



Open Archive Toulouse Archive Ouverte

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/27922>

To cite this version:

Gillet, Camille  *Composites allégés à renforts fibreux*. (2018)
[Mémoire]

Any correspondence concerning this service should be sent
to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr



UNIVERSITÉ
TOULOUSE III
PAUL SABATIER



Date : 26 janvier 2018

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

Année universitaire 2017-2018

Du 5 septembre 2017 au 26 janvier 2018

COMPOSITES ALLÉGÉS À RENFORTS FIBREUX

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Camille GILLET

LABORATOIRE GÉNIE DE PRODUCTION

École nationale d'ingénieurs de Tarbes

47 avenue d'Azereix, 65000 Tarbes

Tutrices laboratoire :
Valérie NASSIET
Tiphaine MERIAN

Tutrice pédagogique :
Bouchra HASSOUNE-RHABBOUR

Responsable du Master MECTS :
Jean-Yves PARIS

Rapporteuse :
France CHABERT

Table des matières

Remerciements.....	4
1. Introduction.....	5
2. Présentation du laboratoire Génie de Production.....	6
3. Objet de l'étude	8
3.1. Les résines expansées	8
3.1.1. Aspect fondamental du moussage	8
3.1.2. Paramètres influençant le moussage.....	8
3.1.3. Généralités sur les polyépoxydes	9
3.2. Définition du projet.....	12
4. Réalisation du projet	15
4.1. Étude des résines expansées.....	15
4.1.1. Introduction de nouveaux agents gonflants	15
4.1.2. Suivi cinétique de la réaction de réticulation dans le mélange [TETM/DDS+BP]	23
4.1.3. Comparaison des gélifications des systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA].....	25
4.2. Étude des composites allégés à renforts fibreux	27
4.2.1. Mise en œuvre de composites, observation et comparaison.....	27
4.2.2. Étude préliminaire du bullage de l'agent gonflant au voisinage d'une fibre	30
5. Conclusion.....	33
6. Annexes	34
6.1. Techniques expérimentales	34
6.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	34
6.1.2. Analyse thermogravimétrique (TGA).....	34
6.1.3. Rhéologie.....	35
6.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
6.2. Références bibliographiques	36
6.3. Liste des illustrations	37
6.3.1. Figures.....	37
6.3.2. Tableaux.....	38
7. Résumé/Abstract	39

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Jean DENAPE, directeur du laboratoire Génie de Production, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire pour me permettre d'effectuer mon projet de fin d'études de l'école nationale d'ingénieurs de Tarbes.

Je remercie tout particulièrement madame Valérie NASSIET, professeure à l'ENIT, ma tutrice entreprise, pour m'avoir guidée et accompagnée tout au long de ce stage. Je remercie également madame Bouchra HASSOUNE-RHABBOUR, maître de conférences à l'ENIT, ma tutrice ENIT, pour son suivi et son soutien pédagogique. Merci aussi à madame France CHABERT, maître de conférences à l'ENIT, la rapporteure de mon projet de fin d'études, pour avoir lu mon rapport.

J'exprime mes remerciements à madame Tiphaine MERIAN, maître de conférences à l'ENIT, pour ses conseils ainsi que pour le partage de ses connaissances et de ses méthodes de travail. Je remercie également Michel DUMON, professeur à l'université de Bordeaux, pour son point de vue et ses idées pour faire avancer le projet. Merci aussi à monsieur Jean-Yves PARIS, maître de conférences à l'ENIT, pour son accompagnement pour le master II MECTS que j'ai effectué en simultané.

Je souhaite aussi remercier madame Amandine ABADIE, technicienne au laboratoire polymères, pour m'avoir formée à l'utilisation des machines et accompagnée lors des manipulations. Merci également à monsieur Guillaume MOREL, technicien au laboratoire polymères, et monsieur Arthur VISSE, ingénieur d'étude, pour leur disponibilité et leur aide.

Je voudrais aussi remercier les stagiaires, doctorants (et docteurs !) qui m'ont accompagnée lors de ces vingt semaines : merci à Fabrice, Marie, Maël, Guillaume, Fabrice, Farouk, Nassime, Quentin, Pauline, Laurence, Nicolas, Vincent, Matthias, Justyna et Leylen pour ces bons moments passés aussi bien au laboratoire qu'à l'extérieur ! Un grand merci aussi à Marie TEIXEIRA, secrétaire au Laboratoire Génie de Production, pour sa disponibilité et l'aide qu'elle a pu nous apporter, toujours avec sourire en prime. J'exprime enfin ma sympathie à l'ensemble du personnel du laboratoire Génie de Production, secrétaires, enseignants-chercheurs, pour leur accueil, leur partage et leur aide.

1. Introduction

Ce projet de fin d'études est effectué dans le cadre d'un double diplôme à l'école nationale d'ingénieurs de Tarbes (INP-ENIT), associé au master II matériaux : élaboration, caractérisation et traitements de surfaces (MECTS) de l'université Toulouse-III-Paul Sabatier. Il m'a amenée à partager pendant vingt semaines le quotidien du personnel du laboratoire génie de production (LGP). C'est dans ce cadre qu'il m'a été confié un projet de recherche sur les composites allégés à renforts fibreux.

Depuis quelques décennies, les mousses en polymère et les composites allégés – matériaux constitués d'une phase gazeuse dispersée sous forme de cellules dans une phase polymère solide – sont de plus en plus utilisés dans l'industrie. En effet, leur matrice poreuse, pouvant aussi bien être thermoplastique que thermodurcissable, permet de répartir les efforts, ce qui leur procure des propriétés mécaniques satisfaisantes combinées à une faible densité. Cette diminution de masse permet une baisse des coûts ainsi qu'une économie d'énergie dans le cas des transports ou de l'aérospatial, et donc une empreinte carbone moindre. Modelables en fonction de leur composition et du cycle de polymérisation employé, les mousses polymères peuvent bénéficier d'un panel de fonctions spécifiques : résistance thermique, propriétés en compression, amortissement des chocs ou des vibrations, isolation phonique ou thermique, étanchéité, flottabilité, allègement ou encore absorption. Il est aussi possible d'influer sur leur rigidité : une mousse souple aura tendance à se déformer facilement mais retrouvera sa forme initiale, tandis qu'une mousse structurale rigide se déformera plus difficilement, mais de façon irréversible. On retrouve alors des mousses expansées dans de très nombreux domaines : automobile et transport, sport, bâtiment et travaux publics, emballages, armement, aéronautique et aérospatial, médical, agriculture, industrie, construction navale, etc.

Cependant, leur optimisation est plus complexe que celle de leurs homologues denses, car il faut obtenir une adéquation entre les réactions de polymérisation des polymères et de moussage de l'agent gonflant. L'étude successive de ces phénomènes et le choix de substances compatibles est donc nécessaire. Après une présentation du laboratoire, nous définirons l'objet de mon projet avant d'exposer mes résultats et de clore ce mémoire par une conclusion.

2. Présentation du laboratoire Génie de Production

Créé en 1989, le laboratoire Génie de Production ou LGP est un laboratoire pluridisciplinaire dans le domaine des sciences et de l'ingénierie des systèmes. Il s'agit du laboratoire de recherche de l'école nationale d'ingénieurs de Tarbes (ENT), il est alors rattaché à l'université fédérale Toulouse Midi-Pyrénées et à l'institut national polytechnique de Toulouse (INPT). Il est labellisé équipe d'accueil n°1905 par le ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation depuis 1995.

Avec un budget annuel moyen hors salaire d'environ 3 millions d'euro, il a formé depuis sa création 176 docteurs s'insérant aussi bien dans l'industrie que dans l'enseignement supérieur, en France ou à l'étranger. Au 1^{er} octobre 2016, il comprend 19 professeurs des universités, 34 maîtres de conférences, 3 ATER, 2 post-doctorants et 59 doctorants répartis dans quatre équipes :

- Interfaces et matériaux fonctionnels (IMF),
- Mécanique des matériaux, des structures et procédés (M2SP),
- Décision et interopérabilité pour la dynamique des systèmes (DIDS),
- Systèmes décisionnels et cognitifs (SDC).

Cette diversité est une force permettant au laboratoire d'effectuer des travaux dans de nombreux domaines : automatique, informatique, matériaux, mécanique, ou production, dans divers secteurs comme le ferroviaire, l'aéronautique, la santé, le bâtiment, les services, etc. Les recherches menées sont pour la plupart des collaborations entre industriels et universitaires.

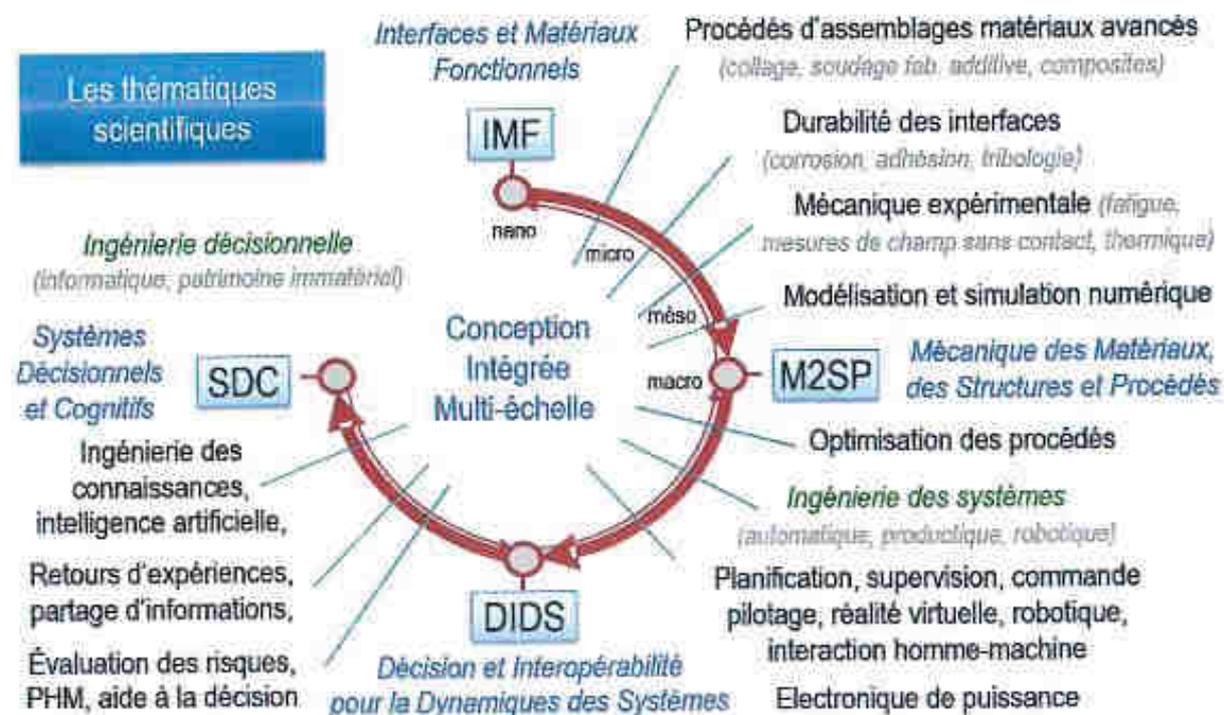


Figure 1 : Équipes et thématiques scientifiques au laboratoire Génie de Production.

Mon projet de fin d'études s'inscrit dans les travaux de l'équipe IMF. En effet, les activités de cette dernière tournent autour de la mise en œuvre et l'optimisation des performances de matériaux structurels, de leurs surfaces et de leurs interfaces. Les deux principaux thèmes d'études sont les suivants : la mécanique et la physico-chimie des interfaces statiques et dynamiques, ainsi que les procédés multi-échelles d'assemblages de matériaux avancés. Ils débouchent sur la

connaissance de phénomènes multi-échelle et l'établissement de propriétés fonctionnelles : adhérence, corrosion, frottement et usure.

Divers outils sont alors mis à disposition de l'équipe IMF :

- Topographie, structure et morphologie : microscopie électronique à balayage, profilométrie optique (interféromètre), microscopie à force atomique (AFM), nano, micro et macro-duretés instrumentées, diffraction des rayons-X,
- Analyses physico-chimique : mesure d'énergie de surface, rhéomètres, analyse thermomécanique dynamique (DMTA), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (TGA), analyse thermomécanique (TMA), spectrométrie à dispersion d'énergie X, spectroscopie infra-rouge, microscopie infra-rouge, microanalyse thermique,
- Corrosion et vieillissement : microscopie à sonde de Kelvin, bipotentiostat bas courant, spectroscopie d'impédance électrochimique, étireuse pour micro et nano-électrodes, enceintes climatiques, brouillard salin,
- Tribométrie, sollicitations de surface : tribomètre pion-disque fortes charges, tribomètre environnemental, dispositif de fretting, dispositif d'émission acoustique, test d'adhérence et rayage,
- Comportement des assemblages : platine de microtraction sous MEB, essais non destructifs (microscopie acoustique, thermographie IR), bancs de soudage TIG, laser.



Figure 2 : Entrée du laboratoire Génie de Production.

3. Objet de l'étude

3.1. Les résines expansées

Une résine expansée ou mousse est un polymère alvéolaire dont les cellules sont produites par expansion d'un gaz, par voie chimique ou par voie physique. Dans ce projet, nous nous intéressons aux mousses composées de résine époxy et de durcisseur amine, expansées à l'aide d'agent gonflant chimique dont la dégradation sous l'action de la chaleur produit un gaz. Ce dernier forme alors des cellules qui se fixent lors de la réticulation de l'époxy.

3.1.1. Aspect fondamental du moussage

Le phénomène d'expansion ou de moussage est composé de trois grandes étapes. Lors de la nucléation, se forment des cellules élémentaires par l'action de l'agent gonflant et d'une éventuelle chute de pression. Il existe deux types de nucléation : homogène ou hétérogène selon si le polymère est homogène ou divisé en plusieurs phases (polymère non fondu, additifs, solvants, fibres, etc).

Vient ensuite l'expansion qui consiste en la croissance des cellules par la diffusion du gaz dissout dans le polymère et par la différence de pression entre l'intérieur de la cellule et le polymère. Ce processus d'expansion est décrit par la loi de Laplace-Young qui relie cette différence de pression ΔP , la tension superficielle γ et le rayon de la bulle r . La loi de Newton régit la contrainte σ exercée par la résine, où η est la viscosité et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement. Lorsque les deux équations sont égales, c'est-à-dire quand $\Delta P = \sigma$, le moussage est optimal [1], [2], [3].

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Équation 1}$$

$$\sigma = \eta \times \dot{\gamma} \quad \text{Équation 2}$$

Le phénomène de diffusion est quant à lui exprimé par la loi fondamentale de diffusion des molécules de Fick, où J est le flux de diffusion, D est le coefficient de diffusion du gaz et ∇C_g est le gradient de concentration du gaz. La diffusion augmente donc avec la diffusivité du gaz et sa concentration [1].

$$J = -D\nabla C_g \quad \text{Équation 3}$$

Afin de minimiser l'énergie totale utilisée, deux bulles adjacentes auront tendance à fusionner, ce qui diminuera la surface de l'interface cellule/polymère. Il s'agit du phénomène de coalescence. Divers paramètres contrôlent l'expansion des cellules : l'augmentation de la diffusivité du gaz et de la concentration d'agent gonflant font augmenter la taille des bulles tandis que l'augmentation de la viscosité la fait diminuer [4].

La dernière étape du moussage est la stabilisation qui survient lorsque la viscosité du mélange est trop importante pour que le gaz continue à se diffuser. Elle est atteinte lors d'un stade avancé de la mise en forme de la mousse, c'est-à-dire par refroidissement pour les thermoplastiques et par réticulation pour les thermodurcissables [1].

3.1.2. Paramètres influençant le moussage

Le moussage des résines expansées est influencé par différents paramètres de mise en œuvre. La viscosité influe sur différents critères comme la densité des cellules, leur répartition, leur diamètre moyen et leur forme. Une faible viscosité permet aux cellules de se former grâce à la

diffusion de l'agent gonflant, mais le gaz peut s'échapper. A l'inverse une trop forte viscosité empêche l'échappement de gaz, mais les cellules peinent à se former de façon homogène dans la matière : leur développement est freiné et elles ne coalescent pas entre elles, ce qui peut donner des structures à cellules très espacées. Une viscosité trop basse ou trop haute conduit alors à une structure de mousse instable [5]. La viscosité dépend de plusieurs paramètres, comme le système époxy/durcisseur utilisé ou les conditions de cinétique de réticulation.

L'optimisation de la température de polymérisation permet d'obtenir des temps de moussage et de gel proches. Il est nécessaire de déterminer une température optimale à laquelle les réactions de réticulation et de décomposition de l'agent gonflant peuvent se produire. Une trop haute température de réticulation provoque une forte réaction d'exothermie, un temps de réticulation court ainsi qu'une rapide montée de la viscosité pouvant limiter le moussage. Inversement une trop basse température occasionne un temps de réticulation long ce qui permet au moussage de se faire mais le gaz peut s'échapper du fait de la faible viscosité [1], [5], [6], [7].

La vitesse de chauffe a également une influence sur la cinétique de réticulation de la mousse, et sur les températures auxquelles surviennent les réactions chimiques. En fonction de la nature de la résine expansée, une vitesse de chauffe plus ou moins importante est requise, afin de rapprocher les phénomènes de réticulation et de dégradation de l'agent gonflant [1].

Enfin, le choix de l'agent gonflant est un paramètre important à prendre en compte lors de la mise en forme et de l'optimisation d'une mousse. Il s'agit de substances organiques ou inorganiques permettant de produire un gaz qui fait mousser le polymère. Il existe deux types d'agents gonflants [1], [8] :

- Les agents gonflant chimiques : leur dégradation sous l'action de la chaleur produit un gaz. Ce dernier forme alors des cellules qui se fixent lors de la réticulation de l'époxy. Selon leur nature, la décomposition peut produire une réaction exothermique (*oxybisbenzenesulfonylhydrazide* (OBSH), *azodicarbonamide* (ADCA), etc) ou endothermique (bicarbonate de sodium, hydrotalcite, bicarbonate de potassium, carbonate de zinc, acide citrique, siloxane, etc).
- Les agents gonflant physiques : il s'agit souvent de liquides organiques à faible température d'ébullition comme le pentane, les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) ou les microbilles d'Expancel®, qui produisent un gaz suite à un mécanisme physique comme l'évaporation ou la désorption. Des gaz inertes comme le dioxyde de carbone ou l'azote peuvent aussi être utilisés, le principe repose sur l'absorption de gaz à haute pression ou sur l'injection.

En outre, l'augmentation du pourcentage d'agent gonflant fait augmenter le nombre de cellules et donc diminuer la densité de la mousse [1], [5], [9], [10].

3.1.3. Généralités sur les polyépoxydes

Les polyépoxydes ou époxyes sont fabriqués à l'aide d'un pré-polymère époxyde et d'un agent de réticulation, aussi appelé durcisseur. Ils réagissent entre eux sous l'effet d'une température donnée : c'est la réticulation. Il existe trois principales catégories de pré-polymères époxydes [1] :

- Les pré-polymères aliphatiques, dont la structure n'est pas dotée de cycle. Ils ont une température de transition vitreuse basse, et ils sont souvent utilisés comme solvant dans un mélange époxyde, afin de lui faire baisser sa viscosité. Le *triglycidyléther de triméthylolpropane* (TGETMP), utilisé dans ce projet, fait partie de cette catégorie (Figure 3).

- Les pré-polymères cycloaliphatiques, qui ont un cycle non-aromatique. Ils peuvent atteindre des températures de transition vitreuse élevées.
- Les pré-polymères aromatiques. A longueur de chaînes équivalente, leur viscosité est bien supérieure à celles des pré-polymères aliphatiques et cycloaliphatiques, du fait de la présence de cycles aromatiques. En outre, ils ont des températures de transition vitreuse élevées. Le pré-polymère aromatique le plus couramment utilisé est le *diglycidyléther de bisphénol A* ou DGEBA. Parmi les pré-polymères aromatiques, on distingue également les polyépoxydes novolaques. Fabriquées à partir de phénol et d'épichlorohydrine, ce sont des résines avec d'excellentes résistances thermiques et aux agents chimiques. Le *triglycidyléther de tris(4hydroxyphenyl)methane* (TETM), utilisé dans ce projet, est un polyépoxyde novolaque respectueux de la réglementation REACH (Figure 4).

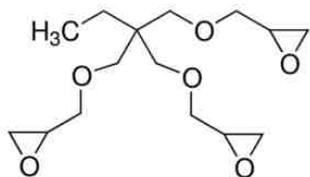


Figure 3 : Formule chimique du TGETMP.

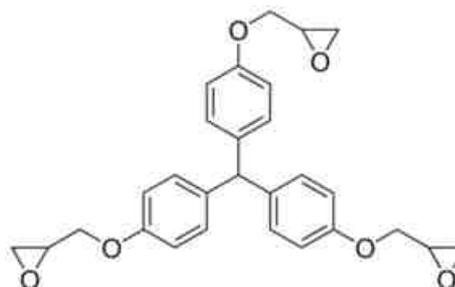


Figure 4 : Formule chimique du TETM.

La viscosité de ces résines dépend de l'indice n, qui est le nombre de sous-unités polymérisées. Par exemple pour la résine DGEBA, si n est inférieur à 1, la résine est liquide, et si n est supérieur à 1.5, la résine est solide (Figure 5).

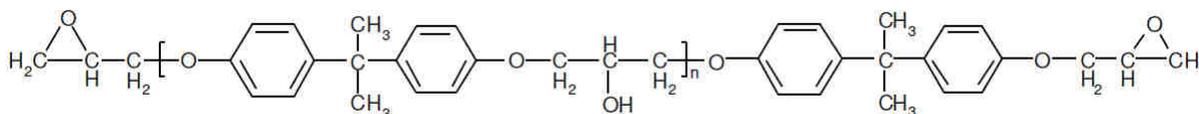


Figure 5 : Formule chimique du DGEBA.

Ensuite, les agents de réticulation ou durcisseurs se répartissent en plusieurs catégories : les amines, les anhydrides, les phénols, les thiols, etc. Les amines sont les plus utilisées car elles permettent à l'époxy d'être plus performantes et moins sensibles à l'hydrolyse que les anhydrides. On distingue également trois groupes de polyamines selon leur structure chimique [1] :

- Les polyamines aliphatiques qui ont une bonne réactivité, un bon caractère nucléophile, une faible viscosité. Elles conduisent à une température de transition vitreuse basse. Elles sont utilisées sur des systèmes à basse température de réticulation et permettent une réticulation à température ambiante.
- Les polyamines cycloaliphatiques, qui ont une réactivité et un caractère nucléophile moindre comparativement aux polyamines aliphatiques. L'*isophorone diamine* (IPDA), utilisée dans ce projet, fait partie de cette catégorie, et permet au système d'obtenir une bonne résistance thermique (Figure 6).
- Les polyamines aromatiques, qui ont une réactivité et un caractère nucléophiles faibles mais qui permettent d'obtenir des matériaux de haute tenue thermique. La *diaminodiphénylsulfone* (DDS), également utilisée dans ce projet, est une diamine aromatique respectueuse de la réglementation REACH (Figure 7).

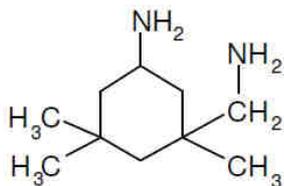


Figure 6 : Formule chimique de l'IPDA.

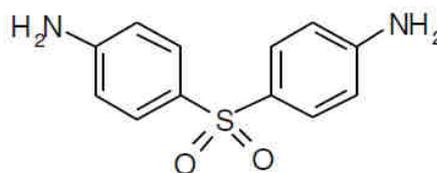


Figure 7 : Formule chimique du DDS.

Lors de la réticulation de l'époxy, on observe quatre phénomènes : la gélification, la vitrification, la réticulation complète et enfin la dégradation. Premièrement, des îlots de macromolécules se forment et se regroupent. On atteint la gélification lorsque la première molécule de même dimension que le volume réactionnel est formée. On observe alors une phase soluble « sol » qui tend à disparaître et une phase « gel » viscoélastique. Le point de gel est défini comme le début de l'insolubilité du polymère, et est caractérisé par une hausse de sa viscosité. On atteint ensuite un état de solide viscoélastique vitreux nommé vitrification. On distingue trois températures de transition vitreuse critiques : T_{g_0} qui est obtenue lorsque le mélange n'a pas réagi, $T_{g_{gel}}$ atteinte quand la gélification et la vitrification coïncident, et $T_{g_{\infty}}$ qui est la température de transition vitreuse maximale que la résine peut atteindre. Lorsque la température est inférieure à T_{g_0} , le système est caractérisé par un état vitreux et les réactions sont faibles. Entre T_{g_0} et $T_{g_{gel}}$, le mélange vitrifie avant d'éventuellement gélifier. Entre $T_{g_{gel}}$ et $T_{g_{\infty}}$, il passe d'un état liquide à un état sol/gel caoutchoutique puis sol/gel vitreux. Il peut éventuellement réticuler complètement et passer à l'état de gel vitreux. La température de transition vitreuse du système augmente avec la température de cuisson et peut atteindre $T_{g_{\infty}}$. Au-delà de cette $T_{g_{\infty}}$, la résine est dans un état caoutchoutique après gélification et peut se dégrader thermiquement si la température continue d'augmenter : il s'agit de la dévitrification, phénomène qui fait diminuer la T_g . Pour certains époxy à haute température de transition vitreuse, la dégradation thermique peut avoir lieu avant que la réticulation complète ne se soit terminée. C'est le cas des systèmes [TETM/DDS] et [DGEBA/DDS], qui ont été représentés dans des diagrammes TTT par Aronhime et Gillham (Figure 8). L'obtention d'une T_g maximale ($T_{g_{\infty}}$) dépend donc du cycle de réticulation, de la nature des pré-polymères utilisés, de leur fonctionnalité f et du rapport entre les fonctions amines et époxydes. Il faut alors introduire ces monomères dans des proportions stœchiométriques : une fonction amine primaire $-NH_2$ pour deux fonctions époxydes [1], [11].

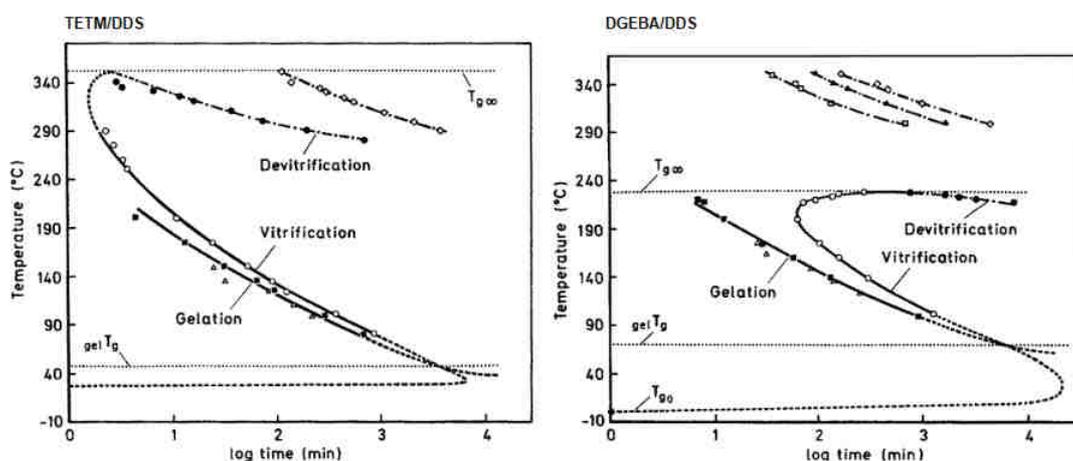


Figure 8 : Diagramme TTT des systèmes [TETM/DDS] à gauche et [DGEBA/DDS] à droite [11].

Ce paragraphe résume un état de l'art sur les paramètres influençant le moussage des résines époxy présenté dans un rapport bibliographique qui est un des livrables du Master II de recherche Matériaux : Élaboration, Caractérisation et Traitements de Surface (MECTS).

3.2. Définition du projet

Ce projet de fin d'études fait suite à une thèse réalisée au Laboratoire Génie de Production intitulée : « *De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH* » par Samira El Gazzani. Les objectifs de cette thèse étaient de remplacer la résine phénolique toxique utilisée pour des mousses expansées par un système respectueux de la réglementation REACH tenant à haute température, de comprendre le phénomène physique et chimique de l'expansion, et ainsi de le maîtriser. Mon stage s'intéresse à deux des solutions trouvées :

- À partir de la résine époxy *tris(4hydroxyphenyl)methane triglycidyl ether* (TETM) mélangée au durcisseur *diaminodiphénylsulfone* (DDS) et expansée à l'aide de bicarbonate de sodium (BS) comme agent gonflant.
- À partir de la résine époxy TETM mélangée au durcisseur *isophorone diamine* (IPDA) et expansée à l'aide de BS comme agent gonflant.

Afin d'optimiser le moussage, il est nécessaire que les températures de réticulation de la résine et de dégradation de l'agent gonflant soient proches. Pour la résine [TETM/DDS], la réticulation est atteinte à des températures plus élevées que la dégradation du BS. C'est l'inverse pour la résine [TETM/IPDA], où la dégradation de BS se produit à des températures plus élevées que la réticulation du système [TETM/IPDA] (Figure 9).

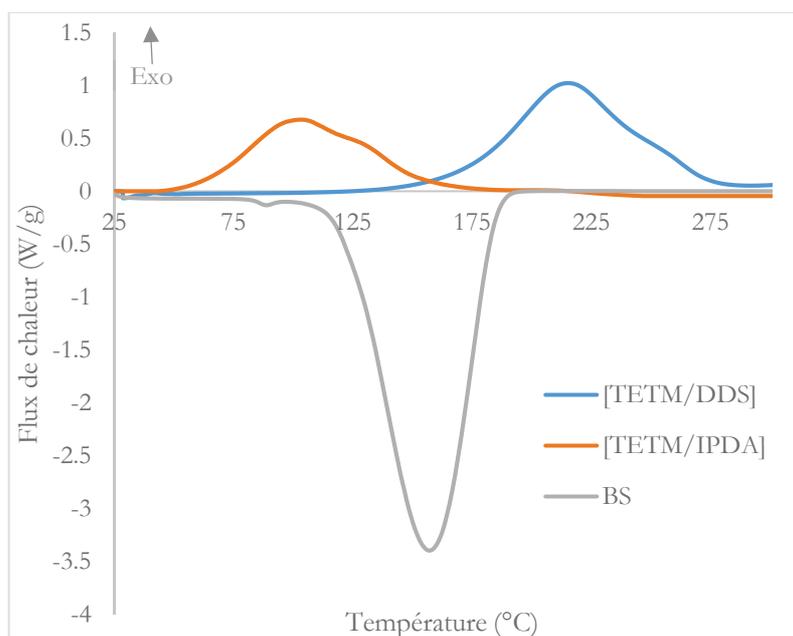


Figure 9 : Superposition des analyses DSC des systèmes [TETM/DDS], [TETM/IPDA] et du BS, 10°C/min [1].

Samira El Gazzani, dans ses travaux, a cherché à représenter l'évolution des réactions de réticulation des systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA] par rapport à la décomposition du BS, en fonction de la vitesse de chauffe. La méthode de Kissinger a alors permis de modéliser, sous forme de droite, la relation entre la vitesse de chauffe β et la valeur au maximum du pic T_{pic} . Cette modélisation est envisageable pour le système [TETM/DDS], cependant le système [TETM/IPDA] est doté d'un second pic, lié à la réaction de l'amine secondaire de la diamine IPDA. Il a alors fallu faire apparaître ces deux T_{pic} sur le graphique (Figure 10). Il a été ensuite observé

que les vitesses de réaction de réticulation et de décomposition sont du même ordre pour des vitesses de chauffe lentes dans le cas du [TETM/DDS], alors que des vitesses de chauffe rapides sont nécessaires dans le cas du [TETM/IPDA].

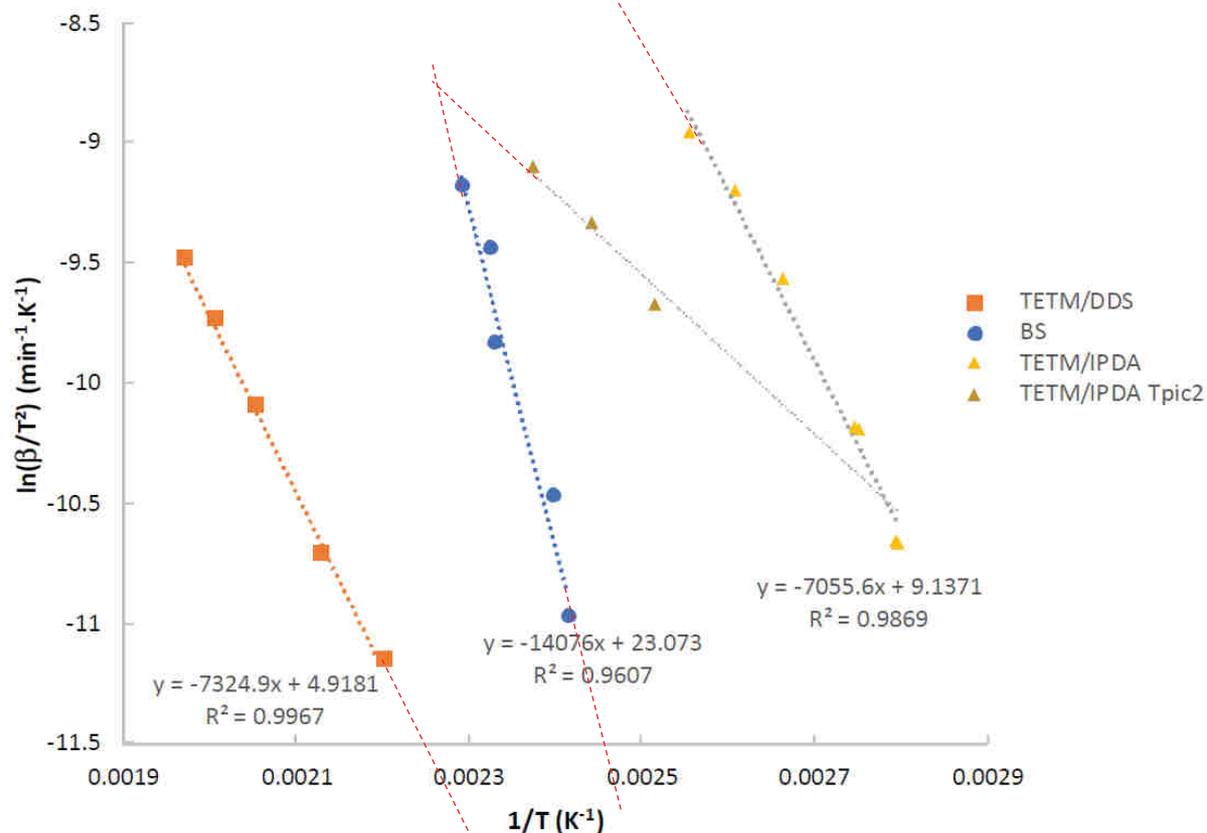


Figure 10 : Évolution des réactions de réticulation des systèmes époxy et de décomposition du BS selon la vitesse de chauffe par la méthode de Kissinger [1].

En effet pour confirmer ces tendances, dans le cadre de ces travaux, des mélanges [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS] ont été réalisés. Une vitesse de chauffe lente, et donc un faible apport énergétique, permet de promouvoir la simultanéité des réactions de décomposition et de réticulation pour les systèmes [TETM/DDS+BS]. Cependant, la réticulation est par conséquent lente et le gaz a le temps de s'échapper alors que la résine est encore liquide. Un apport énergétique plus important accélère la diffusion de gaz et provoque le phénomène de coalescence des bulles. Pour la mousse [TETM/IPDA+BS], c'est l'inverse : une vitesse de chauffe rapide permet de faire coïncider les réactions de décomposition et de réticulation. De plus, la diffusion de gaz est réduite car la gélification du système est atteinte plus rapidement.

Lors de l'ajout de fibres dans les deux mousses [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS], on observe des différences de structures. Avec la mousse [TETM/DDS+BS], la structure est très hétérogène, aussi bien au niveau de la répartition des bulles que de la répartition des fibres, tandis qu'avec la mousse [TETM/IPDA+BS], la structure est plus homogène. Effectivement, le dégagement gazeux de BS se produit à un stade plus avancé pour le système [TETM/IPDA] que pour le système [TETM/DDS] : l'adhésion fibres/matrice s'est produite avant ce dégagement gazeux [1].

Nous souhaitons alors dans un premier temps déterminer un agent gonflant chimique endothermique dont la décomposition se produirait à des températures légèrement plus élevées que la réaction de réticulation du système [TETM/DDS] afin d'obtenir des résines expansées à

haute Tg et afin d'étudier l'influence de la cinétique de réticulation du système [TETM/DDS] qui est différente de celui du système [TETM/IPDA].

Dans un second temps, nous nous tournons vers le composite [TETM/IPDA+BS] renforcé de fibres de basalte qui s'est montré prometteur dans la thèse de Samira El Gazzani. Il s'agit alors de jouer sur l'adhérence fibres/matrice de ce composite afin d'améliorer sa structure. Pour cela, nous allons comparer le comportement du bullage de l'agent gonflant à proximité de différentes fibres afin d'observer l'influence de sa nature ainsi que de l'ensimage.

Phases du programme		Semaines																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Bibliographie		■	■	■	■							■	■	■			■	■			
Formation					■	■									■	■					
Résines expansées	Étude cinétique				■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■					
	Essais de fabrication							■	■	■	■	■	■	■							
	Étude rhéologique														■	■				■	■
Composites expansés	Essais de fabrication																		■	■	■
	Étude tension surface															■				■	■

Tableau 1 : Planning du projet.

4. Réalisation du projet

4.1. Étude des résines expansées

4.1.1. Introduction de nouveaux agents gonflants

Comme évoqué précédemment, nous sommes à la recherche d'un agent gonflant chimique dont la dégradation endothermique se produirait à des températures légèrement plus élevées que la réaction de réticulation du système [TETM/DDS], c'est-à-dire avec un pic endothermique autour des 200°C, afin d'obtenir une réticulation suivie d'une dégradation de gaz comme pour le système [TETM/IPDA]. Notre choix s'est alors porté sur deux substances minérales : l'hydrotalcite (HT) et le bicarbonate de potassium (BP), des composés inertes libérant des gaz et des résidus non toxiques.

L'étude du phénomène de réticulation du système [TETM/DDS] ayant déjà été réalisée par Samira El Gazzani, nous ne nous occuperons uniquement de l'étude des nouveaux agents gonflants. Nous commençons donc cette partie par une étude physico-chimique de ces deux substances.

4.1.1.1. Premier agent gonflant : l'hydrotalcite

L'hydrotalcite (HT) est un hydroxyde double lamellaire de formule : $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$. C'est un agent gonflant endothermique qui se décompose en plusieurs étapes, libérant de l'eau et du dioxyde de carbone.

Des analyses DSC (calorimétrie différentielle à balayage) anisothermes ont été effectuées à différentes vitesses de chauffe, à l'aide de la DSC Mettler Toledo DSC1. Elles confirment le caractère endothermique de l'hydrotalcite (Figure 11). Par ailleurs, plus la montée en température est rapide, plus le flux de chaleur libéré est important (Tableau 2).

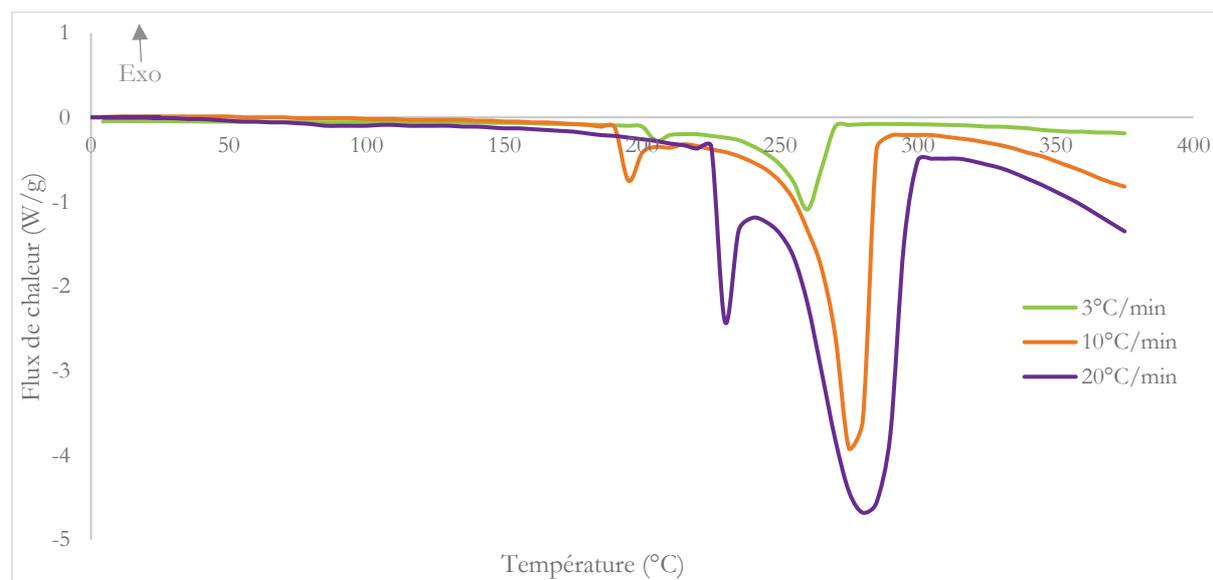


Figure 11 : Analyses DSC anisothermes de l'hydrotalcite à différentes vitesses de chauffe.

Vitesse de chauffe	3°C/min	10°C/min	20°C/min
ΔH_{tot} (J/g)	486 ± 5	539 ± 5	468 ± 5
T_{Pic} (°C)	284 ± 2	302 ± 5	303 ± 0,5
T_i - T_f (°C)	195 - 270	190 - 295	225 - 305

Tableau 2 : Enthalpies de décomposition endothermiques, températures à l'extremum, températures de début (T_i) et de fin (T_f) de réaction de l'hydrotalcite à différentes vitesses de chauffe – 2 échantillons par vitesse.

Cependant les premiers résultats permettent d'observer un petit pic précédant le grand pic de dégradation endothermique. Nous avons fait l'hypothèse que ce pic était provoqué par un choc thermique pouvant se produire lors de l'analyse, à cause d'une forte pression provoquée par l'eau qui essaie de se dégager lors de changement d'état (évaporation). Nous avons donc mis en place un protocole de séchage à suivre avant toute analyse : les échantillons de poudre d'hydrotalcite sont placés dans des coupelles en aluminium dans une étuve à 120°C pendant 30 minutes. La température est ensuite abaissée de façon progressive pour prévenir la condensation d'eau contre les parois de la coupelle qui pourrait se produire en cas de changement de température brusque. Les échantillons sont placés dans un dessiccateur jusqu'à utilisation. Pour les essais de DSC, nous utilisons des capsules serties que nous perçons pour permettre au gaz de s'échapper. En utilisant ce protocole, le petit pic endothermique disparaît et nous obtenons des courbes reproductibles (Figure 12). Pour la suite du projet, tous nos échantillons d'hydrotalcite seront donc séchés.

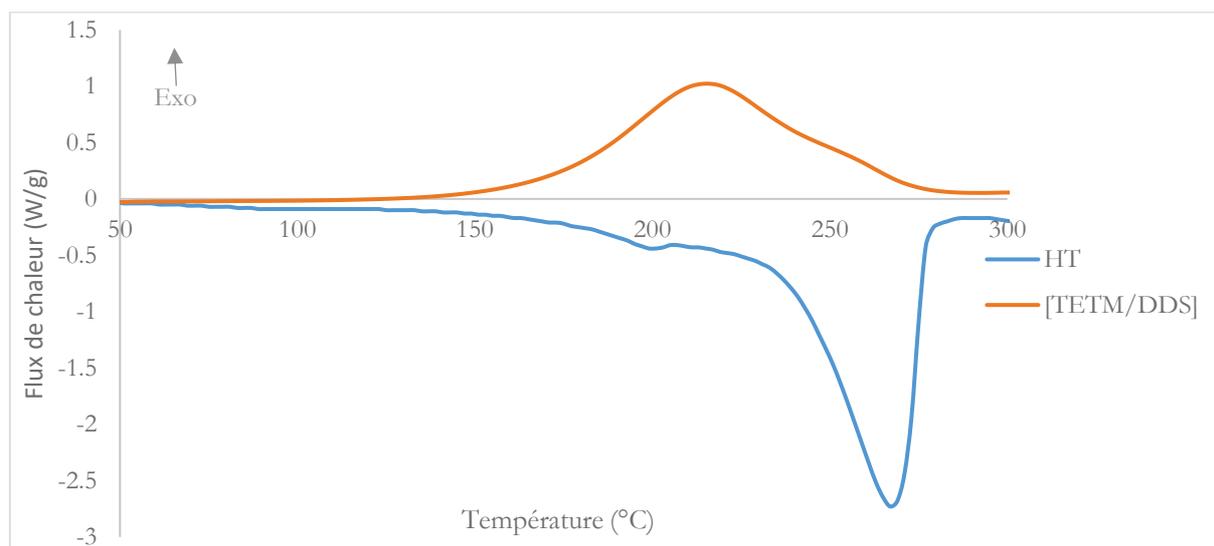


Figure 12 : Analyses DSC anisothermes de l'hydrotalcite séché et du système [TETM/DDS]* à 10°C/min. *[1]

Vitesse de chauffe	10°C/min
ΔH_{tot} (J/g)	512 ± 5
T_{Pic} (°C)	272 ± 4
T_i - T_f (°C)	213 - 291

Tableau 3 : Enthalpie de décomposition, température à l'extremum, températures de début (T_i) et de fin (T_f) de réaction de l'hydrotalcite séché à 10°C/min – 4 échantillons.

Afin d'observer le comportement thermique de l'hydrotalcite et de déterminer sa température de décomposition, nous avons opté pour un essai de TGA (analyse thermogravimétrique) anisotherme à 10°C/min, effectué avec la TGA Mettler Toledo TGA1. La Figure 13 nous permet d'observer que la dégradation s'effectue en trois étapes. D'après plusieurs écrits sur la décomposition thermique de l'hydrotalcite [2], [3], nous pouvons déduire que la première étape, qui fait perdre 12% de sa masse à l'agent, correspond à un dégagement d'eau. A partir de 250°C, les autres pertes de masse sont provoquées par la déhydroxylation, la

décarbonatation de l'hydrotalcite et par l'effondrement de ses feuillets. Seule la première étape est susceptible de nous intéresser, les autres s'effectuant à des températures trop élevées [12], [13].



En procédant au bilan massique des masses molaires, l'équation ci-dessus nous permet d'écrire :

$$M(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}) + 4 M(\text{H}_2\text{O})$$

$$M(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 603,8 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}) = 531,8 \text{ g/mol} = 88\% \times 2 M(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$$

$$4 M(\text{H}_2\text{O}) = 72 \text{ g/mol} = 12\% \times 2 M(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$$

Nous retrouvons bien les 12% de pertes massiques expérimentales correspondant au dégagement d'eau lors de la première étape de dégradation de l'hydrotalcite.

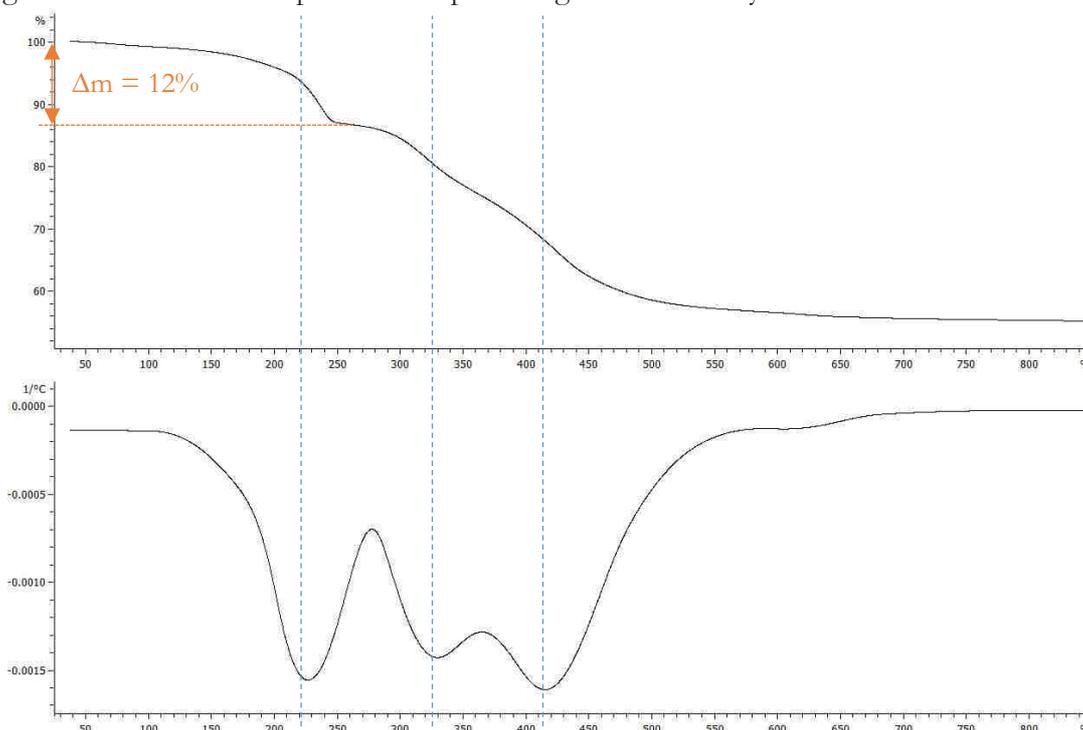


Figure 13 : TGA anisotherme de l'hydrotalcite à 10°C/min ainsi que sa dérivée par la température.

En superposant les analyses DSC du système [TETM/DDS] et celles de l'hydrotalcite, nous constatons la postériorité du phénomène de décomposition de l'hydrotalcite sur la gélification du système époxy (Figure 12). La libération de gaz a donc apparemment lieu avant ou en début de gélification. En tenant compte de la plage de températures de réticulation du système [TETM/DDS] et des résultats précédents, nous décidons d'étudier l'hydrotalcite sur une gamme de températures allant de 180 à 260°C afin de cibler la zone où les deux réactions pourraient se produire. Des analyses thermogravimétriques isothermes sont alors effectuées sur l'hydrotalcite afin de connaître les temps de moussage (Figure 14). Nous appliquons une rampe de 30 °C/min afin d'atteindre rapidement la température d'isotherme, suivi d'une isotherme de deux heures. Le temps de début de moussage est pris à une perte de masse de 2%, qui correspond à la fin de la rampe en température pour l'ensemble des cycles de chauffe, et le temps de fin de moussage correspond à une perte de masse de 12 % (temps d'arrivée à la première étape de dégradation) (Tableau 4). A 180°C, la température est trop faible et la première étape de dégradation n'est pas atteinte à la fin de l'essai. A 260°C, nous dépassons les 12% de perte de masse ; la température

semble être suffisamment élevée pour que la deuxième étape de dégradation commence à se produire.

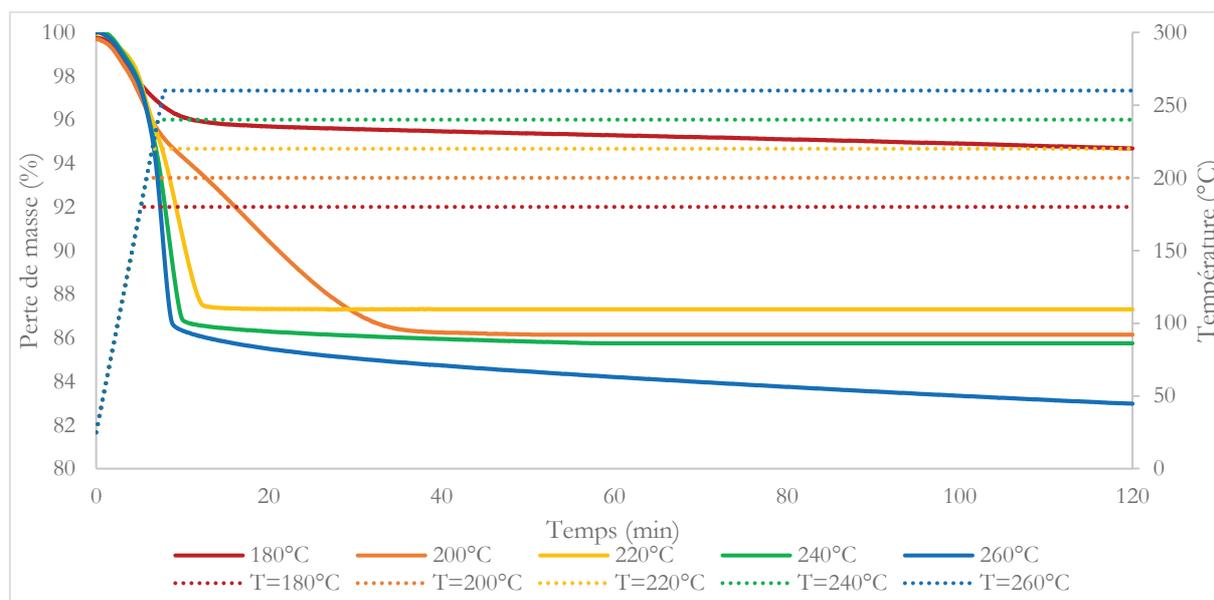


Figure 14 : TGA isothermes de l'hydrotalcite ; la montée en température est représentée en pointillés.

Isotherme	180°C	200°C	220°C	240°C	260°C
t fin de moussage	/	38 min	14 min	12 min	10 min

Tableau 4 : Temps de fin de moussage de l'hydrotalcite selon l'isotherme choisi.

Nous avons par la suite tenté des essais de fabrication de mousses [TETM/DDS+HT]. Les composants de la résine sont introduits dans les proportions massiques suivantes : 71 % de TETM pour 29 % de DDS, qui correspondent aux proportions stœchiométriques. Le système est mélangé à 180°C, afin de permettre au DDS solide de fondre (sa température de fusion étant de 177°C) [3]. Nous ajoutons ensuite 10% de la masse totale du système d'hydrotalcite au mélange après refroidissement du système [TETM/DDS] à 80°C. Cependant, l'agent gonflant se mélange difficilement au système résine-durcisseur, et après refroidissement à température ambiante, un mélange homogène n'a pas été obtenu. Deux essais cuissons ont tout de même été tentés, selon les programmes suivants : une montée jusqu'à 220°C à 10°C/min suivie d'une isotherme à 220°C pendant 30 minutes pour le premier, et une isotherme à 260°C sans montée en température pour le second (Figure 15). Les deux échantillons obtenus ont une faible épaisseur, ils sont peu ou pas moussés et présentent des particules d'hydrotalcite non mélangées. A cause de ce problème de miscibilité, nous avons abandonné l'hydrotalcite et travaillé sur le deuxième agent gonflant potentiel : le bicarbonate de potassium.



Figure 15 : Échantillons de [TETM/DDS+10%HT] : cuit avec une montée en température à 10°C/min puis isotherme à 220°C pendant 30 minutes à gauche, et cuit à 260°C pendant 30 minutes à droite.

4.1.1.2. Deuxième agent gonflant : le bicarbonate de potassium

Le bicarbonate de potassium (BP) est un sel basique, de formule chimique KHCO_3 . C'est un agent gonflant endothermique qui se décompose sous la chaleur en libérant de l'eau et du dioxyde de carbone selon l'équation ci-dessous. Le résidu obtenu est du carbonate de potassium, un solide ionique.



Tout comme pour l'hydrotalcite, nous avons mis en place un protocole de séchage pour le bicarbonate de potassium : on sèche les échantillons de poudre de BP en les plaçant dans des coupelles en aluminium, dans une étuve à 110°C pendant 30 minutes. La descente en température se fait progressivement pour éviter une éventuelle condensation, et les échantillons sont placés au dessiccateur. Les mêmes essais sont ensuite réalisés sur ce deuxième agent gonflant.

Des analyses DSC anisothermes ont été effectuées à différentes vitesses qui confirment le caractère endothermique de la décomposition du bicarbonate de potassium. Elles sont superposées sur la Figure 15 aux analyses anisothermes réalisées sur le système [TETM/DDS] par Samira El Gazzani. Nous observons qu'avec une montée en température rapide, soit un fort apport énergétique, nous obtenons des flux de chaleurs plus importants (Figure 16). Les pics de dégradation du bicarbonate de potassium sont obtenus à des températures plus faibles que ceux de l'hydrotalcite (Tableau 5). Pour des vitesses de chauffe allant jusqu'à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ils sont atteints sensiblement aux mêmes températures que les pics de réticulation du système [TETM/DDS] dont les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 6.

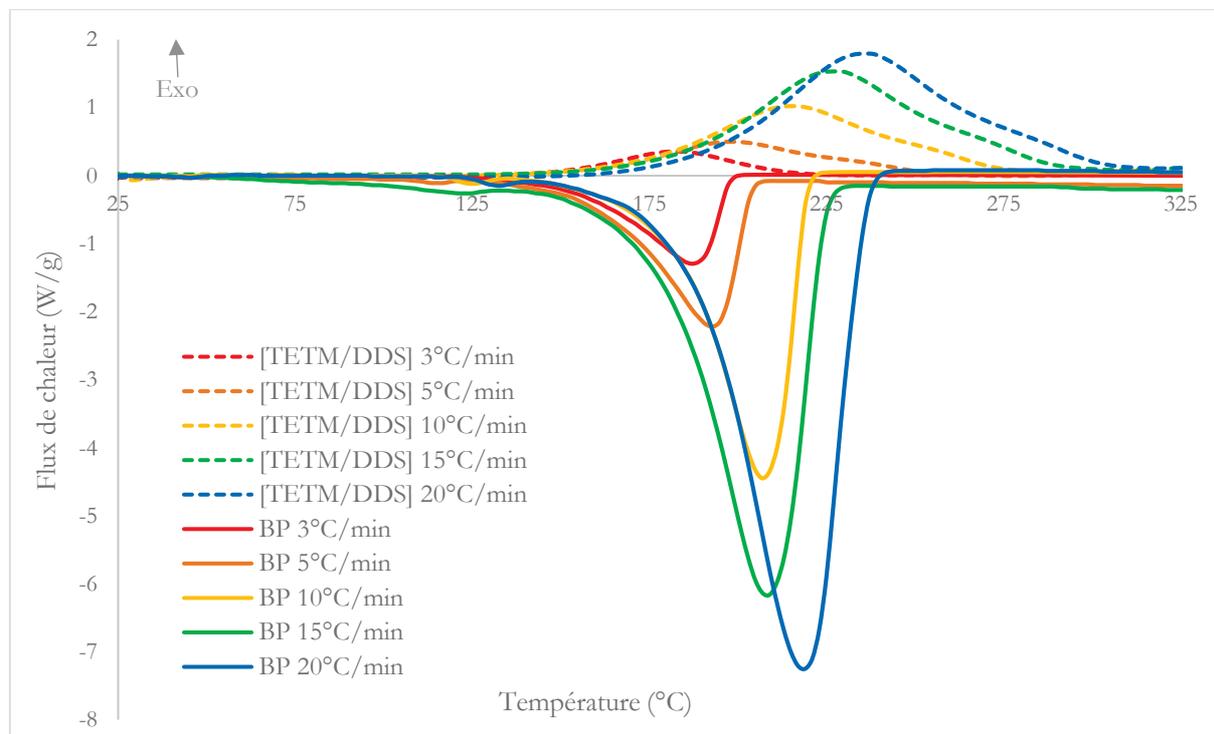


Figure 16 : Analyses DSC anisothermes du bicarbonate de potassium et du système [TETM/DDS]* à différentes vitesses de chauffe. *[1]

Vitesse de chauffe	3°C/min	5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min
ΔH_{tot} (J/g)	776 ± 5	703 ± 5	710 ± 5	714 ± 5	718 ± 5
T_{Pic} (°C)	188 ± 1	193 ± 0,5	204 ± 1	206 ± 0,5	215 ± 0,5
T_i - T_f (°C)	117 - 197	125 - 213	139 - 227	143 - 237	145 - 245

Tableau 5 : Enthalpies de décomposition, températures à l'extremum, températures de début (T_i) et de fin (T_f) de réaction du bicarbonate de potassium à différentes vitesses de chauffe – 2 échantillons par vitesse.

Vitesse de chauffe	3°C/min	5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min
ΔH_{tot} (J/g)	312 ± 3	343 ± 3	344 ± 3	358 ± 3	327 ± 3
T_{Pic} (°C)	182 ± 2	198 ± 2	215 ± 2	227 ± 2	236 ± 2
T_i - T_f (°C)	110 - 240	110 - 276	116 - 292	132 - 308	137 - 320

Tableau 6 : Enthalpies de réticulation, températures à l'extremum, températures de début (T_i) et de fin (T_f) de réaction du [TETM/DDS] à différentes vitesses de chauffe [1].

Comme précédemment, nous avons réalisé une TGA anisotherme à 10°C/min sur le bicarbonate de potassium (Figure 17). Ce dernier se dégrade en une seule étape, libérant de l'eau et du dioxyde de carbone. La perte de masse est de 31%. Nous procédons au bilan massique des masses molaires.



$$2 \text{M}(\text{KHCO}_3) = 200,2 \text{ g/mol}$$

$$\text{M}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138,2 \text{ g/mol} = 69\% \times 2 \text{M}(\text{KHCO}_3)$$

$$\text{M}(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol} = 9\% \times 2 \text{M}(\text{KHCO}_3)$$

$$\text{M}(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol} = 22\% \times 2 \text{M}(\text{KHCO}_3)$$

Nous retrouvons la perte de masse de 31% obtenue expérimentalement.

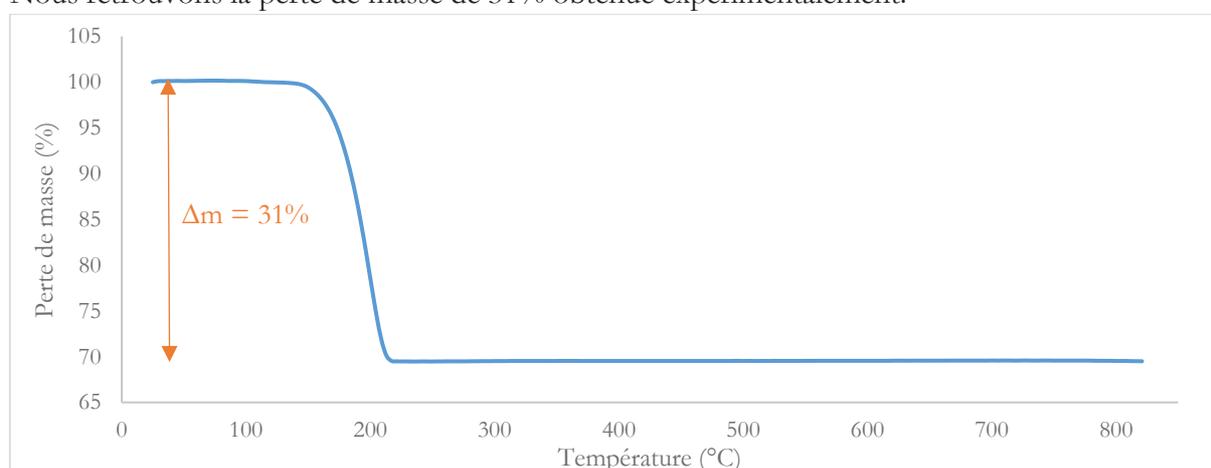


Figure 17 : TGA anisotherme du bicarbonate de potassium à 10°C/min.

Compte-tenu des résultats de DSC sur le système [TETM/DDS] [1] ainsi que de DSC et de TGA sur le bicarbonate de potassium, nous avons décidé d'étudier ce dernier sur une gamme de température allant de 140 à 240°C. Nous procédons à des TGA isothermes de deux heures à ces différentes températures afin de déterminer les temps de moussage (Figure 18). Comme précédent, l'isotherme est atteinte après une montée rapide à 30°C/min. Le temps de début de moussage est pris à une perte de masse de 2% et le temps de fin de moussage correspond à une perte de masse de 31%. Ce dernier diminue avec l'augmentation de la température (Tableau 7).

Les temps de gel du système [TETM/DDS] indiqués dans le Tableau 7 proviennent de la thèse de Samira El Gazzani [1].

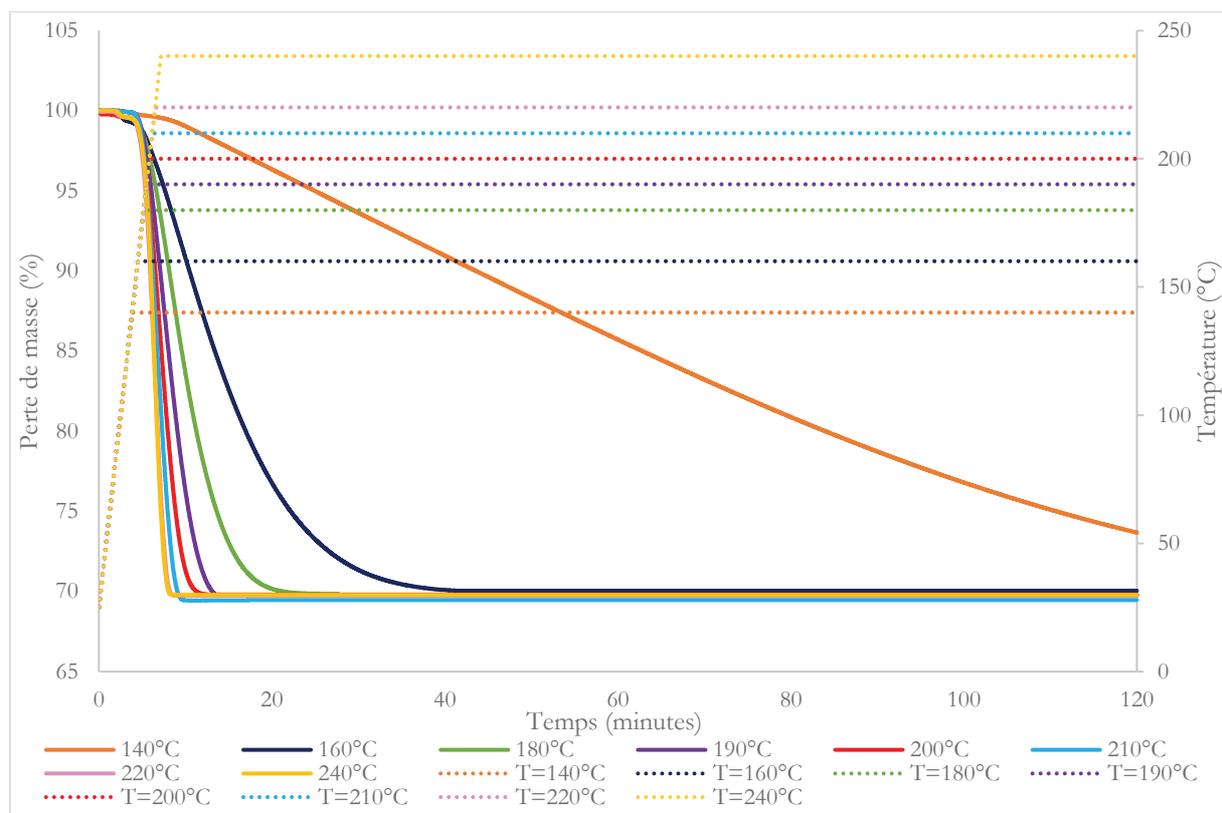


Figure 18 : TGA isothermes du bicarbonate de potassium à différentes températures ; la montée en température est représentée en pointillés.

Isotherme	140°C	160°C	180°C	190°C	200°C	210 °C	220°C	240°C
t fin de moussage	/	50 min	24 min	14 min	12 min	10 min	8 min	8 min
tgel * [TETM/DDS]	41 min	14 min	4 min	3 min	2 min	1,4 min	0,9 min	0,4 min

Tableau 7 : Temps de fin de moussage du BS et temps de gel du [TETM/DDS]. *[1]

La Figure 19 rassemble pour les différentes isothermes utilisées, les temps de début et de fin de moussage du bicarbonate de potassium, les temps de gel du système [TETM/DDS] ainsi que des photos d'échantillons de mousses [TETM/DDS+10%BP]. Ces derniers sont obtenus en mélangeant à 180°C le système époxy-amine dans des proportions stœchiométriques : 71% de TETM et 29% de DDS. Nous introduisons ensuite un pourcentage de bicarbonate de potassium égal à 10% de la masse de [TETM/DDS], que nous mélangeons au système à 80°C jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Afin d'empêcher tout début de réticulation, nous refroidissons les échantillons jusqu'à température ambiante. Ils sont par la suite introduits dans l'étuve à la température d'isotherme choisie pendant 20 minutes, ce qui correspond à une montée en température d'autant plus grande que la valeur d'isotherme est haute, conduisant à un apport énergétique plus important. La descente en température se fait par la suite de manière progressive, en laissant l'étuve refroidir, afin de ne pas endommager la structure des mousses. Les hauteurs indiquées sont les hauteurs maximales mesurées sur les échantillons.

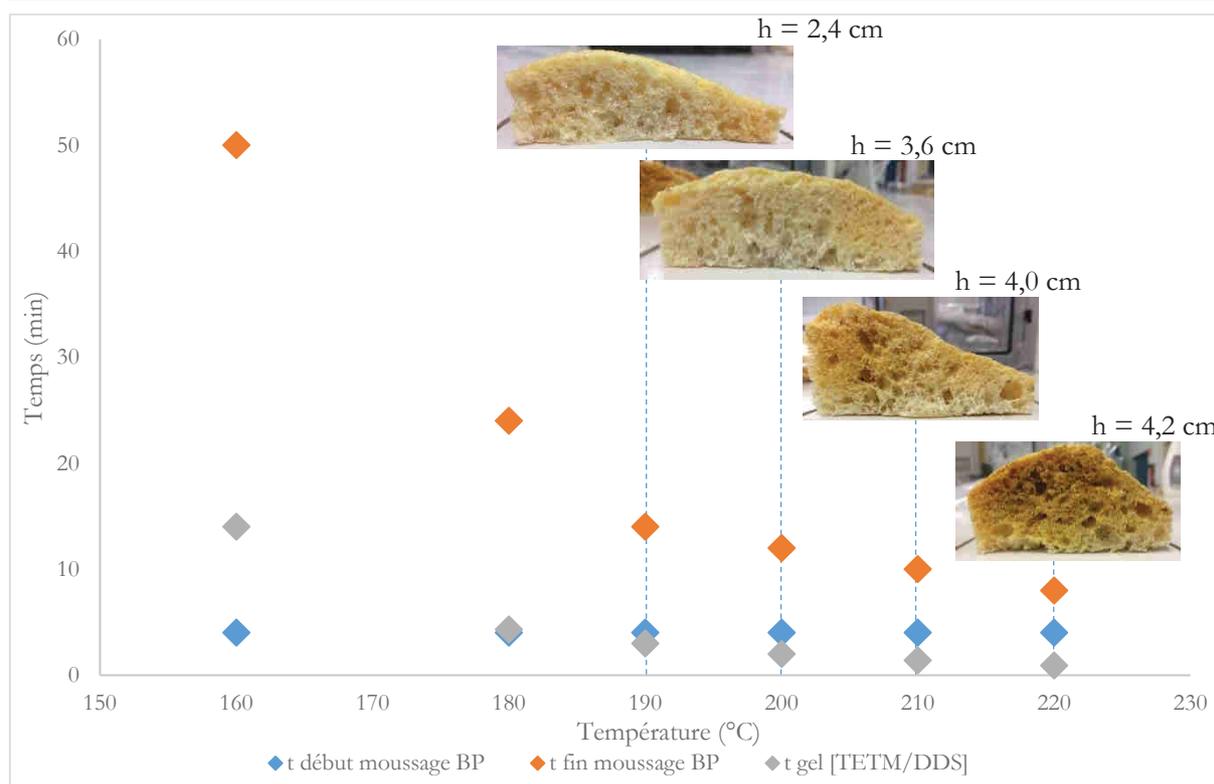


Figure 19 : Mesures des temps de moussage du BP et des temps de gel du système [TETM/DDS] : corrélation des résultats.

A $T=160^{\circ}\text{C}$ et $T=180^{\circ}\text{C}$, nous n'obtenons pas d'échantillon moussé. La température d'isotherme est inférieure aux températures de dégradation du bicarbonate de potassium. Le temps de moussage est trop long. A partir de $T=190^{\circ}\text{C}$, le temps de gel du système [TETM/DDS] est inférieur au temps de début de moussage du bicarbonate de potassium. Lorsque la dégradation de ce dernier commence, la résine a déjà gélifié c'est-à-dire que la viscosité est très élevée : le gaz ne s'échappe pas et permet de former des cellules qui restent figées dans la résine. En revanche, le moussage est entravé par cette grande viscosité et tout le gaz ne peut pas diffuser. Plus la température est élevée, plus les réactions thermiques de réticulation de la résine et d'expansion de la mousse sont importantes, comme nous avons pu le constater avec les DSC anisothermes effectuées séparément sur le bicarbonate de sodium et le système [TETM/DDS] (Figure 16). Cependant à $T=210^{\circ}\text{C}$ et $T=220^{\circ}\text{C}$, nous pouvons constater l'apparition de zones brunies, provoquées par une forte inertie thermique. L'échantillon réticulé à $T=200^{\circ}\text{C}$ est le meilleur compromis, car le moussage est conséquent, la structure est relativement homogène et nous n'observons pas de zone brunie.

Afin d'observer l'influence du pourcentage d'agent gonflant, différents mélanges [TETM/DDS+BP] ont été fabriqués en faisant varier le taux massique de bicarbonate de potassium de 1% à 50% par rapport à la masse totale de [TETM/DDS]. Nous procédons au même protocole que précédemment. La masse du système [TETM/DDS] reste la même, seule la masse d'agent gonflant varie. Les mélanges sont ensuite introduits dans une étuve à 200°C pendant 20 minutes, puis refroidis progressivement. Tout comme précédemment, les hauteurs indiquées sont mesurées au point culminant de chaque échantillon. L'épaisseur des échantillons augmente avec l'augmentation du pourcentage d'agent gonflant. Les photographies sont regroupées dans le Tableau 8.

A 1% de BP en masse, le moussage est faible et la répartition des cellules est hétérogène. A 30% et 50% de BP en masse, nous pouvons observer la présence de grosses cellules. Le pourcentage d'agent gonflant influe sur la taille, la répartition et le phénomène de coalescence des bulles, comme confirmé dans la littérature [1], [5], [9], [10].

1% BP h = 0,5 cm	5% BP h = 2,5 cm	10% BP h = 3,6 cm
		
20% BP h = 4,2 cm	30% BP h = 5,4 cm	50% BP h = 6,2 cm
		

Tableau 8 : Photographies des mousses du mélange [TETM/DDS+BP] contenant différents pourcentages de BP.

4.1.2. Suivi cinétique de la réaction de réticulation dans le mélange [TETM/DDS+BP]

Le phénomène de réticulation du [TETM/DDS] a été étudié par Samira El Gazzani, tandis que nous venons d'étudier le phénomène de dégradation du bicarbonate de potassium. Elle a montré que les deux phénomènes influent l'un sur l'autre. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement thermique des échantillons de [TETM/DDS+10%BP]. La Figure 20 rassemble les essais de DSC effectués sur ces derniers à différentes vitesses de chauffe. Une vitesse de chauffe rapide permet de rapprocher les phénomènes de réticulation du système [TETM/DDS] et de dégradation du BP. Nous pouvons aussi constater que la dégradation du bicarbonate de potassium dans le mélange se produit toujours dans la même zone de températures quelle que soit la vitesse de chauffe comparativement aux pics endothermiques dont la température maximale augmente avec la vitesse de chauffe (Figure 16). Cette température stable peut s'expliquer par la mauvaise conductivité thermique d'une résine polymérique telle que le système époxy [TETM/DDS]. A des vitesses de 10, 15 et 20°C/min, la dégradation du bicarbonate de potassium – identifiable par le pic endothermique – se produit en même temps que la réticulation. Plus la vitesse est élevée, plus le dégagement gazeux est important. A des vitesses faibles (3 et 5°C/min), le pic exothermique est peu perturbé par ce dégagement de gaz, qui se termine avant gélification du réseau. Tout comme pour le système [TETM/IPDA+BS] étudié par Samira El Gazzani, et contrairement au système [TETM/DDS+BS], une vitesse de chauffe élevée permet de rapprocher les deux phénomènes. Un apport énergétique important permet aussi d'atteindre rapidement la gélification et limiter l'échappement de gaz (Figure 21).

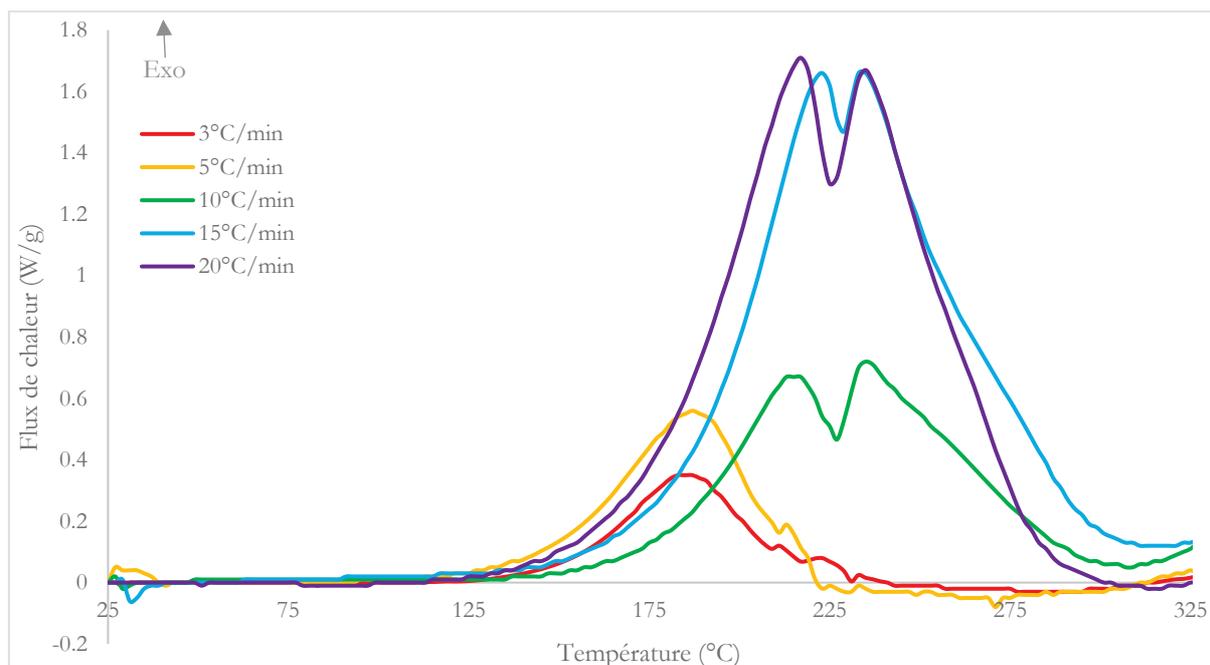


Figure 20 : Analyses DSC anisothermes du système [TETM/DDS+10%BP] à différentes vitesses de chauffe.

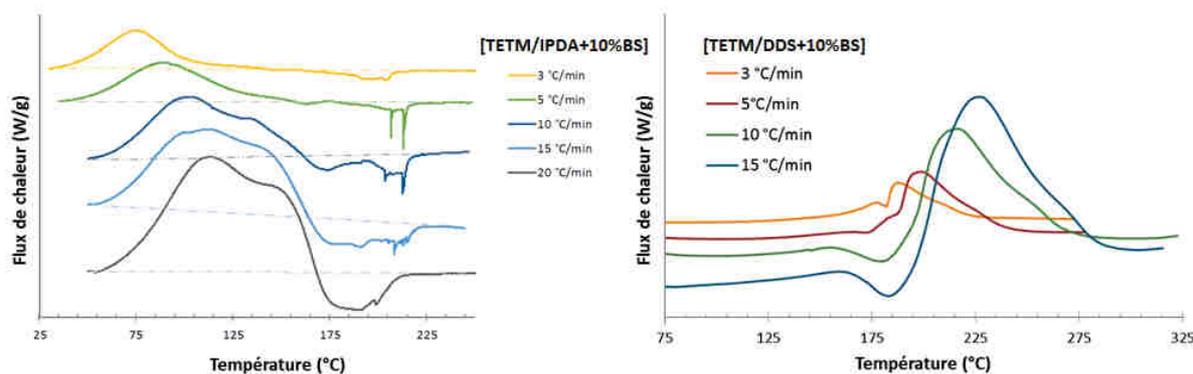


Figure 21 : Analyses DSC anisothermes des systèmes [TETM/IPDA+10%BS] (à gauche) et [TETM/DDS+10%BS] (à droite) à différentes vitesses de chauffe [1].

En revanche, la morphologie des mousses [TETM/DDS+BP] est plus proche de celle des mousses [TETM/DDS+BS] que celle des mousses [TETM/IPDA+BS], qui est homogène et composée de petites cellules (Tableau 9). Des observations au MEB (microscope électronique à balayage) ont été effectuées sur ces trois échantillons afin d'observer leur structure microscopique. Les mousses n'ont pas été métallisées. La pression variable (VP) est fixée à 30 Pa et le faisceau d'électrons incidents à 10 kV. La mousse [TETM/IPDA+BS] est constituée de pores ouverts de forme polyédrique d'environ 500 μ m de diamètre. La structure de la mousse [TETM/DDS+BS] est plus chaotique, hétérogène. La porosité est ouverte mais les contours des cellules ne sont pas clairement identifiables. Quant à la mousse [TETM/DDS+BP], celle-ci est hétérogène et constituée de grosses cellules entourées de petites. Nous rappelons qu'en se référant aux équations de Laplace et à la mécanique des milieux continus dans le cas d'un écoulement newtonien [1] :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad \sigma = \eta \times \dot{\gamma} \quad \text{Équations 1 et 2}$$

Il apparaît qu'un moussage se stabilise quand : $\sigma = \Delta P$. Nous pouvons donc penser que l'hétérogénéité du moussage serait influencée par la cinétique de réticulation et donc par

conséquent par la variation de la viscosité et de la viscoélasticité de la résine durant la cuisson. La prochaine étape consiste à étudier et comparer cette variation de viscosité pour les deux systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA].

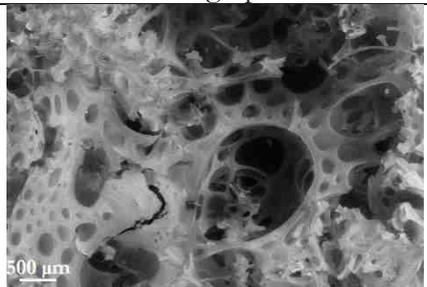
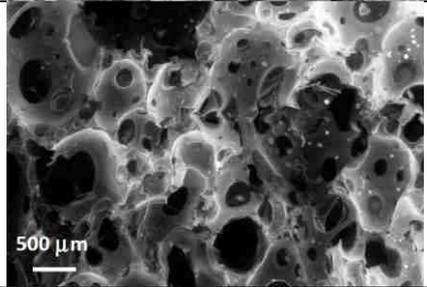
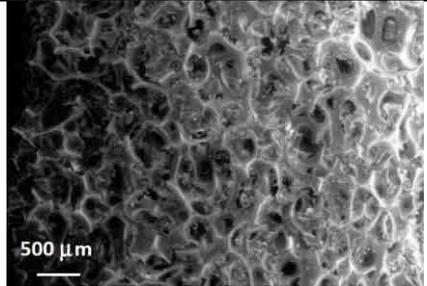
Échantillon	Photographie	Micrographie
[TETM/DDS+10%BP] 200°C/20 min		
[TETM/DDS+10%BS] 160°C/1h *		
[TETM/IPDA+10%BS] 120°C/1h *		

Tableau 9 : Comparaison de la morphologie des mousses [TETM/DDS+10%BP], [TETM/DDS+10%BS] et [TETM/IPDA+10%BS]. *[1]

4.1.3. Comparaison des gélifications des systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA]

L'étude de la gélification du système [TETM/DDS] ayant déjà été réalisée par Samira El Gazzani, nous ne nous occupons que du système [TETM/IPDA]. La détermination des temps de gel en fonction d'une isotherme donnée s'effectue par viscosimétrie, en utilisant le rhéomètre Anton Paar CTD 450. A l'aide de plateaux parallèles, on applique un taux de cisaillement permanent $\dot{\gamma}$, jusqu'à atteinte d'une viscosité « infinie ». Les mélanges de [TETM/IPDA] sont effectués à 40°C, dans les proportions stœchiométriques suivantes : 78% de TETM et 22% d'IPDA. Les échantillons sont ensuite refroidis jusqu'à température ambiante afin d'empêcher la réticulation de se produire.

Dans un premier temps, il faut déterminer un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ situé dans un régime de viscosité linéaire. On effectue alors des essais de viscosité en fonction du taux de cisaillement $\eta=f(\dot{\gamma})$ pour chaque isotherme, afin de fixer un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour lequel la viscosité est constante (Figure 22).

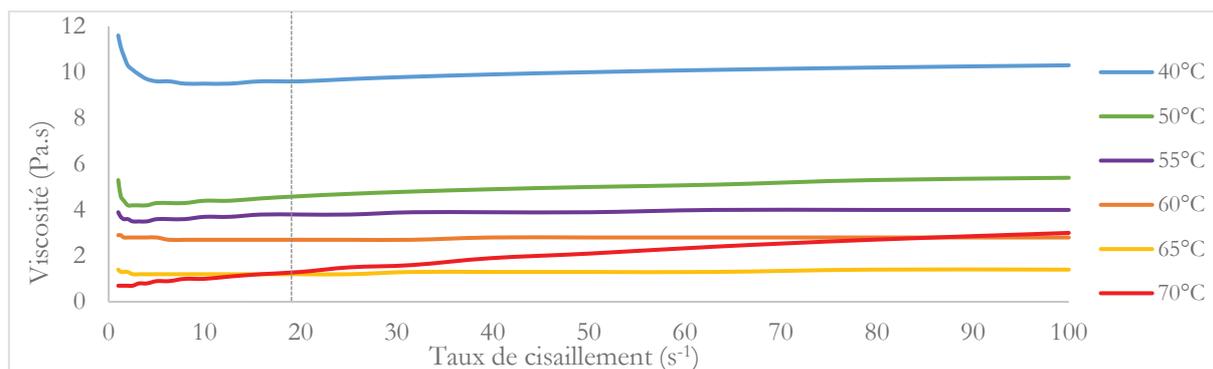


Figure 22 : Mesure de la viscosité du système [TETM/IPDA] en fonction du taux de cisaillement pour différentes isothermes.

Dans un second temps, on effectue les essais de viscosité en fonction du temps $\eta=f(t)$ pour chaque isotherme. Le taux de cisaillement déterminé précédemment est égal à 20 s^{-1} pour tous les essais. Le temps de gel est relevé à l'intersection de la tangente à la courbe lorsqu'elle diverge avec l'axe des abscisses. Nous pouvons observer qu'il dépend fortement de la température d'isotherme (Figure 23 et Tableau 10).

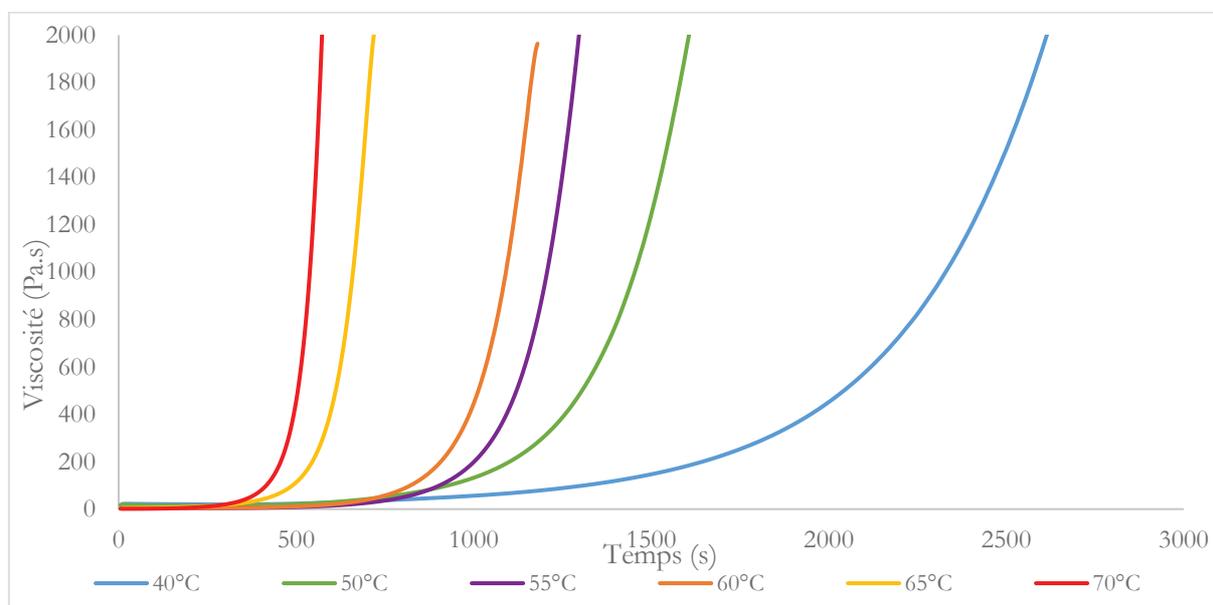


Figure 23 : Analyse cinétique viscosimétrique du mélange [TETM/IPDA] à différentes températures, pour $\dot{\gamma}=20\text{s}^{-1}$.

Isotherme (°C)	40°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C
t_{gel} (min)	$34,84 \pm 1,45$	$21,04 \pm 0,81$	$20,14 \pm 1,50$	$17,12 \pm 0,61$	$9,66 \pm 0,30$	$8,31 \pm 0,02$

Tableau 10 : Temps de gel du système [TETM/IPDA] en fonction de la température d'isotherme – 3 échantillons par isotherme.

Nous souhaitons maintenant comparer les comportements viscoélastiques des systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA]. Les temps de gel du système [TETM/DDS] ont été préalablement déterminés par Samira El Gazzani. Les plages de températures de ces deux systèmes étant très éloignées, il est nécessaire de chercher une méthode de comparaison. En considérant que le degré de conversion au point de gel est toujours le même, les temps de gel suivent une loi d'Arrhenius de la forme :

$$t_{gel} = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 4}$$

Avec t_{gel} le temps de gel en secondes, A une constante d'Arrhenius, E_a l'énergie d'activation de la gélification en J/mol, R la constante des gaz parfaits $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et T la température en kelvins.

On peut modéliser sous forme de droite le lien entre la température de réticulation et le temps de gel grâce la relation suivante [14], [15], [16] :

$$\ln(t_{gel}) = \frac{E_a}{RT} + \text{constante} \quad \text{Équation 5}$$

Où E_a/R est le coefficient directeur de la droite de la forme $y=ax+b$ (Figure 24).

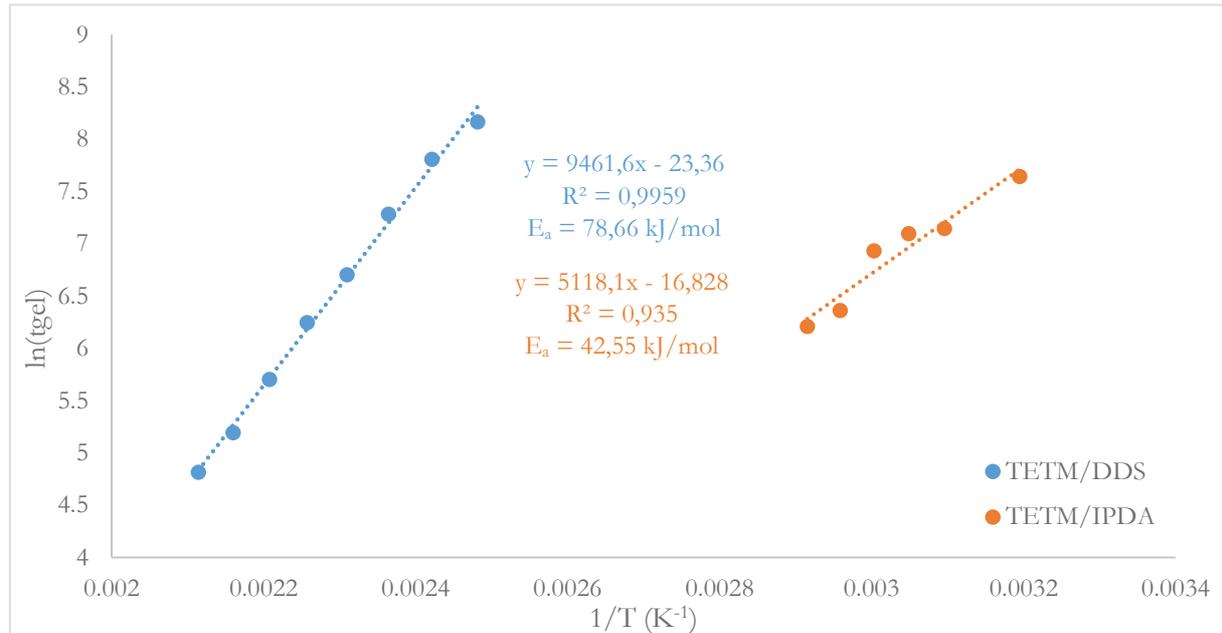


Figure 24 : Évolution de $\ln(t_{gel})$ en fonction de $1/T$ pour les systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA].

Nous pouvons alors calculer l'énergie d'activation E_a de la gélification des deux systèmes époxy : 78,66 kJ/mol pour le système [TETM/DDS] et 42,55 kJ/mol pour le système [TETM/IPDA]. L'équation 4 montre que l'énergie d'activation représente la vitesse du processus de gélification en fonction de l'inverse de la température, donc de la température. Il apparaît clairement que le système [TETM/DDS] gélifie plus rapidement que le système [TETM/IPDA]. L'équilibre entre cinétique de réticulation et de moussage afin d'atteindre l'équilibre $\sigma = \Delta P$ propre à un moussage optimisé est donc plus difficile à atteindre pour le système TETM/DDS. Ce résultat permet d'expliquer une plus grande homogénéité des mousses à base d'IPDA. De plus, l'évolution viscoélastique du système [TETM/IPDA] durant la formation du réseau étant plus lente, nous pouvons espérer une mousse de plus grande stabilité thermodynamique et donc développant peu de contraintes résiduelles dues au processus de moussage.

4.2. Étude des composites allégés à renforts fibreux

4.2.1. Mise en œuvre de composites, observation et comparaison

Samira El Gazzani a mis en œuvre les composites [TETM/DDS+10%BS] et [TETM/IPDA+10%BS] renforcés de 10% massiques de fibres courtes de basalte, tandis que nous nous sommes chargés du composite [TETM/DDS+10%BP] renforcé de 10% massiques de fibres courtes de basalte. Ces fibres sont tirées d'un feutre puis découpées à une longueur d'environ 5

mm avant d'être étuvées pendant 2h à 150°C. Le Tableau 11 regroupe les photographies et micrographies MEB réalisées pour ces trois systèmes.

Avec le mélange [TETM/IPDA+BS], la répartition des cellules et des fibres est relativement homogène. La dégradation du bicarbonate de sodium se déroulant à un stade avancé de la réticulation (Figure 21), l'adhésion fibres/matrice a déjà eu lieu. Nous observons des fibres mouillées entourées de pores, formant une sorte de toile (zones entourées Tableau 12 a-b). Le phénomène de nucléation hétérogène est donc limité. C'est le contraire avec le mélange [TETM/DDS+BS] où le dégagement gazeux se produit avant que l'adhésion fibres/matrice ne se soit faite (Figure 21). Nous pouvons effectivement constater la présence de fibres non imprégnées de résine par endroits (zones entourées Tableau 12 c-d). La coalescence des bulles à proximité des fibres est très marquée, et on obtient une structure hétérogène en termes de taille et de répartition des cellules [1]. Quant à notre système [TETM/DDS+BP] où la décomposition du bicarbonate de potassium s'effectue également à un stade avancé de la réticulation (Figure 20), nous ne remarquons pas de coalescence importante des bulles à proximité des fibres, les cellules sont au contraire de petite taille, environ 200 µm (Tableau 11). Tout comme pour la mousse renforcée [TETM/IPDA+BS], la gélification et l'adhésion fibres/matrice se sont produites avant ou au début du moussage. Les fibres sont alors bien imprégnées de résine et n'agissent pas comme agents de nucléation pour les cellules (zones entourées Tableau 12 e-f).

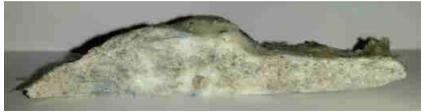
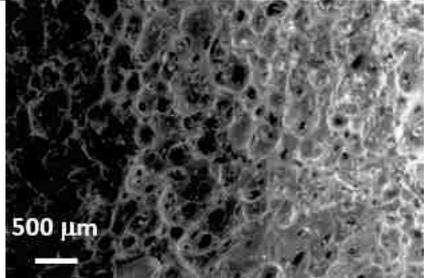
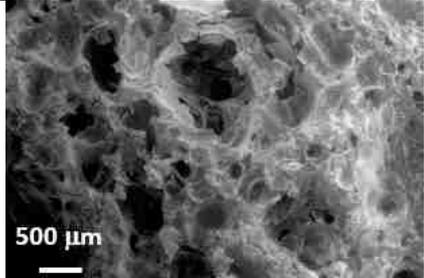
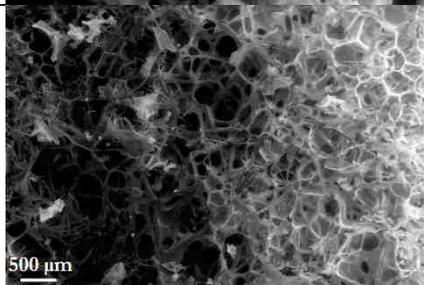
Échantillon	Photographie	Micrographie
[TETM/IPDA+10%BS] + 10% fibres de basalte Cuisson à 95°C *		
[TETM/DDS+10%BS] + 10% fibres de basalte Cuisson à 160°C *		
[TETM/DDS+10%BP] + 10% fibres de basalte Cuisson à 200°C		

Tableau 11 : Photographies et micrographies des composites [TETM/DDS+10%BP], [TETM/DDS+10%BS] et [TETM/IPDA+10%BS], renforcées de 10% massiques de fibres de basalte. *[1]

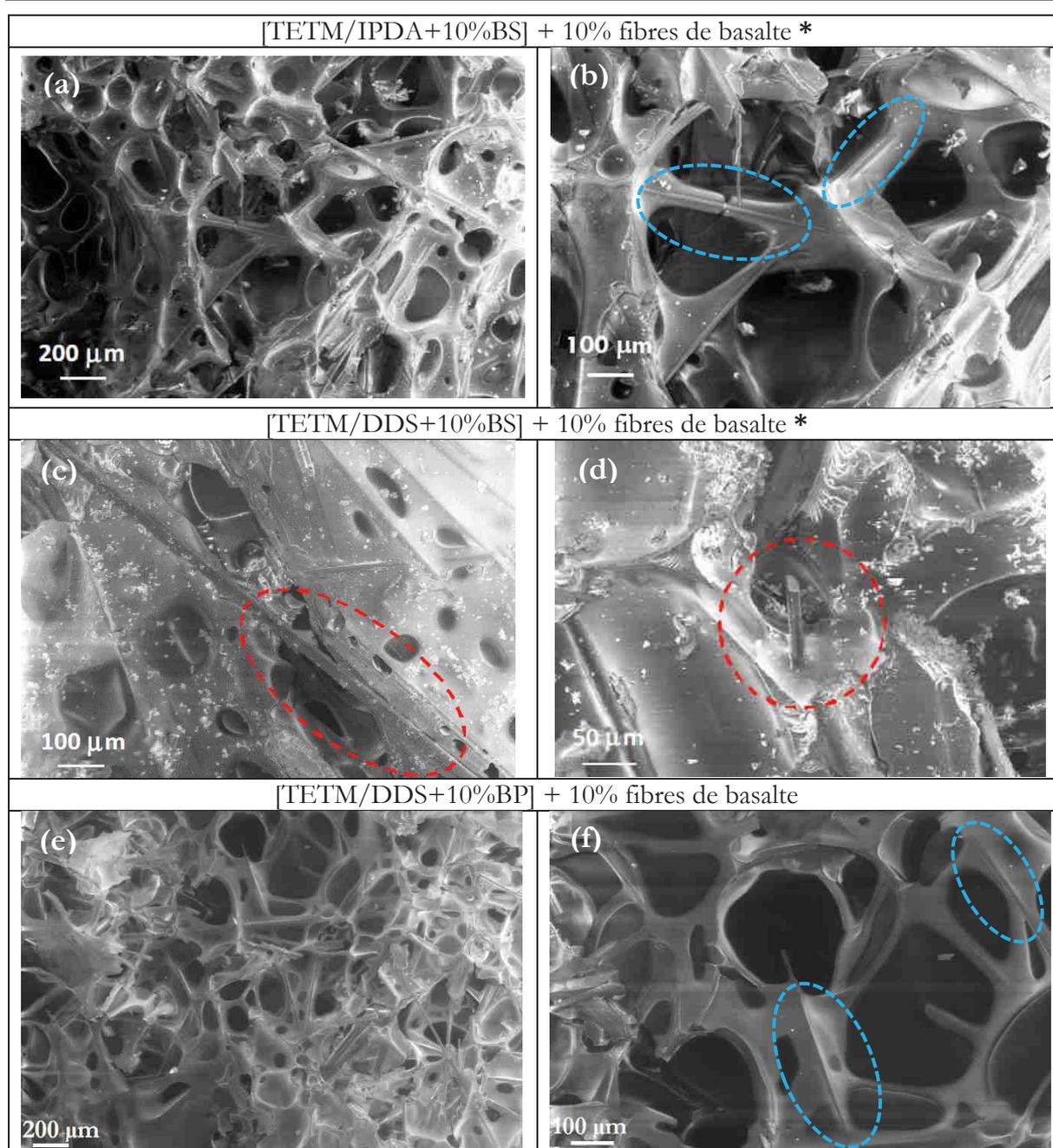


Tableau 12 : Observations MEB de l'adhésion fibres/matrice des composites [TETM/DDS+BP], [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS] renforcés de 10% de fibres de basalte. *[1]

4.2.2. Étude préliminaire du bullage de l'agent gonflant au voisinage d'une fibre

Il est connu que lorsque certaines fibres telles que le verre ou le basalte sont en contact avec les bulles, elles augmentent la proportion de nucléation hétérogène. De plus l'augmentation de la viscosité due au mélange résine/fibres va réduire la diffusion du gaz conduisant à une diminution de la taille moyenne des pores (Tableau 13).

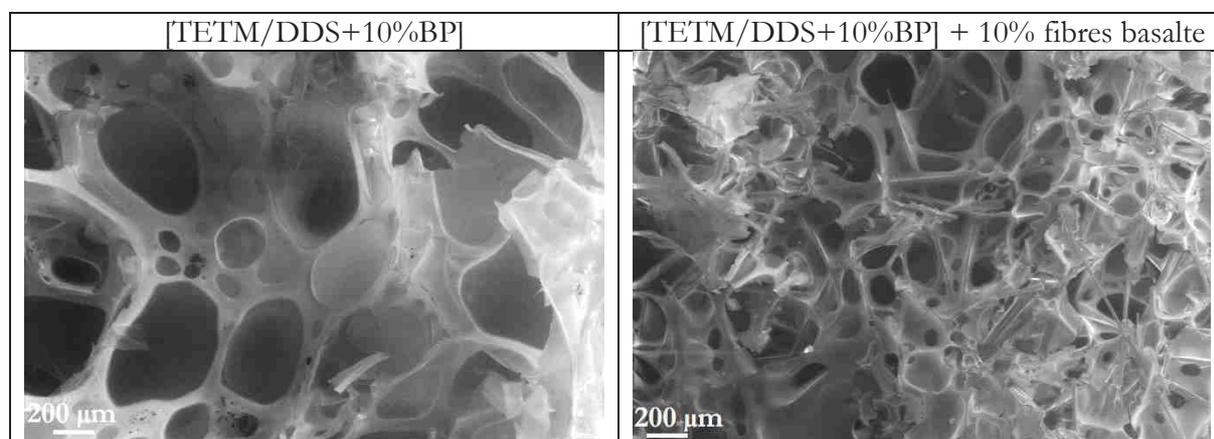


Tableau 13 : Observations MEB d'une mousse [TETM/DDS+10%BP] et de son homologue renforcé de 10% de fibres de basalte.

Nous souhaitons alors observer la formation et le placement de bulles lors de la décomposition du bicarbonate de potassium dans la résine à proximité de fibres. Pour cela, nous avons mis en place des cuves à parois en verre dans lesquelles sont fixées des fibres (Figure 25). Une fibre est tendue à l'aide de deux clous à quelques millimètres au-dessus d'une plaque en verre. Trois entretoises sont placées sur la plaque et permettent de fixer une épaisseur à la cuve. Nous venons ensuite déposer de la résine silicone HT sur trois des longueurs de la plaque avant de placer la deuxième plaque en verre : après réticulation de la résine, nous obtenons alors une cuve étanche et résistante à haute température. Différentes fibres de verre – dont la composition est très proche du basalte – sont comparées afin d'observer leur influence sur le bullage : ensimées ou non ensimées. Les fibres de verre non ensimées sont obtenues par calcination à 625°C pendant 30 minutes de fibres de verre ensimées.



Figure 25 : Une cuve d'observation du bullage au voisinage d'une fibre.

Nous remplissons ensuite cette cuve de résine mélangée à de l'agent gonflant. Afin de faciliter les essais, nous utilisons dans un premier temps un pré-polymère époxyde aliphatique transparent fluide à température ambiante : le *triglycidylether de trimethylolpropane* (TGETMP). En effet, la résine TETM n'est pas fluide à température ambiante, ce qui complique le remplissage des cuves. Les observations sont effectuées à 160°C. Les cuves ont été filmées pendant la décomposition du bicarbonate de potassium. Des clichés ont été pris à différents instants et sont regroupés dans le Tableau 14.

Avec les fibres de verre ensimées, nous constatons la formation lente de nombreuses petites bulles tout le long de la fibre. Le bullage autour des fibres non ensimées se fait en deux temps : d'abord la création de petites bulles (Tableau 14 à $t=2-6\text{min}$) qui dans un second temps coalescent entre-elles à l'interface fibre/résine (Tableau 14 à $t=10\text{min}$). Il semblerait aussi que les bulles se décrochent plus rapidement des fibres ensimées pour remonter à la surface de la cuve.

Ces deux constatations viennent appuyer le rôle de l'ensimage qui a pour objectif d'améliorer la mouillabilité entre la fibre et la résine, et donc son adhésion. Nous comprenons alors qu'il empêche la formation de grosses bulles à l'interface fibre/matrice et que les petites bulles qui cependant se forment sont plus rapidement éjectées de l'interface.

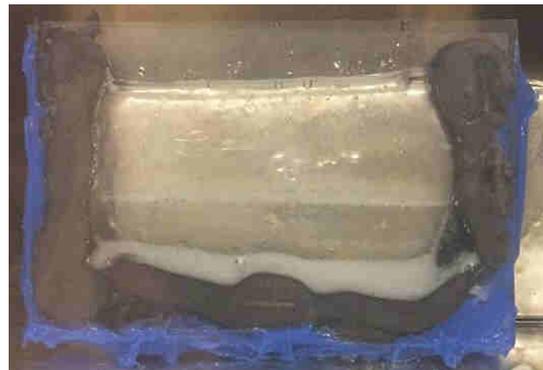
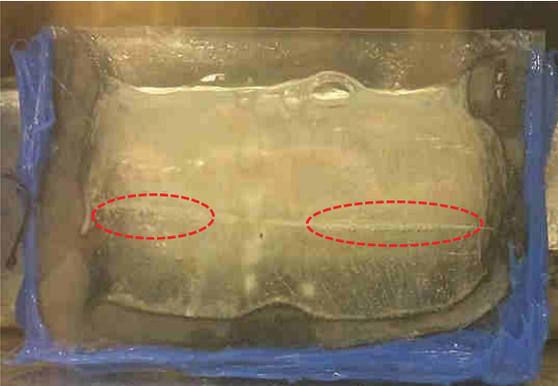
Fibre de verre ensimées t = 0 min	Fibres de verre non ensimées t = 0 min
	
<p>t = 2 min</p> 	<p>t = 2 min</p> 
<p>t = 6 min</p> 	<p>t = 6 min</p> 
<p>t = 10 min</p> 	<p>t = 10 min</p> 

Tableau 14 : Observation du bullage du bicarbonate de potassium à proximité d'une fibre de verre dans la résine TGETMP à 160°C, à différents instants.

5. Conclusion

Ce projet de fin d'études nous a permis d'observer l'influence de l'ordre des réactions de réticulation du système époxy-amine et de décomposition de l'agent gonflant sur le moussage de la résine expansée, par l'utilisation d'une nouvelle substance : le bicarbonate de potassium. Après une caractérisation thermique de ce dernier par DSC et TGA, nous avons étudié le système complet [TETM/DDS+BP]. Cette étude a confirmé l'impact d'une vitesse de chauffe rapide – c'est-à-dire un apport énergétique important – sur le rapprochement des phénomènes de réticulation et de décomposition. En effet, l'augmentation de la vitesse de chauffe permet de faire coïncider ces deux phénomènes. Ceci est également le cas pour le système [TETM/IPDA+BS]. En revanche, malgré un ordre des réactions cinétiques similaire, une gélification rapide et une perte de gaz limitée, la structure des deux résines expansées reste relativement différente. Avec le mélange [TETM/DDS+BP], la structure n'est pas aussi homogène et les pores ne sont pas aussi petites qu'avec la mousse [TETM/IPDA+BS], et elle se rapproche de la structure du [TETM/DDS+BS].

Nous avons donc supposé que le comportement viscoélastique des résines influait également sur le moussage. En effectuant une étude de la gélification sur les deux systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA], nous avons déterminé leur temps de gel et calculé leur énergie d'activation de la gélification. Nous concluons que le système [TETM/DDS] gélifie plus rapidement, expliquant une plus forte hétérogénéité.

Avec les systèmes [TETM/DDS+BP] et [TETM/IPDA+BS] renforcés de fibres, nous constatons par MEB une bonne adhésion fibres/matrice. Effectivement, l'adhésion fibres/matrice se fait avant le moussage et la nucléation, ce qui crée une barrière entre la fibre et les bulles. De ce fait, elles ne sont pas en contact avec les fibres, qui n'agissent alors pas comme un agent de nucléation qui serait responsable de nucléation hétérogène – comme pour le cas du [TETM/DDS+BS] renforcé de fibres où des fibres ne sont pas imprégnées.

En ajoutant des fibres, nous avons observé une diminution de la taille moyenne des cellules. C'est pourquoi, nous avons décidé d'observer l'évolution du bullage. L'observation du bullage de l'agent gonflant dans la résine à proximité d'une fibre nous a permis de constater l'influence de la nature de cette dernière ainsi que du traitement qu'elle a subi. Effectivement, la nucléation des cellules des mousses expansées à proximité d'une fibre dépend de sa tension de surface. Avec des fibres de verre ensimées – dont la composition est proche des fibres de basalte – nous observons la formation de bulles très fines, alors qu'avec des fibres de verre non ensimées, celles-ci coalescent et forment des bulles de plus grande taille. L'ensimage lorsqu'il est présent sur la fibre permet d'assurer la mouillabilité entre la fibre et la résine, et donc son adhésion.

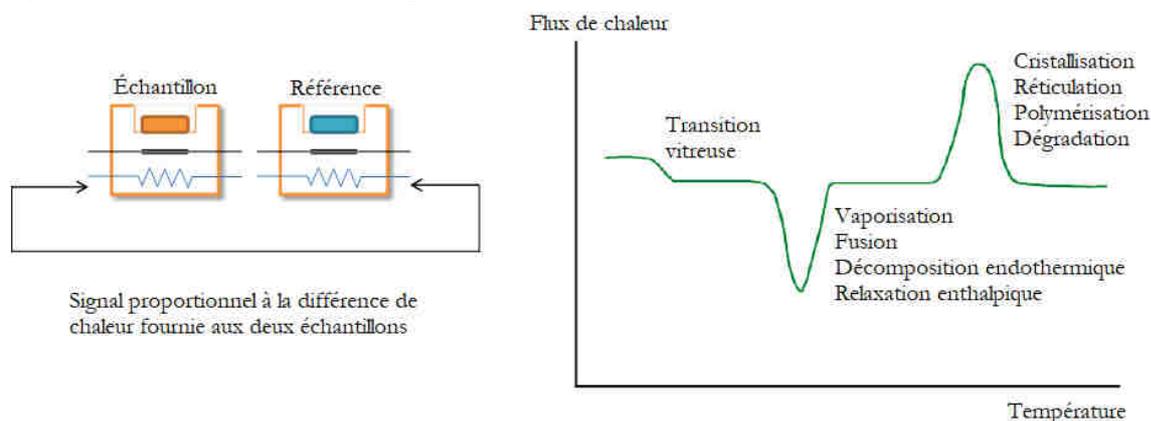
6. Annexes

6.1. Techniques expérimentales

Lors de ce projet de fin d'études, diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les matériaux.

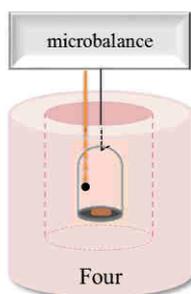
6.1.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique mesurant les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet alors de déterminer et de quantifier les phénomènes accompagnant un changement d'état physique de la matière : une discontinuité est caractéristique d'une transition vitreuse, un pic endothermique met en évidence une décomposition, une vaporisation, une fusion ou une relaxation enthalpique tandis qu'un pic exothermique est spécifique d'une réticulation, d'une dégradation de la matière ou d'une cristallisation. Les essais ont été effectués sur l'appareil Mettler Tolédo DSC Star1 sous azote (afin que l'air n'influe pas sur les résultats) au Laboratoire Génie de Production. Nous utilisons des capsules en aluminium serties et percées.



6.1.2. Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique mesurant la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps à une température donnée ou d'une montée en température. Cette différence de masse est mesurée grâce à une microbalance. La TGA permet de déterminer la température et temps de dégradation d'un matériau donné, ainsi que le taux de charges résiduelles. Les essais ont été effectués sur l'appareil Mettler Tolédo TGA Star1 sous air au Laboratoire Génie de Production. Nous utilisons des creusets en céramique.



6.1.3. Rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et de la déformation des matériaux sous l'effet de contraintes. Elle permet de mesurer les propriétés viscoélastiques de polymères ou de composites à matrice organique. Les essais de rhéologie de ce projet de fin d'études sont réalisés à l'aide de la géométrie des plateaux parallèles. L'échantillon, à l'état liquide ou caoutchoutique, est placé entre deux plateaux circulaires. Le plateau inférieur (stator) est immobile, tandis que le plateau supérieur (rotor) est animé d'une vitesse de rotation – ou taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ – donnée. Les essais ont été effectués sur l'appareil Anton Paar CTD 450 DSC au Laboratoire Génie de Production.

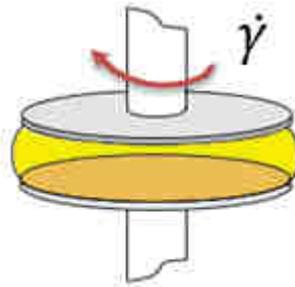


Figure 28 : Schématisation de la géométrie des plateaux parallèles [1].

6.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface d'un échantillon à analyser, qui en réponse réémet des électrons. Ces particules sont ensuite analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image. Les essais ont été effectués sur l'appareil ZEISS EVO HD15 au Laboratoire Génie de Production.

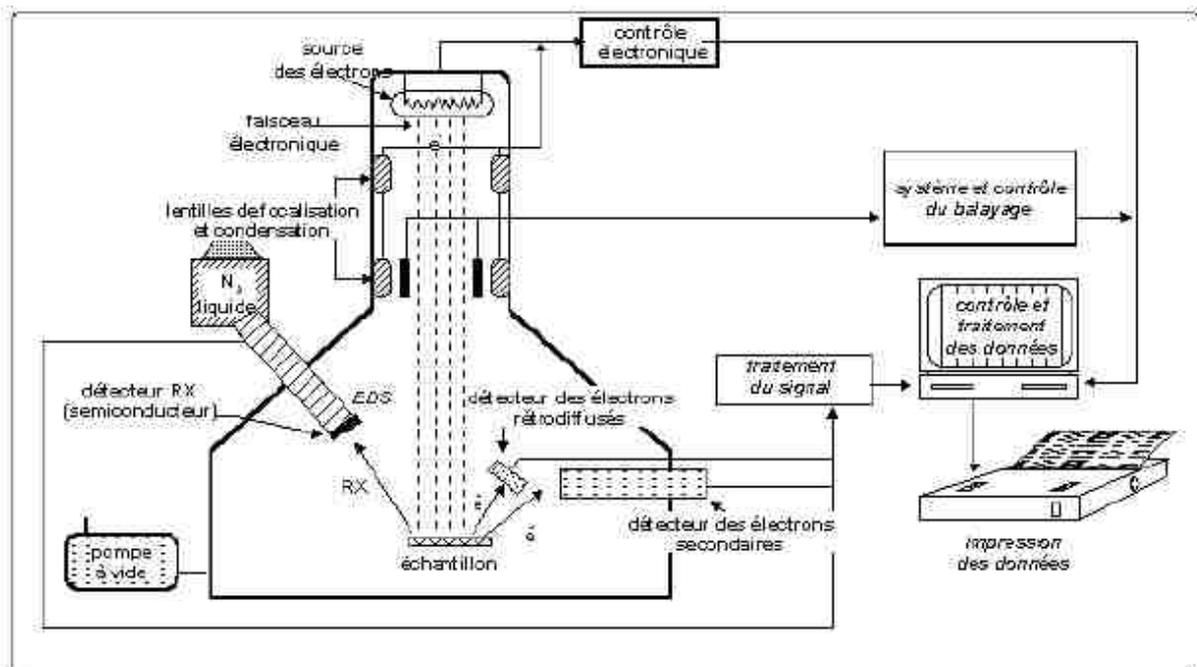


Figure 29 : Principe de fonctionnement du MEB [1].

6.2. Références bibliographiques

- [1] S. El Gazzani, «De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH,» Institut National Polytechnique de Toulouse, 2016.
- [2] M. Biron, «Polymères alvéolaires - Présentation et propriétés,» *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1-19, 2003.
- [3] S. El Gazzani, V. Nassiet, J.-P. Habas, T. Merian et C. Freydier, *Consequences of heat input on the T_g and the morphology of sodium bicarbonate-epoxy foam*, 2017.
- [4] J. Bruchon, «Etude de la formation d'une structure de mousse par simulation directe de l'expansion de bulles dans une matrice liquide polymère,» École nationale supérieure des Mines de Paris, 2004.
- [5] L. Wang, X. Yang, T. Jiang, C. Zhang et L. He, «Cell morphology, bubbles migration and flexural properties of non-uniform epoxy foams using chemical foaming agent,» *Journal of Applied Polymer science*, vol. 131, n° 123, 2014.
- [6] K. Chen, C. Tian, A. Lu, Q. Zhou, X. Jia et J. Wang, «Effect of SiO₂ on Rheology, Morphology, Thermal, and Mechanical Properties of High Thermal Stable Epoxy Foam,» *Journal of Applied Polymer science*, vol. 131, n° 17, 2013.
- [7] F. Quadrini et E. A. Squeo, «Solid-state foaming of epoxy resin,» *Journal of cellular plastics*, vol. 44, n° 12, pp. 161-173, 2008.
- [8] S. Quinn, «Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers,» *Plastics, Additives and Compounding*, vol. 3, n° 15, pp. 16-21, 2001.
- [9] M. V. Alonso, M. L. Auad et S. R. Nutt, «Modeling the compressive properties of glass fiber reinforced epoxy foam using the analysis of variance approach,» *Composites science and technology*, vol. 66, n° 113, pp. 2126-2134, 2005.
- [10] F. I. Altuna, R. A. Ruseckaite et P. M. Stefani, «Biobased thermosetting epoxy foams : mechanical and thermal characterization,» *Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3, n° 17, pp. 1406-1411, 2015.
- [11] M. T. Aronhime et J. K. Gillham, «Time-Temperature-Transformation Cure Diagram of Thermosetting Polymeric Systems,» *Advances in polymer science*, vol. 78, pp. 83-113, 1986.
- [12] E. Ramos-Ramírez, N. L. Gutiérrez-Ortega, R. Zarraga-Núñez et F. J. Acevedo-Aguilar, «Absorption of arsenite from aqueous solution on Mg/Al hydrotalcite,» chez *Materials characterization*, Springer Nature, 2015, pp. 159-167.
- [13] K. Rozov, U. Berner, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, G. Renaudin, D. Kulik et L. W. Diamond, «Synthesis and characterisation of the LDH hydrotalcite pyroaurite solid-solution series,» *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 18, pp. 1248-1254, 2010.
- [14] P. Audebert et F. Miomandre, «Procédé sol-gel de polymérisation,» *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1-11, 2005.
- [15] T. M. H. Nguyen, «Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique: cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique,» Université du Sud Toulon Var, 2007.
- [16] S. Benali, «Étude cinétique et rhéologique de systèmes polyuréthanes,» INSA de Lyon, 2001.

6.3. Liste des illustrations

6.3.1. Figures

Figure 1 : Équipes et thématiques scientifiques au laboratoire Génie de Production.....	6
Figure 2 : Entrée du laboratoire Génie de Production.	7
Figure 3 : Formule chimique du TETM.	10
Figure 4 : Formule chimique du TGETMP.	10
Figure 5 : Formule chimique du DGEBA.....	10
Figure 6 : Formule chimique de l'IPDA.....	11
Figure 7 : Formule chimique du DDS.....	11
Figure 8 : Diagramme TTT des systèmes [TETM/DDS] à gauche et [DGEBA/DDS] à droite [1].....	11
Figure 9 : Superposition des analyses DSC des systèmes [TETM/DDS], [TETM/IPDA] et du BS, 10°C/min [1].....	12
Figure 10 : Évolution des réactions de réticulation des systèmes époxy et de décomposition du BS selon la vitesse de chauffe par la méthode de Kissinger [1].....	13
Figure 11 : Analyses DSC anisothermes de l'hydrotalcite à différentes vitesses de chauffe.	15
Figure 12 : Analyses DSC anisothermes de l'hydrotalcite séché et du système [TETM/DDS]* à 10°C/min. *[1].....	16
Figure 13 : TGA anisotherme de l'hydrotalcite à 10°C/min ainsi que sa dérivée par la température.	17
Figure 14 : TGA isothermes de l'hydrotalcite ; la montée en température est représentée en pointillés.....	18
Figure 15 : Échantillons de [TETM/DDS+10%HTI] : cuit avec une montée en température à 10°C/min puis isotherme à 220°C pendant 30 minutes à gauche, et cuit à 260°C pendant 30 minutes à droite.	18
Figure 16 : Analyses DSC anisothermes du bicarbonate de potassium et du système [TETM/DDS]* à différentes vitesses de chauffe. *[1].....	19
Figure 17 : TGA anisotherme du bicarbonate de potassium à 10°C/min.....	20
Figure 18 : TGA isothermes du bicarbonate de potassium à différentes températures ; la montée en température est représentée en pointillés.	21
Figure 19 : Mesures des temps de moussage du BP et des temps de gel du système [TETM/DDS] : corrélation des résultats.....	22
Figure 20 : Analyses DSC anisothermes du système [TETM/DDS+10%BP] à différentes vitesses de chauffe.	24
Figure 21 : Analyses DSC anisothermes des systèmes [TETM/IPDA+10%BS] (à gauche) et [TETM/DDS+10%BS] (à droite) à différentes vitesses de chauffe [1].....	24
Figure 22 : Mesure de la viscosité du système [TETM/IPDA] en fonction du taux de cisaillement pour différentes isothermes.....	26
Figure 23 : Analyse cinétique viscosimétrique du mélange [TETM/IPDA] à différentes températures, pour $\dot{\gamma}=20s^{-1}$	26
Figure 24 : Évolution de $\ln(t_{gel})$ en fonction de $1/T$ pour les systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA].....	27
Figure 25 : Une cuve d'observation du bullage au voisinage d'une fibre.	30
Figure 26 : Principe de fonctionnement de la DSC [1].....	34
Figure 27 : Principe de fonctionnement de la TGA [1].....	34
Figure 28 : Schématisation de la géométrie des plateaux parallèles [1].....	35
Figure 29 : Principe de fonctionnement du MEB [1].	35

6.3.2. Tableaux

Tableau 1 : Planning du projet.....	14
Tableau 2 : Enthalpies de décomposition endothermiques, températures à l'extremum, températures de début (Ti) et de fin (Tf) de réaction de l'hydrotalcite à différentes vitesses de chauffe – 2 échantillons par vitesse.	16
Tableau 3 : Enthalpie de décomposition, température à l'extremum, températures de début (Ti) et de fin (Tf) de réaction de l'hydrotalcite séché à 10°C/min – 4 échantillons.....	16
Tableau 4 : Temps de fin de moussage de l'hydrotalcite selon l'isotherme choisi.	18
Tableau 5 : Enthalpies de décomposition, températures à l'extremum, températures de début (Ti) et de fin (Tf) de réaction du bicarbonate de potassium à différentes vitesses de chauffe – 2 échantillons par vitesse.	20
Tableau 6 : Enthalpies de réticulation, températures à l'extremum, températures de début (Ti) et de fin (Tf) de réaction du [TETM/DDS] à différentes vitesses de chauffe [1].....	20
Tableau 7 : Temps de fin de moussage du BS et temps de gel du [TETM/DDS]. *[1]	21
Tableau 8 : Photographies des mousses du mélange [TETM/DDS+BP] contenant différents pourcentages de BP.....	23
Tableau 9 : Comparaison de la morphologie des mousses [TETM/DDS+10%BP], [TETM/DDS+10%BS] et [TETM/IPDA+10%BS]. *[1]	25
Tableau 10 : Temps de gel du système [TETM/IPDA] en fonction de la température d'isotherme – 3 échantillons par isotherme.....	26
Tableau 11 : Photographies et micrographies des composites [TETM/DDS+10%BP], [TETM/DDS+10%BS] et [TETM/IPDA+10%BS], renforcées de 10% massiques de fibres de basalte. *[1]	28
Tableau 12 : Observations MEB de l'adhésion fibres/matrice des composites [TETM/DDS+BP], [TETM/DDS+BS] et [TETM/IPDA+BS] renforcés de 10% de fibres de basalte. *[1].....	29
Tableau 13 : Observations MEB d'une mousse [TETM/DDS+10%BP] et de son homologue renforcé de 10% de fibres de basalte.....	30
Tableau 14 : Observation du bullage du bicarbonate de potassium à proximité d'une fibre de verre dans la résine TGETMP à 160°C, à différents instants.....	32

7. Résumé/Abstract

Ce projet de fin d'études porte sur l'étude de différents paramètres influençant le moussage de résines expansées. Avec l'utilisation de deux systèmes époxy-amines et de deux agents gonflants endothermiques, nous avons constaté l'influence de l'ordre des réactions de réticulation du polymère et de décomposition de l'agent gonflant. Une réticulation ayant lieu avant le dégagement gazeux permettra à la matière de gélifier et ainsi piéger les bulles qui se forment, ce qui limite les pertes de gaz. Cependant, la viscosité du système époxy-amine choisi a également un impact sur la formation des bulles et donc sur l'homogénéité du moussage. Une gélification plus rapide provoquera une structure moins homogène.

L'ajout de fibres dans les résines expansées augmente considérablement leurs propriétés mécaniques mais agit de façon non négligeable sur l'homogénéité de leur structure. Le système époxy-amine, l'agent gonflant et les fibres employés impactent sur la formation des cellules dans la matière. Lorsque l'adhésion fibres/matrice se fait avant le moussage et la nucléation des bulles, une barrière se crée entre la fibre et les bulles. Suite à l'observation de la diminution de la taille moyenne des cellules avec l'ajout de fibres, nous avons décidé d'observer l'évolution du bullage dans la résine à proximité de fibres de verre. La nucléation des cellules des mousses expansées à proximité d'une fibre dépend de sa tension de surface. Avec des fibres de verre ensimées de très fines bulles se forment, alors qu'avec des fibres de verre non ensimées, celles-ci coalescent et forment des bulles de plus grande taille. L'ensimage lorsqu'il est présent sur la fibre permet d'assurer la mouillabilité entre la fibre et la résine, et donc son adhésion.

This final year internship project deals with the study of various parameters influencing the expansion of epoxy foams. Using two epoxy-amine systems and two endothermic blowing agents, we notice the influence of polymer crosslinking and blowing agent decomposition reactions order. When crosslinking takes place before the gassing, the polymer traps bubbles, which limits the gas losses. However, viscosity of the epoxy-amine system also has an impact on the bubbles formation and foaming homogeneity. A faster gelation would cause a less homogeneous structure.

Fibers addition in the foams increases their mechanical properties but acts in a significant way on their structures homogeneity. Epoxy-amine system, foaming agent and fibers employed influence cells formation in the material. When the fibers/matrix adhesion takes place before bubbles foaming and nucleation, a barrier is created between fibers and bubbles. Following the observation of the average cell size decrease observation with fibers addition, we decided to observe the bubbling evolution in the resin near glass fibers. Cell nucleation of foamed foams near a fiber depends on its surface tension. With sized glass fibers, little bubbles form, whereas with unsized glass fibers, they coalesce and form larger bubbles. The size, when it's present on the fiber, ensures wettability between fiber and resin, and therefore its adhesion.