléculaire de cette phase conduisent à une augmentation de la perméabilité de la matrice polyamide.

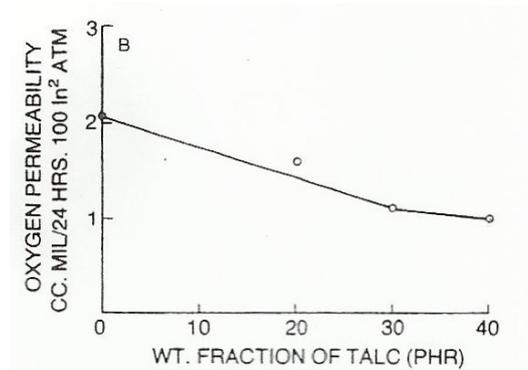
L'ajout d'argiles au sein de la matrice PA6 entraîne une réduction marquée de la perméabilité du matériau. Cet effet est d'autant plus important que la fraction volumique en charge est élevée. Picard *et al.* [81] mettent en évidence une réduction de Pe à différents gaz (He, H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) de l'ordre de 60 % pour une teneur en montmorillonite (MMT) de 18 % en masse (Figure I-23). L'étude menée par Follain *et al.* [76] sur le même système, conduisent aux mêmes conclusions dans le cas du N<sub>2</sub> (réduction de Pe de 70 % avec 12 % en masse de MMT).



(◇) helium, (■) hydrogen, (×) water, and (—) oxygen.

*Figure I-23 : Evolution de la perméabilité relative du PA6 en fonction de la teneur en argile pour différents perméants [81]*

Cependant, pour des taux de charge élevés, les propriétés barrière du matériau peuvent être réduites, comme l'ont montré Fasihi *et al.* [90]. Ces auteurs notent une augmentation de  $P_e$  en passant de 5 % à 7 % en masse en argiles dans le PA6. Ces résultats s'expliquent, en partie, par une diminution de l'efficacité du facteur de forme de la charge, induite par des effets de « chevauchement » des lamelles entre couches adjacentes. Les travaux de Murthy *et al.* [87] témoignent d'une influence similaire avec le talc (Figure I-24). L'étude menée par Picard *et al.* [81] met en évidence une augmentation du nombre d'agglomérats de montmorillonites de l'ordre de 21 % avec des fractions massiques en nanocharge supérieures à 10 % dans le PA6.



*Figure I-24 : Evolution de la perméabilité au dioxygène du PA6 en fonction de la teneur en talc [87]*

La dispersion des feuillets d'argile dans la matrice apparaît également importante dans l'amélioration des propriétés barrière. Deux états de dispersion peuvent être obtenus dans un polymère renforcé par des argiles. Les structures « exfoliées » (individualisation des feuillets) présentent une surface d'interaction beaucoup plus importante avec la matrice que les structures « intercalées » (« agrégats » de feuillets dispersés au sein du matériau).

Les travaux de Tsai *et al.* [82] ont montré que la perméabilité au  $\text{CO}_2$  (gaz polaire) de morphologies PA6 / MMT exfoliées diminue en fonction du temps alors qu'elle augmente pour des structures intercalées. Ainsi, les propriétés barrière sont améliorées lorsque la dispersion

est optimisée. De la même façon, Ito *et al.* [91] ont déterminé une perméabilité à l'O<sub>2</sub> plus faible avec des nanocomposites qu'avec des composites conventionnels.

Les nanocomposites peuvent être obtenus de deux manières : soit par polymérisation *in situ*, soit par mélange à l'état fondu. Fasihi *et al.* [90] ont mis en œuvre des formulations à base de PA6 et d'un mélange-maître contenant 50 % en masse d'argiles. Les résultats montrent que les propriétés barrière obtenues sont inférieures à celle d'un mélange PA6 / argile obtenu par voie fondu, alors que la structure apparaît plus exfoliée.

D'autres charges lamellaires ont également été envisagées dans la littérature pour réduire les propriétés barrière du PA6 par effet de tortuosité. Murthy *et al.* [87] ont, par exemple, introduit du talc à des teneurs allant jusqu'à 40 % en masse dans la matrice (Figure I-24). Dans ce cas, la perméabilité au dioxygène est pratiquement réduite de moitié.

Plus récemment, Fukushima *et al.* [92 ; 93] ont mis au point de nouvelles nano-charges à base de carbone : des nano-feuillets de graphite exfoliés (xGnP). L'utilisation de ces particules dans le PA6 permet d'obtenir une diminution de  $P_e(O_2)$  d'un facteur 3 avec une teneur de 3 % en volume seulement (Figure I-25). L'efficacité de ces nano-charges est bien supérieure à celle d'autres charges carbonées (comme les fibres ou le noir de carbone). Les xGnP présentent un facteur de forme ( $\alpha=1\ 500$ ) et un effet similaire à celui des argiles testées ( $\alpha=2\ 000$ ). Comme attendu, les auteurs notent qu'une réduction de ce facteur de forme conduit à une diminution des propriétés barrière.

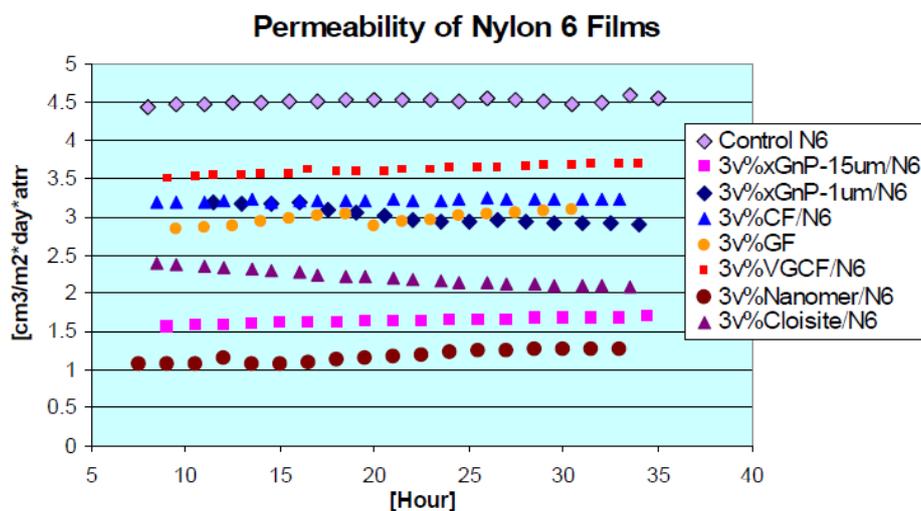


Figure I-25 : Perméabilité au dioxygène des mélanges PA6 / xGnP [93]

A l'inverse, Garcia *et al.* [83] observent une dégradation significative des propriétés barrière avec l'ajout de nano-silices (charges sphériques). La perméabilité du PA6 augmente ainsi d'une décade avec une teneur de 5 % en masse et de trois décades avec 1 % en masse. Cet effet marqué à faible taux de charge est expliqué par l'augmentation du volume libre dans le matériau.

### I.3. Conclusions

L'étude de la littérature traitant de la compatibilité à l'oxygène liquide a permis de mettre en évidence la mauvaise résistance des polymères à ce fluide. ***Hormis le cas particulier des matrices fluorées, la plupart des matériaux sont considérés comme incompatibles selon la méthode d'essai normée ASTM D2512. Ce type d'essais est, par ailleurs, très critiqué*** étant donné ses caractéristiques statistiques, variable (*i.e.* dispersion importante de résultats pour un même matériau) et peu représentatif des conditions d'utilisation. Des méthodes alternatives plus pertinentes existent et nécessiteraient une étude particulière afin de vérifier qu'elles s'appliquent bien aux contraintes industrielles. Malgré cela, le test ASTM D2512 reste largement utilisé et est le seul reconnu d'un point de vue normatif.

Certains auteurs se sont attachés à comprendre les mécanismes régissant la compatibilité au LOX. Globalement, les phénomènes intervenant lors de l'impact mécanique dans l'oxygène liquide restent méconnus. L'influence de certains paramètres, liés à l'échantillonnage ou au test, a néanmoins pu être mise en évidence. Toutefois, le faible nombre de données obtenues dans chaque étude ne permet de donner que des tendances.

Dans l'état actuel des connaissances, ***seul un modèle théorique complet a été proposé pour expliciter la compatibilité au LOX des polymères selon la norme ASTM D2512.*** Ce dernier, proposé par R. Gerzeski [35], apparaît représentatif des mécanismes susceptibles de se produire lors de ce type d'essais. Par ailleurs, cette approche théorique met en lumière une voie de modification peu complexe des polymères (*i.e.* amélioration des propriétés tribologiques et thermiques) pour accroître leur tenue à l'impact dans l'oxygène liquide.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons, tout d'abord, défini les phénomènes de transport rencontrés dans le cas des matériaux polymères puis passé en revue les paramètres influençant leurs propriétés barrière.

La compréhension de ces mécanismes a permis d'orienter l'étude bibliographique vers le domaine des nanocomposites. Cette voie de modification de la matrice polymère apparaît particulièrement intéressante dans ces travaux, pour lesquels un niveau de perméabilité relativement faible est requis. A ce titre, une revue des modèles géométriques permettant de prédire la perméabilité d'un nanocomposite a été menée (*cf.* Annexe A). Celle-ci a mis en évidence ***l'importance du taux d'incorporation et du facteur de forme des charges ainsi que de leur état de dispersion dans la matrice.***

Enfin, une étude spécifique de la perméabilité dans le cas du polyamide 6 a été réalisée. Elle révèle de très bonnes propriétés barrière de cette matrice notamment lorsqu'elle est associée à des charges de forme lamellaire.

Ce chapitre bibliographique a été l'occasion d'avoir une vision globale des phénomènes intervenant dans la compatibilité à l'oxygène liquide et la perméabilité aux gaz des polymères. Cette compréhension nous a permis de choisir les matériaux potentiellement intéressants ainsi qu'une voie de modification pertinente pour améliorer à la fois ces deux propriétés clés pour l'application. Ces travaux seront présentés dans les chapitres qui suivent.

## Références bibliographiques

- [1] ASTM International. Standard test method for compatibility of materials with liquid oxygen (Impact sensitivity threshold and pass-fail techniques. ASTM D2512-95, **2002**, 13 pages.
- [2] Wendell Hull & Associates – Forensic Engineering & Oxygen Safety Experts. Disponible sur : <http://www.wendellhull.com/>
- [3] GERZESKI R. Improving the D2512 LOX Compatibility of composites by using thermally conductive graphite fibers. Wright-Patterson : Air Force Research Lab, **2005**, 854 pages.
- [4] WANG G., LI X., YAN R., XING S. The study on compatibility of polymer matrix resins with liquid oxygen. Materials Science and Engineering B. **2006**, vol. 132, n°1-2, pp. 70-73.
- [5] MOFFETT G.E., SCHMIDT N.E., PEDLEY M.D., LINLEY L.J. An evaluation of the liquid oxygen mechanical impact test. ASTM special technical publication, **1989**, n° 1040, pp.11-22.
- [6] CHOU T.C., FIEDOROWICZ A. Oxygen compatibility of polymers including TFE-TEFLON®, Kel-F® 81, VESPEL® SP-21, VITON® A, VITON® A-500, FLUOREL®, NEOPRENE®, EPDM, Buna-N and Nylon 6,6. ASTM special technical publication, **1997**, n° 1319, pp. 319-349.
- [7] DELONG D., GREASON J. A new thermoplastic fluoropolymer composite material for non flammable tanks and structure. **In** : SAMPE. SAMPE'07 : M&P- Coast to coast and around the world, June 2007, Baltimore, USA. SAMPE, **2007**, 10 pages.
- [8] WANG R., ZHANG C., LI W. Compatibility and anti-oxidation properties of study on liquid oxygen compatibility with nano-modified epoxy composites. Polymers & Polymer Composites, **2011**, vol. 19, n°4-5, pp. 351-355.
- [9] WU Z., GAO F., YAN J., WANG Z. Damage mechanism of polyphenylene sulfide resin in liquid oxygen. Iranian Polymer Journal, **2012**, vol. 21, n°3, pp. 185-190.
- [10] GUILLES M. Liquid crystal polymer cryogenic storage tank with reduced thermal loss and weight. **In** : AIAA. 31st AIAA / ASME / SAE / ASEE Joint propulsion conference and exhibit, July 1995, San Diego, USA. Reston : AIAA, **1995**, 12 pages.
- [11] SCATTEIA L., TOMASSETTI G., KIVEL MAZUY M., CANTONI S. PRORA USV-TECH Cryotank project : Applicability of CFRP to tank manufacturing for cryogenic liquid propulsion. **In** : IAF. Proceedings of the 54th International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation. October 2003, Bremen, Germany. Red Hook : Curran Associates Inc, **2003**, 13 pages.
- [12] SCATTEIA L., LENZI F., TOTARO G., CANTONI S., FRANCESCHI M. Composite and nanocomposite materials evaluation and assessment for cryogenic propellant storage. **In** : AIAA. 13th AIAA / CIRA International space planes and hypersonic systems and technologies conference, May 2005, Capua, Italy. Reston : AIAA, **2005**, pp. 2055-2062.

[13] DELONG D., GREASON J. A new thermoplastic fluoropolymer composite material for non flammable tanks and structure. **In:** SAMPE. SAMPE'07 : M&P- Coast to coast and around the world, June 2007, Baltimore, USA. SAMPE, **2007**, 10 pages.

[14] KIRN E.P., GRAF N.A., ELY K.W. Cyanate ester composites for oxygen containment. US 6,334,589 B1. 1st January 2002.

[15] ROBINSON M.J., STOLTZFUS J.M., OWENS T.N. Composite material compatibility with liquid and gaseous oxygen. **In:** AIAA. 42th AIAA / ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, structural dynamics and materials conference and exhibit, April 2001, Seattle, USA. Reston : AIAA, **2001**, pp. 285-295.

[16] BAKER A.M., HEYWOOD M., NEWLANDS R. The hybrid engine as a green propulsion unit for amateur rockets. **In:** ESA. International Conference on Green Propellant for Space Propulsion, June 2001, Noordwijk, Netherlands. ESA, **2001**, pp. 327-334.

[17] KOOIJ T., VAN DER JAGT O., BEUKERS A. A full composite LOX fuel tank for a hybrid rocket. **In:** ESA. Proceedings of the European Conference on Spacecrafts Structures, Materials and Mechanical Testing, 29th November-1st December 2000, Noordwijk, Netherlands. ESA, **2001**, pp. 187-192.

[18] TUDELA M., KIM R. Impact damage response of composite materials at LOX / Cryogenic temperatures. **In:** AIAA. 46th AIAA / ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, structural dynamics and materials conference, April 2005, Austin, USA. Reston : AIAA, **2005**, pp. 4356-4367.

[19] KIM R.Y., LEE C.W., CAMPING J. Impact reaction of composites in liquid oxygen. **In:** AIAA. 46th AIAA / ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, structural dynamics and materials conference , April 2005, Austin, USA. Reston : AIAA, **2005**, pp. 4368-4374.

[20] BECHEL V.T., KIM R.Y., CAMPING J.D., TUDELA M.A. LOX impact compatibility testing considerations for polymer matrix composites. **In:** AIAA. 49th AIAA / ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, structural dynamics and materials conference, April 2008, Schaumburg, USA. Reston : AIAA, **2008**, pp. 2675-2684.

[21] BECHEL V.T., KIM R.Y., CAMPING J.D., GOECKE K.E. Damage and the ignition of PMCs mechanically impacted in liquid oxygen. **In:** AIAA. 50th AIAA / ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, structural dynamics and materials conference, May 2009, Palm Springs, USA. Reston : AIAA, **2009**, pp. 7137-7148.

[22] AFNOR. Récipients cryogéniques – Compatibilité entre gaz et matériaux. NF EN 1797, **2001**, 22 pages.

[23] CURRIE J.L., IRANI R.S., SANDERS J. Factors affecting the impact sensitivity of solid polymer materials in contact with liquid oxygen. ASTM special technical publication, 1988, n° 986, pp. 233-247.

- [24] GRAF N.A., HUDGINS R.J., MCBAIN M. Oxygen compatibility testing of composite materials. **In**: SAMPE. International technical conference n°32, 5th November 2000, Boston, USA. Covina : SAMPE, **2000**.
- [25] RYSCHKEWITSCH M. Flammability, offgasing and compatibility requirements and test procedures. NASA-STD-6001. Washington DC : NASA, **2011**, 108 pages.
- [26] DEQUAY L., SCHEUERMANN P.E. Analysis of oxygen mechanical impact test apparatuses and methods. ASTM special technical publication, **1991**, n° 1111, pp. 87-125.
- [27] HSHIEH F-Y., HIRSCH D.B., BEESON H.D. Mechanical impact tests of some selected polymers in high pressure liquid oxygen environments. Fire and Materials. **2004**, vol. 28, n°1, pp. 55-59.
- [28] BOLLAND J.L., GEE G. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials : II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. Transactions of the Faraday Society, **1946**, 42, pp. 236-243.
- [29] SCOTT G. Initiation processes in polymer degradation. Polymer Degradation and Stability, **1995**, vol. 48, n°3, pp. 315-324.
- [30] LANSKA B. Stabilization of polyamides - I. The efficiency of antioxidants in polyamide 6. Polymer Degradation and Stability, **1996**, vol. 53, n°1, pp. 89-98.
- [31] ZHURKOV S.N., ZAKREVSKII V.A., KORZUKOV V.E., KUKSENKO V.S. Mechanism leading to the development of submicroscopic fissures in stressed polymers. Soviet Physics - Solid State, **1972**, Vol.13, N°7, pp. 1680-1688.
- [32] WALLING C. Autoxidation. **In**: VALENTINE J.S, GREENBERG A., LIEBMAN J.F., FOOTE C.S. Active oxygen in chemistry. Londres : Blackie Academic & Professional, **1995**, pp. 24-65.
- [33] MERCIER J-P., MARECHAL E. Dégradation des polymères. **In**: Chimie des Polymères : Synthèses, réactions, dégradations. Volume 13. 1<sup>ère</sup> édition. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, **1993**, pp. 393-438.
- [34] VERDU, J. Vieillissement chimique des plastiques : Aspects généraux. **In**: Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2002**, 14 pages.
- [35] GERZESKI R. Hertzian Fracture, Kinetic Friction and the Mechanical Impact LOX Compatibility Testing of Polymers and Polymer Matrix Composites. Journal of ASTM International, **2006**, vol. 3, n° 10, 33 pages.
- [36] BOWDEN F.P., RIDLER K.E.W. Physical properties of surfaces : III – The surface temperature of sliding metals the temperature of lubricated solids. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. **1936**, vol. 154, pp. 640-656.

- [37] JAEGER J.C. Moving sources of heat and the temperature at sliding contacts. Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales. **1942**, vol. 76, pp. 203-224.
- [38] TIAN X., KENNEDY F.E. Contact surface temperature models for finite bodies in dry and boundary lubricated sliding. Journal of Tribology. **1993**, vol. 115, pp. 411-418.
- [39] TIAN X., KENNEDY F.E. Maximum and average flash temperatures in sliding contacts. Journal of Tribology. **1994**, vol. 116, n°1, pp. 167-174.
- [40] VICK B., FUREY M.J., FOO S.J. Boundary element thermal analysis of sliding contact. Numerical heat transfer : Part A, Applications. **1991**, vol.20, n°1 , pp. 1-40.
- [41] FUREY M.J., VICK B., FOO S.J., WEICK B.L. A theoretical and experimental study of surface temperatures generated during fretting.. In: JAST. Proceedings Japan International Tribology Conference, 1990, Nagoya. Nagoya : JAST, **1990**, pp. 809-814.
- [42] GERZESKI R. LOX compatible toughened bismaleimide matrix thermally conductive fiber composites / Part I : Composite fabrication viability and thermal conductivity measurement. Journal of Testing and Evaluation, **2007**, vol. 36, n°1, pp. 41-54.
- [43] GERZESKI R. LOX compatible toughened bismaleimide matrix thermally conductive fiber composites / Part II : ASTM D2512 specimen fabrication, cleaning and testing. Journal of Testing and Evaluation, **2007**, vol. 36, n°1, pp. 55-68.
- [44] GERZESKI R. Fractography of ASTM D2512 Tested polymeric isotropic material residuals generated external to the impacting indenter. Journal of ASTM International, **2010**, vol. 7, n° 4, 44 pages.
- [45] GARNIER C. Etude du comportement dynamique des structures composites réalisées par le LRI : application à l'impact et à la fatigue. Thèse LGP. Mécanique des matériaux. Toulouse: Université de Toulouse, **2011**, 215 pages.
- [46] COMBETTE P., ERNOULT I. Physique des polymères – Propriétés mécaniques. Tome II. Paris : Hermann Editeurs, **2005**, 498 pages.
- [47] CHOUDALAKIS G., GOTSIS A.D. Permeability of polymer / clay nanocomposites : A review. European Polymer Journal. **2009**, vol. 45, n°4, pp. 967-984.
- [48] KLOPFER M.H, FLACONNECHE B. Transport properties of gases in polymers : Bibliographic review. Oil & Gas Science and Technology. **2001**, vol. 56, n°3, pp. 223-244.
- [49] PICARD E. Etude et modélisation du transport de petites molécules dans les nanocomposites à charges lamellaires : Optimisation des propriétés barrière. Thèse LMPB. Matériaux. Lyon : Université de Lyon 1, **2007**, 256 pages.

[50] STERN S.A., KRISHNAKUMAR B., NADAKATTI S.M. Permeability of polymers to gases and vapors. **In**: Physical properties of polymers handbook. Woodbury : American Institute of Physics, **1996**, pp 687-700.

[51] HANDS D. Permeability. **In**: BROWN R.P. Handbook of polymer testing : physical methods. New York : Marcel Dekker Inc., **1999**, pp 747-760.

[52] KAUSCH H.H., HEYMANS N., PLUMMER C.J., DECROLY P. Matériaux Polymères : Propriétés mécaniques et physiques. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, **2001**, 660 pages.

[53] JEAN Y.C., MALLON P.E., SCHRADER D.M. Principles and Applications of positron & positronium chemistry. Singapore : World Scientific Publishing Company, **2003**, 426 pages.

[54] ISMAIL A.F., LORNA W. Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. Separation and purification technology. **2002**, vol. 27, n°3, pp. 173-194.

[55] HUGLIN M.D, ZAKARIA M.B. Comments on expressing the permeability of polymers to gases. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, **1983**, vol. 117, n°1, pp. 1-13.

[56] MARK J.E. Polymer Data Handbook. New York : Oxford University Press, **1999**, 1018 pages.

[57] ASTM. Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting. ASTM D1434-82, **2009**, 13 pages.

[58] HEDENQVIST M., GEDDE U.W. Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. Progress in Polymer Science, **1996**, vol. 21, pp. 299-333.

[59] PULEO A.C., PAUL D.R. Gas sorption and transport in semicrystalline poly(4-methyl-1pentene). Polymer, **1989**, vol. 30, n°7, pp. 1357-1366.

[60] GUADAGNO L., BALDI P., VITTORIA V., GUERRA G. Sub- $T_g$  annealing of the clathrate  $\delta$  form of syndiotactic polystyrene. Macromolecular Chemistry and Physics, **1998**, vol. 199, n°12, pp. 2671-2675.

[61] COMYN J. Polymer permeability. 3<sup>rd</sup> edition. Londres : Elsevier Applied Science, **1988**, 383 pages.

[62] DISDIER S., REY J.M., PAILLER P., BUNSELL A.R. Helium permeation in composite materials for cryogenic application. Cryogenics. **1998**, vol. 38, n°1, pp. 135-142.

[63] BECHEL V.T., NEGELSKI M., JAMES J. Limiting the permeability of composites for cryogenic applications. Composites Science and Technology. **2006**, vol. 66, n°13, pp. 2284-2295.

- [64] MALENFANT J-C. Influence de l'endommagement sur la perméabilité des matériaux composites : Application à la conception d'une capacité cryogénique sans liner. Thèse I2M. Mécanique. Bordeaux : Université de Bordeaux 1, **2012**, 210 pages.
- [65] FLACONNECHE B., MARTIN J., KLOPFER M.H. Permeability, diffusion and solubility of gases in polyethylene, polyamide 11 and poly(vinylidene fluoride). Oil & Gas Science and Technology. **2001**, vol. 53, n°3, pp. 261-278.
- [66] AUDINOS R. Membranes semi-perméables : Membranes de perméabilité gazeuse. **In** : Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2000**, 6 pages.
- [67] PETIT P. Séparation et liquéfaction des gaz. **In** : Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1995**, 22 pages.
- [68] YOKOSEKI T., OGASAWARA T., AOKI T., ISHIKAWA T. Experimental evaluation of gas permeability through damaged composite laminates for cryogenic tank. Composites Science and Technology. **2009**, vol. 69, n°9, pp. 1334-1340.
- [69] NAITO Y., KAMIYA Y., TERADA K., MIZOGUCHI K., WANG J-S. Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer. Journal of Applied Polymer Science, **1996**, vol. 61, n°6, pp. 945-950.
- [70] CONG H., RADOSZ M., TOWLER B.F., SHEN Y. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation. Separation and Purification Technology. **2007**, vol. 55, n°3, pp. 281-291.
- [71] AROON M.A., ISMAIL. A.F., MATSUURA T., MONTAZER-RAHMATI M.M. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation : A review. Separation and Purification Technology. **2010**, vol. 75, n°3, pp. 229-242.
- [72] WACHE R. Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles. Thèse UBO. Physique. Brest : Université de Bretagne Occidentale, **2004**, 230 pages.
- [73] MANIAS E. Polymer nanocomposite technology, fundamentals of barrier. Disponible sur : < <http://zeus.plmsc.psu.edu/~manias/publications.html>>
- [74] MICHAELS A.S., BIXLER H.J. Flow of gases through polyethylene. Journal of Polymer Science, **1961**, vol. 50, n°154, pp. 413-439.
- [75] HEDENQVIST M., GEDDE U.W. Diffusion of small-molecule penetrants in semicrystalline polymers. Progress in polymer science, **1996**, vol. 21, n°2, pp. 299-333.

- [76] FOLLAIN N., ALIX S., BOURBIGOT S., SOULESTIN J., MARAIS S. Nanocomposites polyamide 6 / montmorillonite : Effet sur les propriétés barrière aux gaz et à l'eau. **In:** JNC. 17èmes Journées Nationales sur les Composites, Juin 2011, Poitiers, France. JNC, **2011**, 7 pages.
- [77] ROBERTSON G.L. Food packaging : Principles and practice. 3<sup>rd</sup> edition. Boca Ranton : CRC Press, **2012**, 703 pages.
- [78] GLOAGUEN J-M., LEFEBVRE J-M. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux fonctionnels. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2007**, 26 pages.
- [79] DUPUIS D., MATHIEU O., BOUCARD S., JEOL S., DUCHET-RUMEAU J. Nanocomposites à nanocharges lamellaires. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux fonctionnels. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2007**, 17 pages.
- [80] DEGUCHI R., NISHIO T., OKADA A. Process for preparing a polyamide composite material. US 5248720. 28 september 1993.
- [81] PICARD E., VERMOGEN A., GERARD J-F, ESPUCHE E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending : Influence of the clay content and dispersion state – Consequences on modelling. Journal of Membrane Science, **2007**, vol. 292, n°1-2, pp. 133-144.
- [82] TSAI T-Y., LIN W-H., LIN Y-Y., HSU Y-C., RAY U., LIN Y-T., OU M-J. Permeability property of nylon 6 nanocomposite membranes with various clay minerals. Desalination, **2008**, vol. 233, n°1-3, pp. 183-190.
- [83] GARCIA M., BARSEMA J., GALINDO R.E., CANGIALOSI D., GARCIA-TURIEL J., VAN ZYL W.E., VERWEIJ H., BLANK D.H.A. Hybrid organic inorganic nylon-6 / SiO<sub>2</sub> nanocomposites : Transport properties. Polymer Engineering and Science, **2004**, vol. 44, n°7, pp. 1240-1246.
- [84] FEDULLO N., SORLIER E., SCLAVONS M., BAILLY C., LEFEBVRE J-M., DEVAUX J. Polymer-based nanocomposites: Overview applications and perspectives. Progress in Organic Coatings, **2008**, vol. 58, n°2-3, pp. 87-95.
- [85] OLIVIER L., SABARD M., FULCHIRON R., ESPUCHE E., DAVID L., GUIU A. Influence of  $\alpha$ -ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films. Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, **2008**, vol. 46, n°16, pp. 1734-1746.
- [86] SABARD M., GOUANVE F., ESPUCHE E., FULCHIRON R., SEYTRE G., FILLOT L-A., TROUILLET-FONTI L. Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6 : Consequences on water and ethanol sorption properties. Journal of Membrane Science. **2012**, vol. 415-416, pp. 670-680.

[87] MURTHY N.S., KOTLIAR A.M., SBILIA J.P., SACKS W. Structure and properties of talc-filled polyethylene and nylon 6 films. *Journal of Applied Polymer Science*, **1986**, vol. 31, n°8, pp. 2569-2582.

[88] BIANCHI F., CANTAGALLO S., CONSOLATI G., LAPORTA M., PEGORARO M., TIEGHI G., ZANDERIGHI L. Properties of bioriented nylon 6 films related to film production technology. *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, vol. 86, n°3, pp. 559-571.

[89] LITVINOV V.M., PERSYN O., MIRI V., LEFEBVRE J-M. Morphology, phase composition and molecular mobility in polyamide film in relation to oxygen permeability. *Macromolecules*, **2010**, vol. 43, n°18, pp. 7668-7679.

[90] FASIHI M., ABOLGHASEMI M.R. Oxygen barrier and mechanical properties of masterbatch-based PA6 / nanoclay composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, vol. 125, n° S1-3, pp. E2-E8.

[91] ITO M., NAGAI K. Thermal aging and oxygen permeation of nylon-6 and nylon-6 / montmorillonite composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, vol. 118, n°2, pp. 928-935.

[92] FUKUSHIMA H., DRZAL L.T. Nylon - exfoliated graphite nanoplatelet (xGnP) nanocomposites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties. **In:** NSTI. NSTI Nanotech 2006 : The nanotechnology conference and trade show, May 2006, Boston, USA. NSTI, **2006**, pp. 282-285.

[93] FUKUSHIMA H., KALAITZIDOU K., DRZAL L.T. Electrical and barrier properties of exfoliated graphite nanoplatelet (xGnP) reinforced nanocomposites. **In:** ICCM. 16<sup>th</sup> International conference on composite materials, July 2007, Kyoto, Japan. ICCM, **2007**, 5 pages.



## **Chapitre II**

# **Matériaux et mise en œuvre**



## Sommaire du chapitre II

<b>II.1. Stratégie adoptée.....</b>	<b>66</b>
<b>II.2. Présentation des matériaux étudiés.....</b>	<b>67</b>
II.2.1. Matrice polyamide 6.....	67
II.2.2. Charges.....	69
II.2.2.1. Graphites lamellaires.....	69
II.2.2.2. Autres charges.....	75
II.2.3. Stabilisants thermiques.....	77
<b>II.3. Elaboration des formulations.....</b>	<b>80</b>
II.3.1. Moyen de mise en œuvre utilisé.....	80
II.3.2. Choix des paramètres de mise en œuvre.....	81
II.3.3. Nomenclature adoptée.....	85
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>86</b>



## Chapitre II : Matériaux et mise en œuvre

Dans ce chapitre, la démarche expérimentale adoptée pour répondre aux objectifs de l'étude est décrite. Celle-ci s'appuie sur les enseignements tirés de la littérature présentés précédemment. Les matériaux, matrices et charges, et les techniques utilisées pour élaborer les formulations sont également décrites.

### II.1. Stratégie adoptée

L'obtention d'un polymère compatible au LOX, selon la norme ASTM D2512 [1], apparaît comme étant un objectif difficile à atteindre. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre I, les matériaux polymères présentent, de manière générale, une assez mauvaise tenue à l'impact dans l'oxygène liquide.

Précédemment, une revue de la compréhension des mécanismes de compatibilité intervenant dans le cas des matériaux polymères a été menée. Parmi les études portant sur cette thématique, le modèle prédictif proposé par R. Gerzeski [2] semble donner une explication réaliste des phénomènes se produisant lors du test ASTM D2512. Selon lui, la réduction du coefficient de frottement  $\mu$  et l'augmentation de la conductivité thermique  $K$  d'un matériau sont susceptibles d'améliorer sa compatibilité au LOX (*cf.* I.1.3.2.). Ces travaux de thèse reposent en partie sur ce modèle.

Dans cette étude, la stratégie adoptée pour atteindre les spécifications imposées repose sur l'incorporation de charges au sein d'une matrice polymère par le mélangeage en voie fondu. Le choix des matériaux (matrice et charges) a été effectué en tenant compte des propriétés requises pour l'application, notamment la compatibilité au LOX, la perméabilité aux gaz et l'aptitude à être mis en œuvre par rotomoulage.

Comme évoqué dans le chapitre précédent, l'une des seules familles de polymères considérée comme compatible au LOX est celle des fluoropolymères (avec notamment le polytétrafluoroéthylène). Malheureusement, ce type de matériau ne peut-être mis en œuvre par rotomoulage. De plus, l'utilisation de ces polymères implique des risques de dégagement de composés toxiques lors du procédé. Par ailleurs, leurs propriétés barrière aux gaz et mécaniques sont relativement faibles.

Nous nous sommes donc orientés vers une matrice thermoplastique présentant des caractéristiques proches de celles attendues pour l'application. Une revue des propriétés des différentes familles de polymères combinée aux études préliminaires réalisées par Astrium, ont permis d'identifier le **polyamide 6** (PA6), comme un matériau particulièrement pertinent pour ces travaux de recherche. La Figure II-1 présente un comparatif de quelques caractéristiques de cette matrice avec celles attendues pour l'application. Par ailleurs, ce thermoplastique présente potentiellement une bonne affinité chimique avec la structure composite destinée à être bobinée (*i.e.* pré-impregné PA12 / fibres de carbone).

	PA6	Propriétés attendues
Compatibilité au LOX (Nombre de réactions sur 20 impacts)	Incompatibilité peu marquée > 0	Compatible 0
Perméabilité à l'hélium (en barrer)	0,25 à 0,8	< 0,4
Déformation à la rupture $\epsilon_R$ à T=90 K (en %)	Bonnes propriétés mécaniques à basse température	> 3-4 %

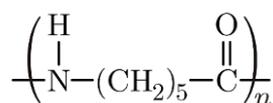
*Figure II-1 : Comparatif des propriétés typiques du PA6 avec celles du cahier des charges associé à l'application [3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7]*

Trois types de charges ont été retenus pour modifier les caractéristiques du PA6 en termes de coefficient de frottement et de conductivité thermique des nanocomposites résultants mais aussi en termes de perméabilité aux gaz. Bien qu'ils soient susceptibles d'accroître significativement les propriétés barrière aux gaz, les silicates lamellaires n'ont pas été envisagés dans cette étude étant donné qu'ils ne présentent potentiellement pas d'intérêt pour modifier de façon significative  $\mu$  et K. Ainsi, différents **graphites** ont été sélectionnés dans le but d'améliorer à la fois ces trois propriétés. Des particules de polytétrafluoroéthylène (**PTFE**) et de polymères cristaux liquides (**LCP**) ont également été utilisées afin de réduire le coefficient de frottement de la matrice thermoplastique. Ces différentes charges ainsi que la matrice de base choisie dans cette étude sont décrites dans les parties qui suivent.

## II.2. Présentation des matériaux étudiés

### II.2.1. Matrice polyamide 6

Le polyamide 6 est un thermoplastique semi-cristallin (Figure II-2). Il peut être obtenu par polymérisation par ouverture du cycle caprolactame. Les liaisons hydrogène entre groupements amide contribuent à la cohésion du matériau et sont à l'origine des très bonnes propriétés des polyamides [7 ; 8]. En particulier, le PA6 présente d'excellentes caractéristiques mécaniques en traction et au choc, ainsi qu'un bon comportement au fluage et en fatigue. Il offre également l'avantage d'une grande résistance au contact de nombreux produits chimiques (huiles, graisses, carburants, aldéhydes, cétones, éthers...).



*Figure II-2 : Structure chimique du polyamide 6*

Compte tenu de sa très forte polarité, le polyamide 6 présente l'inconvénient d'une forte reprise hydrique, ce qui peut modifier fortement ses performances (notamment mécaniques) et poser problème lors de son utilisation. Les molécules d'eau jouent en effet le rôle de plastifiant, rompant les liaisons hydrogène intermoléculaires et nuisant ainsi à la cohésion au sein du matériau. A titre indicatif, l'absorption d'eau par le PA6 est voisine de 3 % pour 50 % d'humidité relative et de 9,5 % en atmosphère saturée.

La plupart des procédés de transformation des thermoplastiques (dont le rotomoulage) peuvent être appliqués au PA6. Toutefois, il convient de respecter quelques précautions avant de mettre en œuvre ce polymère, notamment en raison de sa forte reprise hydrique et de son

oxydabilité à haute température. En effet, des réactions d'hydrolyse peuvent se produire en présence d'eau à la température de fusion alors que des scissions de chaînes et des branchements peuvent intervenir en présence d'oxygène. Il est donc nécessaire d'étuver le polyamide avant sa mise en œuvre (de préférence, à 80°C sous vide durant au moins 12 heures) et dans la mesure du possible, de travailler sous atmosphère inerte à l'état fondu.

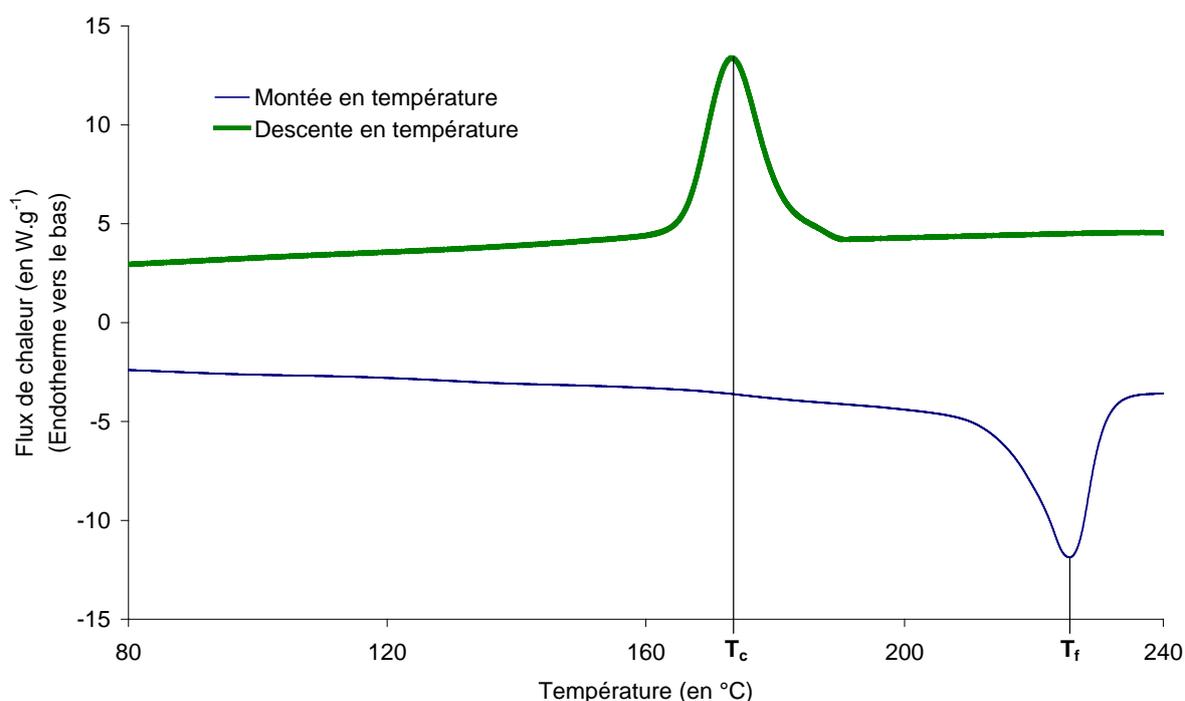
Pour cette étude, le choix du grade de PA6 a été effectué sur la base de sa viscosité à l'état fondu. Afin de pouvoir être mis en œuvre par rotomoulage, un matériau doit présenter une viscosité relativement faible à l'état fondu (*i.e.* de l'ordre de  $10^3$  Pa.s) [9]. De plus, l'ajout de charges au sein d'une matrice polymère entraîne généralement une augmentation de sa viscosité. Notre choix s'est donc porté sur un PA6 de faible viscosité (*i.e.* grade destiné à l'injection et de viscosité inférieure à  $10^3$  Pa.s à l'état fondu) fourni par Solvay, afin que le matériau chargé puisse être mis en œuvre par rotomoulage. Les propriétés rhéologiques de la matrice sont décrites au Chapitre IV.

Les caractéristiques thermiques de la matrice utilisée, déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), sont regroupées en Figure II-3. L'allure du thermogramme obtenu grâce à cette technique est présentée en Figure II-4. L'appareillage et les conditions d'essais utilisés pour obtenir ces résultats se trouvent en Annexe B.

Densité (en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Température de cristallisation $T_c$ (en °C)		Température de fusion $T_f$ (en °C)		Taux de cristallinité $X_c$ (en %)
	Onset	Max	Onset	Max	
1,13	182 ( $\pm 1$ )	173 ( $\pm 1$ )	216 ( $\pm 1$ )	225 ( $\pm 1$ )	26 ( $\pm 2$ )

*Note:* Le taux de cristallinité  $X_c$  a été calculé en considérant l'enthalpie de fusion d'un PA6 totalement cristallin égale à  $230 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [10].

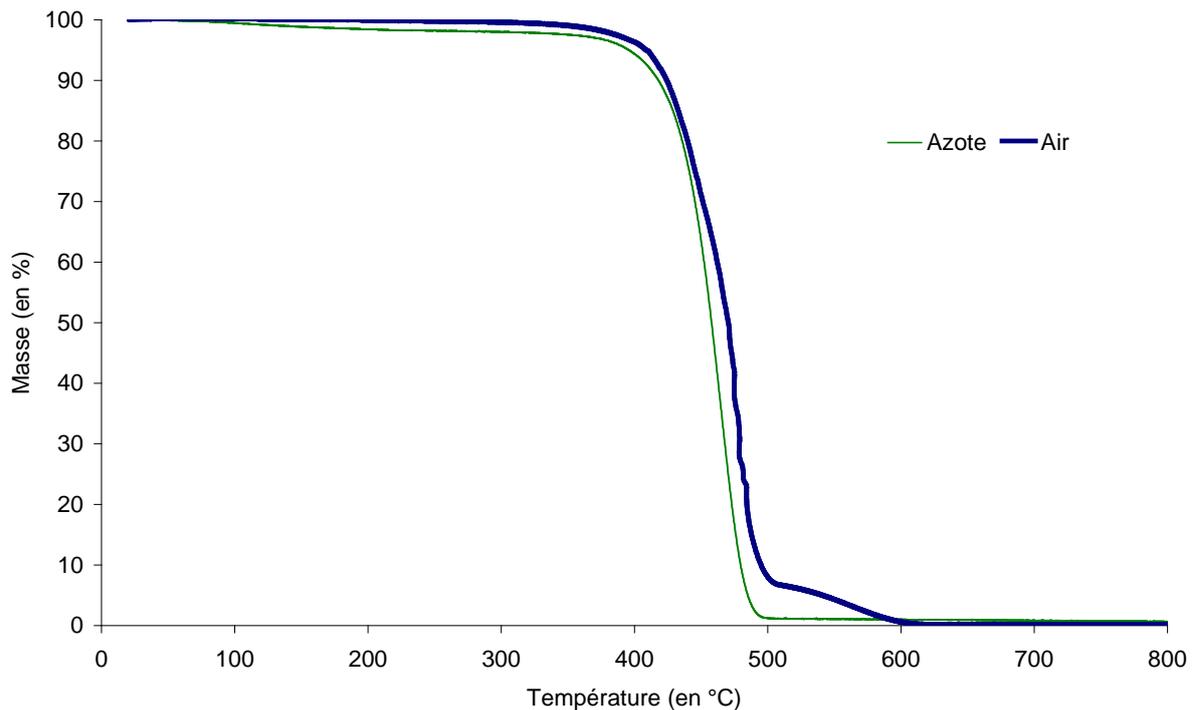
*Figure II-3 : Caractéristiques de la matrice PA6 utilisée*



*Figure II-4 : Comportement thermique de la matrice PA6 (déterminé par DSC)*

Les caractéristiques mesurées sont en accord avec les valeurs typiquement associées au PA6. Le grade choisi se caractérise par un pic de fusion relativement étroit. La plage de transition vitreuse  $T_g$  est, quant à elle, à peine perceptible. Le taux de cristallinité du PA6 utilisé est de l'ordre de 25-30 %. Une analyse plus précise de sa structure cristalline a été menée par diffraction des rayons X (DRX) et sera évoquée au V.1.2.

La stabilité thermique de la matrice utilisée dans cette étude, a également été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphères inerte (azote) et oxydante (air). Les résultats obtenus sont présentés en Figure II-5.



*Figure II-5 : Stabilité thermique (mesurée par ATG) du PA6 sous atmosphères inerte et oxydante (20 K.min<sup>-1</sup>)*

Sous atmosphères inerte et oxydante, le PA6 est thermiquement stable jusqu'à une température d'environ 380°C (perte en masse de l'ordre de 2 à 3 %). A partir de cette température s'amorce une dégradation importante qui s'achève vers 500°C (dans l'azote) et 600°C (dans l'air). Au-delà, le matériau est quasi-totalement dégradé. Ceci confirme les résultats traditionnellement obtenus dans la littérature [11].

## II.2.2. Charges

### II.2.2.1. Graphites lamellaires

Comme précisé précédemment, le graphite lamellaire est une charge qui permet, à la fois, d'améliorer la conductivité thermique et de réduire le coefficient de frottement des polymères. Cette forme cristalline du carbone se constitue d'un empilement de feuillets hexagonaux non compacts appelés graphènes, espacés d'une distance d'environ 0,336 nanomètres (dans la direction perpendiculaire à ces feuillets) [12]. Les faibles interactions entre

les couches de carbone (type Van der Waals) leur permettent de glisser très facilement les uns par rapport aux autres, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. Cette caractéristique est à l'origine des bonnes propriétés tribologiques du graphite. A cet effet, il a été montré qu'un graphite cristallin et exempt d'impuretés entraîne une réduction plus importante du coefficient de frottement [12].

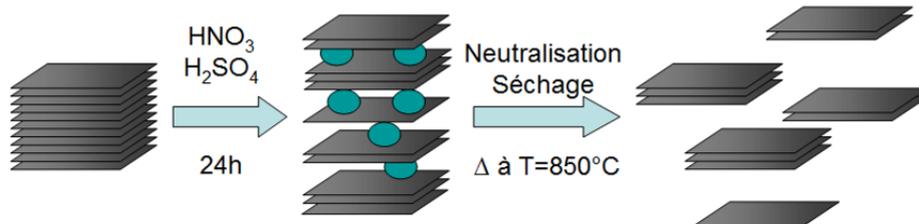
Pour l'augmentation des propriétés thermiques, les graphites ayant subi un traitement d'exfoliation sont généralement préférés. Cette modification largement décrite dans la littérature [13 ; 14] permet de réduire l'épaisseur des lamelles composées de graphène, augmentant ainsi le facteur de forme de la charge. Ce traitement consiste en une étape d'intercalation et d'oxydation par un mélange d'acides forts suivie d'une étape d'éclatement de la structure lamellaire sous l'effet d'un traitement thermique (causant la vaporisation des espèces intercalantes). De cette façon, on obtient un graphite présentant des particules primaires constituées d'un nombre beaucoup plus faible de feuillets (la distance interfeuillets restant constante à 0,336 nanomètres). La surface spécifique est ainsi largement accrue. La conductivité thermique du graphite est de l'ordre de 210-230 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> suivant le plan de graphène et d'environ 70-80 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> dans la direction perpendiculaire à ce plan [15]. Yu *et al.* [14] ont montré que l'augmentation du degré d'exfoliation et du facteur de forme du graphite entraîne un accroissement plus marqué de K.

De nombreuses publications font état de l'utilisation de cette charge dans les polymères, et mettent en évidence une amélioration des propriétés thermiques et tribologiques [12 ; 13 ; 14 ; 15 ; 16 ; 17 ; 18 ; 19]. A titre d'exemple, Wypych rapporte que l'ajout de 30 % de graphite dans le PA6 conduit à une réduction du coefficient de frottement de 30 % [12]. Dans le cas des polyépoxydes, Yu *et al.* ont mis en évidence un accroissement de 200 % de la conductivité thermique K avec 10 % en volume de graphite lamellaire alors que la même quantité de graphite exfolié permet une augmentation de K de l'ordre de 1 000 % [14]. L'effet sur les propriétés barrière aux gaz des polymères a également été démontré. Kalaitzidou *et al.* [15] obtiennent une réduction de la perméabilité au dioxygène du polypropylène (PP) allant jusqu'à 20 %, avec l'ajout de 3 % en volume de graphite exfolié.

Dans ces travaux, un **graphite standard** (*i.e.* non traité), noté **Gs**, et deux **grades exfoliés**, notés **Ge** et **nGe**, ont été fournis par les sociétés Timcal et XG Sciences. D'après les informations des fournisseurs, le grade nGe se distingue par des particules primaires constituées d'un très faible nombre de feuillets de graphène (épaisseur de l'ordre de 6 à 8 nanomètres), comparativement au grade Ge. Il sera décrit comme nano-graphite exfolié dans la suite de ce manuscrit. Notons que le graphite nGe est fourni sous forme agglomérée et que la dispersion des feuillets s'effectue par travail mécanique (en extrusion par exemple).

Comme évoqué au Chapitre I, l'utilisation de nano-charges présentant des facteurs de forme élevés permet de réduire significativement la perméabilité de la matrice polymère. Afin d'obtenir de meilleures propriétés barrière, un traitement propice à une exfoliation dans le polymère a été appliqué au graphite standard utilisé ici (*i.e.* Gs). La procédure suivante a été mise en œuvre (Figure II-6) :

- i) Mélange (sous agitation magnétique) du graphite (5 g) dans 250 mL d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique (4:1 vol), à température ambiante durant 24 heures. L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) joue le rôle d'intercalant et l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) joue le rôle d'oxydant.
- ii) Filtrage du mélange par centrifugation et lavage à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH devienne neutre (une moyenne de 7 à 8 lavages est nécessaire).
- iii) Séchage du graphite à  $100^\circ C$  en étuve ventilée, durant une nuit.
- iv) Chauffage du graphite à  $850^\circ C$  durant 30 secondes.



*Figure II-6 : Traitement appliqué au graphite Gs pour obtenir le graphite Gse*

L'effet du traitement d'exfoliation est clairement visible, comme mis en évidence en Figure II-7. La densité apparente du grade traité est réduite d'un facteur environ égal à 3, par rapport au grade standard. Ce **graphite exfolié** est noté **Gse** et a uniquement été évalué pour son influence sur les propriétés barrière aux gaz.



Note : La masse de graphite contenue dans chaque pilulier est la même dans les deux cas.

*Figure II-7 : Influence du traitement d'exfoliation sur la densité apparente du grade Gs (Grade non traité (Gs) à gauche et graphite ayant subi un traitement d'exfoliation (Gse), à droite)*

Les caractéristiques physiques de ces différents grades sont résumées en Figure II-8. Les taux massiques d'incorporation de graphite dans le PA6 varient entre 5 % et 30 % (i.e. 5 %, 10 %, 20 % et 30 % en masse) sauf pour le grade Gse qui a été introduit uniquement à hauteur de 10 % en masse dans la matrice.

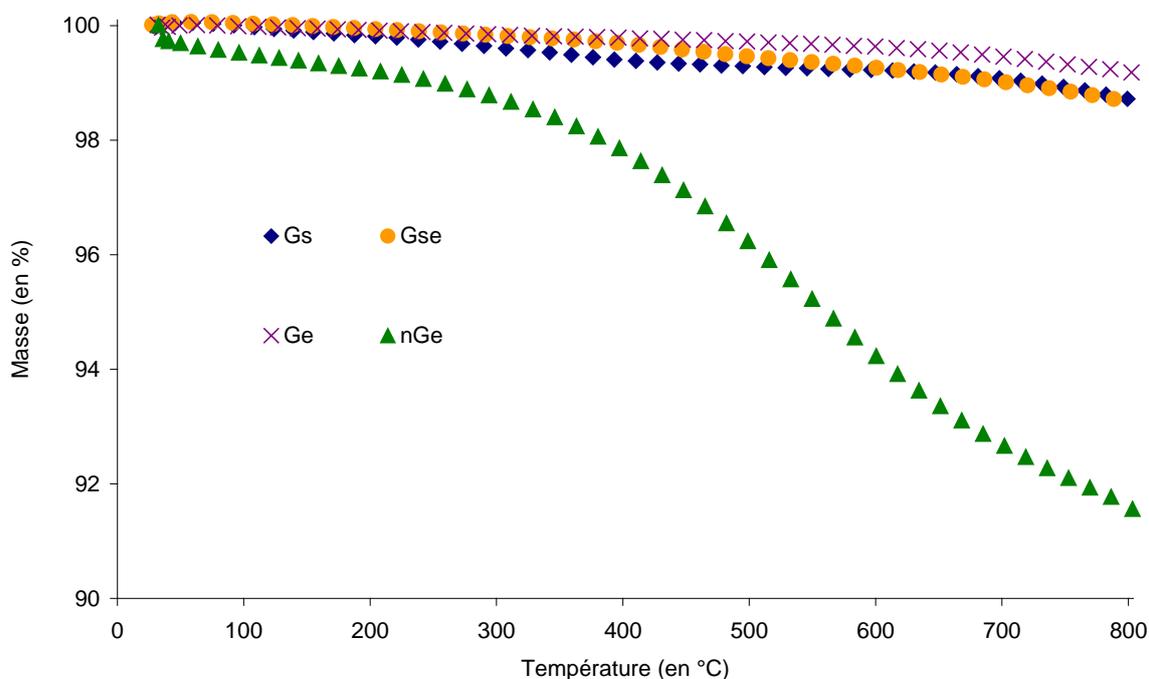
	Gs	Ge	nGe	Gse
Densité (en g.cm <sup>-3</sup> )				
Apparente	0,24	0,04	0,03-0,1	/
Réelle	2,24	/	2,2	/
Pureté				
Teneur en carbone (en %)	> 99,5 %	> 99,5 %	> 99,5 %	/
Teneur en cendres (en %)	0,07	0,2	/	/
Teneur en humidité (en %)	0,1	0,2	/	/
D50 *1 (en µm)	24	58 *2	53 *2	/
Surface spécifique (en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	6,5	25	120-150	/
Energie de surface *1 (en mJ.m <sup>-2</sup> )				
Composante polaire	4,7	6	1,8	7,2
Composante dispersive	49,2	45	46	43,8

**Notes:** \*1 Seuls le diamètre médian des particules (D50) et les énergies de surface ont été caractérisés expérimentalement sur les graphites étudiés. Les autres données présentées dans ce tableau émanent des fiches techniques des fournisseurs.

\*2 Les diamètres médians mesurés pour les grades Ge et nGe sont assez différents de ceux annoncés par les fournisseurs (41 et 25 microns respectivement). Ces écarts peuvent s'expliquer par la technique utilisée qui n'est pas idéalement adaptée pour la caractérisation du graphite (cf. Annexe B)

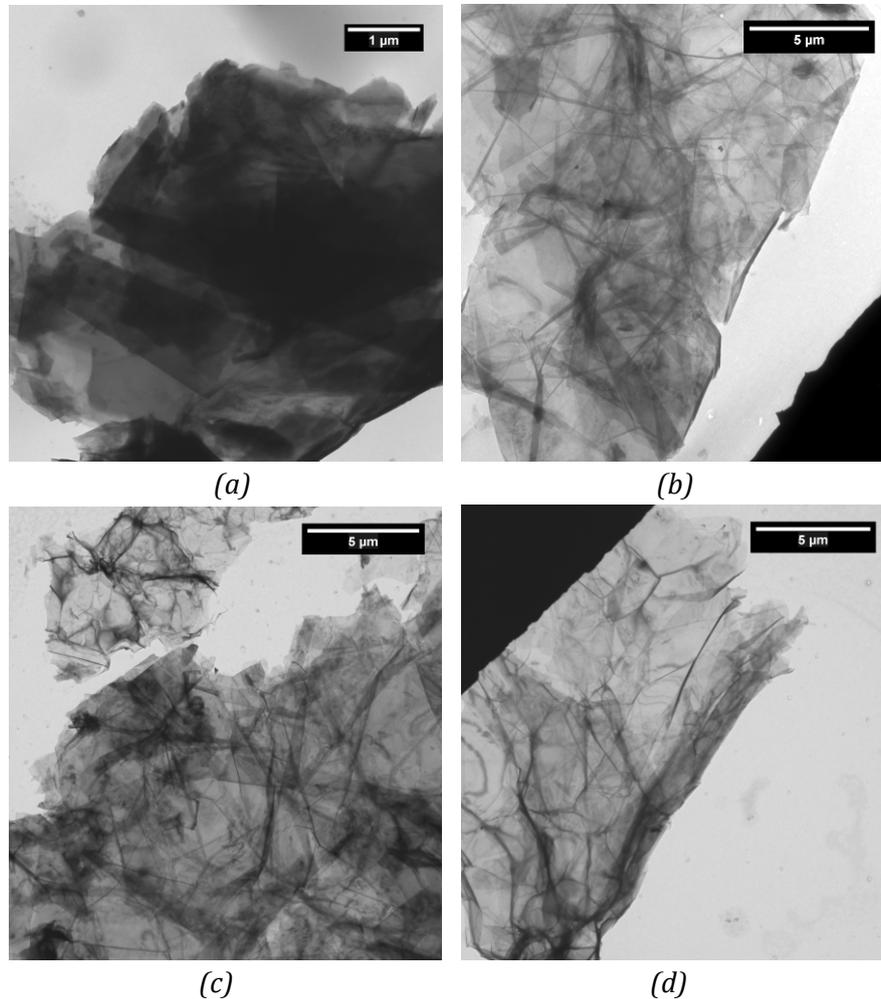
*Figure II-8 : Caractéristiques physiques des grades de graphite utilisés*

La stabilité thermique des différents graphites évalués, est décrite en Figure II-9. Les grades Gs, Ge et Gse affichent des comportements similaires en température et sont très stables jusqu'à 800°C. Le graphite nGe présente, quant à lui, une dégradation plus marquée (perte de masse de 8,5 % à 800°C).



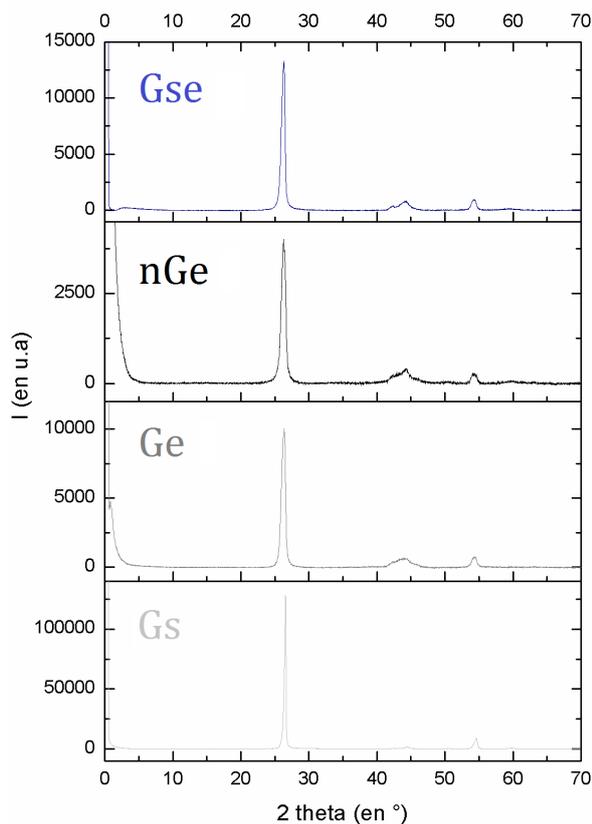
*Figure II-9 : Stabilité thermique (mesurée par ATG) des différents grades de graphite sous atmosphère inerte (20 K.min<sup>-1</sup>)*

L'aspect des feuillets de graphite a été observé par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM). Dans ce dernier cas, les charges ont été dispersées aux ultrasons dans une solution de cyclohexane, afin de limiter leur agglomération. Les observations mettent en évidence une plus faible épaisseur des particules primaires pour les graphites exfoliés Ge, nGe et Gse, en comparaison avec le grade non traité Gs (Figure II-10).



*Figure II-10 : Aspect des feuillets de graphite Gs (a), Ge (b), nGe (c) et Gse (d) – Clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (TEM)*

Les graphites ont également été caractérisés par DRX. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure II-11 (a). Ces derniers mettent tous en évidence la présence d'un pic principal étroit situé à  $2\theta \approx 26,6^\circ$ . D'après la loi de Bragg, cet angle correspond à un espacement entre plans cristallins de 3,36 angströms, caractéristique de la distance entre les couches de carbone [11]. Les spectres présentent également des pics plus larges et de plus faible intensité, voisins de  $2\theta \approx 42^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $54^\circ$  et  $59^\circ$ . Ces derniers sont respectivement associés aux plans cristallographiques (100), (101), (004) et (103) [20].



	<b>Épaisseur des particules primaires (en Å)</b>	<b>Nombre de couches de graphène contenues dans les particules primaires</b>
Gs	271	81
Ge	109	32
nGe	96	28
Gse	133	39

(a) (b)  
**Figure II-11 : Spectres DRX (a) et épaisseurs des particules primaires (b)  
pour différents grades de graphite**

L'utilisation de la loi de Scherrer (Équation II-1) permet d'obtenir une information supplémentaire concernant les particules primaires de graphite. En effet, en connaissant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction, on peut déterminer la taille des « objets » diffractants correspondant à ce pic. Dans le cas présent, on peut calculer l'épaisseur des particules primaires (à l'aide du pic situé à  $2\theta \approx 26,6^\circ$ ) et ainsi, le nombre de feuillets de graphène qui les composent (la distance inter-feuillets étant connue). Les résultats sont présentés en Figure II-11 (b). Ces données mettent en évidence l'intérêt du traitement d'exfoliation appliqué aux graphites. En effet, on constate que l'épaisseur des particules primaires est réduite de façon importante après traitement d'exfoliation. Les différences entre les grades Ge et nGe sont plus faibles qu'attendu. Ceci est probablement lié à la forme agglomérée dans laquelle le nano-graphite exfolié est fourni et dans laquelle il a été caractérisé.

$$L = \frac{0,9 \times \lambda}{\Delta(2\theta) \times \cos \theta}$$

$L$  est la dimension de l'objet diffractant (en Å)

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X (en Å)

$\theta$  est l'angle correspondant au pic principal de diffraction (en radian)

$\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur du pic principal de diffraction (en radian)

0,9 correspond au facteur correctif du diffractomètre utilisé

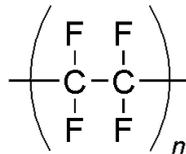
*Équation II-1 : Loi de Scherrer*

### II.2.2.2. Autres charges

Afin de réduire le coefficient de frottement du polyamide 6, des particules de polytétrafluoroéthylène (PTFE) et de polymères cristaux liquides (LCP) thermotropes ont été utilisées.

Le **PTFE** est majoritairement utilisé en tant que charge, afin d'améliorer les propriétés tribologiques des matrices dans lesquelles il est incorporé. Cette caractéristique est notamment liée au « blindage » réalisé par les atomes de fluor (Figure II-12). A titre indicatif, le coefficient de frottement dynamique du PTFE avec de l'acier sec est de l'ordre de 0,06 à 0,10 [7]. Dans le cas du PA6, Du-Xin *et al.* ont noté une réduction du coefficient de frottement pouvant aller jusqu'à près de 50 % avec l'introduction de 5 % en masse de PTFE. Bien qu'il soit largement employé pour l'amélioration des propriétés tribologiques, le PTFE peut également être utilisé afin d'accroître la tenue en température, la résistance à l'usure, la stabilité aux UV et aux intempéries mais également en raison de sa grande inertie chimique [7 ; 12]. Cette dernière caractéristique est attribuée au caractère très stable et peu polaire des liaisons C-F qui le composent.

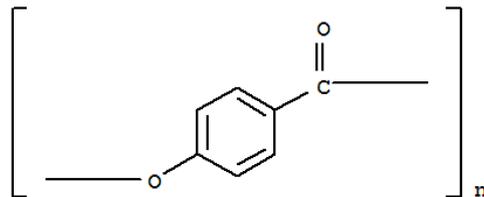
La poudre de PTFE utilisée, dénommée PTFE dans la suite de ce manuscrit, est fournie par la société Shamrock Technologies sous forme agrégée. D'après le fournisseur, les procédés conventionnels de mise en œuvre permettent sa désagglomération sous forme de particules de l'ordre de 200 nanomètres de diamètre. La poudre de PTFE utilisée a été incorporée au PA6 dans des proportions massiques allant de 5 à 30 % (*i.e.* 5 %, 10 %, 20 % et 30 % en masse).



*Figure II-12 : Structure chimique du PTFE*

Moins utilisées que le PTFE, les particules de **LCP** ont également fait l'objet de travaux portant sur l'amélioration des propriétés tribologiques des thermoplastiques. Deux études traitant du cas de formulations à base de polyétheréthercétone (PEEK) [21] et de polyoxyméthylène (POM) [22] montrent chacune, une réduction du coefficient de frottement de l'ordre de 30 % avec l'ajout de teneurs en LCP respectivement égales à 20 et 40 % en masse.

Le polymère cristal liquide utilisé dans cette étude, noté LCP, est un poly(*p*-oxybenzoyl) (P(*p*HBA)) fourni par la société Saint-Gobain Coating Solutions (Figure II-13). Il a été incorporé dans la matrice polyamide à hauteur de 8 %, 15 % et 25 % en masse. Les caractéristiques physiques de cette charge et des particules de PTFE utilisées se trouvent en Figure II-14.



*Figure II-13 : Structure chimique du poly(*p*-oxybenzoyl) (P(*p*HBA))*

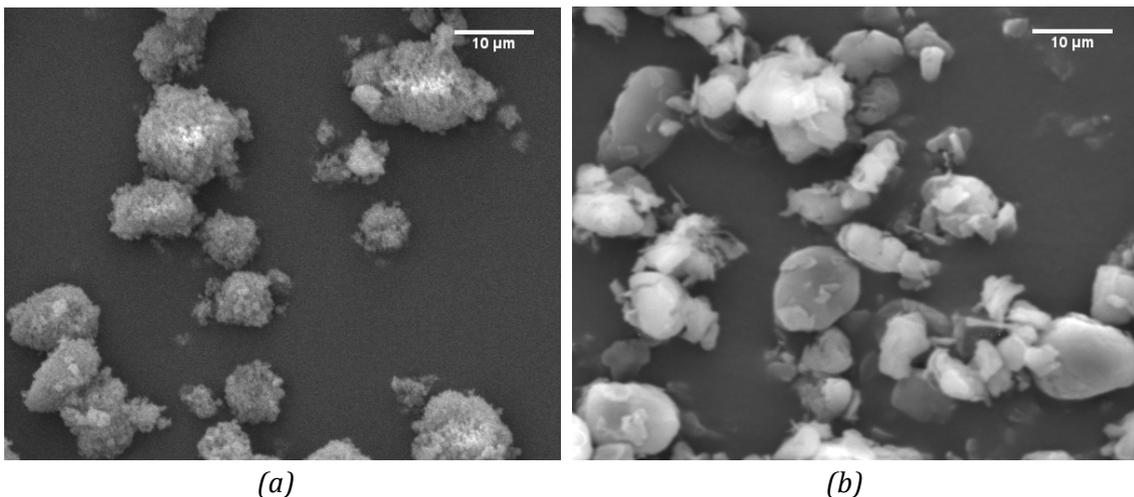
	PTFE	LCP
Densité (en g.cm <sup>-3</sup> )		
Apparente	0,25-0,45	0,18
Réelle	2,24	1,44
D50 *1 (en µm)	4,1*2	7,7
Surface spécifique (en m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	7-9	/
Energie de surface *1 (en mJ.m <sup>-2</sup> )		
Composante polaire	0,3	6,7
Composante dispersive	21	38,8

**Notes:** \*1 Seuls le diamètre médian des particules (D50) et les énergies de surface ont été caractérisés expérimentalement sur les charges évaluées. Les autres données présentées dans ce tableau émanent des fiches techniques des fournisseurs.

\*2 Le D50 présenté dans ce tableau correspond à la forme agglomérée du PTFE.

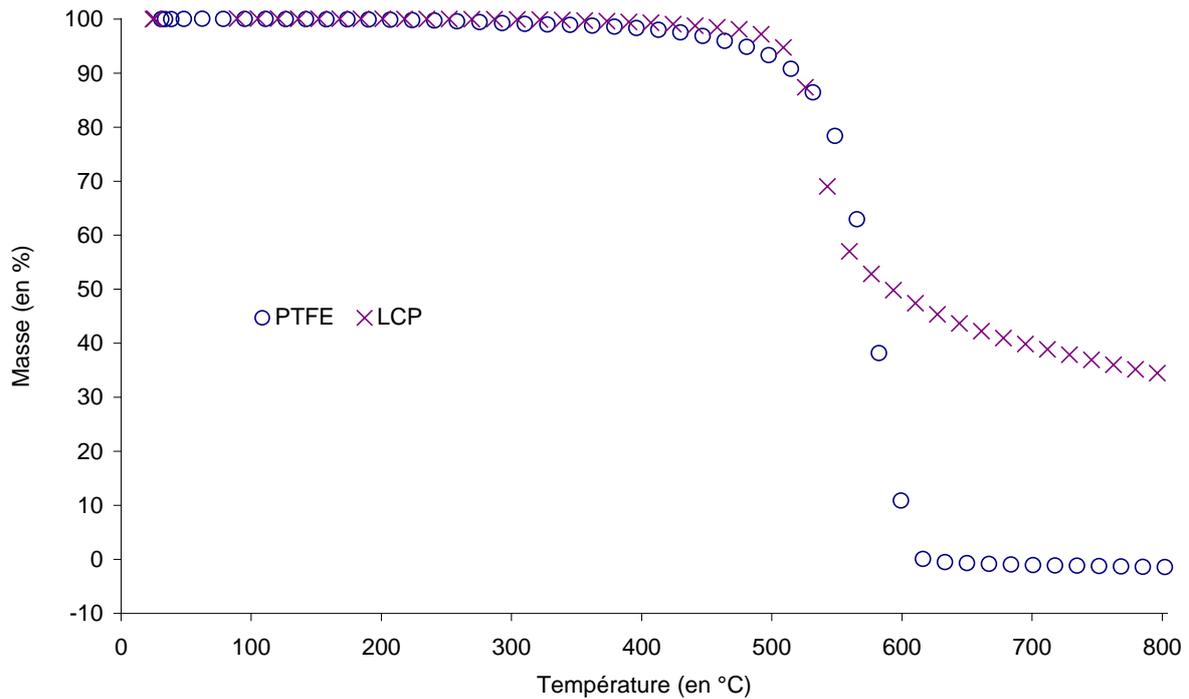
*Figure II-14 : Caractéristiques physiques des particules de PTFE et de LCP utilisées*

La forme des particules de PTFE et de LCP a été observée par microscopie électronique à balayage. Dans les deux cas, les clichés micrographiques (Figure II-15) mettent en évidence une forme plus ou moins sphérique de celles-ci (faible facteur de forme).



*(a) (b)*  
*Figure II-15 : Aspect des particules de PTFE (a) et de LCP (b) – Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB)*

La Figure II-16 présente la stabilité thermique de ces deux charges sous atmosphère inerte. Le PTFE utilisé est stable jusqu'à une température d'environ 500°C. Au-delà, s'amorce une dégradation marquée qui se termine vers 620°C (matériau totalement dégradé au-delà). Dans le cas des particules de LCP, le comportement thermique est assez différent. En effet, la dégradation débute au voisinage de 470°C et s'étend au-delà de 800°C.

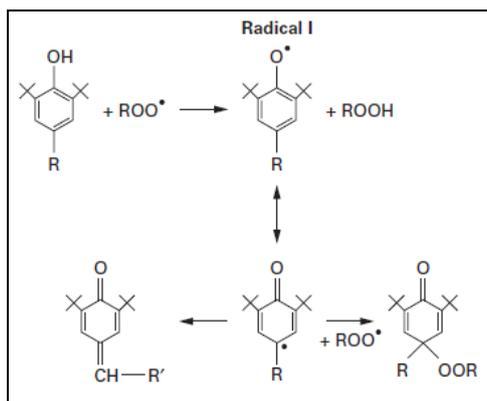


*Figure II-16 : Stabilité thermique (mesurée par ATG) des particules de PTFE et de LCP sous atmosphère inerte (20 K.min<sup>-1</sup>)*

### II.2.3. Stabilisants thermiques

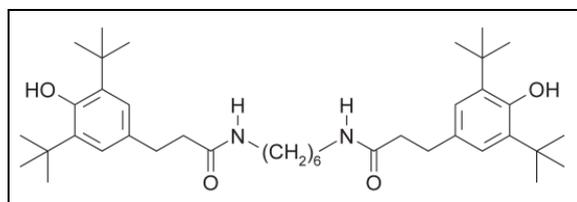
Comme évoqué précédemment, le polyamide 6, présente une résistance à la thermo-oxydation assez mauvaise. Son oxydation mène en particulier à une réduction de sa masse molaire, à une dégradation de ses propriétés physiques et mécaniques ainsi qu'à un jaunissement marqué [23 ; 24]. Pour minimiser ces phénomènes, on incorpore généralement, dans la matrice, des stabilisants thermiques présentant des masses molaires élevées adaptées à la température de mise en œuvre. Ce n'est pas le cas du grade utilisé dans cette étude, qui est fourni sans additifs. Pour stabiliser thermiquement le polyamide, des inhibiteurs radicalaires et des décomposeurs d'hydroperoxydes peuvent être utilisés.

Le mode de fonctionnement des inhibiteurs de radicaux repose sur l'effet proton donneur permettant la terminaison d'un radical réactif et la formation d'un radical stable. Le radical formé est généralement stabilisé par résonance dans un noyau aromatique (Figure II-17). Dans cette étude, deux inhibiteurs radicalaires ont été utilisés : un dérivé phénolique et une amine aromatique.



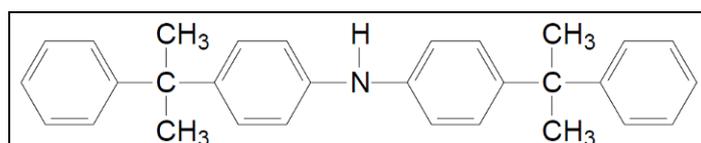
*Figure II-17: Mécanisme de réaction des inhibiteurs radicalaires (Cas des antioxydants phénoliques) [25]*

Les **antioxydants phénoliques** comptent parmi les plus utilisés dans l'industrie. Il existe un grand nombre de stabilisants phénoliques sur le marché. Leur efficacité est dictée par la stabilité du radical I (cf. Figure II-17), la mobilité moléculaire et la volatilité à la température de mise en œuvre. La référence utilisée est un antioxydant phénolique primaire « à encombrement stérique » fourni par la société BASF (Figure II-18). Il est particulièrement recommandé pour la stabilisation des polyamides, mais aussi d'autres polymères tels les polyester ou les polyuréthanes. Il a été utilisé à la fois sous forme poudre (cas des mélanges réalisés à l'aide de la micro-extrudeuse, cf. IV.3) et sous forme de cristaux (cas des formulations obtenues en extrudeuse bi-vis, cf. IV.4.2). Les taux d'incorporation généralement prescrits dans le cas des polyamides se situent entre 0,05 % et 1 % en masse.



*Figure II-18 : Structure chimique de l'antioxydant phénolique utilisé (N,N'-hexane-1,6-diylbis(3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphényl)propionamide))*

Les **amines aromatiques secondaires** peuvent également être utilisées pour limiter la formation de radicaux réactifs (i.e. même mode d'action que les dérivés phénoliques). Lanska et al., tout comme Fornes et al., ont d'ailleurs montré que ce type d'antioxydant est plus efficace que les dérivés phénoliques pour stabiliser le PA6 [26 ; 27]. Dans cette étude, une diphenylamine fournie par la société Chemtura, se présentant sous forme poudre, a été évaluée (Figure II-19). Elle peut être utilisée en tant que stabilisant thermique des polyoléfines, des styréniques et des polyamides.



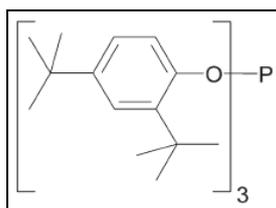
*Figure II-19 : Structure chimique de l'amine aromatique utilisée (4,4'-bis(alpha, alpha-diméthylbenzyl)diphénylamine)*

Comme nous l'avons vu en I.1.3.1., ce sont les hydroperoxydes qui vont contrôler la cinétique de la réaction d'oxydation. Leur décomposition à mesure de leur formation permet de garantir une bonne stabilisation du polymère. A ce titre, l'utilisation d'antioxydants de type phosphite permet de transformer (en proportions stœchiométriques) les hydroperoxydes en alcools thermiquement stables (Figure II-20). Ces stabilisants sont généralement considérés comme « secondaires » dans la mesure où ils n'empêchent pas les hydroperoxydes de se former. Différentes structures chimiques existent mais les phosphites aromatiques sont souvent privilégiés en raison de leur meilleure stabilité au cours du temps [25].



*Figure II-20 : Mécanisme de réaction des décomposeurs d'hydroperoxydes (Cas des phosphites) [25]*

Dans ces travaux, un **ester de phosphite** (fourni par BASF) particulièrement résistant à l'hydrolyse (Figure II-21) a été utilisé sous forme poudre. Il est prescrit pour la stabilisation d'un grand nombre de familles de polymères, telles que les polyoléfines, les polyamides, les polycarbonates ou encore les polyesters. Ce stabilisant est d'ailleurs souvent associé à des antioxydants primaires (comme les dérivés phénoliques) pour améliorer l'efficacité.



*Figure II-21 : Structure chimique de l'ester de phosphite utilisé (Phosphite de tris(2,4-di-tert.-butylphényl))*

Les propriétés physiques des différents stabilisants utilisés dans ces travaux sont regroupées en Figure II-22.

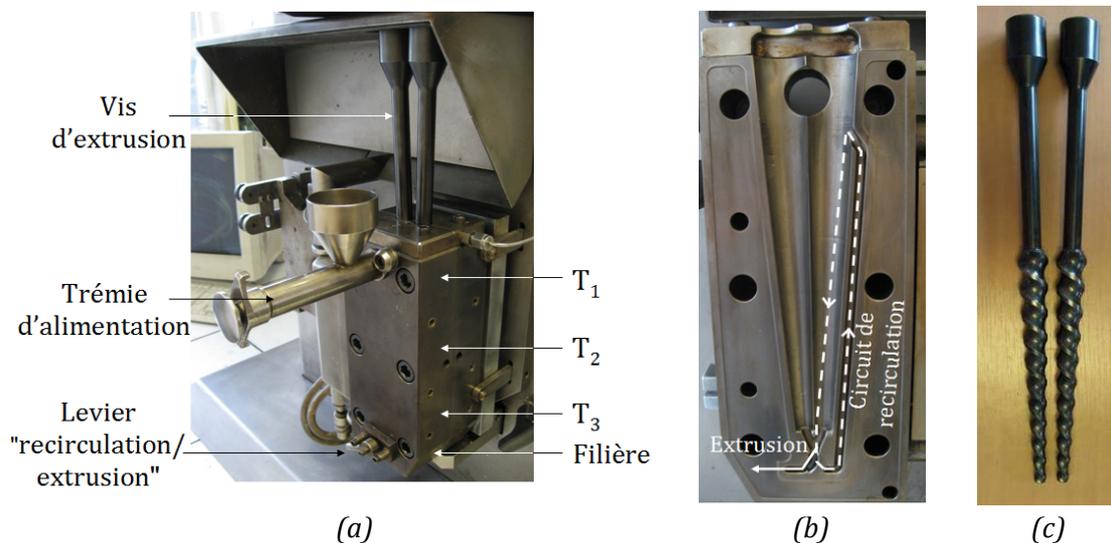
	Inhibiteurs radicalaires		Décomposeur d'hydroperoxydes
	Phénolique	Amine aromatique	Phosphite
Densité (en g.cm <sup>-3</sup> )	1,04	1,14	1,03
Point de fusion (en °C)	156-161	98-100	183-186
Point éclair (en °C)	282	277	/
Masse molaire (en g.mol <sup>-1</sup> )	637	406	646,9
Température de décomposition à 10 % de perte de masse (en °C)	340 (sous air à 20 K.min <sup>-1</sup> )	305 (sous azote à 10 K.min <sup>-1</sup> )	/

*Figure II-22 : Caractéristiques des différents stabilisants utilisés*

## II.3. Elaboration des formulations

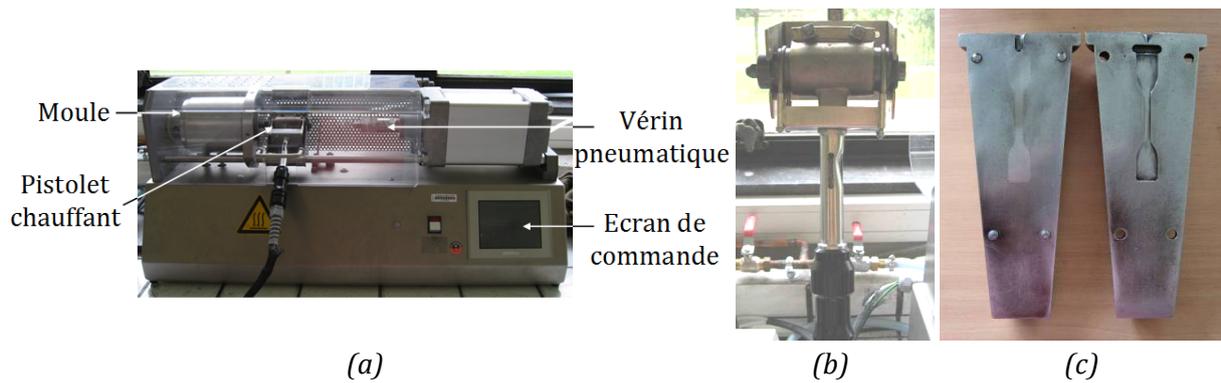
### II.3.1. Moyen de mise en œuvre utilisé

Les mélanges à base de PA6 et de charges (et éventuellement de stabilisants) ont été élaborés à l'état fondu à l'aide d'une micro-extrudeuse bi-vis co-rotative DSM Micro 15 (Figure II-23). Le fourreau, d'une contenance maximale de 15 cm<sup>3</sup>, se compose de 3 zones de chauffe (notées T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> et T<sub>3</sub> en Figure II-23 (a)). L'utilisation de ce type d'appareillage présente notamment deux avantages. D'une part, il est possible de contrôler aisément le temps de séjour du matériau à l'état fondu et ainsi le degré de dispersion des charges dans la matrice (grâce à un dispositif permettant de choisir à tout moment entre recirculation et extrusion du polymère). D'autre part, il est possible de faire circuler un gaz au sein de la chambre d'extrusion, grâce à une arrivée située en partie haute du fourreau. De cette manière, on peut limiter la dégradation du PA6 à l'état fondu en utilisant un gaz inerte (comme l'azote par exemple). L'évolution des paramètres d'extrusion (températures, vitesse de vis, énergie nécessaire pour le mélangeage) est suivie en temps réel, grâce à un ordinateur couplé à la micro-extrudeuse.



*Figure II-23 : Description de la micro-extrudeuse bi-vis DSM Micro 15 –  
Vue générale (a) ; Chambre d'extrusion (b) ; Vis d'extrusion (c)*

La mise en forme des formulations PA6 a été réalisée à l'aide d'une mini-presse à injecter, couplée à la micro-extrudeuse bi-vis (Figure II-24). En pratique, le mélange extrudé est récupéré, directement en sortie de filière, dans un pistolet chauffant. Ce dernier se compose d'un piston glissant librement dans un fourreau métallique, entouré d'une résistance chauffante (Figure II-24 (b)). La température à l'intérieur de ce fourreau est généralement choisie égale à celle utilisée en extrusion, de manière à maintenir le mélange à l'état fondu. Une fois rempli, le pistolet chauffant est placé au sein de la mini-presse puis la matière est injectée, à l'aide d'un vérin pneumatique, dans un moule régulé thermiquement. Le démoulage de la pièce est réalisé manuellement, en désassemblant les deux parties du moule conique (*i.e.* pas d'éjecteurs). Trois types de pièces ont été réalisés à des fins de caractérisation : haltère de traction (type 5A selon la norme ISO 527-2 [28]), disque Ø=40 mm de 1,6 mm d'épaisseur et cylindre Ø=6 mm de 25 mm de hauteur.



*Figure II-24 : Description de la mini-presse à injecter –  
Vue générale (a) ; Pistolet chauffant (b) ; Moule conique (c)*

### II.3.2. Choix des paramètres de mise en œuvre

Les paramètres de mise en œuvre utilisés pour élaborer les mélanges à base de PA6 sont présentés en Figure II-25. Ils ont été déterminés de manière à obtenir un bon compromis entre dégradation du matériau et distribution des charges dans la matrice. En particulier, la température et le temps de séjour en extrudeuse ont été minimisés afin de limiter l'oxydation du matériau. L'utilisation d'une température  $T_3$  inférieure à  $T=240^\circ\text{C}$  conduit à une cristallisation dans la filière, cette partie du fourreau n'étant pas directement chauffée par les résistances thermiques (*i.e.*  $T_{\text{filière}} \approx T_3 - 15 \text{ K}$ ). De même, le PA6 a été systématiquement étuvé sous vide (durant 12 heures à  $80^\circ\text{C}$ ) avant mise en œuvre. Ceci permet de réduire les mécanismes d'hydrolyse de la matrice à l'état fondu. Dans tous les cas, l'extrusion a été réalisée sous un flux d'azote, de façon à limiter l'oxydation du polyamide.

Température d'extrusion (en $^\circ\text{C}$ )			Temps de séjour (en min)	Vitesse de rotation des vis (en tours.min $^{-1}$ )
$T_1$	$T_2$	$T_3$		
240	240	240	4	100

*Figure II-25 : Paramètres d'extrusion utilisés pour élaborer les formulations à base de PA6*

Les premiers essais de mise en œuvre de mélanges PA6/Gs et PA6/Ge ont révélé que la teneur effective en charge des formulations était bien inférieure à celle initialement incorporée (Figure II-27). Ceci confirme les observations réalisées au cours du procédé, à savoir un dégagement de charges vers l'extérieur du fourreau de la micro-extrudeuse. Cet effet est amplifié par le flux d'azote appliqué.

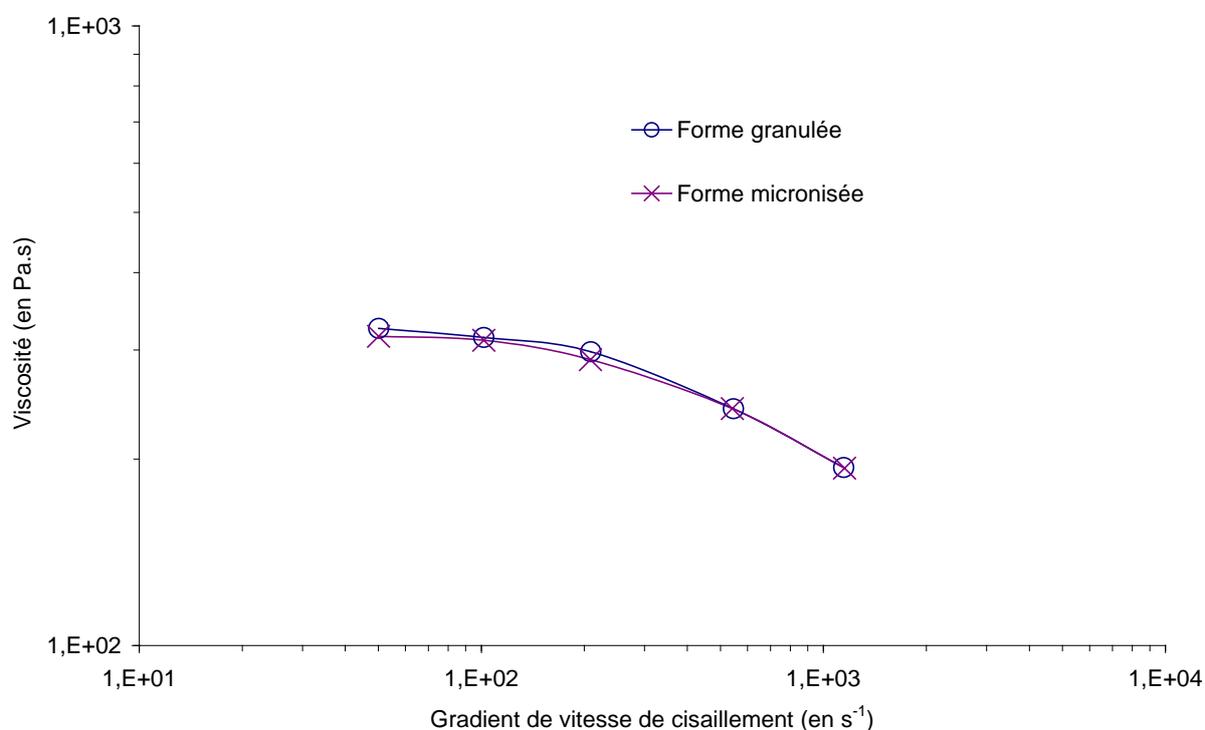
En parallèle, des formulations à base d'un polymère sous forme poudre et de graphite Gs ont été mises en œuvre dans les mêmes conditions. Les taux de charge mesurés sur les pièces injectées correspondent bien aux teneurs introduites initialement. Il est supposé que la forme pulvérulente de la matrice permet un contact plus intime avec la charge et une fusion plus rapide, ce qui limite le dégagement des charges vers l'extérieur du fourreau. La forme granulée du PA6 (échantillonnée par le fournisseur) ne semble donc pas adaptée à l'élaboration des mélanges dans cette configuration de mise en œuvre. Pour valider cette hypothèse, la matrice polyamide a été broyée dans l'azote liquide ( $D50 \approx 800\mu\text{m}$ ).

Le traitement de micronisation du PA6 est susceptible d'avoir un effet sur les propriétés physiques du matériau. Afin de vérifier ce point, les propriétés thermiques et rhéologiques des formes granulée et micronisée du PA6 ont été évaluées et comparées (Figure II-26). Les techniques de caractérisation utilisées sont décrites en Annexe B.

Forme du PA6	Température de cristallisation $T_c$ (en °C)		Enthalpie de cristallisation (en J.g <sup>-1</sup> )	Température de fusion $T_f$ (en °C)		Taux de cristallinité $X_c$ (en %)
	Onset	Max		Onset	Max	
Granulée	182 (±1)	173 (±1)	62 (±2)	216 (±1)	225 (±1)	26 (±2)
Micronisée	186 (±1)	176 (±1)	63 (±2)	214 (±1)	224 (±1)	26 (±2)

Note : Le taux de cristallinité  $X_c$  a été calculé en considérant l'enthalpie de fusion d'un PA6 totalement cristallin égale à 230 J.g<sup>-1</sup> [10].

(a)



(b)

Figure II-26 : Comportement thermique (mesuré par DSC) (a) et rhéologique (évalué par rhéométrie capillaire) (b) des formes granulée et micronisée du PA6

Comme l'indique la Figure II-26, les caractéristiques morphologiques et rhéologiques mesurées dans les deux cas sont très proches. Le traitement de micronisation semble donc avoir peu d'effets sur les propriétés physiques de la matrice polyamide.

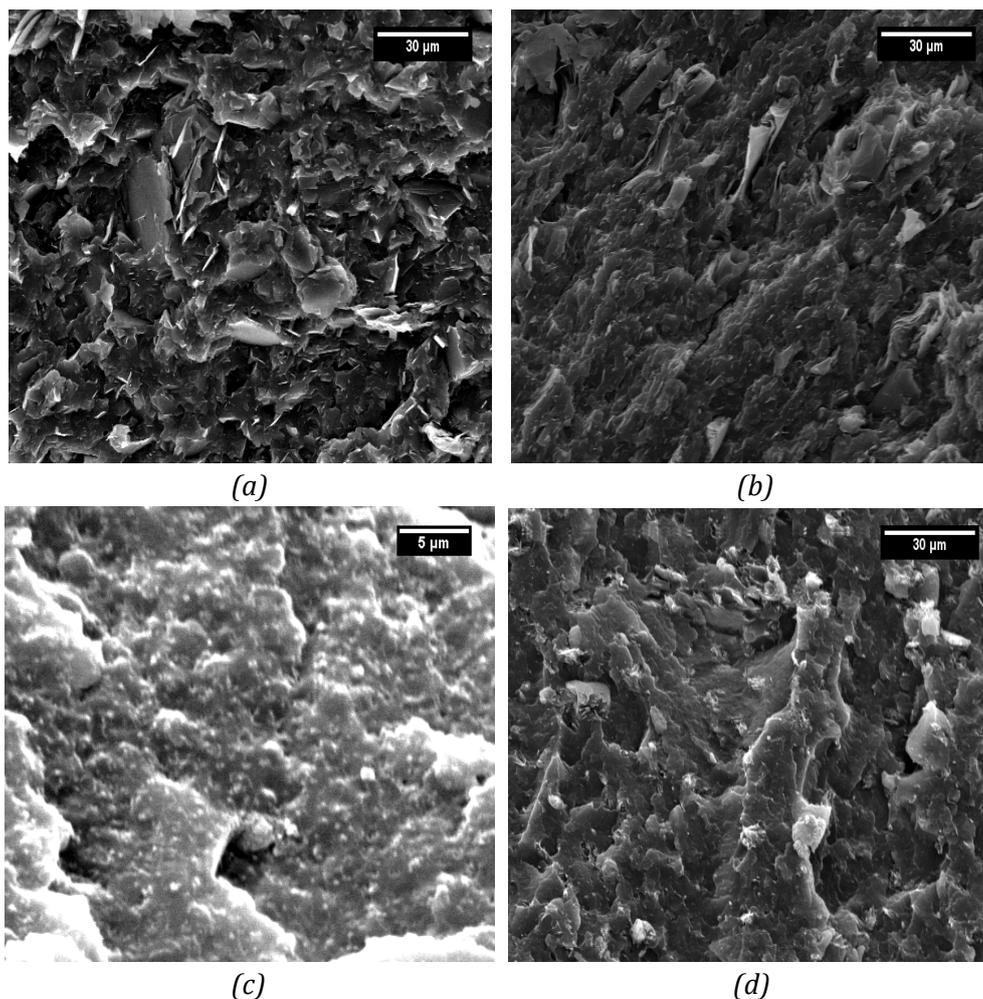
Les fractions massiques en charge (déterminées par ATG) de quelques mélanges mis en œuvre à partir de PA6 sous formes granulée et micronisée sont présentées en Figure II-27. Les résultats obtenus mettent en évidence l'intérêt d'utiliser le polymère sous forme poudre pour obtenir un matériau présentant un taux de charge conforme à celui attendu. C'est donc la forme micronisée qui a été employée dans ces travaux. Les analyses thermogravimétriques menées sur les différents mélanges montrent que, dans ce cas, les teneurs en charges sont conformes à celles attendues.

Charge	Fraction massique théorique	Fraction massique en charge	
		PA6 granulé	PA6 micronisé
Gs	5 %	2,0 %	4,5 %
	10 %	6,5 %	9,3 %
Ge	5 %	2,5 %	4,7 %
	10 %	5,6 %	8,9 %

*Figure II-27 : Teneur massique en charges de différentes formulations à base de PA6 sous forme granulée et sous forme micronisée*

Avec les paramètres choisis, le PA6, compte tenu de sa grande fluidité, s'extrude facilement (*i.e.* le couple nécessaire à la micro-extrudeuse pour assurer la mise en œuvre est faible). L'ajout de charges dans la matrice conduit à une augmentation de la viscosité du mélange et à une augmentation du couple d'extrusion. A ce titre, les graphites apparaissent comme les charges ayant le plus d'impact sur les propriétés rhéologiques du PA6. Pour des teneurs de 30 % en masse de graphite Gs et de 20 % en masse de graphite exfolié (Ge et nGe), le couple nécessaire pour l'extrusion devient supérieur aux capacités de l'appareillage (*i.e.* viscosité élevée). Ces formulations ont néanmoins pu être mises en œuvre en réduisant la vitesse de rotation des vis à 50 tours.min<sup>-1</sup>. Les mélanges contenant 30 % en masse de graphite exfolié Ge et nGe n'ont, quant à eux, pu être extrudés. Les formulations contenant jusqu'à 30 % en masse de PTFE et 25 % en masse de LCP ont pu être mises en œuvre sans difficulté majeure.

La morphologie des mélanges (observée sur les pièces injectées) montre que la distribution des charges dans la matrice est globalement homogène (Figure II-28). La présence d'agglomérats est assez rare. Dans le cas du PA6 chargé PTFE, on constate la présence de particules sub-micrométriques. Ceci signifie que le cisaillement induit par la bi-vis est suffisant pour désagréger la forme micronique dans laquelle les particules de polytétrafluoroéthylène sont fournies. *Les conditions d'extrusion choisies permettent donc une bonne dispersion des charges dans la matrice.*



*Figure II-28 : Morphologie des mélanges PA6/Gs-20 (a), PA6/Ge-10 (b), PA6/PTFE-30 (c) et PA6/LCP-15 (d) – Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB)*

Les paramètres utilisés pour l'injection des formulations PA6 sont présentés en Figure II-29.

	Température du mélange (en °C)	Température du moule (en °C)	Remplissage		Compactage		Maintien	
			P <sub>1</sub> (en bar)	t <sub>1</sub> (en s)	P <sub>2</sub> (en bar)	t <sub>2</sub> (en s)	P <sub>3</sub> (en bar)	t <sub>3</sub> (en s)
Cas général	240	70	4	2	5	3	5	3
<i>Cas particuliers</i>								
PA6/Gs-20 et PA6/LCP-25	240	70	6	2	7	3	7	3
PA6/Gs-30 PA6/Ge-10 et PA6/Ge-20 PA6/nGe-10 et PA6/nGe-20	240	70	7	2	8	3	8	3

*Note :* P<sub>i</sub> et T<sub>i</sub> correspondent aux pressions et aux temps associés à chaque phase du process d'injection

*Figure II-29 : Paramètres d'injection utilisés pour mettre en forme les formulations à base de PA6*

La température du moule a été choisie de façon à permettre un démoulage aisé des pièces ( $T_{\text{moule}} > T_g(\text{PA6})$ ). Compte tenu de la viscosité plus élevée de certaines formulations chargées, il a été nécessaire d'accroître les pressions  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_3$  afin de remplir totalement l'empreinte (sans modification des temps  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$ ). Dans l'ensemble, les paramètres de mise en forme choisis permettent d'obtenir des pièces totalement remplies avec une dégradation limitée (temps de cycle minimisé). A ce titre, l'injection a été réalisée immédiatement après avoir recueilli le mélange extrudé dans le pistolet chauffant.

### II.3.3. Nomenclature adoptée

La Figure II-30 regroupe la nomenclature adoptée pour les différents constituants utilisés dans cette étude.

	Dénomination	Nomenclature
Matrice	Polyamide 6	PA6
Charges	Graphite non traité	Gs
	Graphite exfolié	Ge
	Nano-graphite exfolié	nGe
	Graphite Gs exfolié	Gse
	Poudre de polytétrafluoroéthylène	PTFE
	Particules de P(pHBA)	LCP
Stabilisants thermiques	Antioxydant phénolique à encombrement stérique	Phe
	Amine aromatique	AA
	Ester de phosphite	Pho

*Figure II-30 : Nomenclature utilisée pour les matériaux de l'étude*

Dans la désignation des formulations, chaque constituant sera séparé par « / » et les charges, stabilisants (ou mélange de stabilisants) seront suivis de leur fraction massique d'incorporation. Ainsi, pour une formulation constituée de PA6, de 20 % en masse de graphite non traité et de 5% en masse d'un mélange d'antioxydants (phénolique / phosphite), on notera : PA6/Gs-20/(Phe/Pho)-5.

## Références bibliographiques

- [1] ASTM International. Standard Test Method for Compatibility of Materials with Liquid Oxygen (Impact Sensitivity threshold and Pass-Fail techniques). D2512-95, **2002**, 13 pages.
- [2] GERZESKI R. Hertzian Fracture, Kinetic Friction and the Mechanical Impact LOX Compatibility Testing of Polymers and Polymer Matrix Composites. Journal of ASTM International, **2006**, vol. 3, n° 10, 33 pages.
- [3] Wendell Hull & Associates – Forensic Engineering & Oxygen Safety Experts. Disponible sur : <<http://www.wendellhull.com/>>
- [4] GERZESKI R. Improving the D2512 LOX Compatibility of composites by using thermally conductive graphite fibers [en ligne]. Wright-Patterson : Air Force Research Lab, **2005**, 854 pages.
- [5] BRANDRUP J., IMMERGUT E. H., GRULKE E.A., ABE A., BLOCH D.R. Polymer Handbook. 4th edition. New York : John Wiley & Sons, **1999**, 2336 pages.
- [6] MASSEY L.K. Permeability properties of plastics and elastomers : A guide to packaging and barrier materials. New York : Plastic Design Library, **2003**, 601 pages.
- [7] TROTIGNON J-P., VERDU J., DOBRACZYNSKI A., PIPERAUD M. Précis de Matières Plastiques – Structures-Propriétés, Mise en œuvre, Normalisation. Edition mise à jour. Paris : Nathan, **2006**, 240 pages.
- [8] GUERIN Bernard. Polyamides PA. **In** : Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1994**, 24 pages.
- [9] SPENCE A.G., CRAWFORD R.J. The Effect of Processing Variables on the Formation and Removal of Bubbles in Rotationally Molded Products. Polymer Engineering & Science. **2004**, Vol. 36, N°7, pp. 993-1009.
- [10] WUNDERLICH B. Equilibrium melting. **In** : Macromolecular Physics - Volume 3 : Crystal Melting. New York : Academic Press, **1980**, pp. 1-127.
- [11] UHL F.M., YAO Q., NAKAJIMA H., MANIAS E., WILKIE C.A. Expandable graphite / polyamide-6 nanocomposites. Polymer degradation and stability. **2005**, vol. 89, n°1, pp. 70-84.
- [12] WYPYCH G. Handbook of fillers. 2<sup>nd</sup> edition. Toronto : ChemTec, **1999**, 910 pages.
- [13] DEBELAK B., LAFDI K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. Carbon. **2007**, vol. 45, n°9, pp. 1727-1734.

- [14] YU A., RAMESH P., ITKIS M.E., BEKYAROVA E., HADDON R.C. Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Materials. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2007**, vol. 111, n°21, pp. 7565-7569.
- [15] KALAITZIDOU K., FUKUSHIMA H., DRZAL L.T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon*. **2007**, vol. 45, n°7, pp. 1446-1452.
- [16] SAMYN P., SCHOUKENS G. On the efficiency of internal lubricants for polymers under different sliding conditions. *Journal of Vinyl & Additive Technology*. **2008**, vol. 14,3, pp. 126-135.
- [17] SALMON E., WEHLING C. Fighting friction and winning the war against wear. *Compounding World [en ligne]*. **2010**, pp. 4-8. Disponible sur : <<http://www.compoundingworld.com/>>
- [18] KRUPA I., CHODAK I. Physical properties of thermoplastic / graphite composites. *European polymer journal*. **2001**, vol. 37, n°11, pp. 2159-2168.
- [19] FUKUSHIMA H., DRZAL L.T., ROOK B.P., RICH M.J. Thermal Conductivity of exfoliated graphite nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2006**, vol. 85, n°1, pp. 235-238.
- [20] STANJEK H., HÄUSLER W. Basics of X-Ray Diffraction. *Hyperfine Interactions*. **2004**, vol. 154, n°1-4, pp. 107-119.
- [21] LONG C-G., WANG X-Y. Wear and mechanical properties of Ekonol / G / MoS2 / PEEK composites. *Journal of Materials Science*. **2004**, vol. 39, n°4, pp. 1499-1501.
- [22] LONG C-G., LIU W-X., WANG X-Y. Studies on POM / graphite / Ekonol composites. *Bulletin of Material Science*. **2003**, vol. 26, n°6, pp. 575-578.
- [23] YANG T., YE L., SHU Y. Thermal stabilization effect of biphenol monoacrylate on polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*. **2008**, vol. 110, n°2, pp. 85-863.
- [24] LA MANTIA F.P., LO COCO R., TZANKOVA DINTCHEVA N. Thermo- and photo-oxidative stability and improved processability of polyamide stabilized with a new functional additive. *Polymers for advanced technologies*. **2005**, vol. 16, n°5, pp. 357-361.
- [25] GIROIS Stéphane. Stabilisation des plastiques - Principes généraux. **In**: *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2004**, 17 pages.
- [26] LANSKA Bozena. Stabilization of polyamides - I. The efficiency of antioxidants in polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*. **1996**, vol. 53, n°1, pp. 89-98.
- [27] FORNES T.D., YOON P.J., PAUL D.R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon6 / clay nanocomposites. *Polymer*. **2003**, vol. 44, n°24, pp. 7545-7556.

**[28]** AFNOR. Plastiques - Détermination des propriétés en traction – Partie 2 : Conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion. ISO 527-2, **1993**, 13 pages.



## **Chapitre III**

# **Compatibilité à l'oxygène liquide des matériaux polymères**



## Sommaire du chapitre III

<b>III.1. Modification de la compatibilité au LOX selon le modèle de Gerzeski</b>	<b>94</b>
.....	
III.1.1. Détermination du coefficient de frottement des matériaux .....	94
III.1.1.1. Mise en place d'un dispositif de mesure du coefficient de frottement.....	94
III.1.1.2. Détermination du coefficient de frottement.....	99
III.1.1.3. Effet de la rugosité des surfaces en contact.....	108
III.1.2. Conductivité thermique des matériaux.....	113
III.1.2.1. Chaleur spécifique .....	113
III.1.2.2. Diffusivité thermique.....	115
III.1.2.3. Densité.....	117
III.1.2.4. Conductivité thermique.....	118
III.1.3. Impact mécanique dans l'oxygène liquide .....	119
III.1.3.1. Résultats obtenus.....	119
III.1.3.2. Etude des résidus impactés .....	121
III.1.3.3. Interprétation des résultats selon le modèle de Gerzeski.....	127
<b>III.2. Recherche des paramètres affectant la compatibilité à l'oxygène liquide des matériaux polymères.....</b>	<b>130</b>
III.2.1. Paramètres liés à l'échantillonnage .....	130
III.2.1.1. Procédé de mise en œuvre des échantillons.....	130
III.2.1.2. Procédure de préparation des échantillons.....	133
III.2.2. Paramètres liés au matériau.....	136
III.2.2.1. Propriétés de résistance à l'oxydation .....	136
III.2.2.2. Comportement viscoélastique – Dissipation mécanique.....	139
III.2.2.3. Structure chimique du matériau .....	141
<b>III.3. Conclusions .....</b>	<b>144</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>147</b>



## Chapitre III : Compatibilité à l’oxygène liquide des matériaux polymères

Le développement d’un matériau compatible à l’oxygène liquide (LOX) selon le test d’impact décrit dans la norme ASTM D2512 [1] constitue l’un des défis majeurs de ce travail de recherche. Comme nous l’avons vu au chapitre I, les polymères présentent, de manière générale, une faible capacité à satisfaire ce type d’essais.

Précédemment, une revue de la compréhension des mécanismes de compatibilité intervenant dans le cas des matériaux polymères a été menée. Parmi les travaux portant sur cette thématique, le modèle prédictif proposé par R. Gerzeski [2] semble donner une explication réaliste des phénomènes se produisant lors de l’impact mécanique dans l’oxygène liquide.

Ce chapitre traitera, dans un premier temps, des travaux de modification d’une matrice thermoplastique menés dans l’optique d’améliorer sa compatibilité au LOX. Le raisonnement s’appuie sur le modèle de Gerzeski. Dans une seconde partie, il s’agira de déterminer l’influence que peuvent avoir différents paramètres, sur les résultats du test ASTM D2512. Celle-ci est destinée à acquérir une meilleure compréhension des mécanismes d’incompatibilité rencontrés.

### III.1. Modification de la compatibilité au LOX selon le modèle de Gerzeski

Dans cette première partie, le coefficient de frottement et la conductivité thermique des mélanges à base de PA6 seront évalués. Ces résultats seront ensuite corrélés à ceux obtenus en termes de compatibilité au LOX puis interprétés.

#### III.1.1. Détermination du coefficient de frottement des matériaux

Lors de l’impact mécanique dans l’oxygène liquide, deux couples de matériaux sont susceptibles d’interagir en frottement : « acier / polymère » (contact impacteur / matériau) et « polymère / polymère » (cas des résidus du matériau impacté). Ces deux configurations ont donc été évaluées dans les travaux présentés ci-après.

##### III.1.1.1. Mise en place d’un dispositif de mesure du coefficient de frottement

Deux types de coefficient de frottement peuvent être définis (leurs expressions sont rappelées en Équation III-1) :

- Frottement statique : Il correspond à la résistance qu’il faut vaincre au début du mouvement de glissement pour activer le déplacement.
- Frottement dynamique : Il correspond à la résistance qui subsiste pendant le mouvement de glissement à une vitesse donnée.

La valeur du coefficient de frottement est généralement comprise entre 0 et 1.

$$\mu_S = \frac{F_S}{F_P} \qquad \mu_D = \frac{F_D}{F_P}$$

$\mu_S$  est le coefficient de frottement statique

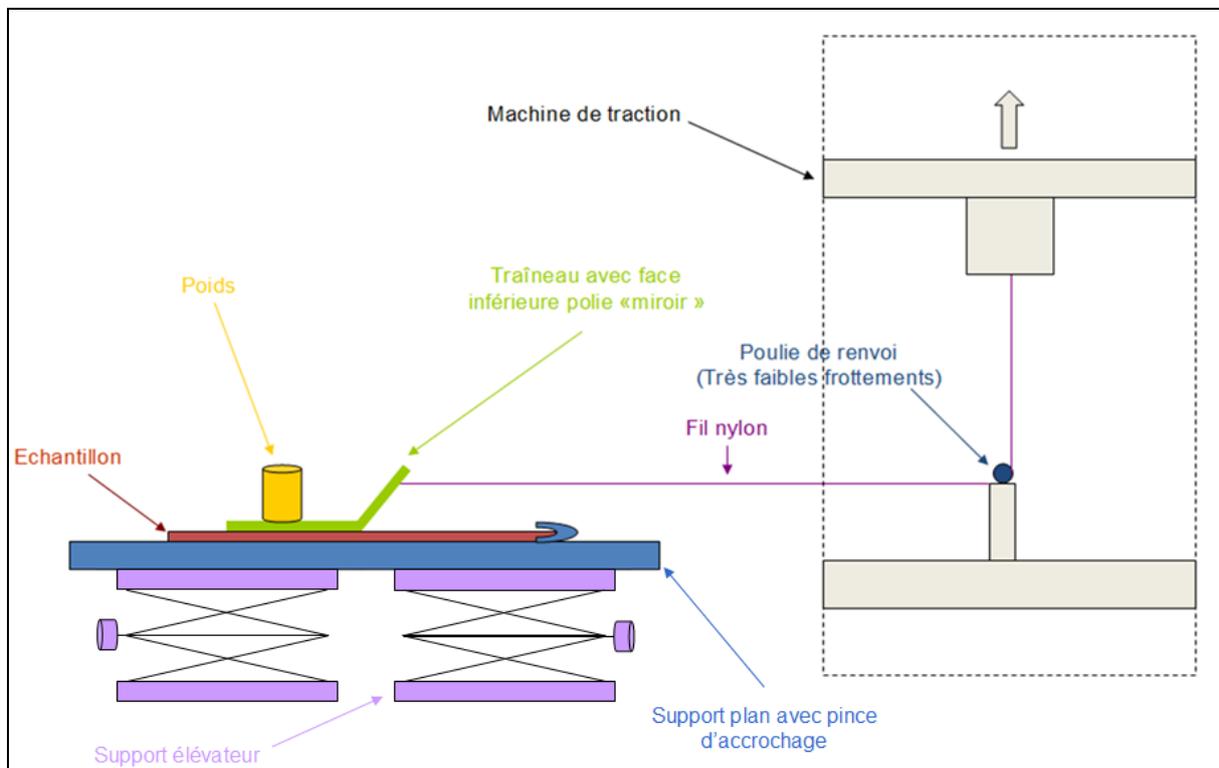
$\mu_D$  est le coefficient de frottement dynamique

$F_P$  est la force de pression (perpendiculaire aux surfaces en contact)

$F_S$  et  $F_D$  sont les forces tangentielles s'appliquant à l'interface

*Équation III-1 : Définition des coefficients de frottement statique et dynamique*

Les relations tribologiques utilisées dans le modèle proposé par Gerzeski font intervenir le coefficient de frottement dynamique  $\mu_D$ . Afin d'accéder à ces valeurs dans le cas des mélanges à base de PA6, un dispositif de mesure dédié a été conçu et mis en place (Figure III-1). Il repose sur les prescriptions définies dans les normes ISO 8295 et ASTM D1894 [3 ; 4]. Son principe consiste à mesurer la force nécessaire pour déplacer une surface sur une autre. La nature de ces surfaces est fonction du type de contact que l'on souhaite caractériser (« acier / polymère » ou « polymère / polymère »). Ce dispositif est aussi connu sous le nom de « test du mobile ».



*Figure III-1 : Schéma du dispositif mis en place pour le test du mobile*

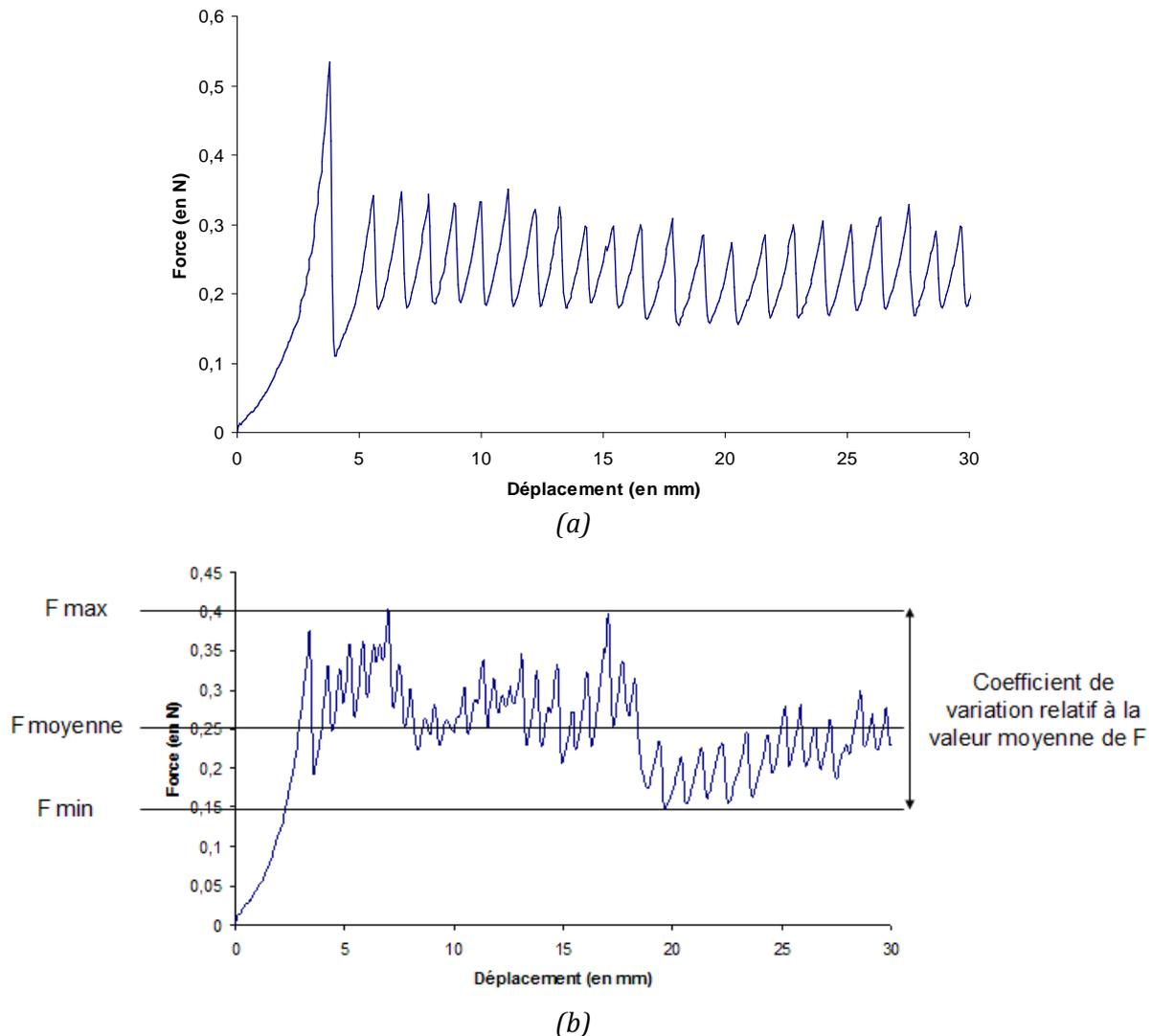
En pratique, l'échantillon à caractériser est placé sur un support plan et maintenu à l'aide d'une pince. Un traîneau métallique (pouvant être lesté d'un poids) est tracté le long de l'échantillon par l'intermédiaire d'une machine de traction. Le mouvement de la traverse de traction est transmis au traîneau grâce à un fil nylon. Ce dernier est supposé indéformable au vue des contraintes mises en jeu. Une poulie (munie d'un axe présentant des frottements très faibles afin de ne pas fausser la mesure de force) permet de transmettre le mouvement vertical de la machine de traction au mouvement horizontal du traîneau. Deux supports élévateurs sont réglés de façon à assurer une parfaite horizontalité de l'échantillon. Cette condition est systématiquement vérifiée pour chaque essai, à l'aide d'un niveau de précision. L'ensemble est

placé sur une table à vérin, de manière à ce que le fil nylon soit horizontal entre le mobile et la poulie.

L'évolution de la force  $F$  nécessaire au mouvement du traîneau est suivie en fonction du déplacement, grâce au logiciel pilotant le banc de traction (MTS/2M). Compte tenu des faibles forces mises en jeu, une cellule dynamométrique de faible capacité (*i.e.* 10 N) a été utilisée afin de mesurer la force avec une plus grande précision. Connaissant la masse du traîneau (et du poids éventuellement placé à l'intérieur), il est ainsi possible de déterminer le coefficient de frottement de la surface métallique sur l'échantillon polymère. Une variante consiste à revêtir la face inférieure du traîneau, d'un échantillon polymère de même nature que celui fixé sur le support. On détermine ainsi le coefficient de frottement « polymère / polymère ».

L'impacteur utilisé pour le test mécanique dans l'oxygène liquide est réalisé avec un acier inoxydable traité thermiquement (AMS 5643D) et possède une surface inférieure présentant une grande qualité de polissage (*i.e.* électrolytique). De manière à se rapprocher de ces conditions d'essais, des efforts ont été réalisés pour obtenir cette qualité d'acier, malheureusement, sans succès. Afin d'avoir un état de surface similaire, le choix s'est donc porté sur un acier inoxydable poli « miroir » pour réaliser le traîneau.

Dans chacun des cas, les courbes  $F=f(\text{déplacement})$  présentent l'allure décrite en Figure III-2 (a). Le premier pic est attribué au frottement statique. La force maximale associée permet de déterminer le coefficient de frottement  $\mu_s$ . Au-delà de ce pic, la force  $F$  chute brutalement, ce qui correspond au début du mouvement de glissement du mobile. On observe ensuite une évolution de la force en « dents de scie » (mouvement saccadé du traîneau). Cette partie de la courbe est associée au calcul du coefficient de frottement dynamique. En fait, le mouvement du traîneau se compose d'une succession d'adhésion et de glissement (phénomène de « stick-slip »). En effet, la force augmente (adhésion) jusqu'au moment où elle est suffisamment importante pour activer le mouvement du mobile. Dès cet instant, la force mesurée chute (glissement) jusqu'à ce que le traîneau adhère à nouveau à l'échantillon. La détermination de  $F_D$  s'effectue en prenant la valeur moyenne de force dans cette seconde partie de la courbe [4]. Dans certains cas, on observe des variations importantes de la force mesurée (Figure III-2 (b)). Celles-ci sont probablement liées à des hétérogénéités de surface de l'échantillon. Les variations de force autour de la valeur moyenne permettent de calculer le coefficient de variation associé.



**Figure III-2 : Allure d'une courbe  $F=f(\text{déplacement})$  obtenue avec le test du mobile pour un échantillon de faible rugosité de surface ( $R_a \approx 2 \mu\text{m}$ ) (a) et pour un échantillon présentant des hétérogénéités de surface (b)**

Afin de valider la méthodologie expérimentale, les coefficients de frottement ont été déterminés sur des matériaux commerciaux, parmi lesquels, du polycarbonate (PC) et des polymères à cristaux liquides (LCP) non chargé et chargé fibre de verre ou PTFE, utilisés sous forme de plaques injectées. Les résultats obtenus sont en accord avec les données des fournisseurs. De plus, les coefficients de variation associés à ces valeurs sont du même ordre de grandeur voire inférieurs à ceux attendus dans les normes (*i.e.* 15 %)[3 ; 4].

L'influence sur la valeur de  $\mu_D$ , de la masse du traîneau et de la vitesse d'essai a également été évaluée. Ces deux paramètres influent de façon très faible sur les résultats obtenus, comme l'indique la Figure III-3. Ils ont été choisis égaux à 200 grammes et  $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement (conditions prescrites dans la norme ISO 8295 [3]). Notons que les masses et vitesses choisies sont a priori très inférieures à celles susceptibles d'être exercées lors de l'impact dans le LOX. Celles-ci, et notamment la vitesse d'essai, sont limitées dans cette étude par les caractéristiques techniques du matériel utilisé (*i.e.* banc de traction).

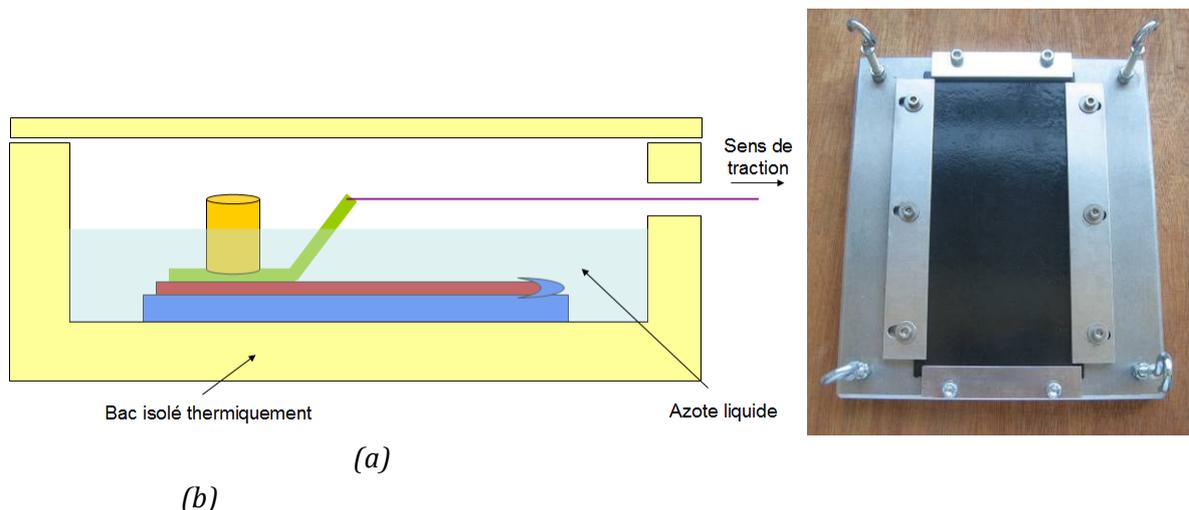
Matériau	Coefficient de frottement $\mu_D$ théorique	Coefficient de frottement $\mu_D$ mesuré					
		Vitesse d'essai : 100 mm.min <sup>-1</sup>		Masse du traîneau : 200 g			
		Masse du traîneau		Vitesse d'essai (en mm.min <sup>-1</sup> )			
		200 g	14 kg	10	100	150	500
LCP non chargé	/	0,12 (±0,01)	0,11 (±0,01)	/	0,12 (±0,01)	/	/
LCP chargé fibres de verre	0,14	0,11 (±0,01)	0,12 (±0,01)	0,11 (±0,01)	0,11 (±0,01)	0,10 (±0,01)	0,11 (±0,01)
LCP chargé PTFE	0,11	0,11 (±0,02)	0,11 (±0,02)	/	0,11 (±0,02)	/	/
PC	0,30	0,31 (±0,02)	0,29 (±0,04)	/	0,31 (±0,02)	/	0,33 (±0,04)

**Note :** Les coefficients de frottement « théoriques » présentés dans ce tableau sont ceux trouvés dans les fiches techniques des matériaux utilisés pour cette étude.

*Figure III-3 : Influence de la masse du traîneau et de la vitesse d'essai sur la valeur de  $\mu_D$  mesurée à température ambiante*

La détermination du coefficient de frottement a été réalisée à la fois aux températures ambiante et cryogénique. Dans ce dernier cas, des difficultés ont été rencontrées pour obtenir des mesures correctes. Les premiers essais ont été effectués en enceinte thermostatée à T=-150°C. Cependant, l'humidité présente à l'intérieur de l'enceinte conduit à la formation d'une couche de givre à la surface de l'échantillon. Le coefficient de frottement mesuré est donc en partie associé au couple « acier / givre ».

Afin de remédier à ce problème, un dispositif (Figure III-4 (a)) a été conçu de façon à mesurer  $\mu_D$  pour un couple de matériaux plongés dans l'azote liquide (T<sub>ébullition</sub>=-196°C). Il s'agit, en fait, d'un bac isolé thermiquement, dans lequel est placé une partie du dispositif du test du mobile.



*Figure III-4 : Coupe schématique du dispositif élaboré pour le test du mobile à température cryogénique (a) et système de fixation de l'éprouvette (b).*

Les premiers essais avec ce dispositif ont soulevé le problème de la déformation de l'échantillon liée à la réduction de température. Un système de fixation de l'éprouvette a donc été conçu et usiné, afin de « plaquer » l'échantillon sur le support (Figure III-4 (b)). Ainsi, l'éprouvette est encastrée par ses bords. Suivant les formulations testées, on constate tout de même une légère déformation de l'échantillon dans sa partie centrale, lorsqu'il se trouve plongé dans l'azote liquide.

### III.1.1.2. Détermination du coefficient de frottement

Les propriétés des mélanges à base de PA6 ont été évaluées sous forme de plaques de 1 mm d'épaisseur obtenues par compression. Les paramètres de mise en œuvre utilisés sont précisés en Figure III-5. Seule la face présentant la rugosité la plus faible ( $R_a$  de quelques microns) a été caractérisée. Pour chaque éprouvette, plusieurs mesures ont été effectuées afin de confirmer les valeurs de  $\mu_D$  obtenues. Trois plaques différentes ont, au minimum, été évaluées pour chaque formulation.

	Température (en °C)	Durée de compression (en s)	Pression (en bars)	Durée de refroidissement sous presse froide (en s)
PA6 et PA6/charges	280	180	20	90
PA66/GF-30	300	180	20	90

*Note :* La matière (sous forme micronisée) est placée entre deux plaques métalliques reposant sur un gabarit de 1 mm d'épaisseur. L'une des plaques métalliques est recouverte d'un tissu à base de PTFE, permettant un démoulage aisé. L'autre plaque est revêtue d'un film polyimide, ce qui confère à l'échantillon, une faible rugosité. C'est cette face qui a été caractérisée en frottement.

*Figure III-5 : Paramètres utilisés pour la mise en forme par compression des plaques*

Les deux types de contact (*i.e.* « acier / polymère » et « polymère / polymère ») ont été caractérisés. Toutefois, une attention particulière a été portée au coefficient de frottement « polymère / polymère » qui semble être le paramètre le plus pertinent lors de l'impact dans l'oxygène liquide [2]. Pour rappel, l'objectif de ces travaux est de réduire le coefficient de frottement dynamique de la matrice.

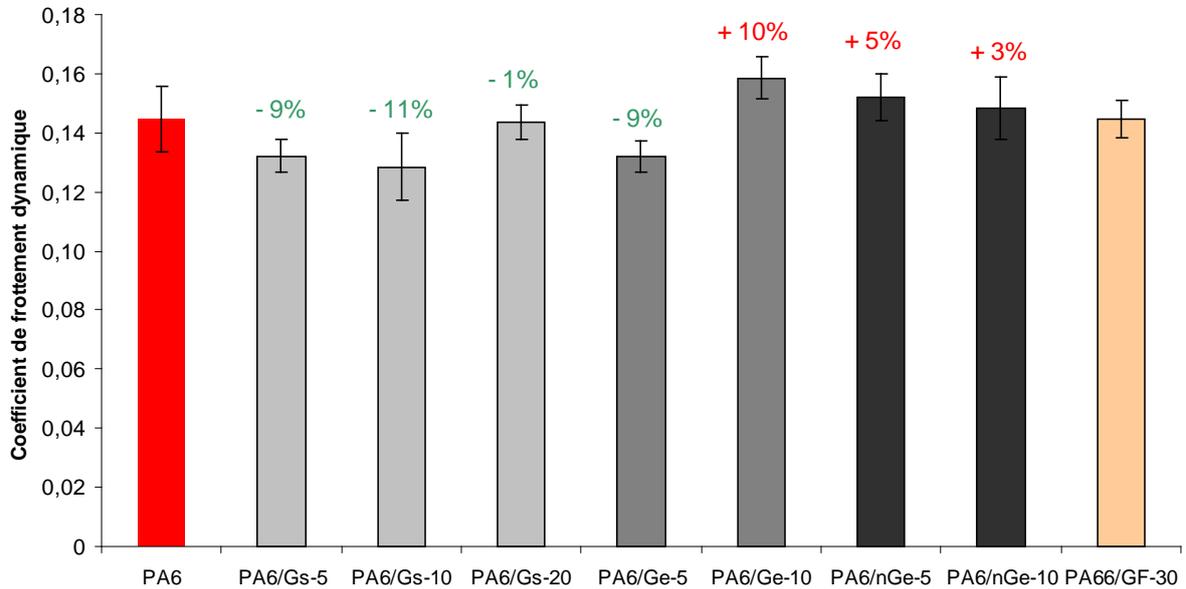
Pour compléter cette étude, un polyamide 6,6 contenant 30 % en masse de fibres de verre (noté PA66/GF-30 dans la suite de cette partie) a également été caractérisé. Lors d'une étude réalisée en 2008 par Astrium, un certain nombre de matériaux ont été évalués avec le test de compatibilité au LOX, parmi lesquels des polymères à cristaux liquides (LCP) vierge et chargés. Les résultats montrent que le LCP chargé fibres de verre présente une réactivité très importante (*i.e.* 15 réactions / 20 impacts) comparée à la matrice vierge (1 réaction / 20 impacts). Dans ces travaux, nous avons souhaité vérifier si l'ajout de fibres de verre au sein d'un matériau polyamide engendre le même comportement. Le PA66/GF-30 a donc été caractérisé au niveau tribologique ainsi qu'en termes de compatibilité au LOX (*cf.* III.1.3).

#### *a) Température ambiante*

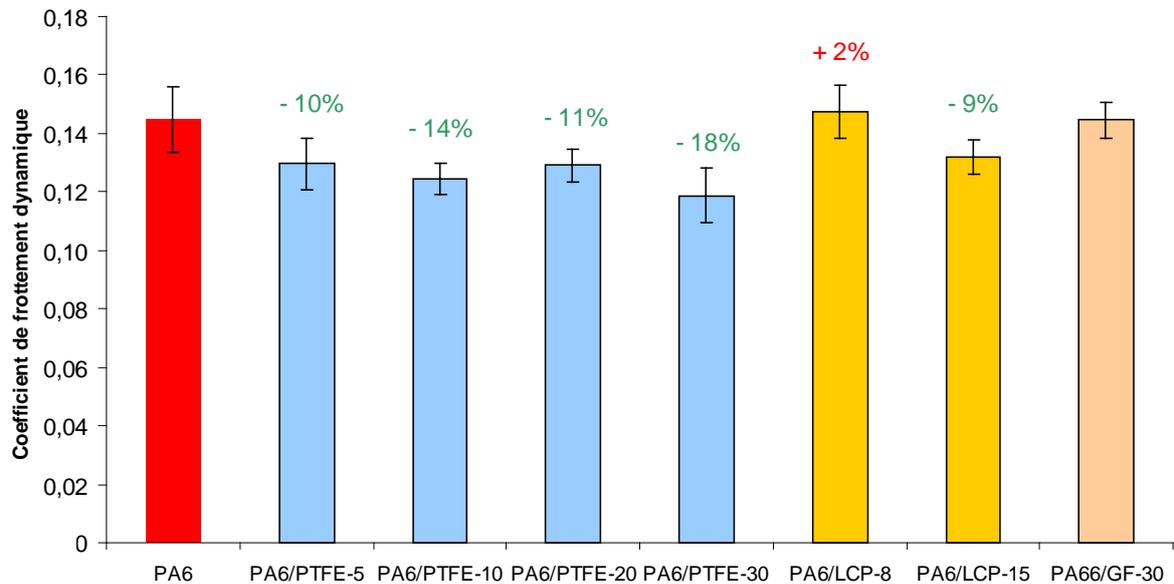
Les échantillons ont été caractérisés, sans séchage préalable. Les mesures ont été effectuées à une température  $T=19^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ) et une hygrométrie relative de 25 % ( $\pm 5$  %).

### a.1) Frottement « acier / polymère »

La Figure III-6 présente les coefficients de frottement dynamique du couple « acier / polymère » pour les différents systèmes mis en œuvre.



(a)



(b)

**Note :** Les valeurs situées au dessus des barres de chaque histogramme correspondent aux variations de la caractéristique mesurée par rapport au PA6 seul. Cette remarque est valable pour l'ensemble des figures présentées dans cette partie.

**Figure III-6 : Coefficient de frottement dynamique « acier / polymère », mesuré à température ambiante, des formulations PA6/graphite (a), PA6/PTFE et PA6/LCP (b)**

Le coefficient de frottement rapporté pour le couple « PA6 / acier » est de l'ordre de 0,15 à 0,25, en conditions sèches [5 ; 6 ; 7]. La valeur mesurée ici (*i.e.*  $\mu_D \approx 0,14$ ) semble donc cohérente. Le coefficient de frottement associé au PA66/GF-30 est en revanche largement inférieur aux données des fiches techniques (*i.e.*  $\mu_D \approx 0,45-0,5$ ). Il faut faire preuve de prudence lorsque l'on compare des caractéristiques tribologiques puisque les conditions d'essais (nature du second corps en frottement, température, vitesse, force normale appliquée...) peuvent fortement influencer sur les résultats obtenus. Ces informations sont rarement détaillées de façon précise.

Globalement, la reproductibilité associée à ces mesures est relativement bonne (coefficients de variation inférieurs à 10 %). Les variations de force de frottement autour de la valeur moyenne dans la partie dynamique sont de l'ordre de 15 %.

L'incorporation de graphite et de LCP dans le PA6 modifie peu son coefficient de frottement avec l'acier (variations de  $\pm 10$  % par rapport à la matrice non chargée). De façon étonnante, une augmentation de  $\mu_D$  est observée avec les références PA6/nGe, PA6/Ge-10 et dans une moindre mesure, avec le PA6/LCP-8. Les travaux de Kang *et al.* [8] mettent en évidence la même tendance avec les mélanges PA6/graphite mais aucune explication n'est fournie quant à l'origine de ce phénomène. Du-Xin *et al.* montrent également que le coefficient de frottement du PA6 n'est pas réduit (il augmente même pour certaines compositions) pour des taux de graphite allant jusqu'à 10 % en masse [9]. Les auteurs supposent que cette tendance est liée au fait que la charge réduit la dureté du composite. De ce fait, l'aire de contact entre les deux corps glissants augmente, ce qui accroît le coefficient de frottement [9]. Cette explication paraît étonnante puisqu'intuitivement, on s'attend à ce que l'ajout de graphite augmente la dureté du polymère. Des mesures de dureté (Shore D) ont ainsi été effectuées sur les plaques caractérisées et montrent bien une augmentation de la dureté quelque soient le type de charges incorporées (Figure III-7).

Etant donné que les graphites exfoliés Ge et nGe ne réduisent pas le coefficient de frottement de la matrice, on suppose que ces charges ne migrent pas suffisamment en surface du matériau lors de la mise en œuvre par voie fondu. En effet, celles-ci engendrent une forte augmentation de la viscosité du matériau (*cf.* Chapitre IV) et sont, de fait, moins mobiles dans la matrice.

	Dureté Shore D
PA6	67
PA6/Gs-5	71
PA6/Gs-10	71
PA6/Gs-20	71
PA6/Ge-5	71
PA6/Ge-10	71
PA6/nGe-5	71
PA6/nGe-10	71

*Figure III-7 : Duretés Shore D moyennes mesurées sur les plaques caractérisées en frottement*

Les particules de PTFE apparaissent comme étant les charges les plus efficaces pour la réduction du coefficient de frottement du couple « PA6 / acier ». La meilleure performance est obtenue avec la formulation PA6/PTFE-30. Cependant, l'effet sur  $\mu_D$  est faible comparé à celui attendu. Du-Xin *et al.* ont déterminé un coefficient de frottement « acier / polymère » de l'ordre de 0,05 par ajout de 10 % en masse de PTFE dans le PA6 [9]. Les résultats obtenus ici peuvent être liés au fait que le PTFE ne migre pas complètement en surface et ne modifie donc pas les propriétés tribologiques du matériau. Afin de vérifier cette hypothèse, les énergies de surface de ces formulations ont été mesurées à l'aide de la technique de la goutte sessile (*cf.* Annexe B) et les résultats sont présentés en Figure III-8.

Référence	Energie de surface (en mJ.m <sup>-2</sup> )		
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s^T$
PA6	38,2	9,9	48,1
PTFE	21	0,3	21,3
PA6/PTFE-5	37,9	9,7	47,6
PA6/PTFE-10	37,6	7,8	45,4
PA6/PTFE-20	36,5	7,7	44,2
PA6/PTFE-30	36,1	7,6	43,7

*Figure III-8 : Energies de surface des formulations PA6/PTFE*

Comme l'indique la Figure III-8, le PTFE tend à réduire l'énergie de surface totale et notamment la composante polaire du PA6, d'autant plus que la fraction massique en charge est élevée. Ceci est cohérent compte tenu du caractère largement hydrophobe du PTFE. Toutefois, compte tenu de la grande différence d'énergie de surface entre le PTFE et le PA6, une diminution plus importante de l'énergie de surface de ces mélanges était attendue. Song *et al.* [10] ont montré qu'en ajoutant 30 % en masse de PTFE au PA6, la tension superficielle totale est réduite d'environ 30 % par rapport à la matrice seule (la composante dispersive  $\gamma_s^d$  étant peu influencée). Ces résultats confirment le fait que la charge n'a pas migré complètement en surface du matériau puisque la réduction de  $\gamma_s^T$  est d'à peine 10 % avec l'ajout de 30 % en masse de PTFE.

Compte tenu des écarts-types associés aux mesures, on peut globalement considérer que les charges introduites dans le PA6 présentent un intérêt très limité dans la réduction du coefficient de frottement avec l'acier, à température ambiante.

a.2) Frottement « polymère / polymère »

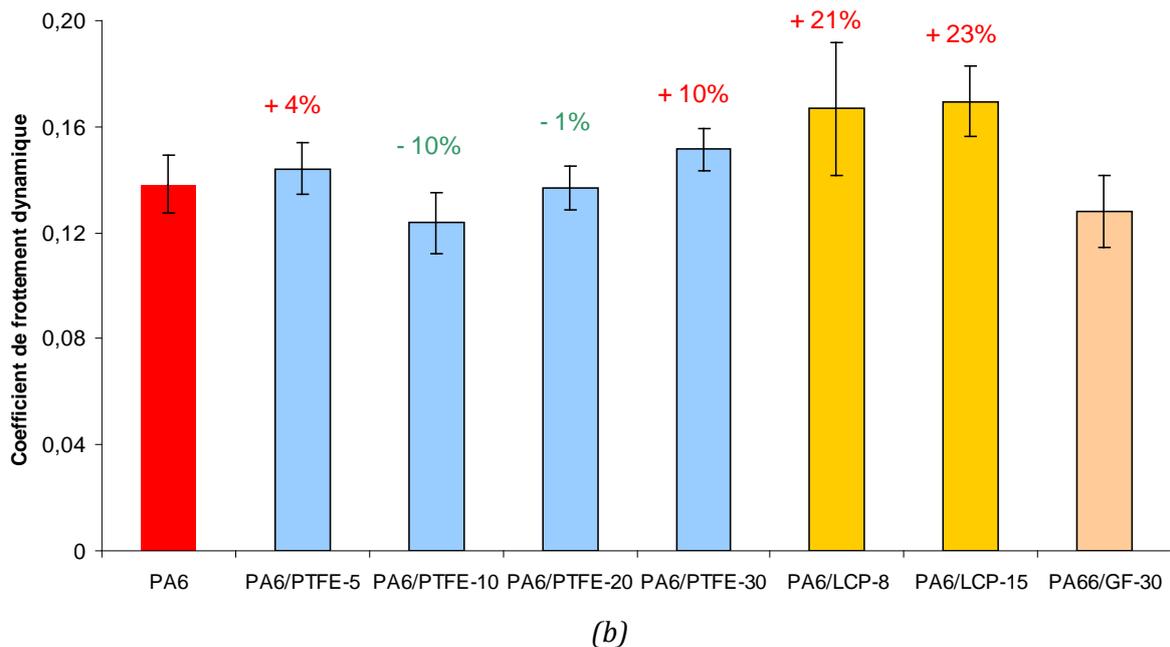
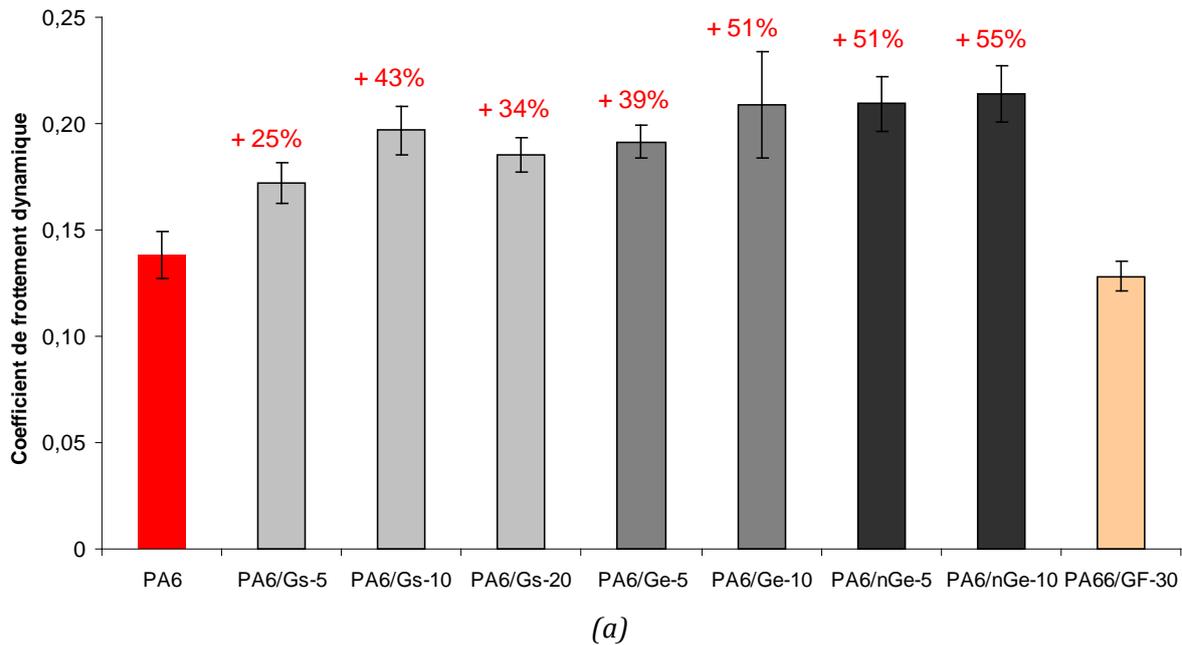


Figure III-9 : Coefficient de frottement dynamique « polymère / polymère », mesuré à température ambiante, des formulations PA6/graphite (a) PA6/PTFE et PA6/LCP (b)

Dans la littérature, les coefficients de frottement des matériaux polymères sont généralement donnés pour un contact avec un matériau métallique. Il existe assez peu de données en revanche, pour les couples « polymère / polymère ». Aucune valeur n'a pour l'instant été relevée concernant le cas du PA6.

Les écarts-types relatifs associés aux valeurs de  $\mu_D$  mesurées sont du même ordre de grandeur que précédemment. En revanche, les variations de forces de frottement autour de la valeur moyenne sont plus importantes (coefficient de variation de l'ordre de 25 %). Ceci est en accord avec les observations faites lors des mesures (*i.e.* phénomène de « stick-slip » plus marqué).

L'influence sur le coefficient de frottement « polymère / polymère » des graphites et des particules de LCP est notable. En effet, une augmentation importante de  $\mu_D$  est observée avec l'ajout de ces charges au sein de la matrice PA6. L'accroissement de  $\mu_D$  est légèrement plus faible dans le cas des systèmes chargés par des particules de LCP (*i.e.* augmentation de l'ordre de 20 % en moyenne).

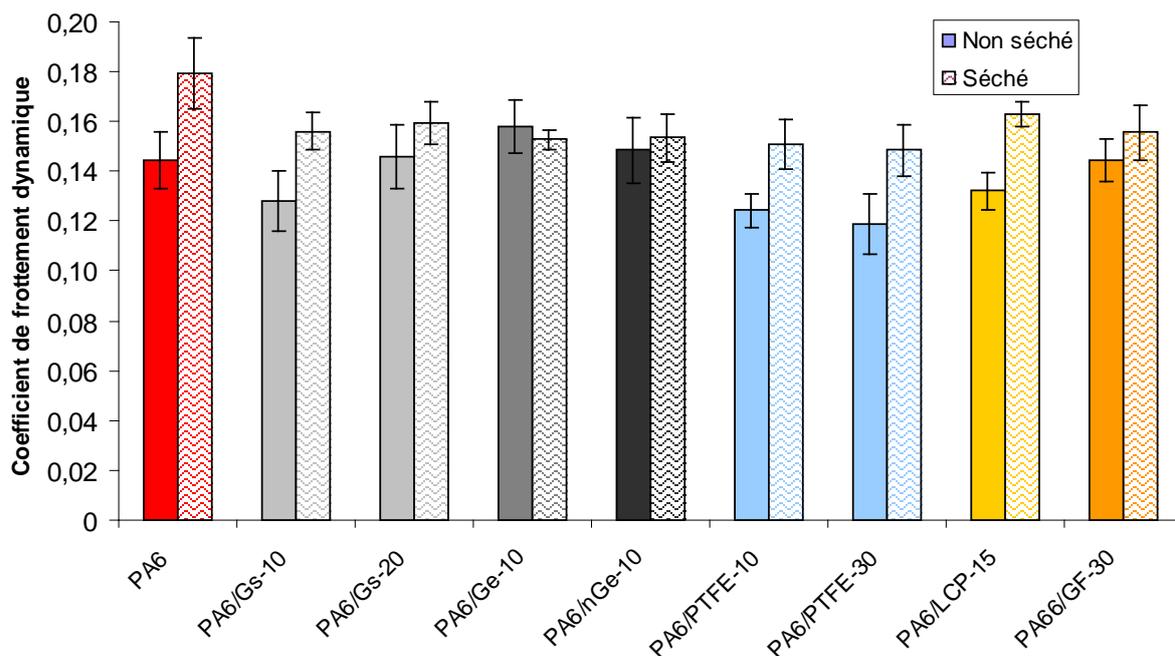
Les mélanges à base de graphite sont ceux qui présentent les coefficients de frottement les plus élevés. L'augmentation de  $\mu_D$  par rapport à la matrice vierge est comprise entre 25 et 55 %. On peut noter que les grades exfoliés présentent, à taux de charge égal, une influence plus marquée que leurs équivalents non traités.

Dans la littérature, aucune étude traitant du frottement sur lui-même d'un polymère chargé graphite n'a été référencée. En revanche, certaines publications traitent du frottement « graphite / graphite ». Csapo *et al.* [11] rapportent que le coefficient de friction dynamique associé peut varier entre 0,02 et 0,7 en fonction des conditions de mesure et de l'atmosphère d'essai utilisées. Les travaux de Zaidi *et al.* [12] mettent en évidence un coefficient de frottement « graphite / graphite » compris entre 0,2 et 0,3 en atmosphère ambiante (sous une charge de 5 N et une vitesse de l'ordre du mètre par seconde). Ceci peut permettre d'expliquer l'augmentation de  $\mu_D$  avec l'ajout de graphite ( $\mu_D$  (graphite) >  $\mu_D$  (PA6)). Toutefois, il faut, là encore, rester prudent dans l'interprétation, car le choix des conditions de mesure peut avoir une grande influence sur les résultats obtenus.

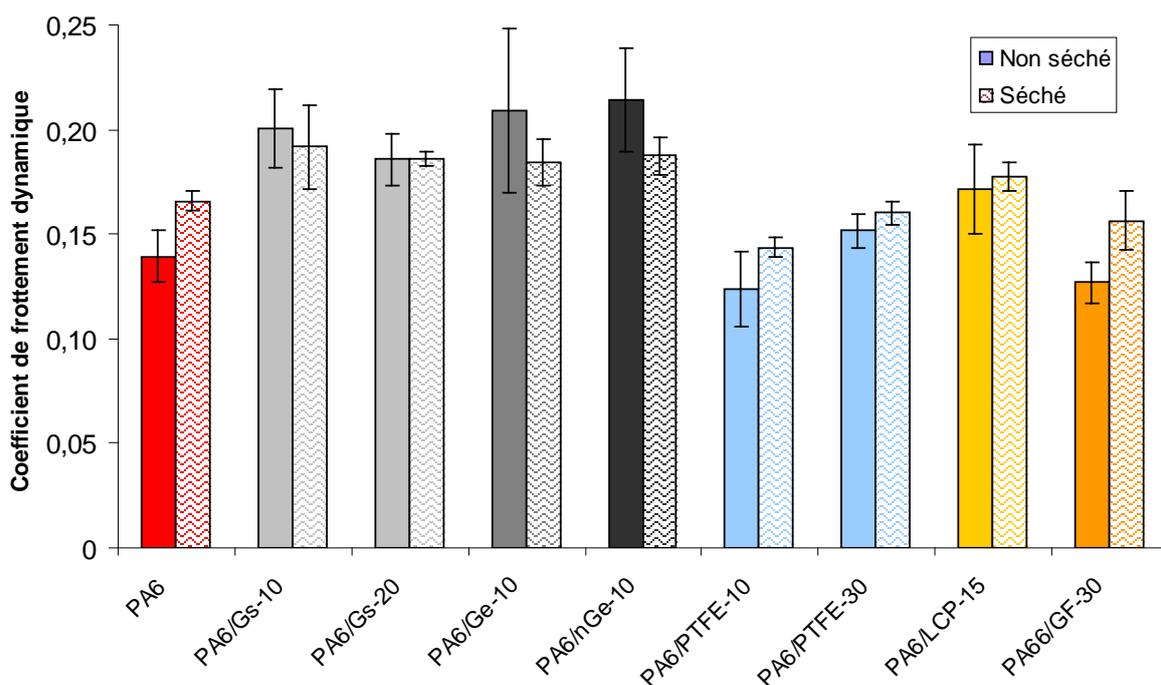
Le coefficient de frottement « polymère / polymère » du PA6 est peu impacté par l'ajout de PTFE. Compte tenu de l'écart-type associé à ces mesures, on peut considérer que cette charge a peu d'influence sur les propriétés tribologiques de la matrice. Ceci s'explique par la faible tendance du PTFE à migrer en surface du matériau et confirme les résultats présentés en Figure III-8.

### a.3) Influence du séchage des éprouvettes avant essai

Les échantillons à base de PA6 ayant été caractérisés sans séchage préalable, il est possible que des molécules d'eau ou de gaz aient été adsorbées par la surface du matériau testé. Ce phénomène est susceptible de modifier les caractéristiques tribologiques mesurées (*i.e.* effet lubrifiant), comme l'ont montré les travaux de Yen et Savage [13]. Pour s'affranchir de ce type de considération, certaines éprouvettes ont été séchées à 80°C sous vide, durant une nuit. Les mesures de  $\mu_D$  ont été effectuées dès le retour de l'échantillon à température ambiante. Les résultats sont présentés en Figure III-10.



(a)



(b)

*Figure III-10 : Influence du séchage des éprouvettes sur les valeurs de  $\mu_D$  (acier / polymère) (a) et  $\mu_D$  (polymère / polymère) (b) mesurées à température ambiante*

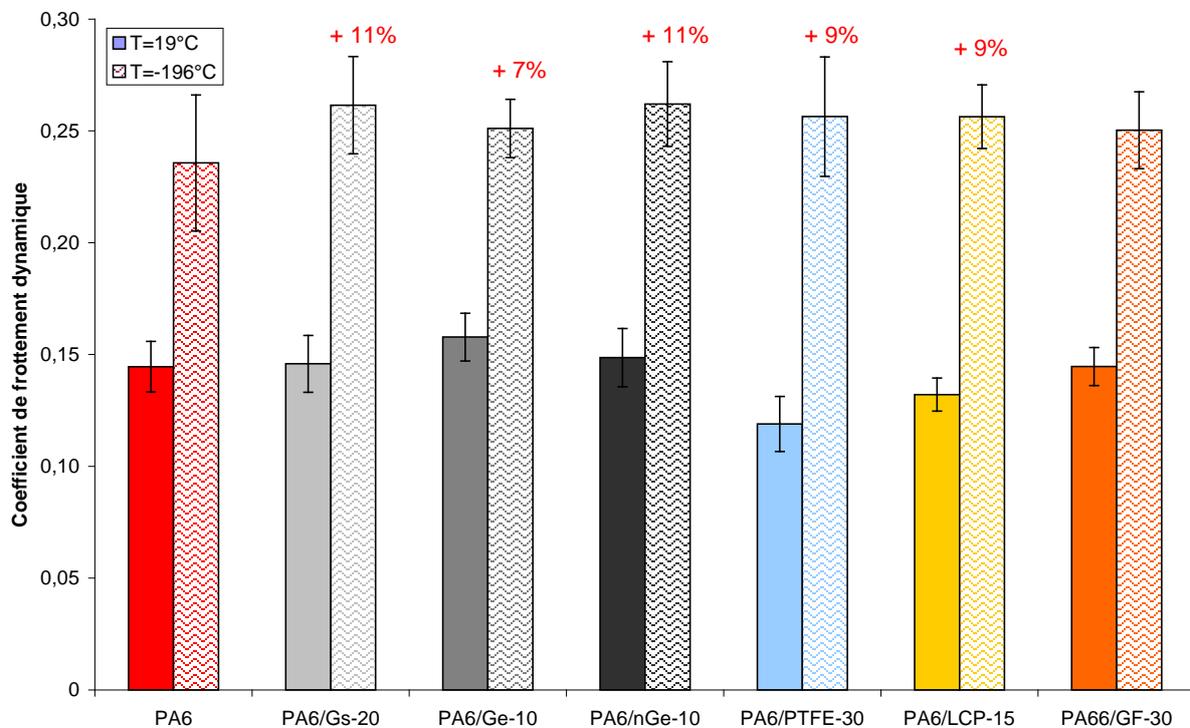
Globalement, on constate que le séchage des échantillons a tendance à augmenter légèrement les valeurs de  $\mu_D$  mesurées. Cette remarque est valable pour le PA6 ainsi que pour les formulations chargées PTFE et LCP. Cet accroissement peut s'expliquer par le fait que les molécules de gaz et d'eau adsorbées en surface du matériau, supprimées par le séchage, jouaient un rôle de lubrifiant entre les deux corps en contact. Dans le cas des mélanges PA6/graphite, l'influence du séchage dépend du grade et du type de contact. Néanmoins, compte tenu de

l'écart-type associé à ces mesures, on peut conclure que le séchage des échantillons n'a pas d'influence sur les valeurs de  $\mu_D$  mesurées. Les écarts-types ainsi que les variations de forces de frottement autour de la valeur moyenne sont plus faibles que dans le cas des matériaux non séchés. Les conclusions concernant l'influence des charges sur le coefficient de frottement du PA6 restent donc les mêmes que précédemment.

## b) Température cryogénique

### b.1) Frottement « acier / polymère »

Les échantillons ont à nouveau été caractérisés sans séchage préalable. Les mesures ont été effectuées à l'aide du dispositif décrit en Figure III-4, sur les formulations présentant les fractions massique en charge les plus élevées. Les coefficients de frottement « acier / polymère » correspondants sont présentés en Figure III-11.



*Figure III-11 : Coefficients de frottement dynamique « acier / polymère » de différentes formulations à base de PA6, mesurés à température ambiante et dans l'azote liquide*

Contrairement aux essais menés à température ambiante, toutes les charges évaluées entraînent une augmentation du coefficient de frottement de la matrice PA6 dans laquelle elles sont incorporées. Cette variation est toutefois assez limitée (augmentation de l'ordre de 10 % en moyenne). On remarque également que les formulations présentent une valeur de  $\mu_D$  très proche. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'azote liquide « masque » l'effet des différentes charges, par la formation d'un film de fluide entre les deux surfaces étudiées. L'augmentation de la force de contact (*i.e.* masse du traîneau) donne lieu aux mêmes résultats. Il est donc difficile de conclure sur l'intérêt de ces charges pour le comportement tribologique de la matrice PA6 à température cryogénique.

Une augmentation de  $\mu_D$  à basse température est observée pour l'ensemble des références testées. Le coefficient de frottement dynamique mesuré peut atteindre le double des valeurs déterminées à température ambiante (cas du PA6/PTFE-30). Cette évolution est en contradiction avec celles conventionnellement rencontrées [14 ; 15]. Toutefois, dans ces travaux, la zone en frottement est immergée dans l'azote liquide (contrairement aux études rapportées dans la littérature qui traitent d'un contact « sec »). Il y a donc probablement un effet du fluide cryogénique à l'interface entre les deux corps en frottement.

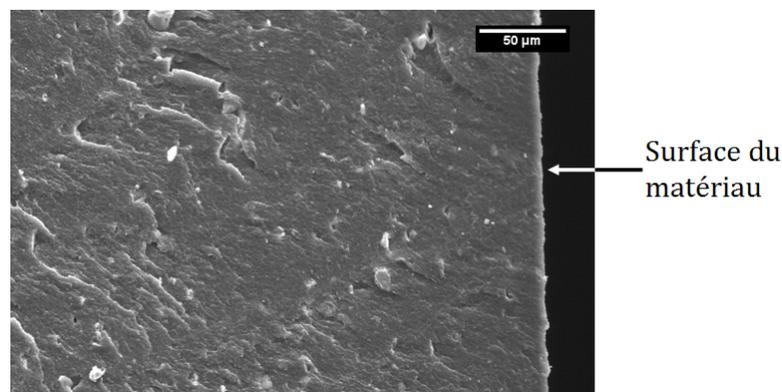
Les valeurs présentées ainsi que les conclusions émises sur le comportement tribologique à température cryogénique des matériaux chargés, doivent être considérées avec précaution. Effectivement, de nombreuses difficultés ont été rencontrées lors de ces mesures, entraînant une incertitude pouvant être conséquente. Une grande partie des courbes  $F=f(\text{déplacement})$  obtenues présente un profil « accidenté » à l'image de celui présenté en Figure III-2 (b). La légère déformation de l'éprouvette en partie centrale peut expliquer ce comportement. La détermination de  $F_D$  est ainsi rendue délicate. De plus, la dispersion de résultats obtenus sur une même éprouvette est relativement importante, ce qui est à la fois lié à la déformation de l'échantillon et au fait que le mouvement du traîneau ne soit pas toujours linéaire.

#### b.2) Frottement « polymère / polymère »

La mesure de  $\mu_D$  « polymère / polymère » n'a, quant à elle, pu être réalisée. En effet, des problèmes de décollement de l'échantillon polymère (initialement fixé sur la face inférieure du traîneau) ont été rencontrés. Aucune solution n'a été trouvée pour pallier ce problème.

#### c) Conclusion

Contrairement à ce qui était attendu, *l'incorporation de charges dans le PA6 modifie peu son coefficient de frottement vis-à-vis de l'acier, mesuré à température ambiante. La faible migration des charges en surface permet d'expliquer cet effet dans le cas des formulations contenant du PTFE (Figure III-12). A l'inverse, le frottement « polymère / polymère » est largement augmenté par l'ajout de charges dans la matrice (cas des graphites et des particules de LCP). A température cryogénique, la présence du fluide à l'interface entre les deux corps semble « masquer » les propriétés en frottement des polymères chargés.*



*Figure III-12 : Mise en évidence de la faible tendance du PTFE à migrer en surface du matériau (Cas du mélange PA6/PTFE-10)*

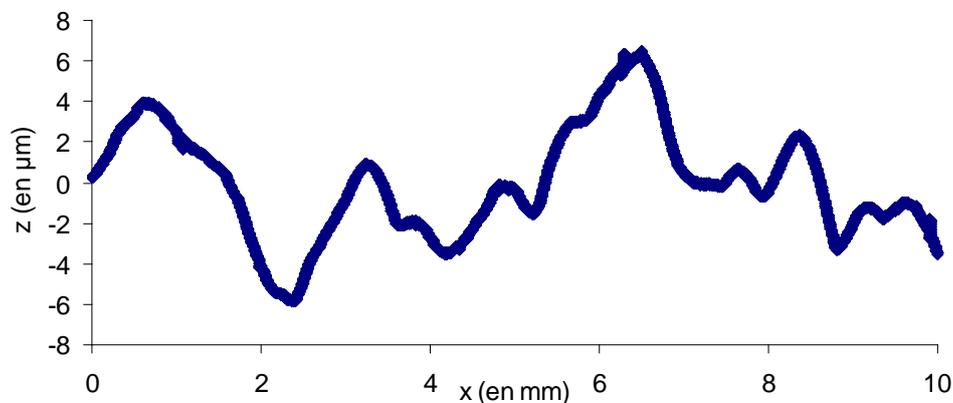
Le choix des conditions de mesure de  $\mu_D$  peut influencer de façon importante sur le comportement tribologique d'un couple de matériau donné. Les paramètres choisis dans ces travaux (et qui sont en partie limités par les moyens matériels) sont relativement différents de ceux susceptibles de se produire lors du test ASTM D2512. En particulier, la vitesse de glissement et la force de contact sont supposées être bien supérieures à celles utilisées dans cette étude. De même, il est difficile de savoir dans quelle mesure le fluide cryogénique interagit avec les corps en frottement, lors de l'impact dans le LOX.

Ces résultats doivent donc être considérés comme un aperçu global du comportement tribologique aux températures ambiante et cryogénique des systèmes PA6 chargés.

### III.1.1.3. Effet de la rugosité des surfaces en contact

Le coefficient de frottement mesuré pour un couple de matériaux est intimement lié à la rugosité de surface des deux corps en contact. Ce paramètre pourrait expliquer les variations de  $\mu_D$  obtenues entre les différents mélanges.

La rugosité de surface des échantillons évalués en frottement a été caractérisée à l'aide d'un profilomètre mécanique (cf. Annexe B). La face de plus faible rugosité (*i.e.* la même que celle sollicitée en frottement) a été analysée. Afin d'avoir une bonne idée du profil de surface des échantillons, un minimum de 10 mesures a été effectué sur différentes éprouvettes (dans une direction parallèle à celle du déplacement du traîneau). Cette étude s'est limitée aux systèmes présentant les fractions massiques en charge les plus élevées. Un exemple de profil de rugosité rencontré avec les échantillons caractérisés est présenté en Figure III-13.



*Figure III-13 : Allure du profil de rugosité de la face « lisse » des plaques obtenues en compression*

Trois paramètres de rugosité, jugés intéressants dans le cadre de ces travaux, ont été étudiés :

- La rugosité moyenne arithmétique  $R_a$  : Elle correspond à la moyenne arithmétique de toutes les distances absolues du profil de rugosité  $|z(x)|$ , mesurée à partir de la ligne médiane, sur une longueur d'évaluation, notée  $l_m$ . Elle s'exprime de la façon suivante :

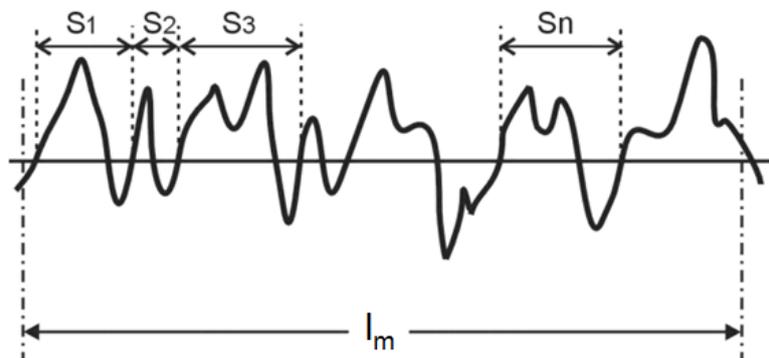
$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{x=l_m} |z(x)| dx$$

- La rugosité moyenne des profondeurs  $R_z$  : Elle donne une indication sur « l'étendue » des « pics » et des « vallées » du profil analysé. L'écart entre les ordonnées  $z$  du point le plus haut et du point le plus bas d'une longueur d'évaluation  $l_e$ , est noté  $R_{zi}$ . Selon la définition de la norme ISO 4287 [16],  $R_z$  correspond à la moyenne des  $R_{zi}$ , telle que la longueur d'évaluation totale  $l_m=5l_e$  ( $l_e$  étant constant).

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^{i=5} R_{zi}$$

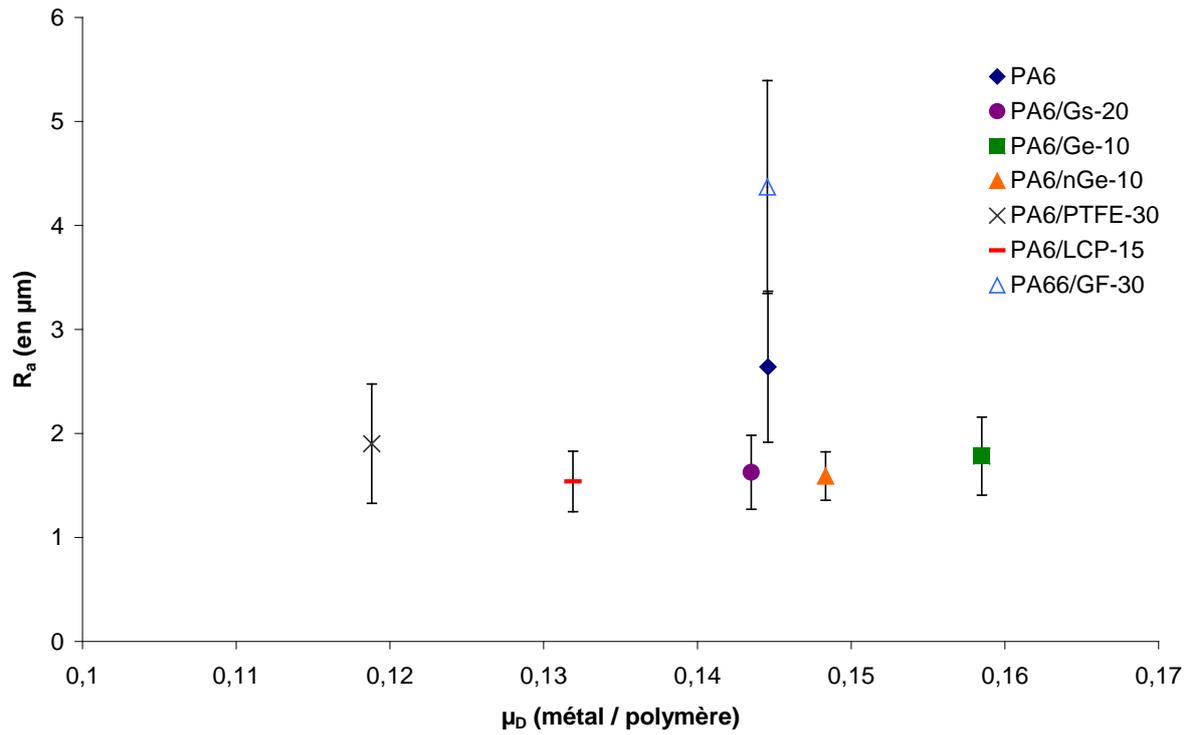
- La distance moyenne entre aspérités  $S_m$  : Ce paramètre permet d'avoir une idée du nombre d'aspérités présentes en surface de l'échantillon.  $S_i$  correspond à la distance entre deux points, situés sur la ligne médiane et sur deux portions croissantes successives du profil, comme illustré en Figure III-14.  $S_m$  correspond à la moyenne des distances  $S_i$ . Si la distance  $S_i$  mesurée est inférieure à 1 % de la longueur totale d'évaluation  $l_m$ , elle n'est pas prise en compte dans le calcul.

$$S_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i$$

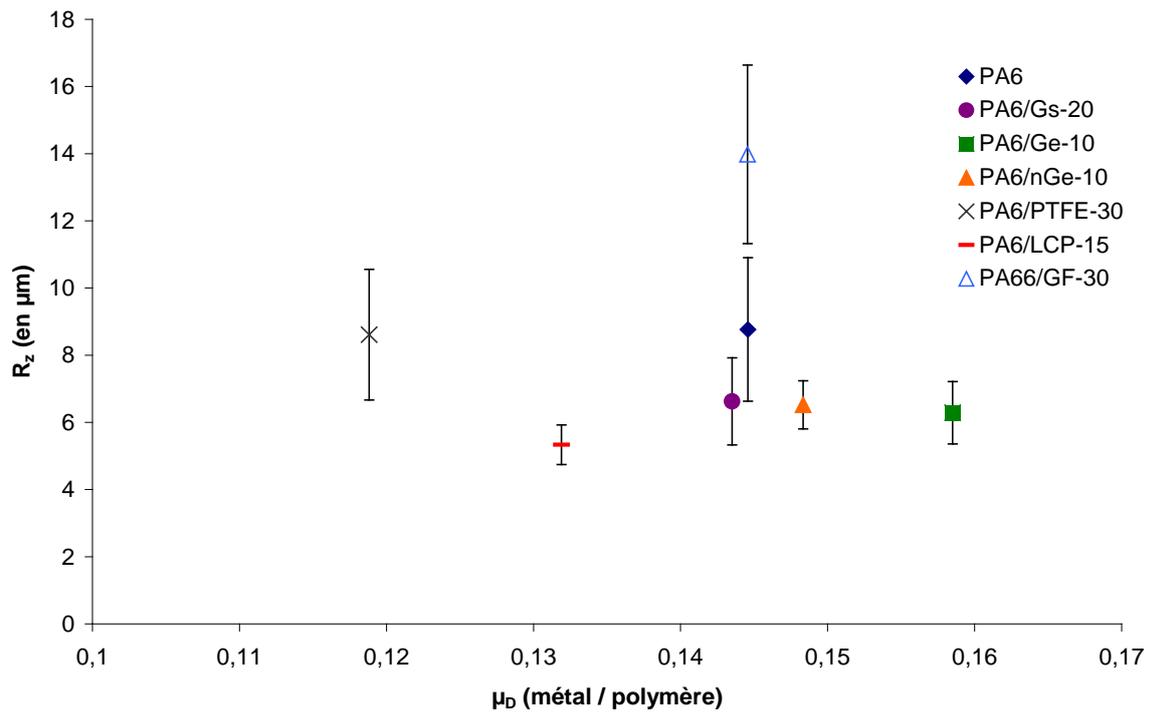


*Figure III-14 : Illustration de la distance moyenne entre aspérités*

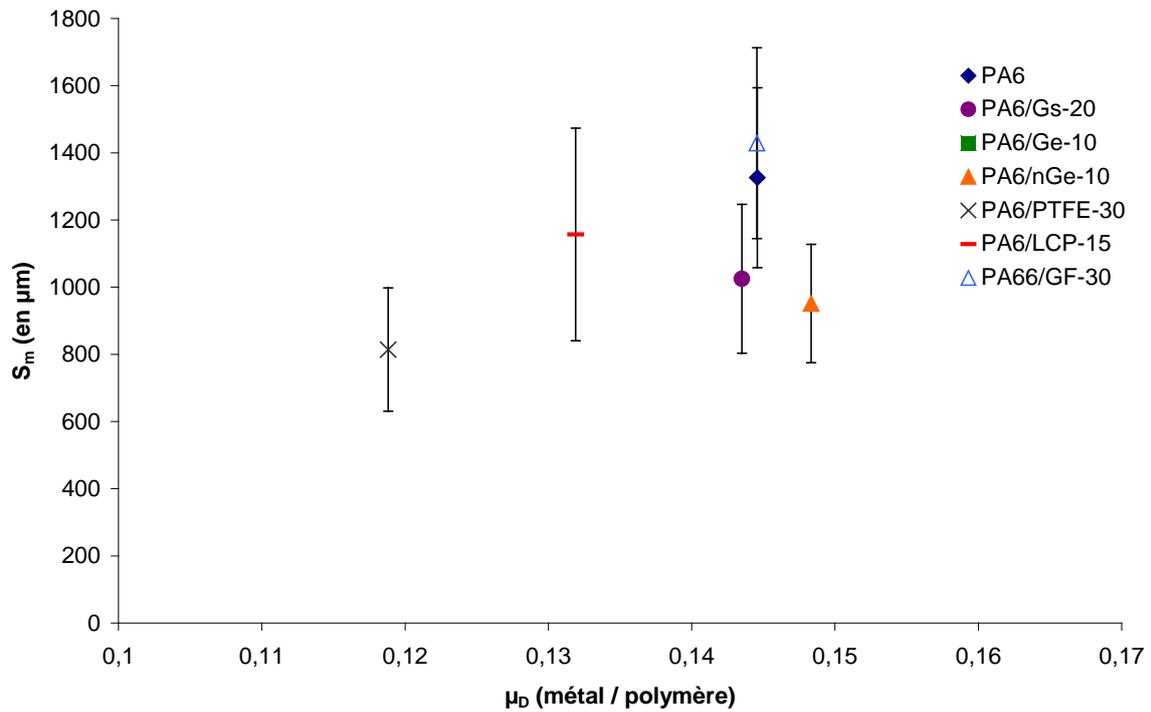
Les Figures III-15 et III-16 regroupent les rugosités déterminées pour les différentes formulations mises en œuvre. Chaque caractéristique a été corrélée avec les coefficients de frottement présentés en III.1.1.2.



(a)

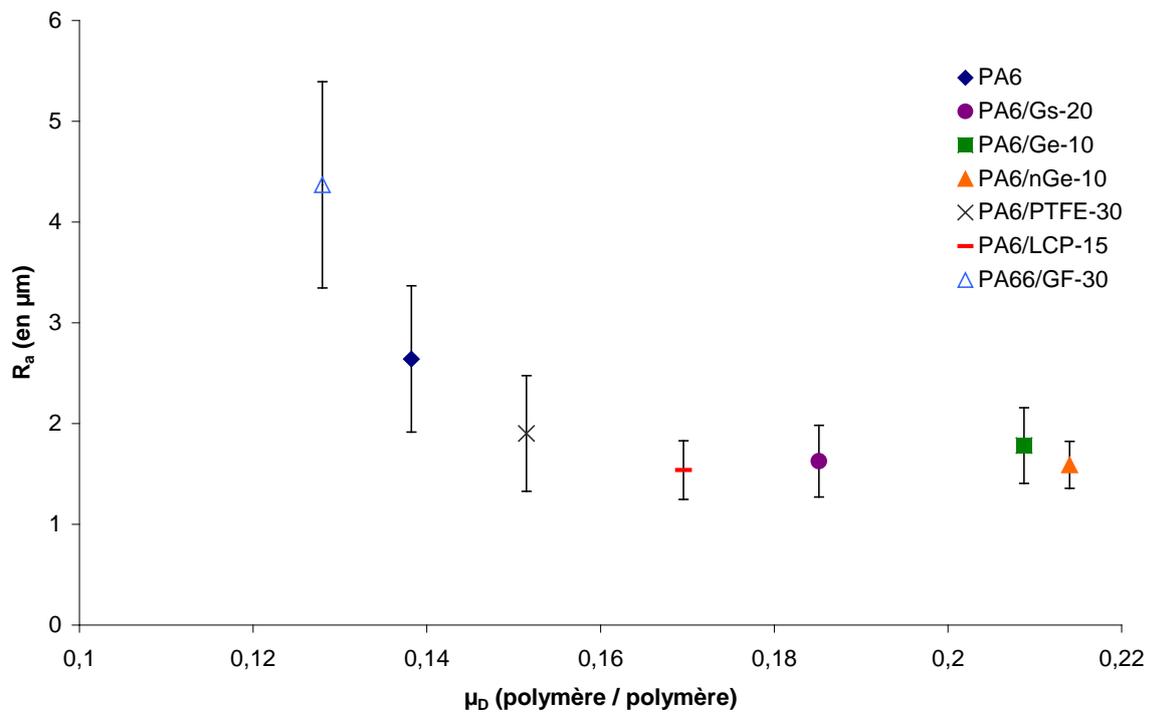


(b)

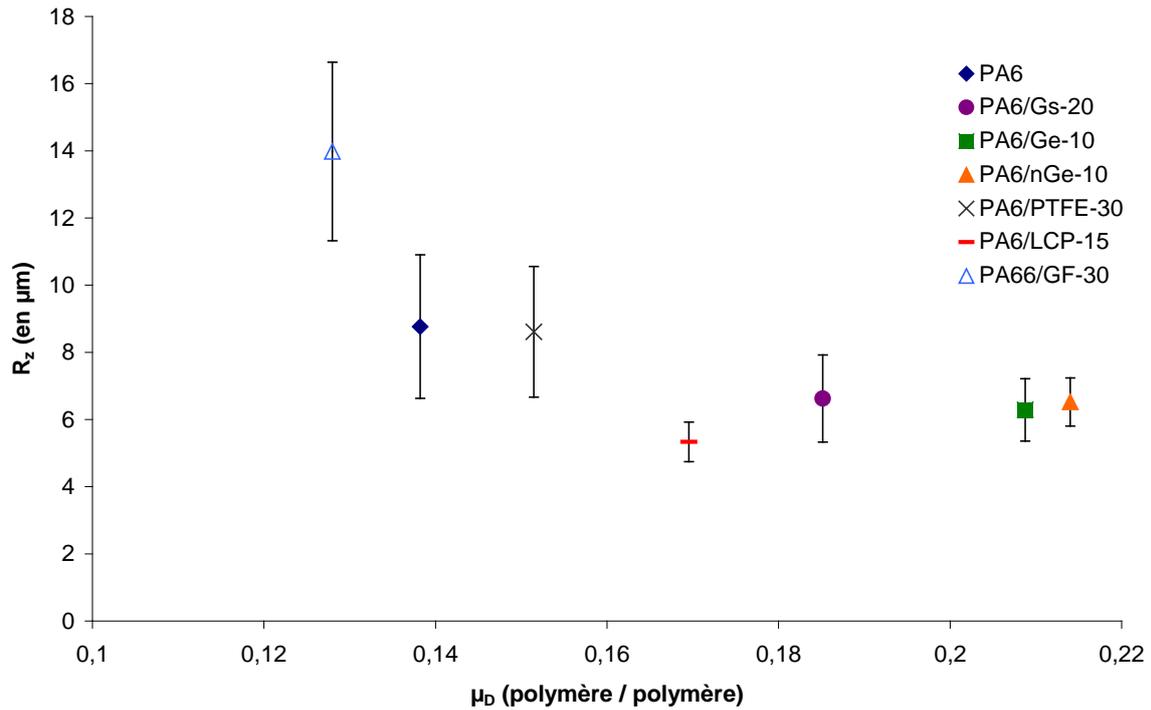


(c)

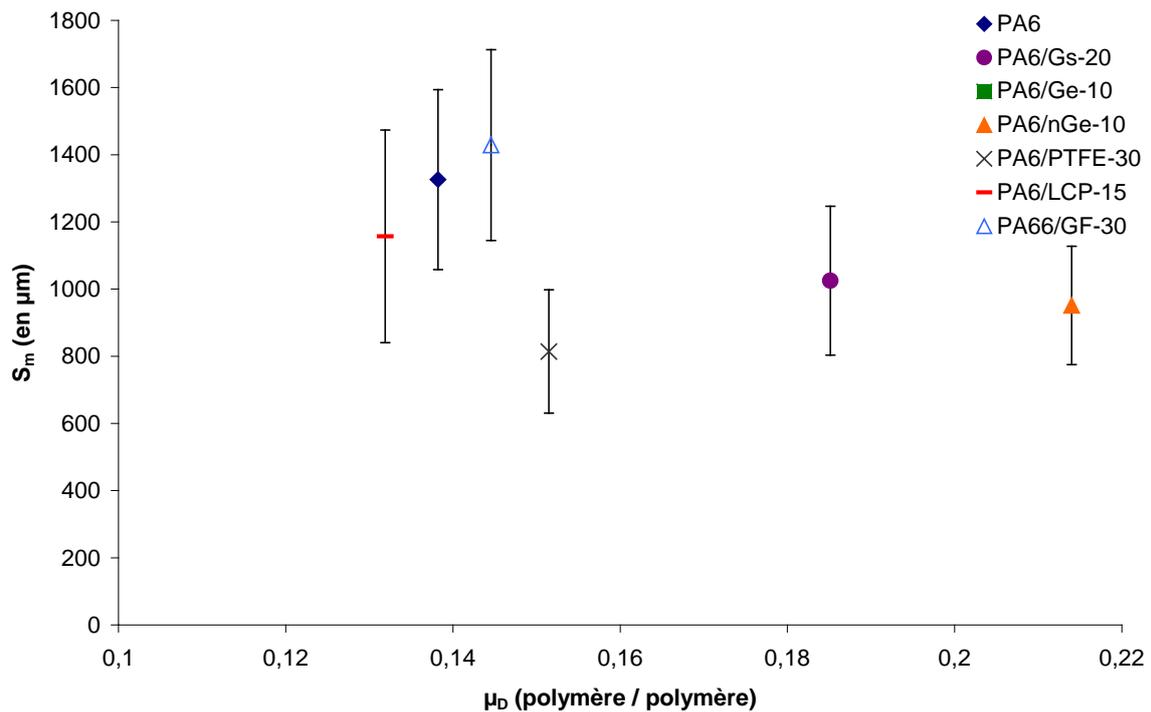
Figure III-15 : Confrontation des coefficients de frottement « métal / polymère » de différents systèmes PA6 et PA6,6 chargés avec les paramètres de rugosité  $R_a$  (a),  $R_z$  (b) et  $S_m$  (c)



(a)



(b)



(c)

Figure III-16 : Confrontation des coefficients de frottement « polymère / polymère » de différents systèmes PA6 et PA6,6 chargés avec les paramètres de rugosité  $R_a$  (a),  $R_z$  (b) et  $S_m$  (c)

Les paramètres de rugosité mesurés sur les plaques à base de PA6 sont relativement proches (notamment si l'on tient compte de l'écart-type associé aux valeurs). En effet, dans chacun des cas,  $R_a$  et  $R_z$  sont de l'ordre de quelques microns et la distance moyenne entre aspérités se situe aux alentours du millimètre. Cette faible dispersion de paramètres de rugosité

peut en partie s'expliquer par le fait que la procédure de mise en œuvre est identique pour tous les échantillons caractérisés (Figure III-5). Globalement, on note une légère réduction des rugosités  $R_a$  et  $R_z$  avec l'ajout de charges dans la matrice PA6. Seules les rugosités  $R_a$  et  $R_z$  du PA66/GF-30 présentent des valeurs supérieures aux autres. Ceci peut être attribué à la présence en surface de fibres de verre.

Si l'on confronte ces paramètres de rugosité aux coefficients de frottement « métal / polymère » mesurés précédemment, on constate qu'il est difficile de trouver une corrélation. Dans le cas du contact « polymère / polymère », il apparaît que *le coefficient de frottement diminue lorsque les rugosités  $R_a$  et  $R_z$  augmentent. Cette réduction reste toutefois très faible. Il n'y a visiblement pas de corrélation apparente entre la distance moyenne entre aspérités  $S_m$  et  $\mu_D$* . Il est donc difficile d'expliquer les différences de comportements tribologiques des systèmes à base de PA6 par les variations de rugosité.

### III.1.2. Conductivité thermique des matériaux

D'après la littérature existante [2], l'accroissement de conductivité thermique d'un matériau constitue le second levier pour améliorer sa compatibilité à l'oxygène liquide selon l'ASTM D2512. Parmi les charges choisies dans ces travaux, seuls les graphites présentent un intérêt à ce niveau. Là où les polymères affichent une conductivité thermique  $K$  de l'ordre de  $0,3 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  à température ambiante, le graphite offre des valeurs de  $K$  de l'ordre de  $210\text{-}230 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  suivant le plan de graphène, et d'environ  $70\text{-}80 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  dans la direction perpendiculaire à ce plan [17]. Les propriétés thermiques des mélanges PA6/graphite ont ainsi été évaluées.

Par définition, la conductivité thermique correspond au produit de la diffusivité thermique, de la chaleur spécifique et de la densité (Équation III-2). Elle traduit la quantité de chaleur transférée par unité de surface et de temps sous l'influence d'un gradient de température d'un degré par mètre. Puisque ces composantes varient avec la température, il est fondamental qu'elles soient toutes déterminées dans les mêmes conditions.

$$K(T) = C_p(T) \times \alpha(T) \times d(T)$$

$K(T)$  est la conductivité thermique du matériau mesurée à la température  $T$  (en  $\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ )

$C_p(T)$  est la chaleur spécifique du matériau mesurée à la température  $T$  (en  $\text{J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$ )

$\alpha(T)$  est la diffusivité thermique du matériau mesurée à la température  $T$  (en  $\text{m}^2\text{.s}^{-1}$ )

$d(T)$  est la densité du matériau mesurée à la température  $T$  (en  $\text{kg.m}^{-3}$ )

*Équation III-2 : Définition de la conductivité thermique*

La détermination de  $K(T)$  peut s'effectuer de manière directe grâce à différentes techniques (plaque chaude gardée, méthode du fil chaud, DSC modulée). Afin de connaître l'influence des charges sur les différentes composantes de  $K(T)$ , une méthode indirecte a été utilisée et fera l'objet des parties qui suivent.

#### III.1.2.1. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique  $C_p$  correspond à la quantité d'énergie qu'il faut apporter à un système pour élever sa température de  $1 \text{ K}$ . Elle a été déterminée par calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC). Le principe de fonctionnement de cette technique est semblable à

celui de la DSC classique, à la différence que la rampe de montée en température n'est pas linéaire mais sinusoïdale (avec une amplitude, une période et une vitesse moyenne données). Par définition, le flux de chaleur mesuré est la somme de deux composantes qui répondent linéairement (composante réversible) et non linéairement (composante non réversible) au changement de la vitesse de chauffe (Équation III-3). La première est associée à la chaleur spécifique, la transition vitreuse et la fusion du polymère étudié, tandis que la seconde est reliée à d'autres phénomènes (comme la cristallisation par exemple). La modulation de la rampe en température permet de séparer les deux phénomènes. De cette manière, on peut accéder à la valeur de  $C_p$ .

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

$\frac{dH}{dt}$  correspond au flux de chaleur mesuré (en  $J.s^{-1}$ )

$C_p$  est la capacité calorifique du matériau testé (en  $J.K^{-1}$ )

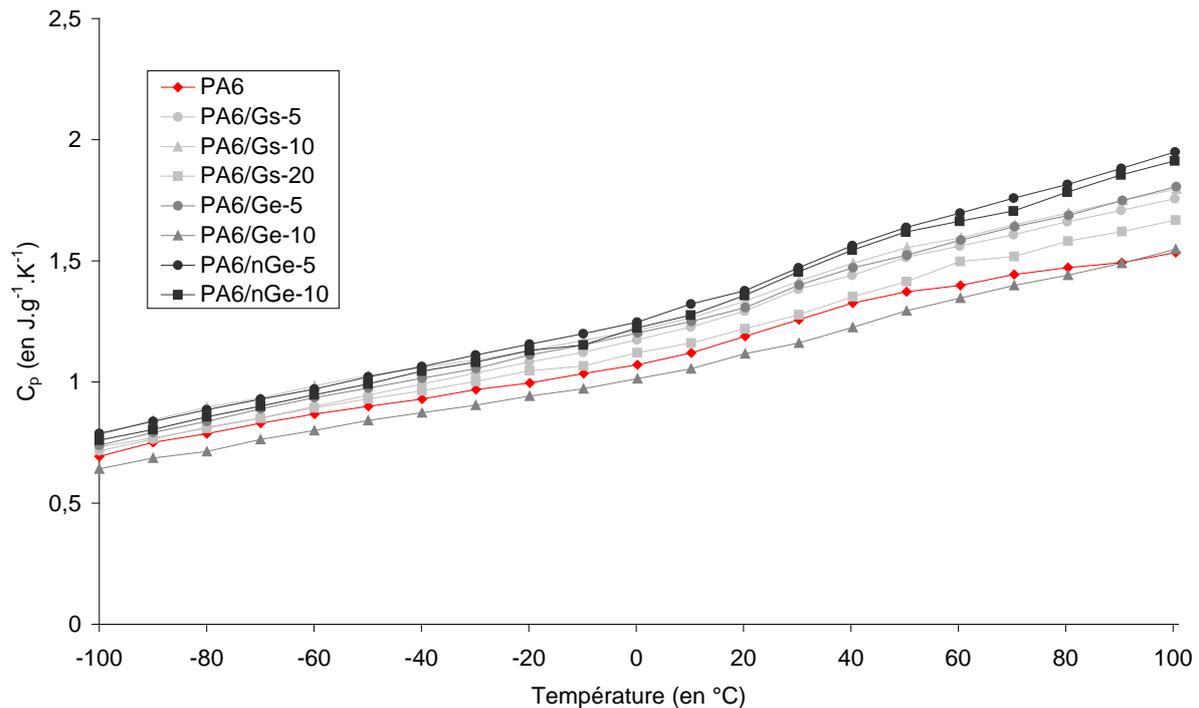
$\frac{dT}{dt}$  est la vitesse de chauffage (en  $K.s^{-1}$ )

$f(T,t)$  est la composante cinétique du flux de chaleur (en  $J.s^{-1}$ ) ou composante non réversible

Équation III-3 : Définition du flux de chaleur mesuré en MDSC

Les premières mesures ont soulevé l'importance du choix des paramètres d'essais sur la valeur de  $C_p$  obtenue. En utilisant une vitesse de chauffe élevée (*i.e.*  $5 K.min^{-1}$ ), la chaleur spécifique du PA6 mesurée est égale à  $1 J.g^{-1}.K^{-1}$ , à  $T=20^{\circ}C$ . Or, dans la littérature, la valeur de  $C_p$  communément rencontrée est de l'ordre de  $1,5-1,7 J.g^{-1}.K^{-1}$  [18 ; 19]. L'utilisation d'une vitesse plus faible (*i.e.*  $1 K.min^{-1}$ ) permet d'obtenir cette valeur théorique. Ceci s'explique par le fait que, dans ces conditions, l'échantillon est à même de suivre les variations thermiques imposées par l'appareillage. Compte tenu du temps important de mesure associé à ces essais, une vitesse de chauffe de  $2 K.min^{-1}$  a été choisie et permet d'obtenir une valeur de  $C_p$  proche des données théoriques (*i.e.*  $1,3 J.g^{-1}.K^{-1}$  à  $T=20^{\circ}C$ ). Le séchage des échantillons avant mesure n'influence, quant à lui, pas les résultats obtenus. L'appareillage et les autres paramètres d'essais utilisés sont détaillés en Annexe B.

La Figure III-17 présente l'évolution des chaleurs spécifiques des formulations PA6/graphite, en fonction de la température.



*Figure III-17 : Evolution de la chaleur spécifique des mélanges PA6/graphite en fonction de la température*

L'incorporation de graphite au sein de la matrice PA6 influence relativement peu sa chaleur spécifique. Les variations de  $C_p$  sont de l'ordre de 5 % par rapport à la matrice seule. Globalement, un léger accroissement de cette caractéristique thermique est observé avec l'ajout de ces charges. Une réduction de la chaleur spécifique des formulations chargées était attendue (à température ambiante, du moins) puisque la  $C_p$  du graphite est inférieure à celle de la matrice (i.e.  $C_p \approx 0,7 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$  [20]).

Les graphites évalués présentent des influences similaires sur la valeur de  $C_p$ . Les grades exfoliés (et notamment le nGe) apparaissent cependant plus efficaces pour l'augmentation de la chaleur spécifique. Notons que l'influence du graphite sur la  $C_p$  du PA6 devient moindre aux basses températures.

La chaleur spécifique des mélanges caractérisés augmente avec la température, ce qui est cohérent. De même, un saut de  $C_p$  est observé aux alentours de  $T=40^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à la plage de transition vitreuse associée à la matrice polyamide 6.

### III.1.2.2. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique  $\alpha$  d'un matériau représente sa capacité à transmettre un signal de température d'un point à un autre. Elle a été caractérisée par la technique « Laser Flash ». Cette méthode consiste à envoyer, sur l'une des faces de l'échantillon, un pulse d'énergie (durant quelques millisecondes) grâce à un flash laser ou lumineux. Sur l'autre face de l'éprouvette, le thermosignal est mesuré et enregistré en fonction du temps. Le dépouillement des thermogrammes permet d'accéder à la valeur de diffusivité thermique du matériau étudié. L'efficacité de cette technique, comparée à d'autres, a été mise en évidence par Fukushima *et al.*, dans le cas des polymères chargés graphite [21]. Les diffusivités thermiques mesurées entre  $20^\circ\text{C}$  et  $-180^\circ\text{C}$  environ sont présentées en Figure III-18.

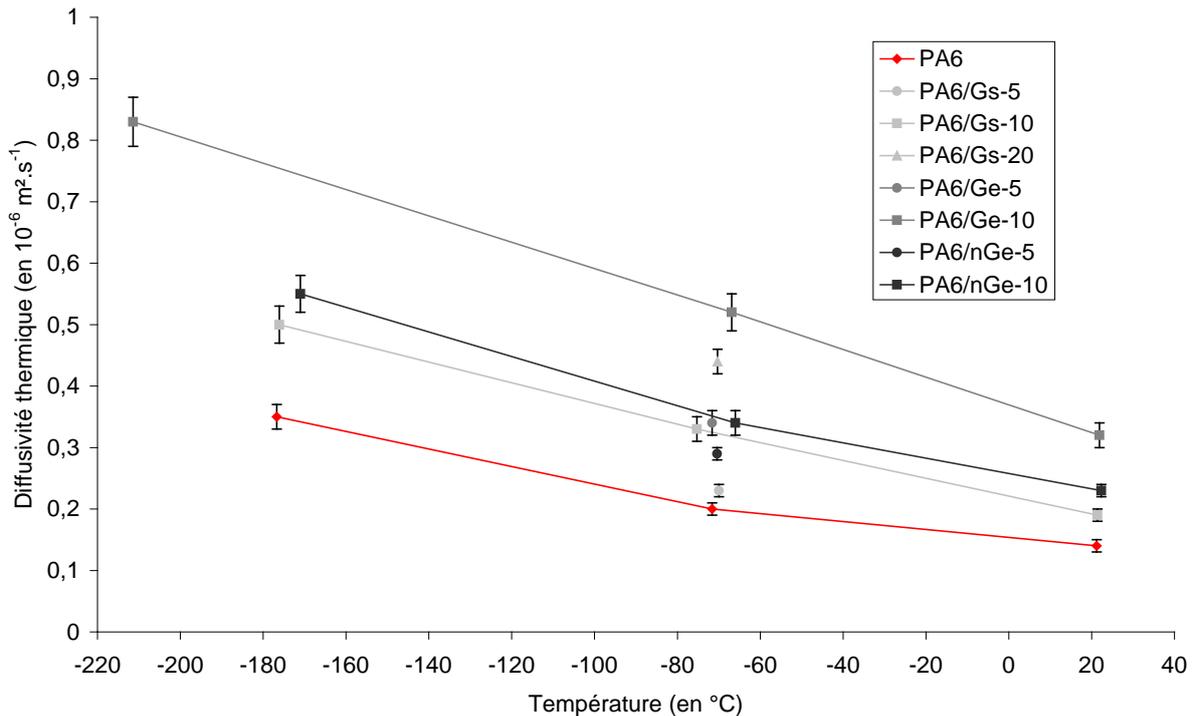
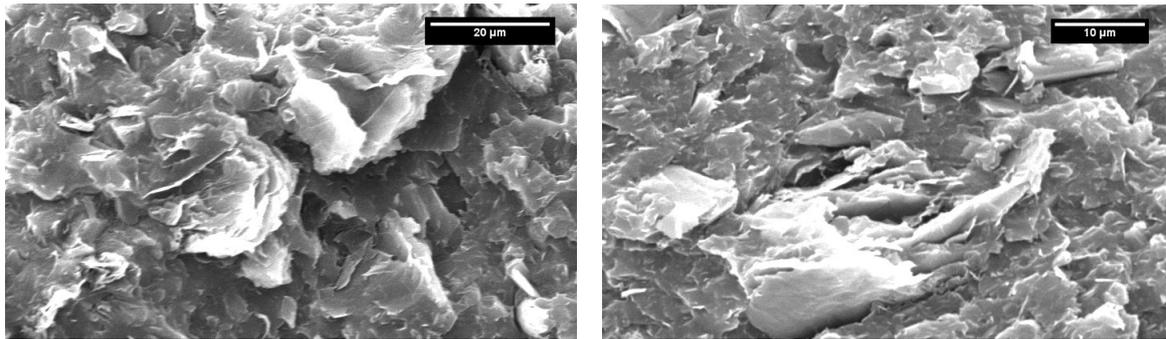


Figure III-18 : Diffusivité thermique des formulations PA6/graphite mesurée à différentes températures

L'ajout de graphite permet d'améliorer de façon relativement importante la diffusivité thermique du PA6. Cet effet est d'autant plus marqué que la fraction massique en charge est élevée. Ceci est cohérent et en accord avec les comportements des mélanges nanochargés thermoplastiques/graphite conventionnellement observés dans la littérature [22].

A taux de charge équivalents, les grades exfoliés permettent d'obtenir de meilleures propriétés comparativement au graphite non traité. En particulier, l'incorporation de Ge, à hauteur de 10 % en masse dans le PA6, entraîne une augmentation de diffusivité thermique d'environ 140 %. La morphologie de ces charges leur confère une surface spécifique (et donc une surface d'interaction avec la matrice) plus importante, qui est à la base de ces meilleurs résultats.

La dispersion des charges dans la matrice est également un facteur important dont il faut tenir compte pour comparer ces résultats. D'après les données des fournisseurs, le grade exfolié nGe présente une surface spécifique beaucoup plus élevée que le grade Ge (cf. Figure II-8). On devrait donc s'attendre à ce que, à taux de charge égal,  $\alpha(\text{PA6/nGe})$  soit supérieur à  $\alpha(\text{PA6/Ge})$ . Or, si l'on s'intéresse à la morphologie des échantillons mis en œuvre (Figure III-19), on se rend compte que, dans les deux cas, les feuillets de graphite ont localement tendance à s'agréger (réduisant ainsi fortement la surface d'interaction avec la matrice). Il n'est donc pas étonnant d'obtenir une diffusivité thermique plus élevée avec les mélanges PA6/Ge.



*Figure III-19 : Morphologie des mélanges PA6/Ge (à gauche) et PA6/nGe (à droite), observée au microscope électronique à balayage (MEB)*

On constate également que la diffusivité thermique augmente aux basses températures. La même évolution a été observée par Lazarenko *et al.* avec des nanocomposites polyépoxyde / charges carbonées [23]. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la diffusion phonon-phonon qui a lieu à basse température.

### III.1.2.3. Densité

La densité des échantillons analysés thermiquement a été déterminée, à température ambiante, par pycnométrie à l'hélium. Les détails concernant la procédure adoptée pour les mesures figurent en Annexe B. Les résultats obtenus sont présentés en Figure III-20.

Référence	Densité		Écart par rapport à la théorie
	Valeur théorique	Valeur expérimentale	
PA6	1,13	1,12	1 %
PA6/Gs-5	1,18	1,14	4 %
PA6/Gs-10	1,23	1,17	6 %
PA6/Gs-20	1,36	1,22	10 %
PA6/Ge-5	1,18	1,14	4 %
PA6/Ge-10	1,23	1,18	4 %
PA6/nGe-5	1,18	1,13	4 %
PA6/nGe-10	1,23	1,16	6 %

Note : La densité théorique a été calculée à partir des valeurs communément rapportées dans la littérature (*i.e.*  $d(\text{PA6})=1,13$  ;  $d(\text{graphite})=2,24$ ) et des taux de charge réels mesurés par analyse thermogravimétrique (ATG).

*Figure III-20 : Densités théorique et mesurée des mélanges PA6/graphite*

Des différences plus ou moins importantes entre les valeurs théoriques et expérimentales sont notées. Celles-ci peuvent être liées à la présence de porosités internes dans les échantillons analysés. En effet, la pycnométrie à l'hélium ne permet pas de quantifier la présence de ce type de défaut dans le matériau.

Pour accéder à la densité du matériau à une température T donnée, il est nécessaire de connaître son coefficient d'expansion thermique. Cette caractéristique a été déterminée par analyse thermomécanique (TMA). Les résultats correspondants seront détaillés au V.2.3. Connaissant cette propriété du matériau, la densité à une température donnée peut être calculée grâce à la relation définie en Équation III-4.

$$d(T_i) = \frac{d(20^\circ C)}{(1 + [\alpha \times (T_i - 20^\circ C)])^3}$$

d(T) est la densité du matériau à une température T (en g.cm<sup>-3</sup>)

α est le coefficient d'expansion thermique (en K<sup>-1</sup>)

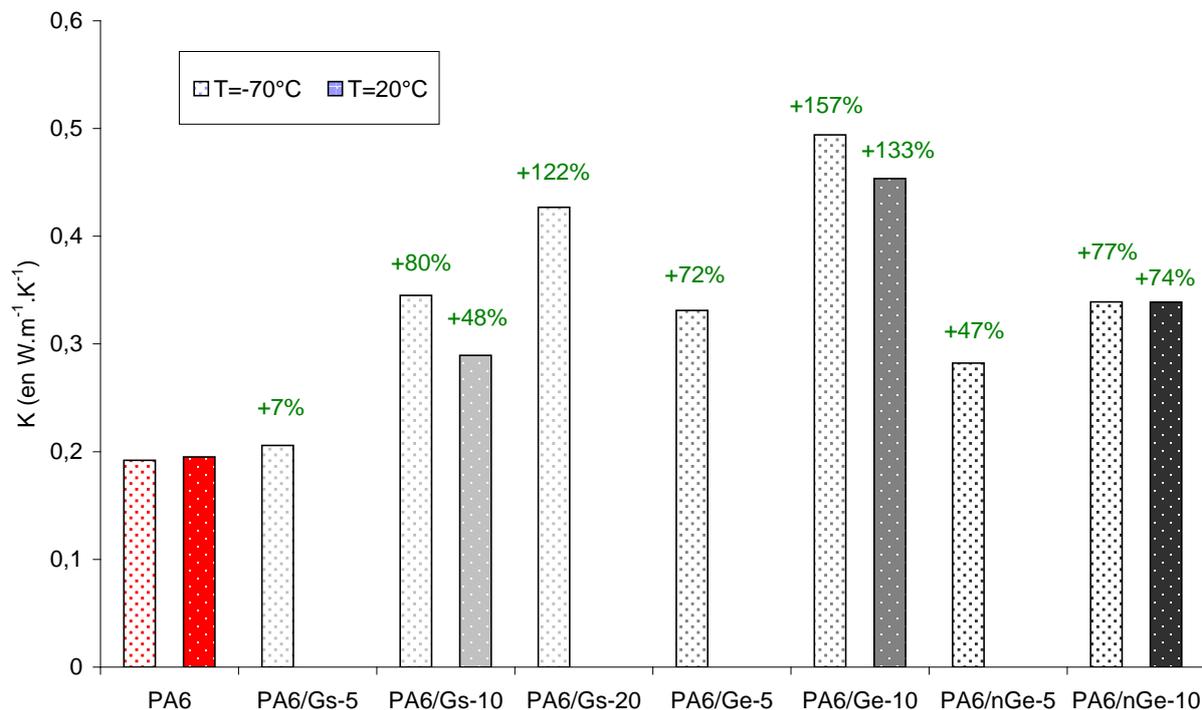
T<sub>i</sub> est la température (en °C)

Note : Cette relation n'est valable que pour un état donné (i.e. vitreux ou caoutchoutique). Les coefficients d'expansion thermique sont, en effet, très différents entre ces deux états.

Équation III-4 : Relation permettant de calculer la densité à une température donnée

### III.1.2.4. Conductivité thermique

La Figure III-21 présente la conductivité thermique K des mélanges PA6/graphite, calculée à partir des données déterminées dans les parties précédentes. Les chaleurs spécifiques n'ayant pu être déterminées à T≈-180°C (limite de l'appareillage), les valeurs de K n'ont pu être calculées que pour T≈20°C et T≈-70°C.



Note : Les valeurs situées au dessus des barres de chaque histogramme correspondent aux variations de conductivité thermique par rapport à celle du PA6 seul, mesurée à la même température.

Figure III-21 : Conductivité thermique des formulations PA6/graphite

Comme le laissait présager les résultats précédents, *l'incorporation de graphite au sein de la matrice polyamide permet d'améliorer significativement la conductivité thermique du matériau*. Cette augmentation est d'autant plus grande que la fraction massique en charge est élevée, ce qui apparaît cohérent. La valeur de  $K$  obtenue pour le PA6 à température ambiante (*i.e.* environ  $0,2 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ ) est en accord avec les valeurs conventionnellement rencontrées dans les tables : ceci valide les résultats obtenus par cette méthode indirecte.

*L'exfoliation du graphite présente un intérêt notoire pour l'amélioration de  $K$  puisque ce traitement permet d'augmenter fortement cette grandeur thermique avec un taux de charge limité comparativement à un graphite standard. A titre d'exemple, l'incorporation de 10 % en masse de grade Ge dans le PA6 permet d'accroître sa conductivité thermique à température ambiante de plus de 130 % contre 48 % pour le graphite non traité. Ces résultats s'expliquent par une surface d'interaction avec la matrice plus importante, liée à la morphologie de ces charges. Le grade Ge se présente dans ces travaux, comme le plus efficace pour améliorer la conductivité thermique du PA6.*

Globalement, un accroissement de la conductivité thermique des mélanges est rencontré à basse température. Dans la littérature, l'évolution inverse est généralement rencontrée avec les mélanges à base de graphite [24 ; 25]. Les polymères non chargés présentent conventionnellement un accroissement de  $K$  avec la température. Suivant les sources, la dépendance de la conductivité du graphite avec la température est variable [26 ; 27]. Il est donc difficile d'expliquer l'évolution de  $K$  en température. Néanmoins, le comportement de ces mélanges apparaît intéressant, compte tenu de la température d'utilisation du matériau dans le cadre de l'application.

### III.1.3. Impact mécanique dans l'oxygène liquide

La compatibilité à l'oxygène liquide des formulations PA6 mises en œuvre a été déterminée grâce à la méthode d'essai décrite dans les normes ASTM D2512 et ISO 1797 [1 ; 28]. Pour rappel, cet essai consiste à impacter (avec une énergie de 98 J) un matériau (se présentant sous la forme d'un disque) plongé dans une coupelle en aluminium, remplie d'oxygène liquide, et à observer si une réaction se produit (inflammation, explosion, bruit, flash lumineux...). Le matériau est déclaré compatible si, sur vingt éprouvettes testées, il n'y a aucune réaction (ou si une seule se produit sur soixante testées). Dans le cas contraire, il est considéré comme incompatible. La procédure détaillée est présentée en Annexe C.

Compte tenu des propriétés tribologiques et thermiques obtenues, seuls la matrice PA6 vierge et les systèmes présentant les taux de charge les plus élevés (*i.e.* PA6/Gs-20, PA6/Ge-10, PA6/nGe-10, PA6/PTFE-30 et PA6/LCP-15) ont été caractérisés. Le mélange PA66/GF-30 a également été évalué par l'intermédiaire de cet essai.

#### III.1.3.1. Résultats obtenus

La compatibilité au LOX des systèmes à base de PA6 et PA6,6 est présentée en Figure III-22.

Référence	Nombre de réactions observées / Nombre d'impacts LOX	Temps de chute moyen de la masse tombante (en ms)	Types de réactions rencontrées
PA6	0 / 20	367	/
PA6/Gs-20	0 / 20	402	/
PA6/Ge-10	1 / 20	346	Inflammation
PA6/nGe-10	3 / 20	354	Inflammation
PA6/PTFE-30	0 / 20	393	/
PA6/LCP-15	2 / 20	376	Inflammation
PA66/GF-30	14 / 20	363	Inflammation, Bruit

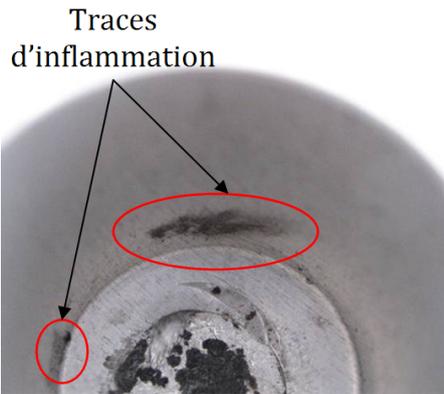
Figure III-22 : Compatibilité au LOX des systèmes à base de PA6 et PA6,6

Globalement, on peut qualifier la compatibilité au LOX des mélanges à base de PA6 comme étant assez bonne. En effet, le nombre de réactions rencontrées dans chacun des cas, est très faible voire nul. De la même façon, les réactions d'inflammation observées sont de très faible intensité (phénomènes à peine perceptibles pour certains essais). L'examen des coupelles en aluminium et des résidus de matériaux après impact, confirme ce point (cf. Annexe D). Il est à noter que les temps de chute de la masse tombante mesurés sont relativement homogènes. Ceci montre que l'énergie d'impact est semblable pour toutes les références (coefficient de variation de l'ordre de 5 % en moyenne), ce qui rend les résultats comparables.

Contrairement à ce qui était attendu, la matrice PA6 vierge apparaît compatible au LOX selon la norme ASTM D2512. Ce résultat est en accord avec certaines données répertoriées dans la littérature (cf. Figure I-1) mais va à l'encontre des résultats obtenus lors d'une étude préliminaire menée par Astrium. En effet, un polyamide 6 (noté PA6 bis dans la suite de ce manuscrit) avait été caractérisé avec la même technique et s'était révélé « incompatible » (i.e. 7 réactions sur 20 impacts). Nous reviendrons sur ce matériau en III.2.2.1.

De ce fait, il est difficile de conclure sur l'intérêt que peuvent présenter les charges Gs et PTFE dans les mélanges correspondants, qui apparaissent également compatibles. A l'inverse, les charges nGe et LCP semblent réduire la compatibilité au LOX de la matrice. Le cas du PA6/Ge-10 est particulier. Une seule réaction a, en effet, été observée sur les vingt échantillons testés. Dans cette situation et conformément à la norme ASTM D2512, quarante éprouvettes supplémentaires auraient dû être évaluées. L'impact de quelques échantillons supplémentaires n'a donné lieu à aucune réaction. Il est probable que la seule inflammation observée (compte tenu de sa faible intensité) soit une réaction « parasite ». Une confrontation entre ces résultats et les caractéristiques thermiques et tribologiques déterminées précédemment sera effectuée en III.1.3.3.

A l'inverse des systèmes PA6, le PA66/GF-30 affiche une forte incompatibilité au LOX. D'une part, le nombre de réactions observées est relativement élevé (la probabilité d'observer une réaction est de 70 %). D'autre part, les intensités associées aux inflammations sont très marquées. Pour l'un des impacts, l'inflammation s'est même accompagnée d'un bruit particulier, marquant une réaction très vive, comme en témoigne l'observation de la coupelle en aluminium (Figure III-23). Pour rappel, lors de l'étude préliminaire de 2008, une forte réactivité au LOX avait été rencontrée avec des LCP contenant le même type de renforts alors que le LCP non chargé semblait plus compatible. Il apparaît donc que l'incorporation de fibres de verre au sein d'un matériau dégrade sa tenue à l'impact dans l'oxygène liquide.



*Figure III-23 : Traces d'inflammation observées à l'intérieur d'une coupelle en aluminium contenant un échantillon de PA66/GF-30*

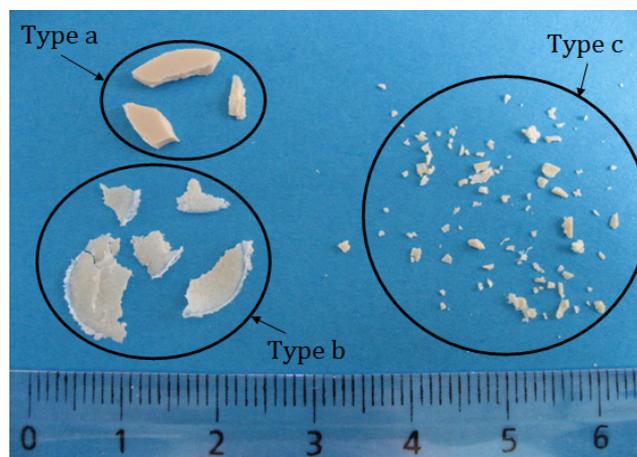
### III.1.3.2. Etude des résidus impactés

La caractérisation des résidus d'éprouvettes impactées dans le LOX peut être intéressante pour comprendre les résultats obtenus. Cette démarche a été entreprise par R. Gerzeski dans ses travaux sur l'amélioration de la tenue au LOX de composites renforcés par des fibres de carbone [29]. Une observation macroscopique des résidus d'impact avait été réalisée. Ce type d'analyses permet d'ailleurs de confirmer les appréciations visuelles faites au moment de l'impact.

Dans ces travaux, les résidus d'impact ont été caractérisés à la fois, en termes d'aspect (observations macroscopique et microscopique) et en termes de structure chimique (par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier). Lors de l'impact, la majeure partie des fragments de l'éprouvette initiale se retrouvent projetés vers l'extérieur de la zone d'essai. Il reste donc une faible proportion de résidus au fond de la coupelle en aluminium, après impact (Figure III-24). Seuls ces fragments ont été considérés et analysés dans cette étude.

#### *a) Aspect des résidus formés lors de l'impact*

Dans la majeure partie des cas, les résidus observés présentent des formes diverses que l'on peut regrouper en 3 types (Figure III-24) :



*Figure III-24 : Présentation des différents types de résidus produits par impact mécanique dans l'oxygène liquide (Cas du PA6/LCP-15)*

- Type a : Fragments présentant une épaisseur très proche de celle de l'échantillon initial. Ils résultent de la fracture de l'éprouvette lors de l'impact. Très souvent, ces fragments sont originaires de la partie externe du disque impacté (on retrouve, en effet, le contour circulaire de l'éprouvette). Leurs dimensions peuvent aller de quelques millimètres à 1 centimètre environ.
- Type b : Fragments de film mince d'apparence poreuse. Comme le suppose la Figure III-25, ce film mince de polymère s'est vraisemblablement formé sous l'impacteur et sous l'effet de l'échauffement engendré par l'impact mécanique. Notons que des films non fragmentés (comme celui présenté en Figure III-25) ont rarement été observés. Leurs dimensions varient de quelques millimètres à 1 centimètre environ.



*Figure III-25 : Correspondance géométrique entre les résidus de type b et la zone d'impact de la coupelle LOX*

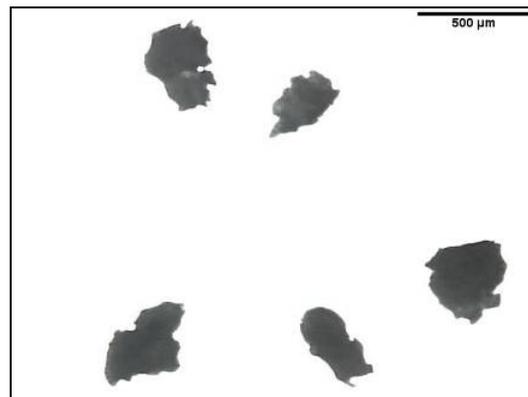
- Type c : Résidus granulaires. Il est possible que ces particules correspondent à des résidus de type a et b, broyés sous l'effet de l'impacteur. On peut supposer que certains d'entre eux se soient formés lors des rebonds successifs de la masse tombante. Les particules les plus grandes présentent des dimensions de l'ordre du millimètre. Les autres particules ont des tailles allant de plusieurs dizaines à quelques centaines de microns. Notons que les résidus de type c ont systématiquement été retrouvés dans les échantillons analysés (ce qui n'est pas toujours le cas pour les autres types de résidus).

L'examen des résidus d'échantillons LOX impactés ne fait pas apparaître d'importantes différences entre les références évaluées (Annexe D). Cette remarque est aussi bien valable en termes de taille de fragments qu'en termes d'aspect pour chaque type de résidu. De même, on note assez peu de différences entre les échantillons ayant et ceux n'ayant pas réagi. La seule exception concerne les éprouvettes de PA6/LCP-15, sur lesquelles on peut observer des « traces » noires, signes possibles d'une carbonisation (Annexe D). La coloration noire des échantillons chargés graphite ne permet pas de distinguer d'éventuelles signes de réaction.

L'observation des coupelles en aluminium ne fait pas non plus apparaître de différences flagrantes entre les échantillons ayant réagi ou non lors de l'impact. Le seul cas particulier est celui d'un échantillon de PA66/GF-30 ayant réagi (inflammation et bruit), pour lequel la coupelle présente une marque évidente de carbonisation (Figure III-23). Dans certains cas, on observe de multiples marques de l'impacteur dans le fond de la coupelle (Annexe D). Celles-ci sont liées aux rebonds successifs de la masse tombante. *Toutes ces remarques confirment la faible réactivité à l'oxygène liquide des matériaux à base de PA6.*

Pour rappel, dans le modèle considéré [2], le phénomène de friction cinétique est généré par le mouvement, sous l'impacteur, des résidus granulaires formés. L'augmentation locale de température engendrée est en partie influencée, d'après les modèles tribologiques (cf. Figure I-9), par la taille des aspérités en contact. Plus ces dernières sont petites, plus l'accroissement de température généré sera élevé.

Pour la compréhension des résultats LOX obtenus, il apparaît intéressant de caractériser et de comparer la taille des résidus granulaires les plus fins (*i.e.* résidus sub-millimétriques de « type c ») rencontrés pour chaque formulation. Ces derniers ont ainsi été observés en microscopie optique afin d'acquérir une image numérique de la zone analysée (Figure III-26).



*Figure III-26 : Micrographie optique (grossissement : 4x) des résidus sub-millimétriques de « type c » (exemple du PA6/LCP-15)*

La détermination des tailles de particules a été effectuée avec le logiciel ImageJ. Les mesures ont été réalisées en assimilant les résidus granulaires à des particules elliptiques, dont l'aire  $A$  a été mesurée. Les résultats présentés en Figure III-27 correspondent au rayon équivalent  $R_{eq}$  d'une particule, d'aire  $A$ , considérée comme circulaire ( $R_{eq} = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$ ).

	<b><math>R_{eq}</math> (en <math>\mu\text{m}</math>)</b>		
	Valeur moyenne	Minimum rencontré	Maximum rencontré
PA6	135 ( $\pm 85$ )	21	421
PA6/Gs-20	209 ( $\pm 100$ )	77	535
PA6/Ge-10	183 ( $\pm 82$ )	40	336
PA6/nGe-10	195 ( $\pm 69$ )	92	383
PA6/PTFE-30	148 ( $\pm 89$ )	18	378
PA6/LCP-15	147 ( $\pm 58$ )	27	256
PA66/GF-30	174 ( $\pm 130$ )	22	424
PA66/GF-30 (Echantillon ayant réagi lors du test)	223 ( $\pm 97$ )	80	377

*Figure III-27 : Taille des résidus sub-millimétriques de « type c »*

Les résidus granulaires observés pour chaque formulation présentent une taille moyenne comparable, de l'ordre de 150 à 200 microns. Il n'y a donc visiblement pas de différences à ce niveau. De la même façon, dans le cas du PA66/GF-30, la taille des résidus de « type c » est comparable entre un échantillon ayant réagi et un échantillon n'ayant pas réagi.

*La taille des aspérités supposées en contact lors de l'impact dans le LOX ne permet pas d'expliquer les différences de compatibilités entre les formulations étudiées.*

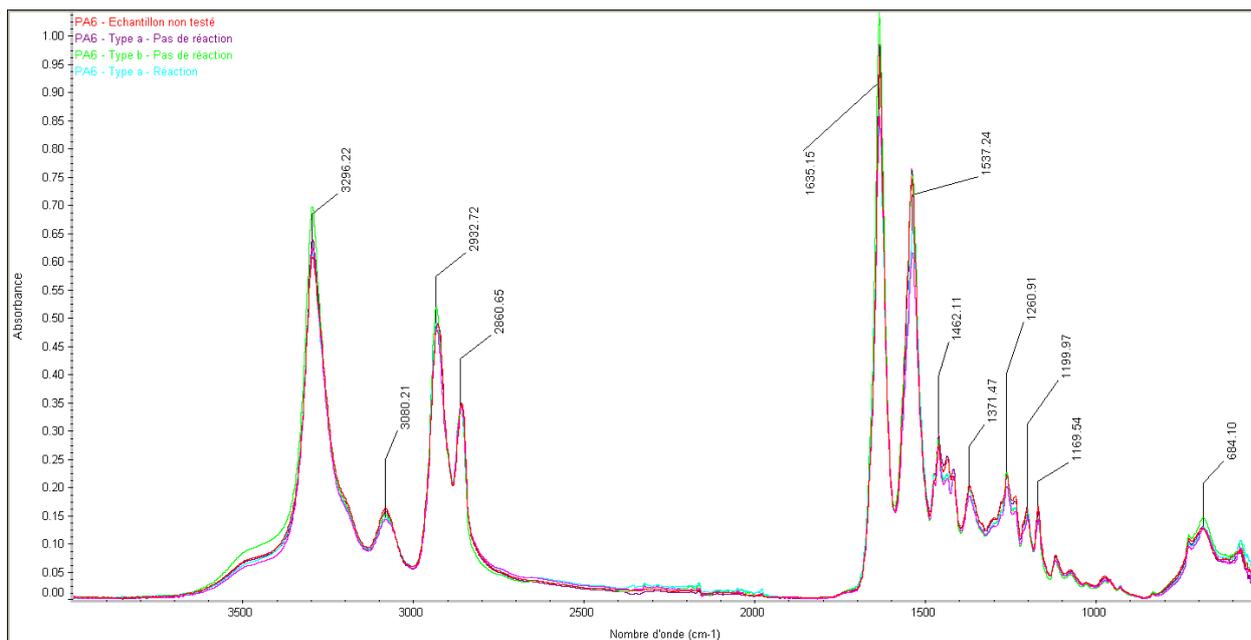
### b) Structure chimique

La détermination de la structure chimique des échantillons après impact, peut également fournir des informations utiles pour la compréhension des résultats de compatibilité au LOX. Wang *et al.* [30] ont adopté une telle approche en caractérisant, par spectroscopie infrarouge en réflexion (IRTF-ATR), des systèmes polyépoxyde / cyanate ester. Une analyse similaire a été réalisée dans cette étude.

Les échantillons non testés ainsi que les différents types de résidus décrits précédemment ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les premières mesures ont été effectuées en transmission sur les fragments de « type b » et de « type c ». Malheureusement, les résultats obtenus sont difficilement exploitables en raison du niveau d'absorbance relativement élevé, enregistré dans les deux cas. L'effet est encore plus prononcé pour les formulations chargées (*i.e.* plus opaques). Les mesures ont donc été effectuées en réflexion (ATR) pour les fragments de « type a » et de « type b ». Les résidus granulaires (« type c ») n'ont, quant à eux, pu être caractérisés, en raison de leur forme particulière non adaptée à cette technique. Rappelons que l'analyse ATR ne permet de sonder que l'extrême surface du matériau, sur une profondeur de quelques microns. Les paramètres de mesure utilisés sont détaillés en Annexe B.

En premier lieu, une analyse quantitative des spectres obtenus pour chaque formulation a été réalisée. Les gammes d'absorption caractéristiques des groupements carbonyle et hydroxyle (*i.e.* vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  et entre  $3300$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  respectivement) ont été particulièrement étudiées, car ces groupements sont susceptibles de se former lors de la réaction du matériau avec le LOX (*i.e.* oxydation). En effet, certains auteurs ont montré un accroissement de l'absorption associée aux groupements carbonyle dans le cas d'échantillons de PA6 oxydés thermiquement [31 ; 32].

La Figure III-28 présente les spectres obtenus sur les différents résidus de PA6 ayant ou non subi une dégradation lors de l'impact, en comparaison avec un échantillon de PA6 non testé. Les liaisons chimiques associées aux différentes bandes d'absorption de la matrice sont également rappelées. Les spectres correspondant aux mélanges PA6/charges sont regroupés en Annexe E.



(a)

Liaisons chimiques et mode de vibration associé	Bande(s) d'absorption (en cm <sup>-1</sup> )
N-H ( <i>Stretching</i> )	3 384 et 3 300
Amide II ( <i>First overtone</i> )	3 085
CH <sub>2</sub> ( <i>Assymmetric stretching</i> )	2 935
CH <sub>2</sub> ( <i>Symetric stretching</i> )	2 860
C=O Amide I ( <i>Stretching</i> )	1 640
C-N ( <i>Stretching</i> ) + N-H Amide II ( <i>Bending</i> )	1 550 et 1 280 à 1 250
CH <sub>2</sub> ( <i>Scissoring</i> )	1 458 - 1 468
N-H ( <i>Out of plane bending</i> )	700
C=O ( <i>Out of plane bending</i> )	600

(b)

**Figure III-28 : Spectres IRTF-ATR obtenus avec les différents résidus de PA6 (a) et description des bandes d'absorption caractéristiques de la matrice [33 ; 34 ; 35]**

L'examen des spectres obtenus met en évidence très peu de différences entre les différents résidus obtenus pour une même formulation (cf. Annexe E). En effet, on ne note ni apparition ni disparition de bandes d'absorption. Seules quelques légères variations relatives d'intensités de pics sont observées si l'on compare les échantillons non testés et les résidus impactés. Il en est de même lorsqu'on compare les spectres de résidus ayant et n'ayant pas réagis dans le LOX.

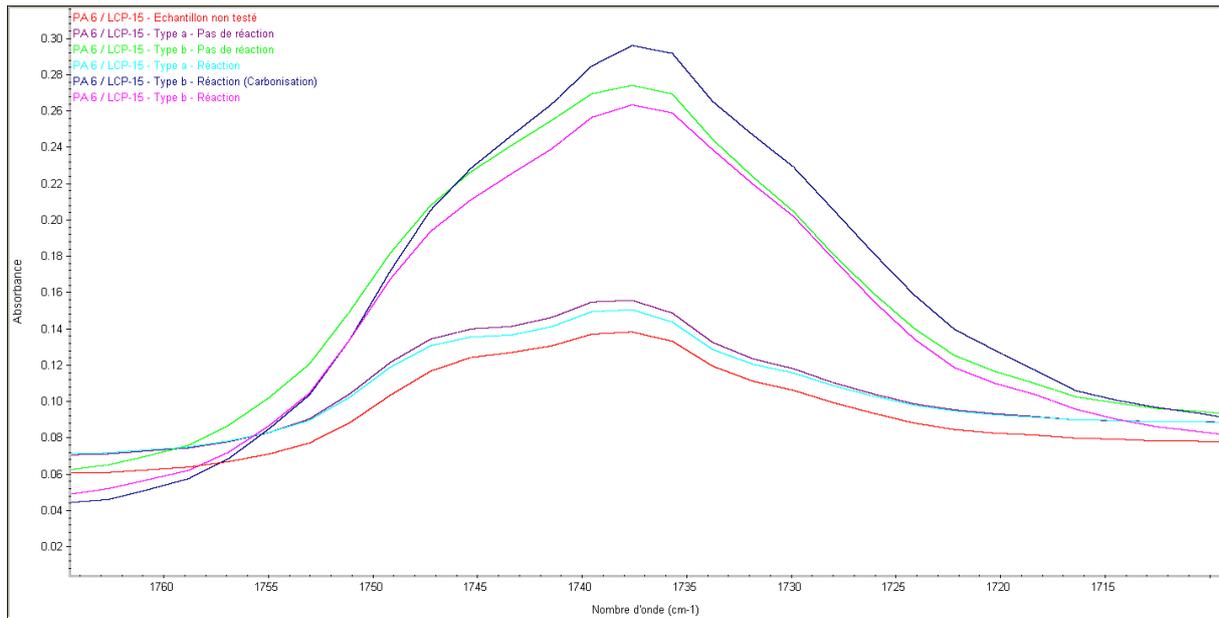
En cas d'oxydation du matériau, une augmentation de l'aire du pic associé aux liaisons carbonyle est attendue, sans modification majeure de l'aire du pic associé aux groupements alkyle (pic de référence). Pour quantifier ces variations relatives, un ratio « carbonyle / alkyle » a été déterminé pour chaque spectre. Il est calculé comme étant le ratio des aires des bandes positionnées à 1 640 cm<sup>-1</sup> (caractéristique des liaisons carbonyle du groupement amide) et à 2 860 cm<sup>-1</sup> (associée à l'étirement symétrique des liaisons alkyle).

Les résultats, présentés en Figure III-29 ne font apparaître aucune tendance significative et cohérente concernant l'oxydation des différents types de résidus. En effet, les fragments ayant réagis (et donc supposément oxydés) présentent un ratio « carbonyle / alkyle » généralement inférieur à leurs équivalents n'ayant pas réagis. Par ailleurs, aucun changement significatif n'a été constaté dans la gamme d'absorption associée aux groupements hydroxyle (*cf.* Annexe E).

Type d'échantillon	Ratio « carbonyle / alkyle »						
	PA6	PA6/Gs-20	PA6/Ge-10	PA6/nGe-10	PA6/PTFE-30	PA6/LCP-15	PA66/GF-30
Echantillon non testé au LOX	2,9	2,7	2,7	2,3	6,0	3,0	2,8
« Type a » Echantillon n'ayant pas réagi	2,9	2,7	2,6	3,4	6,1	3,0	2,8
« Type a » Echantillon ayant réagi	/	/	2,7	/	/	3,1	2,7
« Type b » Echantillon n'ayant pas réagi	3,4	2,1	2,2	3,5	3,4	3,1	2,5
« Type b » Echantillon ayant réagi	2,9	/	2,2	2,9	/	2,6	2,7

*Figure III-29 : Ratio « carbonyle / alkyle » des résidus d'impact obtenus avec les différentes formulations testées*

Seuls les spectres correspondant au PA6/LCP-15 présentent des différences plus marquées. En particulier, une augmentation de l'intensité du pic associé aux groupements carbonyle ( $1\ 760 - 1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ ) est observée pour les résidus d'impact de « type b », comparativement aux autres (Figure III-30). L'échauffement supposé qu'a subi ce type de résidus lors de l'impact dans le LOX peut permettre d'expliquer l'accroissement du nombre de liaisons carbonyle au sein du matériau (*i.e.* oxydation). Pour quantifier ces modifications, un indice carbonyle a été déterminé [31 ; 32]. Ce dernier correspond au ratio entre l'aire du pic correspondant au groupe carbonyle et l'aire d'un pic de référence ( $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  et  $1\ 458 - 1\ 468\ \text{cm}^{-1}$ ). Les résultats (Figure III-30) confirment l'accroissement du nombre de groupements carbonyle dans les résidus de « type b ». En revanche, peu de différences sont observées entre la structure chimique des fragments ayant et n'ayant pas réagi lors de l'impact dans l'oxygène liquide.



(a)

	Indice carbonyle	
	Pic de référence à 1 460 cm <sup>-1</sup>	Pic de référence à 1 200 cm <sup>-1</sup>
Echantillon non testé au LOX	0,36	0,34
« Type a » Echantillon n'ayant pas réagi	0,35	0,37
« Type a » Echantillon ayant réagi	0,33	0,31
« Type b » Echantillon n'ayant pas réagi	0,92	0,59
« Type b » Echantillon ayant réagi	0,84	0,56

(b)

*Figure III-30 : Comparaison de la quantité de groupements carbonyle présents dans les échantillons de PA6/LCP-15*

Rappelons que seuls les résidus restant dans la coupelle à la fin de l'essai d'impact, ont été caractérisés, ce qui constitue une fraction plutôt faible de l'échantillon initial. On peut supposer qu'une analyse des fragments projetés à l'extérieur de la coupelle aurait permis de mettre en évidence des différences plus marquées entre chaque type de résidus.

### III.1.3.3. Interprétation des résultats selon le modèle de Gerzeski

D'après le modèle proposé par R. Gerzeski [2], il faut, pour avoir une idée de la compatibilité au LOX d'un matériau, confronter la valeur de l'augmentation locale de température  $\Delta T_{Max Avg}$ , induite par le frottement engendré lors de l'impact, à celles de ses températures caractéristiques (température de début de dégradation par exemple).

La détermination de  $\Delta T_{Max\ Avg}$  (définie en Figure I-9) n'a pu être réalisée, étant donné que nous ne disposons pas de tous les paramètres entrant en compte dans le calcul de cette caractéristique. Nous avons donc interprété les résultats obtenus sur la base du ratio  $\frac{\mu_D}{K \times l}$ , dont est fonction  $\Delta T_{Max\ Avg}$  ( $l$  étant la taille moyenne des particules supposées en contact lors du frottement). La Figure III-31 rassemble le ratio calculé ainsi que les caractéristiques thermiques et tribologiques des différentes formulations impactées dans le LOX.

Formulation	$\mu_D$ (polymère / polymère) à $T \approx 20^\circ C$	K (en $W.m^{-1}.K^{-1}$ )		Taille moyenne des aspérités l (en $\mu m$ )	Ratio $\frac{\mu_D}{K \times l}$ calculé à $T=20^\circ C$ (en $10^3 K.W^{-1}$ )	Température de dégradation dans l'oxygène (à 10 % de perte de masse) (en $^\circ C$ )	Nombre de réactions / Nombre d'impacts LOX
		$T \approx 20^\circ C$ (Données théoriques)	$T \approx -70^\circ C$				
PA6	0,14	0,20	0,19	135	5,20	372	0 / 20
PA6/Gs-20	0,19	/	0,43	209	/	389	0 / 20
PA6/Ge-10	0,21	0,45	0,49	183	2,53	388	1 / 20
PA6/nGe-10	0,21	0,34	0,34	195	3,23	391	3 / 20
PA6/PTFE-30	0,15	0,23	/	148	4,45	375	0 / 20
PA6/LCP-15	0,17	0,23	/	147	5,01	342	2 / 20
PA66/GF-30	0,13	0,25	/	174	2,94	406	14 / 20

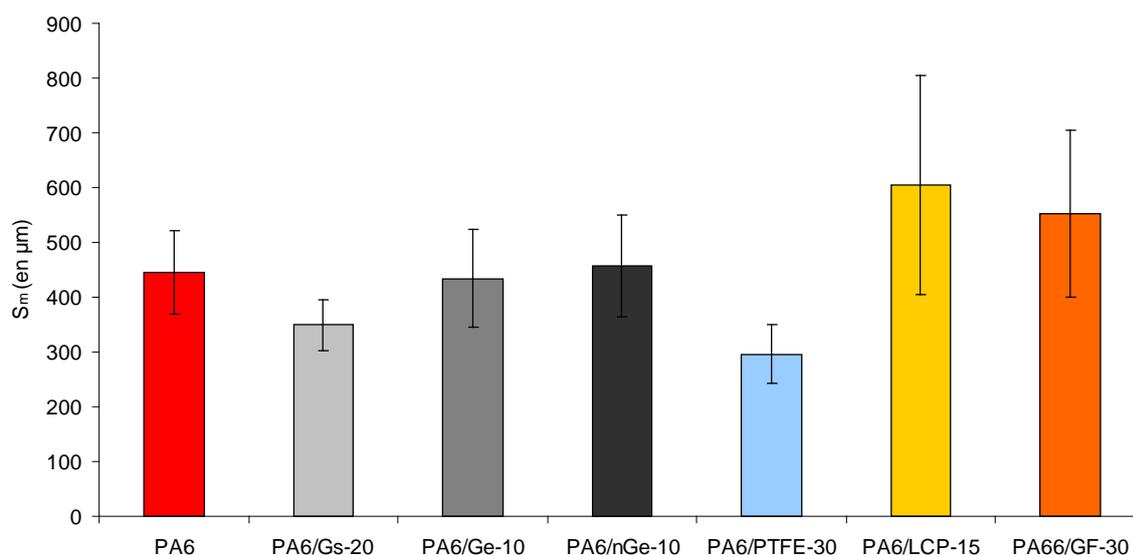
**Note :** Les conductivités thermiques des mélanges PA6/PTFE-30, PA6/LCP-15 et PA66/GF-30 n'ayant pas été déterminées sur les échantillons testés, les valeurs théoriques de K(PA6) et K(PA6,6) à  $T=20^\circ C$  ont été utilisées dans le calcul de  $\frac{\mu_D}{K \times l}$ .

*Figure III-31 : Confrontation des caractéristiques des formulations évaluées en vue de la compréhension des résultats de compatibilité au LOX*

Dans cette interprétation, la taille moyenne des particules supposées en contact a été considérée égale à celle des résidus sub-millimétriques de « type c », présentées en Figure III-27. De même, le coefficient de frottement  $\mu_D$  « polymère / polymère » a été utilisé car, selon le modèle [2], c'est le type de contact qui se produit majoritairement lors de l'impact dans l'oxygène liquide. Enfin, la température de dégradation (à 10 % de perte de masse) dans l'oxygène, a été retenue comme un paramètre pertinent pour décrire la résistance en température des matériaux.

*Les systèmes évalués affichent un ratio  $\frac{\mu_D}{K \times l}$  inférieur à celui du PA6. Par ailleurs, l'ajout de charges au sein de la matrice permet d'accroître sa température de dégradation (excepté dans le cas du PA6/LCP-15). En théorie, si les autres paramètres intervenant dans le calcul de  $\Delta T_{Max\ Avg}$  étaient identiques, on devrait obtenir une réduction de  $\Delta T_{Max\ Avg}$  et donc une amélioration de la compatibilité au LOX des formulations chargées. Dans ces travaux, on note une conservation de cette compatibilité voire une diminution de la tenue des matériaux à l'impact dans l'oxygène liquide.*

La rugosité de surface des échantillons impactés dans le LOX est un autre paramètre à considérer pour tenter d'expliquer les différences rencontrées. Lors de l'impact initial, le frottement entre l'impacteur et le matériau peut induire une augmentation de température susceptible de générer une réaction avec l'oxygène liquide. Les échantillons utilisés pour ces essais de compatibilité ont été caractérisés à l'aide d'un profilomètre mécanique. La distance moyenne entre aspérités  $S_m$  (définie en III.1.1.3 et permettant d'avoir une idée du nombre d'aspérités présentes en surface du matériau) de chaque référence est représentée en Figure III-32.



*Figure III-32 : Distance moyenne  $S_m$  entre aspérités des échantillons à base de PA6 et PA6,6, utilisés pour les essais de compatibilité au LOX*

Comme dans le cas des plaques mises en œuvre pour la détermination de  $\mu_D$ , on note assez peu de variations de  $S_m$  entre les différents systèmes (notamment si l'on tient compte des écarts-types associés à ces mesures). Ceci s'explique par le fait que la procédure de mise en œuvre par injection est sensiblement la même pour toutes les formulations (cf. II.3.3II.3.2). Les différences de comportements au LOX rencontrées avec les formulations à base de PA6 ne peuvent visiblement pas non plus être expliquées par la rugosité de surface des échantillons.

Toutefois, il convient de rester très prudent dans cette interprétation. En effet, le ratio  $\frac{\mu_D}{K \times l}$  a été calculé en utilisant des caractéristiques mesurées à  $T=20^\circ\text{C}$ . Les coefficients de frottement « polymère / polymère » n'ayant pu être caractérisés qu'à température ambiante, il apparaît cohérent de les comparer aux conductivités thermiques mesurées à une température similaire. De plus, les coefficients de frottement ont, dans cette étude, été déterminés dans des conditions bien différentes de celles opérant lors du test de compatibilité. En effet, les mesures ont été effectuées dans des conditions peu « sévères » (vitesse de  $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et charge normale de  $2 \text{ N}$ ) contrairement à celles de l'essai LOX (vitesse de quelques mètres par seconde et charge normale de quelques dizaines de milliers de newtons, selon [2]). Il est donc possible que le ratio  $\frac{\mu_D}{K \times l}$ , calculé à partir des caractéristiques représentatives des phénomènes se produisant lors de l'impact dans le LOX, soit bien différent de celui présenté en Figure III-31.

Pour toutes ces raisons, il est difficile de remettre en cause la validité du modèle proposé par R. Gerzeski. Ces travaux de thèse semblent cependant discréditer cette théorie dans la mesure où la compatibilité au LOX des matériaux testés tend à se réduire alors qu'une diminution du ratio  $\frac{\mu_D}{K \times l}$  est globalement constatée. Nous supposons donc que d'autres paramètres (liés au matériau ou à l'essai lui-même) peuvent avoir une influence sur les résultats obtenus avec le test ASTM D2512. Ces considérations feront l'objet de la partie qui suit.

## III.2. Recherche des paramètres affectant la compatibilité à l'oxygène liquide des matériaux polymères

La compatibilité au LOX des mélanges à base de PA6 n'ayant pu être interprétée par le modèle de R. Gerzeski, nous avons cherché à expliquer ces résultats par d'autres mécanismes. Pour cela, différents paramètres, supposés influencer sur la tenue à l'impact dans l'oxygène liquide, ont été évalués. Ces analyses s'appuient non seulement sur les systèmes PA6 chargés, décrits et caractérisés au III.1, mais aussi sur d'autres matrices polymères, évaluées spécifiquement dans une démarche de compréhension des mécanismes de compatibilité au LOX.

Dans cette partie, nous avons distingué les paramètres liés à la structure et au comportement du matériau de ceux liés à l'aspect des échantillons impactés.

### III.2.1. Paramètres liés à l'échantillonnage

#### III.2.1.1. Procédé de mise en œuvre des échantillons

Dans la littérature relative à la compréhension de la compatibilité au LOX des polymères, l'influence du procédé de mise en œuvre n'a, pour l'heure, jamais été étudiée. Ce type d'études se révèle particulièrement intéressant dans le cas présent. En effet, l'essentiel des travaux ayant été réalisé sur des échantillons obtenus par injection, il est important de vérifier si la transposition au rotomoulage (*i.e.* procédé envisagé pour réaliser le liner) permet d'obtenir les mêmes propriétés.

L'influence du procédé de mise en œuvre a été évaluée sur le PA6 utilisé dans cette étude. Cette matrice a été mise en forme par trois techniques différentes (extrusion puis injection, injection et rotomoulage). Les paramètres de mise en œuvre utilisés dans chaque cas sont détaillés en II.3, IV.4.3 et en Figure III-45. Les échantillons correspondants ont été préparés et nettoyés dans les mêmes conditions (*cf.* Annexe C), ce qui rend les résultats comparables.

Les caractéristiques du matériau mis en œuvre (compacité, rugosité de surface, niveau de dégradation thermique) peuvent varier en fonction du procédé utilisé. Celles-ci sont susceptibles d'avoir des effets différents voire opposés sur la compatibilité au LOX. Il est donc difficile d'extraire l'influence seule du procédé de mise en œuvre. De ce fait, ces propriétés ont été caractérisées pour les différentes éprouvettes de PA6 (Figure III-33) et interprétées séparément. Les conditions utilisées pour chaque technique sont décrites en Annexe B.

Procédé(s) de mise en œuvre utilisé(s)	Extrusion puis injection	Injection	Rotomoulage
Épaisseur moyenne de l'échantillon (en mm)	1,65	2,05	3,09
Densité apparente (en g.cm <sup>-3</sup> )	1,13	1,13	1,13
Ratio « carbonyle / alkyle » (Spectroscopie IRTF-ATR)	3,0	3,0	Face interne : 2,7 Face externe : 2,4
Composante b* (Colorimétrie L*.a*.b*)	-16	-19	Face interne : 1 Face externe : -4
Rugosité de la face impactée			<u>Face externe</u>
R <sub>a</sub>	232 (±55) nm	371 (±171) nm	4,6 (±1,0) µm
R <sub>z</sub>	394 (±84) nm	594 (±102) nm	7,8 (±2,2) µm
Nombre de réactions observées / Nombre d'impacts LOX	3 / 28	1 / 28	0 / 20

*Figure III-33 : Caractéristiques des échantillons de PA6 obtenus par différents procédés de mise en œuvre*

Comme attendu, l'analyse des éprouvettes de PA6 met en évidence des différences de propriétés suivant le procédé utilisé. En revanche, il est assez étonnant d'observer que le PA6 mis en œuvre par extrusion et injection apparaisse incompatible au LOX. Dans la partie précédente, cette référence avait été définie comme « compatible » à iso-procédé. Ce résultat confirme le caractère variable et statistique des résultats obtenus avec ce type d'essai. Malgré tout, dans les deux cas, le PA6 présente une tenue relativement bonne à l'impact dans l'oxygène liquide (*i.e.* réactions peu marquées et en faible nombre).

Le **taux de porosité** des échantillons a été évalué en mesurant la densité de ces derniers. La méthode utilisée (mesure de densité dans l'eau) est décrite en Annexe B. Dans les trois cas, la densité est quasi-identique et est égale à la valeur théorique du PA6. Ceci rend compte d'une mise en œuvre correcte du matériau (*i.e.* absence quasi-totale de porosités internes). L'influence potentielle de ce paramètre sur la compatibilité au LOX du matériau ne peut donc être déterminée par ces essais.

A première vue, on constate que le matériau mis en œuvre par rotomoulage (et notamment la face interne de la pièce mise en forme) présente une **oxydation** plus marquée que par les deux autres procédés. L'analyse colorimétrique L\*.a\*.b\* confirme ce point, la composante b\*, traduisant le jaunissement, étant plus élevée. A l'inverse, le ratio « carbonyle / alkyle » (défini en III.1.3.2 et traduisant l'oxydation du matériau) est inférieur à celui des échantillons injectés. Le traitement de micronisation du PA6, nécessaire à la mise en œuvre par rotomoulage, est susceptible d'interférer sur les résultats obtenus en spectroscopie IRTF. Cependant, on observe bien une augmentation du ratio « carbonyle / alkyle » entre les faces externe et interne de la pièce rotomoulée (évolution cohérente compte tenu des différences de coloration observées).

Le PA6 mis en œuvre par rotomoulage semble donc présenter un niveau d'oxydation thermique, supérieur à celui des échantillons extrudés puis injectés. De la même façon, la référence extrudée puis injectée apparaît légèrement plus dégradée que son équivalent injecté (comme l'indique l'analyse colorimétrique L\*.a\*.b\*). Ces comportements sont cohérents et sont fonction du temps d'exposition de la matrice à haute température.

Toutefois, il est difficile de relier l'oxydation du PA6 à sa compatibilité au LOX compte tenu des résultats divergents obtenus lors du test ASTM D2512.

Comme évoqué au Chapitre I, quelques publications [36 ; 37] ont mis en évidence que les échantillons minces présentent un taux de réaction élevé lors du test ASTM D2512, en comparaison avec des éprouvettes plus épaisses. Ceci s'explique par le fait que plus l'épaisseur est importante, plus l'énergie d'impact est dissipée sur un volume important. L'échauffement du matériau est donc moins important localement. Les résultats obtenus sont donc en accord avec la littérature.

La **rugosité de surface** est également un paramètre susceptible d'influencer la compatibilité au LOX. Intuitivement, on peut s'attendre à ce qu'un choc sur une surface de faible rugosité présente un taux de réaction plus faible que sur une surface de rugosité plus élevée. En effet, dans ce dernier cas, l'énergie d'impact est d'abord transmise sur les aspérités les plus importantes, ce qui suppose localement, une concentration d'énergie beaucoup plus élevée que dans le premier cas. Les travaux de Kim *et al.* [37] ont cependant mis en évidence le contraire. Toutefois, le nombre d'essais réalisés pour tirer ces conclusions est faible et les auteurs suggèrent de compléter cette étude pour confirmer ces propos.

Les mesures réalisées sur les échantillons obtenus par rotomoulage mettent en évidence une rugosité de surface supérieure d'un ordre de grandeur à celle de leurs équivalents injectés. D'après les résultats obtenus, il apparaît donc que l'impact d'une surface de rugosité élevée engendre une réactivité au LOX plus faible qu'une surface de rugosité plus faible. Cette tendance rejoint donc celle observée dans les travaux de Kim *et al.* [37]. Toutefois, il faut être prudent dans ces conclusions car l'épaisseur du matériau varie entre les différents procédés de mise en œuvre et a une influence sur la compatibilité au LOX, comme nous l'avons vu précédemment.

Afin de « masquer » l'influence de l'épaisseur, deux séries d'essais complémentaires ont été réalisées avec le mélange PA6/Gs-20 mis en œuvre par rotomoulage. L'intérêt des échantillons associés à ce matériau est qu'ils présentent deux faces assez différentes en termes de rugosité (*cf.* Chapitre IV). L'une, qualifiée de « lisse », correspond à la face externe de la pièce rotomoulée alors que l'autre, d'apparence plus « rugueuse », est observée sur la face interne. La rugosité de chacune des faces de ces éprouvettes a été caractérisée (à l'aide d'un profilomètre mécanique) et est présentée en Figure III-34.

	Face « lisse »	Face « rugueuse »
<u>Rugosité de surface</u>		
R <sub>a</sub> (en μm)	26,2 (± 5,2)	89,3 (± 12,6)
R <sub>z</sub> (en μm)	31,7 (± 3,0)	64,0 (± 9,6)
Nombre de réactions observées / Nombre d'impacts LOX	0 / 20	0 / 20

*Figure III-34 : Rugosités moyennes des échantillons rotomoulés de PA6/Gs-20*

Dans les deux cas, le PA6/Gs-20 apparaît compatible au LOX selon le test ASTM D2512. Ceci conforte les résultats déjà obtenus en III.1.3.1, avec ce type de graphite. Il est donc difficile de conclure sur l'effet de la rugosité de la surface impactée. Il est possible que l'épaisseur élevée et / ou la bonne compatibilité du matériau masque(nt) l'effet de la rugosité. On peut toutefois

affirmer que la rugosité de surface ne modifie pas de manière significative la réactivité du matériau vis-à-vis du LOX.

*On peut donc supposer que c'est la variation d'épaisseur qui est à la base des différences de compatibilité entre les trois procédés de mise en œuvre utilisés. La rugosité de la face impactée de l'échantillon et l'oxydation du matériau ne semblent pas modifier de manière significative la réactivité à l'impact dans le LOX.*

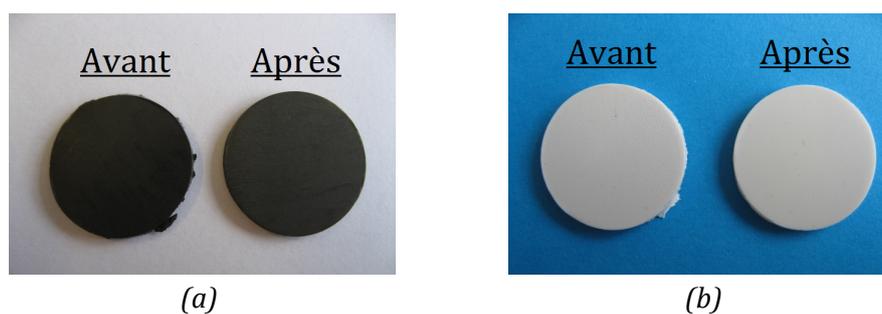
### III.2.1.2. Procédure de préparation des échantillons

L'essai décrit dans la norme ASTM D2512, a été largement critiqué dans la littérature, en raison de sa faible répétabilité. Preuve en est la variabilité de résultats pour un même matériau. Des différences de procédures de préparation d'éprouvettes (aspect de surface, nettoyage...) pourraient expliquer cette dispersion de résultats.

Effectivement, comme évoqué dans le Chapitre I, la présence d'agents contaminants (huile, graisse) sur les échantillons peut engendrer des réactions du matériau, qui n'auraient pas eu lieu en leur absence. Ces composés sont en effet très réactifs vis-à-vis du LOX, en présence d'une source d'énergie. Une faible propreté des éprouvettes peut donc compromettre la validité des résultats obtenus avec ce type d'essai.

De la même façon, la présence de bavures sur les contours de l'éprouvette (pouvant être liées à la préparation) peut provoquer des réactions « parasites » lors du test. Ces « défauts » sont en effet considérés comme des lieux privilégiés de réaction avec l'oxygène liquide.

Ces facteurs ont été pris en compte dans la préparation des éprouvettes à base de PA6 et de PA6,6, dont les compatibilités au LOX ont été présentées en III.1.3. Les échantillons ont donc systématiquement été ébavurés au cutter, puis à l'aide d'un papier de verre à grains fins. Le travail réalisé est présenté en Figure III-35 et met en évidence l'absence quasi-totale de bavures, après traitement. Les éprouvettes ont ensuite été « soufflées » à l'air comprimé (afin d'éliminer les éventuelles particules abrasives fixées sur ceux-ci) puis évaluées selon le test ASTM D2512.



*Figure III-35 : Travail d'ébavurage réalisé sur les éprouvettes LOX  
(a) PA6/Ge-10 ; (b) PA6/PTFE-30*

Après coup, nous avons constaté que l'air comprimé utilisé pour « souffler » les éprouvettes n'était pas parfaitement pur et comportait, en fait, une certaine teneur en huile. Il est donc probable que ces contaminants se soient retrouvés à la surface des échantillons, faussant ainsi les résultats obtenus. Ceci pourrait permettre d'expliquer les résultats inattendus rapportés en III.1.3. Afin d'évaluer l'impact de la procédure utilisée pour préparer les échantillons, trois références complémentaires ont été caractérisées.

L'influence de l'ébavurage a été évaluée en comparant les résultats obtenus précédemment avec le PA6 et ceux de la même référence non ébavurée. Dans les deux cas, la procédure de mise en œuvre est identique et les échantillons ont, tous deux, été « soufflés » à l'air comprimé.

L'effet du nettoyage a été déterminé sur les systèmes PA6 et PA6/nGe-10. Les éprouvettes correspondantes ont été ébavurées de la même façon que précédemment. Elles ont ensuite été dégraissées en présence d'ultrasons, dans un bain d'acétate d'éthyle, solvant présentant une bonne compatibilité chimique avec le PA6. Les éprouvettes ont ensuite été séchées avec de l'azote pur. Un bilan de ces essais complémentaires est présenté en Figure III-36.

	Ebavurage	Dégraissage	Nombre de réactions observées / Nombre d'impacts LOX	Temps de chute moyen de la masse tombante (en ms)	Types de réactions rencontrées
PA6	NON	NON	2 / 20	362	Inflammation
	OUI	NON	0 / 20	367	/
	OUI	OUI	1 / 20 (3 / 28 au total)	353	Inflammation, Bruit, Détonation au rebond
PA6/nGe-10	OUI	NON	3 / 20	354	Inflammation
	OUI	OUI	2 / 20	361	Inflammation

*Figure III-36 : Influence de la procédure de préparation des éprouvettes sur la tenue à l'impact dans le LOX*

Les temps de chute de la masse tombante sont proches et cohérents avec la valeur théorique correspondant à une énergie de 98 J (*i.e.* 391 ms). Les résultats obtenus sont donc comparables.

L'**ébavurage** des éprouvettes permet d'améliorer la compatibilité au LOX des matériaux selon le test ASTM D2512, comme le laissent supposer les résultats obtenus avec le PA6. Cette opération d'usinage suffit à faire passer un même matériau du statut d'« incompatible » à « compatible ». *Ce type d'essais semble donc décrire la compatibilité au LOX de l'« état physique » d'un matériau plutôt que celle liée à sa nature chimique.*

Les résultats de ces travaux ont également été comparés à ceux obtenus lors de l'étude préliminaire réalisée en 2008. Un PA6 (noté *PA6 bis*) et un PA12 avaient, en particulier, été évalués. Une comparaison des caractéristiques de ces matériaux est réalisée en Figure III-37.

Matériau	Essais LOX réalisés en 2008		Essais LOX réalisés dans ces travaux	
	Epaisseur (en mm)	Nombre de réactions observées / Nombre d'impacts LOX	Epaisseur (en mm)	Nombre de réactions observées / Nombre d'impacts LOX
PA6	5,2	7 / 20	3,09	0 / 20 *1
PA12	5,1	5 / 20	1,95	0 / 20 *2

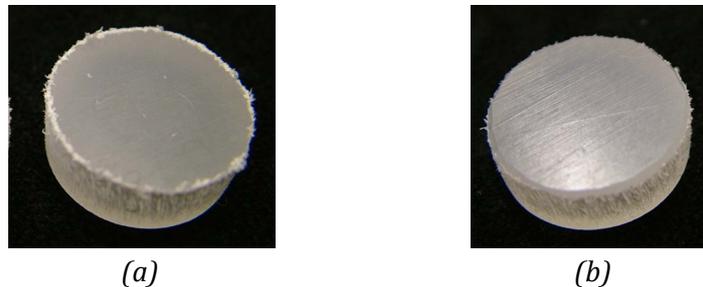
Notes : \*1 Les résultats présentés sont ceux obtenus avec des échantillons de PA6 obtenus par rotomoulage

\*2 Les résultats présentés sont ceux obtenus avec des échantillons de PA12 obtenus par injection

*Figure III-37 : Compatibilité au LOX de matériaux polyamides déterminée lors de deux campagnes d'essais*

Des tenues à l'impact dans l'oxygène liquide très différentes sont observées entre les deux études, pour un même type de polyamide. Bien entendu, la composition des matériaux ainsi que leur mise en œuvre peuvent varier, ce qui est susceptible d'avoir un impact sur la compatibilité au LOX. De même, la procédure de nettoyage et l'épaisseur des échantillons sont différentes. A ce titre, les échantillons testés dans cette étude étant beaucoup plus minces que les autres, une réactivité au LOX plus importante était attendue, ce qui n'est pas le cas ici. La variation d'épaisseur ne permet donc pas d'expliquer les différences de compatibilité au LOX rencontrées.

En revanche, il est intéressant de noter que les échantillons testés lors de l'étude menée en 2008, conservent, malgré la procédure de préparation, de petites bavures sur le contour (Figure III-38). Celles-ci peuvent être, en partie, à l'origine de la plus grande réactivité au LOX de ces échantillons.



*Figure III-38 : Travail d'ébavurage réalisé sur les éprouvettes testées lors de l'étude de 2008 (a) Non ébavuré ; (b) Ebavuré*

L'« aspect » de l'échantillon apparaît donc comme un paramètre essentiel dans ce protocole d'essai et doit être maîtrisé si l'on souhaite obtenir des résultats valides. Il n'est cependant pas évoqué de manière précise dans la norme ASTM D2512. Ceci peut expliquer la dispersion des données de compatibilité au LOX rencontrée dans la littérature. Les informations concernant la préparation des éprouvettes sont, en effet, assez rarement détaillées dans les publications. C'est la raison pour laquelle il faut faire preuve de prudence lorsqu'il s'agit de comparer et d'interpréter les résultats trouvés dans la littérature.

L'influence du **nettoyage** des échantillons est, quant à lui, plus discutable. Dans le cas du PA6/nGe-10, le dégraissage des éprouvettes permet d'améliorer quelque peu la compatibilité au LOX (Figure III-36). Ce matériau reste néanmoins incompatible selon la norme. Les résultats inattendus obtenus en III.1.3.1 ne peuvent donc pas intégralement être expliqués par la procédure de préparation des échantillons.

A l'inverse, le PA6 « dégraissé » présente une plus grande réactivité au LOX (*i.e.* 3 réactions sur 28 impacts) que le PA6 « non dégraissé », qui apparaît compatible. Cette tendance est étonnante puisque les deux matériaux sont identiques (à la fois en termes de formulation et de process de mise en œuvre) mais aussi parce que le dégraissage est sensé supprimer les réactions « parasites ».

Dans l'ensemble, les réactions observées sont peu marquées et révèlent une certaine compatibilité des matériaux testés avec le LOX. On peut supposer que celles-ci sont dues à la présence de rayures sur l'échantillon ou sur l'impacteur. Ces « défauts » sont, en effet, susceptibles de provoquer des réactions « parasites », lors de l'impact. Il est donc possible que ce phénomène se soit produit lors des séries où un nombre très faible de réactions a été enregistré.

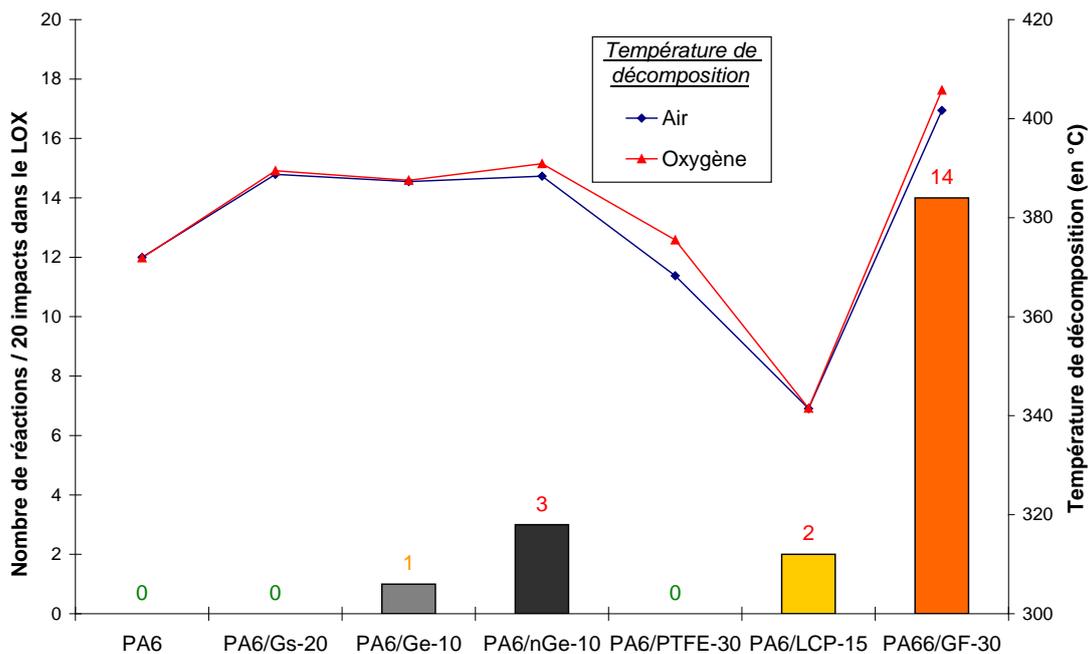
*Le test d'impact décrit dans l'ASTM D2512 apparaît donc comme dépendant de l'aspect et de la propreté des éprouvettes testées. L'état de surface des percuteurs utilisés pour l'impact semble également être un paramètre très important pour la validité des résultats obtenus par l'intermédiaire de cette méthode d'essai.*

## III.2.2. Paramètres liés au matériau

### III.2.2.1. Propriétés de résistance à l'oxydation

La capacité du matériau à résister à l'oxydation est susceptible d'expliquer sa tenue lors de l'impact dans le LOX. Wang *et al.* [30] ont d'ailleurs montré que ces deux propriétés évoluaient dans le même sens, dans le cas de matrices polyépoxydes.

Par définition, un polymère possède une bonne résistance à l'oxydation s'il présente une faible capacité à absorber l'oxygène et si sa température de décomposition est élevée. L'analyse thermogravimétrique (ATG) d'un matériau, sous atmosphère air ou oxygène, est une méthode d'analyse couramment utilisée pour déterminer ces propriétés. Elle a été adoptée, dans cette étude, pour caractériser les systèmes PA6/charges évalués au III.1. Les paramètres de mesure choisis sont décrits en Annexe B. La Figure III-39 présente les résultats obtenus.



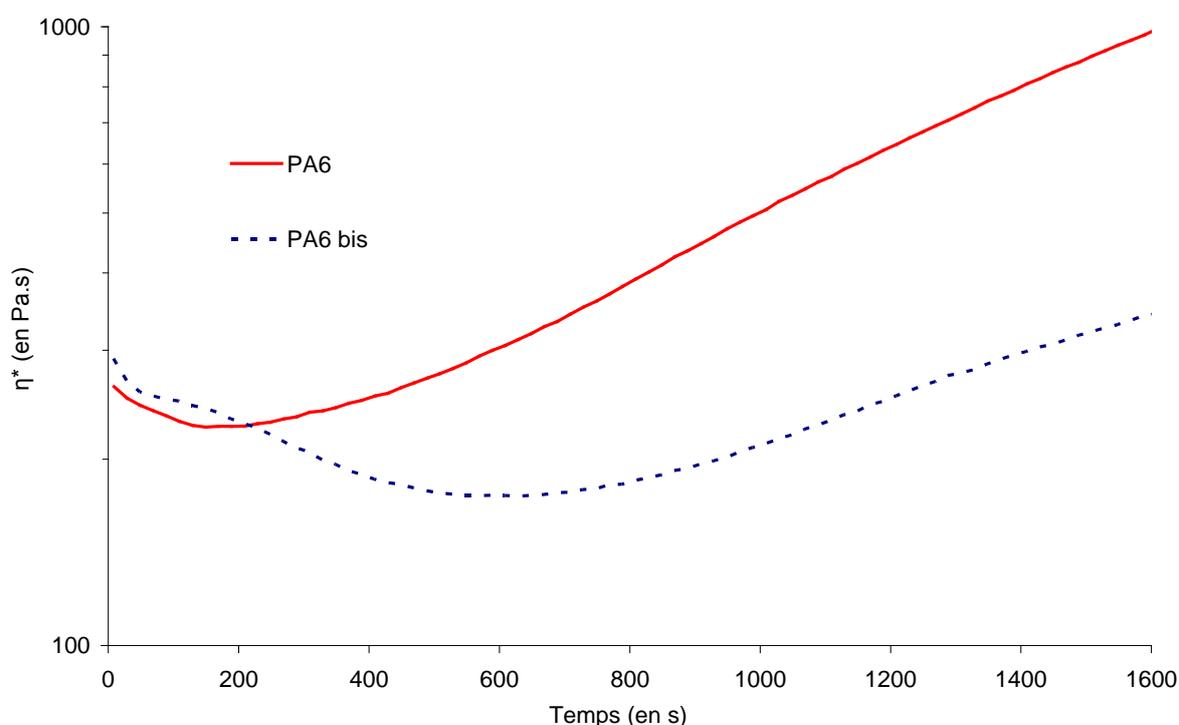
*Figure III-39 : Confrontation de la température de décomposition (définie pour une perte en masse de 10 %) avec la compatibilité au LOX des formulations PA6 et PA6,6*

Les thermogrammes obtenus par ATG ne mettent en évidence aucune absorption d'oxygène lors de l'élévation de température (et ce, même en atmosphère purement oxydante). La température de dégradation  $T_D$  du PA6 est augmentée par l'ajout de charges (et notamment de graphites), excepté dans le cas du PA6/LCP-15. Cet accroissement de  $T_D$  a déjà été mis en évidence par Liu *et al.* et Hong *et al.* [38 ; 39], dans le cas de mélanges PA6/graphite. Il est également à noter que les mesures réalisées dans l'air et dans l'oxygène pur conduisent à des résultats similaires.

Les températures de décomposition mesurées ne permettent pas d'établir une quelconque corrélation avec la compatibilité au LOX des formulations PA6 et PA6,6. A titre d'exemple, le PA66/GF-30, qui se présente comme le plus incompatible des systèmes envisagés dans cette étude, possède la température de décomposition la plus élevée. Ceci s'explique par les propriétés thermiques plus élevées de la matrice PA6,6. A l'inverse, le PA6, compatible au LOX, présente l'une des résistances thermiques les plus faibles. De la même façon, le PA6/nGe-10 est moins compatible que les autres mélanges à base de graphite alors que leurs températures de dégradation sont sensiblement égales. Les propriétés de résistance à l'oxydation ne permettent visiblement pas d'expliquer les différences de compatibilité au LOX constatées entre les systèmes à base de PA6.

Comme évoqué au III.2.1.2, un grade de PA6 (*i.e.* PA6 bis) a été évalué lors de l'étude préliminaire de 2008 et s'est révélé incompatible au LOX (*i.e.* 7 réactions / 20 impacts), contrairement à la matrice utilisée dans cette étude. L'hypothèse d'une différence de propriétés de résistance à l'oxydation entre ces deux références de PA6 a été émise pour expliquer cette différence de comportement.

Pour vérifier cette hypothèse, la stabilité thermique des deux matériaux a été déterminée. Les échantillons correspondants ont été caractérisés au niveau rhéologique, d'une part. Des mesures de viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  lors de balayage en temps à l'état fondu et en atmosphère oxydante, ont été effectuées à l'aide du rhéomètre rotationnel dynamique. D'autre part, le temps (OIT isotherme) et la température (OIT dynamique) d'induction à l'oxydation de ces deux grades de PA6 ont également été mesurés. Ces méthodes d'analyses, dont le principe repose sur la DSC, sont généralement préconisées dans le cas des polyoléfines pour caractériser leur résistance à l'oxydation. Dans le premier cas (OIT isotherme), on détermine le temps au bout duquel une oxydation exothermique du matériau se produit sous atmosphère oxydante à une température donnée. La chauffe de l'échantillon jusqu'à l'isotherme s'effectue sous atmosphère inerte (azote). La température d'induction à l'oxydation (OIT dynamique) se définit, quant à elle, comme la température à laquelle débute l'oxydation exothermique d'un matériau soumis à une vitesse de chauffe donnée, sous atmosphère oxydante. L'Annexe B s'attache à décrire les appareillages et conditions de mesure utilisés dans chaque cas. Les Figures III-40 et III-41 présentent les résultats obtenus par ces techniques.



*Figure III-40 : Comportement rhéologique à l'état fondu sous atmosphère oxydante de deux références de PA6*

	OIT isotherme à T=240°C (en s)	OIT dynamique (en °C)
PA6	10	301 (±3)
PA6 bis	11	278 (±3)

*Figure III-41 : Comparaison des OIT isotherme et dynamique de deux grades de PA6*

L'étude des propriétés rhéologiques des PA6 (Figure III-40) montre, dans les deux cas, une augmentation de la viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  au cours du temps. Ceci traduit probablement des phénomènes de branchement ou de recombinaisons des chaînes, dus à la dégradation du polymère. De la même façon, Holland *et al.* ont montré une augmentation de la masse molaire d'un polyamide 6 dégradé thermiquement et l'attribuent à des effets de réticulation entre chaînes [35]. A ce niveau, le PA6 *bis* présente une meilleure résistance à l'oxydation dans la mesure où l'accroissement de  $\eta^*$  est plus limité en fonction du temps. Les viscosités initiales sont comparables.

A l'inverse, les mesures d'OIT démontrent une meilleure tenue à l'oxydation du PA6 utilisé dans ces travaux. En effet, la température d'induction à l'oxydation est supérieure d'environ 20 K à celle du PA6 *bis*. L'OIT isotherme est, quant à lui, sensiblement le même dans les deux cas. L'utilisation de cette dernière méthode met en évidence que la matrice se dégrade très rapidement lorsqu'elle est soumise à une atmosphère oxydante à haute température. Forsström *et al.* notent que cette technique n'est pas bien adaptée au cas du PA6, en raison de sa dégradation continue [31].

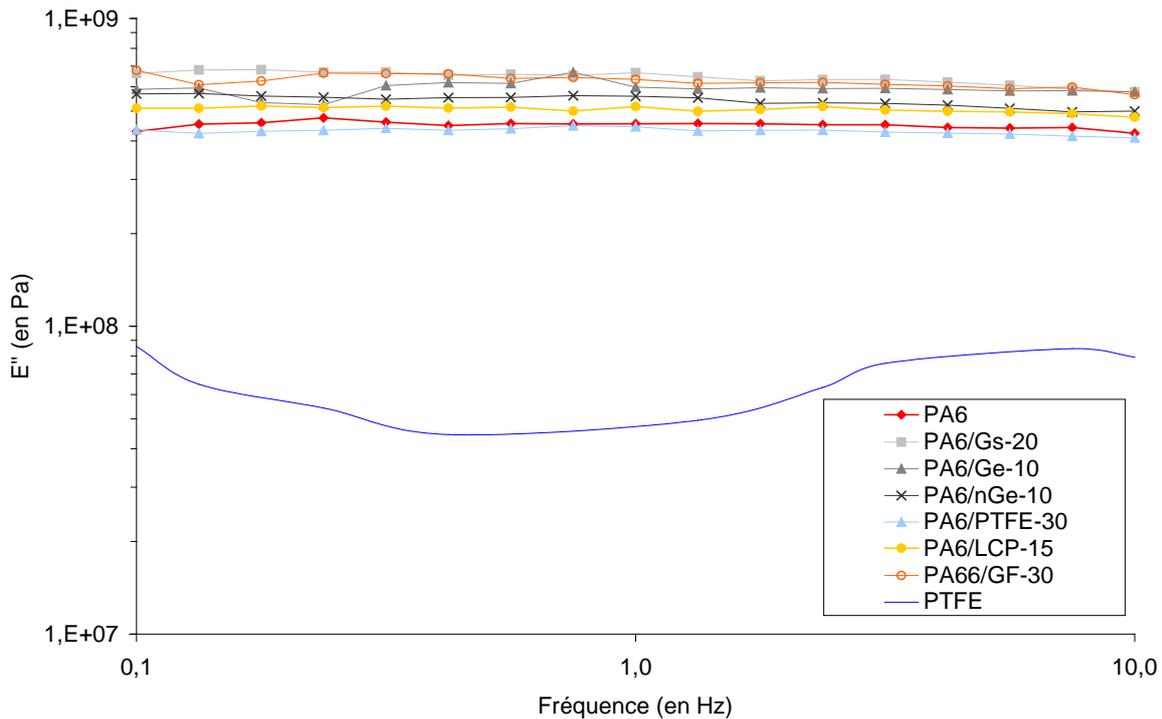
La comparaison du PA6 et du PA6 *bis* laisse place à des conclusions différentes suivant la technique de caractérisation utilisée. En fait, ces dernières traduisent des modes de dégradation différents. En effet, l'analyse rhéologique apporte des informations sur la dégradation « physique » du matériau (coupure et recombinaison des chaînes) alors que l'OIT traduit plutôt les mécanismes « chimiques » de dégradation. Comme évoqué précédemment, les éprouvettes de PA6 utilisées dans cette étude ont été préparées dans des conditions différentes de celles du PA6 *bis*. La préparation des échantillons ayant une influence sur la compatibilité au LOX, il est difficile de conclure sur l'effet de la résistance à l'oxydation.

### III.2.2.2. Comportement viscoélastique – Dissipation mécanique

#### a) Analyse viscoélastique (faibles déformations)

Le frottement interne existant au sein d'un matériau est susceptible d'influer sur sa capacité à réagir ou non lors du test ASTM D2512. En effet, lors de l'impact mécanique, la déformation de l'échantillon peut conduire à un échauffement interne du matériau (par effet viscoélastique) et ainsi entraîner une réaction avec l'oxygène liquide.

Pour valider cette hypothèse, la composante rhéologique visqueuse  $E''$  (aussi appelée module de perte) des mélanges à base de PA6 a été caractérisée à  $T=-150^\circ\text{C}$ . Cette caractéristique rend compte du frottement interne généré dans un matériau, en réponse à une sollicitation donnée. Dans cette étude, le module de perte a été déterminé en flexion trois points à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (DMA). Les conditions d'essais utilisées sont décrites en Annexe B.



*Figure III-42 : Module de perte  $E''$  (mesuré à  $T=-150^{\circ}\text{C}$ ), lors de la sollicitation en flexion trois points des formulations à base de PA6 et PA6,6*

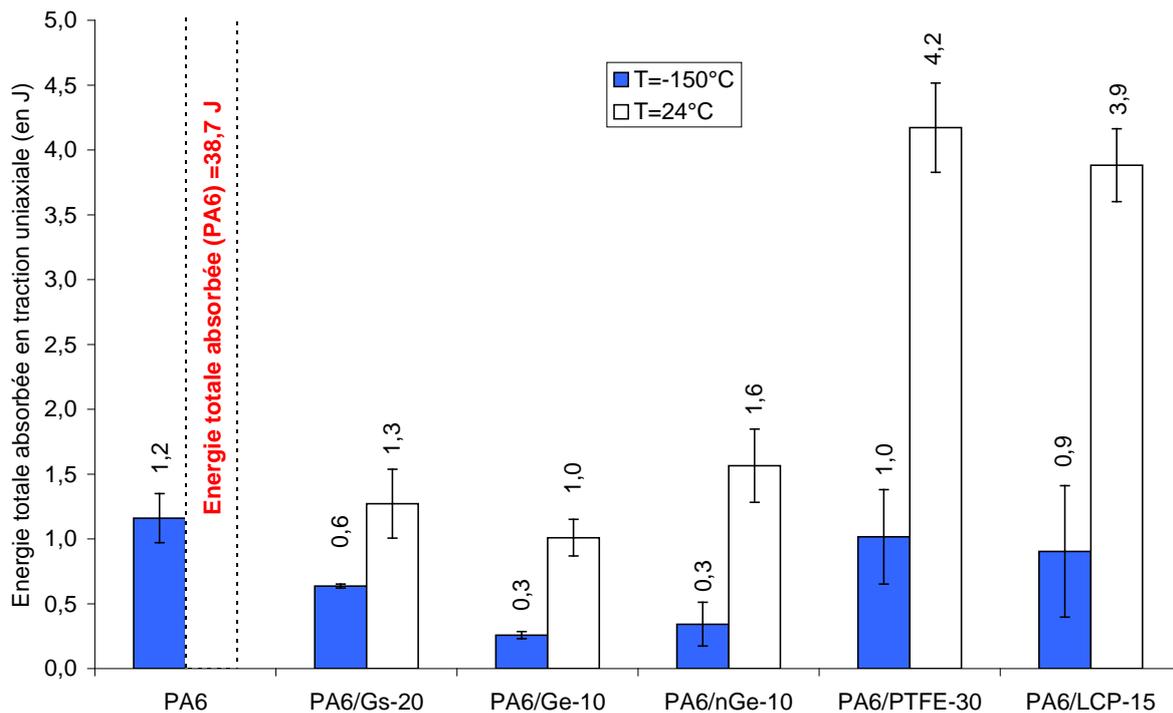
Les modules de perte associés aux mélanges caractérisés dans cette étude sont comparables (Figure III-42). En général, l'ajout de charges dans le PA6 accroît légèrement la valeur de  $E''$  et donc l'énergie dissipée thermiquement par effet viscoélastique. La seule exception concerne la référence PA6/PTFE-30, où une réduction du module de perte est observée. Ce comportement s'explique par la faible composante rhéologique visqueuse du PTFE (*i.e.* inférieure d'une décade à celle du PA6).

Le « frottement interne » à température cryogénique étant comparable pour tous les mélanges, ce paramètre ne permet visiblement pas d'expliquer les différences de réactivité au LOX rencontrées.

### *b) Analyses des comportements mécaniques aux grandes déformations*

Les propriétés mécaniques d'un matériau, et en particulier sa capacité à absorber l'énergie qui lui est apportée, peuvent avoir une influence sur sa capacité à réagir ou non lors de l'impact dans le LOX. En ce sens, plus il y a d'énergie consommée mécaniquement lors du choc, moins il y a d'énergie disponible pour entraîner l'échauffement du matériau et ainsi causer une éventuelle réaction.

La capacité d'absorption d'énergie des mélanges à base de PA6 a été déterminée à partir de l'intégrale des courbes force=f(déplacement) obtenues en traction uniaxiale (*cf.* Chapitre V). La Figure III-43 regroupe les énergies moyennes absorbées par les systèmes PA6, lors d'essais de traction uniaxiale à température ambiante et à  $T=-150^{\circ}\text{C}$ . Notons que ces caractéristiques ont été déterminées avec une faible vitesse de déformation (*i.e.*  $v \leq 50 \text{ mm.min}^{-1}$ ). Ces résultats sont donc seulement indicatifs en comparaison avec l'énergie réellement absorbée lors d'un choc.



*Figure III-43 : Energie totale absorbée par les formulations PA6 lors d'essais de traction à différentes températures*

L'incorporation de charges dans le PA6 réduit de façon importante sa capacité d'absorption d'énergie mécanique. Cet effet est beaucoup plus prononcé à température ambiante. Les graphites présentent, à cet égard, une influence plus importante que les particules de PTFE et de LCP. La matrice chargée se comporte ainsi plutôt comme un matériau fragile. L'énergie disponible pour entraîner un échauffement de l'échantillon impacté est donc plus importante. Encore une fois, il ne semble pas y avoir de corrélation apparente entre cette caractéristique du matériau et sa sensibilité à l'impact dans le LOX.

### III.2.2.3. Structure chimique du matériau

Lorsqu'on compare la compatibilité au LOX des grandes familles de polymères, on constate, en première approximation, que celles comportant des liaisons chimiques à énergie de dissociation élevée, tendent à être moins réactives que les autres. A titre d'exemple, les matrices polyimides et polyépoxydes (qui comportent des liaisons carbonyle et des cycles aromatiques) présentent une bonne compatibilité. A l'inverse, les polyoléfines sont relativement incompatibles (*i.e.* de l'ordre de 5 à 10 réactions minimum sur 20 impacts). Les énergies de dissociation  $E_D$  des liaisons covalentes couramment rencontrées dans les polymères sont données en Figure III-44.

Type de liaison	Energie de dissociation moyenne (en kcal.mol <sup>-1</sup> )	Type de liaison	Energie de dissociation moyenne (en kcal.mol <sup>-1</sup> )
C-C	83	C-N	70
C=C	147	C=N	147
C≡C	194	C≡N	213
C-H	99	N-H	93
C-O	84	N-O	57
C=O	171	O-H	111
C-F	117	C-Cl	79

*Figure III-44 : Energie de dissociation des principaux types de liaisons covalentes rencontrés dans les polymères [40]*

On peut donc supposer que la structure chimique du polymère influe sur sa compatibilité au LOX. Lors de l'impact mécanique, l'énergie apportée est susceptible de rompre les liaisons chimiques les plus faibles du matériau, menant ainsi à la formation de radicaux libres pouvant réagir avec le fluide cryogénique oxydant.

Afin de vérifier cette hypothèse, différentes matrices ont été évaluées selon le test ASTM D2512, parmi lesquelles un polyéthylène (PE), un polypropylène (PP), un polyamide 6 (PA6) et un polyamide 12 (PA12). Les échantillons correspondant à ces références ont été mis en forme par injection à l'aide d'une presse BATTENFELD 350Plus. Les paramètres d'essais utilisés se trouvent en Figure III-45.

	Température du fourreau (en °C)	Température du moule (en °C)	Pression d'injection (en bars)	Pression de maintien (en bars)	Temps de cycle (en s)
PE	180	40	370	222	32-33
PP	210	40	278	148	30-32
PA6	250	80	832	555	32-33
PA12	240	80	648	462	30-32

*Figure III-45 : Paramètres d'injection utilisés avec la presse BATTENFELD 350Plus*

La procédure de préparation des échantillons pour le test ASTM D2512 est identique pour chaque référence (*i.e.* échantillons ébavurés et « dégraissés » - *cf.* Annexe C), ce qui rend comparables les résultats obtenus. La température de transition vitreuse  $T_g$  de ces matériaux a été déterminée par MDSC. Ces différentes caractéristiques sont regroupées en Figure III-46.

	PE	PP	PA6	PA12
Structure chimique	$\left[ -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$	$\left[ -\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N} - (\text{CH}_2)_5 - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
Energie de dissociation des liaisons du motif de répétition, $E_{Dt}$ (en $\text{kJ.cm}^{-3}$ )	67,9	71,9	70,8	68,9
$T_g$ (en $^\circ\text{C}$ )	$\approx -110$ (Valeur théorique)	0	55	47
Nombre de réactions observées / Nombre d'impacts LOX	0 / 20	3 / 20	1 / 28	0 / 20
Types de réactions rencontrées LOX	/	Inflammation, Bruit, Détonation au rebond	Inflammation	/

*Figure III-46 : Influence de la structure chimique sur la compatibilité au LOX de différents polymères*

Les polyoléfines testées (PE, PP) présentent une bonne compatibilité au LOX. Ces résultats sont très étonnants puisque ces polymères sont habituellement incompatibles. Dans la littérature [29 ; 41], ces matériaux présentent en effet un minimum 5 et 10 réactions / 20 impacts pour le PE et le PP respectivement. Ceci met en lumière et confirme la dispersion des résultats obtenus avec l'essai ASTM D2512.

La compatibilité au LOX a, tout d'abord, été comparée à l'énergie des liaisons existant dans les matériaux. Pour cela, l'énergie de dissociation de l'ensemble des liaisons intervenant dans le motif de répétition de chaque polymère a été calculée et rapportée à la masse molaire puis à la densité correspondante (cette grandeur est notée  $E_{Dt}$ ). Les matériaux semblables du point de vue du motif de répétition (*i.e.* PE et PP d'une part, PA6 et PA12 d'autre part) ont été comparés.

Dans le cas des polyamides, les liaisons hydrogène entre groupements amide assurent la cohésion du matériau. Le PA6 comportant une densité en groupements amide plus importante que le PA12, les interactions intermoléculaires y sont plus importantes. L'énergie de dissociation  $E_{Dt}$  calculée est par ailleurs légèrement supérieure dans le cas du PA6. Pourtant, ce dernier matériau se révèle moins compatible au LOX que le PA12 d'après les résultats obtenus.

Les polyoléfines présentent un comportement similaire à celui des polyamides. En effet, le PE possède une énergie de dissociation  $E_{Dt}$  inférieure à celle du PP mais sa compatibilité au LOX est meilleure. L'encombrement stérique apporté par le groupement méthylène du PP (et supposé « protéger » les liaisons C-C, plus faibles, de la chaîne principale) ne semble donc pas améliorer la tenue à l'impact dans l'oxygène liquide.

Dans les deux cas, on constate que la réactivité lors du test ASTM D2512 augmente avec l'énergie de dissociation du motif de répétition du polymère. Cette tendance va à l'encontre de ce qui était attendu. Néanmoins, les valeurs de  $E_{Dt}$  calculées étant très proches, cette grandeur n'est sans doute pas suffisamment discriminante.

La  $T_g$  du matériau est un paramètre intimement lié à sa structure chimique. Bechel *et al.* [42] ont émis l'hypothèse que l'utilisation de polymères haute température (*i.e.*  $T_g$  élevée) permet d'améliorer la tenue à l'impact dans le LOX. Dans le cas présent, pour une même famille de polymères (*i.e.* polyoléfinés ou polyamides), il semble que la compatibilité au LOX se dégrade à mesure que la  $T_g$  augmente.

Ces tendances sont cependant à considérer avec prudence, étant donné la faible réactivité des références testées et l'incertitude sur la répétabilité du test. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour confirmer ces propos.

### III.3. Conclusions

Dans cette partie, nous avons, dans un premier temps, cherché à améliorer la compatibilité à l'oxygène liquide (selon la norme ASTM D2512) d'une matrice polyamide 6 en se basant sur l'approche théorique proposée par R. Gerzeski [2]. Selon ce modèle, il est possible d'accroître la tenue d'un matériau à l'impact dans le LOX en augmentant sa conductivité thermique  $K$  et en réduisant son coefficient de frottement  $\mu_D$ . La démarche entreprise a donc été d'incorporer à la matrice, différents types de charges (parmi lesquelles des graphites, des particules de PTFE et de LCP) afin d'améliorer ces propriétés.

Comme attendu, la caractérisation des mélanges a mis en évidence une **augmentation de la conductivité thermique avec l'ajout de graphite**. En revanche, **l'effet sur le coefficient de frottement est variable suivant les systèmes** (*i.e.* conservation voire dégradation des propriétés tribologiques). La résistance thermique du matériau est, quant à elle, globalement améliorée avec l'ajout de charges.

**L'incorporation de charges dans le PA6 a permis d'améliorer les propriétés principales intervenant dans le modèle de Gerzeski. Toutefois, les résultats du test ASTM D2512 mettent en évidence une conservation voire une dégradation de la tenue à l'impact dans le LOX.** En effet, selon cet essai, la matrice vierge est compatible alors que les systèmes chargés sont majoritairement incompatibles. Seuls un PA6 chargé graphite et le mélange PA6/PTFE restent compatibles.

**L'utilisation de la théorie de Gerzeski ne permet donc apparemment pas d'expliquer les différences de compatibilité au LOX obtenues entre les formulations à base de PA6.** Néanmoins, il convient de rappeler que les déterminations de  $K$  et  $\mu_D$  n'ont pu être réalisées dans les mêmes conditions que celles opérant lors de l'essai d'impact (*i.e.* limitation des conditions de mesure). Les caractéristiques mesurées sont donc potentiellement très différentes. De même, nous n'avons pas une connaissance précise des autres paramètres intervenant dans le modèle. De ce fait, nous ne pouvons pas mettre en cause la validité de la théorie proposée, bien que les résultats obtenus semblent la discréditer. Rappelons que les travaux menés par Bechel *et al.* (et décrits en I.1.3.3) tendent également à remettre en cause le modèle proposé [43].

Il est par ailleurs à noter que les résultats de compatibilité au LOX ne sont pas suffisamment discriminants pour conclure sur l'intérêt des charges. En effet, très peu de réactions ont été observées dans l'ensemble et celles-ci sont relativement peu marquées. Il est donc délicat d'« écarter » l'utilisation de telle ou telle charge pour l'application (excepté le cas des fibres de verre qui semblent réduire de façon importante la compatibilité au LOX du matériau).

L'ajout de charges dans le PA6 utilisé n'apporte pas d'améliorations visibles en termes de compatibilité au LOX, étant donné que cette matrice vierge est déjà compatible. Dans le Chapitre V, nous verrons que certaines d'entre elles s'avèrent efficaces envers l'autre propriété fondamentale pour l'application, qu'est la perméabilité à l'hélium.

Si le modèle de Gerzeski n'est pas parfaitement représentatif de la réalité des phénomènes, certains axes proposés par l'auteur apparaissent, en revanche, très efficaces pour améliorer la compatibilité au LOX du matériau, comme l'augmentation de sa conductivité thermique. Un certain nombre de travaux font état de l'utilisation de renforts très conducteurs thermiquement (fibres de graphite par exemple) pour accroître la tenue à l'impact dans l'oxygène liquide [44 ; 45]. Cette voie pourrait être suivie dans de prochains travaux.

Compte tenu des premiers résultats obtenus, nous avons, dans un second temps, tenté de développer une meilleure compréhension des mécanismes régissant la compatibilité au LOX des matériaux polymères. Pour cela, nous avons fait l'hypothèse que d'autres paramètres (liés au matériau ou à l'échantillonnage) peuvent avoir une influence sur le résultat du test ASTM D2512. Les formulations à base de PA6 ainsi que d'autres matrices polymères (PE, PP, PA12) ont été évaluées à cet égard.

***Les paramètres liés au matériau (structure chimique, propriétés de résistance l'oxydation, capacité d'absorption d'énergie...) ne semblent pas avoir d'influence sur la compatibilité au LOX mesurée.*** Des essais complémentaires sur d'autres matériaux seraient nécessaires pour affirmer ces propos.

A l'inverse, l'état de l'échantillon semble être un paramètre fondamental pour ce type d'essais. En particulier, ***l'ébavurage et le nettoyage des éprouvettes avant essai sont des étapes primordiales pour obtenir des résultats valides.*** Cette procédure de préparation permet en effet de limiter voire d'éliminer les réactions « parasites » entre l'échantillon et le percuteur lors de l'impact. Notons que la notion d'ébavurage n'est pas spécifiquement précisée dans la norme ASTM D2512. Nous avons également mis en évidence que l'augmentation de l'épaisseur des éprouvettes testées permet de réduire la réactivité au LOX.

Les enseignements de ces travaux complémentaires n'ont pas permis d'expliquer les résultats inattendus obtenus avec les systèmes à base de PA6. Ils ont cependant mis en évidence que le test ASTM D2512 caractérise la compatibilité au LOX d'un matériau associé à son « état » physique plutôt que celle du matériau seul. Il apparaît donc essentiel d'évaluer le matériau sous la forme dans laquelle il se trouve au sein de l'application. Ces conclusions soulignent également l'importance de la propreté des surfaces en contact avec l'oxygène liquide. Cette remarque est aussi bien valable pour les essais de caractérisation du matériau que pour l'utilisation finale qui en sera faite.

***Bien qu'elle soit la seule méthode normée pour déterminer la compatibilité au LOX d'un matériau, l'ASTM D2512 n'est pas une technique très pertinente pour caractériser cette propriété.*** Comme nous l'avons vu précédemment, les résultats obtenus sont très dépendants de l'aspect de surface et de la propreté de l'échantillon testé. De plus, cette méthode s'avère peu répétable (comme en témoigne les résultats obtenus avec le PA6) même si les résultats sont proches. De la même façon, nous avons mis en évidence le caractère statistique de ces essais. Ces différentes critiques ont déjà été émises dans des publications précédentes (cf. Chapitre I). Cette méthode constitue cependant un moyen intéressant pour avoir une première idée de la compatibilité au LOX d'un matériau.

Hormis la variabilité et l'incertitude associées aux résultats, l'essai décrit dans l'ASTM D2512 est peu représentatif des risques susceptibles de se produire dans le cadre de l'application. En particulier, l'énergie de 98 joules appliquée à l'échantillon est bien plus grande que celle qui pourrait être raisonnablement atteinte dans des conditions « normales » d'utilisation. De même, il est peu probable que le type de sollicitation imposé par l'appareillage se produise au sein d'un réservoir, pour les raisons évoquées au Chapitre I.

***Il serait donc préférable de réaliser une analyse des risques dans le cadre spécifique de l'application et de caractériser le matériau dans des conditions qui simulent ces risques.*** De tels essais ont été mis en place à la NASA et sont décrits dans la littérature [46]. Il apparaît également intéressant de caractériser la compatibilité « chimique » du matériau. Cette propriété peut être déterminée en immergeant le matériau dans le LOX et en comparant ses caractéristiques (aspect, dimensions, propriétés mécaniques, thermiques...) avant et après immersion.

## Références bibliographiques

- [1] ASTM International. Standard Test Method for Compatibility of Materials with Liquid Oxygen (Impact Sensitivity threshold and Pass-Fail techniques). D2512-95, **2002**, 13 pages.
- [2] GERZESKI R. Hertzian Fracture, Kinetic Friction and the Mechanical Impact LOX Compatibility Testing of Polymers and Polymer Matrix Composites. Journal of ASTM International, **2006**, vol. 3, n° 10, 33 pages.
- [3] AFNOR. Plastiques - Film et feuille - Détermination des coefficients de frottement. NF-EN ISO 8295, **2004**, 15 pages.
- [4] ASTM International. Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheeting. D1894-08, **2008**, 6 pages.
- [5] MARK J.E. Polymer Data Handbook. New York : Oxford University Press, **1999**, 1018 pages.
- [6] JAKLEWICZ M., LITAK A., OSTOJA-STARZEWSKI M. Friction and Scratch Resistance of Polyamide 6 Modified with Ionomeric Ethylene / Methacrylic Acid Copolymer. Journal of Applied Polymer Science. **2004**, vol. 91, n°6, pp. 3866-3870.
- [7] HAKALA T., HARLIN A. Crystallinity of Polyamide 6 Staple Fibers in the Felt Structure Under Simulated Paper Machine Conditions. Journal of Applied Polymer Science. **2010**, vol. 120, n°4, pp. 2222-2232.
- [8] KANG S., CHUNG D. Improvement of frictional properties and abrasive wear resistance of nylon / graphite composite by oil impregnation. Wear. **2003**, vol. 254, pp. 103-110.
- [9] DU-XIN L., WEN-JUAN L., XIANG-XIANG L. Effects of Solid Lubricants on Friction and Wear Behaviors of Polyamide 6. Journal of Applied Polymer Science. **2011**, vol. 124, n°5, pp. 4239-4248.
- [10] SONG R., YANG D., HE L., YAO G. Surface enrichment and crystallization of polyamide and polytetrafluoroethylene blenc. Journal of Polymer Science. **2006**, vol. 45, n°2, pp. 138-152.
- [11] CSAPO E., ZAIDI H., PAULMIER D. Friction behaviour of a graphite-graphite dynamic electric contact in the presence of argon. Wear. **1996**, vol. 192, n°1-2, pp. 151-156.
- [12] ZAIDI H., ROBERT F., PAULMIER D., NERY H. Correlation between the tribological behaviour of graphite and its mechanical properties versus the interplan distance. Applied Surface Science. **1993**, vol. 70-71, pp. 103-108.
- [13] YEN B.K. Influence of water vapor and oxygen on the tribology of carbon materials with sp<sup>2</sup> valence configuration. Wear. **1996**, vol. 192, 1-2, pp. 208-215.

- [14] GRADT T., SCHNEIDER T., HÜBNER W., BÖRNER H. Friction and wear at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*. **1998**, vol. 23, n°5, pp. 397-403.
- [15] HÜBNER W., GRADT T., SCHNEIDER T., BÖRNER H. Tribological behaviour of materials at cryogenic temperatures. *Wear*. **1998**, vol. 216, n°2, pp. 150-159.
- [16] AFNOR. Spécification géométrique des produits (GPS)- Etat de surface : méthode du profil- Termes, définitions et paramètres d'état de surface. NF-EN ISO 4287, **1997**, 25 pages.
- [17] KALAITZIDOU K., FUKUSHIMA H., DRZAL L.T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon*. **2007**, vol. 45, n°7, pp. 1446-1452.
- [18] MARK James E. Physical properties of polymers handbook. New York : American Institute of Physics, **1996**, 723 pages.
- [19] BRANDRUP J., IMMERGUT E. H., GRULKE E.A., ABE A., BLOCH D.R. Polymer Handbook. 4th edition. New York : John Wiley & Sons, **1999**, 2336 pages.
- [20] PICARD S., BURNS D.T., ROGER P. Determination of the specific heat capacity of a graphite sample using absolute and differential methods. *Metrologia*. **2007**, vol. 44, pp. 294-302.
- [21] FUKUSHIMA H., DRZAL L.T., ROOK B.P., RICH M.J. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2006**, vol. 85, n°1, pp. 235-238.
- [22] KRUPA I., CHODAK I. Physical properties of thermoplastic / graphite composites. *European polymer journal*. **2001**, vol. 37, n°11, pp. 2159-2168.
- [23] LAZARENKO A., VOVCHENKO L., MATZUI L., KOZACHENKO V., PRYLUTSKYY Y., SCHARFF P., RITTER U. Thermal diffusivity of nanocarbon composites. *Polymer composites*. **2010**, vol. 32, n°1, pp. 14-17.
- [24] LAZARENKO A., VOVCHENKO L., PRYLUTSKYY Y., MATZUI L., RITTER U., SCHARFF P. Mechanism of thermal and electrical conductivity in polymer-nanocarbon composites. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. **2009**, vol. 40, n°4, pp. 268-272.
- [25] LI B., ZHONG W-H. Review on polymer / graphite nanoplatelet nanocomposites. *Journal of Materials Science*. **2011**, vol. 46, n°17, pp. 5595-5614.
- [26] BALANDIN A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*. **2011**, vol. 10, pp. 569-581.
- [27] BUERSCHAPER R.A. Thermal and electrical conductivity of graphite and carbon at low temperatures. *Journal of Applied Physics*. **1944**, vol. 15, n°5, pp. 452-454.

- [28] AFNOR. Récipients cryogéniques – Compatibilité entre gaz et matériaux. NF EN 1797, **2001**, 22 pages.
- [29] GERZESKI R. Improving the D2512 LOX Compatibility of composites by using thermally conductive graphite fibers. Wright-Patterson : Air Force Research Lab, **2005**, 854 pages.
- [30] WANG G., LI X., YAN R., XING S. The study on compatibility of polymer matrix resins with liquid oxygen. Materials Science and Engineering B. **2006**, vol. 132, n°1-2, pp. 70-73.
- [31] FORSSTROM D., TERSELIUS B. Thermo oxidative stability of polyamide 6 films – I : Mechanical and chemical characterisation. Polymer degradation and stability. **2000**, vol. 67, n°1, pp. 69-78.
- [32] DONG W., GIJSMAN P. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. Polymer degradation and stability. **2010**, vol. 95, n°6, pp. 1054-1062.
- [33] HUMMEL D.O. Chemical classes and individual substances. **In** : Infrared analysis of polymers, resins and additives – An Atlas – Vol.1 : Plastics, Elastomers, Fibers and Resins – Part 1 : Text. Munich : Wiley-Interscience, **1971**, pp. 87-194.
- [34] CARVALHO DE ARAUJO S., KAWANO Y. Near-infrared spectra of polyamide 6, poly(vinyl chloride), and polychlorotrifluoroethylene. Journal of Applied Polymer Science. **2002**, vol. 85, n°1, pp. 199-208.
- [35] HOLLAND B.J., HAY J.N. Thermal degradation of nylon polymers. Polymer International. **2000**, vol. 49, n°9, pp. 943-948.
- [36] CURRIE J.L., IRANI R.S., SANDERS J. Factors affecting the impact sensitivity of solid polymer materials in contact with liquid oxygen. ASTM Special technical publication, **1988**, n° 986, pp. 233-247.
- [37] KIM R.Y., LEE C.W., CAMPING J. Impact reaction of composites in liquid oxygen. **In** : AIAA. 46th AIAA / ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, structural dynamics and materials conference , April 2005, Austin, USA. Reston : AIAA, **2005**, pp. 4368-4374.
- [38] LIU Y., CHEN Z., YANG G. Synthesis and characterization of polyamide-6 / graphite oxide nanocomposites. Journal of Materials Science. **2011**, vol. 46, n°4, pp. 882-888.
- [39] HONG N., SONG L., HULL T.R., STEC A.A., WANG B., PAN Y., HU Y. Facile preparation of grapheme supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiO for reducing fire hazards of polyamide 6 composites. Materials Chemistry and Physics. **2013**, vol. 142, n°2-3, pp. 531-538.
- [40] EBEWELE R.O. Polymer Science and Technology. New York : CRC Press, **2000**, 544 pages.

[41] Wendell Hull & Associates – Forensic Engineering & Oxygen Safety Experts. Disponible sur : <<http://www.wendellhull.com/>>

[42] BECHEL V.T., KIM R.Y., CAMPING J.D., GOECKE K.E. Damage and the ignition of PMCs mechanically impacted in liquid oxygen. **In:** AIAA. 50th AIAA / ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, structural dynamics and materials conference, May 2009, Palm Springs, USA. Reston : AIAA, **2009**, pp. 7137-7148.

[43] BECHEL V.T., KIM R.Y., CAMPING J.D., TUDELA M.A. LOX impact compatibility testing considerations for polymer matrix composites. **In:** AIAA. 49th AIAA / ASME / ASCE / AHS / ASC Structures, structural dynamics and materials conference, April 2008, Schaumburg, USA. Reston : AIAA, **2008**, pp. 2675-2684.

[44] GERZESKI R. LOX compatible toughened bismaleimide matrix thermally conductive fiber composites / Part II : ASTM D2512 specimen fabrication, cleaning and testing. Journal of Testing and Evaluation, **2007**, vol. 36, n°1, pp. 55-68.

[45] MALENFANT J-C. Influence de l'endommagement sur la perméabilité des matériaux composites : Application à la conception d'une capacité cryogénique sans liner. Thèse I2M. Mécanique. Bordeaux : Université de Bordeaux 1, **2012**, 210 pages.

[46] RYSCHKEWITSCH M. Flammability, offgasing and compatibility requirements and test procedures. NASA-STD-6001. Washington DC : NASA, **2011**, 108 pages.



## **Chapitre IV**

# **Processabilité par rotomoulage des formulations retenues**



## Sommaire du chapitre IV

<b>IV.1. Généralités sur le procédé de rotomoulage.....</b>	<b>156</b>
<b>IV.2. Influence de l'ajout de charges sur les propriétés rhéologiques.....</b>	<b>159</b>
<b>IV.3. Influence des antioxydants sur la stabilité thermique .....</b>	<b>165</b>
<b>IV.4. Mise en œuvre par rotomoulage .....</b>	<b>174</b>
IV.4.1. Moyen de mise en œuvre utilisé.....	174
IV.4.2. Matériaux .....	176
IV.4.3. Paramètres expérimentaux.....	177
IV.4.4. Défauts et propriétés des pièces obtenues .....	178
IV.4.4.1. Cas du PA6.....	178
IV.4.4.2. Cas du PA6/Gs-20.....	180
IV.4.4.3. Cas du PA6/Gs-20/Phe-5 .....	183
<b>IV.5. Conclusions .....</b>	<b>185</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>187</b>



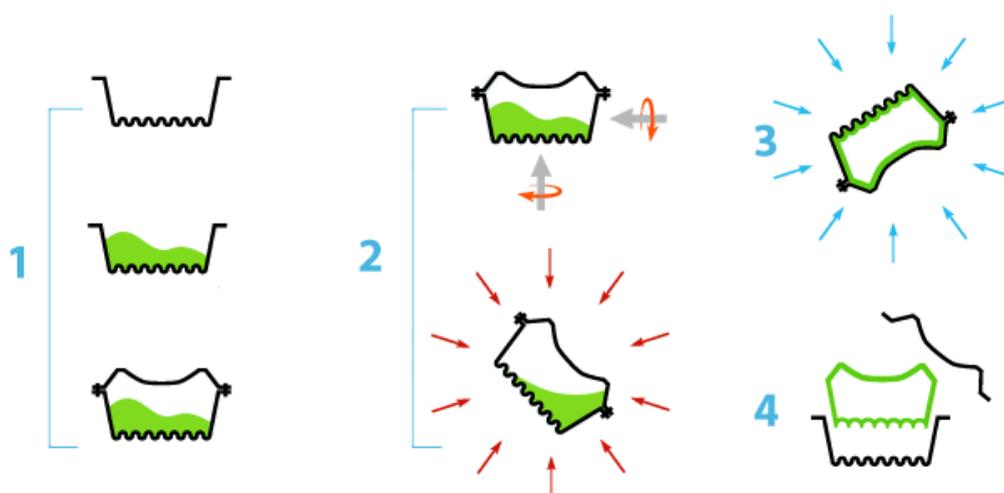
## Chapitre IV : Processabilité par rotomoulage des formulations retenues

Le procédé de rotomoulage, qui est envisagé pour mettre en forme le liner, repose notamment sur l'utilisation d'un matériau disposant d'une viscosité adaptée et d'une stabilité thermique élevées à la température de mise en œuvre.

Pour s'assurer de l'adéquation des nanocomposites à matrice PA6 avec ces critères, les propriétés rhéologiques à l'état fondu ont été caractérisées. L'intérêt de l'ajout d'un stabilisant thermique aux mélanges a également été étudié. Enfin, des essais de rotomoulage ont été menés sur les matériaux les plus intéressants pour l'application.

### IV.1. Généralités sur le procédé de rotomoulage

Le rotomoulage est un procédé de mise en œuvre classiquement utilisé pour réaliser des corps creux de petites ou grandes dimensions. C'est la raison pour laquelle il a été envisagé dans ce projet pour mettre en forme le liner (corps cylindro-sphérique). Pour un polymère semi-cristallin, ce procédé s'effectue en quatre étapes (chargement, chauffage, refroidissement et démoulage) comme présenté en Figure IV-1.



*Figure IV-1 : Etapes du procédé de rotomoulage :  
(1) Chargement ; (2) Chauffage ; (3) Refroidissement ; (4) Démoulage*

#### i) Chargement

Une certaine quantité de polymère sous forme poudre est introduite dans le moule, qui est ensuite fermé. La masse introduite est déterminée en fonction de l'épaisseur souhaitée pour les parois de la pièce.

#### ii) Chauffage

Une fois fermé, le moule est alors mis en rotation suivant deux axes orthogonaux en utilisant des séquences variables [1]. Il est ensuite introduit dans le four où il est chauffé jusqu'à une température supérieure à sa température de fusion. La chaleur est transmise par conduction

des parois du moule vers le mélange « matériau fondu / poudre / air ». Sous l'effet de la rotation et du chauffage, les particules de polymère se déplacent et commencent à fondre en prenant la forme interne du moule. Au fur et à mesure, la matière se répartit de façon uniforme, jusqu'à ce que l'épaisseur de la pièce devienne homogène.

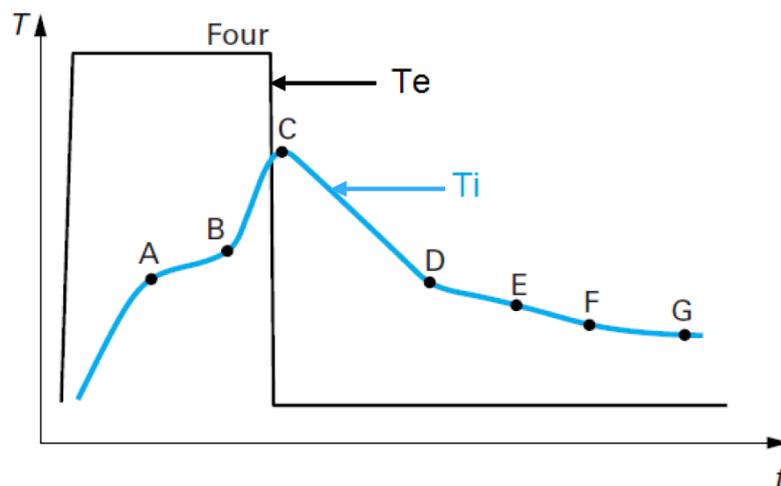
### iii) Refroidissement

Dès que la répartition de la matière dans le moule est homogène, le moule peut alors être sorti du four puis transféré en zone de refroidissement. La rotation suivant les deux axes orthogonaux est conservée. Le refroidissement peut être réalisé par air, par eau ou par une combinaison des deux fluides.

### iv) Démoulage

Lorsque la température à l'intérieur du moule est suffisamment basse pour que le matériau soit solidifié, l'opération de démoulage peut avoir lieu.

La température réelle du matériau lors des différentes étapes du procédé est difficilement mesurable. Généralement, on suit, à l'aide de thermocouples, l'évolution en fonction du temps de la température de l'air à l'intérieur du moule (notée  $T_i$ ) et celle de la température à l'extérieur du moule (notée  $T_e$ ). Ces informations permettent d'évaluer assez précisément les changements d'état du matériau au cours du procédé. Le profil de température classiquement obtenu durant un cycle de rotomoulage est présenté en Figure IV-2.



*Figure IV-2 : Evolution des températures  $T_i$  et  $T_e$  durant un cycle de rotomoulage [1]*

Le suivi de l'évolution de  $T_i$  en fonction du temps permet de distinguer les phases suivantes [1] :

- Avant le point A : La température augmente de façon linéaire. Cette phase correspond au chauffage de l'air interne et du polymère, par conduction à travers la paroi du moule. Le polymère s'écoule librement.

- Au point A : La température est suffisamment élevée pour que la première couche de polymère fondu adhère au moule. Après ce point, la cinétique d'augmentation de  $T_i$  diminue pour deux raisons :
  - Le polymère absorbe l'énergie fournie par l'intermédiaire de la chaleur latente de fusion.
  - La chaleur doit traverser la couche de polymère fondu, qui est thermiquement isolante.

Sous l'effet de la rotation et de la chaleur, les couches de polymère continuent de fondre et se répartissent sur les parois internes du moule.

- Au point B, l'ensemble de la poudre est fondue. Il s'en suit une phase d'homogénéisation de la matière lors de laquelle les bulles disparaissent (*i.e.* la densité augmente et la surface interne devient lisse).
- Au maximum de la courbe (point C), la fluidité du polymère est suffisante pour obtenir une répartition homogène. Il est important de bien choisir cette température pour éviter la dégradation du polymère. En pratique et en raison de l'inertie du système, on sort le moule du four, quelques instants avant ce point. Il est donc difficile de fixer, de façon très précise, la température maximale du cycle.
- Après ce point, la température diminue de façon quasi-constante (le polymère étant toujours à l'état fondu) jusqu'au point D, où le matériau commence à se solidifier (température proche de  $T_{\text{cristallisation}}$ ). La vitesse de refroidissement diminue ensuite, en raison de l'effet exothermique de la cristallisation.
- Au point E, le matériau est totalement cristallisé et une couche d'air se forme entre l'extérieur de la pièce et la paroi interne du moule. A partir du point F, on peut procéder au démoulage de la pièce.

Afin de pouvoir être mis en œuvre par rotomoulage, un matériau doit principalement satisfaire deux conditions. D'une part, il doit présenter une stabilité thermique élevée, de telle sorte qu'il ne se dégrade pas durant son temps de séjour dans le moule. A titre indicatif, le temps de cycle moyen en rotomoulage est de l'ordre de 30 à 40 minutes. D'autre part, la viscosité du matériau à l'état fondu doit être suffisamment faible afin qu'il puisse s'écouler facilement et se répartir de façon homogène dans le moule.

D'autres propriétés du matériau sont également nécessaires comme sa capacité à être réduit sous forme de poudre, une bonne adhésion au moule lorsqu'il se trouve à l'état fondu ou encore un pic de fusion relativement étroit afin d'éviter la formation d'amas [2]. La granulométrie des particules de polymère est également un paramètre important pour la mise en œuvre. Pour le rotomoulage, la taille moyenne des particules doit être voisine de 300 microns [1].

## IV.2. Influence de l'ajout de charges sur les propriétés rhéologiques

L'incorporation de charges (et particulièrement de nano-charges) au sein d'une matrice polymère entraîne généralement une augmentation de sa viscosité à l'état fondu. Il est donc impératif de vérifier l'adéquation des propriétés rhéologiques des systèmes PA6 mis en œuvre avec celles requises pour le procédé de rotomoulage. Ces caractéristiques ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre rotationnel dynamique.

Pour évaluer le comportement d'un matériau soumis à une transformation par rotomoulage, des mesures de viscosités en régime dynamique  $\eta^*$  lors de balayages en fonction du temps à l'état fondu ont été réalisées. La fréquence de sollicitation, le taux de déformation et la température sont maintenus constantes durant ces mesures.

Dans cette partie, l'influence des charges sur les propriétés rhéologiques de la matrice sera étudiée en tenant compte de la fraction volumique en charges (plutôt que de la fraction massique). En effet, c'est celle-ci qui est d'intérêt lorsque l'on considère les propriétés physiques (telles que la viscosité ou la perméabilité) des nanocomposites. La Figure IV-3 regroupe les correspondances entre fractions massique et volumique en charge pour les différents matériaux testés.

	<b>Fraction massique en charge</b>	<b>Fraction volumique en charge</b>
PA6/graphite	5 %	2,6 %
	10 %	5,3 %
	20 %	11,2 %
	30 %	17,8 %
PA6/PTFE	5 %	2,7 %
	10 %	5,5 %
	20 %	11,6 %
	30 %	18,4 %
PA6/LCP	8 %	6,4 %
	15 %	12,2 %
	25 %	20,7 %

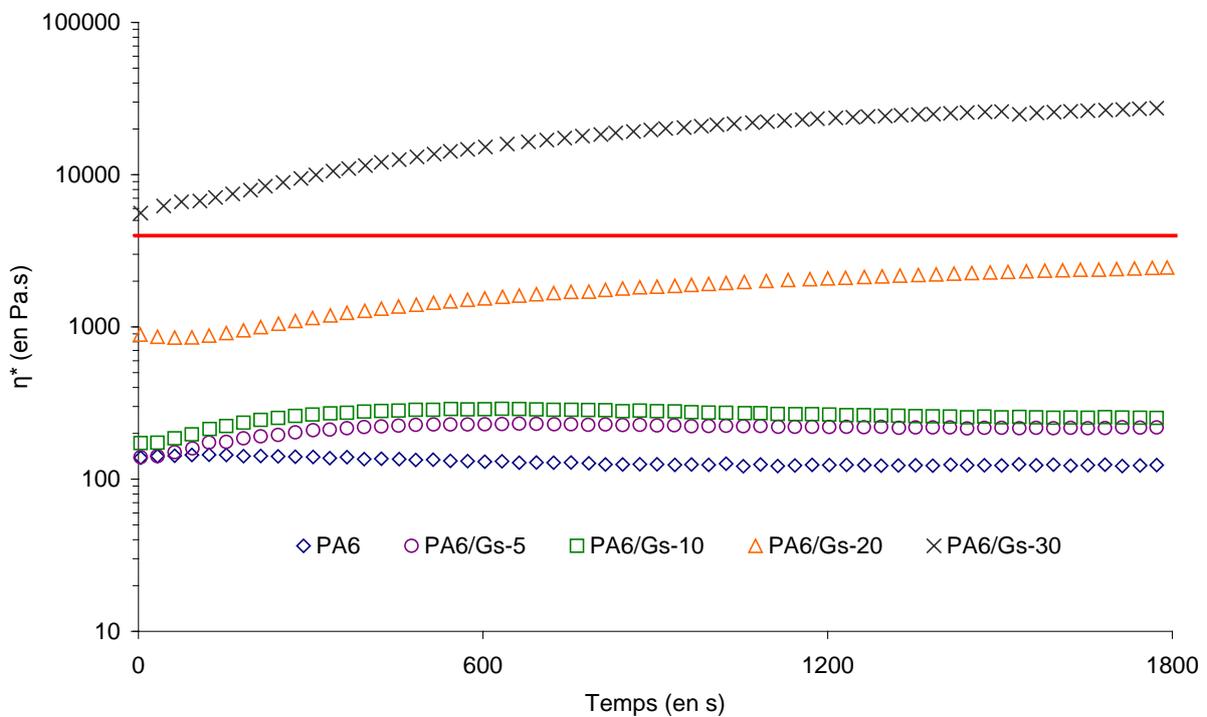
*Figure IV-3 : Correspondance entre fractions massique et volumique en charge des nanocomposites PA6*

Les paramètres de mesure ont été choisis de manière à simuler les conditions du procédé de mise en œuvre. En particulier, une faible fréquence de sollicitation (*i.e.*  $\omega=1 \text{ rad.s}^{-1}$ ) a été adoptée pour l'ensemble des mesures. Celle-ci s'apparente au faible gradient de cisaillement imposé à la matière lors du cycle de rotomoulage. De même, les propriétés rhéologiques ont été caractérisées à  $T=240^\circ\text{C}$ , sur un intervalle de 30 minutes (durée représentative des temps de cycle typiquement utilisés). Ces mesures ont été réalisées sous atmosphère inerte (azote) de façon à pouvoir déterminer la viscosité à l'état fondu des mélanges (*i.e.* pas d'effet des phénomènes de dégradation observés en atmosphère oxydante). L'appareillage et les paramètres de mesure utilisés sont décrits en Annexe B.

Dans la littérature traitant du rotomoulage, une étude réalisée par Spence *et al.* sur du polyéthylène [3], rapporte l'effet de différentes variables sur les problèmes rencontrés lors de la mise en œuvre (en particulier, la présence de bulles d'air au sein de la matière). Les auteurs proposent que la diffusion des molécules d'air entre les grains de matière s'effectue « aisément » pour des viscosités inférieures à 3 000 - 4 000 Pa.s. Dans ces conditions, la pièce formée est de bonne qualité (*i.e.* exempte de défauts).

Afin de sélectionner les mélanges pertinents pour le procédé de rotomoulage, le critère proposé par Spence *et al.* (*i.e.*  $\eta^* < 4\ 000$  Pa.s) a été retenu. Tous les mélanges présentant une viscosité supérieure à ce critère (dans les conditions de mesure décrites précédemment) ont donc été exclus de l'étude.

Les viscosités en régime dynamique des mélanges PA6/graphite sont présentées en Figures IV-4, IV-5 et IV-6. Le critère de viscosité retenu pour la sélection des formulations intéressantes est représenté par une ligne horizontale continue sur les graphiques qui suivent.



*Figure IV-4 : Viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  des mélanges PA6/Gs ( $T=240^{\circ}\text{C}$ ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )*

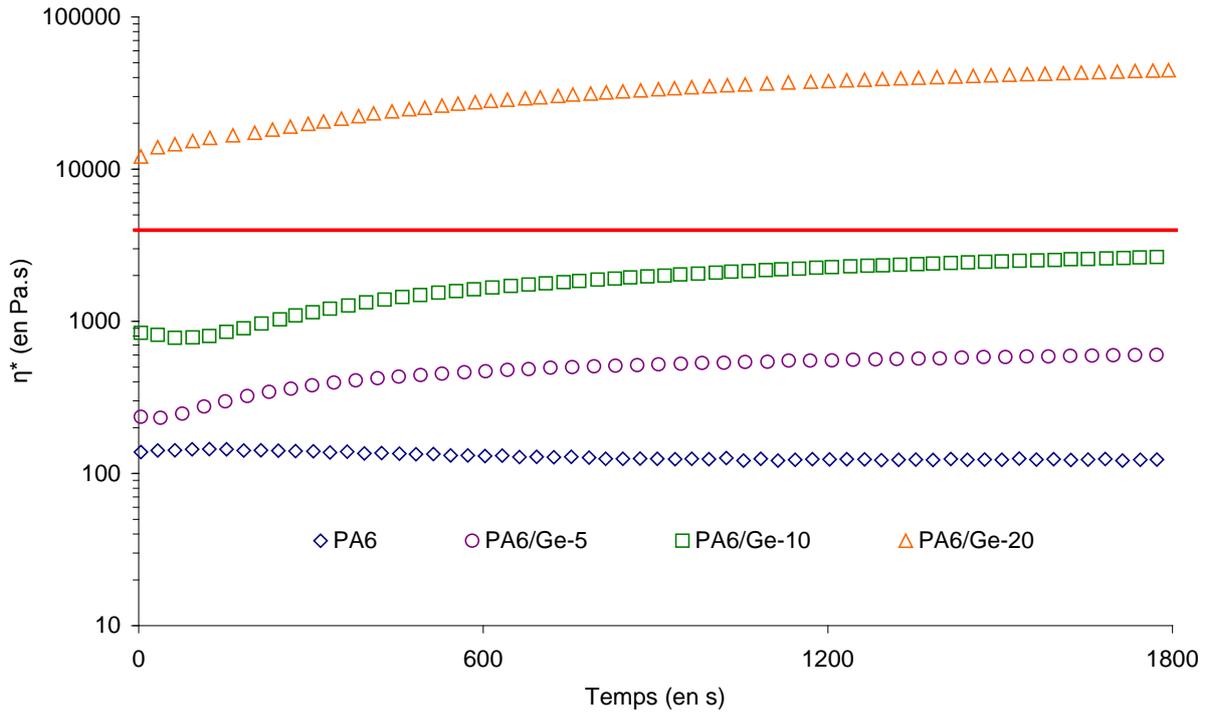


Figure IV-5 : Viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  des mélanges PA6/Ge ( $T=240^\circ\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )

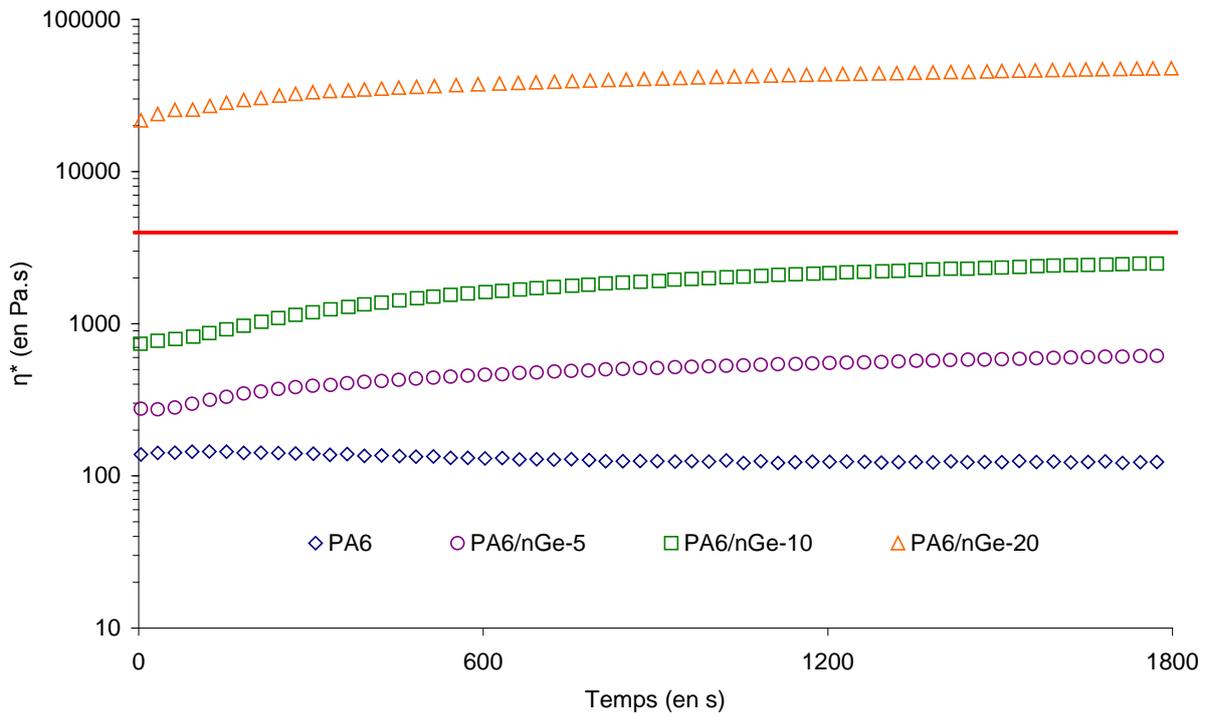


Figure IV-6 : Viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  des mélanges PA6/nGe ( $T=240^\circ\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )

Pour chacun des nanocomposites à matrice PA6, on note, pour les temps courts, une augmentation de  $\eta^*$  en fonction du temps. Celle-ci est d'autant plus marquée et s'étend sur une durée plus importante, que la fraction volumique en charge est élevée. Dans le cas du PA6 seul, la viscosité reste quasi-constante sur toute la durée de la mesure. Ce phénomène d'accroissement de  $\eta^*$  est attribué à un réarrangement des nano-charges au sein de la matrice. Lorsqu'il est terminé, la viscosité du mélange conserve une valeur quasi-constante jusqu'à la fin de la mesure. Ceci confirme qu'il n'y a pas de dégradation du matériau.

Les systèmes contenant jusqu'à 11,2 % en volume (20 % en masse) de graphite standard présentent une viscosité en adéquation avec le procédé (compte tenu du critère retenu). En revanche, la viscosité des mélanges à base de graphite exfolié (PA6/Ge et PA6/nGe) est acceptable pour des fractions volumiques en charge allant jusqu'à 5,3 % en volume (10 % en masse) seulement. Pour ces formulations, on observe que le module de conservation  $G'$  (traduisant le comportement élastique du matériau) est systématiquement inférieur au module de perte  $G''$  (composante visqueuse), comme l'indique la Figure IV-7 (caractère d'un fluide viscoélastique).

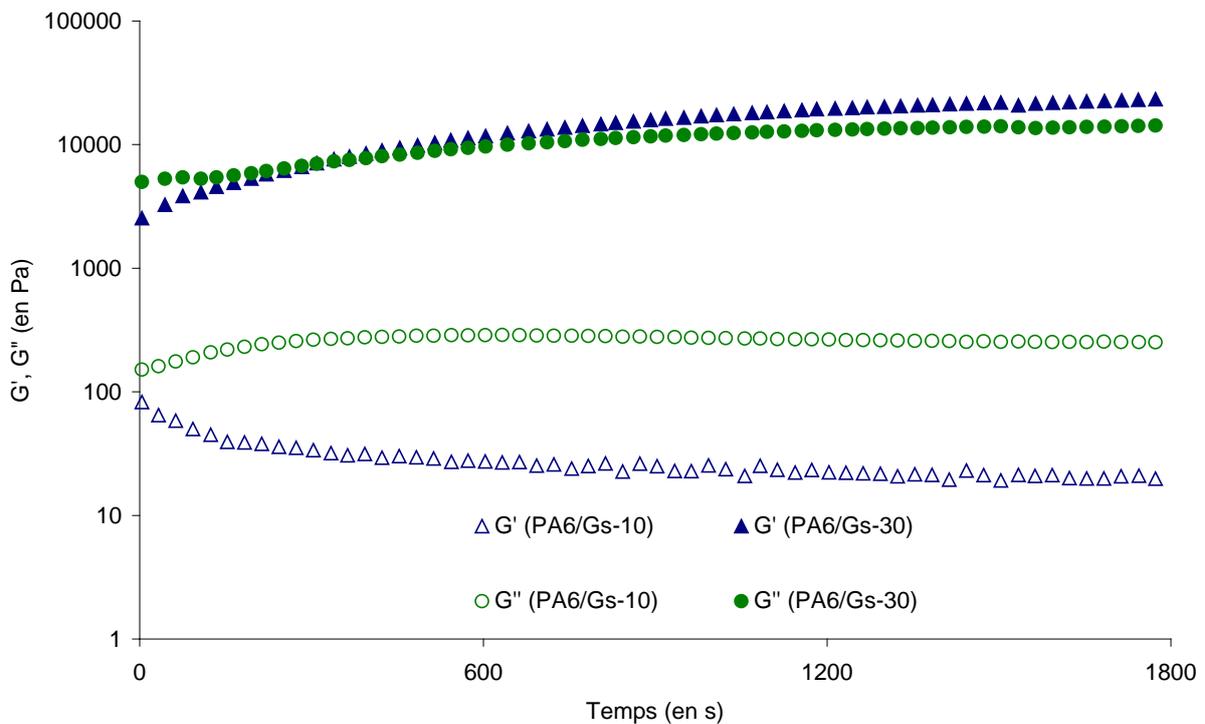
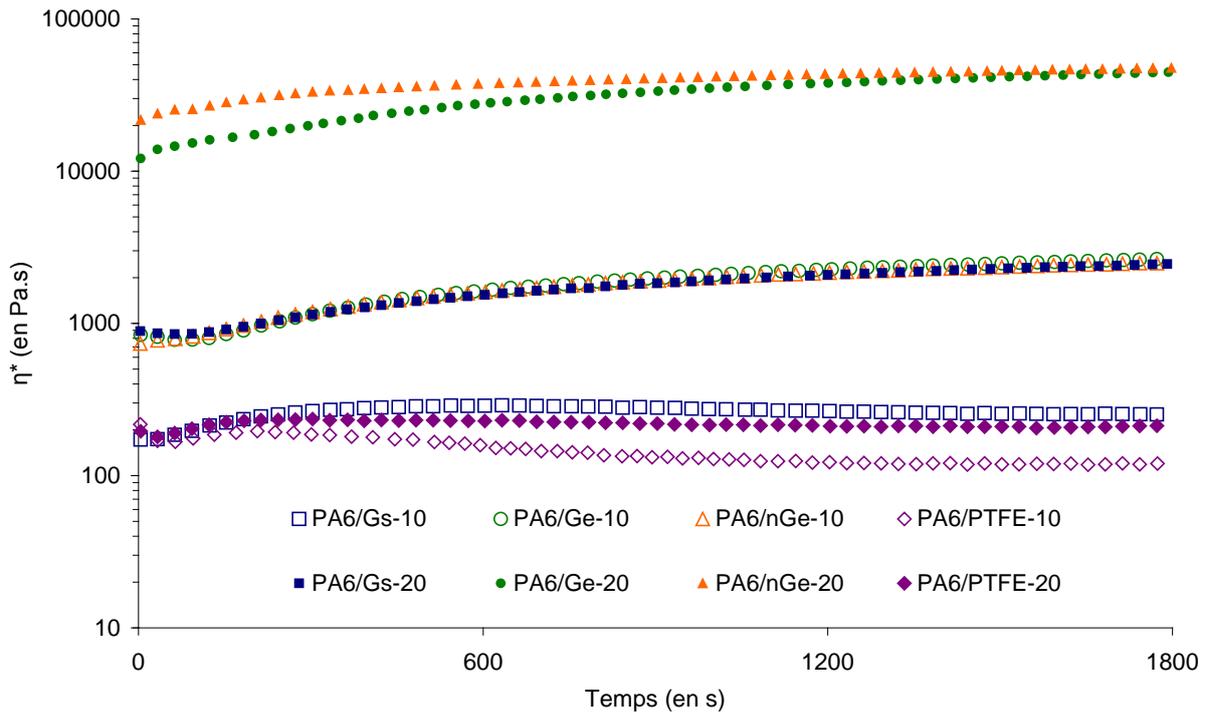


Figure IV-7 : Evolution des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction du temps pour les mélanges PA6/Gs-10 et PA6/Gs-30 ( $T=240^{\circ}\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )

A l'inverse, les mélanges PA6/Gs-30, PA6/Ge-20 et PA6/nGe-20 ne sont pas assez fluides pour permettre leur mise en œuvre par rotomoulage. En effet, leurs viscosités sont supérieures d'environ une décade à celle prescrite par Spence *et al.* Ces résultats rendent compte des difficultés rencontrées lors de leur mise en œuvre par extrusion et injection (*cf.* II.3.2). Pour ces mélanges fortement chargés, on constate que la composante  $G'$  devient supérieure à  $G''$  avec le temps (Figure IV-7). Ceci signifie que le matériau passe d'un comportement de fluide viscoélastique à celui de solide viscoélastique (gel). Ces mélanges ont donc été exclus de la suite de ces travaux.



*Figure IV-8 : Influence du type de charge sur la viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  des mélanges PA6 ( $T=240^{\circ}\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )*

La Figure IV-8 met en évidence l'effet de l'exfoliation du graphite sur la viscosité du mélange. Pour une même fraction massique en charge, la fluidité des formulations PA6/Gs est dix fois plus élevée que celles des mélanges PA6/Ge et PA6/nGe. Ce résultat est logique puisque le traitement d'exfoliation augmente le facteur de forme des charges, ce qui a généralement tendance à accroître la viscosité du mélange.

On constate également que les deux grades exfoliés, Ge et nGe, présentent un comportement en fonction de la fraction massique similaire. En raison de sa surface spécifique plus élevée que le graphite Ge, un accroissement plus important de viscosité était toutefois attendu avec le grade nGe, ce qui n'est pas le cas ici. Ces résultats peuvent néanmoins s'expliquer par les facteurs de forme apparents dans la matrice  $\alpha_{\text{exp}}$  très proches de ces deux charges (cf. Figure V-11).

Les viscosités en régime dynamique des systèmes PA6/PTFE et PA6/LCP sont présentées en Figures IV-9 et IV-10. Comme précédemment, une augmentation de  $\eta^*$  est observée avec les mélanges et est attribuée au réarrangement des charges dans la matrice. La viscosité en régime dynamique reste ensuite constante, hormis dans le cas du PA6/PTFE-10. Cette exception est probablement liée au fait que ce matériau n'ait pas été séché correctement, ce qui conduit à des mécanismes d'hydrolyse et donc à une réduction de la viscosité  $\eta^*$ .

L'influence de l'ajout de PTFE sous forme poudre sur la viscosité du mélange est beaucoup plus faible que dans le cas du graphite (Figure IV-9). En effet, avec un taux d'incorporation de 18,4 % en volume (30 % en masse),  $\eta^*$  n'excède pas 1 000 Pa.s. Ce faible accroissement de viscosité induit par le PTFE peut être lié au facteur de forme peu élevé de ces charges (*i.e.* surface d'interaction avec la matrice plus faible qu'avec les graphites). Dans tous les cas, la composante visqueuse  $G''$  est supérieure au module élastique  $G'$ , traduisant le caractère de fluide viscoélastique du milieu.

Les particules de LCP présentent, quant à elles, une influence plus marquée sur la rhéologie des mélanges avec le PA6. Seules les formulations contenant jusqu'à 12,2 % en volume (15 % en masse) présentent un intérêt pour l'application puisque  $\eta^*$  est inférieure à 4 000 Pa.s. Le mélange PA6/LCP-25 n'a pas été retenu dans la suite de cette étude, en raison de sa viscosité trop élevée. Ce système présente en effet le comportement d'un solide viscoélastique (*i.e.*  $G' > G''$ ).

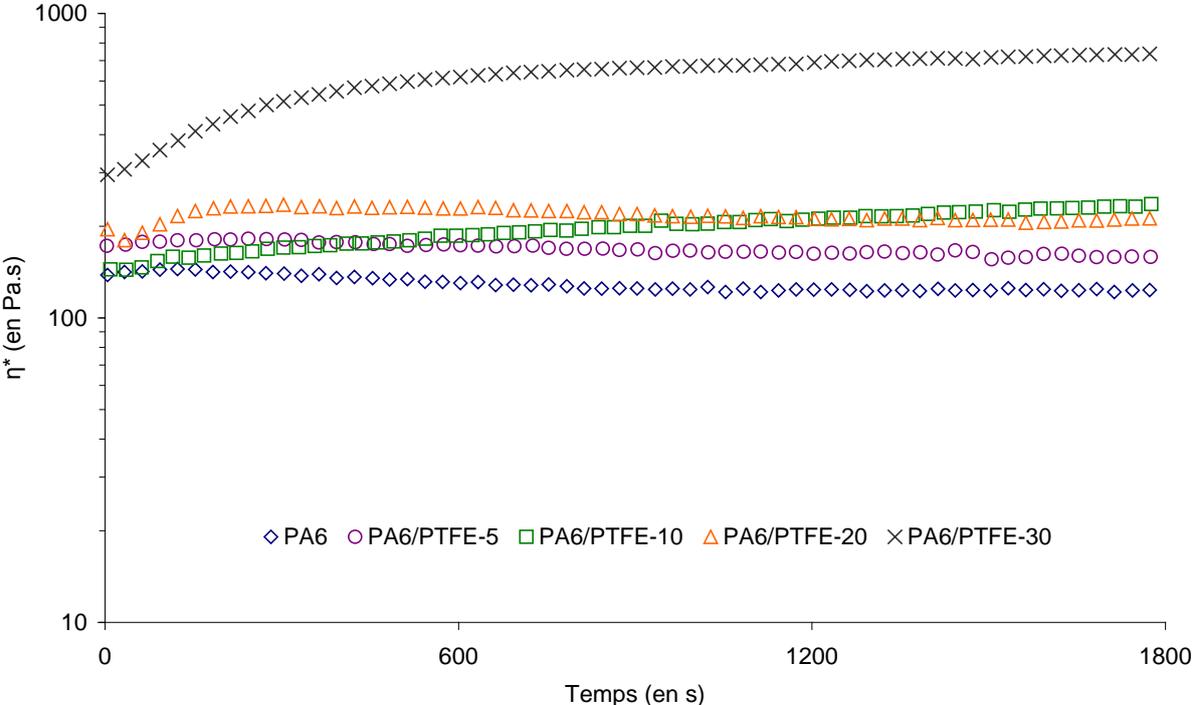


Figure IV-9 : Viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  des mélanges PA6/PTFE ( $T=240^{\circ}\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )

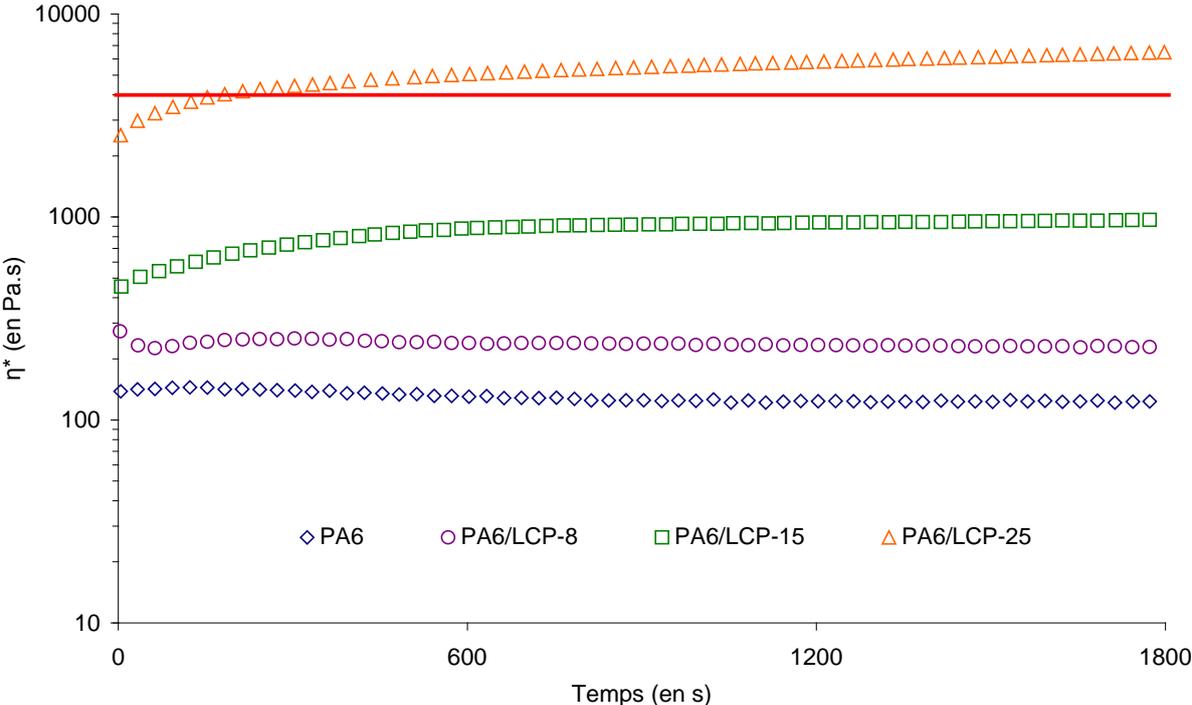


Figure IV-10 : Viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  des mélanges PA6/LCP ( $T=240^{\circ}\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )

Pour résumer, les matériaux jugés pertinents pour l'application sont les mélanges à base de PA6 et de :

- Graphite standard jusqu'à 11,2 % en volume
- Graphite exfolié jusqu'à 5,3 % en volume
- PTFE jusqu'à 18,4 % en volume
- Particules de LCP jusqu'à 12,2 % en volume

Afin de pouvoir comparer les différents systèmes, un grade de PA6 destiné au rotomoulage (noté PA6 roto dans la suite de ce manuscrit) a été caractérisé par rhéologie dans les mêmes conditions que précédemment. La Figure IV-11 présente les résultats obtenus. Le niveau de viscosité du PA6 roto est compris entre environ 1 000 ( $\eta^*$  initiale) et 1 800 Pa.s pour les temps d'exposition importants. L'augmentation de  $\eta^*$  en fonction du temps est liée au fait que l'atmosphère de la chambre de mesure ne soit pas totalement inerte. Ces valeurs sont en accord avec les travaux de Spence *et al.* [3] et sont bien supérieures à celles du PA6 utilisé dans cette étude (*i.e.*  $\eta^*$  initiale  $\approx$  300 Pa.s). Le PA6 roto présente, en revanche, un niveau de viscosité beaucoup plus proche de celui des formulations chargées (comme le PA6/Gs-20 par exemple). Ces résultats nous confortent dans la démarche adoptée pour cette étude.

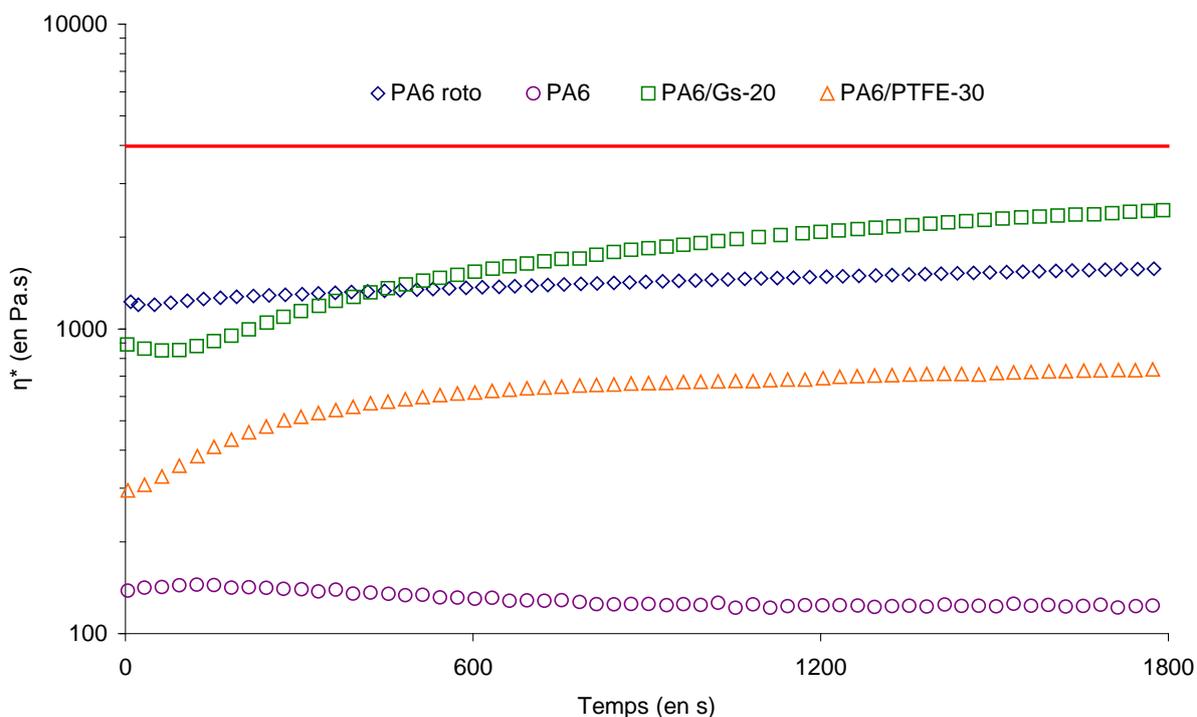


Figure IV-11 : Comparaison de la viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  du PA6 roto, mesurée sous atmosphère inerte, avec celles de certaines formulations PA6 ( $T=240^\circ\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )

### IV.3. Influence des antioxydants sur la stabilité thermique

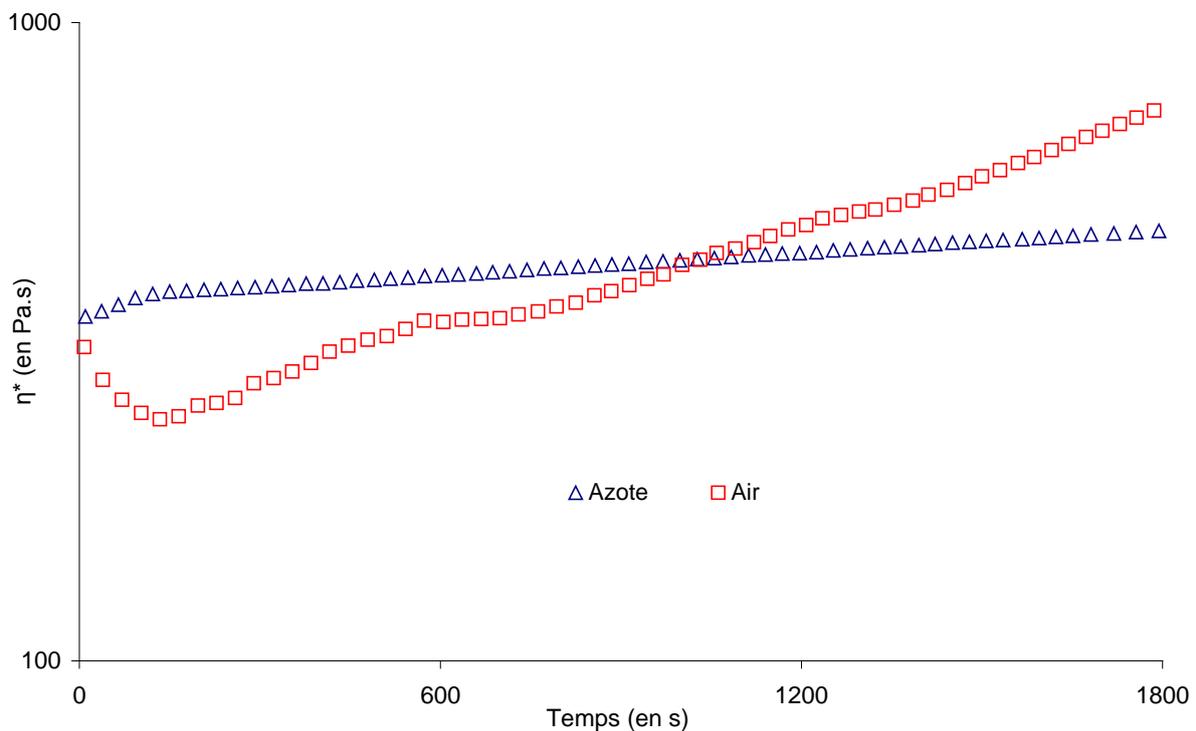
Comme évoqué au IV.1, un matériau destiné à être mis en œuvre par rotomoulage doit présenter une stabilité thermique élevée. Le polyamide 6 se caractérise par une faible résistance à l'oxydation. En effet, la mise en œuvre de cette matrice sous atmosphère oxydante conduit à une dégradation des propriétés physiques ainsi qu'à une coloration (jaune) plus ou moins

marquée en fonction du temps d'exposition à haute température [4 ; 5]. Un séchage préalable du matériau permet néanmoins de limiter fortement ces mécanismes d'hydrolyse.

Les moyens de rotomoulage actuels permettent, certes, une mise en œuvre en présence d'azote. Cependant, le moule n'est pas nécessairement inerté en totalité (cf. IV.4) et la matière est donc potentiellement en contact avec l'oxygène. Une stabilisation thermique du matériau apparaît ainsi nécessaire pour ce procédé.

Le PA6 utilisé dans ces travaux n'est pas stabilisé. Des mesures de viscosités en régime dynamique en fonction du temps, dans les mêmes conditions que celles décrites au IV.2, ont été réalisées sous atmosphères oxydante (air) et inerte (azote). Les résultats, présentés en Figure IV-12 mettent en évidence une augmentation de viscosité en fonction du temps, pour le PA6 caractérisé en présence d'air. Celle-ci est attribuée à une dégradation du matériau en atmosphère oxydante par des mécanismes de réticulation [23].

De légères différences du niveau de viscosité du PA6 sont constatées entre les résultats présentés en IV.2 et dans cette partie. Ces variations peuvent être dues aux différences de lots de PA6 ainsi qu'aux changements d'appareillages utilisés au cours de la thèse. Notons que le polyamide 6 est relativement sensible en termes de propriétés rhéologiques. De même, contrairement aux résultats décrits précédemment, un léger accroissement de viscosité est noté en fonction du temps, pour l'échantillon caractérisé en atmosphère inerte. Ceci est probablement lié au fait que la teneur en azote au sein de la chambre de mesure soit inférieure à celle existante dans l'appareillage utilisé pour réaliser les mesures présentés en IV.2.

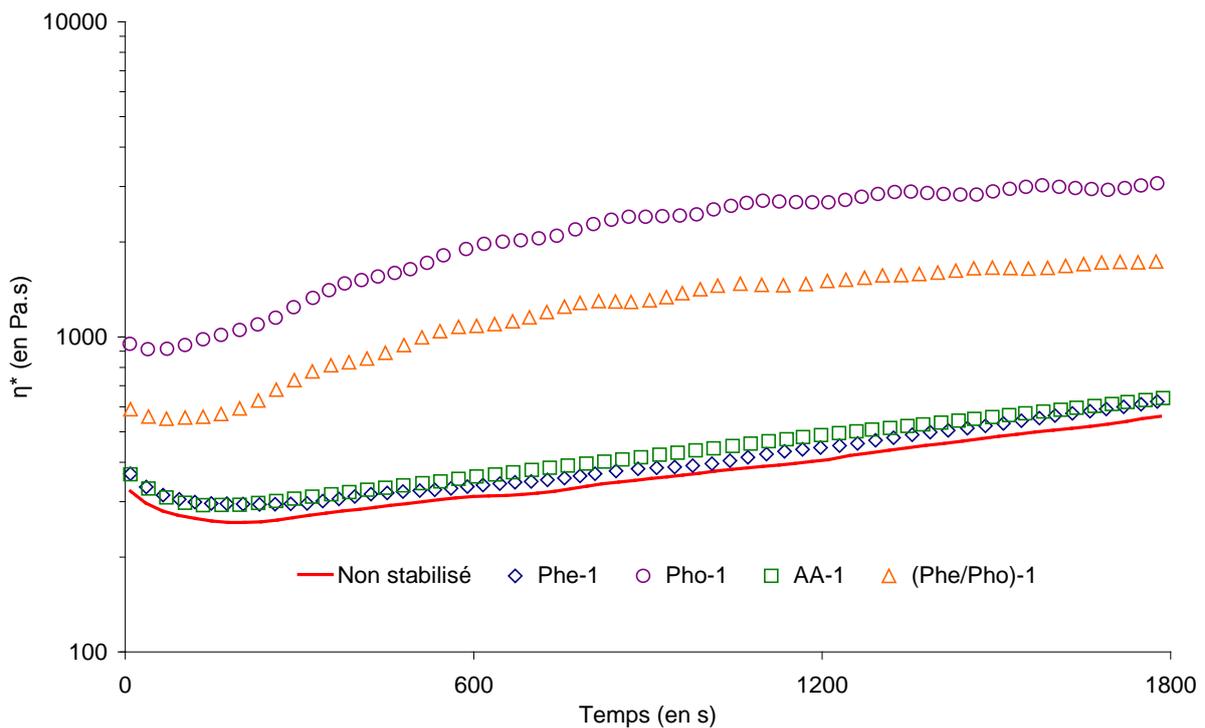


*Figure IV-12 : Influence de l'atmosphère d'essai sur la viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  du PA6 ( $T=240^\circ\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )*

Dans cette étude, trois types d'antioxydants classiquement incorporés dans les polyamides ont été envisagés, afin de stabiliser thermiquement la matrice : un phénolique (Phe), un phosphite (Pho) et une amine aromatique (AA). Ces derniers sont présentés en détails au Chapitre II. Des mélanges « binaires » (en proportions massiques égales) de ces différents antioxydants ont également été réalisés et incorporés au matériau afin d'évaluer l'effet d'une éventuelle synergie sur la stabilisation.

Les taux conventionnels d'incorporation d'antioxydants dans les polymères sont compris entre 0,05 et 1 % en masse. Compte tenu du procédé envisagé (*i.e.* temps important d'exposition à haute température), nous avons choisi de sur-stabiliser les systèmes PA6. Ainsi, les fractions massiques en stabilisant varient entre 1 et 10 % en masse. Ces travaux ont été réalisés avec le PA6 ainsi qu'avec le PA6/Gs-20 en raison de son intérêt pour l'application (*i.e.* compatibilité au LOX et propriétés barrière en adéquation avec l'application – *cf.* Chapitre V). Le cas de la stabilisation du PA6 sera essentiellement abordé dans ce manuscrit.

Les formulations stabilisées ont tout d'abord été caractérisées lors d'un balayage en temps à l'état fondu sous atmosphère oxydante en utilisant les mêmes paramètres que précédemment. Les viscosités en régime dynamique  $\eta^*$  mesurées sont présentées en Figures IV-13, IV-14 et IV-15.



*Figure IV-13 : Viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  du PA6 contenant 1 % en masse de stabilisant ( $T=240^{\circ}\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )*

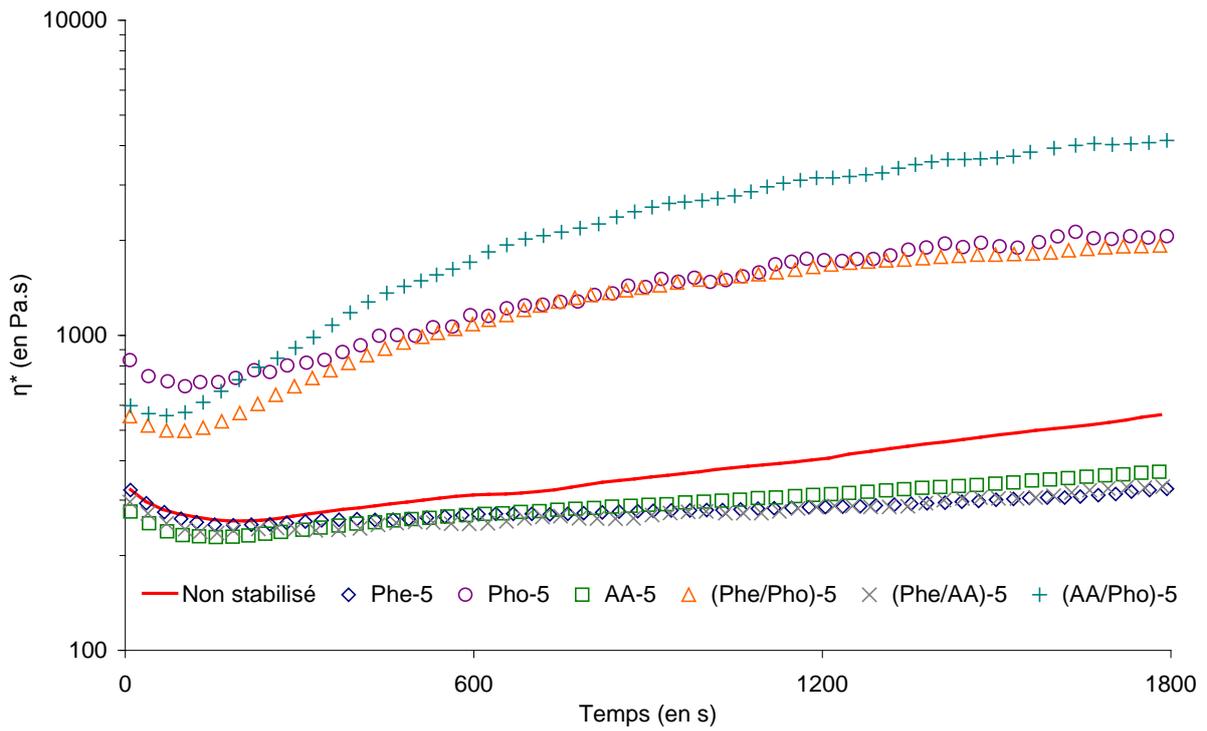


Figure IV-14 : Viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  du PA6 contenant 5 % en masse de stabilisant ( $T=240^\circ\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )

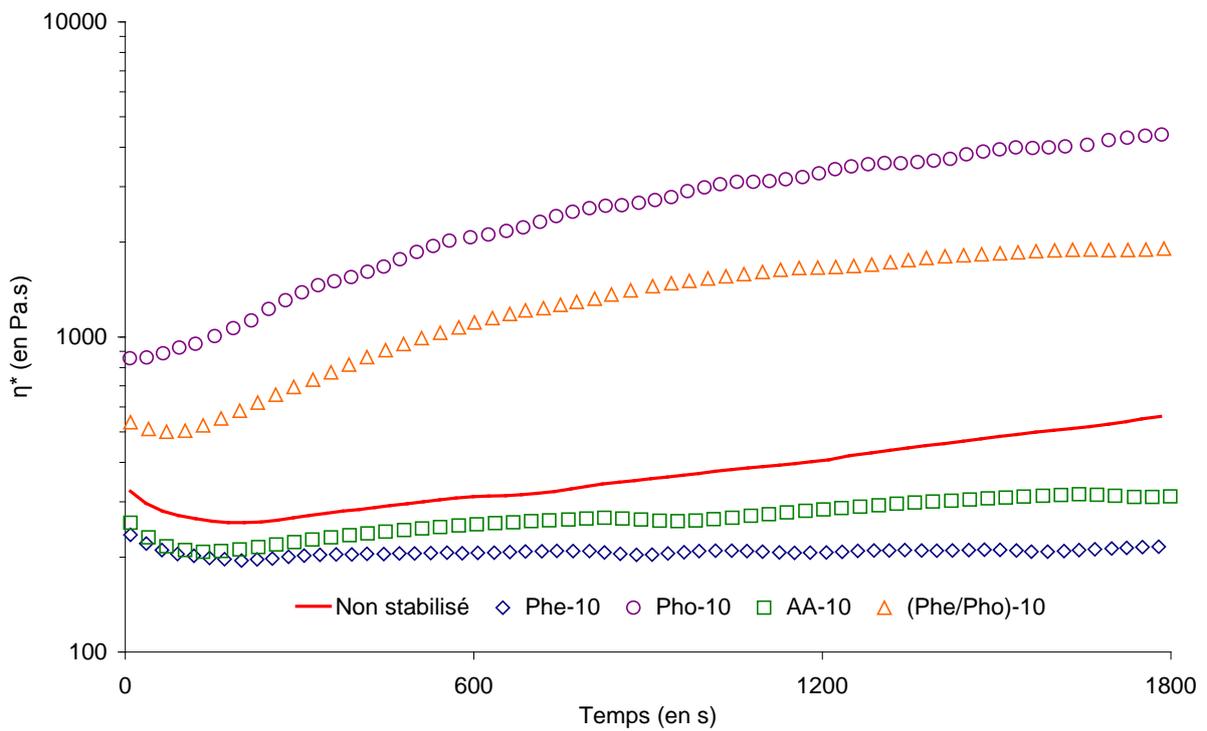


Figure IV-15 : Viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  du PA6 contenant 10 % en masse de stabilisant ( $T=240^\circ\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )

Lors des premières minutes de mesure, une réduction de la viscosité  $\eta^*$  est quasi-systématiquement observée en fonction du temps. Ceci est dû au fait qu'au début de l'essai, l'échantillon ne se trouve pas encore totalement à l'état fondu. Le temps entre la mise en place de l'échantillon et le début de la mesure est volontairement minimisé de façon à limiter l'oxydation du matériau avant essai.

Les **stabilisants Phe et AA** présentent une influence similaire sur le comportement rhéologique du PA6. A même taux d'incorporation, on note cependant une plus grande efficacité de l'antioxydant phénolique (Figure IV-16) à limiter la dégradation macromoléculaire par réticulation (effet notamment visible avec 10 % en masse de stabilisant). Ces résultats sont en désaccord avec les conclusions de Lanska [6] selon lesquelles, les amines aromatiques sont les plus efficaces pour lutter contre l'oxydation du PA6. Un mélange Phe/AA a également été réalisé puis incorporé à hauteur de 5 % en masse dans le PA6. Les propriétés rhéologiques de cette formulation sont très proches de celles du PA6/Phe-5. Il n'y a donc visiblement pas de synergie majeure entre ces deux antioxydants.

Par ailleurs, on constate que l'ajout de ces stabilisants permet de réduire le niveau de viscosité de la matrice PA6. Cette réduction est d'autant plus importante que la fraction en masse en antioxydant est élevée. Dans le cas des formulations stabilisées à hauteur de 1 % en masse, on remarque que le niveau de viscosité est très légèrement supérieur à celui du PA6 seul. Ces résultats peuvent être attribués à la « sensibilité » des propriétés rhéologiques du PA6.

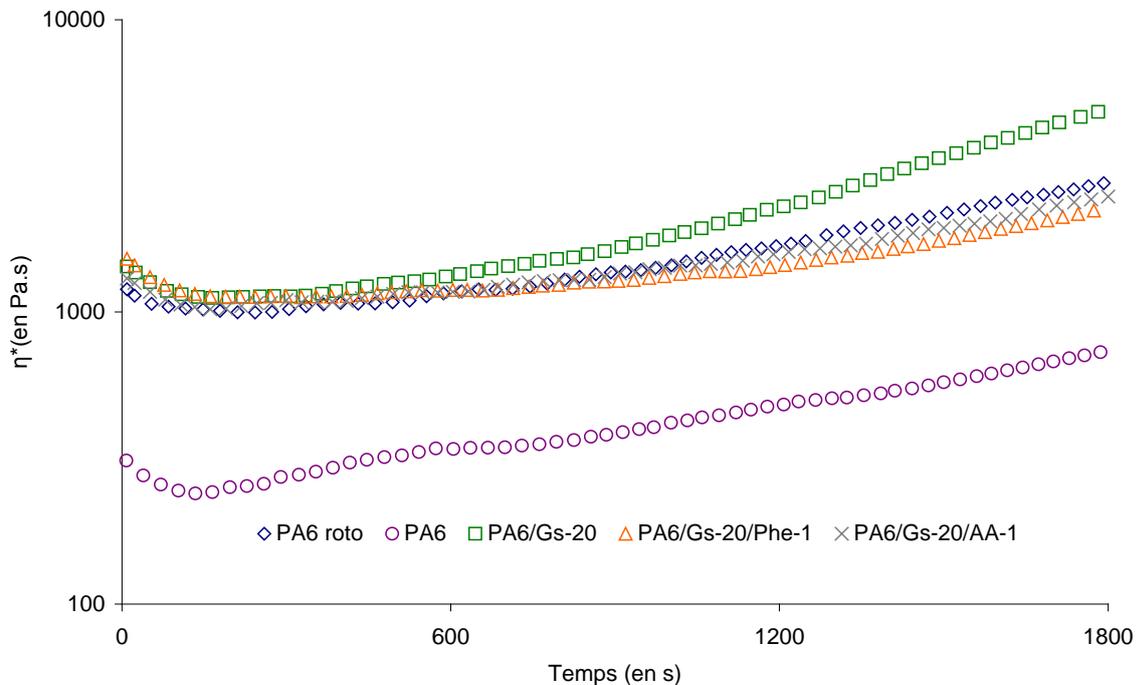
L'utilisation d'un taux de 1 % en masse en antioxydant Phe ou AA n'a pratiquement pas d'influence sur l'accroissement de  $\eta^*$  en fonction du temps. L'effet stabilisant sur les propriétés rhéologiques du PA6 est observé à partir d'une fraction massique égale à 5 %. Cette dernière composition correspond d'ailleurs, parmi les formulations évaluées, au meilleur compromis entre stabilisation et coût du matériau (les stabilisants étant plus coûteux que la matrice, *i.e.* entre 5 et 10 €/kg contre environ 3 €/kg pour le PA6). En effet, pour une teneur en antioxydants de 10 % en masse, la réduction supplémentaire de l'accroissement de  $\eta^*=f(\text{temps})$  est plus faible.

Stabilisant		Coefficient directeur de la courbe $\eta^*=f(\text{temps})$ (en Pa.s / s)
Type	Fraction massique	
/	0 %	0,20
Phe	1 %	0,22
	5 %	0,04
	10 %	0,01
AA	1 %	0,23
	5 %	0,08
	10 %	0,06

**Note :** Le coefficient directeur présenté dans ce tableau a été déterminé en calculant la pente moyenne des courbes présentées en Figures IV-13, IV-14 et IV-15 entre les points d'abscisse  $t=300$  s et  $t=1800$  s.

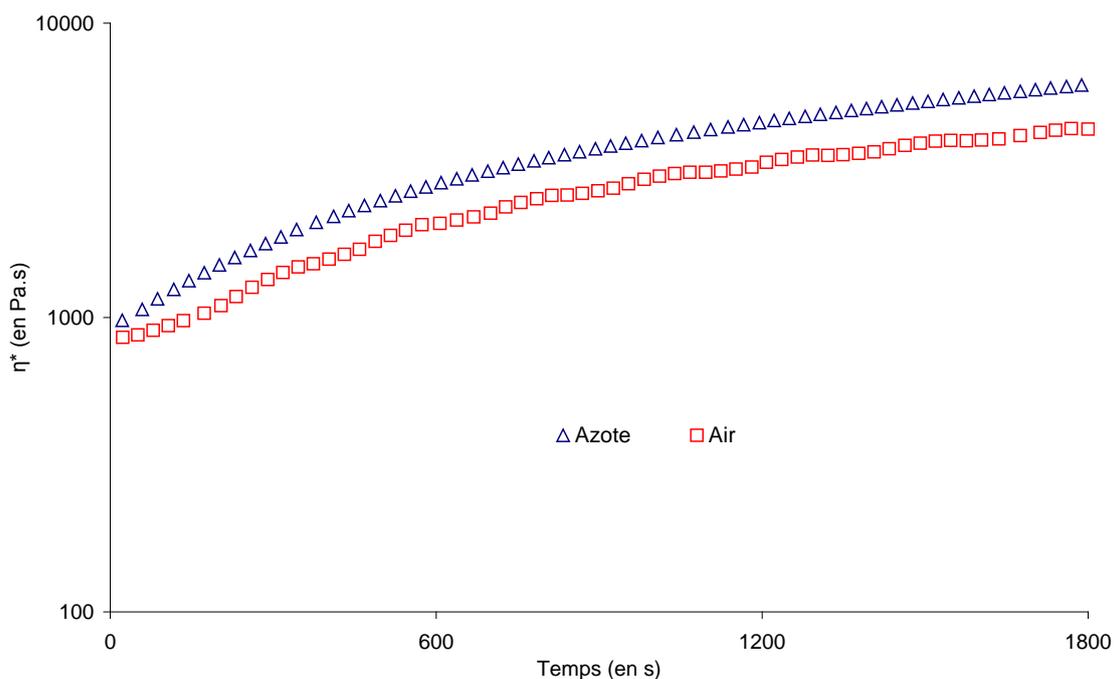
**Figure IV-16 : Influence de la teneur en Phe et AA sur l'accroissement de  $\eta^*(\text{PA6})$  mesurée à  $T=240^\circ\text{C}$  sous atmosphère oxydante**

Si l'on compare les propriétés rhéologiques du PA6/Gs-20 non stabilisé et du *PA6 roto*, on constate que l'accroissement de viscosité  $\eta^*$  en fonction du temps, est plus important dans le premier cas (Figure IV-17). Ceci traduit des mécanismes de réticulation plus marqués. Les formulations PA6/Gs-20 stabilisées par 1 % en masse de Phe et AA présentent, quant à elles, un comportement rhéologique très proche de celui du grade rotomoulable. On peut donc supposer que le *PA6 roto* contient des taux conventionnels d'antioxydants (*i.e.* 1 % en masse).



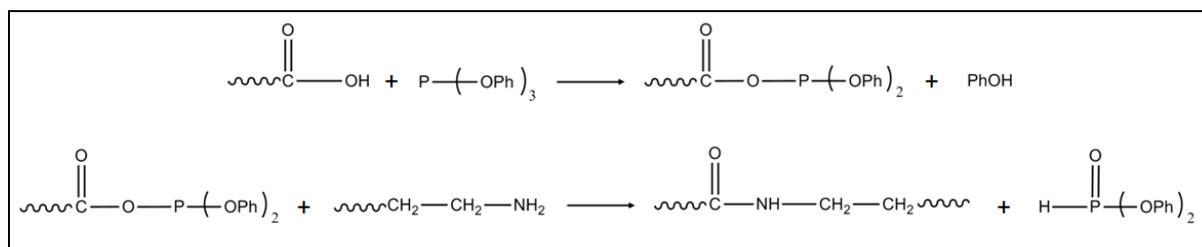
*Figure IV-17 : Comparaison des viscosités en régime dynamique  $\eta^*$  du PA6 rotomoulable et de certains systèmes PA6 et PA6/Gs-20, mesurées à  $T=240^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère oxydante ( $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )*

Dans le cas des références contenant le **stabilisant de type phosphite** (seul ou en mélange), une augmentation importante de  $\eta^*$  est systématiquement notée en fonction du temps. Cet accroissement est d'ailleurs plus élevé que pour la matrice non stabilisée. Ces mélanges ont également été caractérisés sous atmosphère inerte (Figure IV-18). Les résultats mettent en évidence des comportements similaires dans les deux cas. L'accroissement de viscosité observé en fonction du temps ne peut donc pas être attribué à une oxydation du matériau.



*Figure IV-18 : Influence de l'atmosphère d'essai sur la viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  du PA6/Pho-10 ( $T=240^\circ\text{C}$  ;  $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ )*

Cette augmentation de  $\eta^*$  obtenue avec les phosphites peut en partie, s'expliquer grâce aux travaux de Aharoni et de Silva *et al.* [7 ; 8]. Ces auteurs ont mis en évidence une augmentation de la masse molaire en poids ( $\overline{M}_w$ ) du PA6 avec l'ajout de triphénylphosphite au cours du procédé d'extrusion. Ce stabilisant joue, en effet, un rôle d'allongeur de chaînes. Les conditions de mise en œuvre (température, vitesse de vis, temps de séjour) ont une influence plus ou moins marquée sur la modification des masses molaires de la matrice polyamide. A titre d'exemple, Silva *et al.* ont noté une multiplication de la masse molaire  $\overline{M}_w$  d'un facteur 2, avec l'ajout de 3 % en masse de ce stabilisant dans le PA6 [7]. Le mécanisme réactionnel entre les phosphites et la matrice est décrit en Figure IV-19.

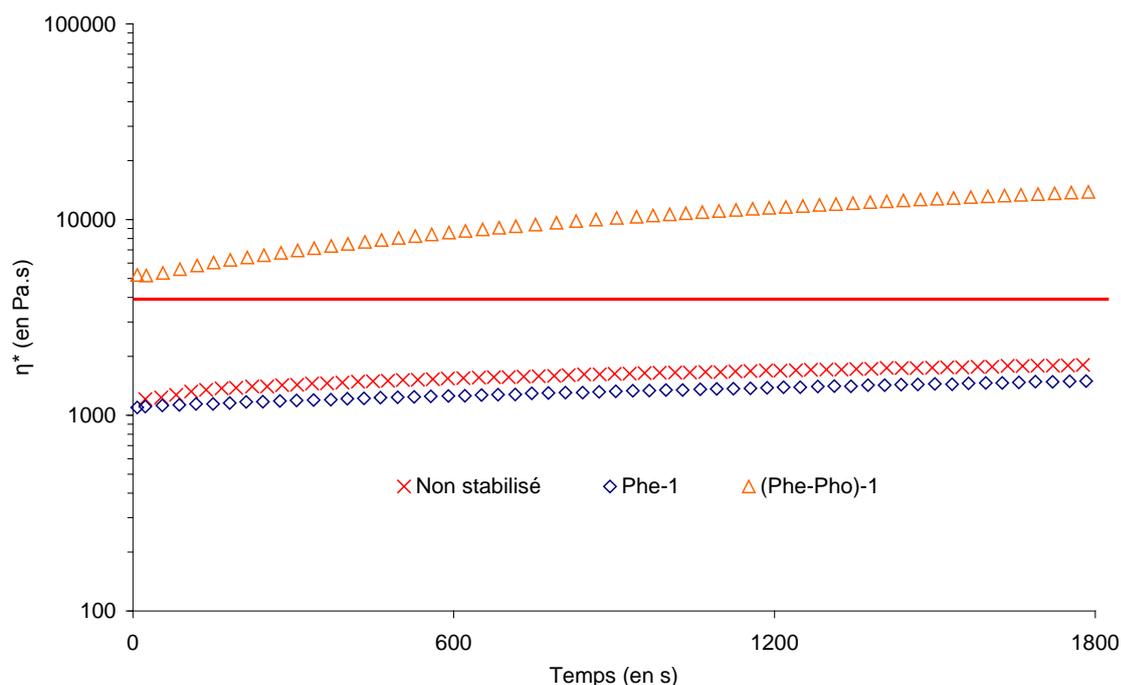


Note : Ph correspond au groupement phényl

*Figure IV-19 : Schéma réactionnel du triphénylphosphite avec le PA6 [8]*

La détermination des propriétés rhéologiques de ces mélanges ne permet donc pas de conclure sur la capacité des phosphites à stabiliser la matrice polyamide. En effet, ces mesures ne permettent pas de dissocier l'effet « allongeur de chaînes » de celui éventuellement provoqué par la dégradation du matériau par branchements.

Les résultats obtenus mettent également en évidence que le stabilisant Pho engendre une augmentation du niveau de viscosité initiale du matériau. Cette dernière est multipliée par 2 pour les mélanges de stabilisants Phe/Pho et AA/Pho et par 3 dans le cas du Pho seul. La valeur de  $\eta^*$  initiale semble dépendre assez peu de la teneur en antioxydant contenue dans le PA6 (i.e.  $\eta^*(\text{PA6/Pho-1}) \approx \eta^*(\text{PA6/Pho-10})$ ). Cette forte augmentation de viscosité induite par les phosphites ne permet pas de les envisager pour l'application. En effet, les mélanges PA6/Pho et PA6/Gs-20/Pho notamment, présentent des viscosités supérieures au critère retenu pour le rotomoulage (i.e.  $\eta^* > 4\,000$  Pa.s), comme l'indique la Figure IV-20.



*Figure IV-20 : Influence de différents stabilisants sur la viscosité en régime dynamique  $\eta^*$  du PA6/Gs-20 mesurée à  $T=240^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte ( $\omega=1\text{rad.s}^{-1}$ ).*

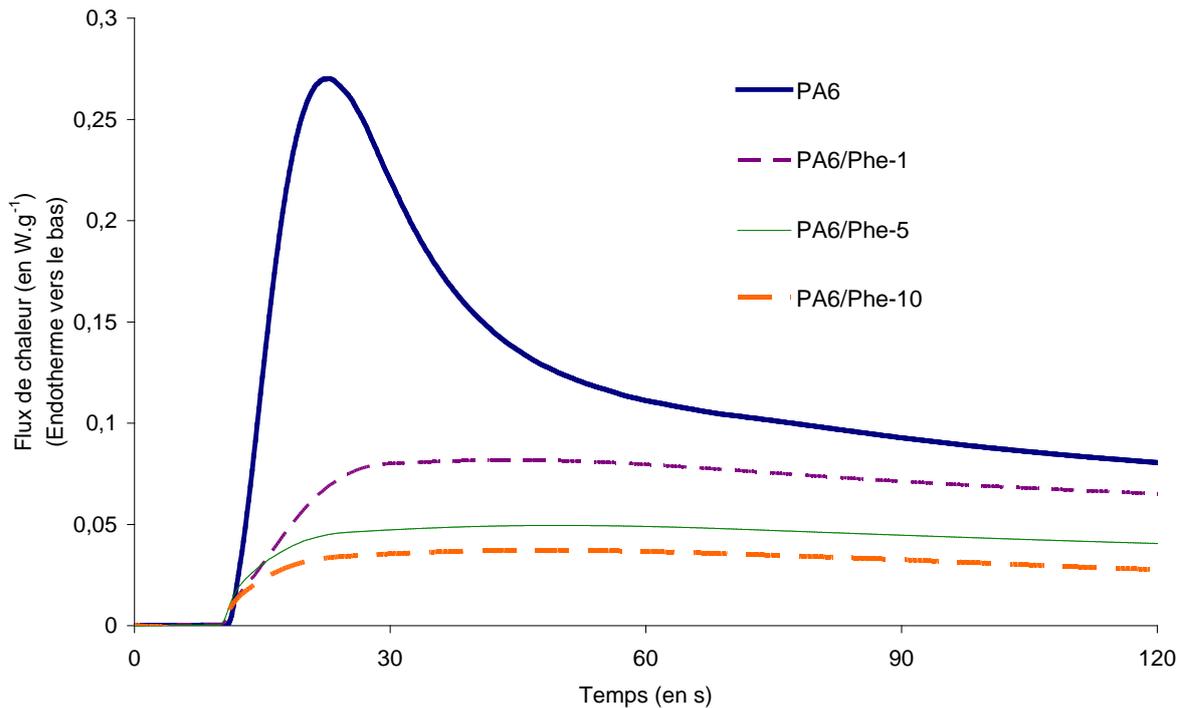
Pour compléter l'étude de l'influence des antioxydants sur la stabilité thermique du PA6 et du PA6/Gs-20, des mesures du temps d'induction à l'oxydation (OIT isotherme) ont été réalisées. L'appareillage et les conditions d'essai sont décrits en Annexe B. Les résultats obtenus dans le cas du PA6 sont présentés en Figure IV-21.

Matrice	Stabilisant		Temps d'induction à l'oxydation (en s)	Intensité du pic d'oxydation (en W.g <sup>-1</sup> )
	Type	Fraction massique		
PA6	/	0	11	0,26
	Phe	1	11	0,08
		5	10	0,05
		10	10	0,04
	Pho	1	10	0,12
		5	9	0,11
		10	9	0,09
	AA	1	12	0,06
		5	12	0,06
		10	12	0,06
	Phe/Pho	1	10	0,04
		5	10	0,02
		10	10	0,03
	AA/Pho	5	11	0,03
Phe/AA	5	12	0,04	
PA6 roto	/	/	13	0,19

Figure IV-21 : OIT isotherme (T=240°C) des mélanges à base de PA6

Les différentes formulations testées (stabilisées ou non) présentent un temps d'induction à l'oxydation très faible (*i.e.* compris entre 9 et 12 secondes généralement). Les valeurs d'OIT mesurées étant très proches, on peut considérer que les stabilisants n'ont pas d'influence sur cette caractéristique du matériau (Figure IV-21). Le *PA6 roto* présente une tenue similaire à celle du grade utilisé dans cette étude.

En revanche, on note globalement une réduction de l'intensité du pic d'oxydation, avec l'ajout de stabilisants, comme l'illustre la Figure IV-22. Les valeurs mesurées sont présentées en Figure IV-21. L'utilisation seule des phosphites permet de ne réduire qu'en faible proportion l'intensité du pic d'oxydation, en comparaison avec les autres stabilisants. A l'inverse, les mélanges d'antioxydants (Phe/Pho et AA/Pho notamment) sont les plus efficaces à ce niveau. Il semble donc exister une certaine synergie entre ces stabilisants. Le *PA6 roto* présente, quant à lui, une intensité du pic d'oxydation, assez proche de celle du PA6 non stabilisé.



*Figure IV-22 : Evolution de l'intensité du pic d'oxydation (observé lors des mesures d'OIT isotherme) en fonction de la fraction massique en stabilisant (Cas des mélanges PA6/Phe)*

Les conclusions tirées pour les formulations PA6 sont globalement les mêmes que pour le PA6/Gs-20. L'incorporation de 5 % en masse d'antioxydant de type phénolique apparaît comme étant un bon compromis en termes de stabilisation thermique. Les amines aromatiques peuvent également être envisagées même si leur efficacité semble légèrement inférieure. Les stabilisants de type phosphite, sont en revanche à éviter, étant donné l'importante augmentation de viscosité engendrée sur la matrice polymère et qui la rend inapte au rotomoulage.

Le choix d'une teneur relativement élevée en ces additifs se justifie non seulement par une stabilité du matériau durant le temps de séjour à haute température mais aussi par un effet potentiellement positif sur la compatibilité au LOX. En effet, les antioxydants n'ayant pas été consommés lors de la phase de mise en œuvre sont susceptibles de réagir avec les molécules d'oxygène et ainsi de protéger le matériau d'éventuelles réactions d'oxydation avec le fluide cryogénique.

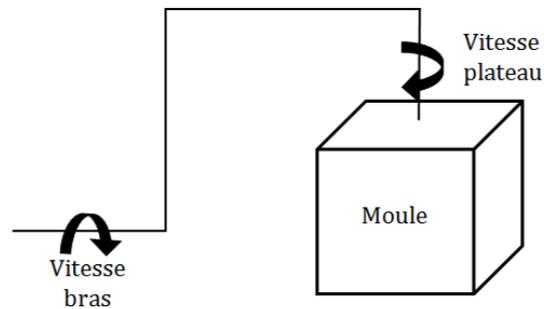
#### IV.4. Mise en œuvre par rotomoulage

Afin de valider la processabilité des mélanges jugés intéressants, quelques essais de mise en œuvre par rotomoulage ont été réalisés. Ceux-ci sont également destinés à identifier d'éventuels défauts de mise en œuvre liés au comportement du matériau. Ces travaux s'inscrivent dans une optique d'optimiser les formulations pour le procédé.

##### IV.4.1. Moyen de mise en œuvre utilisé

Une machine de rotomoulage de type « va-et-vient » a été utilisée dans cette étude. Le four, chauffé électriquement peut être porté à une température maximum de 400°C. La rotation du moule est assurée par deux axes perpendiculaires (bras et plateau), dont les vitesses de

rotation sont indépendantes (Figure IV-23). Sur cette machine, le sens de rotation change toutes les deux minutes, de manière à permettre une bonne répartition de la matière. La zone de refroidissement est, quant à elle, équipée d'un ventilateur placé sous le moule.

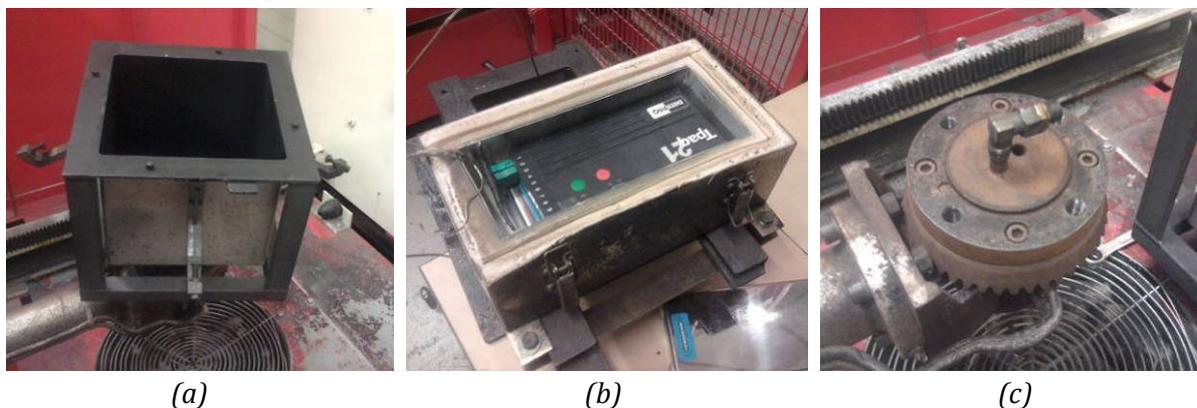


*Figure IV-23 : Configuration des sens de rotation du moyen de rotomoulage*

Un moule en acier de forme cubique et recouvert d'un revêtement en PTFE sur ses faces internes a été utilisé. Il permet de réaliser des cubes creux de 25 cm de côté (Figure IV-24 (a)). Bien que la forme et les dimensions de ces échantillons soient différentes de la pièce finale (*i.e.* réservoir cylindro-sphérique de 3 à 5 m<sup>3</sup>), cet outil constitue un bon moyen pour évaluer le comportement du matériau soumis à une mise en œuvre par rotomoulage.

Un système d'acquisition sans fil de températures (Datapaq) a été fixé sur le couvercle du moule. Le boîtier, présenté en Figure IV-24 (b), enregistre et émet les données, en temps réel, à un récepteur placé à l'extérieur du moyen de rotomoulage. De manière à éviter la surchauffe du système, l'émetteur est placé à l'intérieur d'une valisette isolée thermiquement et fixée sur le couvercle du moule. La configuration utilisée a permis de suivre, à l'aide de 2 thermocouples, les évolutions de la température de l'air à l'intérieur du moule ( $T_i$ ) et de la température à l'extérieur du moule ( $T_e$ ), en fonction du temps.

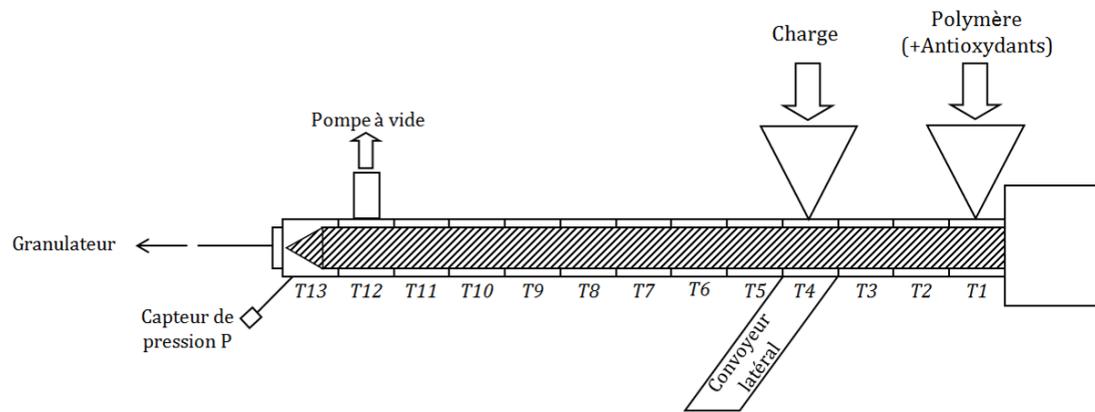
Un système d'arrivée de gaz dans le moule a également été mis en place (Figure IV-24 (c)). Une bouteille d'azote, située à proximité du moyen de rotomoulage, permet d'assurer l'alimentation en gaz lors du process. Il convient toutefois de préciser que la pression de gaz existant réellement dans le moule n'est pas connue. En effet, entre la bouteille d'azote et le moule, des pertes de pression existent. La seule indication dont nous disposons est la pression mesurée par un manomètre, placé en aval de la source de gaz.



*Figure IV-24 : Moule cubique (a), système d'acquisition de températures Datapaq (b) et système d'arrivée de gaz dans le moule (c)*

#### IV.4.2. Matériaux

Compte tenu des résultats décrits précédemment et au Chapitre V, trois formulations considérées comme viables pour le rotomoulage ont été envisagées pour ces essais : PA6, PA6/Gs-20 et PA6/Gs-20/Phe-5. Les formulations à base de graphite ont été préparées à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative CLEXTAL Evolum (ratio L/D=48), équipée de 13 zones de chauffes (T1 à T13). La configuration de l'extrudeuse et les paramètres d'essais utilisés sont précisés en Figure IV-25. Le profil de vis se compose de différentes zones de cisaillement (en zones T3, T8, T9 et T10), de manière à permettre une bonne dispersion de la charge dans la matrice. Un système utilisant une pompe à vide est fixé sur le corps de l'extrudeuse, afin d'évacuer l'humidité présente dans le fourreau. Notons que le PA6 a été systématiquement séché sous vide durant 12 heures à 80°C, avant d'être mis en œuvre. Directement en sortie de filière, le jonc est refroidi dans un bac d'eau à température proche de l'ambiante, puis découpé à l'aide d'un granulateur.



(a)

Paramètres	PA6/Gs-20	PA6/Gs-20/Phe-5
T1 (en °C)		100
T2 → T13 (en °C)		240
Débit global (en kg.h <sup>-1</sup> )		5
Vitesse de rotation des vis (en tours.min <sup>-1</sup> )		300
Pression P mesurée en zone T13 (en bars)	11 - 16	11 - 14

(b)

Figure IV-25 : Configuration de l'extrudeuse bi-vis (a) et paramètres d'extrusion (b) utilisés

Les granulés de PA6 non extrudé, PA6/Gs-20 et PA6/Gs-20/Phe-5 ont ensuite été soumis à un traitement de micronisation. Le broyage a été réalisé en présence d'azote liquide, de façon à fragiliser le matériau et permettre ainsi une meilleure pulvérisation. La poudre obtenue a ensuite été tamisée à 600 microns afin d'obtenir une granulométrie moyenne située aux alentours de 300 microns. Les caractéristiques granulométriques des différentes formulations sont présentées en Figure IV-26.

Caractéristiques	PA6	PA6/Gs-20	PA6/Gs-20/Phe-5
D10 (en $\mu\text{m}$ )	93	135	119
D50 (en $\mu\text{m}$ )	284	331	308
D90 (en $\mu\text{m}$ )	591	630	603

Figure IV-26 : Granulométrie des formulations PA6 micronisées

#### IV.4.3. Paramètres expérimentaux

La majorité des paramètres de mise en œuvre sont communs aux différents essais de rotomoulage réalisés. Dans ces travaux, seul le temps de chauffage du matériau (et indirectement sa température maximale atteinte lors du cycle) a été modifié de manière à observer son effet sur l'aspect des pièces obtenues (dégradation thermique, présence de porosités...). Ce temps est choisi en fonction de la température de l'air atteinte à l'intérieur du moule (*i.e.*  $T_i$ ). Il doit être suffisamment important pour que le matériau présente une viscosité faible, adapté au rotomoulage. Ce temps d'exposition à haute température doit en revanche être minimisé afin d'éviter la dégradation du matériau. Compte tenu de l'inertie du système, le moule est systématiquement sorti du four quelques dizaines de secondes avant que  $T_i$  n'atteigne la température jugée pertinente pour le système considéré. A titre indicatif, différents essais de rotomoulage de polyéthylène réalisés avec ce moule, ont permis d'estimer que  $T_i$  est inférieure d'environ 30 K à celle de la matière.

Préalablement à la mise en œuvre, les formulations micronisées ont été séchées en étuve ventilée durant 1 à 2 heures à  $T=80^\circ\text{C}$ . Ceci est supposé limiter fortement les mécanismes d'hydrolyse du PA6 à l'état fondu. Toutefois, il a été constaté que cette procédure n'est pas suffisamment efficace pour éliminer l'humidité présente dans le matériau. En effet, en compactant la poudre à la main, on s'aperçoit qu'elle présente une certaine tendance à l'agglomération.

Pour chaque système, la masse de poudre introduite dans le moule a été calculée afin d'obtenir une épaisseur de pièce d'environ 3 mm (la densité théorique des formulations a été utilisée dans ces calculs). Cette dimension est inférieure à l'épaisseur maximale du liner polymère permettant de conserver un intérêt en termes de masse en comparaison avec des structures métalliques (*cf.* Introduction générale).

Afin de limiter le plus possible la dégradation des formulations PA6, la température du four a été portée au maximum des capacités de la machine (*i.e.*  $T=400^\circ\text{C}$ ). Ainsi, le chauffage est rapide et le temps de résidence à haute température est minimisé. Le ventilateur placé sous le moule a été systématiquement activé lors de l'étape de refroidissement. Les pièces ont été démoulées lorsque  $T_i$  devenait inférieure à  $100^\circ\text{C}$ . Elles sont alors suffisamment solidifiées pour ne pas se déformer lors du démoulage.

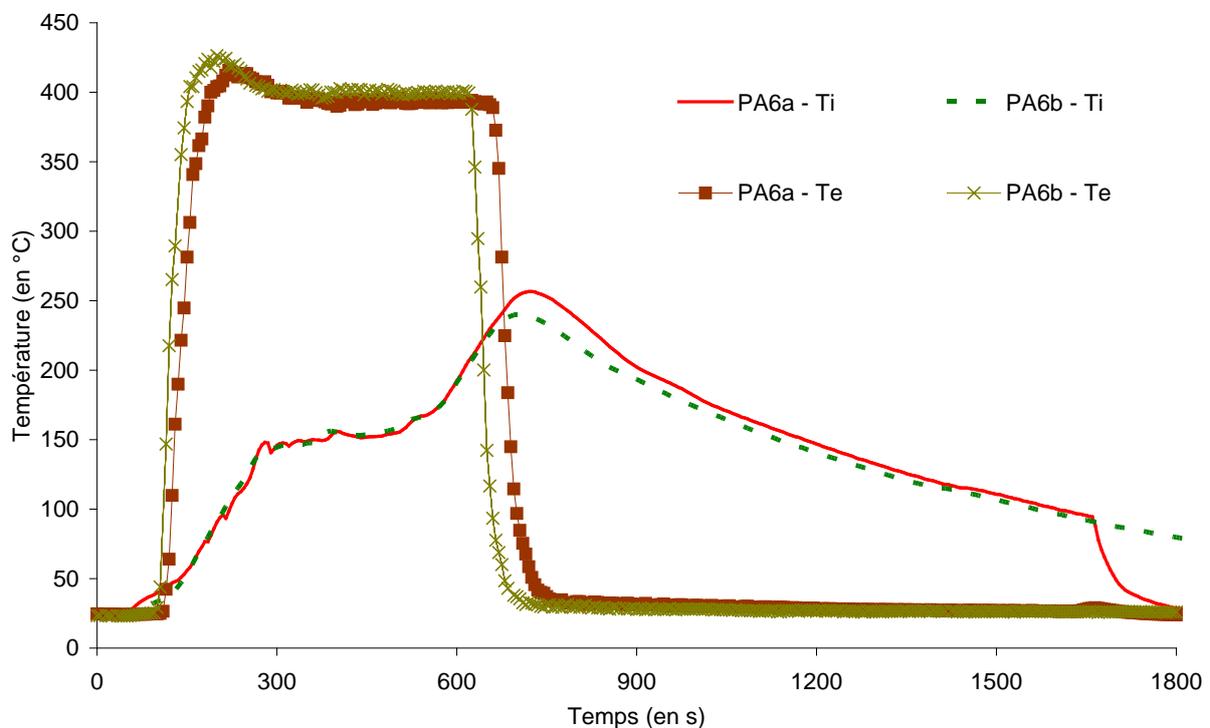
Dans chacun des cas, les vitesses de rotation du bras et du plateau ont été fixées à respectivement, 8 et 6 tours.min<sup>-1</sup>. Il est important, pour éviter des phénomènes de résonance, que ces deux vitesses soient différentes. La pression d'azote en sortie de bouteille est de 2 bars.

#### IV.4.4. Défauts et propriétés des pièces obtenues

Les pièces obtenues par rotomoulage ont été observées de manière qualitative (identification des défauts) et caractérisées par l'intermédiaire de différentes techniques (DSC, ATG, colorimétrie, mesure de densité...). Les appareillages et paramètres de mesure utilisés sont décrits en Annexe B. Ces propriétés ont ensuite été comparées à celles d'échantillons obtenus par d'autres procédés (*i.e.* injection ou extrusion puis injection)

##### IV.4.4.1. Cas du PA6

Deux pièces (notées PA6a et PA6b) ont été réalisées à partir de la matrice non chargée. Le profil d'évolution de  $T_i$  et  $T_e$  en fonction du temps, observé dans chaque cas, est présenté en Figure IV-27.



*Figure IV-27 : Evolution des températures de l'air à l'intérieur du moule  $T_i$  et à l'extérieur du moule  $T_e$  en fonction du temps – Cas du rotomoulage des pièces PA6a et PA6b*

Dans les deux cas, le profil se caractérise par un palier marqué associé à la phase de fusion de la poudre (vers  $T=150^{\circ}\text{C}$ ). Par analyse DSC, le pic de fusion du PA6 est voisin de  $T=220^{\circ}\text{C}$ . L'écart entre  $T_i$  et la température de la matière apparaît donc assez conséquent. En revanche, il est assez difficile d'identifier le point à partir duquel débute la cristallisation du matériau.

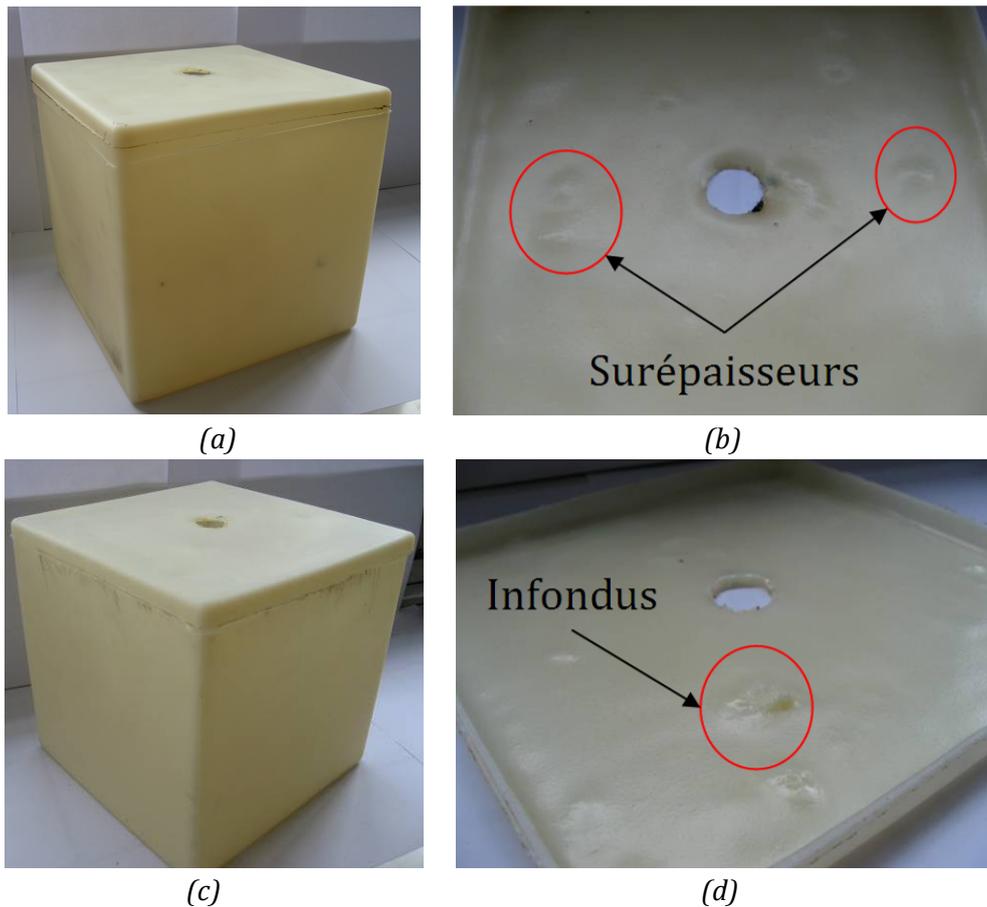


Figure IV-28 : Aspect des pièces obtenues par rotomoulage : (a) et (b) : PA6a ; (c) et (d) : PA6b

La température  $T_i$  maximale atteinte lors du cycle correspondant au PA6a est de 256°C. Comme l'indique la Figure IV-28(a), le matériau apparaît assez coloré (*i.e.* jaunissement identifiable), ce qui est probablement dû aux hautes températures atteintes au cours du procédé. De plus, quelques surépaisseurs sont observées par endroits (Figure IV-28 (b)). Nous supposons qu'elles sont liées à l'humidité résiduelle contenue dans la poudre de PA6.

Pour limiter cette dégradation de la matrice, une deuxième pièce (notée PA6b) a été réalisée en sortant le moule du four à une température plus faible que précédemment. Dans ce cas, la température  $T_i$  maximale atteinte est de 240°C. Le PA6 apparaît moins jauni que dans le cas précédent (Figure IV-28 (c)) même s'il semble coloré comparativement aux échantillons injectés (*i.e.* dégradation du matériau). Des infondus (Figure IV-28 (d)) relevés sur les faces internes de la pièce sont synonymes d'une température de mise en œuvre trop faible. Notons que des surépaisseurs ont également été observées.

Dans les deux cas, une dégradation du matériau est constatée. La réduction de température ne permet visiblement pas de supprimer ce phénomène, et conduit, de surcroît, à des infondus au sein de la pièce. L'inertage du moule ne semble pas suffisant et une stabilisation du matériau apparaît donc nécessaire. Dans ce cadre, il pourrait être intéressant d'évaluer le comportement du PA6/Phe-5 afin de s'assurer que la formulation soit suffisamment stabilisée pour éviter toute dégradation.

Les propriétés des échantillons rotomoulés de PA6 sont décrites en Figure IV-29.

	Rotomoulage		Injection
	PA6a	PA6b	
Densité apparente (en g.cm <sup>-3</sup> )	1,13	1,13	1,13
Composante b* (Colorimétrie L*.a*.b*)	Face interne : 1	Face interne : -8	-16
	Face externe : -4	Face externe : -10	
Taux de cristallinité X <sub>c</sub> (DSC)	26 %	26 %	33 %
Température de décomposition T <sub>D</sub> (déterminée à 10 % de perte de masse) dans l'azote (en °C)	429	426	429

*Figure IV-29 : Comparaison des caractéristiques des échantillons de PA6 obtenus par différentes techniques de mise en œuvre*

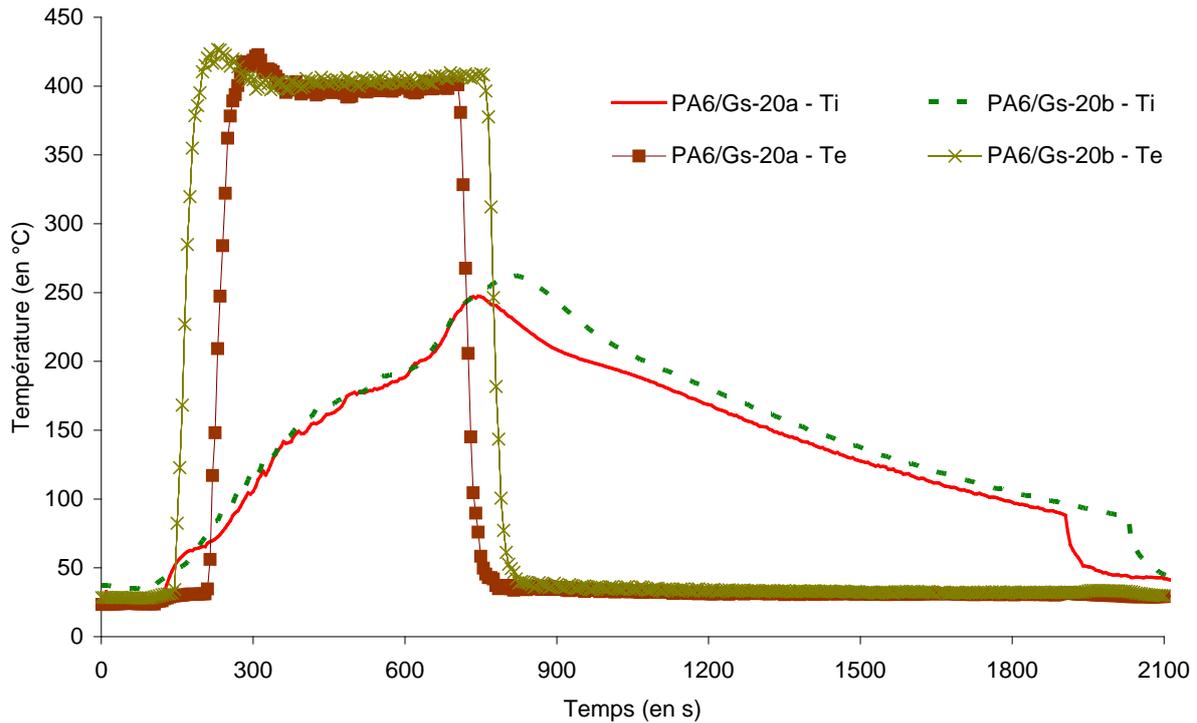
Les mesures de densité mettent en évidence le faible niveau (voire l'absence) de porosités à l'intérieur du matériau obtenu par rotomoulage. En effet, la densité apparente est identique à celle de l'échantillon mis en forme par injection et à la densité théorique du PA6.

Comme l'indique l'analyse colorimétrique, les échantillons rotomoulés présentent un niveau de dégradation (*i.e.* jaunissement) plus important que les échantillons injectés. Cet effet est d'autant plus marqué que la température maximale atteinte durant le cycle de rotomoulage est importante. Ceci confirme les observations réalisées précédemment sur les échantillons. On constate également que la face interne de la pièce est légèrement plus colorée que la face externe.

La cristallinité du PA6 rotomoulé est plus faible que celle des échantillons obtenus par injection. Les conditions de refroidissement différentes pourraient expliquer ces variations de X<sub>c</sub>. On peut également supposer que la micronisation de la matrice, dans le cas du rotomoulage, influe sur sa capacité à cristalliser. Pour vérifier ce point, les taux de cristallinité du PA6 sous forme granulé et sous forme poudre ont été évalués par DSC. Ceux-ci sont les mêmes dans les deux cas (*i.e.* X<sub>c</sub>=26 %). Les différences de taux de cristallinité constatées ne semblent donc pas liées au traitement de micronisation. La température de décomposition du matériau est, quant à elle, peu impactée par le procédé utilisé.

#### IV.4.4.2. Cas du PA6/Gs-20

Le rotomoulage du PA6/Gs-20 a également fait l'objet de deux essais (PA6/Gs-20a et PA6/Gs-20b) dont les profils d'évolution de T<sub>i</sub> et T<sub>e</sub> en fonction du temps, sont présentés en Figure IV-30.



*Figure IV-30 : Evolution des températures de l'air à l'intérieur du moule  $T_i$  et à l'extérieur du moule  $T_e$ , en fonction du temps – Cas du rotomoulage des pièces PA6/Gs-20a et PA6/Gs-20b*

Contrairement au cas du PA6 seul, le palier correspondant à la fusion du matériau est beaucoup moins marqué et débute vers  $T_i=170-180^\circ\text{C}$ . Le début de solidification du matériau (marqué par un changement de pente de  $T_i=f(\text{temps})$  dans la phase de refroidissement) semble se produire aux alentours de  $T_i= 205^\circ\text{C}$ .

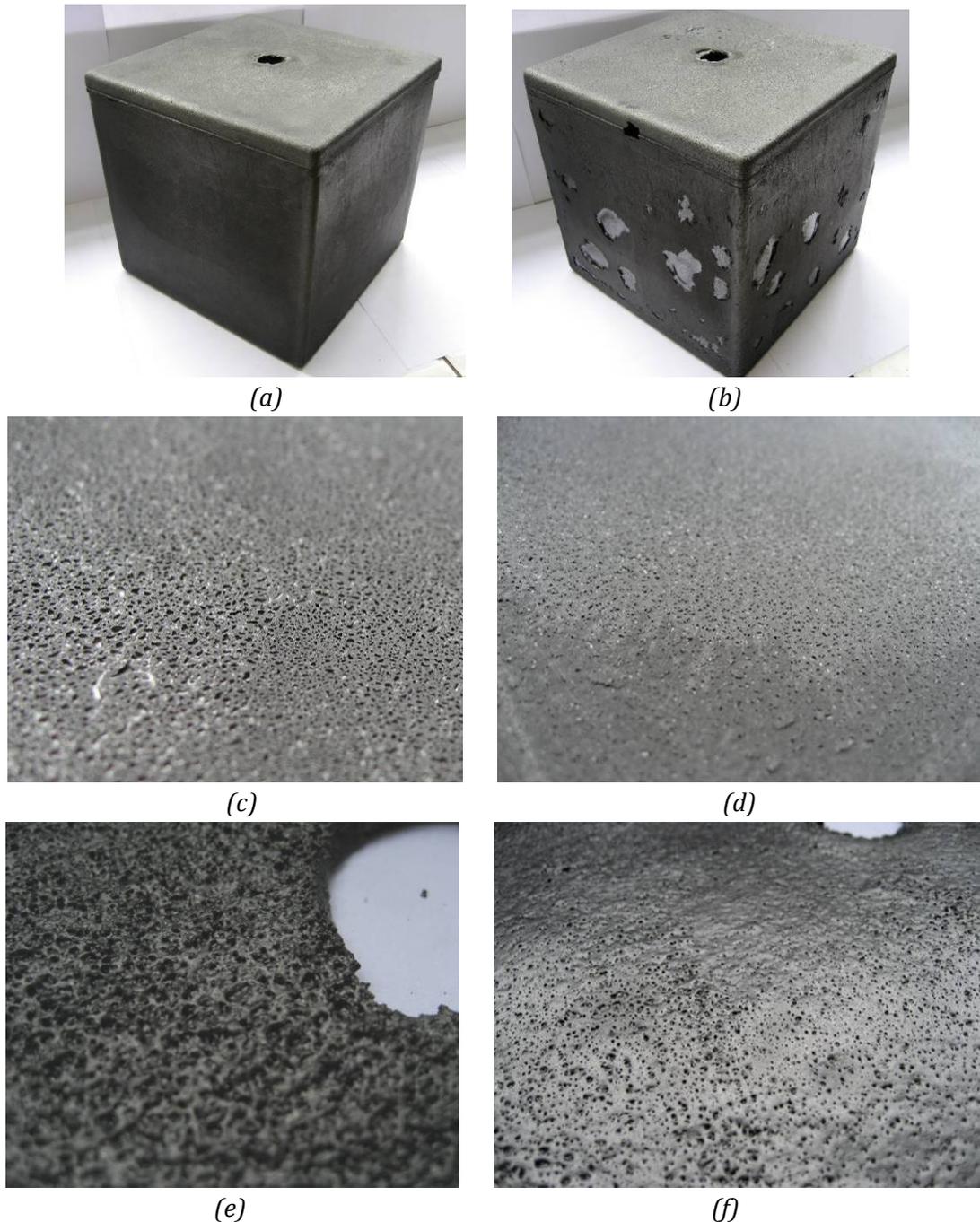


Figure IV-31: Aspect des pièces obtenues par rotomoulage :  
(a), (c) et (e) : PA6/Gs-20a ; (b), (d) et (f) : PA6/Gs-20b

Les faces externes de la pièce PA6/Gs-20a présentent une surface lisse au toucher et parsemée de petites porosités (Figure IV-31 (c)). Les parois internes de la pièce présentent, quant à elles, une rugosité importante (Figure IV-31 (e)). Ces états de surface rendent compte d'une phase d'homogénéisation inachevée.

Un deuxième essai a donc été réalisé (*i.e.* PA6/Gs-20b) en augmentant le temps de séjour à haute température. La température  $T_i$  maximale atteinte durant le cycle est de 262°C (contre 247°C lors de l'essai précédent). Un phénomène de dégradation de la peau externe de la pièce est observé localement (Figure IV-31 (b)). Celle-ci a d'ailleurs adhéré localement aux parois du moule. Les couches situées sous cette peau apparaissent correctement fondues. Ce défaut est le

signe que le polyamide a été trop chauffé au cours du process. Les faces externes présentent un aspect globalement lisse au toucher et les porosités observées apparaissent plus petites que pour le PA6/Gs-20a (Figure IV-31 (d)). De la même façon, la rugosité des faces internes est moins élevée même si l'on observe toujours la présence de porosités (Figure IV-31 (f)). La mise en œuvre à une température plus élevée et durant un temps plus long a donc permis une meilleure homogénéisation de la matière, comparée à l'essai précédent.

Les défauts rencontrés sur les pièces rotomoulées avec le PA6/Gs-20 mettent en évidence une viscosité importante de cette formulation, malgré la cohérence des propriétés rhéologiques démontrées précédemment (*cf.* IV.2). En raison de la coloration noire de ces mélanges, il est difficile d'estimer le niveau de dégradation thermique subie par ces formulations.

	Rotomoulage		Extrusion puis injection
	PA6/Gs-20a	PA6/Gs-20b	
Densité apparente (en g.cm <sup>-3</sup> )	1,15	1,21	1,25
Fraction massique en charge (en %)	Face interne : 19,5	Face interne : 19,5	19,5
	Face externe : 19,8	Face externe : 19,8	
Taux de cristallinité X <sub>c</sub> (DSC)	24	25	32
Température de décomposition T <sub>D</sub> (déterminée à 10 % de perte de masse) dans l'azote (en °C)	428	427	434

*Figure IV-32 : Comparaison des caractéristiques des échantillons de PA6/Gs-20 obtenus par différentes techniques de mise en œuvre*

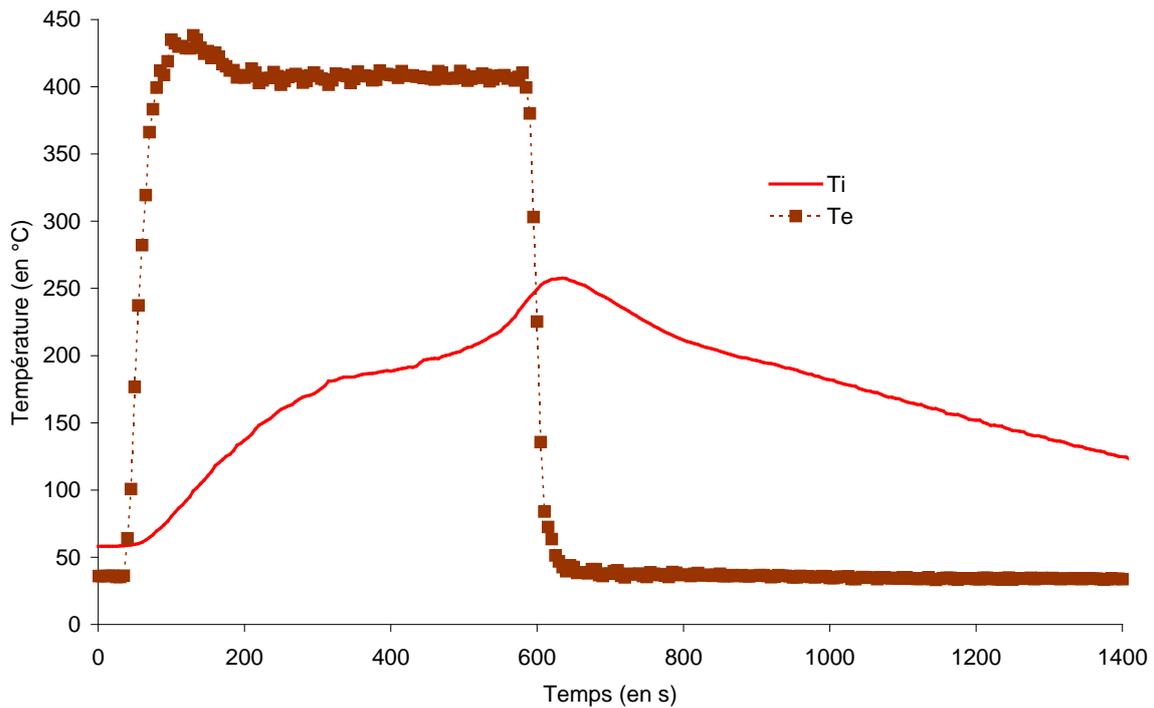
A l'inverse du PA6, les pièces de PA6/Gs-20 obtenues par rotomoulage se composent d'une certaine quantité de porosités. Leurs densités sont inférieures de 3 % à 8 % comparativement à celle de l'échantillon injecté. Ceci est lié au fait que la phase d'homogénéisation soit inachevée. L'augmentation du temps de séjour à haute température (cas du PA6/Gs-20b) permet d'accroître la densité du matériau. Ces résultats sont en accord avec les observations faites précédemment.

Une analyse du taux de charges a également été menée afin de s'assurer qu'une migration des charges (de densité supérieure à celle de la matrice) ne se produise pas dans le matériau. Pour cela, des échantillons prélevés sur les faces internes et externes de la pièce ont été caractérisés par ATG. Les résultats reflètent une distribution relativement homogène des charges dans l'épaisseur de la pièce après opération de rotomoulage.

Comme précédemment, le taux de cristallinité des échantillons rotomoulés est plus faible que ceux mis en forme par injection. Les conditions de refroidissement différentes peuvent être à l'origine de ces différences. Là encore, les deux pièces rotomoulées présentent des valeurs de X<sub>c</sub> très proches, ce qui est cohérent (*i.e.* cinétiques de refroidissement similaires). La température de décomposition du matériau est également peu impactée par le procédé de mise en œuvre utilisé.

#### IV.4.4.3. Cas du PA6/Gs-20/Phe-5

Le profil de température observé lors du rotomoulage du PA6/Gs-20/Phe-5 est présenté en Figure IV-33.



*Figure IV-33 : Evolution des températures de l'air à l'intérieur du moule  $T_i$  et à l'extérieur du moule  $T_e$ , en fonction du temps – Cas du rotomoulage du PA6/Gs-20/Phe-5*

L'évolution de  $T_i$  en fonction du temps se caractérise par un palier relativement marqué débutant vers  $T_i=180^\circ\text{C}$  et associé à la fusion du PA6/Gs-20/Phe-5. La solidification du matériau commence à se produire à partir de  $T_i=210^\circ\text{C}$ .



(a)



(b)



(c)

*Figure IV-34 : Aspect de la pièce rotomoulée en PA6/Gs-20/Phe-5*

Les parois externes de la pièce présentent un aspect similaire à celles rencontrées avec le PA6/Gs-20a (Figure IV-34(b)). La taille des porosités se situe néanmoins entre celles observées avec le PA6/Gs-20a et le PA6/Gs-20b. De la même façon, la rugosité des faces internes présente un aspect intermédiaire entre celles des pièces rotomoulées de PA6/Gs-20 (Figure IV-34 (c)). Ce comportement est très probablement lié à la plus faible viscosité de cette formulation en comparaison avec celle du PA6/Gs-20 (*i.e.* effet « fluidifiant » du stabilisant).

Une comparaison des caractéristiques du PA6/Gs-20/Phe-5 obtenu par rotomoulage et par extrusion puis injection, est rapportée en Figure IV-35. Les conclusions sont similaires à celles du PA6/Gs-20. En particulier, on note la présence de porosités au sein de la pièce rotomoulée. Sa densité est inférieure d'environ 3 % à celle de l'échantillon mis en forme par injection, ce qui suppose une homogénéisation incomplète du matériau. La répartition des charges dans la matrice apparaît globalement homogène, à en juger par les fractions massiques en charge déterminées sur différentes faces de la pièce. De même, le taux de cristallinité de l'échantillon rotomoulé est plus faible que celui obtenu par injection. On peut supposer que les conditions de refroidissement sont à la base de ces différences. Enfin, ici encore, le procédé n'influe pas sur la température de décomposition du matériau.

	Rotomoulage	Extrusion puis injection
Densité apparente (en g.cm <sup>-3</sup> )	1,21	1,25
Fraction massique en charge (en %)	Face interne : 19,6 Face externe : 19,8	19,8
Taux de cristallinité X <sub>c</sub> (DSC)	25 %	30 %
Température de décomposition T <sub>D</sub> (déterminée à 10 % de perte de masse dans l'azote (en °C))	426	425

*Figure IV-35 : Comparaison des caractéristiques des échantillons de PA6/Gs-20/Phe-5 obtenus par différentes techniques de mise en œuvre*

## IV.5. Conclusions

L'analyse des propriétés rhéologiques des mélanges à base de PA6 a, dans un premier temps, permis de définir, pour chaque type de charge, la teneur d'incorporation « maximale » cohérente vis-à-vis du procédé de rotomoulage. Pour cela, un critère de viscosité, tiré de la littérature, a été utilisé. ***Parmi les charges testées, les graphites (et notamment les grades exfoliés) sont celles qui réduisent le plus, la fluidité de la matrice.***

Compte tenu de la faible résistance à l'oxydation du polyamide 6, l'intérêt d'ajouter des stabilisants thermiques aux formulations a également été évalué. Différents antioxydants, parmi lesquels un phénolique, un phosphite et une amine aromatique ont été envisagés. L'influence de ces derniers sur les propriétés rhéologiques sous atmosphère oxydante du PA6 a notamment été étudiée. Les résultats montrent que ***l'utilisation d'un antioxydant de type phénolique à hauteur de 5 % en masse permet de stabiliser le matériau durant un laps de temps suffisant pour la mise en œuvre.***

Des essais de rotomoulage ont, par la suite, été menés sur quelques systèmes jugés pertinents pour l'application. Ils ont permis d'évaluer la processabilité par rotomoulage des formulations PA6 développées et de se rendre compte des difficultés associées. *Globalement, la mise en œuvre de ces mélanges permet d'obtenir des pièces présentant une forme fidèle à celle du moule.* Le retrait de la matière est suffisant pour effectuer le démoulage dans de bonnes conditions. Toutefois, quelques difficultés ont été rencontrées :

- ***La viscosité des formulations PA6 chargées graphite apparaît légèrement trop élevée pour obtenir des pièces exemptes de défauts (i.e. phase d'homogénéisation incomplète).***
- Le PA6 seul a tendance à se dégrader lors du cycle de rotomoulage. La coloration noire (induite par la présence de graphite) des autres systèmes ne permet pas de savoir s'il en est de même pour le PA6/Gs-20 et le PA6/Gs-20/Phe-5.
- Le séchage insuffisant des grades avant mise en œuvre est sans doute à la base de certains défauts rencontrés (surépaisseurs, par exemple).

Pour pallier ces problèmes, plusieurs pistes peuvent être envisagées, que ce soit au niveau de la formulation du matériau qu'au niveau de sa mise en œuvre.

L'utilisation d'une matrice PA6 présentant, à l'état fondu, une viscosité inférieure à celle de la référence employée dans ces travaux, pourrait être envisagée. ***En particulier, les grades classiquement destinés aux applications RTM (Resin Transfer Molding), et qui présentent une fluidité élevée, offrent un intérêt certain.*** De même, une diminution (dans une certaine mesure) de la fraction volumique en graphite des systèmes pourrait permettre de réduire suffisamment la viscosité pour le rotomoulage. Il faudra toutefois s'assurer que cette modification de la formulation permette de conserver des propriétés barrière et de compatibilité au LOX suffisantes pour l'application.

En termes de mise en œuvre, il sera nécessaire d'étuver les poudres de polymère pendant un temps suffisant et avec un dispositif efficace (étuve sous vide ou séchoir à poudre par exemple), pour limiter au maximum le taux d'humidité résiduel. L'augmentation de la pression d'azote dans le moule ainsi que la réduction de la température du four pourraient également être envisagées. De cette manière, la « densification » du matériau pourrait s'étendre sur un laps de temps plus important, sans atteindre des températures trop élevées, synonymes de dégradation. Comme nous l'avons mis en évidence, les pièces rotomoulées présentent des taux de cristallinité inférieurs à ceux obtenus par d'autres procédés (injection par exemple). Il serait donc intéressant de réaliser une étude destinée à déterminer la vitesse de refroidissement permettant un taux de cristallinité optimal et ainsi, des propriétés barrière potentiellement améliorées.

## Références bibliographiques

- [1] TCHARKHTCHI A. Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique. Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2004**, 15 pages.
- [2] PEROT E. Optimisation et modélisation du procédé de rotomoulage. Thèse INSA Lyon. Matériaux. Lyon : INSA, **2006**, 191 pages.
- [3] SPENCE A.G., CRAWFORD R.J. The Effect of Processing Variables on the Formation and Removal of Bubbles in Rotationally Molded Products. Polymer Engineering & Science. **2004**, Vol. 36, N°7, pp. 993-1009.
- [4] YANG T., YE L., SHU Y. Thermal stabilization effect of biphenol monoacrylate on polyamide 6. Journal of Applied Polymer Science. **2008**, vol. 110, n°2, pp. 85-863.
- [5] LA MANTIA F.P., LO COCO R., TZANKOVA DINTCHEVA N. Thermo- and photo-oxidative stability and improved processability of polyamide stabilized with a new functional additive. Polymers for advanced technologies. **2005**, vol. 16, n°5, pp. 357-361.
- [6] LANSKA B. Stabilization of polyamides - I. The efficiency of antioxidants in polyamide 6. Polymer Degradation and Stability, **1996**, vol. 53, n°1, pp. 89-98.
- [7] SILVA S.M.L., DIAS M.L., AZUMA C. Reactive processing of nylon-6 and triphenyl phosphite. I. Molecular weight changes. Journal of polymer Engineering , **2001**, vol. 21, n°6, pp. 543-558.
- [8] AHARONI S.M. Rapid high temperature amidation in presence of organic phosphites. Polymer bulletin, **1983**, vol. 10, n°5-6, pp. 210-214.

# **Chapitre V**

## **Propriétés barrière aux gaz et mécaniques des formulations retenues**



## Sommaire du chapitre V

<b>V.1. Propriétés barrière aux gaz .....</b>	<b>192</b>
V.1.1. Elaboration des membranes .....	192
V.1.2. Caractérisation de la structure cristalline du PA6 et des nanocomposites ....	193
V.1.3. Caractérisation de la morphologie des nanocomposites à matrice PA6.....	199
V.1.4. Caractérisation de la perméabilité.....	203
V.1.5. Confrontation aux modèles de perméabilité des nanocomposites.....	205
<b>V.2. Propriétés mécaniques.....</b>	<b>206</b>
V.2.1. Traction uniaxiale à température ambiante .....	206
V.2.2. Traction uniaxiale à température cryogénique .....	210
V.2.3. Cohérence avec l'application.....	215
<b>V.3. Conclusions .....</b>	<b>218</b>
 <b>Références bibliographiques.....</b>	 <b>219</b>



## Chapitre V : Propriétés barrière aux gaz et mécaniques des formulations retenues

Précédemment, nous avons mis en évidence que certains nanocomposites polymères (notamment PA6/Gs-20 et PA6/PTFE-30) sont compatibles à l'oxygène liquide. Pour l'application, le matériau doit également présenter une perméabilité relativement faible aux gaz ainsi que de bonnes propriétés mécaniques aux basses températures.

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, l'ajout de charges à facteur de forme élevé au sein d'une matrice polymère permet généralement d'améliorer ses propriétés barrière. Cette « modification » du matériau a cependant une incidence sur ses caractéristiques mécaniques. En effet, un accroissement de la rigidité et une réduction de la déformation à la rupture sont couramment rencontrés par ajout notamment de nano-charges. Pour s'assurer de l'adéquation des systèmes PA6 proposés avec l'application, ces deux propriétés essentielles ont été étudiées dans ce chapitre.

### V.1. Propriétés barrière aux gaz

Afin de pouvoir être utilisé en tant que liner de réservoir de stockage d'oxygène liquide, le matériau à développer doit assurer l'étanchéité à ce fluide cryogénique ainsi qu'au gaz de pressurisation (*i.e.* hélium). Comparativement à l'oxygène, l'hélium présente un volume cinétique plus faible (*i.e.*  $\varnothing=260$  pm contre  $\varnothing=346$  pm pour l'O<sub>2</sub>), ce qui lui confère une plus grande facilité à diffuser au sein des matériaux. Cette remarque est valable en l'absence d'interactions spécifiques entre polymère et perméant. D'après la littérature, ces interactions sont peu marquées dans le cas des gaz permanents, tels l'hélium ou le dioxygène [1].

A ce propos, le cahier des charges définit un seuil de perméabilité à l'hélium (*cf.* Introduction générale), au dessous duquel le matériau peut être considéré pour l'application. Dans la littérature, le PA6 présente généralement des performances légèrement inférieures à celles requises. L'incorporation de charges dans cette matrice est donc potentiellement nécessaire pour atteindre les objectifs fixés. Dans cette partie, les propriétés barrière des matériaux à base de PA6 seront ainsi évaluées.

#### V.1.1. Elaboration des membranes

L'influence des différentes charges sur la perméabilité aux gaz du PA6, a été déterminée. Les mélanges présentant les fractions volumiques en charge les plus importantes ont principalement été caractérisées.

##### a) Conditions d'élaboration des films

Afin de réduire le temps d'analyse associé à la détermination des propriétés barrière, des échantillons de faible épaisseur ont été préparés. Ces derniers doivent d'ailleurs être exempts de porosités, défaut rédhibitoire dans ce type de caractérisation. Pour cette étude, des films minces d'épaisseurs comprises entre 100 et 200 microns ont été réalisés. Ils ont été mis en forme par compression durant 2 minutes à 250°C sous une pression comprise entre 10 et 20 bars, à partir des disques  $\varnothing=40$  mm obtenus par injection (*cf.* Chapitre II). Les films obtenus ont ensuite été

refroidis sous la même pression, à l'aide d'une presse ayant des plateaux à température ambiante.

La caractérisation de ces systèmes en films minces est essentielle pour la compréhension des relations entre les microstructures observées et les propriétés barrière obtenues. Il faut cependant garder à l'esprit que ces microstructures seront probablement différentes de celles rencontrées dans le cas de matériaux mis en œuvre par rotomoulage.

#### b) Conditions de mesures de perméation

Deux perméants ont été utilisés pour évaluer les propriétés barrière des formulations à base de PA6 : l'hélium (He) et le dihydrogène (H<sub>2</sub>) dont les diamètres cinétiques sont de 260 pm et 289 pm respectivement [2]. L'emploi d'un second gaz comme le dihydrogène (très proche de l'hélium) permet de valider les tendances obtenues. Les autres paramètres de mesure sont décrits en Annexe B.

La perméabilité aux gaz d'un nanocomposite à matrice polymère semi-cristallin (comme le PA6) dépend notamment de sa proportion de phase cristalline ainsi que de la dispersion des charges au sein du matériau. Ces deux paramètres ont été caractérisés et font l'objet des parties qui suivent.

### V.1.2. Caractérisation de la structure cristalline du PA6 et des nanocomposites

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée, dans cette étude, pour déterminer la proportion de phase cristalline contenue dans les films de PA6. L'étude de la morphologie cristalline est importante puisque les entités cristallines sont considérées comme imperméables. Les résultats obtenus sont présentés en Figure V-1. Le taux de cristallinité  $X_c$  a été calculé en tenant compte de la fraction volumique en charge de chaque système et en considérant l'enthalpie de fusion d'un PA6 totalement cristallin (égale à 230 J.g<sup>-1</sup> [3]).

	<b>T<sub>c</sub> (en °C)</b>	<b>T<sub>f</sub> (en °C)</b>	<b>Taux de cristallinité X<sub>c</sub></b>
PA6	190	223	33 %
PA6/Gs-10	202	223	31 %
PA6/Gs-20	203	223	26 %
PA6/Ge-10	204	223	26 %
PA6/nGe-10	202	222	24 %
PA6/Gse-10	200	220	32 %
PA6/PTFE-30	192	222	29 %
PA6/LCP-15	201	222	30 %

*Figure V-1 : Températures de cristallisation T<sub>c</sub>, de fusion T<sub>f</sub> et taux de cristallinité X<sub>c</sub> des systèmes PA6 mis en œuvre sous forme de films*

Une légère diminution de la cristallinité du PA6 est observée avec l'ajout de graphite. Cette tendance est en accord avec les travaux menés par Kim *et al.* sur le même système polymère / charge [4]. A même fraction volumique en charge, les grades exfoliés Ge et nGe conduisent à une réduction plus marquée de la cristallinité que le grade standard. Par ailleurs, dans le cas des nanocomposites PA6/Gs, la réduction de cristallinité est d'autant plus importante que le taux de graphite est élevé. L'effet des particules de LCP et de PTFE sur  $X_c(\text{PA6})$  est, quant à lui, moins marqué alors que les fractions volumiques en charge sont plus importantes.

Globalement, les taux de cristallinité mesurés pour les différents matériaux restent proches (*i.e.*  $X_c \approx 25-30\%$ ). De la même façon, les températures caractéristiques du matériau ( $T_c$  et  $T_f$ ) sont faiblement impactées par l'ajout de charges (*i.e.* variations de  $\pm 5$  K).

L'examen des thermogrammes DSC révèle la présence d'un « épaulement », plus ou moins marqué au niveau du pic de fusion du PA6 (Figure V-2). Ceci suppose la génération de différentes formes cristallines dans la matrice. Comme évoqué dans le Chapitre I, la perméabilité du polyamide 6 est fortement dépendante de la microstructure cristalline [5 ; 6]. Cette dernière a donc été étudiée pour chaque matériau.

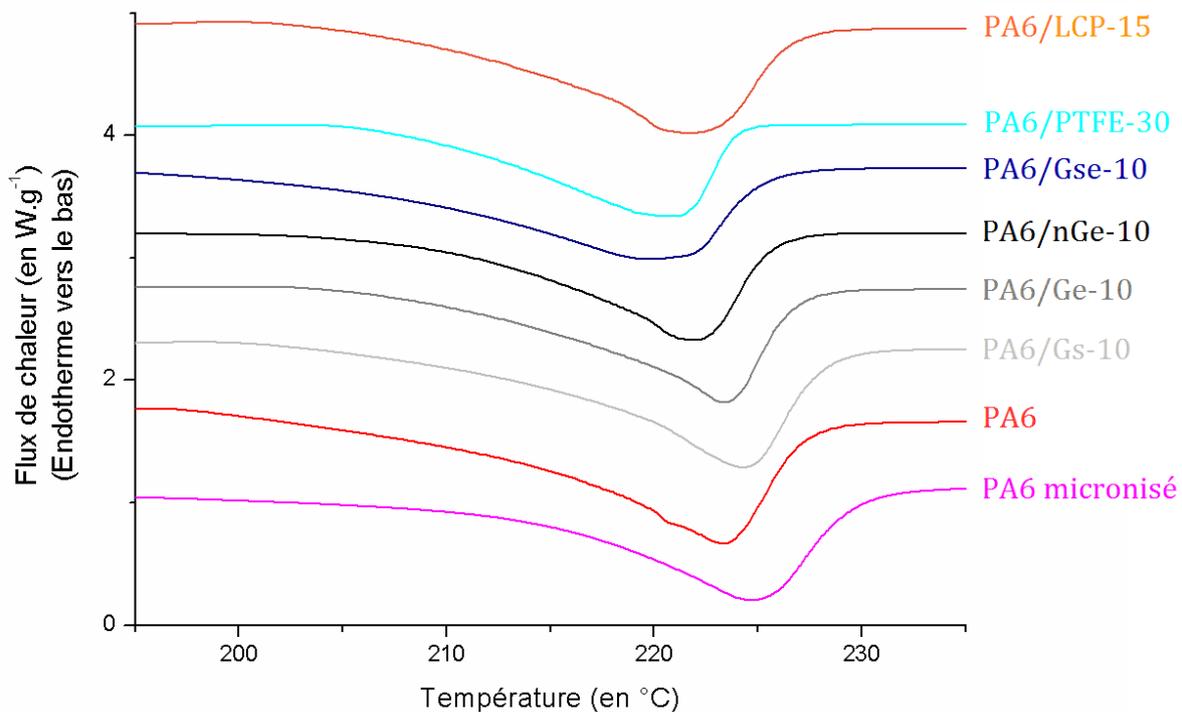


Figure V-2 : Endothermes de fusion (mesurées par DSC) du PA6 et des nanocomposites associés

Le polyamide 6 se caractérise par l'existence de deux formes cristallines :  $\alpha$  et  $\gamma$  [6 ; 7 ; 8]. La première, thermodynamiquement stable, est construite à partir de chaînes antiparallèles complètement dépliées entre lesquelles se forment des liaisons hydrogène. La seconde conformation, notée  $\gamma$ , repose sur des liaisons hydrogène entre des chaînes parallèles de PA6. Celle-ci implique des torsions de liaisons (Figure V-3), conférant aux microstructures un caractère métastable.

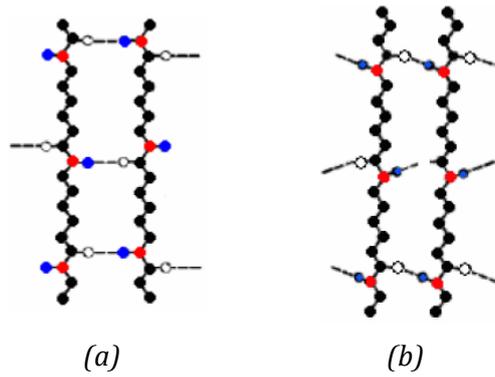


Figure V-3 : Phases cristallines  $\alpha$  (a) et  $\gamma$  (b) du PA6 [8]

Un certain nombre de techniques de caractérisation permet d'obtenir des informations sur ces deux conformations, parmi lesquelles la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse par calorimétrie différentielle (DSC). Celles-ci ont été utilisées afin de déterminer la proportion de chacune de ces formes cristallines. Les appareillages et protocoles de mesure utilisés dans chaque cas sont détaillés en Annexe B. Les caractéristiques associées à chaque phase cristalline sont présentées en Figure V-4.

	Phase $\alpha$	Phase $\gamma$
<i>Température de fusion (DSC)</i>		
- 1 <sup>ère</sup> montée (en °C)	227	214
- 2 <sup>de</sup> montée (en °C)	223	214
<i>Pics caractéristiques (DRX – Cathode Cu – <math>\lambda=1,5406 \text{ \AA}</math>)</i>		
2 $\theta$ (en °)	20	10,7
	23,7	21,4

Figure V-4 : Caractéristiques des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  du PA6 [8]

Afin d'accéder aux proportions respectives des fractions cristallines en phase  $\alpha$  ( $f_\alpha$ ) et  $\gamma$  ( $f_\gamma$ ), un traitement de déconvolution a du être appliqué aux spectres DRX. En effet, les pics de diffraction associés à chaque forme cristalline sont très proches (Figure V-5) et il est nécessaire de les dissocier pour déterminer la proportion de chacune d'entre elles. Le logiciel Fityk a été utilisé pour réaliser ce traitement de données. Dans chacun des cas, la gamme associée aux parties cristallines de la matrice, a été décomposée en un large halo amorphe sur lequel se superposent les pics correspondant aux phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . Un exemple du traitement de déconvolution appliqué est présenté en Figure V-6. Les fractions  $f_\alpha$  et  $f_\gamma$  calculées correspondent aux aires situées sous les pics associés à chaque forme cristalline et ramenées à la somme des aires des pics de la phase cristalline du PA6. Les résultats obtenus sont présentés en Figure V-8.

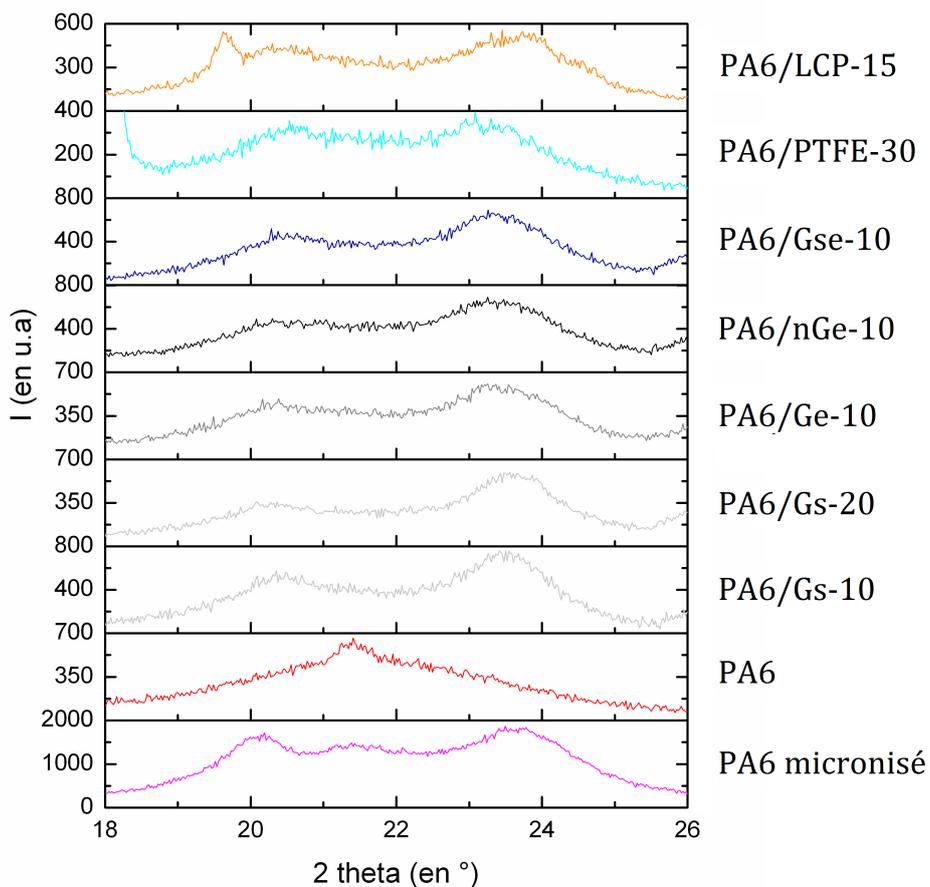


Figure V-5 : Spectres DRX des différents systèmes PA6

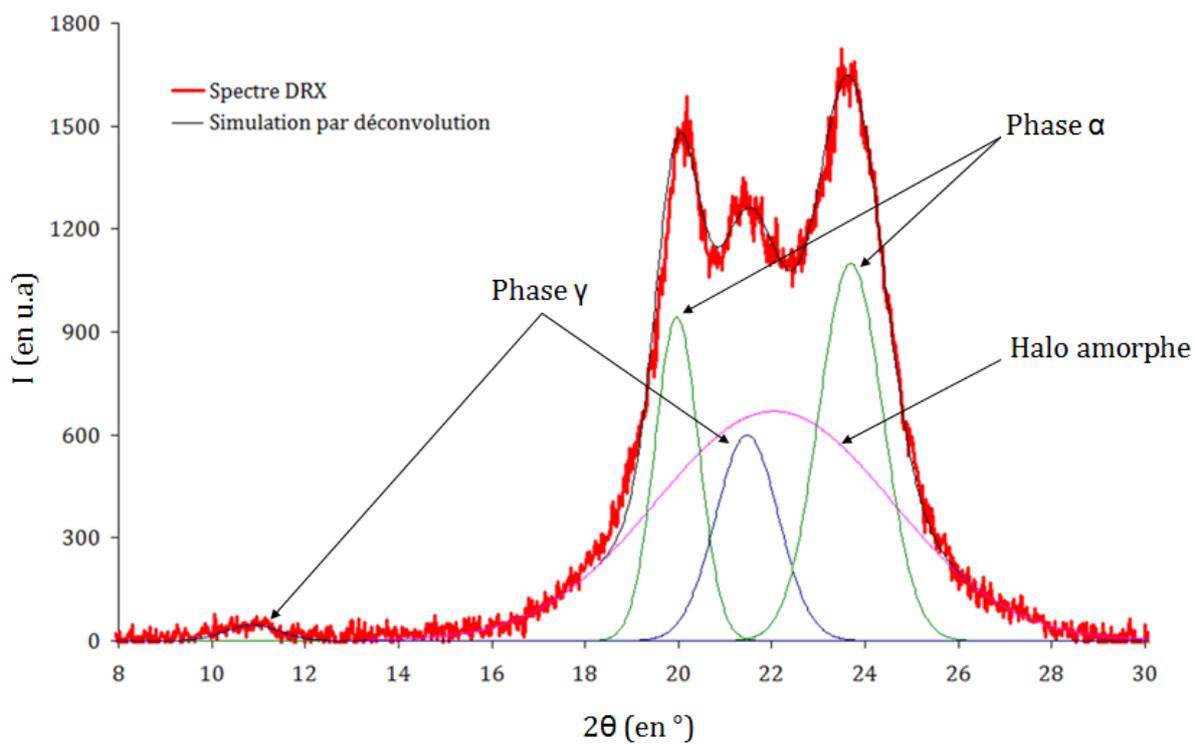
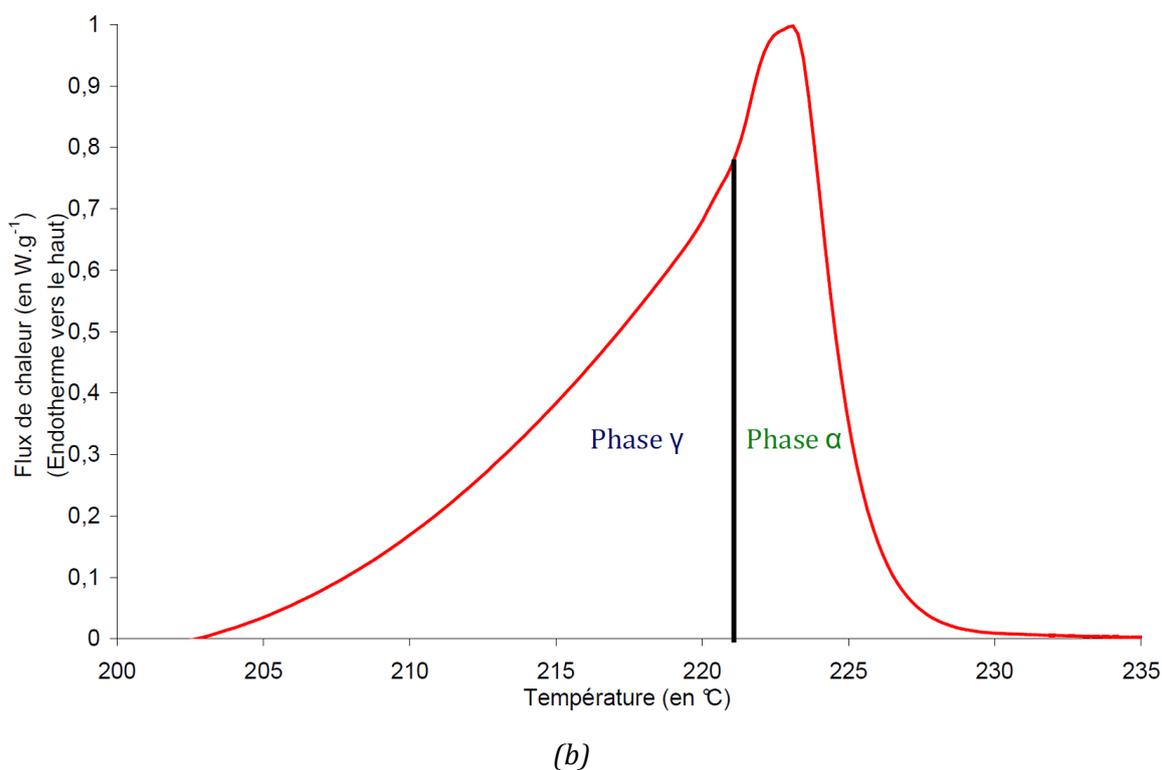
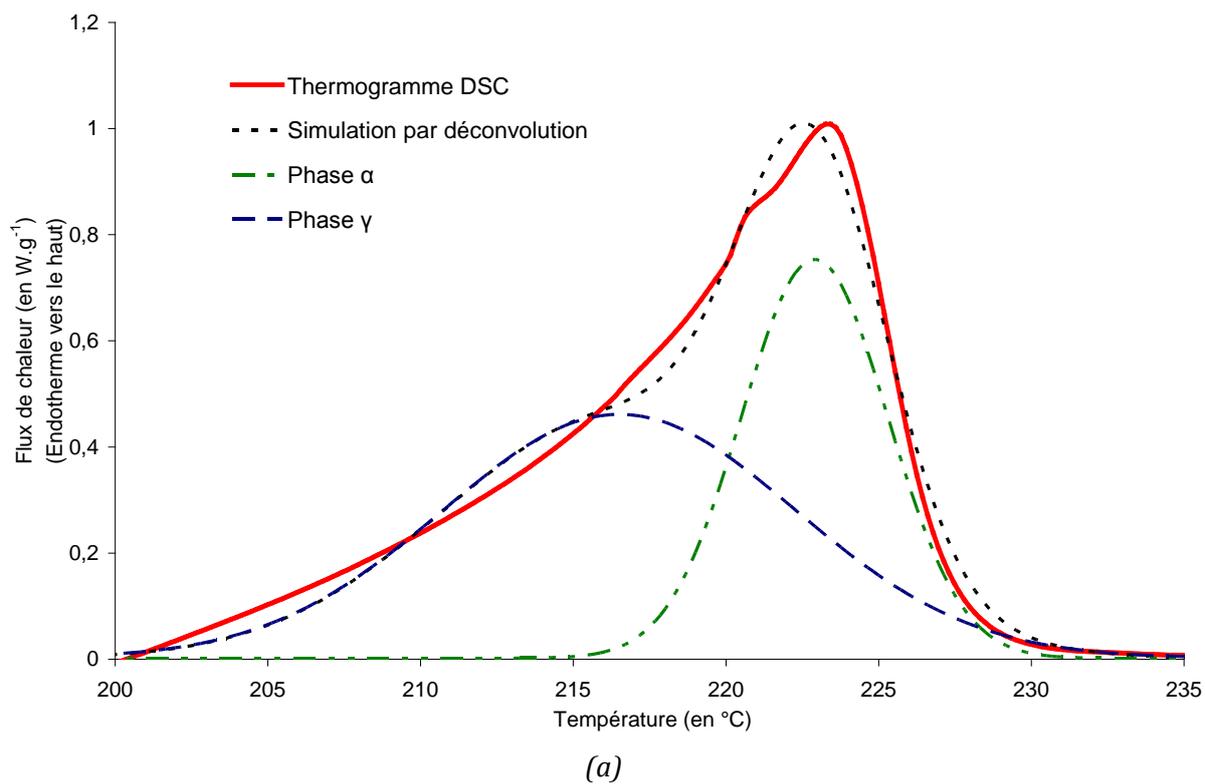


Figure V-6 : Traitement de déconvolution appliqué aux spectres DRX (exemple du PA6 micronisé)



*Figure V-7 : Méthodes de détermination des fractions  $f_{\alpha}$  et  $f_{\gamma}$  à partir des thermogrammes DSC :  
 (a) Déconvolution (cas du PA6) / (b) Séparation du pic de fusion (cas du PA6/Ge-10)*

Une analyse des thermogrammes obtenus par DSC a également été réalisée afin de confirmer les valeurs de  $f_\alpha$  et  $f_\gamma$  déterminées par DRX. Deux méthodes ont pour cela été adoptées. Dans un premier temps, la même procédure de déconvolution que celle décrite précédemment a été appliquée, en tenant compte des températures de fusion associées à chaque phase cristalline. Malheureusement, avec cette technique, il est difficile de bien faire correspondre les spectres déconvolués avec les valeurs expérimentales (Figure V-7 (a)). La seconde méthode consiste à diviser le pic de fusion en deux parties (supposées correspondre aux phases  $\alpha$  et  $\gamma$  du PA6) et à calculer leurs aires relatives. Cette technique a déjà été utilisée par Sabard *et al.* dans le cas du PA6 [6]. Cette méthode est bien adaptée dans le cas de la matrice vierge. En revanche, la détermination de la limite entre les « domaines » associés à chaque phase apparaît délicate pour les formulations chargées (Figure V-7 (b)).

Les fractions cristallines  $f_\alpha$  et  $f_\gamma$  calculées à partir des thermogrammes DSC sont très différentes de celles déterminées par DRX. L'incertitude associée à l'analyse DSC est significative puisque la limite entre les domaines  $\alpha$  et  $\gamma$  est mal définie. De ce fait, seules les fractions cristallines déduites des spectres DRX ont été considérées.

	Analyse par DSC	Analyse par DRX	
	$X_c$	$f_\alpha$	$f_\gamma$
PA6 micronisé	26 %	75 %	25 %
PA6	33 %	37 %	63 %
PA6/Gs-10	31 %	80 %	20 %
PA6/Gs-20	26 %	85 %	15 %
PA6/Ge-10	26 %	74 %	26 %
PA6/nGe-10	24 %	79 %	21 %
PA6/Gse-10	32 %	77 %	23 %
PA6/PTFE-30	29 %	77 %	23 %
PA6/LCP-15	30 %	67 %	33 %

**Note:** La détermination de la proportion de chaque phase cristalline est assez délicate dans le cas du PA6/LCP-15. En effet, certains pics caractéristiques du LCP apparaissent à des angles  $2\theta$  très proches de ceux de la phase  $\alpha$  du PA6 (*i.e.*  $2\theta \approx 19,5^\circ$  et  $2\theta \approx 24^\circ$ ). Une incertitude est donc associée aux valeurs de  $f_\alpha$  et  $f_\gamma$  pour ce mélange.

*Figure V-8 : Analyse de la microstructure cristalline des systèmes PA6 sous forme de films*

*La structure cristalline du PA6 sous forme de microparticules se caractérise par la présence d'une majorité de phase  $\alpha$ . Sa mise en œuvre sous forme de films conduit à une augmentation de sa proportion en phase métastable  $\gamma$  ( $f_\gamma > f_\alpha$ ). En effet, sur le spectre obtenu par DRX, on observe une réduction de l'aire des pics à  $2\theta \approx 20^\circ$  et  $2\theta \approx 23,7^\circ$  au profit du pic situé à  $2\theta \approx 21,4^\circ$  notamment. Deux effets peuvent expliquer la conversion de la phase  $\alpha$  en  $\gamma$ . Il y a d'une part, le refroidissement « rapide » des échantillons (représentatif du procédé de mise en œuvre), comme l'ont montré les travaux de Samyn et de Picard *et al.* [7 ; 8]. D'autre part, le mélange dans le fondu du PA6 peut également conduire à une augmentation de sa proportion en phase  $\gamma$  [9].*

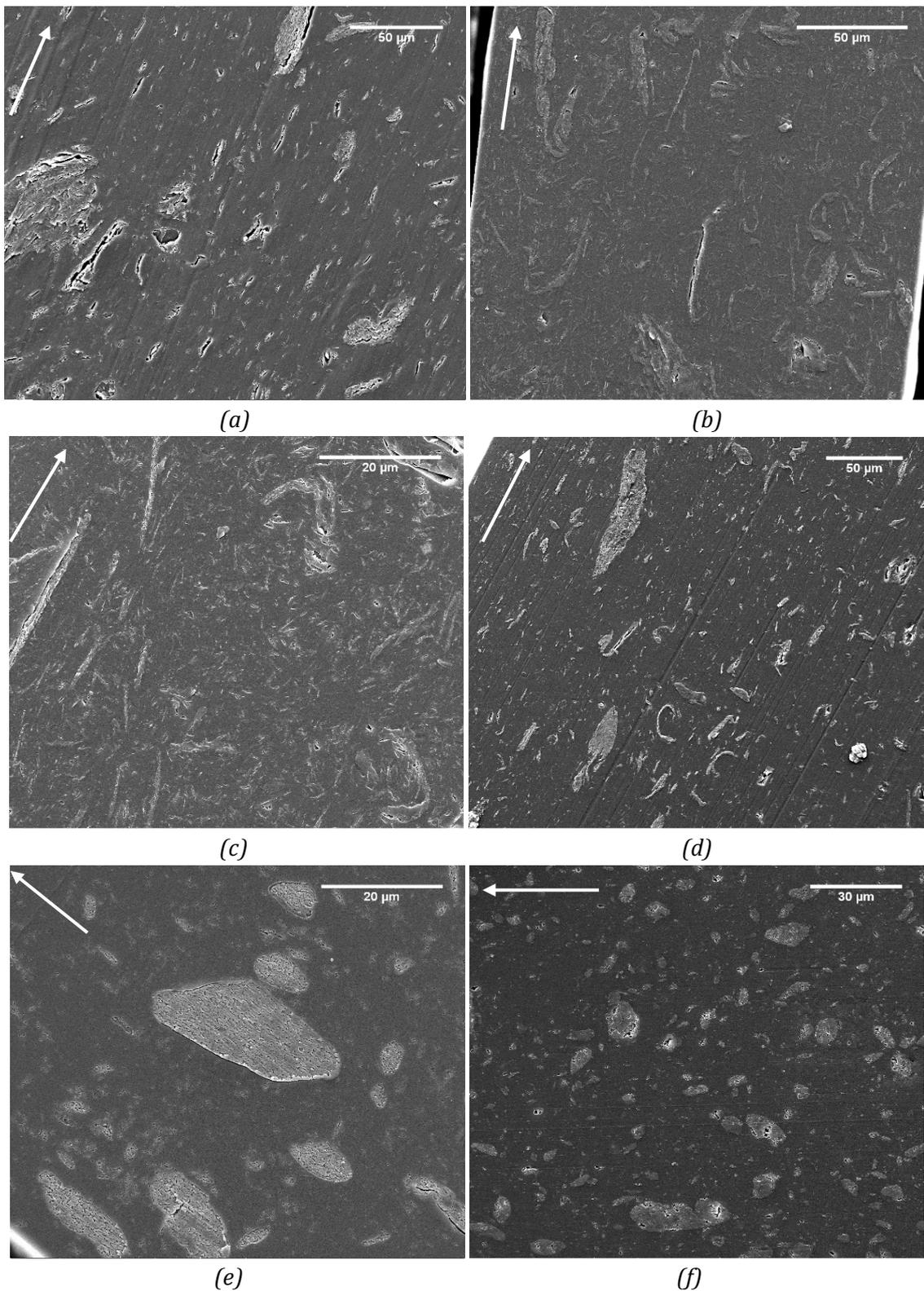
A l'inverse, les nanocomposites présentent une teneur en phase  $\alpha$  supérieure à celle en phase  $\gamma$ . Tous les matériaux testés ayant été mis en œuvre en utilisant des paramètres similaires, les conditions de refroidissement ne peuvent être considérées comme responsables des différences de morphologie cristalline. De fait, on en déduit que c'est l'ajout de charges qui est à l'origine de cette modification de cristallinité.

Les micro-particules de LCP apparaissent plus aptes à générer une phase  $\gamma$  dans le PA6 en comparaison avec les graphites et les particules de PTFE. On constate également que le pic situé à  $2\theta \approx 10,7^\circ$ , caractéristique de la phase  $\gamma$  et visible sur le spectre du PA6, n'est plus observé avec l'ajout de charges.

Cette évolution est en contradiction avec les résultats conventionnellement obtenus pour d'autres types de charges, comme les silicates lamellaires (argiles) par exemple, qui induisent des espèces  $\gamma$  [7 ; 10 ; 11]. Toutefois, ce phénomène a déjà été observé par Uhl *et al.* [9] dans le cas de nanocomposites PA6/graphite et est attribué au fait que les charges retardent la formation de la phase  $\gamma$ .

### V.1.3. Caractérisation de la morphologie des nanocomposites à matrice PA6

Une analyse morphologique des mélanges à base de PA6 a été menée par microscopie électronique à balayage. Les films évalués en perméabilité ont été observés dans le sens de l'épaisseur. La Figure V-9 regroupe quelques clichés représentatifs des observations réalisées.



Note : Les flèches sont orientées parallèlement à la surface du film étudié.

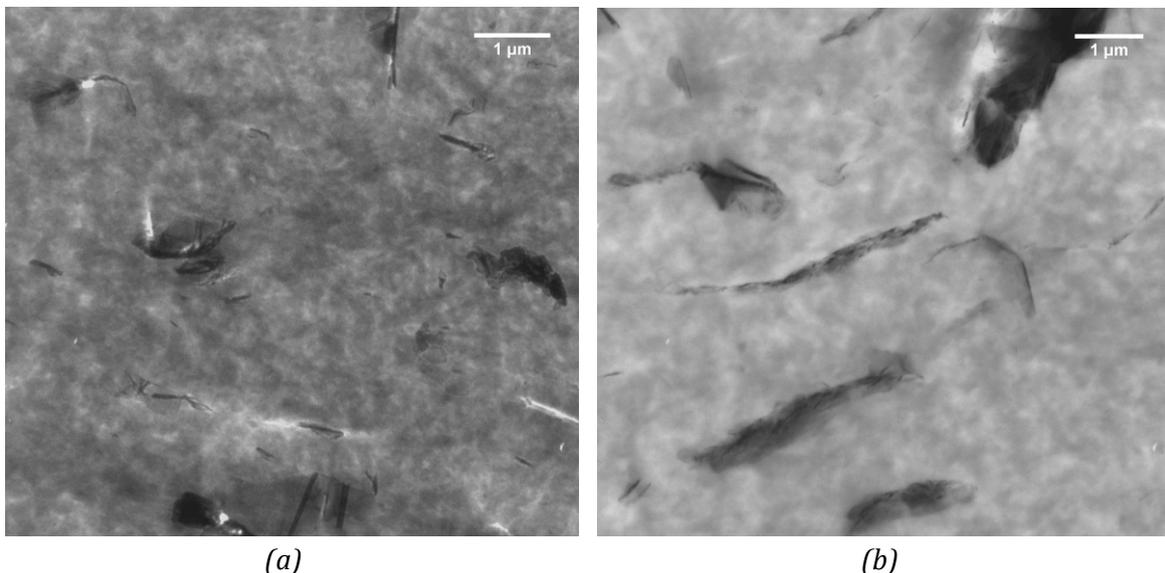
Figure V-9 : Morphologie des mélanges PA6/Gs-10 (a), PA6/Ge-10 (b), PA6/nGe-10 (c), PA6/Gse-10 (d), PA6/PTFE-30 (e) et PA6/LCP-15 (f) – Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage

Contrairement aux morphologies observées sur les pièces injectées (cf. Figure II-28), la dispersion des charges dans la matrice n'apparaît pas très bonne. En effet, la présence d'agglomérats de taille variable a été constatée pour chaque système. Ceci est probablement lié au procédé utilisé pour mettre en œuvre les films (*i.e.* compression d'un disque injecté). Les dimensions des charges au sein de la matrice (mesurées sur les clichés micrographiques) sont cohérentes avec celles déterminées par analyse granulométrique (cf. II.2.2). Les « cavités » observées à la surface de certains échantillons (Figure V-9 (a)) sont, quant à elles, liées au surfacage réalisé lors de la préparation des éprouvettes qui permet de mieux distinguer les charges de la matrice.

Dans le cas des mélanges PA6/graphite, on note une orientation préférentielle des charges dans une direction parallèle à la surface du film. Cet effet est probablement lié aux procédés de mise en œuvre utilisés (*i.e.* injection puis compression).

La distribution et la dispersion des charges apparaissent meilleures avec les grades exfoliés Ge et nGe. En effet, les agglomérats sont de plus petite taille et semblent être présents en moins grande quantité dans la matrice (comparativement au grade standard). Il semble donc que leur affinité avec le PA6 soit meilleure. Ceci peut s'expliquer par la présence, à la surface de ces charges, de groupements polaires (créés par le traitement d'exfoliation), qui améliorent la compatibilité avec la matrice hydrophile.

A l'inverse, le PA6/Gse-10 présente une dispersion semblable à celle du mélange PA6/Gs-10. Cette morphologie peut résulter d'une faible efficacité du traitement d'exfoliation appliqué à ce graphite. Pour compléter l'étude, ces deux formulations ont été observées par microscopie électronique en transmission. Les clichés correspondants sont présentés en Figure V-10. Les conclusions apportées par cette technique confortent celles émises précédemment à partir des clichés MEB.



*Figure V-10 : Morphologie des mélanges PA6/Gs-10 (a) et PA6/Gse-10 (b) –  
Clichés obtenus par microscopie électronique en transmission*

L'observation des mélanges PA6/PTFE et PA6/LCP rend compte de la présence de larges agglomérats qui coexistent avec des particules plus fines. La distribution des charges apparaît néanmoins plus homogène avec les particules de LCP. Dans le cas du PA6 chargé PTFE, de petites

porosités sont constatées au sein de la matrice. Celles-ci n'ont pas été observées avec le PA6 seul. On peut donc supposer que ces zones sont constituées d'une proportion plus ou moins importante en PTFE. En utilisant l'analyse de rayons X retrodiffusés (EDX), nous avons validé cette hypothèse. Ceci confirme la présence de « domaines » où charges et matrice sont intimement liées.

L'exploitation des clichés MEB a également permis d'accéder au facteur de forme apparent moyen, noté  $\alpha_{exp}$ , des charges dans la matrice. Dans un premier temps, une méthode d'analyse automatique à l'aide du logiciel « ImageJ » a été envisagée. Celle-ci s'est avérée infructueuse en raison du contraste peu prononcé des images utilisées mais aussi parce que l'interface entre charge et matrice n'est pas toujours franche (en particulier avec les graphites). De ce fait,  $\alpha_{exp}$  a été déterminé « manuellement » en prenant en compte les charges les plus représentatives (sur différents clichés).

Compte tenu de la forme lamellaire des graphites et de leur orientation variable dans la matrice, ces charges apparaissent rarement dans le sens de l'épaisseur sur les clichés. Dans cette étude, le facteur de forme  $\alpha_{exp}$  a été déterminé en ne tenant compte que des « objets » apparaissant unidimensionnels.

Les valeurs de  $\alpha_{exp}$  sont présentées en Figure V-11. Celles-ci doivent être considérées comme une estimation globale du facteur de forme apparent. Une incertitude assez importante est associée à ces mesures (*i.e.* écart-type significatif) et souligne la difficulté à déterminer cette caractéristique géométrique.

	$\alpha_{exp}$
PA6/Gs-10	9,0 ( $\pm$ 2,3)
PA6/Gs-20	11,7 ( $\pm$ 4,7)
PA6/Ge-10	15,0 ( $\pm$ 6,9)
PA6/nGe-10	15,8 ( $\pm$ 5,4)
PA6/Gse-10	7,9 ( $\pm$ 2,9)
PA6/PTFE-30	2,2 ( $\pm$ 0,9)
PA6/LCP-15	1,9 ( $\pm$ 0,9)

Note : Le facteur de forme  $\alpha_{exp}$  correspond au ratio entre la plus grande dimension et la plus petite dimension qui lui est perpendiculaire.

*Figure V-11 : Facteur de forme apparent  $\alpha_{exp}$  des charges dans les différents mélanges à base de PA6*

Dans le cas des systèmes chargés graphite, on note, comme attendu, un facteur de forme apparent plus important pour les grades exfoliés Ge et nGe, comparativement au grade standard. Le PA6/Gse-10 présente, en revanche, une valeur de  $\alpha_{exp}$  plus faible. Ceci confirme la faible efficacité du traitement d'exfoliation appliqué ainsi que la tendance à l'agglomération de cette charge au sein de la matrice. Le faible facteur de forme déterminé pour les particules de LCP et de PTFE est en accord avec la forme plutôt sphérique de ces charges (*cf.* II.2.2.2).

### V.1.4. Caractérisation de la perméabilité

Les propriétés barrière aux gaz ainsi que les morphologies cristallines des différents matériaux à base de PA6 sont regroupées en Figure V-12. L'appareillage et les paramètres de mesure utilisés pour déterminer les perméabilités à l'hélium  $P_e(\text{He})$  et au dihydrogène  $P_e(\text{H}_2)$  sont présentés en Annexe B.

	Fraction volumique en charge (en %)	$f_\alpha$	$f_\gamma$	$X_c$	Perméabilité au gaz (en barrer)	
					He	H <sub>2</sub>
PA6	/	37 %	63 %	33 %	1,05	0,79
PA6/Gs-10	5,3	80 %	20 %	31 %	0,63	0,46
PA6/Gs-20	11,2	85 %	15 %	26 %	0,45	0,32
PA6/Ge-10	5,3	74 %	26 %	26 %	0,55	0,45
PA6/nGe-10	5,3	79 %	21 %	24 %	0,58	0,50
PA6/Gse-10	5,3	77 %	23 %	32 %	0,80	0,61
PA6/PTFE-30	18,4	77 %	23 %	29 %	5,70	7,00
PA6/LCP-15	12,2	67 %	33 %	30 %	0,82	0,66

*Figure V-12 : Morphologies cristallines et propriétés barrière des matériaux à base de PA6*

Comme attendu, une amélioration des propriétés barrière est observée avec l'ajout de charges dans la matrice (excepté pour le PA6/PTFE-30). Ceci est attribué à l'accroissement du facteur de tortuosité, qui augmente le chemin de diffusion des molécules de gaz dans le matériau. Notons que, dans chacun des cas, les perméabilités à l'hélium et au dihydrogène sont du même ordre de grandeur, ce qui confirme la validité des mesures réalisées.

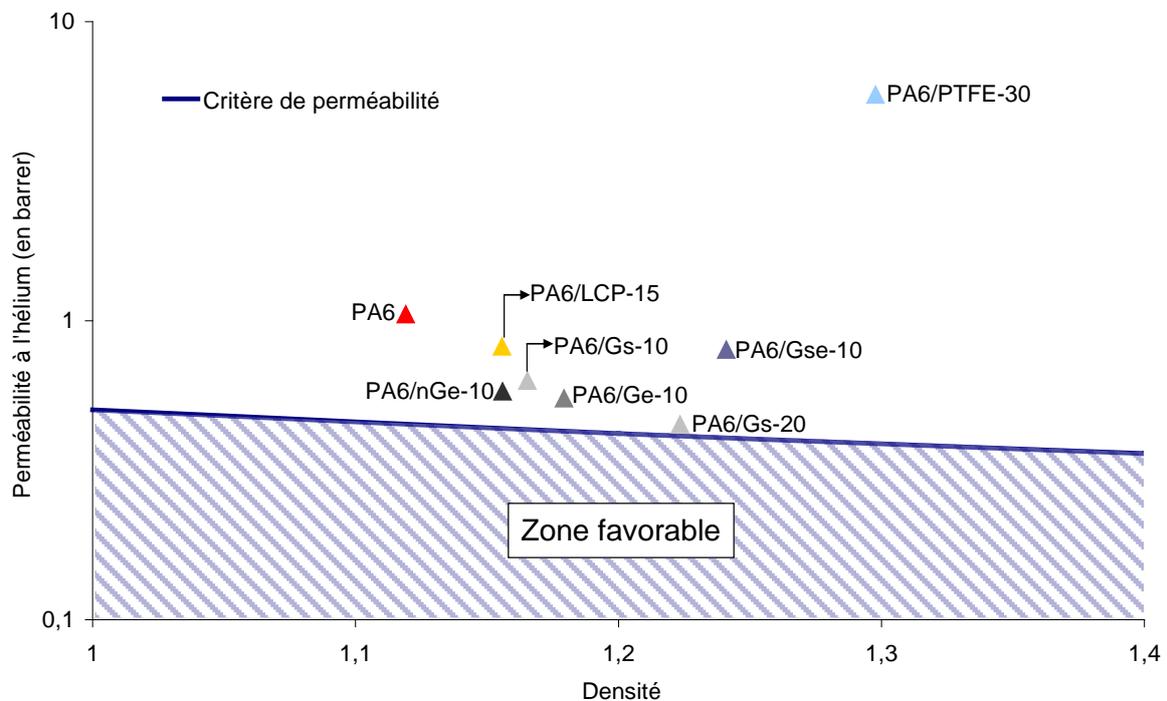
En raison de son facteur de forme plus élevé, le graphite se présente comme la plus efficace des charges évaluées. La réduction de  $P_e(\text{He})$  et  $P_e(\text{H}_2)$  s'étend de 20 % à quasiment 60 %, suivant le grade et le taux d'incorporation utilisé. A fraction volumique égale en charge (*i.e.* 5,3 %), l'utilisation des graphites exfoliés Ge et nGe permet d'obtenir les meilleures propriétés barrière. A l'inverse, le grade Gse (exfolié au laboratoire) est le moins efficace pour réduire la perméabilité aux gaz du matériau. Ces résultats sont cohérents avec le facteur de forme apparent  $\alpha_{\text{exp}}$  déterminé précédemment en Figure V-11. L'augmentation du facteur de forme de la charge contribue globalement à améliorer les propriétés barrière du matériau. Dans ces travaux, les perméabilités à l'hélium et au dihydrogène les plus faibles sont obtenues avec la référence contenant 20 % en masse de graphite standard Gs.

L'ajout de particules de LCP dans le PA6 conduit également à une amélioration des propriétés barrière, mais dans une moindre mesure. Le facteur de forme apparent  $\alpha_{\text{exp}}$  plus faible de ces charges (*i.e.* proche de 2) explique cette plus faible aptitude.

Contrairement aux autres mélanges, le PA6/PTFE-30 est le seul système qui présente des propriétés barrière inférieures à celle de la matrice vierge. En effet, la perméabilité aux gaz augmente d'un facteur 5 (dans le cas de l'hélium) à 9 (pour le dihydrogène). Ceci peut

s'expliquer par les mauvaises propriétés barrière intrinsèques du polymère fluoré, qui, de ce fait, ne peut être considéré comme imperméable. Dans la littérature, les données de perméabilité associées au PTFE sont de l'ordre de 5 à 9 barrers [12 ; 13]. Ces valeurs expliquent pourquoi les propriétés barrière aux gaz du PA6/PTFE-30 sont bien moins bonnes que celles de la matrice non chargée. Cette perméabilité élevée peut également s'expliquer par les interfaces de très faible cohésion (interactions faibles) qui peuvent alors être des chemins de diffusion préférentiels.

Comme cela a été évoqué au Chapitre I, les zones cristallines des polymères sont considérées imperméables aux molécules de faible taille, leur diffusion au sein du matériau s'effectue alors au sein des parties amorphes. Une réduction du taux de cristallinité (comme cela a été observé avec l'ajout de charges dans la matrice) devrait donc entraîner une dégradation des propriétés barrière. Cet effet n'a pas été observé dans le cas présent. *L'accroissement du facteur de tortuosité compense donc largement la réduction de cristallinité.*



*Figure V-13 : Confrontation des propriétés barrière des nanocomposites PA6 avec les propriétés de perméabilité recherchées*

Le critère de perméabilité à 293 K défini pour l'application visée et qui dépend de la densité du matériau, est présenté en Figure V-13. *Excepté le cas du PA6/PTFE-30, les mélanges mis en œuvre permettent de se rapprocher du seuil acceptable pour l'application.* En particulier, la matrice chargée avec 20 % en masse de graphite standard (Gs) permet pratiquement d'atteindre les spécifications requises pour une utilisation en tant que liner.

Il convient toutefois de rappeler que ces propriétés ont été mesurées sur des films obtenus par compression. A priori, l'état de dispersion des charges dans la matrice sera différent si le matériau est mis en œuvre par rotomoulage. Il sera donc nécessaire de vérifier les propriétés barrière sur la pièce finale.

### V.1.5. Confrontation aux modèles de perméabilité des nanocomposites

Dans cette partie, les valeurs de perméabilité mesurées ont été confrontées aux modèles géométriques rapportés dans la littérature et présentés en Annexe A. Pour cela, nous avons déterminé le facteur de forme théorique,  $\alpha_{calc}$ , nécessaire pour obtenir une description fidèle des résultats expérimentaux par chacun des modèles. Cette valeur a ensuite été comparée à celle de  $\alpha_{exp}$ , déterminée en Figure V-11. Une démarche analogue a déjà été entreprise dans les travaux de Picard *et al.* [7 ; 10].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés uniquement aux modèles simples, reposant sur une dispersion monodisperse d'objets imperméables au sein d'une matrice. Les modèles de Nielsen, de Cussler *et al.* (avec un facteur géométrique  $\mu=0,5$ ) ainsi que celui proposé par Bharadwaj ont, en particulier, été considérés. Ces derniers sont susceptibles de traduire la dispersion des charges observée dans les matériaux étudiés. Le facteur de forme théorique  $\alpha_{calc}$  a été calculé en utilisant les équations correspondantes décrites en Annexe A. Les résultats sont présentés en Figure V-14. Dans ces travaux, les graphites et les particules de LCP sont supposés imperméables. Inversement, le système contenant des particules de PTFE, qui sont supposées perméables, n'a pas été considéré dans ces calculs.

	$\alpha_{exp}$	$\alpha_{calc}$					
		Modèle de Nielsen (Equation A-2)		Modèle de Cussler <i>et al.</i> (Equation A-3 avec $\mu=0,5$ )		Modèle de Nielsen modifié par Bharadwaj (Equation A-9 avec $S=0$ )	
		Pe (He)	Pe(H <sub>2</sub> )	Pe (He)	Pe(H <sub>2</sub> )	Pe (He)	Pe(H <sub>2</sub> )
PA6/Gs-10	9,0 ( $\pm 2,3$ )	21,8	23,6	42,3	43,9	65,4	70,8
PA6/Gs-20	11,7 ( $\pm 4,7$ )	19,1	21,3	27,5	28,8	57,4	63,9
PA6/Ge-10	15,0 ( $\pm 6,9$ )	30,4	25,0	49,4	45,1	91,3	74,9
PA6/nGe-10	15,8 ( $\pm 5,4$ )	26,9	18,7	46,7	39,5	80,7	56,1
PA6/Gse-10	7,9 ( $\pm 2,9$ )	9,2	8,5	29,0	28,2	27,5	25,6
PA6/LCP-15	1,9 ( $\pm 0,9$ )	2,1	0,8	11,5	9,7	6,2	2,5

*Figure V-14 : Comparaison du facteur de forme apparent  $\alpha_{exp}$  mesuré avec le facteur de forme théorique  $\alpha_{calc}$  calculé pour différents modèles*

Comparé aux autres modèles considérés dans cette étude, celui proposé par Nielsen apparaît le plus approprié pour décrire les propriétés de transport dans les films évalués, même si les valeurs peuvent varier d'un facteur proche de 2 (exemples des formulations chargées Gs, Ge et nGe). Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que la mesure du facteur de forme est délicate (en particulier dans le cas des graphites) et n'est probablement pas représentative des valeurs réelles. De plus, les distributions observées sur les clichés micrographiques ne correspondent pas fidèlement aux répartitions « idéales » de particules considérées dans les modèles. La meilleure concordance entre  $\alpha_{calc}$  et  $\alpha_{exp}$  est obtenue pour les faibles facteurs de forme (*i.e.* cas du graphite Gse et des particules de LCP).

A l'inverse, le modèle proposé par Bharadwaj, en utilisant un paramètre d'ordre  $S=0$  (*i.e.* traduisant l'orientation aléatoire de charges non parallèles à la surface de l'échantillon) donne des valeurs de  $\alpha_{calc}$  supérieures d'un facteur 3 à 8, comparées aux valeurs expérimentales. Ces résultats apparaissent cohérents avec les clichés MEB obtenus (Figure V-9) pour lesquels une orientation préférentielle des charges parallèlement à la surface du film a été observée (cas des graphites).

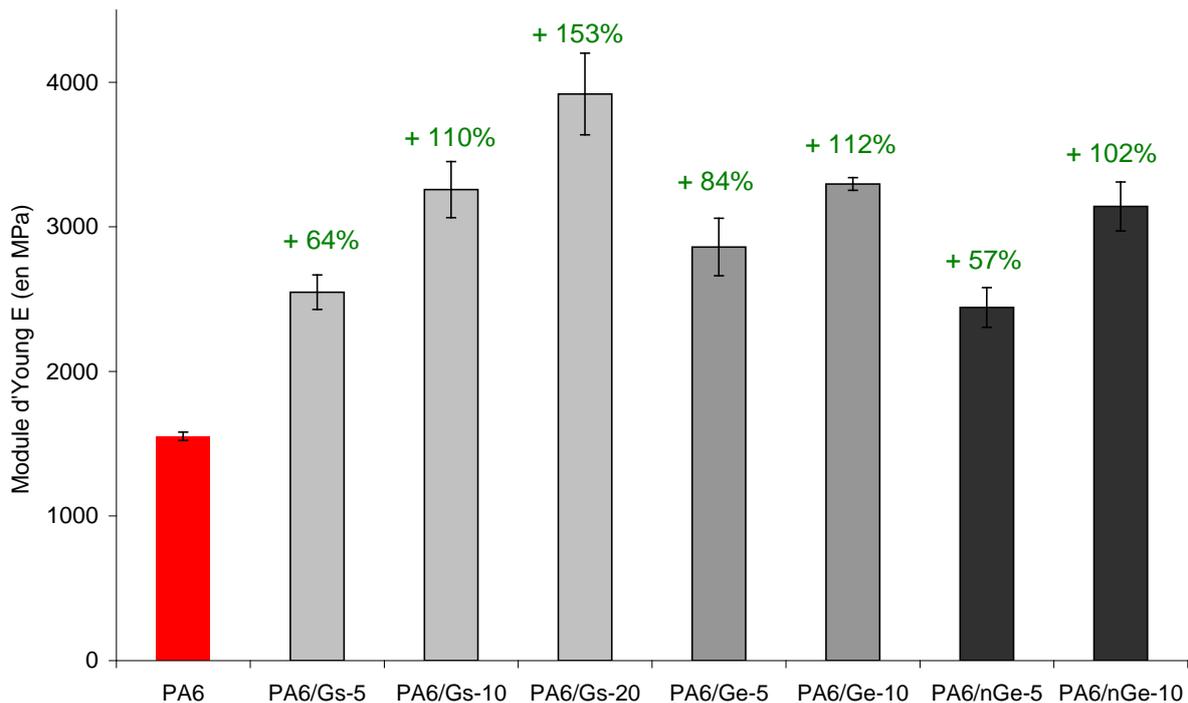
## V.2. Propriétés mécaniques

Pour être utilisé en tant que liner de réservoir de stockage d'oxygène liquide, il faut que le matériau puisse subir les déformations imposées par les contraintes thermiques et mécaniques de la structure composite. La détermination des caractéristiques mécaniques par traction uniaxiale permet d'évaluer le comportement du matériau face à cette sollicitation.

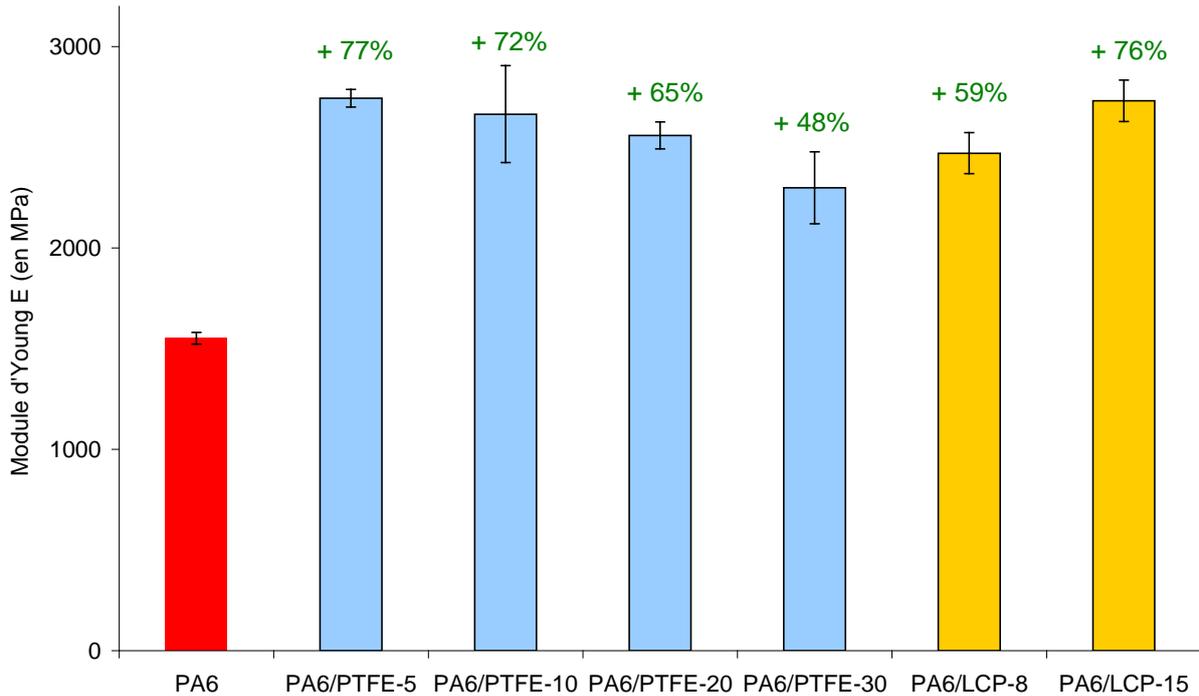
Dans cette étude, les propriétés mécaniques des formulations à base de PA6 ont été caractérisées à température ambiante mais aussi à température cryogénique, de manière à estimer la tenue mécanique du matériau dans l'environnement auquel il sera soumis. Elles ont ensuite été confrontées aux spécifications imposées pour l'application.

### V.2.1. Traction uniaxiale à température ambiante

Les différentes formulations PA6 pertinentes quant à leur rhéologie ont été caractérisées en traction uniaxiale à température ambiante. L'appareillage et les conditions de mesure sont décrits en Annexe B. Les modules d'Young  $E$  et déformations à la rupture  $\epsilon_r$  sont présentés en Figures V-15 et V-16. Les mesures ont été réalisées sur 5 à 10 éprouvettes de type haltère, préalablement séchées durant 24 heures à 80°C sous vide.



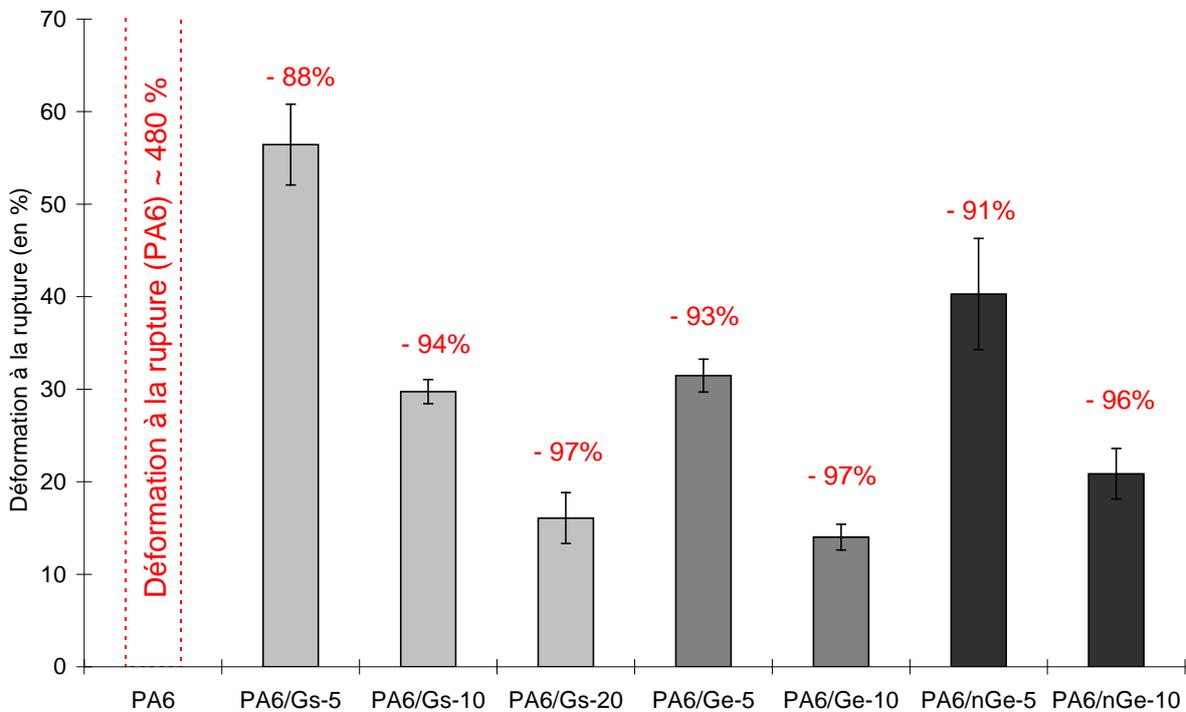
(a)



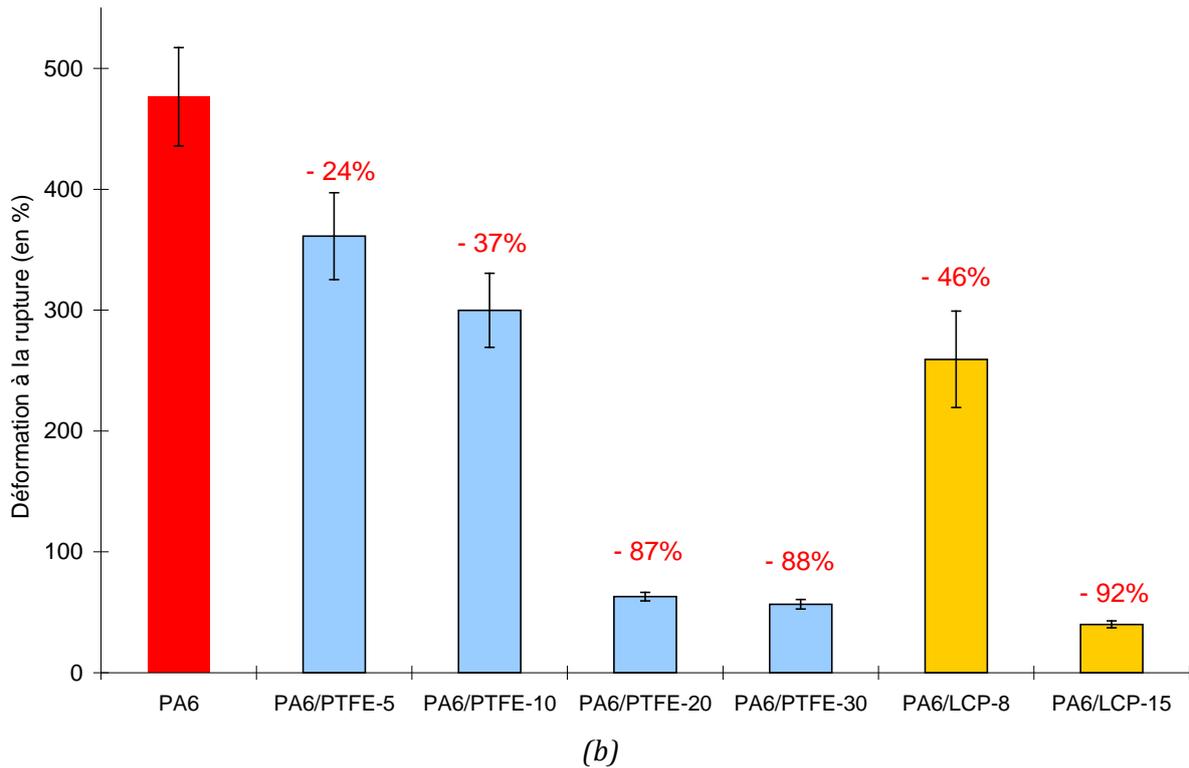
(b)

**Note :** Les valeurs situées au dessus des barres de chaque histogramme correspondent aux variations de la caractéristique mesurée par rapport au PA6 seul. Cette remarque est valable pour l'ensemble des figures présentées dans la suite de cette partie.

*Figure V-15 : Module d'Young en traction des mélanges PA6/graphite (a), PA6/PTFE et PA6/LCP (b) mesuré à température ambiante ( $v=1 \text{ mm.min}^{-1}$ )*



(a)



*Figure V-16 : Déformation à la rupture en traction des mélanges PA6/graphite (a), PA6/PTFE et PA6/LCP (b) mesurée à température ambiante ( $v=5 \text{ mm.min}^{-1}$  pour le PA6 et  $v=50 \text{ mm.min}^{-1}$  pour les nanocomposites)*

Les caractéristiques mesurées sur le PA6 seul sont assez différentes de celles conventionnellement rapportées dans la littérature, pour le matériau à l'état sec (Figure V-17). En revanche, les valeurs obtenues sont beaucoup plus proches de celles typiquement mesurées sur des éprouvettes conditionnées à 50 % d'humidité relative (HR). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les éprouvettes ont été stockées à l'air ambiant durant l'intervalle de temps entre leur mise en œuvre et leur caractérisation. Une « plastification » par l'humidité de l'air a donc pu avoir lieu durant ce temps de stockage (*i.e.* quelques semaines).

Caractéristiques mesurées en traction	Valeurs mesurées	Données de la littérature	
		PA6 sec	PA6 conditionné à 50 %HR
Module d'Young (en MPa)	1 550	3 200	1 000
Déformation à la rupture (en %)	477	50	300

*Figure V-17 : Comparaison des propriétés mécaniques du PA6 utilisé dans ces travaux avec les données de la littérature [14 ; 15]*

Dans cette étude, l'objectif est d'évaluer l'impact de l'ajout de charges sur les propriétés mécaniques de la matrice. Toutes les éprouvettes ayant été soumises à des environnements similaires (*i.e.* même état d'équilibre en eau), les résultats sont donc comparables. De plus, au cours de son utilisation dans l'application finale, le matériau ne sera pas nécessairement soumis à une atmosphère exempte d'humidité. Une « plastification » du matériau est donc attendue au

cours de son cycle de vie. Il n'est donc pas choquant d'exploiter les caractéristiques à saturation en eau au sein du PA6.

*Comme attendu, on note que l'ajout de charges dans la matrice conduit à une augmentation notable du module d'Young et une réduction importante de la déformation à la rupture.* Globalement, ces variations sont d'autant plus marquées que le taux de charge est important. La contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_y$  est, quant à elle, modifiée dans une proportion plus faible (augmentation comprise entre 10 et 20 % en moyenne). Ces tendances sont en accord avec les données trouvées dans la littérature, comme le rapportent Wypych et Krupa *et al.* dans le cas des mélanges PA6/graphite [16 ; 17]. Dans l'ensemble, la dispersion des résultats obtenus est raisonnable. Les coefficients de variation associés à la mesure de E sont de 10 % maximum et ceux correspondant à  $\epsilon_R$  sont compris entre 5 et 15 % environ.

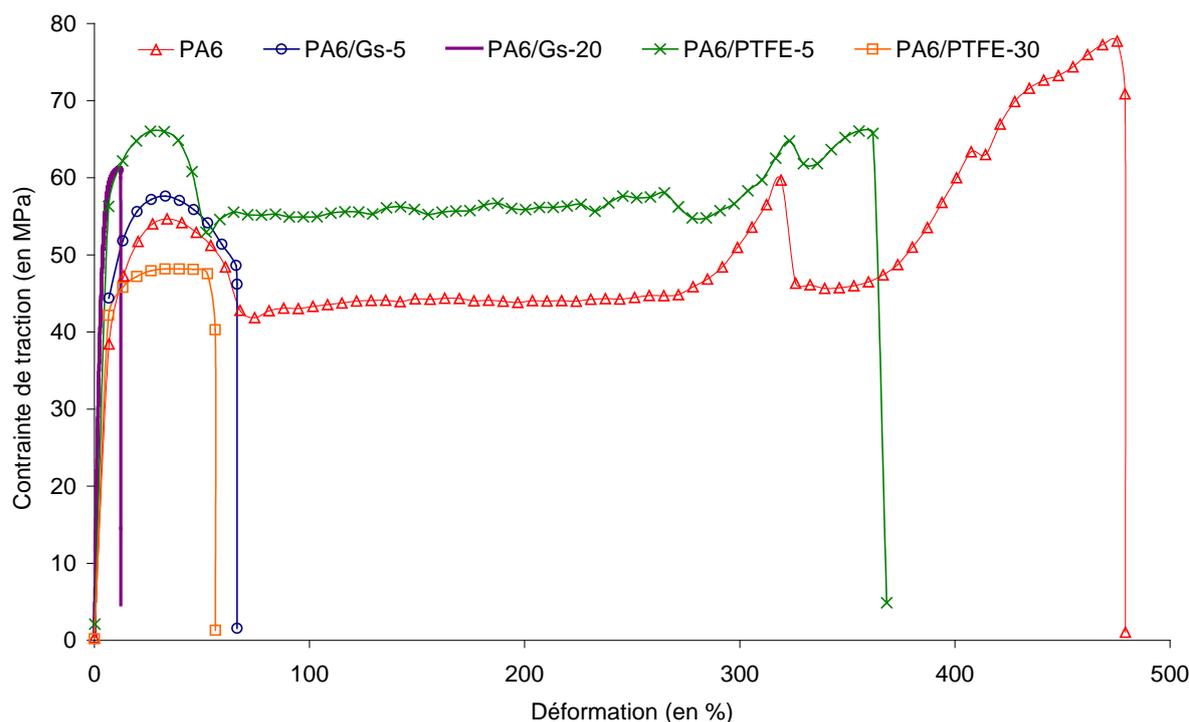
A taux de charge identique, on note que l'effet du graphite exfolié Ge sur  $\epsilon_R$  est plus important que celui du graphite standard Gs. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature [17] et est attribué à la surface spécifique plus élevée du grade exfolié. L'effet du graphite nGe sur  $\epsilon_R$  est, quant à lui, plus faible que les deux autres. Ce résultat confirme la tendance à l'agglomération des feuillets de nGe dans la matrice observée précédemment.

Au delà de 20 % en masse de graphite standard et de 10 % en masse de graphite exfolié, la courbe de traction  $\sigma=f(\epsilon)$  présente un profil « fragile » (Figure V-18). En effet, les éprouvettes se rompent avant même le développement et la propagation d'une zone de striction.

*L'effet des autres charges (poudre de PTFE et particules de LCP) sur les propriétés mécaniques de la matrice est beaucoup moins marqué que dans le cas des graphites.* Par rapport au PA6 seul, on note une augmentation de E de l'ordre de 50 à 75 % et une réduction de  $\epsilon_R$ , généralement plus faible, comprise entre 24 et 92 %.

Dans le cas des formulations PA6/LCP, l'accroissement de E est d'autant plus important que le taux de charge est élevé. Pour les formulations PA6/PTFE, on note une réduction du module d'Young lorsque le taux de charge augmente au-delà de 5 % en masse. Ceci peut s'expliquer par le fait que le module d'Young du PTFE sous forme de particules est plus faible que celui de la matrice de base. Effectivement, le module d'Young associé à ce matériau est généralement compris entre 350 et 750 MPa [14]. Néanmoins, ceci ne permet pas d'expliquer pourquoi les mélanges PA6/PTFE présentent une rigidité supérieure à celle de la matrice non chargée. On peut toutefois supposer que le PTFE (même si il n'est pas majoritairement présent en surface du matériau) « hydrophobise » le PA6, en raison de sa faible tension de surface. De cette manière, la matrice reprend moins d'eau, ce qui conduit à un module d'Young plus élevé que pour un matériau saturé en eau.

Les mélanges contenant jusqu'à 8 % en masse de particules de LCP et 10 % en masse de poudre de PTFE présentent un comportement ductile avec développement et propagation d'une zone de striction sur toute la longueur de l'éprouvette (Figure V-18). Au-delà de ces taux d'incorporation, le matériau devient beaucoup plus fragile et la striction apparaît sans pouvoir se propager.



*Figure V-18 : Allure des courbes  $\sigma=f(\epsilon)$  obtenues en traction uniaxiale, à température ambiante, pour différents mélanges PA6 ( $v=5 \text{ mm.min}^{-1}$  pour le PA6 et  $v=50 \text{ mm.min}^{-1}$  pour les nanocomposites)*

## V.2.2. Traction uniaxiale à température cryogénique

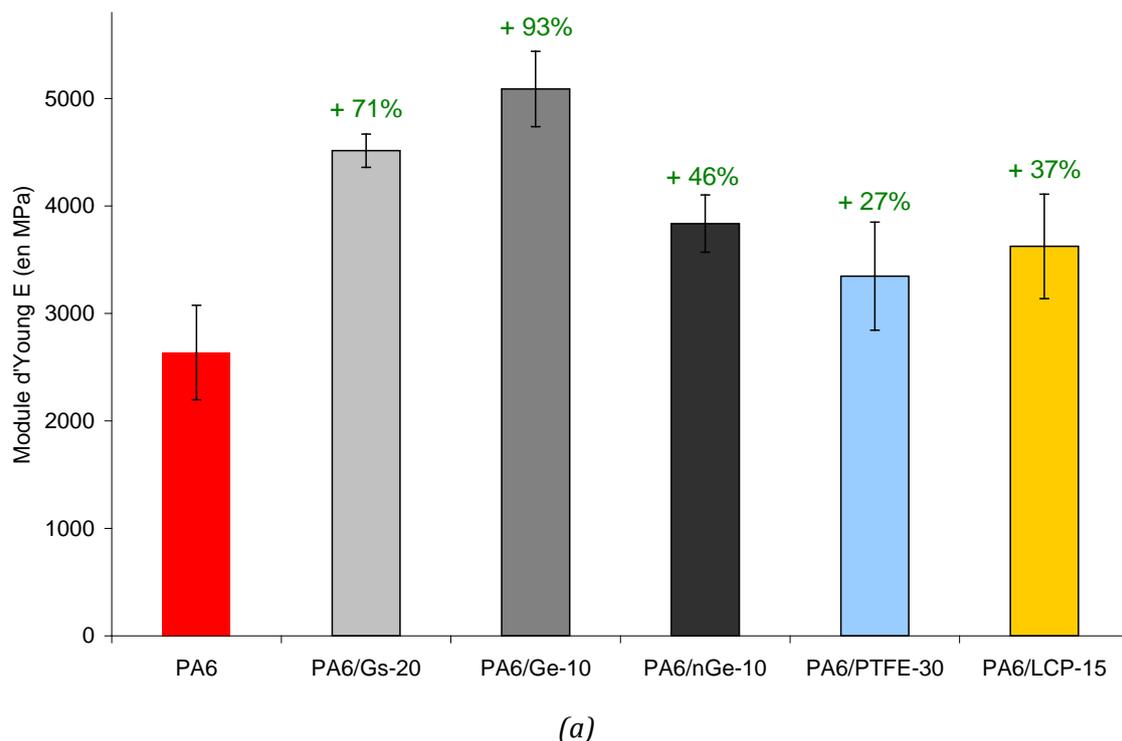
Initialement, nous avons imaginé réaliser les essais de traction uniaxiale sur des éprouvettes plongées dans l'azote liquide ( $T=77 \text{ K}$ ). Dans ces conditions, si les propriétés du matériau sont suffisantes au regard du cahier des charges, elles le seront également à la température de l'oxygène liquide ( $T=90 \text{ K}$ ). Ces essais n'ont malheureusement pu être menés puisque les faibles dimensions des éprouvettes utilisées (*i.e.* type 5A) ne sont pas adaptées au montage expérimental envisagé. De fait, les mesures ont été effectuées en enceinte thermostatée à  $T=123 \text{ K}$ . Une modification des propriétés mécaniques des matériaux (et notamment une réduction de la déformation à la rupture) est donc attendue lors de leur utilisation à la température de l'oxygène liquide.

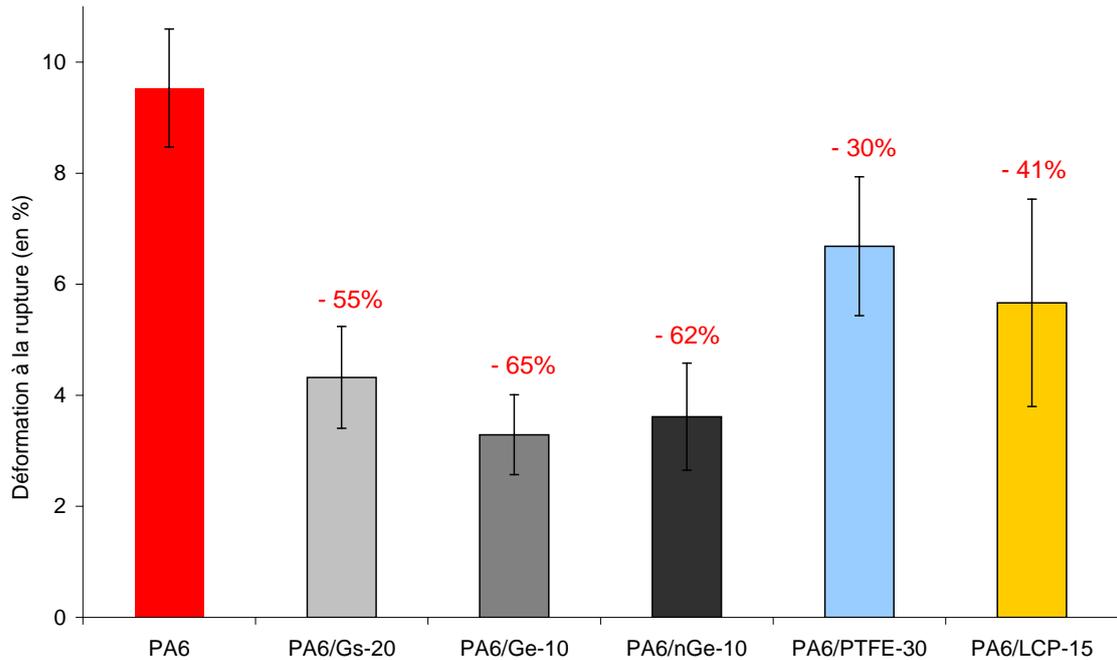
L'application de températures cryogéniques engendre quelques difficultés pour déterminer les caractéristiques mécaniques en traction uniaxiale (en particulier, au niveau des systèmes de fixation des éprouvettes). Des premières mesures ont été réalisées en utilisant des mors auto-serrants. Compte tenu de l'humidité présente au sein de l'enceinte, ces derniers ont tendance à rester bloqués après essai, en raison de la formation de givre. L'addition dans les systèmes de fixation, de différents lubrifiants développés pour les basses températures, s'est révélée inefficace. Pour éviter ce problème, des mors plats non auto-serrants ont été essayés. Leur emploi permet un desserrage à basse température. En revanche, un phénomène de glissement des talons de l'éprouvette dans les mors est rencontré. Une courbe en dents de scie est alors obtenue, laissant place à des résultats inexploitable. L'accroissement de la rugosité de

surface des talons de l'éprouvette (à l'aide d'un abrasif, tout d'abord, puis par sablage) n'a pas permis de résoudre le problème. L'utilisation de mors auto-serrants paraît donc indispensable pour réaliser ce type de mesures. L'inconvénient réside dans le fait qu'il est nécessaire de réchauffer l'enceinte entre chaque essai (jusqu'à une température d'environ 333 K) pour débloquer les mors.

De même, les mesures ont été réalisées sans extensomètre, contrairement à celles effectuées à température ambiante. En effet, un glissement de ce dernier sur la partie utile de l'éprouvette se produit quasi-systématiquement au cours de l'essai de traction. De ce fait, le module d'Young n'a pu être déterminé de façon précise.

Le laps de temps s'écoulant entre la mise en place de l'éprouvette et le début de l'essai est relativement important (30 à 40 minutes, temps en partie lié à la stabilisation en température du système). De ce fait et puisque l'hygrométrie à l'intérieur de l'enceinte n'est pas contrôlée, les éprouvettes n'ont pas été séchées, au préalable. Seules les formulations présentant les fractions massiques en charge les plus importantes ont été caractérisées en utilisant 4 à 6 haltères de type 5A. Comme pour les essais menés à température ambiante, les éprouvettes ont été stockées à l'air ambiant durant l'intervalle de temps entre leur mise en œuvre et leur caractérisation par traction uniaxiale. Une plastification des formulations a donc pu avoir lieu durant ce laps de temps (*i.e.* quelques semaines). La Figure V-19 regroupe les propriétés mécaniques obtenues.





(b)

Figure V-19 : Module d'Young (a) et déformation à la rupture (b) en traction des mélanges PA6, mesurés à  $T=123\text{ K}$  ( $v=5\text{ mm.min}^{-1}$ )

Comme à température ambiante, l'ajout de charges dans la matrice PA6 entraîne une augmentation notable du module d'Young ainsi qu'une réduction marquée de la déformation à la rupture. La contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_y$  n'a pu être déterminée, dans la mesure où les éprouvettes se rompent systématiquement avant même le développement et la propagation d'une zone de striction, ce qui est le signe d'une rupture fragile (Figure V-20).

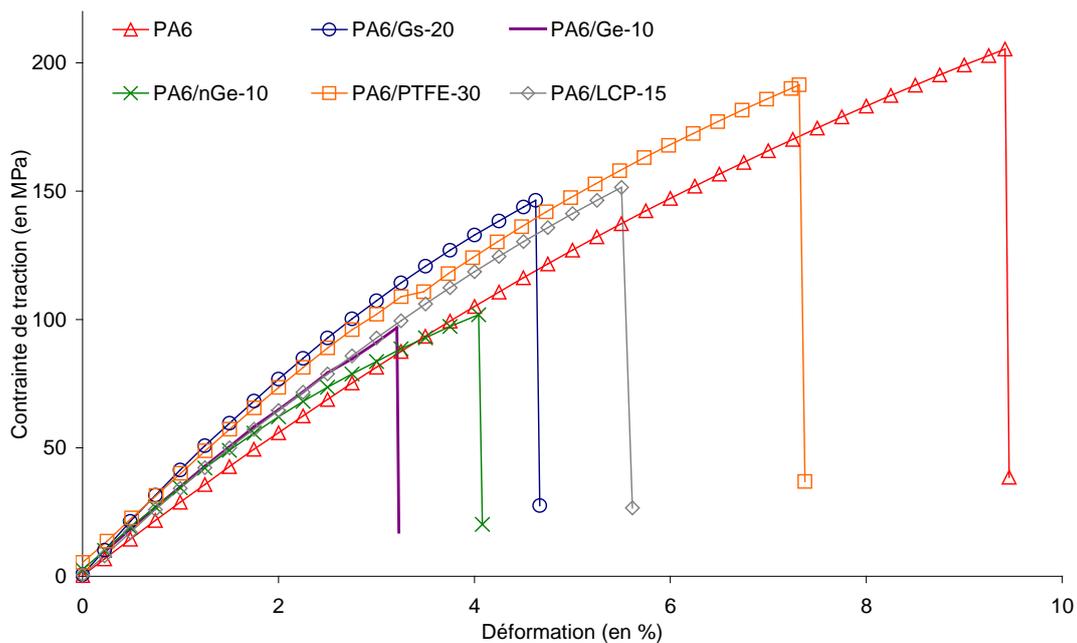


Figure V-20 : Allure des courbes  $\sigma=f(\epsilon)$  obtenues en traction uniaxiale à  $T=123\text{ K}$ , pour différents systèmes PA6 ( $v=5\text{ mm.min}^{-1}$ )

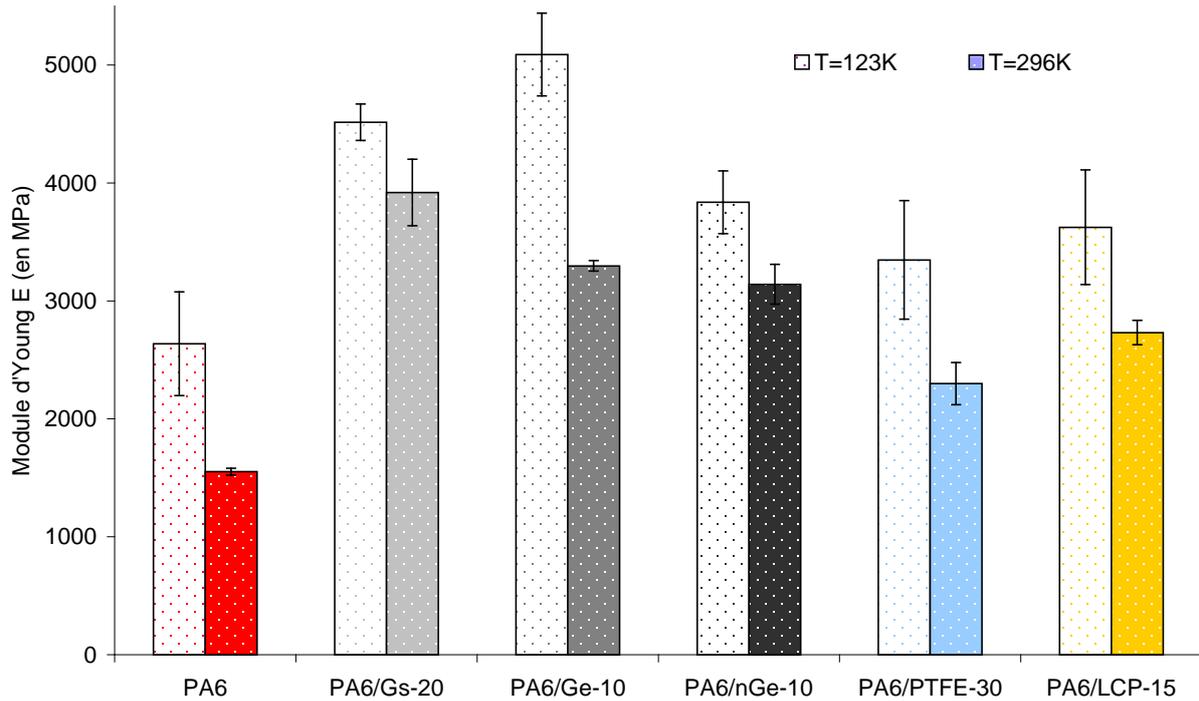
Les éprouvettes testées à température ambiante se rompent, quasiment toutes, dans la partie centrale de la zone « utile ». A  $T=123$  K, la plupart des haltères évaluées (et notamment celles chargées) présentent une rupture située à la frontière entre la partie « utile » et la zone d'épaulement (Figure V-21). *Ce comportement est caractéristique d'une rupture fragile*, ce qui est cohérent. C'est, en effet, dans cette partie de l'éprouvette que la concentration de contraintes est la plus importante et que l'on trouve le plus de défauts de surface.

Afin de vérifier que ce « profil » de rupture ne soit pas lié à l'existence d'un gradient de température le long de l'haltère, des essais de stabilisation à  $T=123$  K durant des temps relativement élevés (*i.e.* jusqu'à 30 minutes) ont été menés. De cette manière, nous sommes assurés que toute l'éprouvette se trouve à la même température. Le « profil » de rupture et les caractéristiques mécaniques obtenues sont les mêmes que pour des durées de stabilisation en température plus courtes (*i.e.* 5 à 10 minutes).

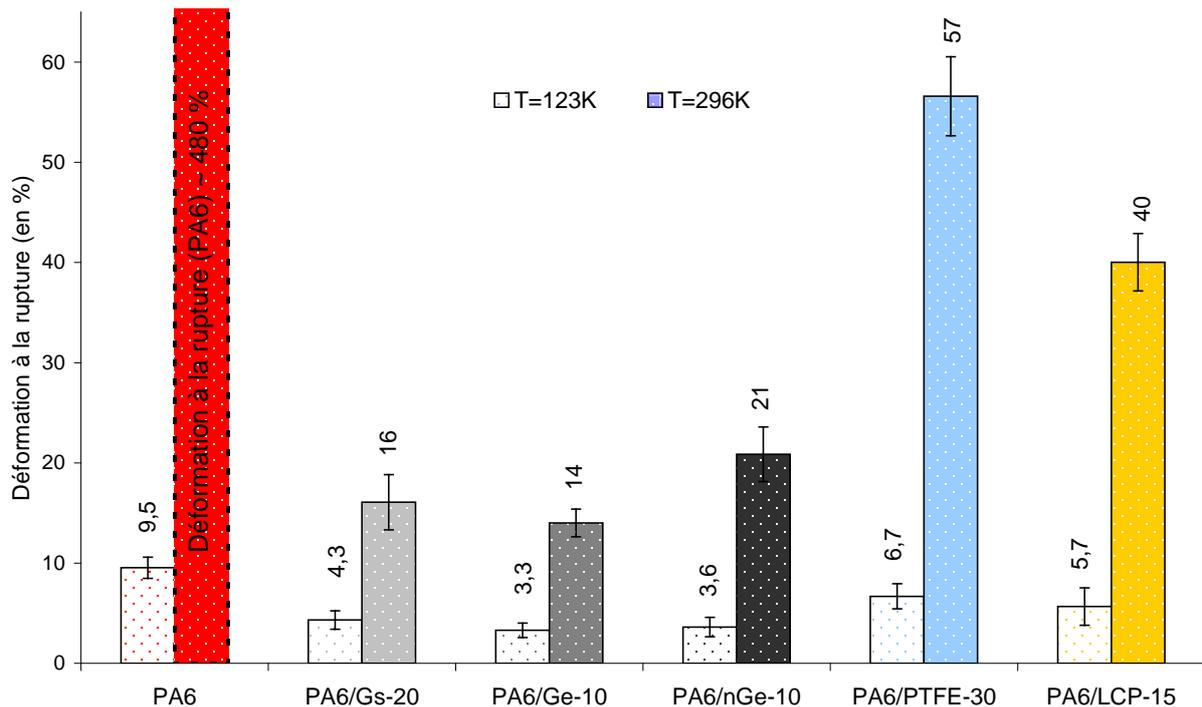


*Figure V-21 : Allure des éprouvettes de PA6/Gs-20 non testé (a) et testés à température ambiante (b) et à température cryogénique (c)*

La dispersion des résultats reste raisonnable dans l'ensemble, même si elle est plus importante qu'à température ambiante. Ceci s'explique en partie par le fait qu'un plus petit nombre d'éprouvettes ait été testé pour chaque référence. Les coefficients de variation associés à la mesure de  $E$  se situent entre 5 et 15 % environ, et ceux correspondant à  $\epsilon_R$  sont compris entre 10 et 30 %.



(a)



(b)

**Figure V-22 : Influence de la température sur le module d'Young (a) et la déformation à la rupture (b) en traction des systèmes PA6**

Comme attendu, la température de l'essai a une influence importante sur les caractéristiques mécaniques mesurées (Figure V-22). On note ainsi une augmentation du module d'Young et une réduction importante de la déformation à la rupture aux basses températures, ce qui est lié à la réduction de mobilité moléculaire dans l'état vitreux.

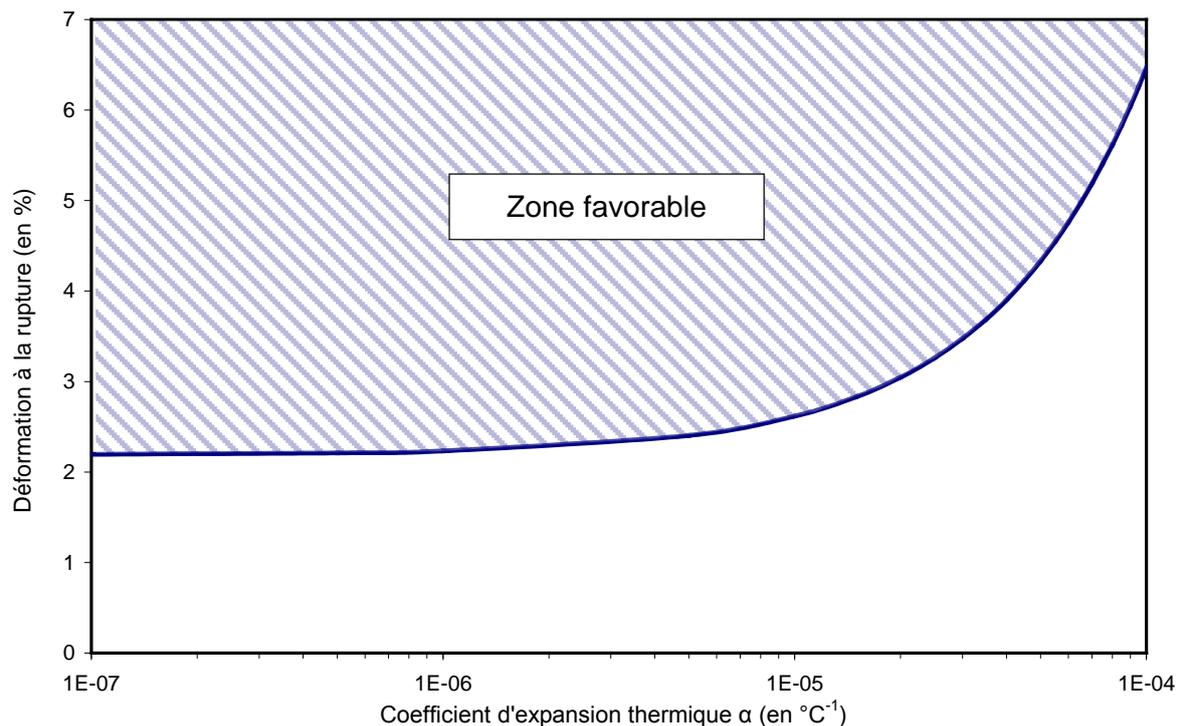
Les conclusions concernant l'influence des différents types de charges sur les propriétés mécaniques du PA6 à température ambiante, restent globalement les mêmes à  $T=123$  K. L'amélioration de  $E$  et la réduction de  $\epsilon_R$  obtenues avec la poudre de PTFE et les particules de LCP, sont moins importantes qu'avec les grades de graphite testés.

Dans le cas des formulations PA6/graphite, la « hiérarchie » entre les graphites testés est quelque peu modifiée, par rapport à celle observée à température ambiante. Le mélange chargé Ge apparaît le plus efficace dans l'accroissement du module d'Young à  $T=123$  K. Le grade standard est, quant à lui, le graphite qui a le moins d'impact sur la réduction de  $\epsilon_R$ .

Les mélanges PA6/LCP-15 et PA6/PTFE-30 présentent des caractéristiques mécaniques très proches, notamment si l'on tient compte de la dispersion des résultats. Comme à température ambiante, on constate que le module d'Young du mélange PA6/PTFE est supérieur à celui de la matrice seule.

### V.2.3. Cohérence avec l'application

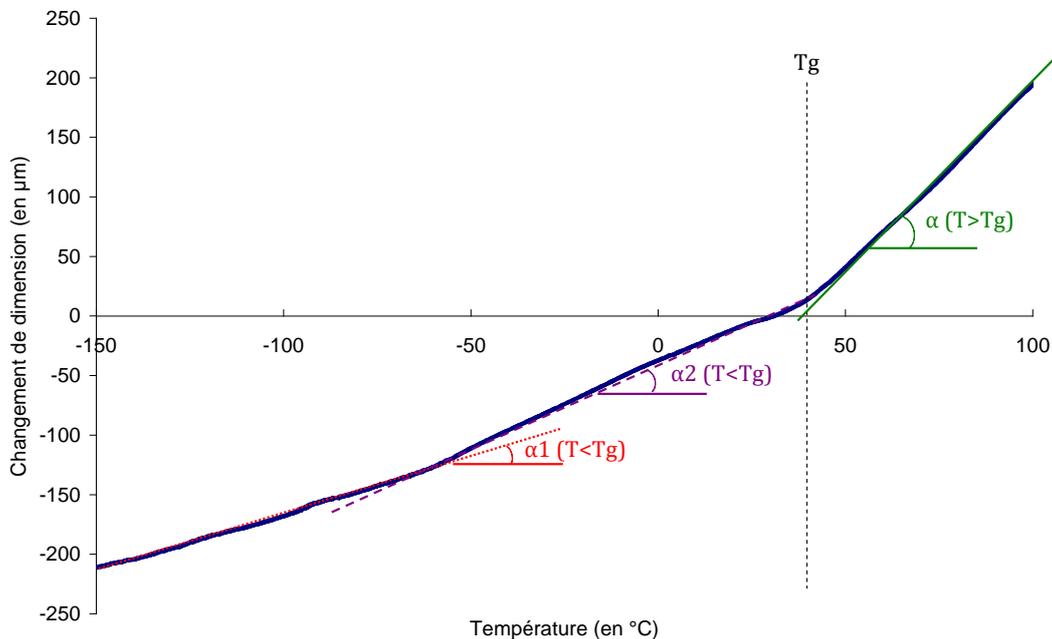
Le cahier des charges associé à l'application impose un minimum de déformation à la rupture pour le matériau à développer. En effet, afin de minimiser le risque de décollement ou de flambage local du liner, le matériau doit être capable de résister aux allongements imposés par le retrait à froid et les déformations de la structure composite. Ce critère de déformation à la rupture est présenté en Figure V-23.



*Figure V-23 : Critère d'acceptabilité pour l'application en termes de déformation à la rupture*

Comme l'indique la Figure V-23, le niveau de déformation minimal à respecter dépend du coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  du matériau. Pour déterminer la cohérence des systèmes PA6 vis-à-vis du critère fixé, cette caractéristique a été déterminée par analyse thermomécanique (TMA) sur un intervalle de températures allant de  $T=123$  K à  $T=403$  K. L'appareillage et les conditions de mesure utilisés sont décrits en Annexe B. Les résultats obtenus avec cette technique se présentent sous la forme d'une courbe présentant, en principe,

deux pentes. L'une correspond au coefficient de dilatation du matériau à  $T < T_g$  et l'autre correspond à celui existant à  $T > T_g$ . Compte tenu de l'application finale, seul le premier est d'intérêt et a été considéré dans ces travaux.

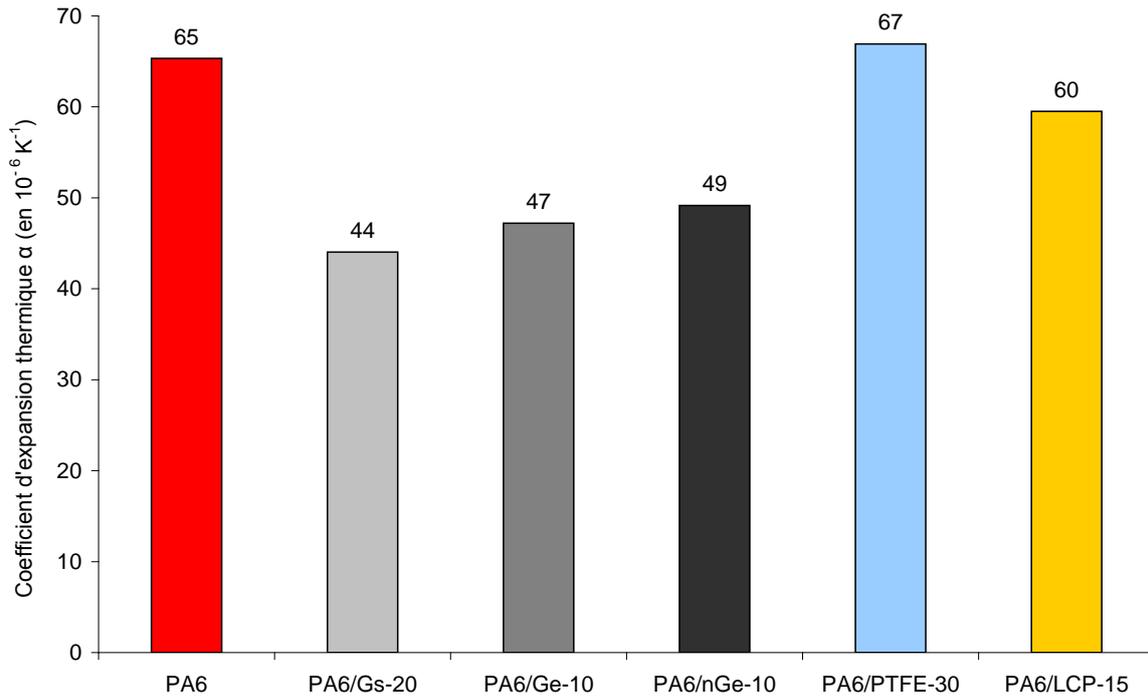


*Figure V-24 : Exemple d'une courbe obtenue en TMA et présentant deux valeurs de  $\alpha$  à  $T < T_g$   
( $v=5 \text{ K.min}^{-1}$ )*

Sur la portion correspondant à  $T < T_g$ , on observe, pour la plupart des formulations, un léger changement de pente de la courbe (Figure V-24). Ceci suppose l'existence de deux valeurs de  $\alpha$ . Dans le cas présent, le coefficient d'expansion thermique a été déterminé en choisissant des bornes englobant ces deux pentes. Il correspond donc à une « moyenne » de ces deux valeurs supposées. La caractéristique mesurée rend ainsi compte de la stabilité dimensionnelle du matériau entre une température proche de l'ambiante et le domaine des températures cryogéniques.

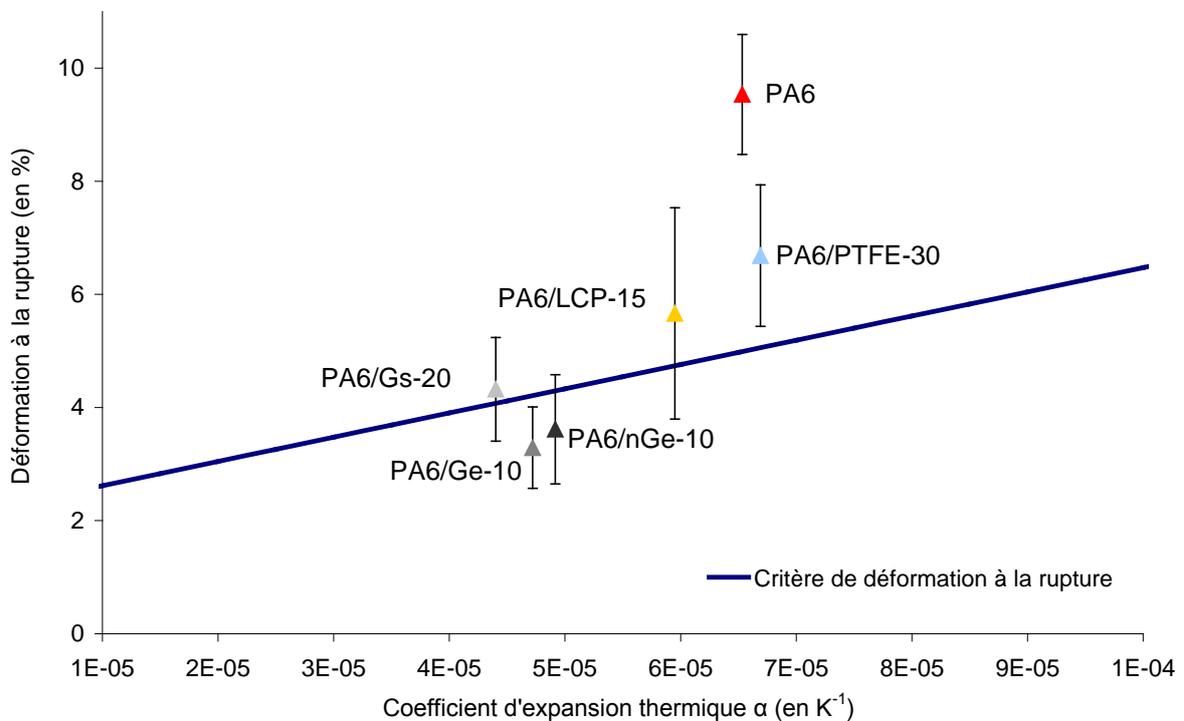
Le coefficient d'expansion thermique des systèmes PA6 caractérisés à  $T=123 \text{ K}$  est présenté en Figure V-25. A l'exception de la poudre de PTFE, toutes les charges évaluées tendent à réduire cette caractéristique de la matrice. Ce point est intéressant vis-à-vis du cahier des charges. Effectivement, la capacité de déformation minimale du matériau qui est nécessaire pour l'application devient ainsi plus faible (Figure V-23).

*Les graphites sont particulièrement adaptés pour réduire la valeur de  $\alpha$ .* Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature [18 ; 19]. Ceci est lié au fait que ces charges tendent à réduire la mobilité moléculaire des chaînes aux interfaces. A taux de charge égal, les graphites exfoliés sont plus efficaces que le grade standard, en raison de leurs facteurs de forme plus importants. Des mesures (non présentées dans ce manuscrit) ont été réalisées sur des formulations PA6 présentant des fractions massiques en charge plus faibles. Elles mettent en évidence que plus le taux de charge est élevé, plus l'impact sur  $\alpha$  est important, ce qui est cohérent.



Note: Les valeurs situées au dessus de chaque barre de l'histogramme correspondent à celle des coefficients d'expansion thermique exprimées en  $10^{-6} K^{-1}$ .

*Figure V-25: Coefficients d'expansion thermique (à  $T < T_g$ ) de différentes formulations PA6 ( $v=5 K.min^{-1}$ )*



*Figure V-26 : Confrontation de la déformation à la rupture mesurée à  $T=123 K$  des systèmes PA6 avec les spécifications imposées pour l'application*

La Figure V-26 montre que, pour la plupart, *les systèmes retenus présentent, en moyenne, un niveau de déformation suffisant pour l'application (excepté les cas du PA6/Ge-10 et du PA6/nGe-10)*. Il convient de rappeler que l'allongement à la rupture a été déterminé à T=123 K, soit à une température supérieure de 33 K à celle de l'oxygène liquide. Une réduction de la capacité de déformation de ces mélanges est donc attendue dans un tel environnement.

### V.3. Conclusions

Ce chapitre s'est articulé autour de l'influence de différents types de charges sur les propriétés barrière aux gaz et mécaniques du polyamide 6. Ces études ont permis d'évaluer l'adéquation des caractéristiques des matériaux mis en œuvre avec les spécifications requises pour l'application.

Comme on pouvait s'y attendre, *l'introduction de charges dans la matrice polyamide permet globalement d'améliorer ses propriétés barrière à l'hélium*. En dépit d'une légère réduction du taux de cristallinité, celles-ci permettent d'accroître significativement la tortuosité au sein de la matrice. *Les graphites apparaissent comme les charges les plus efficaces pour réduire la perméabilité aux gaz du PA6. Ceci est principalement attribué à leur forme lamellaire*. A l'opposé, l'ajout de particules de PTFE tend à dégrader les propriétés barrière de la matrice, en raison de son caractère fortement perméable.

Parmi les formulations évaluées, seul le PA6/Gs-20 présente, à ce niveau, des spécifications en accord avec le cahier des charges. Il est toutefois à noter que ces travaux ont été menés sur des échantillons se présentant sous forme de films obtenus par compression. Des variations de propriétés barrière sont attendues lors de la transposition au rotomoulage. L'étude de la perméabilité de pièces obtenues par ce procédé, constitue l'une des perspectives envisageables à ces travaux.

*L'examen des propriétés mécaniques des formulations PA6 met en évidence un accroissement du module d'Young et une réduction de la déformation à la rupture en traction uniaxiale avec l'ajout de charges*. Ces évolutions sont exacerbées à température cryogénique. Comparativement aux particules de PTFE et de LCP, les graphites (et notamment les grades exfoliés) sont les charges qui ont le plus d'impact sur les caractéristiques mécaniques de la matrice. Ils permettent également de réduire le coefficient d'expansion thermique du polymère, ce qui limite la capacité minimale de déformation, nécessaire pour l'application. *Hormis le PA6/Ge-10 et le PA6/nGe-10, toutes les formulations présentent un niveau de déformation à la rupture acceptable vis-à-vis du cahier des charges*. Il convient cependant de noter que ces caractéristiques mécaniques ont été déterminées à T=123 K et non à la température de l'oxygène liquide (*i.e.* T=90 K). Une diminution de la capacité de déformation est donc attendue à cette température.

Ces différentes caractérisations ont permis de mettre en évidence *l'intérêt du mélange PA6/Gs-20 pour l'application*. En effet, cette formulation présente des propriétés en accord avec les spécifications en termes de compatibilité au LOX, de perméabilité à l'hélium et de performances mécaniques. Par ailleurs, sa mise en œuvre par rotomoulage donne lieu à des résultats encourageants, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent. Des travaux d'optimisation sur ce type de formulation pourraient être envisagés dans la suite de ce projet.

## Références bibliographiques

[1] COMYN J. Polymer permeability. 3<sup>rd</sup> edition. Londres : Elsevier Applied Science, **1988**, 383 pages.

[2] AUDINOS R. Membranes semi-perméables : Membranes de perméabilité gazeuse. **In** : Techniques de l'Ingénieur, traité Constantes physico-chimiques. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **2000**, 6 pages.

[3] WUNDERLICH B. Equilibrium melting. **In** : Macromolecular Physics - Volume 3 : Crystal Melting. New York : Academic Press, **1980**, pp. 1-127.

[4] KIM S.R., POOSTFORUSH M., KIM J.H., LEE S.G. Thermal diffusivity of in-situ exfoliated graphite intercalated compound / polyamide and graphite / polyamide composites. eXPRESS Polymer Letters. **2012**, vol. 6, n°6, pp. 476-484.

[5] OLIVIER L., SABARD M., FULCHIRON R., ESPUCHE E., DAVID L., GUIU A. Influence of  $\alpha$ -ZrP fillers and process conditions on the morphology and the gas barrier properties of filled polyamide 6 films. Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, **2008**, vol. 46, n°16, pp. 1734-1746.

[6] SABARD M., GOUANVE F., ESPUCHE E., FULCHIRON R., SEYTRE G., FILLOT L-A., TROUILLET-FONTI L. Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6 : Consequences on water and ethanol sorption properties. Journal of Membrane Science. **2012**, vol. 415-416, pp. 670-680.

[7] PICARD E., VERMOGEN A., GERARD J-F., ESPUCHE E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending : Influence of the clay content and dispersion state : Consequences on modeling. Journal of Membrane Science. **2007**, vol. 292, n° 1-2, pp. 133-144.

[8] SAMYN F. Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6 : Apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés. Thèse LSPES. Chimie organique et macromoléculaire. Lille : USTL, **2007**, 202 pages.

[9] UHL F.M., YAO Q., NAKAJIMA H., MANIAS E., WILKIE C.A. Expandable graphite / polyamide-6 nanocomposites. Polymer degradation and stability. **2005**, vol. 89, n°1, pp. 70-84.

[10] PICARD E. Etude et modélisation du transport de petites molécules dans les nanocomposites à charges lamellaires : Optimisation des propriétés barrière. Thèse LMPB. Matériaux. Lyon : Université de Lyon 1, **2007**, 256 pages.

[11] TSAI T-Y., LIN W-H., LIN Y-Y., HSU Y-C., RAY U., LIN Y-T., OU M-J. Permeability property of nylon 6 nanocomposite membranes with various clay minerals. Desalination, **2008**, vol. 233, n°1-3, pp. 183-190.

- [12] MASSEY L.K. Permeability properties of plastics and elastomers : A guide to packaging and barrier materials. New York : Plastic Design Library, **2003**, 601 pages.
- [13] SCHULTHEISS D. Permeation barrier for lightweight liquid hydrogen tanks. Thesis. Augsburg : University of Augsburg, **2007**, 159 pages.
- [14] TROTIGNON J-P., VERDU J., DOBRACZYNSKI A., PIPERAUD M. Précis de Matières Plastiques – Structures-Propriétés, Mise en œuvre, Normalisation. Edition mise à jour. Paris : Nathan, **2006**, 240 pages.
- [15] GUERIN B. Polyamides PA. **In:** Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. Paris : Techniques de l'Ingénieur, **1994**, 24 pages.
- [16] WYPYCH G. Handbook of fillers. 2<sup>nd</sup> edition. Toronto : ChemTec, **1999**, 910 pages.
- [17] KRUPA I., CHODAK I. Physical properties of thermoplastic / graphite composites. European polymer journal. **2001**, vol. 37, n°11, pp. 2159-2168.
- [18] DEBELAK B., LAFDI K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. Carbon. **2007**, vol. 45, n°9, pp. 1727-1734.
- [19] KALAITZIDOU K., FUKUSHIMA H., DRZAL L.T. Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. Carbon. **2007**, vol. 45, n°7, pp. 1446-1452.



# Conclusion générale



Cette étude a porté sur le développement d'un matériau polymère adapté pour une utilisation en tant que liner de réservoir de stockage d'oxygène liquide. Les propriétés visées sont : la compatibilité à l'oxygène liquide (LOX), une faible perméabilité aux gaz (et en particulier à l'hélium), une fluidité à l'état fondu ainsi qu'une stabilité thermique élevées (permettant une mise en œuvre par rotomoulage) et des propriétés mécaniques suffisantes à température cryogénique.

L'étude bibliographique menée sur les deux fonctions clés que doit présenter le matériau, à savoir la compatibilité au LOX et l'étanchéité aux gaz, a permis de comprendre les mécanismes régissant ces caractéristiques et d'identifier les polymères les plus pertinents pour l'application. **La démarche adoptée dans ces travaux repose notamment sur l'amélioration de la compatibilité au LOX d'une matrice thermoplastique, sur la base du modèle proposé par R. Gerzeski.** Selon ce dernier, une amélioration de la conductivité thermique  $K$  et une réduction du coefficient de frottement  $\mu$  du matériau est susceptible d'améliorer sa tenue à l'oxygène liquide.

Pour atteindre les objectifs du cahier des charges, **la voie de l'élaboration de nanocomposites par voie fondu a été choisie.** Le polyamide 6 a été sélectionné comme matrice de base en raison de ses caractéristiques proches, bien qu'inférieures, aux spécifications requises. Différentes charges (parmi lesquelles des graphites, des particules de polytétrafluoroéthylène et de polymères cristaux liquides) ont été incorporées, dans des proportions variables, au matériau afin d'améliorer les propriétés souhaitées et en particulier, le coefficient de frottement, la conductivité thermique mais aussi la perméabilité aux gaz.

L'étude de la compatibilité à l'oxygène liquide des formulations nanocomposites mises en œuvre constitue le premier axe de ce travail de thèse. L'introduction de charges, et notamment de graphite, dans la matrice polyamide 6 conduit à une amélioration des caractéristiques intervenant dans le modèle proposé par R. Gerzeski. Toutefois, les résultats des essais de compatibilité au LOX selon la norme ASTM D2512 mettent en évidence une conservation voire une dégradation de la tenue du matériau dans ce fluide cryogénique. **La théorie proposée dans la littérature ne permet donc apparemment pas d'expliquer les différences de résultats obtenus.** Pour autant, nous ne pouvons pas, par le biais de cette étude, mettre en cause la validité de celle-ci. En effet, les caractéristiques  $\mu$  et  $K$  ont été déterminées dans des conditions très différentes de celle du test ASTM D2512 et les autres paramètres intervenant dans le modèle ne sont pas connus de façon précise.

Afin d'expliquer les résultats obtenus, nous avons, dans un second temps, tenté de développer une meilleure compréhension des mécanismes gouvernant la compatibilité au LOX des polymères. Ainsi, nous avons supposé que d'autres paramètres (liés au matériau ou à l'échantillonnage) sont susceptibles d'influer sur le résultat du test ASTM D2512. Pour cela, un plan d'expériences faisant intervenir différents polymères, dont les nanocomposites à matrice polyamide 6 élaborés précédemment, a été mis en place. Les résultats de cette étude montrent que **les caractéristiques liées au matériau (résistance à l'oxydation, structure chimique, capacité d'absorption d'énergie et de frottement interne) ne semblent pas avoir d'influence sur sa tenue au LOX.** En revanche, nous avons mis en évidence que **les paramètres liés à l'échantillonnage ont un impact non négligeable sur les résultats du test ASTM D2512.** A ce titre, le nettoyage et l'ébavurage des éprouvettes avant essai entraînent généralement une

réduction de la réactivité du matériau à l'oxygène liquide. En effet, ces traitements permettent de limiter fortement les réactions « parasites » pouvant être rencontrées lors de l'essai et qui faussent le résultat obtenu. De la même façon, l'augmentation de l'épaisseur de l'échantillon évalué tend à améliorer sa tenue au LOX.

**Les enseignements de cette étude amènent à s'interroger sur la pertinence de la méthode d'essai normée ASTM D2512.** D'une part, les résultats de l'essai dépendent de l'aspect des échantillons testés, comme nous l'avons mis en évidence dans ces travaux. D'autre part, cette méthode s'avère peu reproductible et peu représentative des risques susceptibles d'exister dans un réservoir de stockage d'oxygène liquide. Ces points ont déjà été soulevés à plusieurs reprises dans la littérature. Toutefois, d'un point de vue normatif, l'ASTM D2512 est la seule procédure d'essai reconnue. Pour s'affranchir de cette dernière, **il pourrait être intéressant de réaliser une analyse des risques potentiels dans le cadre de l'application et de mettre au point des méthodes permettant de caractériser le matériau en l'état.** Il serait également intéressant d'évaluer l'effet de la pression sur la compatibilité au LOX du matériau.

Le second axe de cette étude a consisté à évaluer l'adéquation des autres caractéristiques des nanocomposites à matrice polyamide 6, avec le cahier des charges associé au liner. En particulier, la perméabilité aux gaz, les propriétés mécaniques ainsi que l'aptitude à être mis en œuvre par rotomoulage ont été caractérisées.

La caractérisation des propriétés rhéologiques des mélanges à base de polyamide 6 a permis de sélectionner les systèmes aptes à être rotomoulés. Le choix a été effectué en tenant compte d'un critère de viscosité proposé dans la littérature. Compte tenu de la faible résistance à l'oxydation de la matrice, l'intérêt d'une stabilisation a également été évalué. Différents types d'antioxydants ont été incorporés dans des proportions variées au matériau, qui a ensuite été caractérisé. **L'ajout, à hauteur de 5 % en masse, d'un antioxydant de type phénolique semble suffisant pour stabiliser le matériau sur une durée équivalente à celle nécessaire pour la mise en œuvre.** Enfin, quelques essais de rotomoulage ont été réalisés de manière à vérifier la processabilité de certains systèmes. **Les résultats obtenus sont satisfaisants bien que les pièces mises en forme font apparaître quelques défauts.** Certains sont liés aux paramètres de mise en œuvre (séchage insuffisant par exemple). Les autres sont attribués aux caractéristiques de la matière et notamment à la viscosité élevée de certaines formulations.

L'ajout de charges dans la matrice entraîne une modification de sa structure cristalline. En particulier, nous avons mis en évidence un accroissement de la proportion en phase stable  $\alpha$  et une diminution du taux de cristallinité. Malgré cette réduction de teneur en phase imperméable, **les propriétés barrière à l'hélium des nanocomposites sont améliorées par rapport à celle de la matrice vierge.** Ceci est attribué à l'effet de tortuosité induit dans le polyamide. **Compte tenu de leur forme lamellaire, les graphites sont les charges les plus efficaces pour réduire la perméabilité aux gaz du matériau.** Inversement, l'incorporation de particules de polytétrafluoroéthylène dans le polyamide conduit à une dégradation de ses propriétés barrière, et ce, en raison de la grande perméabilité du PTFE.

Les propriétés mécaniques des nanocomposites ont été évaluées en traction uniaxiale aux températures ambiante et cryogénique. Comme attendu, un accroissement de la rigidité et une réduction de la déformation à la rupture sont observés lors de l'ajout de charges, et ce, d'autant plus que le taux d'incorporation est élevé. Cette tendance est exacerbée à basse température. En comparaison avec les autres charges évaluées, les graphites sont celles qui présentent la plus forte influence sur les propriétés mécaniques du polyamide 6. Ces derniers

entraînent également une réduction du coefficient d'expansion thermique du matériau à  $T < T_g$ . **A  $T=123\text{ K}$ , les systèmes testés offrent, en moyenne, des performances mécaniques supérieures aux minima requis pour l'application** (excepté dans le cas d'une fraction massique de 10 % en graphite exfolié). Il serait intéressant de vérifier si ces conclusions restent valables à la température de l'oxygène liquide (*i.e.*  $T=90\text{ K}$ ).

L'examen de l'ensemble des caractéristiques évaluées dans cette étude met en lumière **l'intérêt du mélange PA6/Gs-20 pour une utilisation en tant que liner**. Effectivement, celui-ci est compatible au LOX selon la norme ASTM D2512 et ses propriétés barrière aux gaz sont assez élevées pour assurer une étanchéité suffisante du réservoir. De plus, sa tenue mécanique à température cryogénique est satisfaisante, compte tenu du critère fixé. Il convient de rappeler que la majeure partie de ces caractéristiques a été mesurée sur des échantillons mis en œuvre par injection ou par compression. Il sera donc nécessaire d'évaluer ces propriétés dans le cas d'une pièce rotomoulée, afin de vérifier si elles restent en accord avec le cahier des charges.

La mise en œuvre par rotomoulage du PA6/Gs-20 a cependant permis de mettre en évidence la viscosité légèrement trop élevée de ce système, qui est à l'origine de la présence de porosités dans la pièce obtenue. L'incorporation de 5 % en masse d'un antioxydant de type phénolique permet de limiter ce problème (effet fluidifiant du stabilisant). L'utilisation d'une matrice polyamide 6 de très faible viscosité pourrait permettre de résoudre les problèmes rencontrés. Globalement, la formulation mise au point présente un comportement encourageant pour une utilisation en tant que liner de réservoir d'oxygène liquide. Ce type de matériau pourrait également être envisagé pour des applications de stockage de gaz, notamment en raison de ses bonnes propriétés barrière.

En termes de perspectives, il pourrait être intéressant d'optimiser la composition de la formulation PA6/Gs-20. En particulier, il serait pertinent de réduire progressivement les taux d'incorporation en charges et en antioxydants et d'observer à partir de quelles teneurs, les caractéristiques du matériau rotomoulé deviennent inférieures à celles requises pour l'application. L'objectif de ce type d'étude est de minimiser le coût et la densité de la formulation. Des travaux visant à optimiser les paramètres d'essais en rotomoulage seraient également à envisager. Enfin, il serait intéressant d'évaluer la capacité du PA6/Gs-20 à être bobiné lors de l'élaboration du composite PA12 / fibres de carbone.

Certaines caractéristiques du matériau, non examinées dans ces travaux, pourraient également être étudiées en raison de leur importance pour l'application. C'est par exemple, le cas de la résistance au cyclage thermique entre les températures ambiante et cryogénique. Il serait aussi intéressant d'évaluer la compatibilité « chimique » du matériau à l'oxygène liquide. Cette caractéristique peut être déterminée en immergeant le matériau dans le LOX durant un temps donné et en comparant ses propriétés avant et après immersion. L'évaluation de ces caractéristiques serait nécessaire pour estimer la « durée de vie » du matériau (et donc de la pièce) dans les conditions de service. Dans une approche plus fondamentale, il pourrait également être intéressant de revenir sur les mécanismes fondamentaux chimiques et physico-chimiques intervenant aux interfaces polymère / LOX.



# Annexes



## Annexe A : Modèles géométriques permettant la prédiction de perméabilité des polymères chargés

Dans cette annexe, une revue des principaux modèles proposés dans la littérature pour prédire la perméabilité de matériaux polymères chargés est proposée.

- Modèle de Maxwell

L'un des premiers modèles permettant de prédire la perméabilité d'un matériau renforcé par des charges, supposées imperméables, repose sur les travaux de Maxwell [1]. Dans cette configuration, on considère une dispersion homogène de particules sphériques dans une matrice. La perméabilité relative du composite (*i.e.*  $Pe/Pe_0$ ) s'écrit alors sous la forme de l'Équation A-1.

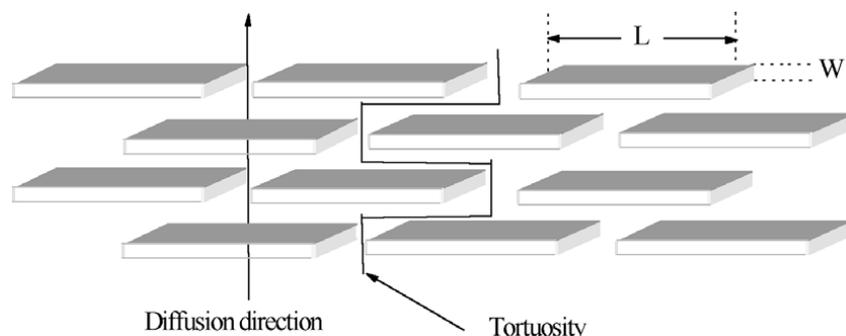
$$\frac{Pe}{Pe_0} = \frac{1-\phi}{1+\frac{\phi}{2}}$$

*Équation A-1 : Modèle de Maxwell [1]*

Cette expression ne tient compte ni de la taille ni du facteur de forme des charges introduites dans le matériau. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, ces paramètres peuvent influencer de façon importante sur la perméabilité du polymère, par l'intermédiaire du facteur de tortuosité. C'est d'ailleurs le facteur de forme élevé qui est à la base des bonnes propriétés barrière associées aux nanocomposites polymère à charges lamellaires (argiles par exemple). La plupart des modèles géométriques récents, dont les principaux sont présentés dans la suite de cette annexe, ont été développés pour décrire le transport de molécules dans ce type de matériau.

- Modèle de Nielsen

Nielsen [2] a proposé une loi reposant sur un arrangement « périodique » de lamelles de largeur et d'épaisseur finies, parallèles les unes aux autres et orientées perpendiculairement à la direction de diffusion (Figure A-1 et A-4 (a)).



*Figure A-1: Représentation de l'arrangement périodique des charges lamellaires (Modèle de Nielsen)[3]*

De cette façon, la géométrie des charges introduites est prise en compte par l'intermédiaire du facteur de forme  $\alpha$  (Équation A-2). On constate dès lors que le modèle de Maxwell est un cas particulier de la loi de Nielsen avec  $\alpha=1$  (*i.e.* facteur de forme d'une sphère).

$$\frac{Pe}{Pe_0} = \frac{1-\phi}{1+\frac{\alpha\phi}{2}}$$

$\alpha = \frac{L}{W}$  est le facteur de forme des lamelles décrites en Figure A-1

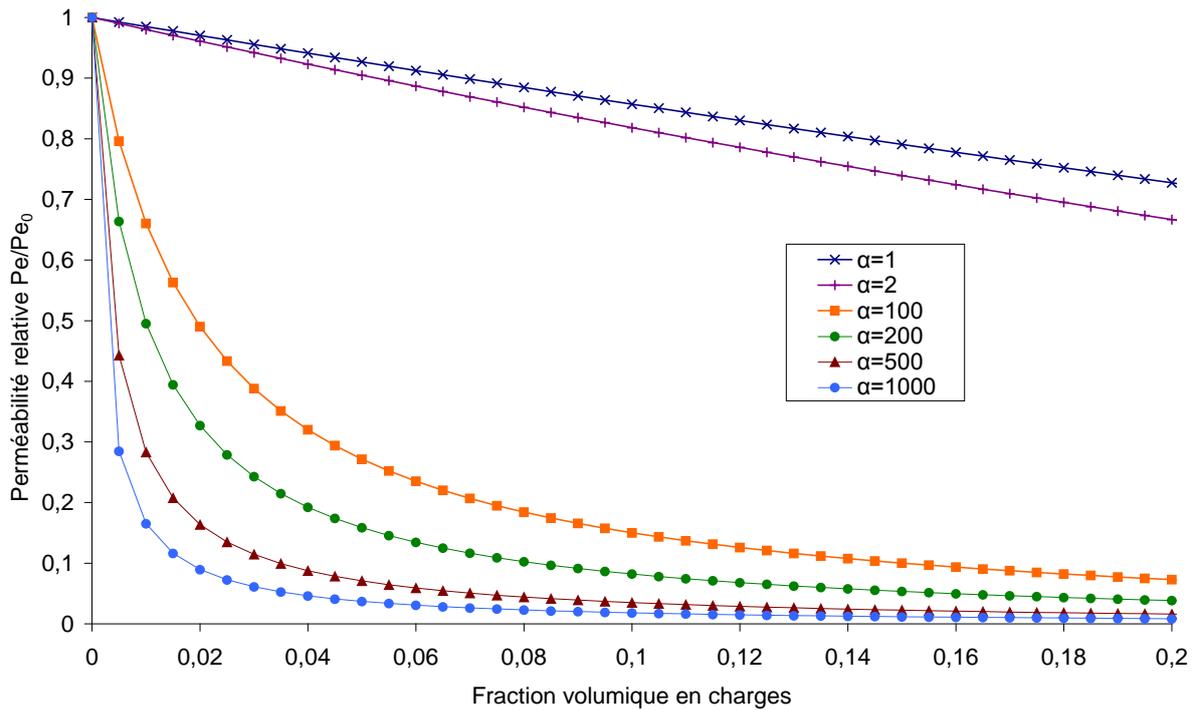
Équation A-2 : Modèle de Nielsen [2]

Ce modèle 2D, relativement simple, permet d'avoir une bonne idée du niveau de perméabilité obtenu avec les charges lamellaires (Équation A-2). C'est la raison pour laquelle, il est largement utilisé dans la littérature.

Le modèle de Nielsen est valable en régime dilué, c'est-à-dire lorsque la proportion en phase dispersée et le facteur de forme des charges sont suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas de chevauchement des lamelles (*i.e.*  $\alpha\phi \ll 1$ ). En revanche, en régime semi-dilué (*i.e.* chevauchement des lamelles,  $\alpha\phi \gg 1$ ), les valeurs obtenues expérimentalement s'écartent de la théorie [4 ; 5]. Ceci s'explique par la réduction du facteur de forme effectif des charges. Nazarenko *et al.* ont d'ailleurs modifié l'expression de Nielsen pour tenir compte de ce phénomène [6].

En pratique, le modèle de Nielsen est valable pour des fractions volumiques de phase dispersée inférieures à 10 % [3]. Au-delà, il y a un risque d'agrégation des charges, qui limite l'effet de réduction de Pe. Xu *et al.* ont proposé d'introduire dans ce modèle, un facteur d'« immobilisation » des chaînes macromoléculaires aux interfaces, prenant en compte la réduction de mobilité moléculaire pouvant être générée par l'ajout d'entités dans le matériau [7].

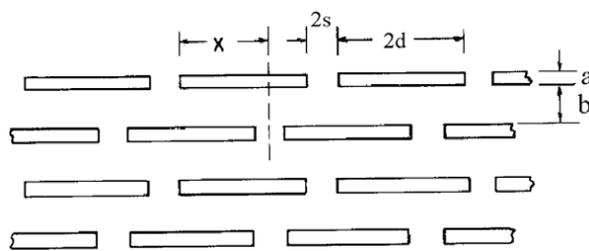
La Figure A-2 illustre l'intérêt d'utiliser des particules de facteur de forme élevé pour améliorer les propriétés barrière. Cette tendance a été vérifiée expérimentalement avec différents types de charges [8 ; 9].



*Figure A-2 : Influence de la géométrie sur la perméabilité théorique des nanocomposites, selon la loi de Nielsen*

- Modèles de Cussler *et al.*

En pratique, la probabilité que les charges soient arrangées de manière parfaitement périodique au sein du matériau est très faible. Pour introduire cette notion, Brydges *et al.* [10] ont défini un paramètre d'empilement  $\gamma = \frac{x}{2d}$ , qui permet de décrire la déviation horizontale d'une couche par rapport à l'autre (Figure A-3).



*Figure A-3 : Représentation de l'arrangement « aléatoire » de charges lamellaires parallèles [3]*

Sur ces considérations, Cussler *et al.* [11] ont proposé un modèle général permettant de calculer la perméabilité relative d'un matériau présentant un arrangement « aléatoire » (Figure A-4 (b)) de charges parallèles les unes aux autres et orientées perpendiculairement à la direction de diffusion (Équation A-3). Cette loi apparaît plus adaptée dans le cas des systèmes semi-dilués [4 ; 5].

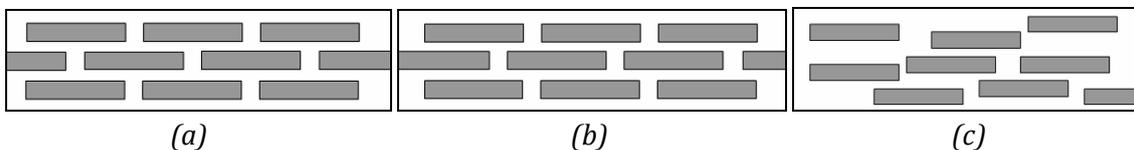
$$\frac{Pe}{Pe_0} = \left(1 + \frac{\mu\alpha^2\phi^2}{1-\phi}\right)^{-1}$$

$\mu$  est un facteur géométrique

$\alpha = \frac{d}{a}$  est le facteur de forme des lamelles décrites en Figure A-3

*Équation A-3 : Modèle de Cussler et al. [11]*

Le facteur géométrique  $\mu$  traduit le caractère aléatoire de l'arrangement des charges au sein de la matrice. Lorsque  $\mu=1$ , on se retrouve dans une configuration identique à celle proposée par Nielsen. (*i.e.* arrangement périodique « centré »). Si l'on suppose que deux rangées successives ont la même probabilité d'être soit totalement alignées, soit parfaitement décalées, le facteur géométrique  $\mu$  prend la valeur  $\frac{1}{2}$  [12].



*Figure A-4 : Arrangement des charges considéré dans différents modèles :  
(a) : Modèle de Nielsen / (b) : Modèle de Cussler et al. / (c) : Modèle de Lape et al.*

Lape *et al.* [4] ont généralisé les modèles précédents au cas d'une distribution totalement aléatoire de lamelles (*cf.* Figure A-4(c)) parallèles les unes aux autres et perpendiculaires au flux de diffusion (Équation A-4).

$$\frac{Pe}{Pe_0} = \frac{1-\phi}{\left[1 + \frac{2}{3}\alpha\phi\right]^2}$$

$\alpha = \frac{d}{a}$  est le facteur de forme des lamelles décrites en Figure A-3

*Équation A-4 : Modèle de Lape et al. dans le cas d'un arrangement aléatoire de lamelles parallèles entre elles [4]*

- Effet de la géométrie des charges

Certains auteurs ont développé des variantes du modèle de Cussler, dans le cas de charges présentant une géométrie différente de celles des lamelles. Moggridge *et al.* [13] ont ainsi supposé des entités hexagonales distribuées de façon périodique dans la matrice. Dans ce cas, le facteur géométrique  $\mu$  de l'Équation A-3 prend la valeur  $(2/27)$ . Fredrickson *et al.* [5] ont, quant à eux, considéré des disques de rayon  $R$  et d'épaisseur  $2a$  parallèles entre eux et perpendiculaires à la direction de diffusion, et arrangés de façon aléatoire (Équation A-5). Différentes expressions ont été développées pour tenir compte des régimes dilué (modèle proche de la loi de Nielsen) et semi-dilué (modèle proche de celui de Cussler).

Régime dilué ( $\alpha\phi \ll 1$ )	$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{1 + \frac{\pi\alpha\phi}{\ln \alpha}}$
Régime semi-dilué ( $\alpha\phi \gg 1$ )	$\frac{D}{D_0} = \frac{1}{\frac{\pi^2\alpha^2\phi^2}{16\ln^2 \alpha}}$
Modèle de Fredrickson valable dans les deux régimes	
$\frac{Pe}{Pe_0} = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{1 + \frac{2-\sqrt{2}}{4}x} + \frac{1}{1 + \frac{2+\sqrt{2}}{4}x} \right)$ avec $x = \frac{\pi\alpha\phi}{\ln \alpha}$	

$\alpha = \frac{R}{2a}$  est le facteur de forme des disques de rayon R et d'épaisseur 2a

Équation A-5 : Modèle de Fredrickson et al. [5]

- Effet de la polydispersité de tailles de particules

La plupart des modèles présentés précédemment repose sur l'hypothèse que les charges incorporées présentent une taille uniforme. En pratique, c'est très rarement le cas. Lape *et al.* [4] ont étendu le modèle présenté en Équation A-4, au cas de particules possédant un indice de polydispersité supérieur à 1. La largeur des lamelles varie alors que leur épaisseur est supposée constante. Les lois obtenues dans le cas de distributions discrète et continue sont présentées en Équation A-6. Une augmentation de l'indice de polydispersité permet ainsi de réduire la perméabilité du matériau, pour une même taille moyenne de charges. Il a été montré que les particules de tailles élevées jouent un rôle plus important dans l'amélioration des propriétés barrière [3 ; 8 ; 14].

$\frac{Pe}{Pe_0} = \left( \frac{1}{1-\phi} \left[ 1 + \frac{2}{3} \frac{\phi \sum_i n_i R_i^2}{a \sum_i n_i R_i} \right]^2 \right)^{-1}$	Cas d'une distribution discrète
$\frac{Pe}{Pe_0} = \left( \frac{1}{1-\phi} \left[ 1 + \left( \frac{2\phi}{3a\bar{R}} \right) \int_0^\infty R^2 g dR \right]^2 \right)^{-1}$	Cas d'une distribution continue

$n_i$  est le nombre de particules de largeur  $R_i$  (R est équivalent à d dans la Figure A-3)

$g dR$  est la fraction de particules de taille R tel que  $\int_0^\infty g dR = 1$

$\bar{R}$  est la taille moyenne des particules

Équation A-6 : Modèle de Lape et al. dans le cas de particules polydisperses [4]

Picard *et al.* [15] notent que, dans le cas du PA6 présentant un taux de charges élevé en argile, la loi de Lape *et al.* ne permet pas de décrire les propriétés du matériau. Pour modéliser le comportement de ce type de matériau, les auteurs ont proposé une amélioration du modèle en considérant une polydispersité à la fois en termes de largeur et d'épaisseur de lamelles

(Équation A-7). Picard *et al.* notent ainsi un meilleur accord avec les valeurs expérimentales, même si le modèle surestime toujours  $Pe$  pour les valeurs les plus élevées de  $\phi$ .

$$\frac{Pe}{Pe_0} = \left( \frac{1}{1-\phi} \left[ 1 + \frac{\phi \sum_i n_i \left( \frac{w_i}{a_i} \right)^2}{3 \sum_i n_i \frac{w_i}{a_i}} \right]^2 \right)^{-1}$$

$n_i$  est le nombre de particules de largeur  $w_i$  et d'épaisseur  $a_i$  ( $w$  est équivalent à  $2d$  dans la Figure A-3)

Équation A-7 : Modèle de Picard *et al.* [15]

- Modèles à 3 dimensions (3D)

Certains scientifiques ont abordé la modélisation des propriétés barrière d'un matériau chargé, à l'aide d'une méthode d'éléments finis. Gusev *et al.* [16] ont par exemple, proposé un modèle 3D dans le cas d'une dispersion aléatoire de disques parallèles ne se chevauchant pas (Équation A-8). Swannack *et al.* [17] montrent ainsi que la simplification à un modèle 2D peut entraîner des erreurs significatives (surestimation de près de 50 % dans certains cas) sur les résultats obtenus.

$$\frac{Pe}{Pe_0} = \exp \left[ - \left( \frac{\alpha \phi}{3,47} \right)^{0,71} \right]$$

$\alpha = \frac{2R}{2a}$  est le facteur de forme des disques de rayon  $R$  et d'épaisseur  $2a$

Équation A-8 : Modèle de Gusev *et al.* [16]

- Comparaison des modèles

La Figure A-5 présente la perméabilité relative ( $Pe/Pe_0$ ) prédite par les différents modèles présentés précédemment, en supposant des charges lamellaires (ou circulaires) parallèles entre elles, et présentant un ratio « largeur(ou diamètre) / épaisseur » égal à 200. Théoriquement, en utilisant ces charges, il est ainsi possible de réduire significativement la perméabilité du matériau (d'au minimum 80 %), avec une fraction volumique en charge relativement faible ( $\phi < 0,1$ ). Les différences de prédiction entre les modèles sont les plus marquées pour des fractions volumiques  $\phi$  faibles ainsi que pour les facteurs de forme  $\alpha$  faibles. Les modèles de Nielsen et de Gusev *et al.* apparaissent très proches notamment pour des valeurs de  $\phi$  faibles. La loi de Cussler semble, quant à elle, très dépendante du facteur géométrique  $\mu$  utilisé [3 ; 14].

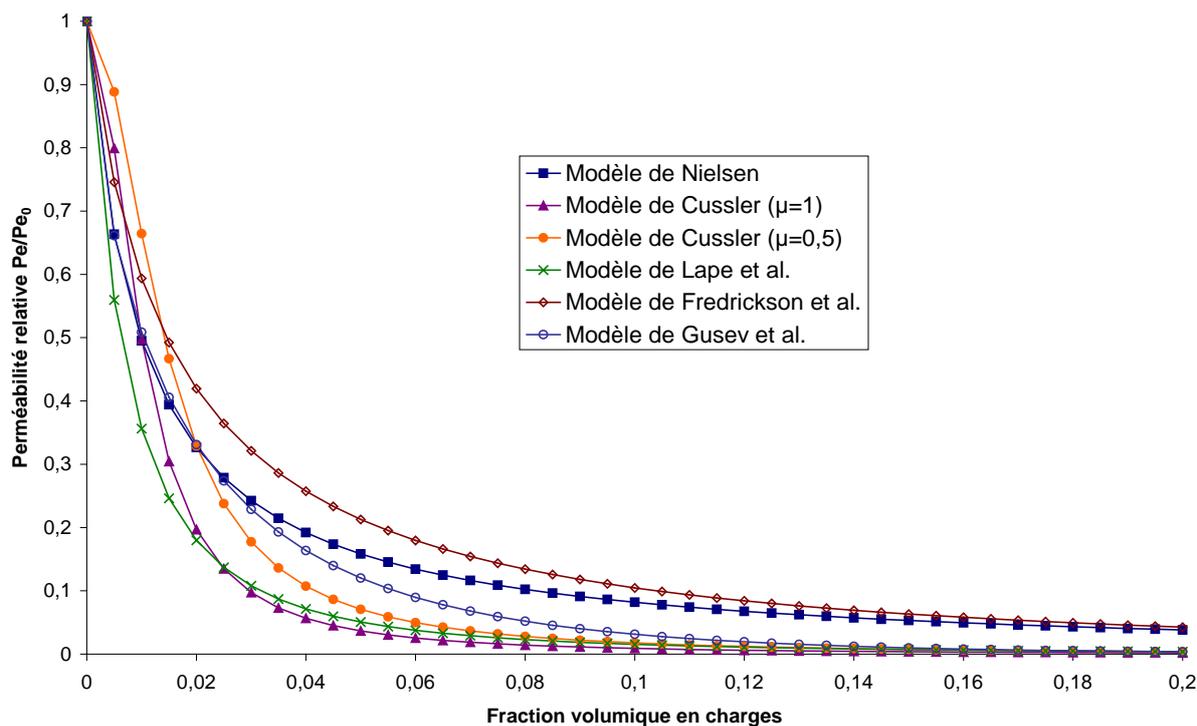


Figure A-5 : Comparaison de différents modèles géométriques dans le cas d'un arrangement de lamelles ou de disques (ratio largeur(ou diamètre) / épaisseur = 200) parallèles entre elles (eux)

Suivant les travaux, la comparaison des modèles géométriques avec les données expérimentales peut laisser place à des résultats contradictoires. La différence entre l'état réel de dispersion des charges (orientation, facteur de forme effectif dans la matrice) et celles décrites dans les modèles peut être à l'origine des écarts rencontrés. Dans la littérature, les scientifiques mesurent généralement le facteur de forme de la charge dans la matrice (à l'aide de clichés micrographiques) puis le compare au facteur de forme qu'il faudrait introduire dans le modèle pour obtenir la valeur de  $P_e$  mesurée. Les conclusions varient suivant les cas. Une mauvaise appréciation des paramètres de dispersion (même si elle diffère peu de la réalité) peut conduire à de larges variations de perméabilité relative calculée [14]. Notons que la plupart des modèles ne tiennent d'ailleurs pas compte de la nature du perméant et des interactions potentielles entre charges et perméant, qui peuvent influencer sur la valeur de solubilité.

Picard *et al.* [15] concluent sur le fait que le modèle de Lape *et al.* est le plus adéquat pour décrire le comportement des nanocomposites PA6/argile. Choudalakis *et al.* notent, quant à eux, que le modèle de Nielsen suffit pour décrire la perméabilité dans le cas de systèmes PA6/argile n'étant pas totalement exfoliés [3].

- Modèle dans le cas d'une orientation aléatoire des charges

Lorsque le process de mise en œuvre induit une orientation préférentielle (exemples de l'étrirage ou de l'injection par exemple), les charges lamellaires auront tendance à s'orienter dans cette direction. Dans les autres cas (rotomoulage par exemple), il n'y a pas d'orientation préférentielle et la probabilité que ces entités soient alignées parallèlement à la surface, est très faible. Certains auteurs ont développé des modèles prenant en compte un angle  $\theta \neq 90^\circ$  entre la direction de diffusion et l'orientation des lamelles.

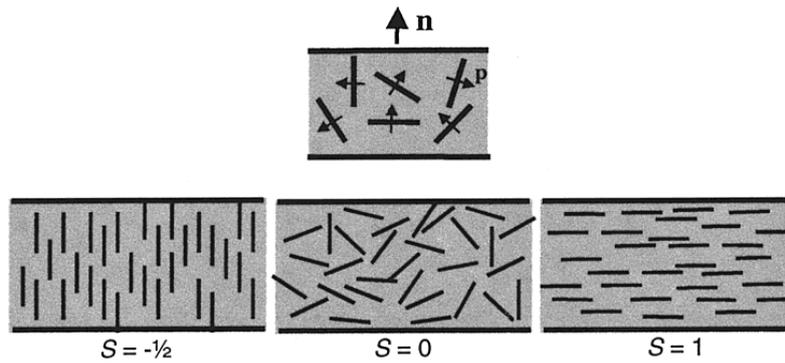


Figure A-6 : Paramètre d'ordre selon Bharadwaj [18]

Bharadwaj [18] a proposé d'ajouter, au modèle de Nielsen, un paramètre d'ordre, noté  $S$ , prenant en compte l'orientation des charges par rapport à la direction de diffusion (Figure A-6 et Équation A-9). Une valeur de  $S=0$  traduit une orientation aléatoire des charges. Lorsque ce paramètre d'ordre vaut 1, on se retrouve dans une configuration où les charges sont parallèles entre elles et perpendiculaires à la direction de diffusion. On constate que la réduction de perméabilité est maximale dans ce dernier cas.

$$\frac{Pe}{Pe_0} = \frac{1-\phi}{1 + \frac{\alpha\phi}{2} \left(\frac{2}{3}\right) \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad \text{avec} \quad S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

$S$  est le paramètre d'ordre

$\theta$  est l'angle formé entre les vecteurs  $n$  et  $p$  sur la Figure A-6

$\alpha = \frac{L}{W}$  est le facteur de forme des lamelles décrites en Figure A-1

Équation A-9 : Modèle de Nielsen modifié par Bharadwaj [18]

## Références bibliographiques

- [1] MAXWELL J.C. A treatise on electricity and magnetism. Volume 1. London : Oxford University Press, **1873**, 560 pages.
- [2] NIELSEN L.E. Models for the permeability of filled polymer systems. Journal of Macromolecular Science : Part A – Chemistry, **1967**, vol. 1, n°5, pp. 929-942.
- [3] CHOUDALAKIS G., GOTSIS A.D. Permeability of polymer / clay nanocomposites : A review. European Polymer Journal. **2009**, vol. 45, n°4, pp. 967-984.
- [4] LAPE N.K., NUXOLL E.E., CUSSLER E.L. Polydisperse flakes in barrier films. Journal of membrane science, **2004**, vol. 236, n°1-2, pp. 29-37.
- [5] FREDRICKSON G.H., BICERANO J. Barrier properties of oriented disk composites. Journal of chemical physics, **1999**, vol. 110, n°4, pp. 2181-2188.

- [6] NAZARENKO S., MENEGHETTI P., JULMON P., OLSON B.G., QUTUBUDDIN S. Gas barrier of polystyrene montmorillonite clay nanocomposites : Effect of mineral layer aggregation. *Journal of Polymer Science - Part B : Polymer Physics*, **2007**, vol. 45, n°13, pp. 1733-1753.
- [7] XU B., ZHENG Q., SONG Y., SHANGGUAN Y. Calculating barrier properties of polymer / clay nanocomposites : Effect of clay layers. *Polymer*, **2006**, vol. 47, n°8, pp. 2904-2910.
- [8] YANO K., USUKI A., OKADA A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Journal of Polymer Science - Part A : Polymer Chemistry*, **1997**, vol. 35, n°11, pp. 2289-2294.
- [9] OSMAN M.A., ATALLAH A. High-density polyethylene micro- and nanocomposites : Effect of particle shape, size and surface treatment on polymer cristallinity and gas permeability. *Macromolecular Rapid communications*, **2004**, vol. 25, n°17, pp. 1540-1544.
- [10] BRYDGES W.T., GULATI S.T., BAUM G. Permeability of glass ribbon-reinforced composites. *Journal of Materials Science*, **1975**, vol. 10, n°12, pp. 2044-2049.
- [11] CUSSLER E.L., HUGHES S.E., WARD III W.J., ARIS R. Barrier Membranes. *Journal of Membrane Science*, **1988**, vol. 38, n°2, pp. 161-174.
- [12] YANG C., SMYRL W.H., CUSSLER E.L. Flake alignment in composite coatings. *Journal of Membrane Science*, **2004**, vol. 213, n°1-2, pp. 1-12.
- [13] MOGGRIDGE G.D., LAPE N.K., YANG C., CUSSLER E.L. Barrier films using flakes and reactive additives. *Progress in organic coatings*, **2003**, vol. 46, n°4, pp. 231-240.
- [14] PICARD E. Etude et modélisation du transport de petites molécules dans les nanocomposites à charges lamellaires : Optimisation des propriétés barrière. Thèse LMPB. Matériaux. Lyon : Université de Lyon 1, **2007**, 256 pages.
- [15] PICARD E., VERMOGEN A., GERARD J-F, ESPUCHE E. Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending : Influence of the clay content and dispersion state – Consequences on modelling. *Journal of Membrane Science*, **2007**, vol. 292, n°1-2, pp. 133-144.
- [16] GUSEV A.A., LUSTI H.R. Rational design of nanocomposites for barrier applications. *Advanced Materials*, **2001**, vol. 13, n°21, pp. 1641-1643.
- [17] SWANNACK C., COX C., LIAKOS A., HIRT D. A three dimensional simulation of barrier properties of nanocomposites films. *Journal of Membrane Science*, **2005**, vol. 263, n°1-2, pp. 47-56.
- [18] BHARADWAJ R.K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, **2001**, vol. 34, n°26, pp. 9189-9192.



## Annexe B : Outils de caractérisation

L'ensemble des méthodes utilisées dans ces travaux pour caractériser les matrices, les charges et les formulations nanocomposites sont décrites dans cette annexe.

### B.1. Analyse thermique

✓ Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette technique a été utilisée pour déterminer différentes caractéristiques thermiques du polyamide 6 et des nanocomposites. En particulier, les températures caractéristiques des formulations ( $T_c$  et  $T_f$ ) et les enthalpies correspondantes ( $\Delta H_c$  et  $\Delta H_f$ ) ont été mesurées en utilisant des échantillons de masses comprises entre 5 et 10 milligrammes, placés dans des capsules hermétiques serties en aluminium. Les mesures ont été réalisées avec un appareil Q20 de la société TA Instruments. Le cycle de mesure choisi est le suivant :

- Montée en température de  $T=25^\circ\text{C}$  à  $T=250^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$
- Isotherme à  $T=250^\circ\text{C}$  durant 15 minutes
- Descente en température de  $T=250^\circ\text{C}$  à  $T=25^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$
- Isotherme à  $T=25^\circ\text{C}$  durant 2 minutes
- Montée en température de  $T=25^\circ\text{C}$  à  $T=250^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$
- Isotherme à  $T=250^\circ\text{C}$  durant 2 minutes
- Descente en température de  $T=250^\circ\text{C}$  à  $T=25^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

Le taux de cristallinité  $X_c$  des formulations PA6 est déterminé à partir de l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  selon l'Équation B-1.

$$X_c = \frac{100 \times \Delta H_f}{\Delta H_{f0} \times f(\text{PA6})}$$

$f(\text{PA6})$  est la fraction massique en PA6 contenu dans la formulation étudiée

$\Delta H_{f0}$  est l'enthalpie de fusion d'un PA6 totalement cristallin

*Équation B-1 : Relation utilisée pour calculer le taux de cristallinité  $X_c$  des systèmes PA6*

La DSC a également été employée pour évaluer le temps (OIT isotherme) et la température d'induction à l'oxydation (OIT dynamique). Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une DSC Q10 de la société TA Instruments. Dans ce cas, des échantillons de  $5 \pm 2$  milligrammes sont placés dans des capsules en aluminium non recouvertes, de façon à ce que le matériau soit en contact avec l'atmosphère du four. Pour la détermination de l'OIT isotherme, l'échantillon est chauffé à  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  et stabilisé durant 3 minutes à  $T=240^\circ\text{C}$  en ambiance inerte (azote) avant d'être soumis à une atmosphère oxydante (air). En ce qui concerne l'OIT dynamique, le matériau est soumis à une rampe en température de  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  sous atmosphère air depuis l'ambiante jusqu'à  $T=400^\circ\text{C}$ .

Des mesures ont également été réalisées à l'aide d'une DSC modulée Q200 (TA Instruments) et ont permis de déterminer la chaleur spécifique  $C_p$  et la température de transition vitreuse  $T_g$  des matériaux.

Les valeurs de  $C_p$  ont été déterminées entre  $T=-100^\circ\text{C}$  et  $T=100^\circ\text{C}$  sur des échantillons de masses comprises entre 5 et 10 milligrammes environ. Les mesures ont été réalisées avec une vitesse de chauffe de  $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , une période de 40 s et une amplitude de 0,212 K. Ces paramètres ont été choisis de façon à ce que l'échantillon puisse suivre les variations thermiques imposées par l'appareillage.

Les  $T_g$  du PP, du PA6 et du PA12 ont été déterminées en utilisant une vitesse de chauffe de  $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , une période de 60 s et une amplitude de 1,5 K.

Tous les échantillons analysés par DSC ont systématiquement été séchés sous vide durant 12 heures à  $80^\circ\text{C}$  au préalable.

✓ Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des matériaux ainsi que la fraction massique en charge des formulations ont été déterminées à l'aide d'un appareil Q500 de la société TA Instruments. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons d'une dizaine de milligrammes placés dans une nacelle en platine.

Les analyses thermogravimétriques ont été menées jusqu'à  $T=600^\circ\text{C}$  (voire  $T=800^\circ\text{C}$ ) à une vitesse de chauffe de  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  dans le cas des formulations caractérisées sous atmosphères air et azote. Les expériences dans l'oxygène pur ont été réalisées jusqu'à  $T=600^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . La fraction massique en charge  $\varphi$  des formulations PA6 est calculée grâce à l'Équation B-2.

$$\varphi = \frac{f_{\text{mel}}(T) - f_{\text{PA6}}(T)}{f_{\text{charge}}(T) - f_{\text{PA6}}(T)}$$

$f_{\text{mel}}(T)$  est la proportion non dégradée du mélange à la température T

$f_{\text{PA6}}(T)$  est la proportion non dégradée de la matrice seule à la température T

$f_{\text{charge}}(T)$  est la proportion non dégradée de la charge seule à la température T

*Équation B-2 : Relation utilisée pour calculer la fraction massique en charge  $\varphi$  des nanocomposites à matrice PA6*

La plage de détermination du taux de charge est choisie de telle sorte que la matrice soit quasi-totalement dégradée et que l'essentiel de la charge persiste au sein de la nacelle. Ainsi, compte tenu de la stabilité thermique de la matrice et des charges, la détermination du taux de charges a été faite de la façon suivante :

- PA6/graphite : entre  $T=500^\circ\text{C}$  et  $T=800^\circ\text{C}$  (avec un point de mesure tous les 50 K)
- PA6/PTFE : entre  $T=500^\circ\text{C}$  et  $T=560^\circ\text{C}$  (avec un point de mesure tous les 20 K)

La fraction massique en charges des systèmes PA6/LCP n'a pu être mesurée par ATG. En effet, la dégradation de ces mélanges intervient à une température inférieure à celle des deux constituants pris séparément. De ce fait, le taux de charges de ces mélanges a été déterminé par analyse élémentaire en dosant l'élément « azote ». Ces mesures ont été effectuées au Service Central d'Analyses (SCA) de Lyon.

## B.2. Analyse rhéologique

### ✓ Rhéométrie rotationnelle dynamique

Les propriétés rhéologiques (et notamment la viscosité en régime dynamique  $\eta^*$ ) des systèmes PA6 ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre rotationnel dynamique ARES (Rheometric Scientific). Cette technique a permis de suivre l'évolution des modules mécaniques, du déphasage et de la viscosité d'un échantillon en fonction du temps sous atmosphère inerte (azote) ou oxydante (air). Une géométrie plan-plan avec des plateaux de 25 mm de diamètre a été utilisée. Les mesures ont été réalisées avec des éprouvettes de cette dimension, prélevées dans les disques injectés  $\varnothing=40$  mm (découpe à l'emporte-pièce) et séchés durant 12 heures à 80°C sous vide.

Un balayage en déformation est réalisé préalablement au balayage en temps afin de déterminer le domaine élastique du matériau. Le taux de déformation est choisi dans cette zone (variable suivant les formulations). La déformation appliquée n'excède pas 10 % dans le cas des mélanges évalués.

### ✓ Rhéométrie capillaire

Les viscosités des formes granulée et micronisée du PA6 ont pu être caractérisées à l'aide d'un rhéomètre capillaire RH2000 de la société Bohlin Instruments. Les échantillons ont, au préalable, été séchés durant 12 heures à 80°C sous vide. Les propriétés rhéologiques ont été déterminées sur une large gamme de gradients de cisaillement (de 20  $s^{-1}$  à 2 000  $s^{-1}$ ) à  $T=240^\circ C$ . Des filières capillaires de diamètre 1 mm ont été utilisées. Les viscosités obtenues ont été recalculées en tenant compte de la correction de Bagley (prise en compte des effets d'entrée) et le caractère non newtonien du polymère a été pris en considération par application de la correction de Rabinovitch.

## B.3. Analyse morphologique

### ✓ Diffraction des rayons X aux grands angles (DRX)

Cette technique a permis de déterminer la structure cristalline des graphites ainsi que celle des mélanges à base de PA6. Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées au centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard – Lyon 1. Ces caractérisations ont été menées à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance de la société Bruker. Cet appareillage se compose d'un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano et d'une anode de cuivre. Un filtre permet de sélectionner uniquement la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). L'alimentation du tube à rayons X est de 45 mA et 33 kV.

Les mesures ont été effectuées par balayage avec un pas de  $0,02^\circ$  sur un domaine angulaire  $2\theta$  s'étendant de  $0,5$  à  $70^\circ$ . Les échantillons utilisés pour déterminer la morphologie cristalline des formulations PA6 ont été prélevés dans les films obtenus par compression (surface de  $2 \text{ cm}^2$ ). Les graphites ont été compactés à épaisseur constante dans un porte-échantillon dédié. Les résultats ont été exploités à l'aide du logiciel Fityk. La relation entre l'angle correspondant au pic de diffraction et la distance entre les plans cristallographiques est donnée par la loi de Bragg (Équation B-3).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

n est l'ordre de diffraction (n=1)

$\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d_{hkl}$  est la distance entre deux plans cristallographiques

$\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X

*Équation B-3 : Loi de Bragg*

✓ Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies des charges et des mélanges à base de PA6 injectés ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Philips XL20 couplé à un détecteur de photons X (EDX) permettant d'accéder à la composition élémentaire de la zone observée. Les charges ont été déposées sur un plateau recouvert d'un adhésif puis métallisées à l'or. Les éprouvettes injectées (haltères de type 5A et disques  $\varnothing=40$  mm) ont été fracturées dans l'azote liquide et le faciès de rupture a été observé. La métallisation a été effectuée dans les mêmes conditions que pour les charges.

L'étude de la morphologie des films étudiés en perméabilité a été menée au Centre Technologique des Microstructures (CT $\mu$ ) de l'Université Claude Bernard – Lyon 1. Les observations ont été réalisées à l'aide des microscopes QUANTA 250 FEG (FEI) et S800 FEG (Hitachi). Les éprouvettes observées ont été obtenues par polissage à froid ( $T \approx -80^\circ\text{C}$ ) des films à l'aide d'un ultra-microtome. Ces échantillons ont ensuite été métallisés avec un mélange Au-Pd.

✓ Microscopie électronique en transmission (TEM)

Les graphites ainsi que la morphologie de certains films nanocomposites ont été observés à l'aide d'un microscope électronique en transmission Philips CM120, au CT $\mu$  de l'Université Claude Bernard – Lyon 1. Les graphites ont été introduits à hauteur de 0,01 % en volume et 0,001 % en volume dans du cyclohexane puis dispersés aux ultrasons durant 10 minutes. Une goutte de ces solutions a ensuite été déposée sur des grilles carrées en carbone présentant des trous de  $100 \mu\text{m}^2$ . L'observation a été réalisée dès que la quasi-totalité du cyclohexane a été évaporée. Concernant les nanocomposites, des couches minces ont été prélevées par ultramicrotomie dans les films obtenus par compression.

#### B.4. Détermination des propriétés barrière

La détermination du coefficient de perméabilité a été effectuée à l'aide d'un appareil de mesure se composant de deux compartiments séparés par le matériau à étudier. Les échantillons testés ont été prélevés dans les films obtenus par compression. La surface du matériau soumise au test de perméation est de  $3 \text{ cm}^2$ . Préalablement à la mesure, une désorption sous vide du film a été réalisée afin de s'assurer que les variations de pression dans la chambre aval soient plus faibles que celles dues à la diffusion du gaz. Une pression de 3 bars est appliquée sur la face amont et l'augmentation de pression P dans la chambre aval est enregistrée en fonction du temps, à l'aide d'un capteur de pression (Datametrics). Un système de pompage permet de réaliser un vide poussé côté aval, préalablement à chaque expérience. Après une phase transitoire, on obtient un état d'équilibre concernant l'évolution de  $P=f(\text{temps})$ , dont la pente permet de calculer le coefficient de perméabilité. Les mesures ont été effectuées à  $T=20^\circ\text{C}$ .

## B.5. Caractérisation des propriétés mécaniques

### ✓ Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale à l'ambiante ont été réalisés à une température de  $23\pm 1^\circ\text{C}$  et à  $53\pm 2\%$  d'humidité relative. Le module d'Young  $E$  a été évalué en utilisant une vitesse de traction de  $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et déterminé entre les points correspondant à des déformations de l'éprouvette  $\varepsilon_1=0,05\%$  et  $\varepsilon_2=0,25\%$ . Ces mesures ont été effectuées avec un banc de traction Instron 33R/4469 muni d'une cellule de force de 30 kN et équipé d'un extensomètre permettant de mesurer avec une grande précision, le module d'Young  $E$ . Les autres caractéristiques mécaniques (contrainte au seuil  $\sigma_y$  et déformation à la rupture  $\varepsilon_R$ ) ont été déterminées à l'aide d'une machine de traction uniaxiale MTS/2M munie d'une cellule de 10 kN. Les vitesses utilisées sont de  $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  (cas de la matrice non chargée) et de  $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  (cas des nanocomposites PA6).

La caractérisation des propriétés mécaniques en traction à température cryogénique a été réalisée chez Astrium, au moyen d'un banc de traction Instron 5587 équipé d'une cellule de force de 10 kN. Les essais sont réalisés au sein d'une enceinte régulée à  $T=123\text{ K}$  par l'intermédiaire d'azote liquide. Une vérification de la température à l'intérieur de la chambre d'essai est effectuée à l'aide d'un thermocouple. Un delta de température d'environ 10 K est généralement observé entre les indications fournies par le thermocouple et celles données par le thermostat de l'enceinte ( $T_{\text{enceinte}} > T_{\text{thermocouple}}$ ). Les caractéristiques mécaniques ( $E$ ,  $\sigma_y$  et  $\varepsilon_R$ ) ont été déterminées en utilisant une vitesse de  $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour toutes les formulations.

Dans les deux cas, les haltères type 5A testées ont une longueur de référence de 20 mm et une section d'environ  $4 \times 2\text{ mm}^2$ . Avant essai, ces dimensions ont été systématiquement vérifiées et prises en compte dans le calcul des caractéristiques mécaniques.

### ✓ Analyse mécanique dynamique (DMA)

La composante rhéologique visqueuse  $E''$ , traduisant le frottement interne généré dans les matériaux, a été déterminée à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique TTDMA de la société Triton Technology. Les échantillons évalués sont des parallélépipèdes présentant une section d'environ  $8\text{ mm}^2$  et qui ont été prélevés dans la partie étroite et parallèle des haltères de type 5A. Les mesures ont été réalisées à  $T=-150^\circ\text{C}$  en sollicitant les éprouvettes en flexion 3 points. Le déplacement imposé lors de ces essais est de 0,01 mm. Un balayage en fréquence dans une gamme s'étalant de 0,1 à 10 Hz a été effectué.

### ✓ Analyse thermomécanique (TMA)

Le coefficient d'expansion thermique  $\alpha$  des systèmes à base de PA6 a été déterminé par analyse thermomécanique à l'aide d'un appareil TMA 4940 de la société TA Instruments. Les éprouvettes utilisées sont des cylindres  $\varnothing=6\text{ mm}$  et de 25 mm de hauteur obtenus par injection. Elles ont été caractérisées sur une plage de températures allant de  $T=-150^\circ\text{C}$  à  $T=130^\circ\text{C}$  en utilisant une vitesse de chauffe de  $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . La cellule de mesure est balayée par un flux d'azote. La charge appliquée sur l'échantillon est de 0,1 N.

## B.6. Analyse de la structure chimique par IRTF

La structure chimique des formulations PA6 a été caractérisée par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) en utilisant le principe de la réflexion totale atténuée (ATR). Les analyses ont été menées au moyen d'un spectromètre Nicolet iS 10 (Thermo Scientific) muni d'un module ATR avec cristal diamant. Les mesures ont été réalisées sur la gamme 4 000-540  $\text{cm}^{-1}$  (correspondant à l'infrarouge moyen) avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et en utilisant 32 balayages. Les données obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel Omnic 8.0. Deux traitements ont été apportés aux données brutes : la correction ATR ainsi que la correction de la ligne de base.

## B.7. Détermination des autres caractéristiques physiques

### ✓ Granulométrie laser

Les distributions des tailles de particules du PA6 et des charges utilisées dans cette étude ont été caractérisées à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Les mesures ont été réalisées en voie sèche en utilisant une pression de 2 bars. Les résultats sont donnés en volume.

Le modèle utilisé pour la détermination de la taille des particules est un modèle de particules sphériques. La vibration induite par le tamis du granulomètre (étape précédant la mesure en elle-même) n'est visiblement pas suffisante pour désagglomérer certaines charges, comme les graphites exfoliés et les particules de PTFE. Ces deux points peuvent expliquer pourquoi les résultats obtenus avec certaines charges et en particulier les graphites (particules de forme lamellaire) peuvent diverger avec les informations des fournisseurs.

### ✓ Tensiométrie

Les mesures d'énergie de surface sur les charges et sur les formulations PA6/PTFE ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre Digidrop de la société GBX. Le principe consiste à déposer une goutte d'un liquide (de caractéristiques connues) à la surface d'un échantillon et à mesurer l'angle de contact solide / liquide formé. L'eau et le diiodométhane ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) ont été choisis comme liquides de mesure. Afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures, un même volume de goutte (compris entre 1 et 2  $\mu\text{L}$ ) a été déposé sur les surfaces à analyser.

Dans le cas des formulations PA6/PTFE, les énergies de surface ont été déterminées sur les disques  $\varnothing=40\text{mm}$  obtenus par injection. Dans l'autre cas, les échantillons évalués sont des pastilles  $\varnothing=13\text{mm}$  de charges compressées qui ont été réalisées à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de 10 tonnes durant environ 1 minute.

Les énergies de surface étant largement influencées par la présence de contaminants, les échantillons ont systématiquement été nettoyés à l'éthanol et séchés à l'azote avant mesure. Compte tenu du caractère hygroscopique du PA6, la forme de la goutte déposée a tendance à évoluer en fonction du temps. Pour cette raison, la mesure a été réalisée juste après la stabilisation de la forme de la goutte et avant le début de son étalement sur la surface.

La valeur de l'angle de contact moyen a été déterminée à l'aide du logiciel Windrop sur un minimum de 10 mesures. Le calcul des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface à partir des angles de contact mesurés a été effectué en utilisant le modèle d'Owens-Wendt à 2 composantes, qui repose sur l'équation B-4.

$$\gamma_L^T (1 + \cos \theta) = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^p \times \gamma_L^p} + \sqrt{\gamma_S^d \times \gamma_L^d} \right)$$

$\gamma_L^T$  est l'énergie de surface totale du liquide utilisé

$\gamma_L^p$  et  $\gamma_L^d$  sont les composantes, respectivement polaire et dispersive, de l'énergie de surface du liquide utilisé (i.e. 51,0 et 21,8 mJ.m<sup>-2</sup> respectivement pour l'eau et 0,0 et 50,8 mJ.m<sup>-2</sup> respectivement pour le diiodométhane)

$\gamma_S^p$  et  $\gamma_S^d$  sont les composantes, respectivement polaire et dispersive, de l'énergie de surface du solide analysé

$\theta$  est l'angle de contact solide / liquide mesuré

*Équation B-4 : Modèle d'Owens-Wendt à deux composantes*

✓ Profilométrie

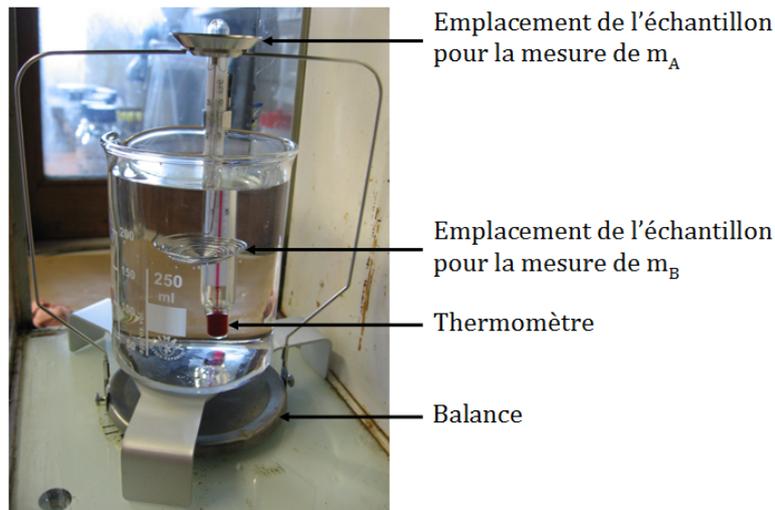
Les rugosités de surface des échantillons utilisés dans ces travaux de thèse ont été analysées par le biais d'un profilomètre mécanique Dektak 150 de la société Veeco. Les variations de hauteur (axe z) sont enregistrées suivant une longueur d'évaluation (axe x) à l'aide d'un palpeur présentant un rayon de courbure de 12,5 microns. L'acquisition des données s'effectue avec une résolution d'un point de mesure tous les 500 nanomètres (suivant l'axe x). Compte tenu de la rugosité des échantillons mesurés, la gamme de mesure a été choisie de telle sorte que la résolution verticale (suivant l'axe z) soit égale à 8 nanomètres. Les échantillons ont été caractérisés sur une longueur d'évaluation de 10 mm.

Etant donné la planéité plus ou moins imparfaite des échantillons analysés, le profil de surface déterminé a été « linéarisé » à l'aide du logiciel Dektak. Ce traitement consiste à amener les deux extrémités du profil de surface obtenu, à une même hauteur z.

✓ Mesure de densité

La densité des nanocomposites à matrice PA6 injectés a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Accupyc 1330 de la société Micromeritics. Avant mesure, les échantillons ont été séchés en étuve à 50°C durant 12 heures puis refroidis en dessiccateur. La densité obtenue correspond à une moyenne de 5 mesures réalisées à T=20°C.

Les densités des échantillons extrudés puis injectés, injectés et rotomoulés ont été caractérisées à l'aide du dispositif présenté en Figure B-1.



*Figure B-1 : Dispositif utilisé pour déterminer la densité des échantillons polymères dans l'eau*

Le principe repose sur la poussée d'Archimède. Les mesures ont été réalisées dans de l'eau désionisée à T=20°C. La masse de l'échantillon est mesurée dans l'air ( $m_A$ ) puis dans l'eau ( $m_B$ ). Des éprouvettes de quelques centaines de milligrammes ont été utilisées. La masse volumique  $\rho$  de l'échantillon est déterminée grâce à l'Équation B-5.

$$\rho = \frac{m_A}{m_A - m_B} \rho_0$$

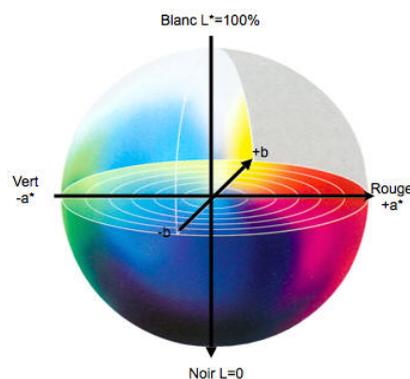
$\rho_0$  est la masse volumique de l'eau désionisée

*Équation B-5 : Relation utilisée pour calculer la masse volumique  $\rho$  des échantillons polymères*

✓ Colorimétrie

La coloration du PA6 mis en œuvre par différents procédés a été caractérisée grâce à un colorimètre TCS II de la société BYK Gardner. Cette technique permet de définir la couleur du matériau au travers de 3 paramètres, comme décrit en Figure B-2 :

- $L^*$  : définit la clarté sur une échelle de 0 (noir) à 100 (blanc)
- $a^*$  : représente la position chromatique sur un axe vert (valeur négative) - rouge (valeur positive)
- $b^*$  : représente la position chromatique sur un axe bleu (valeur négative) - jaune (valeur positive)

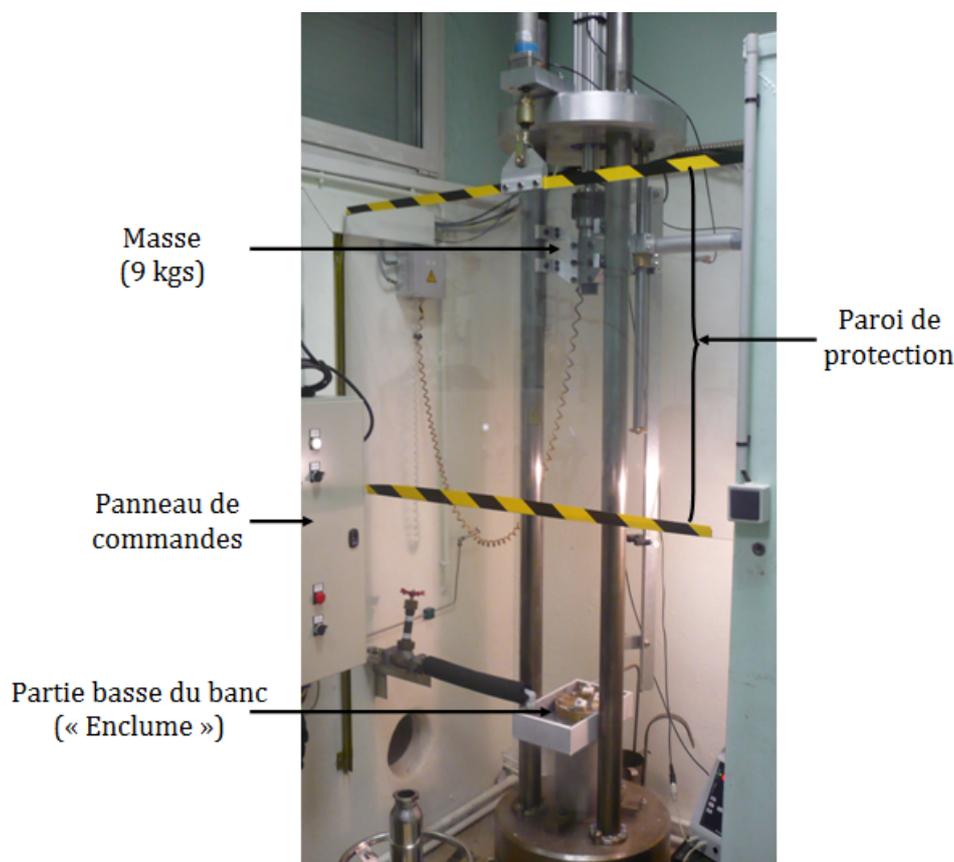


*Figure B-2 : Représentation des couleurs dans le référentiel  $L^*.a^*.b^*$*

## Annexe C : Procédure adoptée pour les essais de compatibilité au LOX

### C.1. Présentation du banc d'essai

Les mesures de compatibilité à l'oxygène liquide selon la norme ASTM D2512 ont été réalisées au Centre de Technologies et d'Expertise (CTE) de la société Air Liquide. Le banc d'essai utilisé est présenté en Figure C-1. La masse de 9 kg (maintenue par un électro-aimant) est lâchée d'une hauteur de 1,1 m sur la partie basse du banc.



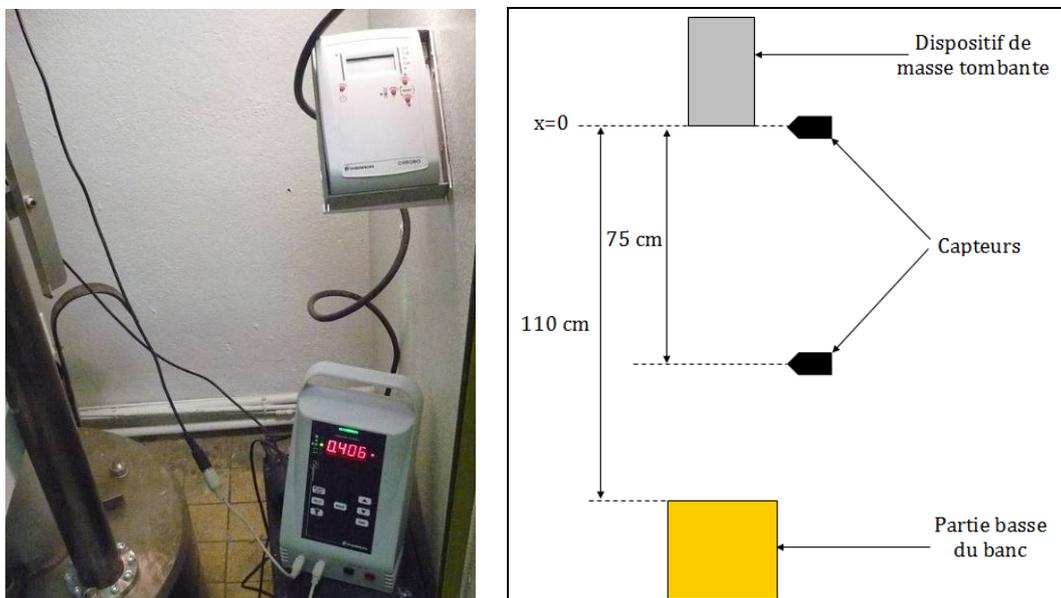
*Figure C-1 : Présentation du banc d'essai utilisé*

L'étalonnage du banc d'essai consiste à vérifier la valeur de l'énergie d'impact appliquée sur l'échantillon. La procédure repose sur l'impact (avec un marteau à bout hémisphérique) d'un disque en acier inox 304L ayant une dureté Brinell égale à 150 (Figure C-2). La mesure du rayon de pénétration du marteau sur ce disque permet de déterminer l'énergie d'impact appliquée.



*Figure C-2 : Disques en inox 304L utilisés pour l'étalonnage du banc d'essai*

De plus, à chaque impact, le temps de chute est mesuré, de manière à s'assurer de la validité de l'énergie d'impact. Un dispositif permet de déterminer le temps mis par la masse de 9 kg pour parcourir une distance de 75 cm à partir de sa position initiale (Figure C-3).



*Figure C-3 : Dispositif permettant de mesurer le temps de chute*

## C.2. Préparation du banc avant essai

Entre chaque série d'essais, la partie basse du banc est nettoyée à l'eau chaude, puis à l'aide d'un dégraissant à évaporation ultra-rapide. Elle est ensuite séchée à l'azote.

Après chaque utilisation, la face inférieure des marteaux est polie à l'aide d'un papier abrasif à très faible taille de grains, ce qui permet d'obtenir un effet « miroir ». Les marteaux sont ensuite dégraissés aux ultrasons dans un bain d'acétone puis séchés au papier (Figure C-4 (a)).

Les coupelles en alliage d'aluminium sont fournies dégraissées, en emballages individuels et sont à usage unique (Figure C-4 (b)). Il est impératif que la coupelle ne comporte aucune rayure car sous l'effet du choc, il peut y avoir une réaction du LOX avec l'aluminium.



(a)



(b)

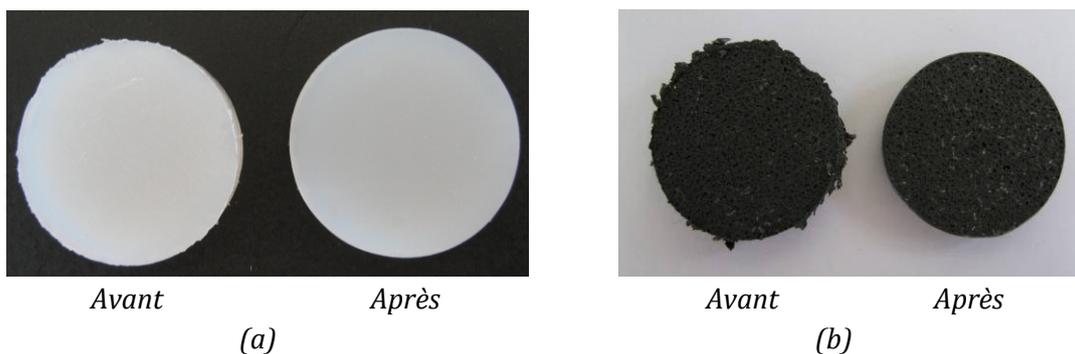
*Figure C-4 : Marteaux (a) et coupelles en aluminium (b) utilisés pour les essais LOX*

### C.3. Procédure de préparation des éprouvettes

Suivant la forme initiale de l'échantillon, les éprouvettes destinées au test d'impact dans le LOX ont été prélevées :

- Soit à l'emporte-pièce ( $\varnothing=18$  mm), à l'aide d'une presse froide manuelle : cas des disques injectés.
- Soit à la fraiseuse à commande numérique (Charly Robot) : cas des pièces rotomoulées (plus épaisses). Le diamètre des disques usinés est de 18 mm environ.

Les contours des éprouvettes ainsi obtenues présentent généralement des bavures, qui sont susceptibles de causer des réactions « parasites » avec le LOX. Pour éviter ce phénomène, un ébavurage de chacune des éprouvettes a été réalisé au cutter, tout d'abord, puis à l'aide d'un papier de verre à grains fins. Ceci a permis d'éliminer la quasi-totalité des bavures initialement présentes (cf. Figure C-5).



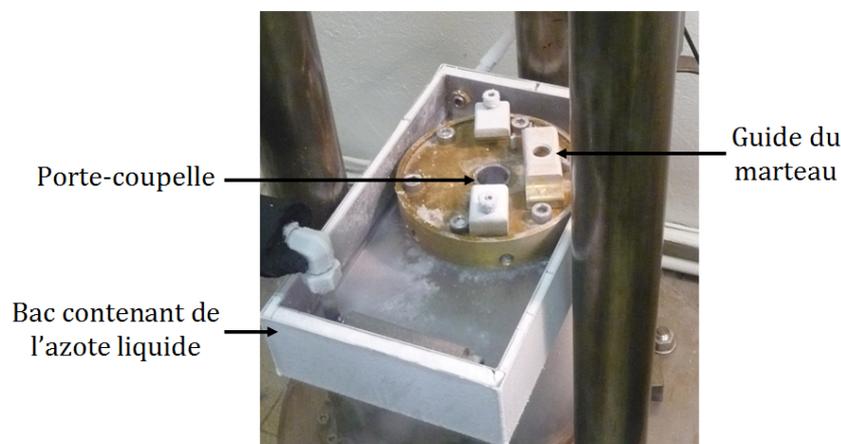
*Figure C-5 : Travail d'ébavurage réalisé sur les éprouvettes : (a) PA6 découpé à l'emporte-pièce ; (b) PA6/Gs-20 usiné à la fraiseuse à commande numérique*

Tout comme les bavures, la présence de certains composés (huile, graisses) sur les éprouvettes peut conduire, lors du test, à l'occurrence d'une réaction qui n'aurait pas eu lieu en leur absence. Les échantillons dits « dégraissés » ont subi la procédure qui suit : ils ont été placés, durant 15 minutes, dans un bain d'ultrasons en présence d'acétate d'éthyle ( $C_4H_8O_2$ ) à température ambiante. Ce solvant est connu pour son pouvoir dégraissant. Ils ont ensuite été

séchés avec de l'azote de pureté supérieure à 99 %. Dès leur sortie du bain d'ultrasons jusqu'à leur mise en place dans la coupelle en aluminium, les échantillons ont systématiquement été manipulés avec des gants nitriles, de manière à éviter toute contamination. Les autres échantillons (*i.e.* « non dégraissés ») ont été « soufflés » à l'air comprimé de manière à éliminer les éventuelles particules abrasives restantes sur ceux-ci, suite à la procédure d'ébavurage.

#### C.4. Déroulement de l'essai

Le test d'une série de 20 éprouvettes est relativement rapide (de l'ordre de 30 à 45 minutes). Préalablement à l'essai, les marteaux sont conditionnés dans un dewar d'oxygène liquide. La partie basse du banc (« enclume ») est refroidie à l'aide d'azote liquide (Figure C-6). Les échantillons sont placés dans les coupelles, tout juste déballées.



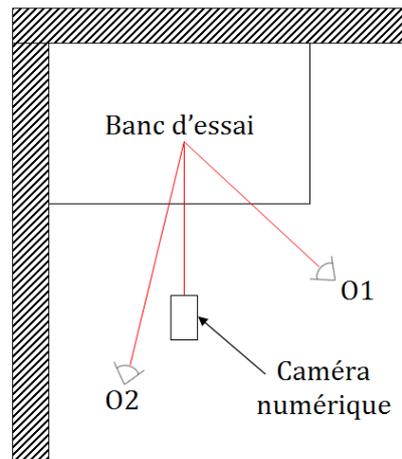
*Figure C-6 : Partie basse du banc d'essai (« Enclume »)*

L'opérateur remplit la coupelle contenant l'échantillon, d'oxygène liquide, puis la place immédiatement dans le porte-coupelle. Il place ensuite un marteau (tout juste sorti du dewar) sur l'échantillon et ajoute le guide du marteau par-dessus. Tous les 2 à 3 essais, de l'azote liquide ( $LN_2$ ) est versé en partie basse du banc. Ainsi, on est sûr, qu'au moment de l'impact, il reste de l'oxygène liquide à l'intérieur de la coupelle (puisque  $T(LOX)=90\text{ K} > T(LN_2)=77\text{ K}$ ). Bien évidemment, le dispositif est conçu de manière à ce que l'azote liquide ne soit pas présent au sein de la coupelle.

Une fois le dispositif mis en place, le technicien active l'équipement de sécurité (une paroi vitrée descend à hauteur de la zone d'impact afin de protéger les observateurs d'éventuelles projections). La pièce est ensuite plongée dans le noir et la masse est lâchée à l'aide d'un dispositif électromagnétique.

L'opérateur est seul juge de l'occurrence, ou non, d'une réaction durant l'impact (contrôle visuel et à l'ouïe). Lors de certains essais (notamment ceux destinés à acquérir une meilleure compréhension des mécanismes de compatibilité), nous étions deux observateurs, disposés comme indiqué en Figure C-7. Dans tous les cas, l'appréciation concernant la détection d'une réaction était la même. Une caméra numérique a également été utilisée pour filmer ces

essais. Dans la plupart des cas, le signal lumineux éventuellement provoqué lors de la réaction a pu être enregistré.



*Figure C-7 : Configuration adoptée pour l'observation des essais LOX  
(O1 et O2 : Observateurs)*

Un examen visuel de la coupelle et des résidus d'échantillons après essai, a permis de confirmer ou d'infirmer les éventuels doutes sur le résultat du test. En parallèle, l'opérateur contrôle la validité de l'énergie d'impact à l'aide du système de mesure du temps de chute.

Entre chaque essai, la partie basse du banc est soufflée à l'azote, de manière à évacuer les résidus de l'impact précédent. Il peut cependant arriver que des petits morceaux d'éprouvettes restent logés dans le fond du support de la coupelle. Ceux-ci peuvent provoquer des réactions indésirables lors de l'essai suivant. Ce phénomène est toutefois clairement identifiable puisque l'inflammation se produit, non pas à l'intérieur, mais à l'extérieur de la coupelle (Figure C-8).

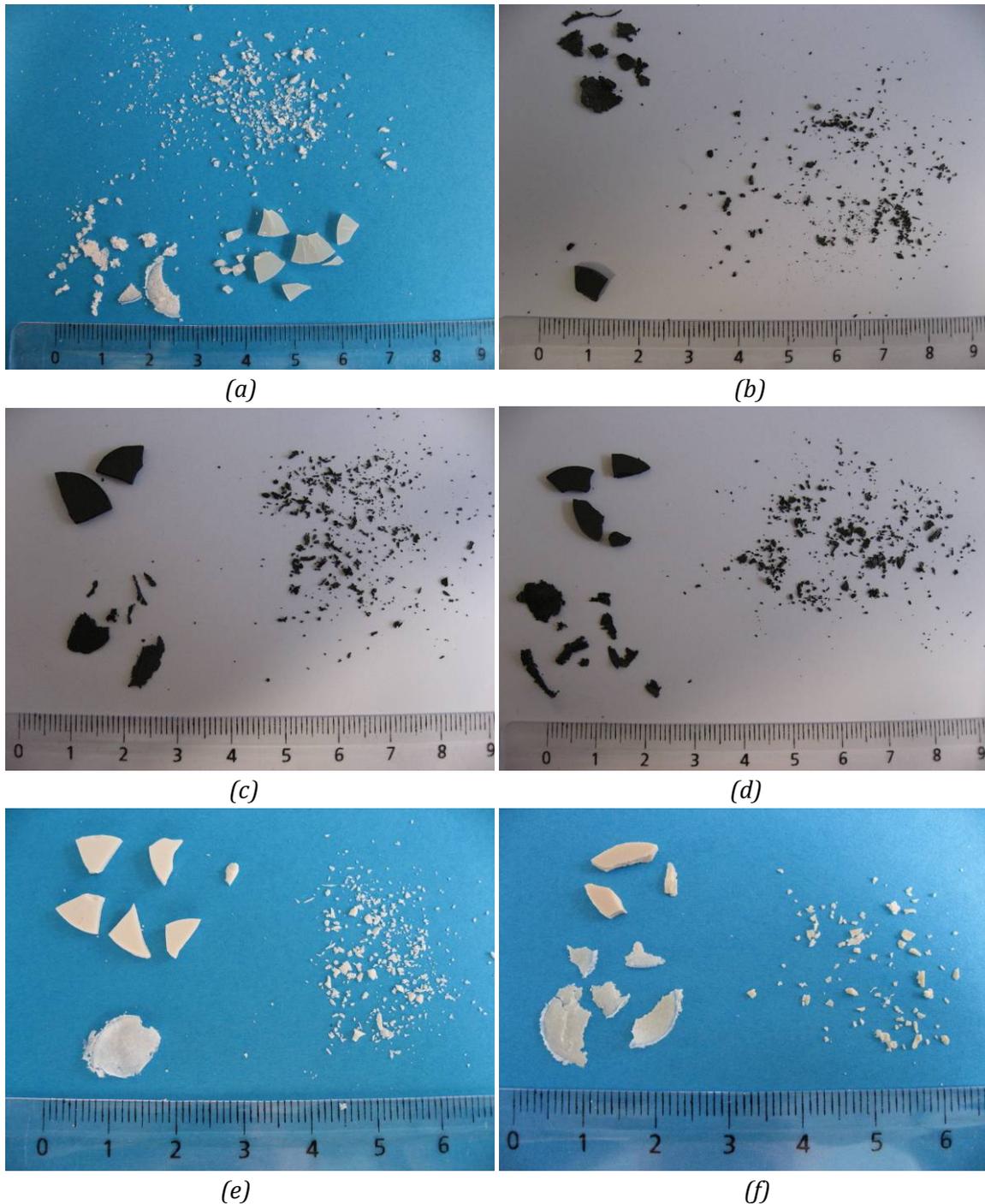


*Figure C-8 : Inflammation sur la partie externe de la coupelle LOX*

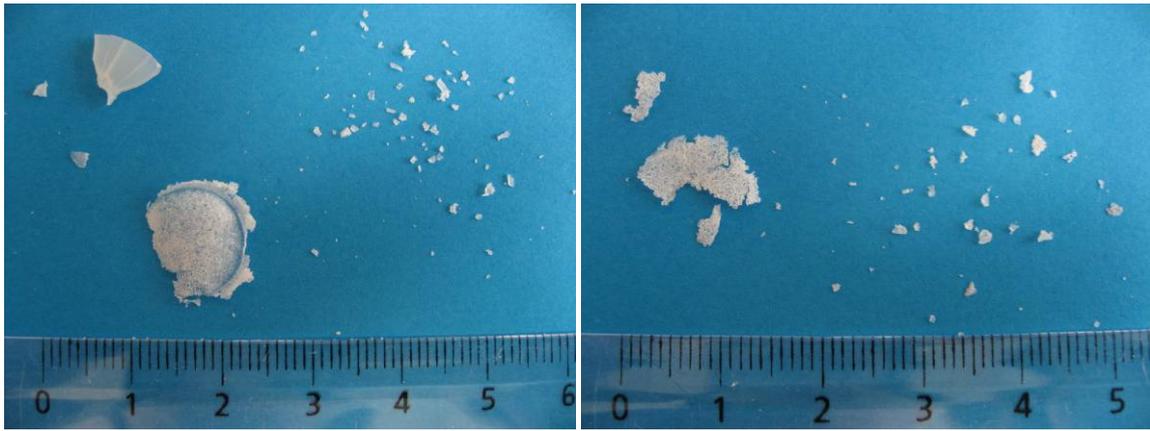
Toutes les 5 éprouvettes, une coupelle vide remplie d'azote liquide est impactée. Ceci permet de vérifier qu'il n'y a pas de pollution dans l'environnement d'essai (les coupelles n'étant pas sensées réagir seules, lors du test).



## Annexe D : Observation des résidus d'échantillons impactés dans l'oxygène liquide



*Figure D-1 : Résidus des échantillons impactés dans le LOX : PA6 (a) ; PA6/Gs-20 (b) ; PA6/Ge-10 (c) ; PA6/nGe-10 (d) ; PA6/PTFE-30 (e) ; PA6/LCP-15 (f)*



(a)

(b)



(c)

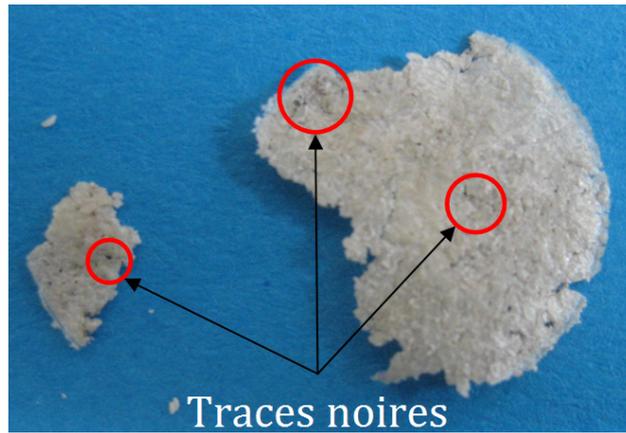
(d)



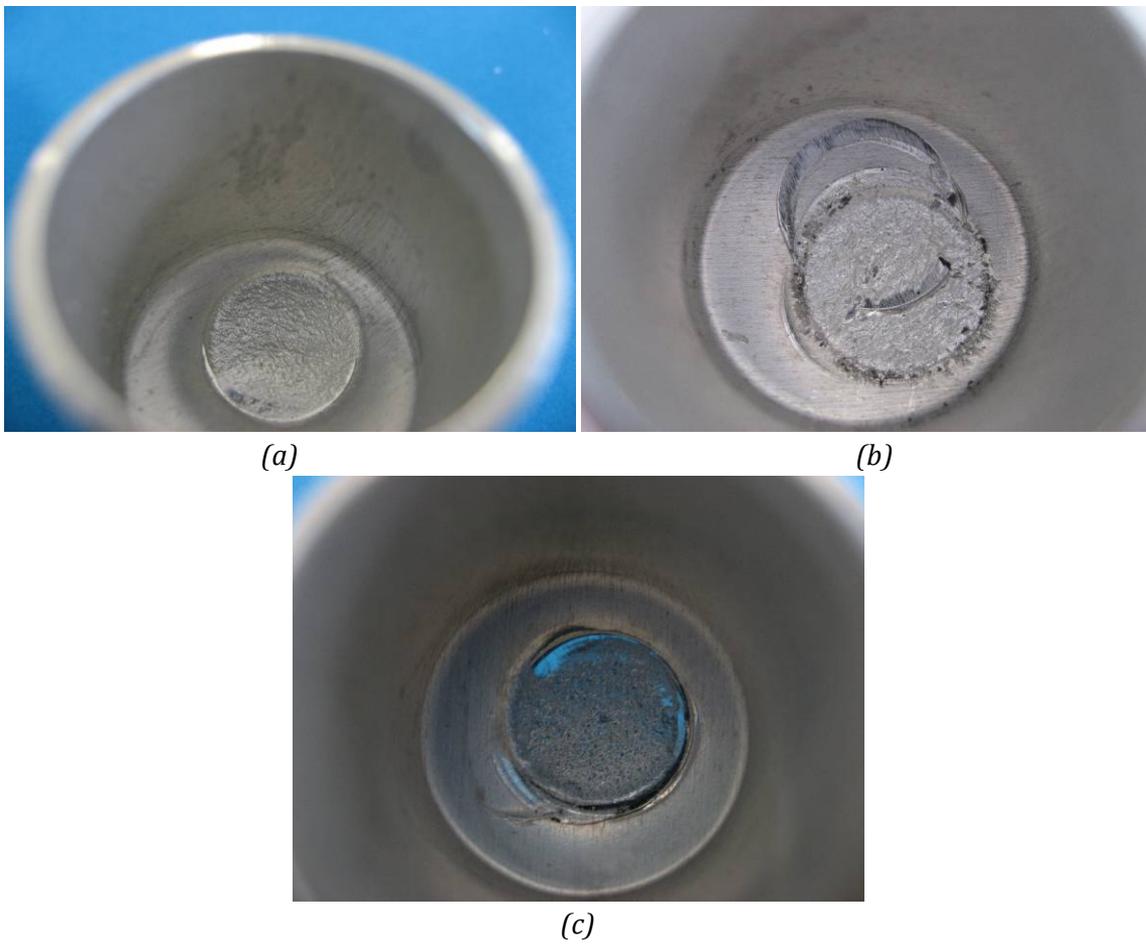
(e)

(f)

Figure D-2 : Comparaison des résidus d'échantillons de PA6, de PA6/Ge-10 et de PA66/GF-30 ayant réagi (respectivement (a), (c) et (e)) et n'ayant pas réagi (respectivement (b), (d) et (f)) lors de l'impact LOX



*Figure D-3 : Traces noires observées sur les échantillons de PA6/LCP-15 ayant réagis lors de l'impact LOX*



*Figure D-4 : Coupelles en aluminium impactées dans le LOX : Échantillons n'ayant pas réagis (a) et (b) ; Échantillon ayant réagi (c)*



## Annexe E : Analyse par spectroscopie IRTF-ATR des résidus d'échantillons impactés dans le LOX

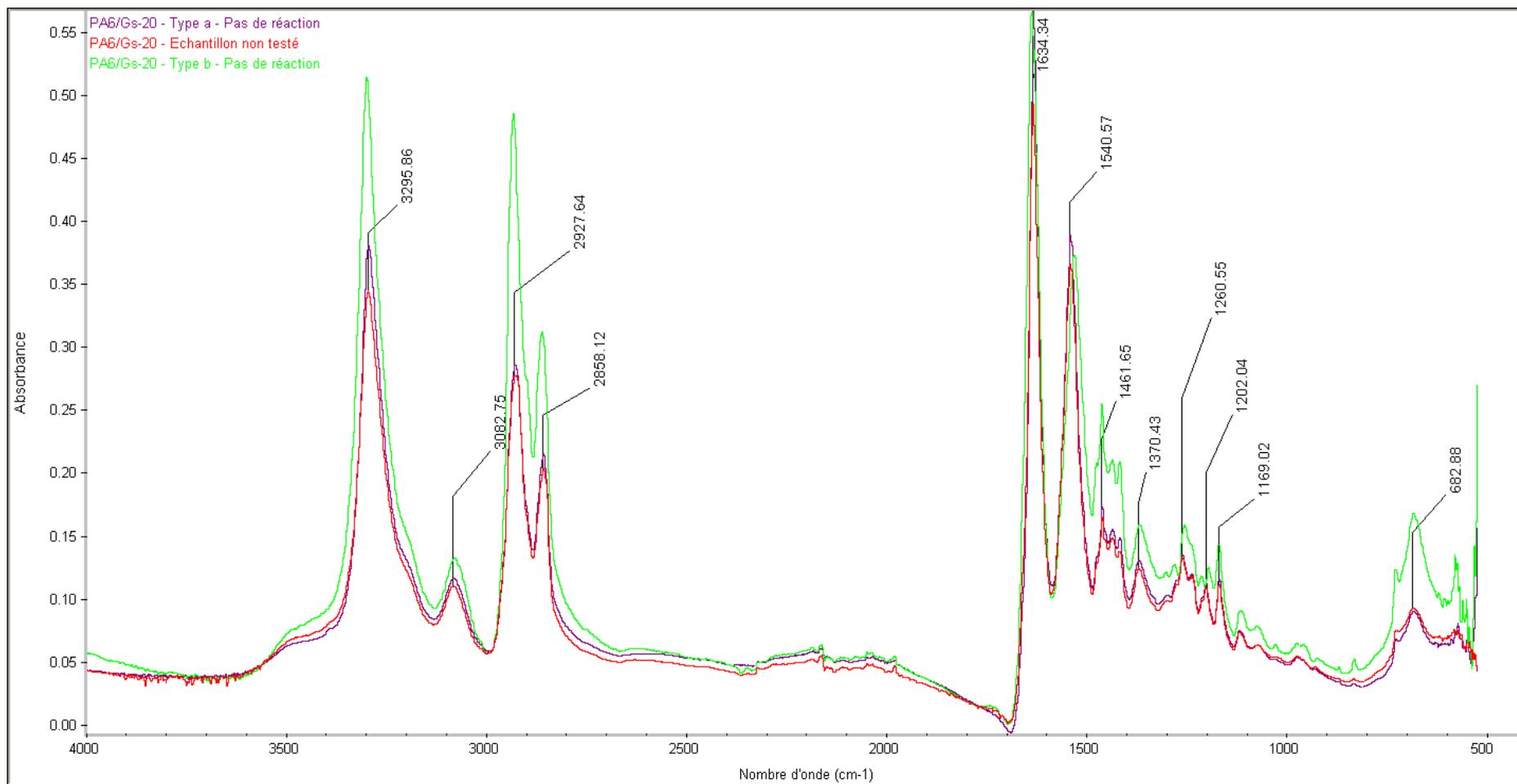


Figure E-1 : Spectres IRTF-ATR obtenus pour les échantillons de PA6/Gs-20 impactés (ou non) dans l'oxygène liquide

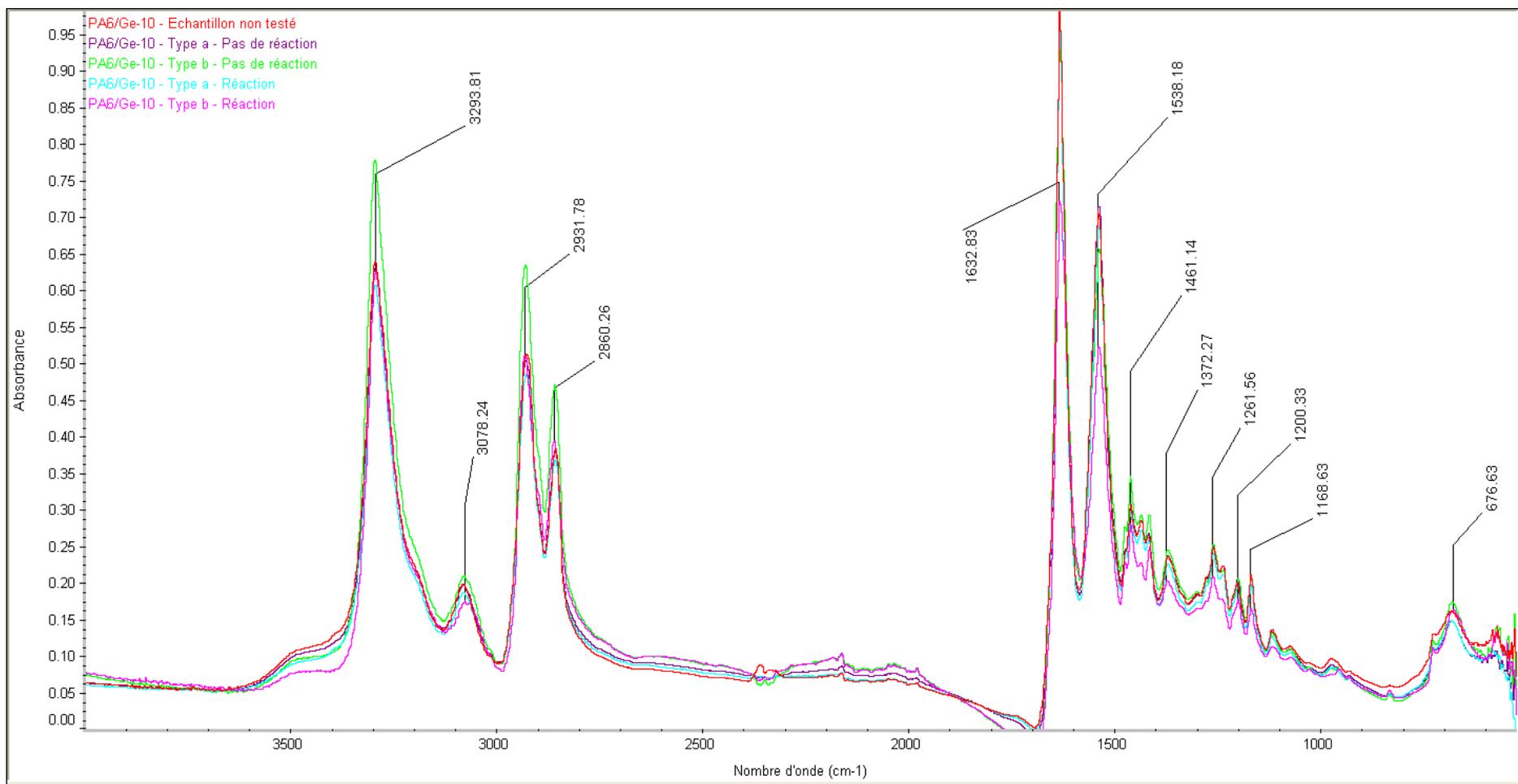


Figure E-2 : Spectres IRTF-ATR obtenus pour les échantillons de PA6/Ge-10 impactés (ou non) dans l'oxygène liquide

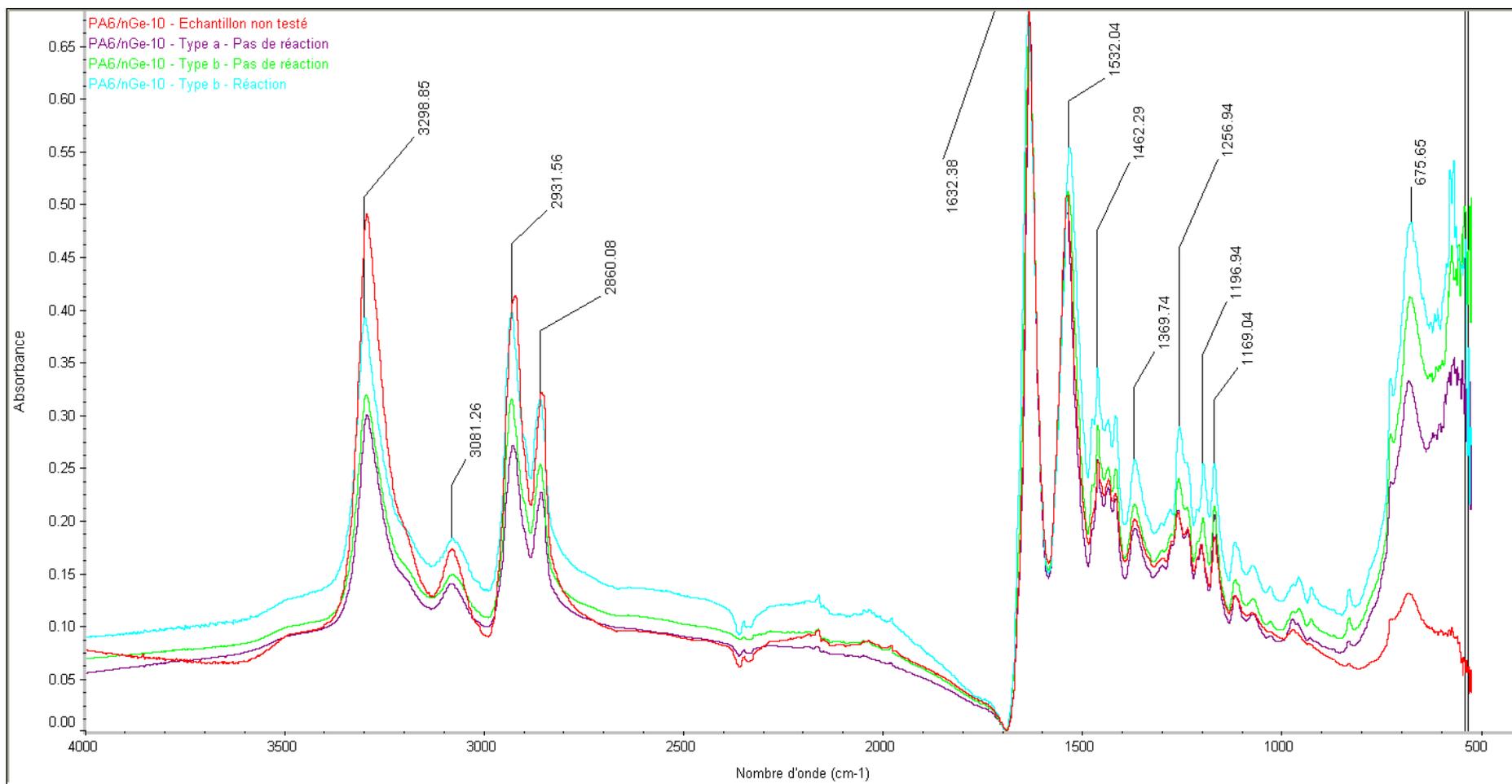


Figure E-3 : Spectres IRTF-ATR obtenus pour les échantillons de PA6/nGe-10 impactés (ou non) dans l'oxygène liquide

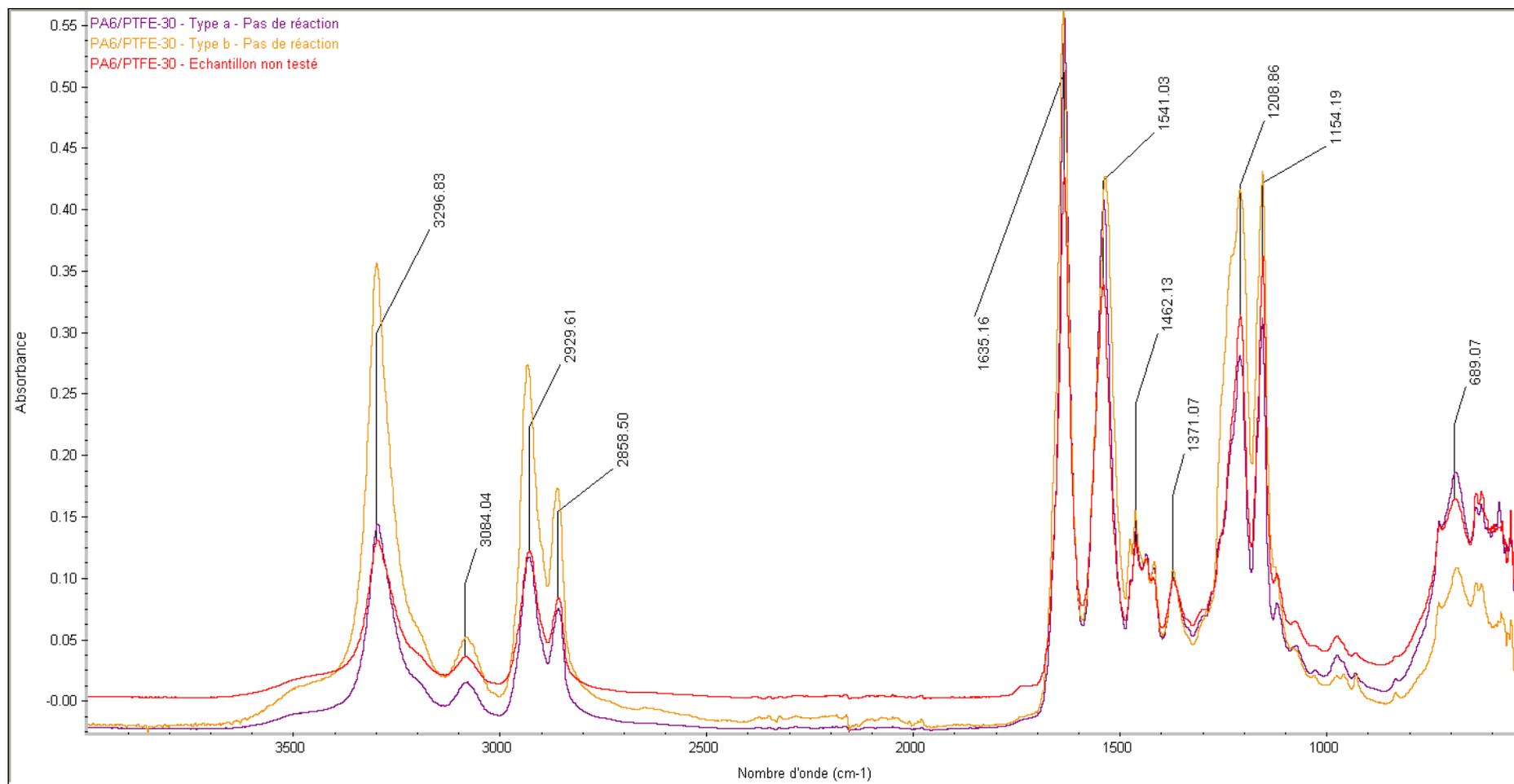


Figure E-4 : Spectres IRTF-ATR obtenus pour les échantillons de PA6/PTFE-30 impactés (ou non) dans l'oxygène liquide

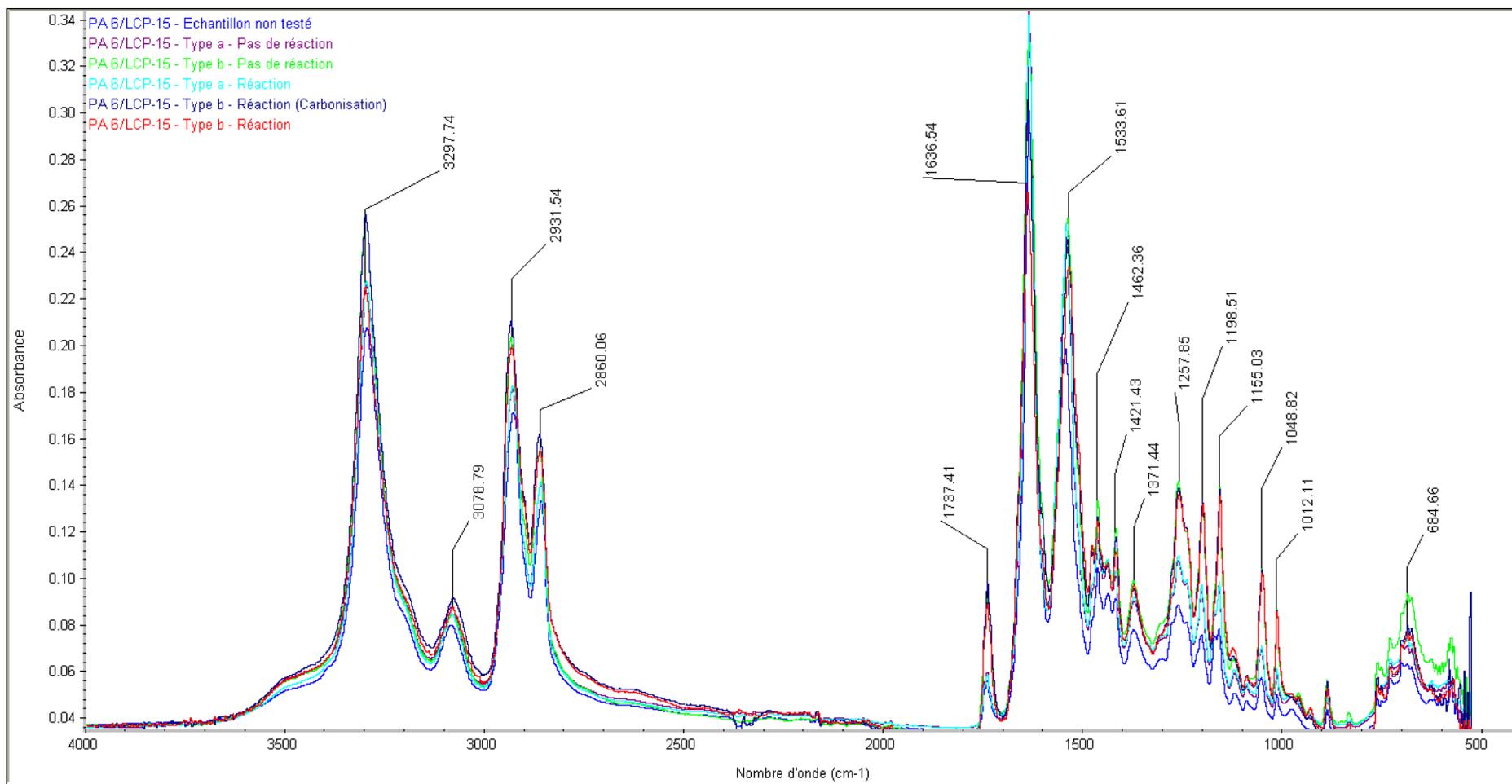


Figure E-5 : Spectres IRTF-ATR obtenus pour les échantillons de PA6/LCP-15 impactés (ou non) dans l'oxygène liquide

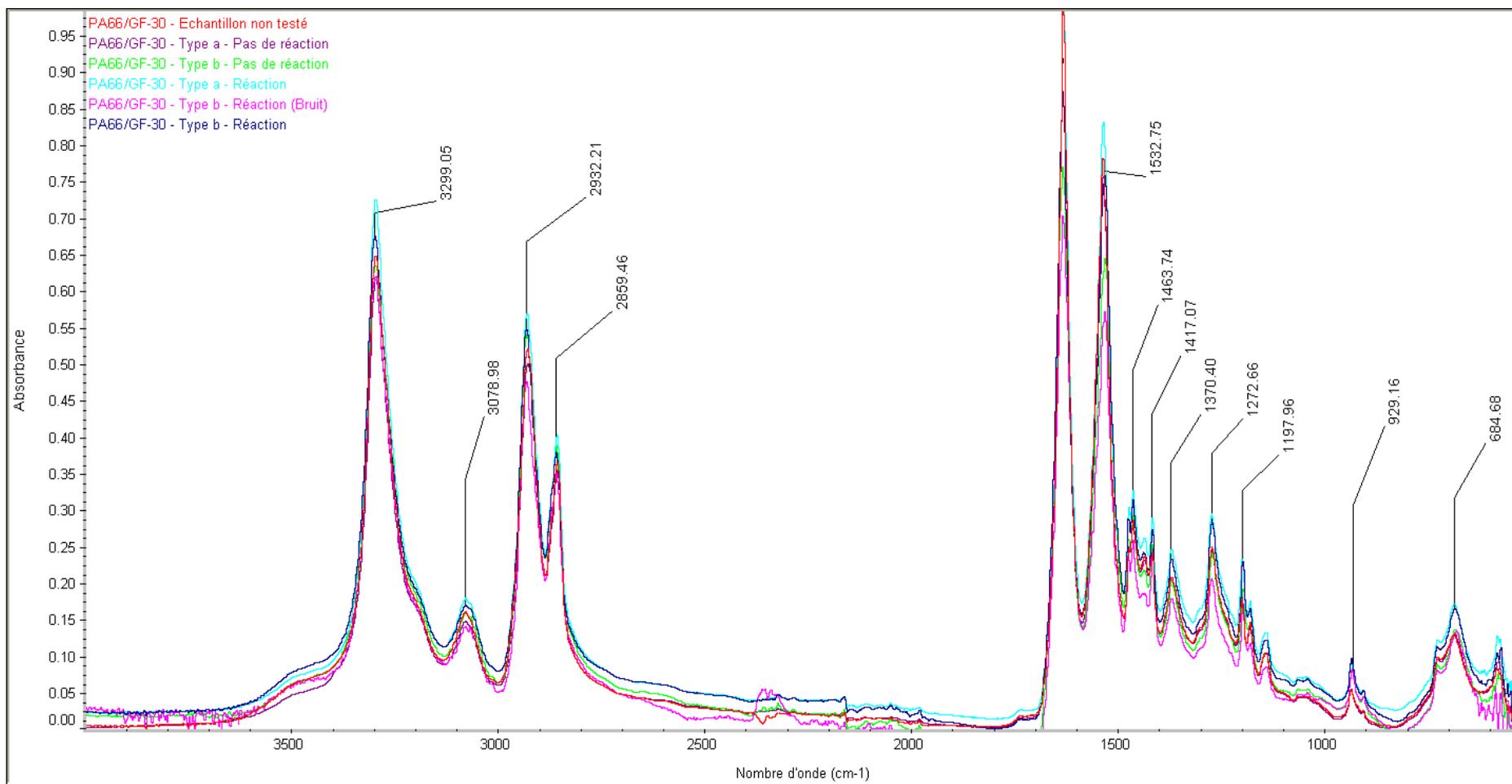


Figure E-6 : Spectres IRTF-ATR obtenus pour les échantillons de PA66/GF-30 impactés (ou non) dans l'oxygène liquide







## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : L'INTERMY

DATE de SOUTENANCE :  
17/12/2013

Prénoms : Julien François Robert

TITRE : DÉVELOPPEMENT D'UN MATÉRIAU DE LINER POUR RÉSERVOIR CRYOGÉNIQUE DE LANCEUR

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2013-ISAL-0161

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux polymères et composites

#### RÉSUMÉ :

Le développement de structures de plus en plus légères et présentant des rapports performances/coût toujours plus élevés est un enjeu permanent dans le domaine des transports. Les matériaux polymères présentent des caractéristiques particulièrement bien adaptées à ces besoins.

Ce travail de thèse repose sur le développement d'un matériau polymère destiné à être utilisé en tant que liner de réservoir de stockage d'oxygène liquide (LOX). L'objectif est de démontrer une réduction des masses de l'ordre de 20 à 30%, en comparaison avec des structures métalliques. Pour les besoins de l'application, le matériau à développer se doit de présenter une bonne compatibilité au LOX, une faible perméabilité aux gaz, des propriétés mécaniques suffisamment élevées à basse température ainsi qu'une bonne aptitude à la mise en forme par rotomoulage.

La première partie de ces travaux a porté sur la compatibilité au LOX des polymères. En tenant compte des théories proposées dans la littérature, des nanocomposites à matrice polyamide 6 (PA6) ont été élaborés et caractérisés afin d'atteindre les performances recherchées. L'influence de différents paramètres supposés régir la tenue à l'oxygène liquide des matériaux polymères a ensuite été déterminée. Les nanocomposites obtenus présentent globalement une bonne compatibilité avec le LOX. Cette étude a également permis de mettre en évidence que les résultats sont fortement dépendants des paramètres liés à l'échantillonnage.

Dans un second temps, la processabilité par rotomoulage de ces nanocomposites PA6 a été évaluée. Les propriétés rhéologiques et de stabilité thermique ont notamment été étudiées. Quelques essais de rotomoulage sur les systèmes les plus pertinents ont également été réalisés et ont démontré des résultats encourageants.

Dans une dernière partie, les propriétés barrière aux gaz de ces systèmes PA6 ont été étudiées. Les perméabilités mesurées ont été interprétées en tenant compte de la morphologie des mélanges. En particulier, cette étude montre que les nanocomposites à base de PA6 et de graphite lamellaire présentent des performances adaptées pour l'application en raison de l'effet de tortuosité induit par la charge. Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des systèmes élaborés ont finalement été déterminées et confrontées aux spécifications requises. Les résultats obtenus montrent que les caractéristiques mécaniques sont tout à fait adaptées pour une utilisation en tant que liner de réservoir de stockage d'oxygène liquide.

MOTS-CLÉS : Nanocomposites ; Compatibilité à l'oxygène liquide ; Perméabilité ; Rotomoulage ; Polyamide 6

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères / UMR CNRS 5223 – INSA de Lyon

Directeurs de thèse: Jannick DUCHET-RUMEAU – Jean-François GERARD

#### Composition du jury :

BINETRUY	Christophe	Professeur (Ecole centrale de Nantes)	– Rapporteur
DEFOORT	Brigitte	Docteur (Société Astrium ST)	– Co-directrice de thèse
DUCHET-RUMEAU	Jannick	Professeur (INSA Lyon)	– Co-directrice de thèse
ESPUCHE	Eliane	Professeur (Université de Lyon 1)	– Examinatrice
GERARD	Jean-François	Professeur (INSA Lyon)	– Co-directeur de thèse
LEFEBVRE	Jean-Marc	DR CNRS (Université de Lille 1)	– Rapporteur