



Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques

Xavier Colin

► To cite this version:

Xavier Colin. Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2000. English. NNT : 2000ENAM0036 . pastel-00004454

HAL Id: pastel-00004454

<https://pastel.hal.science/pastel-00004454>

Submitted on 12 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers
Centre de Paris

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

**L' ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
D'ARTS ET MÉTIERS**

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

par

Xavier COLIN

**Modélisation cinétique de la thermo-oxydation
de matériaux polymères et composites
à hautes performances thermomécaniques**

A soutenir le 15 Décembre 2000 à L'E.N.S.A.M. devant le Jury composé de :

MM	M. SHANAHAN (Directeur de Recherche, ENSMP, Evry).....	Président
	J. RYCHLY (Directeur de Recherche, Institut des Polymères, Bratislava).....	Rapporteur
	J.L. GARDETTE (Professeur, UBP, Aubière).....	Rapporteur
	B. SILLION (Directeur de Recherche, LMOPS, Vernaison).....	Examineur
	C. MARAIS (Ingénieur de Recherche, ONERA, Châtillon).....	Examineur
	J. CINQUIN (Chef de service, EADS, Suresnes).....	Examineur
	J. VERDU (Professeur, ENSAM, Paris).....	Directeur de thèse
Mme	L. AUDOUIN (Maître de Conférences, ENSAM, Paris).....	Co-directeur de thèse

TABLE DES MATIERES

A. INTRODUCTION GENERALE	1
B. ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE	4
1. Introduction	4
2. Mise en évidence de la dégradation	5
2.1 Observations sur résine non renforcée	5
2.2 Observations sur composite unidirectionnel	6
3. Perte de masse comme indicateur de dégradation	7
3.1 Modèles empiriques de dégradation	8
3.1.1 Modèles cinétiques globaux	8
3.1.2 Modèle Cœur/Peau	13
3.1.3 Modèle à trois phases	19
3.2 Modèles de diffusion/réaction	22
3.2.1 Approche semi-empirique	23
3.2.2 Approche mécanistique	26
4. Conclusion	29
C. MATERIAUX ET TECHNIQUES	32
1. Introduction	32
2. Matériaux	35
2.1 Contexte	35
2.2 Relation structure/oxydabilité des matrices	37
2.2.1 Structure des réticulats de la matrice E	37
2.2.2 Structure des réticulats de la matrice B	40
2.2.3 Oxydabilité des réseaux	42
2.3 Mise en œuvre	43
2.4 Caractérisation initiale	45
3. Procédures expérimentales	47
3.1 Echantillonnage	47
3.2 Conditions de vieillissement	48
3.3 Techniques expérimentales	49
3.3.1 Gravimétrie	49
3.3.2 Microscopie optique et cartographie IR	52
3.3.3 Perméabilité à l'oxygène	53

D. PARTIE THEORIQUE	56
1. Introduction	56
2. Généralités	58
3. Cinétique d'oxydation de la résine non renforcée	61
3.1 Schéma mécanistique d'oxydation	61
3.2 Vitesse d'oxydation	64
3.3 Vitesse de perte de masse	68
4. Cinétique d'oxydation du composite unidirectionnel	70
4.1 Schéma mécanistique d'oxydation	70
4.2 Vitesse d'oxydation	71
4.3 Vitesse de perte de masse	74
5. Conclusion	75
E. RESULTATS	77
1. Introduction	77
2. Mise en évidence de la dégradation	78
2.1 Etude par microscopie optique et cartographie IR	79
2.1.1 Résine non renforcée	79
2.1.2 Composite unidirectionnel	84
2.2 Gravimétrie	95
2.2.1 Résine non renforcée	95
2.2.2 Composite unidirectionnel	99
3. Détermination des propriétés de transport d'oxygène	102
3.1 Résine non renforcée	102
3.2 Composite unidirectionnel	104
4. Etude de la cinétique d'oxydation des échantillons minces	107
4.1 Résultats expérimentaux	107
4.1.1 Résine non renforcée	107
4.1.2 Composite unidirectionnel	110
4.2 Limites du domaine des faibles taux de conversion et d'état stationnaire	112
4.2.1 Résine non renforcée	113
4.2.2 Composite unidirectionnel	122
4.3 Détermination des paramètres cinétiques	126
4.3.1 Résine non renforcée	126
4.3.2 Composite unidirectionnel	128
4.4 Discussion	131
5. Etude de la cinétique d'oxydation des plaques épaisses	134
5.1 Résine non renforcée	134
5.1.1 Détermination des profils d'oxydation	134
5.1.2 Validation	139

5.2 Composite unidirectionnel	143
5.2.1 Détermination des profils d'oxydation	143
5.2.2 Validation	148
 F. DISCUSSION GENERALE	 150
 G. CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	 155
 H. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 159

A. INTRODUCTION GENERALE

Dans un premier temps conçus pour résister aux chargements mécaniques statiques et dynamiques, les composites à matrice organique (CMO) et à renfort de carbone sont maintenant envisagés pour des applications à long terme dans des conditions environnementales de plus en plus sévères. Dans le cas du futur avion supersonique européen (ESCT), par exemple, les CMO doivent au moins tenir 20 000 alternances thermiques entre -55 et $+120^{\circ}\text{C}$ incluant une durée en palier de 80 000 heures à 120°C . Ce type de sollicitation génère deux principaux modes d'endommagement, lents et mal connus, qui peuvent abréger considérablement la durée de vie des structures : à la microfissuration des plis sous l'effet des contraintes thermiques se superpose l'attaque chimique de la matrice par l'oxygène de l'atmosphère environnante. Pour prédire le comportement à long terme des CMO, ces deux modes doivent d'abord être étudiés et modélisés séparément, puis couplés afin de se rapprocher des conditions de l'application.

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à la thermo-oxydation de deux CMO à renfort de carbone potentiellement candidats pour les pièces de structure du futur ESCT. Il s'agit des systèmes IM7/E, de type époxyde, fourni par la société Cytec-Fiberite d'une part, et T800H/B, de type bismaléimide, approvisionné par la société Hexcel-Genin d'autre part. Le vieillissement isotherme de ces deux composites sera abordé suivant une méthodologie dérivée de celle déjà mise au point par le LTVP pour expliquer l'oxydation hétérogène de polymères hydrocarbonés (en particulier, les polyoléfines) et des résines polyimides de classe thermique supérieure (de type PMR-15). La démarche se décomposera en deux étapes successives. Comme aux températures de vieillissement étudiées (typiquement $T < 250^{\circ}\text{C}$), la thermo-oxydation de la matrice est la principale cause de dégradation des CMO, un premier modèle sera élaboré pour la résine non renforcée. Une fois validé, celui-ci sera progressivement complexifié jusqu'à description complète de la cinétique d'oxydation de la matrice du composite unidirectionnel.

Plus précisément, le plan de ce mémoire s'articule de la manière suivante :

- Dans une première partie, les différents travaux rapportés dans la littérature et en particulier, les approches avancées pour modéliser la thermo-oxydation des CMO

seront présentées et critiquées. Nous montrerons notamment que la grande majorité des modèles sont purement empiriques et risquent donc de conduire à des inexactitudes graves quand ils seront extrapolés vers les basses températures. Partant de ce constat, nous nous tournerons vers une approche physique plus rigoureuse, bâtie autour d'une équation couplant la vitesse d'oxydation des chaînes de polymère et la cinétique de diffusion d'oxygène dans le matériau. Cette démarche ouvre une voie en direction d'une prédiction non empirique de la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur du matériau. Mais, avant d'être appliquée aux systèmes IM7/E et T800H/B, elle doit d'abord passer par une phase de validation et être complexifiée si nécessaire. En effet, elle comporte encore un certain nombre d'étapes empiriques et certains points spécifiques aux polymères pour lesquels ils ont été formulés, qui doivent être soit corrigés soit adaptés aux matrices E et B.

- Après avoir détaillé la méthodologie adoptée pour modéliser la cinétique d'oxydation du composite unidirectionnel, nous présenterons dans une deuxième partie, les différents matériaux à examiner (résine non renforcée et composite unidirectionnel), les conditions de vieillissement accéléré qu'ils vont devoir endurer et les techniques expérimentales nécessaires à la résolution de cette étude. L'accent sera mis sur la structure chimique des matrices E et B : nous désignerons les liaisons chimiques des réseaux particulièrement sensibles à l'oxydation.

- Dans une troisième partie, nous construirons le modèle cinétique de diffusion/réaction qui sera utilisé pour prédire la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur du composite. La structure chimique de la matrice, la fibre de carbone, l'ensimage de la fibre, l'interface voire l'interphase fibre/matrice, les fissures générées par l'oxydation sur le bord des matériaux et la présence habituelle d'une fine couche de matrice sur les faces des pièces en contact avec le moule sont les principaux paramètres de cette démarche. A chaque étape, nous détaillerons et critiquerons les différentes hypothèses simplificatrices avancées. Celles-ci seront ensuite vérifiées avant l'application du modèle.

- La quatrième partie de ce mémoire constitue la phase de mise à l'épreuve de la méthodologie utilisée dans cette étude. Après avoir identifié les différents coefficients du modèle, les prédictions théoriques seront comparées aux données expérimentales

pour être validées. Pour chaque condition de vieillissement examinée, la validité de cette approche sera analysée. Des améliorations seront proposées.

- Enfin, nous conclurons et nous présenterons des perspectives à cette étude.

B. ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE

1. INTRODUCTION

Jusqu'à présent, peu d'études ont été menées sur le vieillissement isotherme des CMO à renfort de carbone car, pendant longtemps, l'utilisation de ces matériaux a été limitée à un domaine de températures assez faibles, caractéristique des avions subsoniques ou des hélicoptères, c'est-à-dire compris entre -50°C et $+70^{\circ}\text{C}$. Dernièrement, le problème s'est posé lorsque des CMO ont été envisagés pour des applications dans des conditions environnementales beaucoup plus sévères. Ce fut tout d'abord le cas d'éléments de l'environnement moteur qui doivent supporter de brèves expositions à $+250^{\circ}\text{C}$ en ambiance de surpression d'air. C'est maintenant le tour des structures d'avions supersoniques de seconde génération qui seront soumises pendant de longues durées à l'échauffement aérodynamique à haute altitude. Dans le cas du futur avion supersonique européen ESCT qui nous intéresse, les CMO devront « tenir » au moins pendant une durée cumulée de 80 000 heures à $+120^{\circ}\text{C}$.

A ces températures d'utilisation modérées, la fibre de carbone étant a priori stable, la thermo-oxydation de la matrice est la principale cause de dégradation des CMO. Contrôlée par la diffusion d'oxygène, elle n'affecte que le bord des pièces où elle se manifeste par une modification continue de la structure macromoléculaire de la matrice (ruptures de chaînes, fixations d'oxygène, réticulations ...) et un départ permanent de divers produits volatils de faible masse moléculaire (H_2O , CO_2 ...). Supposée être une mesure directe de la thermo-oxydation, la perte de masse qui accompagne le vieillissement des CMO, est alors modélisée sur de courtes durées dans des conditions de vieillissement accéléré dans l'espoir d'être ensuite prédite sur de très longues durées dans les conditions réelles de service.

Après avoir relaté l'endommagement résultant de la thermo-oxydation à l'échelle du pli élémentaire, nous présenterons et critiquerons les diverses approches avancées dans la littérature pour modéliser la perte de masse des CMO. Plus précisément, nous montrerons que la grande majorité des modèles proposés pour interpoler les mesures obtenues au cours d'essais de vieillissement accéléré sont purement empiriques et risquent donc de conduire à des inexactitudes graves lorsqu'ils seront extrapolés vers les basses températures. Partant de ce constat, nous nous tournerons vers une méthodologie plus rigoureuse bâtie autour d'un

modèle couplant les cinétiques des processus impliqués dans la thermo-oxydation et la diffusion d'oxygène dans le matériau en vue d'une prédiction non empirique de la distribution des produits de dégradation dans l'épaisseur de l'échantillon.

2. MISE EN EVIDENCE DE L'ENDOMMAGEMENT

2.1 Observations sur résine non renforcée

Gillen et Clough [1], Audouin et al. [2] citent de nombreuses techniques expérimentales pour mettre en évidence le caractère hétérogène de la thermo-oxydation des polymères. Dans le cas des résines thermodurcissables, époxydes et polyimides, les informations les plus intéressantes sont fournies par l'association de méthodes d'observation conventionnelles, comme la microscopie optique [3-7] ou la microscopie électronique à balayage [3, 4, 8], avec des méthodes de détection des modifications chimiques, telles la spectroscopie IR [4-7] ou l'analyse X [3, 4, 8].

Au cours du vieillissement isotherme dans l'air de ces matériaux, il se constitue une croûte continue sur les bords des échantillons, dont l'épaisseur croît avec le temps vers une valeur asymptotique. La position de cette asymptote varie relativement peu avec la température de vieillissement ou la nature du polymère : elle se situe entre 50 et 300 μ m. Dans cette couche, la concentration des produits d'oxydation est maximale à la surface et diminue progressivement vers l'intérieur des échantillons. Ainsi, le cœur des éprouvettes n'est pas affecté par l'oxydation dès lors que l'épaisseur est supérieure à 1mm : les auteurs y retrouvent une composition chimique identique à celle des matériaux avant vieillissement.

La formation de la couche oxydée peut s'accompagner de l'apparition de quelques fissures superficielles [3-5] qui déportent alors le processus de dégradation vers l'intérieur des échantillons (voir Figure 1 p.6). Cependant, comme l'épaisseur de la couche oxydée autour des fissures reste limitée aux valeurs asymptotiques rapportées ci-dessus, le cœur des matériaux demeure toujours intact. Bowles et al. [3], Meador et al. [4] attribuent l'origine de ces fissures à l'action conjuguée de deux phénomènes thermiquement activés :

- une densification régulière de la matière dans la couche oxydée qui engendre de fortes contraintes de traction en surface des éprouvettes,

- une fragilisation progressive de la couche oxydée (formation supposée de micro-cavités suite au départ des produits volatils, forte augmentation de dureté).

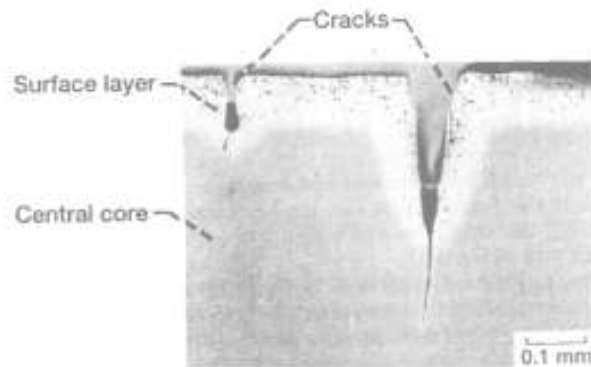


Figure 1 : Observation au microscope optique du bord d'un échantillon épais de résine polyimide PMR-15 après 362 heures d'exposition dans l'air à 343°C [3].

2.2 Observations sur composite unidirectionnel

A partir des résultats obtenus sur résine non renforcée, Bowles et al. [3] prévoient que, l'endommagement du composite unidirectionnel doit consister en une combinaison d'oxydation et de fissuration de la matrice mais aussi des interfaces fibres/matrice situées sur les bords des échantillons. Les observations aux microscopes optique [9-14] et électronique à balayage [9, 11, 12] comme l'analyse par spectroscopie IR [15-16] des systèmes carbone/époxyde et carbone/polyimide, après leur vieillissement isotherme dans l'air, confirment ces présomptions.

Comme pour la résine non renforcée, l'origine de la fissuration du composite unidirectionnel est assignée à plusieurs facteurs à la fois :

- la superposition des contraintes de traction, générées par l'oxydation en surface des éprouvettes, et des contraintes thermiques naturellement présentes dans ces matériaux (issues des différences de dilatation entre la fibre et la matrice) [3],
- la fragilisation de la matrice [11, 17, 18] et « l'affaiblissement » des interfaces fibre/matrice [11, 18-21] au cours de leur oxydation.

Cependant, l'étendue de cette fissuration varie suivant la direction d'orthotropie

considérée. Dans les directions transverses aux fibres, par exemple, les fissures restent superficielles : leur progression vers l'intérieur des échantillons est bloquée par les fibres qui sont disposées en travers de leur route [9-14]. Ainsi, dans ces directions, l'épaisseur de couche oxydée du composite unidirectionnel est du même ordre de grandeur que celle de la résine non renforcée [10, 16]. A l'inverse, dans la direction des fibres, les fissures se propagent facilement à la fois dans la matrice et le long des interfaces fibre/matrice et déportent ainsi constamment le front de dégradation vers l'intérieur des éprouvettes [12-14].

Le caractère anisotrope de l'endommagement du composite unidirectionnel est également mis en évidence par des techniques d'observation complémentaires comme la radiographie X [10, 22]. Le remplissage des fissures contenues sur les bords par une solution d'iodure de zinc, permet de suivre la progression du front de fissuration depuis la surface vers l'intérieur des échantillons (voir Figure 2) mais aussi, de montrer que l'attaque oxydante des nouvelles surfaces de matrice créées autour de chaque lèvres de fissure conduit à un élargissement des fissures.



Figure 2 : Mise en évidence par radiographie X de la fissuration (zone sombre) sur les bords d'un composite unidirectionnel carbone/époxyde (T800H/6379) après 4000 heures d'exposition dans l'air à 180°C [22].

3. PERTE DE MASSE COMME INDICATEUR DE DEGRADATION

L'une des principales préoccupations de tout constructeur aéronautique est la connaissance de la loi de dégradation des propriétés mécaniques qui lui permettra de certifier la capacité de la structure composite à remplir sa fonction jusqu'à sa mise au rebut. Ainsi, le vieillissement du matériau est souvent évalué en suivant l'évolution de ces propriétés en fonction du temps d'exposition dans un environnement le moins éloigné possible de celui de l'application. Mais, la diversité et la complexité des modes de dégradation (oxydation, fissuration...), leurs interactions, sans oublier l'hétérogénéité et l'anisotropie des matériaux composites, rend extrêmement difficile l'établissement de lois à la fois simples et fiables suivant cette approche. L'astuce consiste alors à emprunter des chemins détournés.

Facile à mesurer et fournissant une information « continue », la variation de masse qui accompagne la thermo-oxydation du composite est depuis longtemps prise comme indicateur de dégradation. Des relations empiriques ont été avancées pour relier perte de masse et diminution des caractéristiques mécaniques. Des critères de perte de masse maximum, correspondant à un niveau résiduel donné de caractéristiques mécaniques, ont même été définis sur cette base pour prédire des durées de vie. Cependant, pour des durées de vie très longues, il n'est malheureusement pas possible de suivre l'évolution de cette propriété en temps réel. Il est donc nécessaire de mener des essais de vieillissement accéléré à des températures nettement supérieures à celles des applications. La perte de masse, mesurée au cours de ces essais de courte durée, est alors interpolée à l'aide d'un modèle dans l'espoir d'être ensuite prédite, à partir de ce même modèle, dans les conditions réelles de service sur de très longues durées.

En dépit de tous les efforts accomplis ces vingt dernières années pour tenter de réduire l'écart entre la prédiction et le comportement réel dans le domaine d'interpolation, la principale faiblesse des modèles actuels reste leur trop grande part d'empirisme qui empêche de prévoir toute éventuelle modification de la cinétique de thermo-oxydation dans l'intervalle d'extrapolation. Les durées de vies déterminées à partir de ces lois doivent donc être prises avec précaution, et ce d'autant plus qu'elles sont longues. En effet, il n'est pas surprenant de constater des écarts de prédiction importants entre les différentes équipes de recherche pouvant aller, par exemple, jusqu'à un facteur 2 pour certaines applications de composites à matrice thermostable [23]. Dans l'optique de fixer des bases de modélisation les plus réalistes possibles à cette étude, nous avons choisi de présenter par degré d'empirisme décroissant les différents modèles rapportés dans la littérature : ainsi, nous commencerons par les modèles qui considèrent le matériau comme une « boîte noire », ne tirant aucun enseignement des observations expérimentales du chapitre précédent, et nous terminerons par un modèle qui tente de coupler les cinétiques des mécanismes de la thermo-oxydation.

3.1 Modèles empiriques de dégradation

3.1.1 Modèles cinétiques globaux

L'approche empirique quasi systématiquement utilisée dans les études de vieillissement des polymères et des matériaux composites, consiste à supposer que la perte de

masse du matériau, notée ici $y = \Delta M / M_0$, est la conséquence soit d'un mécanisme réactionnel apparent unique, soit de mécanismes réactionnels apparents successifs. Chaque mécanisme obéit à une loi cinétique simple, d'ordre apparent n , de la forme suivante [24, 25] :

$$\frac{\partial y}{\partial t} = k(1 - y)^n \quad (1)$$

où k est la constante de vitesse apparente du mécanisme réactionnel incriminé, qui dépend de la température, cette dépendance étant généralement supposée obéir à la loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

k_0 est le facteur pré-exponentiel et ΔH , l'énergie d'activation apparente.

Selon la valeur du paramètre ajustable n , l'expression (1) mène, après intégration par rapport au temps t , à des formes mathématiques très variées qui permettent de rendre compte des différents domaines des courbes de perte de masse (voir Figure 3).

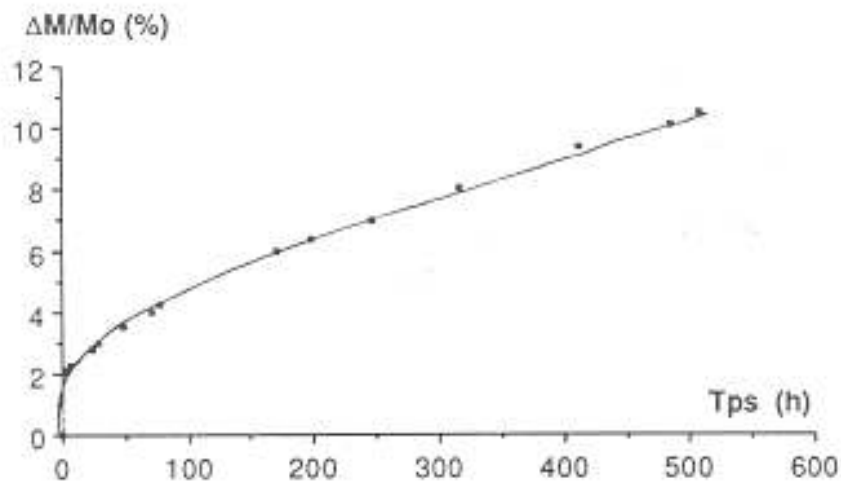


Figure 3 : Mise en évidence par gravimétrie de 2 étapes de dégradation successives au cours du vieillissement dans l'air à 300°C d'un échantillon de résine polyimide IP960 de 400µm d'épaisseur : 1 : première étape rapide mais autoralentie ; 2 : seconde étape plus lente et à vitesse constante [32].

a) Modèle Arrhénien

Pour de forts taux d'avancement, seule l'étape « pseudo-stationnaire » de la courbe de perte de masse est exploitée. Cette portion « linéaire » est simplement décrite à l'aide d'une

loi cinétique d'ordre zéro, obtenue en posant $n=0$ dans l'expression (1) :

$$y = kt \quad (3)$$

Les énergies d'activation apparentes calculées à partir de l'expression (2) ne contiennent aucune valeur cinétique et ne peuvent donc pas être utilisées pour la détermination de durées de vie. Elles sont alors souvent utilisées pour comparer différents matériaux entre eux. A titre d'exemple, les valeurs obtenues pour des expositions dans l'air de résines polyimides, époxydes et de composites unidirectionnels carbone/polyimide, sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Matériaux [références]	ΔH ordre 0 (kJ/mole)
PMR-15 [3, 28, 29, 31]	95 à 156
Carbone/PMR-15 [26-31]	74 à 210
IP960 [32]	134
BMI [33]	91
Carbone/BMI [34]	143 à 240
Epoxy [6]	72
Carbone/Epoxy [34-36]	60 à 233

Tableau 1 : Energies d'activation apparentes calculées d'après des thermogravimétries menées dans l'air sur résines polyimides, époxydes et composites unidirectionnels carbone/polyimide.

Nous noterons simplement que ces valeurs sont relativement dispersées d'un auteur à l'autre : elles se situent, par exemple, entre 95 et 156 kJ/mole pour la résine PMR-15 et entre 74 et 210 kJ/mole pour les composites carbone/PMR-15. Cela n'a rien d'étonnant car très peu d'auteurs ont pris le soin de vérifier que leurs éprouvettes étaient assez minces pour éliminer totalement les effets de la diffusion d'oxygène sur la cinétique de thermo-oxydation. Ainsi,

cette dispersion témoigne de la grande variété de dimensions d'échantillons testés : les énergies d'activation apparentes les plus faibles ont été obtenues pour des échantillons épais, tandis que les plus fortes correspondent à des échantillons plus minces.

Dans ces conditions, il devient très difficile de tirer des conclusions sur une éventuelle meilleure stabilité de tel ou tel matériau et plus particulièrement, sur une possible implication de la fibre de carbone au processus de dégradation. Il n'est donc pas surprenant de trouver les auteurs en total désaccord sur ce dernier point [28, 31].

b) Modèle à deux étapes successives

Pour de faibles taux d'avancement, l'étape « transitoire » de la courbe de perte de masse ne peut pas être négligée. En général, celle-ci est ajustée à l'aide d'une loi cinétique du premier ordre, obtenue en posant $n=1$ dans l'expression (1). La combinaison de ce modèle avec celui d'ordre zéro, précédemment établi pour représenter l'étape « pseudo-stationnaire », permet l'obtention de l'équation générale suivante qui rend compte de la totalité de la courbe de perte de masse [6, 32] :

$$y = y_0[1 - \exp(-k_1 t)] + k_2 t \quad (4)$$

où k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesse d'ordre zéro et du premier ordre, obéissant toutes les deux à la loi d'Arrhénius (2) ;

et y_0 est la perte de masse de la portion pseudo-stationnaire extrapolée à $t=0$.

Bien que cette loi s'accorde assez fidèlement avec les résultats expérimentaux (voir Figure 3 p.9), elle est remise en cause par Nelson [37] qui suppose que la perte de masse résulte de l'action d'un même mécanisme de dégradation sur tout l'intervalle d'interpolation.

c) Modèle du type loi de puissance

Ainsi, Nelson [37] suggère-t'il de modéliser l'intégralité de la courbe de perte de masse à partir d'une loi cinétique d'ordre apparent n , compris entre 0 et 1. De plus, considérant que la thermo-oxydation est un phénomène exclusivement superficiel, il en déduit que l'aire des surfaces exposées, c'est-à-dire la géométrie des éprouvettes, doit intervenir dans

cette loi. Après avoir posé $B = (1 - n)^{-1} \geq 1$ et effectué les transformations nécessaires dans l'expression (1), il parvient finalement à l'expression suivante :

$$\frac{1}{A_{Tot}} y = K t^B + C \quad (5)$$

où A_{Tot} est la surface totale de l'échantillon ;

K est la « vitesse » de perte de masse par unité de surface (en $\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-B}$) ;

et B et C sont deux autres constantes ajustables.

Bien qu'ils reconnaissent le caractère empirique de cette loi, Bowles et al. [28] choisissent de l'utiliser pour ajuster les courbes de perte de masse de la résine PMR-15 non renforcée. Dans l'espoir de s'en servir également à des fins d'extrapolation, ils tentent d'apporter une signification physique aux paramètres K , B et C mais sans grand succès : seul un certain ordre semble se dessiner pour l'exposant B . Ce dernier est égal à 1 ($\Rightarrow$ cinétique d'ordre $n=0$) dans le cas de vieillissements n'ayant entraîné aucune fissuration apparente de la surface des échantillons. Il est situé aux alentours de 2 ($\Rightarrow$ cinétique d'ordre $n \sim 0.5$) dans le cas contraire.

Reprenant systématiquement les observations de Nelson, Bowles et al. [28, 38] concluent que cette équation n'est pas directement applicable au composite unidirectionnel. En effet, dans ce cas, il convient de distinguer 3 types de surfaces $S_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$ différents (voir Figure 4 p.13), chaque type possédant son propre régime de dégradation $K_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$:

- Dans le cas où l'éprouvette est usinée sur toutes ses faces, les surfaces S_2 et S_3 sont équivalentes : toutes deux présentent des longueurs de fibres mises à nues et parallèles aux sections de l'échantillon. Les vitesses K_2 et K_3 sont alors égales et plus faibles que K_1 relative aux surfaces S_1 qui contiennent les extrémités des fibres :

$$K_2 = K_3 < K_1 \quad (6)$$

- Par contre, dans les conditions de l'application, les surfaces de type S_3 sont des surfaces de moulage et possèdent une fine couche de résine superficielle. Le coefficient K_3 est alors intermédiaire à K_1 et K_2 . On obtient donc le classement suivant :

$$K_2 < K_3 < K_1 \quad (7)$$

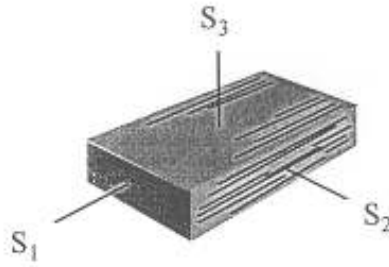


Figure 4 : Schématisation des 3 types de surfaces $S_{i=1, 2 \text{ et } 3}$ à distinguer dans la modélisation de la dégradation du composite unidirectionnel [28, 38].

Ces mêmes auteurs proposent alors d'exprimer la perte de masse du composite unidirectionnel sous la forme ci-dessous, dans laquelle les contributions $K_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$ des 3 types de faces $S_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$ sont déterminées à partir de thermogravimétries réalisées sur au moins 3 géométries d'échantillons différentes :

$$y = (A_1 K_1 + A_2 K_2 + A_3 K_3) \times t^B \quad (8)$$

où A_1, A_2 et A_3 sont les aires des faces S_1, S_2 et S_3 respectivement ;

K_1, K_2 et K_3 sont les vitesses de perte de poids (en $\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-B}$) relatives aux surfaces S_1, S_2 et S_3 respectivement ;

et B est une dernière constante ajustable, proche de 2 du fait de la présence de nombreuses fissures sur les bords des matériaux.

Compte tenu du nombre important de paramètres ajustables, il n'est pas surprenant que ce modèle empirique décrive correctement les résultats expérimentaux du composite unidirectionnel carbone/PMR-15 sur un large domaine de températures de vieillissement (288, 316, 329 et 343°C).

3.1.2 Modèle Cœur/Peau

Comme Bowles et al., Seferis et al. [13, 14] utilisent un modèle construit sur une combinaison linéaire de 3 lois de puissance pour interpoler les courbes de perte de masse d'échantillons de composite unidirectionnel de dimensions quelconques. Mais, à la différence de ces premiers, la réactivité de chaque type de surface exposée est prédite à partir d'équations dérivées de l'étude des réactions solide/gaz. Cette démarche, plus rigoureuse que

la précédente, permet non seulement à Seferis et al. de donner une expression et un sens physico-chimique à chaque paramètre ajustable, mais aussi de prévoir leurs évolutions respectives dans l'intervalle d'extrapolation.

Leur modèle, dit « à cœur non réactif » (« unreacted shrinking core »), considère le matériau comme homogène et pose, dès les prémices du vieillissement, l'existence d'une couche superficielle ayant complètement réagi avec l'oxygène de l'atmosphère environnante, qui progresse en direction d'un cœur totalement intact.

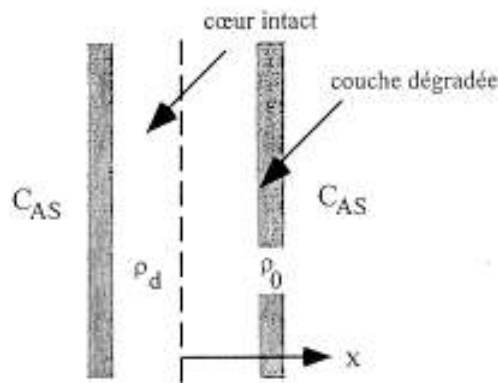


Figure 5 : Principe du modèle de Nam & Seferis suivant l'un des axes du repère (x, y, z) du composite unidirectionnel [13, 14].

Le long de chaque axe du repère (x, y, z) du composite unidirectionnel, la progression de cette couche peut s'effectuer par action de l'oxygène suivant deux modes différents :

a) Selon le mode « diffusionnel », l'oxygène de l'environnement extérieur diffuse très lentement à travers la couche oxydée et vient faire avancer le front de dégradation en réagissant rapidement avec le polymère. La vitesse de consommation d'oxygène au niveau de ce front s'écrit alors à l'aide de la première loi de Fick :

$$-\frac{dN_A}{dt} = AD \frac{dC_A}{dx} \quad (9)$$

où N_A est le nombre de moles d'oxygène ayant diffusé à la profondeur x dans la couche endommagée ;

A est l'aire de la face exposée de l'éprouvette, perpendiculaire à la direction considérée ;

D est le coefficient de diffusion d'oxygène dans la couche superficielle ;

et C_A est la concentration d'oxygène.

Après avoir réalisé les transformations nécessaires dans l'équation (9), Seferis et al. aboutissent à l'expression suivante de la perte de masse ΔM du matériau par unité d'aire A de surface exposée :

$$q_c = \frac{\Delta M}{A} = D' t^{0,5} \quad (10)$$

où D' est un coefficient de diffusion apparent qui s'écrit :

$$D' = [8(\rho_0 - \rho_d) C_{AS} D / \beta]^{0,5} \quad (11)$$

C_{AS} est la concentration d'oxygène sur la surface de l'échantillon ;

ρ_0 et ρ_d sont les densités des zones dégradées et intactes respectivement ;

et β est le rapport de proportionnalité entre le nombre de moles d'oxygène consommées au niveau du front de dégradation et la perte de masse qui en résulte.

Ainsi, le composite unidirectionnel perdrait de la masse suivant une loi en racine carrée du temps de vieillissement si le processus de dégradation était contrôlé par la diffusion de l'oxygène.

b) Selon le mode « réactionnel », l'oxygène de l'environnement extérieur traverse quasi-instantanément la couche dégradée ($C_A = C_{AS}$ en tout point x de cette couche) et vient faire avancer le front de dégradation en réagissant lentement avec la structure du polymère. En schématisant l'ensemble des réactions d'oxydation par un mécanisme unique, qui obéit à une loi cinétique d'ordre zéro ($n=0$) variant linéairement avec la concentration d'oxygène, les auteurs obtiennent la formule ci-dessous pour la vitesse de consommation d'oxygène au niveau du front :

$$-\frac{dN_A}{dt} = A k_s C_{AS} = Cte \quad (12)$$

où k_s est la constante de vitesse de la réaction considérée, obéissant à la loi d'Arrhénius (2),

ce qui finalement, les conduit à l'équation suivante de la perte de masse ΔM

de matériau par unité d'aire A de surface exposée :

$$q_C = \frac{\Delta M}{A} = K't \quad (13)$$

où K' est une constante de vitesse apparente qui s'écrit :

$$K' = 2k_s C_{AS} / \beta \quad (14)$$

Ainsi, le composite unidirectionnel perdrait-il de la masse linéairement avec le temps de vieillissement si le processus de dégradation était contrôlé par un mécanisme réactionnel d'ordre zéro.

Par suite, le long des 3 axes x , y et z à la fois, la perte de masse totale du composite unidirectionnel, s'exprime sous la forme suivante :

$$Q_C = \sum_i Q_{C,i} = \sum_i A_i q_{Ci} = \sum_i A_i D_{Ei} t^{B_i} \quad (15)$$

$$i = x, y, z$$

où D_{Ei} est une constante correspondant soit au coefficient de diffusion apparent D' de l'équation (10) si le mode est diffusionnel (dans ce cas $B_i=0.5$), soit à la constante de vitesse apparente K' de l'équation (13) si le mode est réactionnel (dans ce cas $B_i=1$).

Si les axes x , y et z sont confondus avec les directions principales 1, 2 et 3 de l'éprouvette (voir Figure 6 p.17), l'équation (15) permet de déduire directement les pertes de masses caractéristiques des 3 types de surface $S_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$ et les valeurs correspondantes de la constante D_{Ei} et de l'exposant B_i à partir de thermogravimétries effectuées sur au moins 3 géométries d'échantillons différentes. Dans le cas contraire, les auteurs proposent 3 relations que l'on peut représenter sous forme matricielle et qui permettent de remonter aux pertes de masse dans le repère principal, connaissant les pertes de masse dans un repère quelconque :

$$\begin{pmatrix} q_{Cx} \\ q_{Cy} \\ q_{Cz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin^2 \theta & 0 \\ \sin^2 \theta & \cos^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_{C1} \\ q_{C2} \\ q_{C3} \end{pmatrix} \quad (16)$$

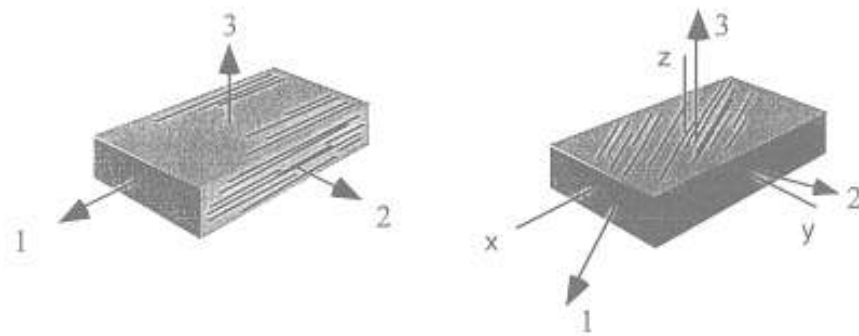


Figure 6 : Représentation des directions principales 1, 2 et 3 d'un composite unidirectionnel.

Salin et al. [13, 14] ont calculé les coefficients D_{Ei} et B_i dans le repère principal d'un système carbone/bismaléimide exposé dans l'air à deux températures de vieillissement. Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

	$\text{Log}_{10}(D_{Ei}) \text{ (g.cm}^{-2}\text{.h}^{-B_i}\text{)}$		B_i	
Axes principaux	290°C	310°C	290°C	310°C
1	-4.508	-9.31	1.31	0.82
2	-4.639	-8.05	1.04	0.45
3	-2.955	-5.92	0.47	0.23

Tableau 2 : Valeurs de D_{Ei} et de B_i dans le repère principal du système carbone/BMI [13, 14].

Dans la direction 3 (présence habituelle d'une fine couche de matrice superficielle), la dégradation suit plutôt un mode diffusionnel, apportant ainsi une faible contribution à la perte de masse totale. Par contre, dans les deux autres directions (fibres mises à nues lors de l'usinage), l'interprétation des résultats est moins évidente. Dans la direction 1, le mécanisme échappe même à l'analyse, accélérant de façon considérable la perte de masse totale. En s'appuyant sur des observations microscopiques, les auteurs concluent que les fissures qui se propagent facilement le long des fibres, perturbent la cinétique de thermo-oxydation.

Salin & Seferis [39] sont revenus dernièrement sur ce modèle. Une nouvelle campagne de gravimétrie a été menée sur le même matériau dans l'air à trois nouvelles températures de vieillissement : 250, 260 et 270°C. Les résultats bruts exprimés en pertes de masse par unité de surface sont portés sous la forme de flux en fonction du temps de vieillissement pour les surfaces de type S_3 (voir Figure 7). Le régime cinétique apparaît en fait essentiellement réactionnel pendant les 50 premières heures puis diffusionnel pendant tout le reste du vieillissement. Les auteurs expliquent ce changement de régime par le fait que les constantes apparentes D' et K' sont du même ordre de grandeur (voir Tableau 3). Ainsi, selon eux, la dégradation des surfaces de type S_3 s'avère beaucoup plus complexe que supposée précédemment par leurs prédécesseurs [13, 14] : elle est une combinaison de diffusion et de réaction.

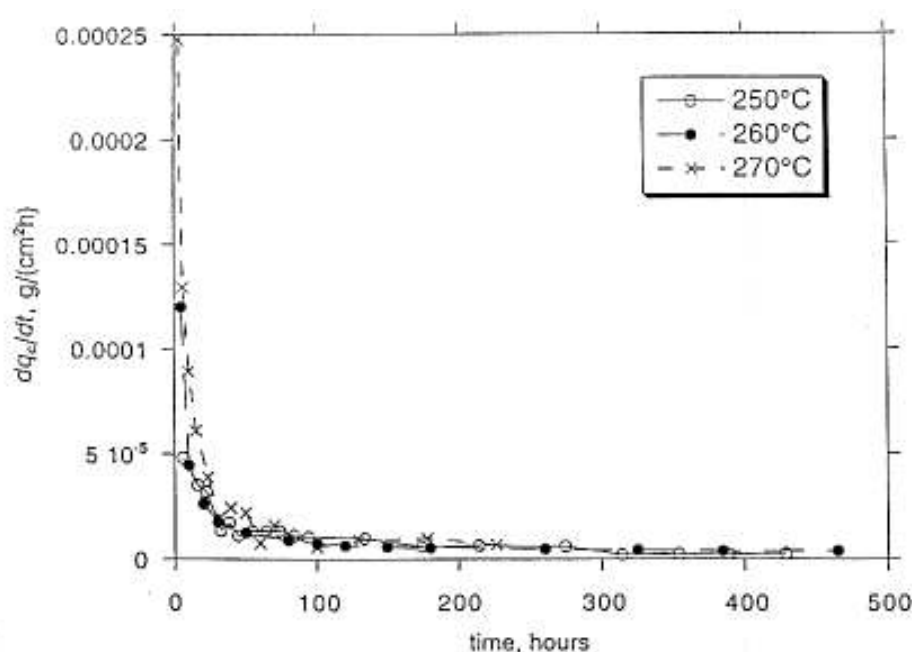


Figure 7 : Flux de perte de masse dans la direction principale 3 (surfaces de type S_3) d'un système carbone/bismaléimide exposé dans l'air à 250°C [39].

	250°C	260°C	270°C	E_a (kJ/mol)
K' (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	$4.83 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$2.47 \cdot 10^{-4}$	196
D' (g.cm ⁻² .h ^{-0.5})	$8.85 \cdot 10^{-5}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-4}$	94

Tableau 3 : Constantes D' et K' suivant la direction principale 3 d'un système carbone/bismaléimide [39].

Par ailleurs, Salin & Seferis attribuent une énergie d'activation, E_a , au paramètre D' nettement supérieure à celle habituellement observée pour le coefficient diffusion d'oxygène dans les polymères [40]. D'après ces auteurs, cet écart s'expliquerait par une fissuration plus importante des surfaces de type S_3 aux températures plus élevées qui favoriserait la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur des éprouvettes. Mais, cette interprétation est en contradiction avec les observations microscopiques du chapitre précédent qui montrent que la fissuration de ce type de matériau est négligeable et ne perturbe pas la cinétique de thermo-oxydation dans la direction 3, même à des températures supérieures à 300°C. Cet écart pourrait donc tout simplement être révélateur d'une diffusivité plus élevée au niveau de l'interface fibre/matrice.

3.1.3 Modèle à 3 phases

Skontorp et al. [41, 42] ont adopté l'approche de Seferis et al. pour les composites unidirectionnels carbone/PMR-15 et l'ont élargie à la prise en compte de l'interface fibre/matrice considérée comme une surface susceptible d'être en contact avec l'environnement extérieur. Deux cas sont tour à tour considérés :

a) L'interface est imperméable à l'oxygène. Dans ce cas, la perte de masse suit la loi des mélanges, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle aux surfaces de fibres et de matrice exposées sur la face libre considérée. Ainsi, pour une face libre donnée, on a :

$$\Delta m(t) = \Delta m_m(t)[1 - S_f] + \Delta m_f(t)S_f \quad (17)$$

où les indices m et f représentent les contributions de la matrice et de la fibre respectivement.

b) l'oxygène peut circuler à l'interface soit en suivant les fissures, soit par diffusion.

Le calcul donne alors pour la direction transverse :

$$\Delta m_T(t) = \Delta m_m(t)\left[1 - \sqrt{V_f}\right]\left(\frac{A_m}{A_{ma}}\right) + \Delta m_f(t)\sqrt{V_f}\left(\frac{A_f}{A_{fa}}\right) \quad (18)$$

avec A et A_a respectivement les surfaces globales oxydées et les surfaces apparentes oxydées dans les rapports :

$$\frac{A_m}{A_{ma}} = 1 + \frac{\pi}{2} \frac{1}{\left(\frac{1}{\sqrt{V_f}} - 1 \right)} \quad \text{et} \quad \frac{A_f}{A_{fa}} = \pi \quad (19)$$

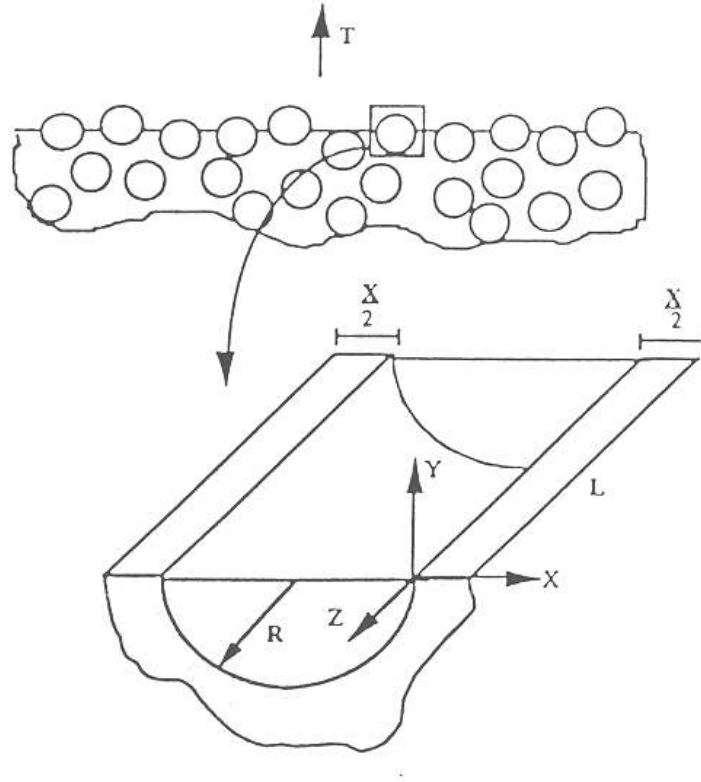


Figure 8 : Oxydation dans la direction transverse des fibres : définition des repères [42].

De même, dans la direction axiale :

$$\Delta m_A(t) = \Delta m_m(t) [1 - V_f] \left(\frac{A_m}{A_{ma}} \right) + \Delta m_f(t) V_f \left(\frac{A_f}{A_{fa}} \right) + \Delta m_{diff} \quad (20)$$

où

$$\frac{A_m}{A_{ma}} = 1 + 2 \frac{d_1(t)}{R} \frac{V_f}{1 - V_f} \quad \text{et} \quad \frac{A_f}{A_{fa}} = 1 + 2 \frac{d_1(t)}{R} \quad (21)$$

avec R , le rayon des fibres ;

$d_1(t)$, la zone d'oxydation active le long de l'interface ;

et Δm_{diff} , la perte de masse due à la diffusion.

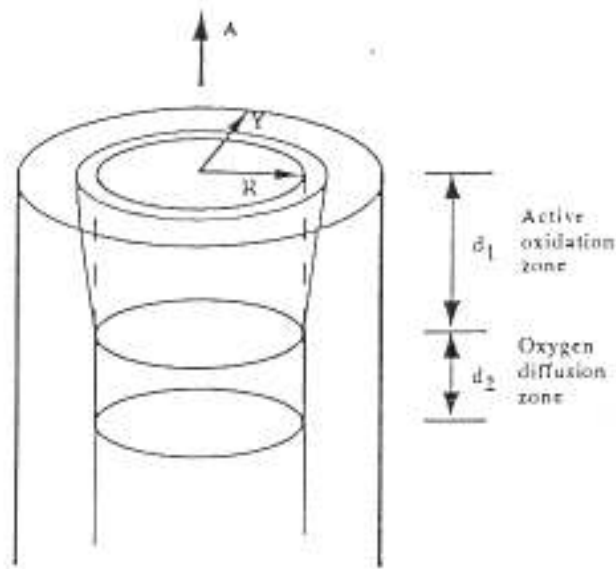


Figure 9 : Oxydation dans la direction des fibres : définition des repères [42].

En appliquant ce modèle, les auteurs ont considéré que la contribution des fibres à la perte de poids est négligeable. Ainsi, ils n'ont pas tenu compte des termes relatifs à la fibre (indice f) dans les équations (18) et (20).

A partir de thermogravimétries menées dans l'air à 316 et 343°C sur des éprouvettes unidirectionnelles carbone/PMR-15 dont la géométrie privilégiée soit la direction transverse soit la direction axiale, ils ont comparé le rapport A_m/A_{ma} des équations (18) et (20) aux valeurs expérimentales. Ils ont ainsi vérifié que le rapport A_m/A_{ma} ne varie ni avec le temps, ni avec la température (il s'agit d'une vraie constante) comme le suggérait la relation (17). Par contre, dans le sens axial, ils n'ont pas pu vérifier la théorie, ne connaissant pas le terme $d_I(t)$. Toutefois, l'équation (21) leur a permis d'estimer ce terme : il varie entre 0.4 fois le diamètre de la fibre pour 316°C et 1.3 fois le diamètre de la fibre pour 343°C, ce qui semble tout à fait raisonnable.

Ce bon ajustement des résultats expérimentaux milite en faveur d'un modèle où la thermo-oxydation du matériau composite est contrôlée par la quantité d'interfaces présentes. Ainsi, les auteurs attribuent à l'interface fibre/matrice un rôle pilote dans le processus de dégradation.

3.2 Modèles de diffusion/réaction

Nous avons vu que l'approche de Seferis et al. [13-14] conduit à des résultats incohérents : l'exposant B_i prend souvent des valeurs différentes de 0.5 et de 1. De plus, elle ne permet pas de prédire la répartition des produits d'oxydation dans l'épaisseur du composite unidirectionnel. Au contraire, l'endommagement du bord des échantillons est grossièrement schématisé par deux régions distinctes et homogènes, séparées brutalement par une discontinuité : d'un côté une couche superficielle ayant complètement réagi avec l'oxygène de l'environnement, de l'autre un cœur intact auquel l'oxygène n'a pas accès.

L'erreur fondamentale commise par Seferis et al., mais également par tous les autres auteurs que nous avons cités ultérieurement, est d'avoir sous-estimé le problème en le simplifiant exagérément sans aucune justification à l'appui. En effet, comme l'ont constaté Salin & Seferis [39], la thermo-oxydation du composite unidirectionnel ne peut pas être décrite au moyen d'un mécanisme unique, soit purement réactionnel, soit purement diffusionnel, mais par une combinaison de ces deux processus.

A notre connaissance, la mise en équation du couplage de la réaction d'oxydation et de la diffusion d'oxygène n'a pour l'instant été effectuée que dans le cas de la résine non renforcée. Elle consiste à rajouter un terme de consommation d'oxygène par les chaînes de polymère, $R(C)$, dans la seconde loi de Fick, modèle diffusionnel le plus employé à ce jour :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R(C) \quad (22)$$

où x est la coordonnée spatiale suivant la direction considérée;

C est la concentration d'oxygène à la profondeur x , qui varie entre la concentration d'équilibre C_S à la surface et une valeur minimale au centre de l'échantillon. C_S est donnée par la loi de Henry en fonction de la solubilité d'oxygène du matériau, S , et la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de vieillissement, P_{O_2} :

$$C_S = SP_{O_2} \quad (23)$$

et D est le coefficient de diffusion d'oxygène dans la résine, obéissant à la loi d'Arrhénius :

$$D = D_o \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right) \quad (24)$$

Ainsi, d'un auteur à l'autre, l'équation bilan en oxygène (22) ne peut différer que par le choix de l'expression mathématique $R(C)$. Cette dernière peut être déterminée selon deux approches.

3.2.1 Approche semi-empirique

L'approche développée par McManus et al. [43-44] se situe dans la continuité des travaux de Seferis et al. Reprenant, dans un cadre plus général (exposants n et p quelconques), les équations de l'étude solide/gaz qui ont permis à ces derniers d'obtenir la relation simplifiée (12) de la vitesse de consommation locale d'oxygène $R(C) = -dN/dt$, McManus et al. parviennent, après des transformations adéquates, au système d'équations suivant :

$$\begin{cases} R(C) = r_o \frac{\partial a(C)}{\partial t} \\ \frac{\partial a}{\partial t} = k(1-a)^n C^p \end{cases} \quad (25)$$

où r_o est une constante de proportionnalité ;

a est le degré d'avancement local de la réaction d'oxydation, qui vaut 0 tant que la réaction n'a pas commencé et 1 quand elle est arrivée à son terme ;

k est la constante de vitesse du mécanisme d'oxydation apparent incriminé, obéissant à la loi d'Arrhénius (2) ;

et n et p sont des ordres apparents.

Notons au passage la forme non conventionnelle de l'équation (25) qui combine taux d'avancement sans dimension, a , et concentration, C .

Si la réaction d'oxydation n'entraîne pas de changement volumique dans toute l'épaisseur de l'échantillon, le degré d'avancement local de la réaction, a , peut s'écrire en fonction de la densité locale, ρ , comme ci-dessous :

$$a = \frac{\rho_o - \rho}{\rho_o - \rho_d} \quad (26)$$

où ρ_o et ρ_d sont les densités initiale et finale respectivement,

et la perte de masse totale de l'échantillon, ΔM , peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\Delta M = 2bL \int_0^e (\rho_o - \rho) dx \quad (27)$$

où b , L et e sont la largeur et la longueur de l'éprouvette respectivement, toutes deux très grandes devant l'épaisseur $2e$.

La résolution numérique du système composé des équations (22), (25) et (26) donne accès aux profils théoriques de concentration d'oxygène, $C(x)$, de densité locale, $\rho(C(x))$, et d'avancement local de la réaction, $a(C(x))$, dans un échantillon de 2.5 mm d'épaisseur. Dans le cas de la résine PMR-15 non renforcée, McManus et al. ont calculé ces profils en attribuant aux paramètres ajustables D , S , k , n , p , ρ_o et ρ_d des valeurs proches de celles rapportées dans la littérature pour les polymères polyimides. En revanche, aucune information n'ayant été trouvée sur le coefficient r_o , il a été choisi aux environs de 0.01. Dans le cas d'un vieillissement dans l'air à 288°C, des exemples de profils sont présentés Figures 10 et 11.

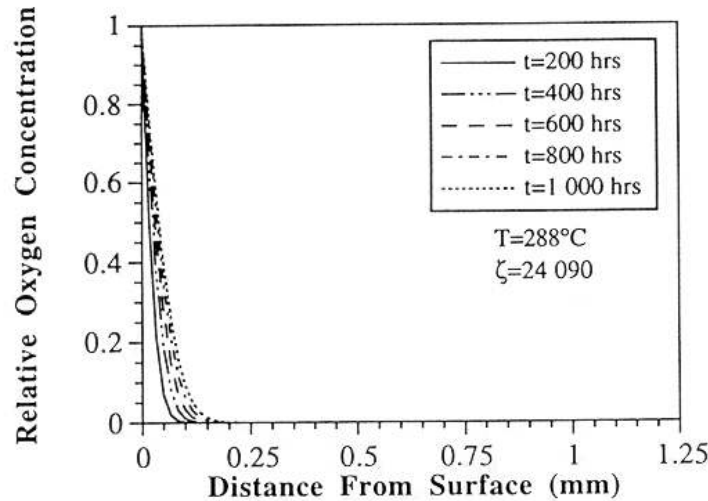


Figure 10 : Exemples de profils théoriques de concentration relative d'oxygène, $C(x)/C_s$, dans l'épaisseur d'un échantillon de résine PMR-15 exposé dans l'air à 288°C [44].

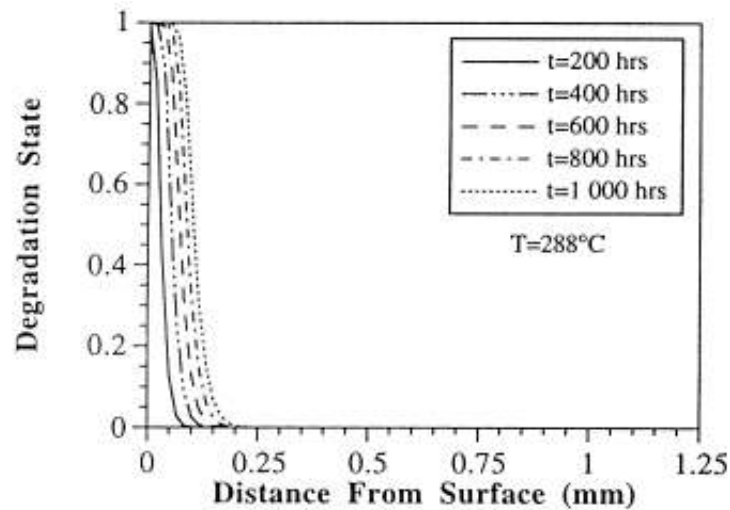


Figure 11 : Exemples de profils théoriques d'avancement local de la réaction d'oxydation, $a(C(x))$, dans l'épaisseur d'un échantillon de résine PMR-15 exposé dans l'air à 288°C [44].

La « validation » de ces profils a été réalisée en comparant la vitesse théorique de perte de masse, déduite de l'équation (27), à la vitesse expérimentale de perte de masse (voir Figure 12).

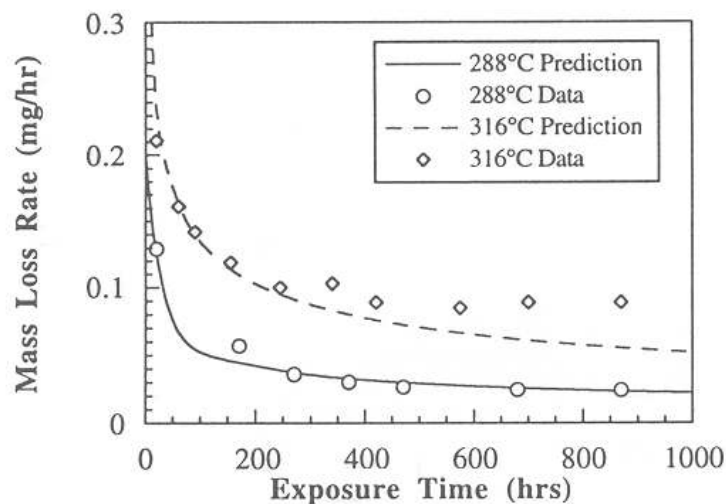


Figure 12 : Comparaison entre les vitesses de perte de masse théoriques (prédites à l'aide de l'équation (27)) et expérimentales d'un échantillon de résine PMR-15 de 2.5mm d'épaisseur.

Devant le nombre très important de paramètres ajustables (sept sans compter ρ_o), McManus et al. [43] s'interrogent sur la fiabilité de leurs prédictions. Aussi, les auteurs insistent sur la nécessité d'estimer expérimentalement le plus grand nombre possible de coefficients avant d'effectuer des calculs. Par exemple, ils proposent de déterminer les

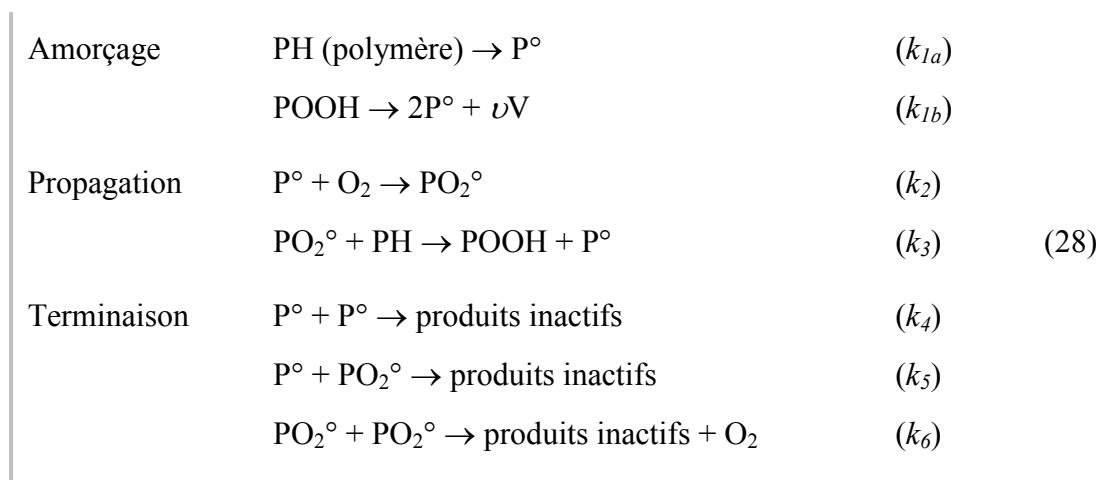
valeurs de k , n , p et ρ_d à partir de gravimétries réalisées sur des poudres de résine tamisées pour s'affranchir des effets de la diffusion d'oxygène, et de mesurer directement celles de D et S par des essais classiques de perméation à l'oxygène. En revanche, r_o demeure un paramètre purement empirique.

De plus, nous retiendrons que la « validation » de ce modèle repose sur l'hypothèse que la réaction d'oxydation n'entraîne aucune variation volumique dans toute l'épaisseur de l'éprouvette. Or, les expériences menées par Bowles et al. [3] et Meador et al. [4] ont prouvé le contraire.

3.2.2 Approche mécanistique

L'approche mécanistique a été développée par divers auteurs [45-47] dans les années 1980 pour expliquer l'oxydation hétérogène des polyoléfines et a fait l'objet de synthèses par Gillen & Clough [1] et Audouin et al. [2] avant d'être transposée par K. Abdeljaoued [7] à la matrice thermodurcissable PMR-15. Elle conduit à l'écriture d'un modèle cinétique de diffusion/réaction (22) qui présente une part d'empirisme notablement réduite par rapport à celui obtenu avec l'approche Arrhénienne précédente :

a) L'expression de $R(C)$ n'est plus fixée arbitrairement, mais provient d'une étude analytique du schéma standard d'oxydation en chaîne radicalaire proposé dans les années 40 par Bolland & Gee [48]. Ce dernier peut s'écrire sous la forme simplifiée ci-dessous, composée de trois étapes distinctes :



Moyennant les 5 hypothèses suivantes :

- 1) faibles taux de conversion : $[PH] = Cte$;
- 2) vitesse d'amorçage $r_1 = k_{1a}[PH] + 2k_{1b}[POOH] = Cte$;
- 3) état stationnaire atteint très rapidement après une courte période transitoire ;
- 4) constante de vitesse k_5 liée à k_4 et k_6 par la relation [49] :

$$k_5^2 = 4k_4k_6 \quad (29) ;$$

- 5) longues chaînes cinétiques : $r_1 \ll k_3[PH]\left(\frac{r_1}{2k_6}\right)^{1/2}$;

la résolution analytique de ce schéma mène à l'expression hyperbolique suivante de la vitesse d'oxydation :

$$R(C) = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{\alpha C}{1 + \beta C} \quad (30)$$

$$\text{avec } \alpha = k_2\sqrt{\frac{r_1}{k_4}} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{k_2}{k_3[PH]}\sqrt{\frac{k_6}{k_4}} \quad (31)$$

b) La relation de proportionnalité entre la vitesse de perte de masse du matériau et la vitesse de consommation d'oxygène est justifiée théoriquement à des températures de vieillissement inférieures à la température de transition vitreuse du polymère. A ces températures, la thermolyse du matériau étant négligeable, la perte de masse ne peut donc se produire qu'au cours de la seconde étape d'amorçage ou bien des étapes de terminaison du schéma standard. A l'état stationnaire, les vitesses d'amorçage et de terminaison étant égales, on peut formellement considérer que les espèces volatiles ne sont formées que dans l'étape d'amorçage [7] : si « V » représente l'ensemble des fragments volatils, de masse molaire moyenne M_V , formés avec un rendement ν (tous les actes de décomposition des POOH n'engendrent pas nécessairement des produits volatils), la vitesse de perte de masse locale s'écrit :

$$\frac{1}{m_o} \frac{dm(C)}{dt} = \frac{32 - \nu M_V}{\rho} R(C) \quad (32)$$

où ρ est la densité initiale du polymère.

De plus, à l'état stationnaire, $R(C) = Cte$ donc $\frac{1}{m_o} \frac{dm(C)}{dt} = Cte$ (33).

c) Les expressions cinétiques (30), (32) et (33) sont validées expérimentalement à partir de gravimétries réalisées sur des films très minces (pour s'affranchir des effets de la diffusion d'oxygène) exposés dans différentes ambiances d'oxygène [2, 7] :

- après une courte période transitoire, les courbes de perte de masse tendent effectivement vers une asymptote linéaire, ce qui confirme l'existence d'un état stationnaire.
- le tracé des pentes de cette partie linéaire des courbes de perte de masse en fonction de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de vieillissement conduit à l'obtention d'une courbe possédant une allure hyperbolique, ce qui est une présomption en faveur de la validité des hypothèses conduisant à l'équation (30).

d) Le nombre de paramètres du modèle cinétique est fortement réduit : on en compte seulement 4 (D , S , α et β) au lieu de 7 pour l'approche semi-empirique de McManus. De plus, tous ces coefficients peuvent être déterminés expérimentalement, ce qui n'était pas le cas pour l'approche précédente :

- les coefficients de diffusion, D , et de solubilité d'oxygène, S , peuvent être mesurés directement par des essais classiques de perméation à l'oxygène.
- les paramètres cinétiques α et β peuvent être obtenus à partir de gravimétries effectuées sur des films très minces exposés dans au moins trois pressions partielles d'oxygène très différentes. β est déterminé directement à partir des résultats, α est connu à un facteur constant près. Seul ce facteur peut être considéré comme un paramètre ajustable du modèle.

A l'heure actuelle, aucune méthode analytique avancée dans la littérature ne permet d'intégrer complètement l'équation différentielle (22) lorsque l'expression de la vitesse d'oxydation $R(C)$ est de type hyperbolique (30). La concentration d'oxygène $C(x)$ ne peut s'écrire sous une forme explicite que dans les cas des très faibles et des très fortes

concentrations d'oxygène ($\beta C \ll 1$ et $\beta C \gg 1$) dans le milieu réactionnel. Ces solutions analytiques permettent de se faire une idée sur l'allure des profils théoriques de concentration d'oxygène, $C(x)$, de vitesse de consommation locale d'oxygène, $R(C(x))$, mais aussi, de concentration locale en produits d'oxydation :

$$Q(x) = \int_0^t R(C) dt \quad (34)$$

dans un échantillon de forte épaisseur (voir Figure 13). Comme pour l'approche semi-empirique, la résolution de l'équation (22) ne peut donc se faire que par voie numérique.

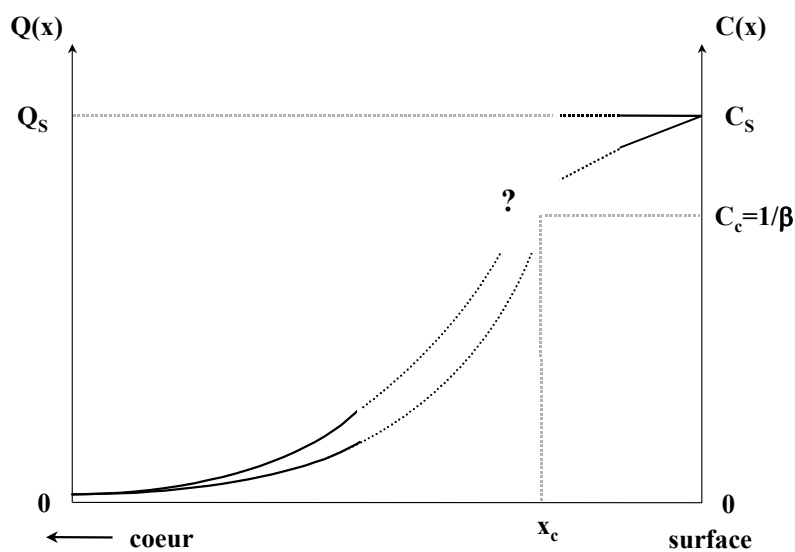


Figure 13 : Allures schématiques des profils de concentration d'oxygène, $C(x)$, et de concentration de produits d'oxydation, $Q(x)$, dans un échantillon de forte épaisseur $2e \gg 2x_c$ [7].

4. CONCLUSION

Dans cette étude bibliographique, nous avons mis en évidence tous les efforts accomplis par les différentes équipes de recherche depuis ces vingt dernières années afin de modéliser la perte de masse du composite unidirectionnel en réduisant le nombre d'étapes empiriques. Nous avons d'abord présenté et critiqué divers modèles purement empiriques basés sur des hypothèses très contestables :

- la vitesse de perte de masse est supposée être directement proportionnelle à la vitesse d'oxydation sans aucune justification,

- l'oxydation est arbitrairement schématisée par un mécanisme unique, soit purement réactionnel, soit purement diffusionnel, qui agit de manière homogène, dans tout le volume, exclusivement à la surface ou dans une couche superficielle de l'échantillon.

De plus, ces équations ont été développées à des températures de vieillissement accéléré très proches de la température de transition vitreuse des matériaux étudiés voire même supérieures, c'est-à-dire situées dans un intervalle de température où l'on a de fortes chances de trouver des mécanismes de dégradation et des lois cinétiques totalement différents de ceux qui sont habituellement observés à la température de l'application [40, 50]. Ainsi, nous avons montré que ces « lois cinétiques » risquent de conduire à des inexactitudes graves lorsqu'elles seront extrapolées vers les basses températures.

Nous nous sommes ensuite tournés vers les modèles de diffusion/ réaction dont la prédiction se rapproche davantage du comportement réel, et plus précisément, vers l'approche mécanistique qui, en détaillant et en explicitant les différents actes élémentaires de la réaction d'oxydation (28), ouvre pour la première fois, une voie en direction d'une prédiction non empirique de la répartition des produits d'oxydation dans l'épaisseur du matériau. Cependant, celle-ci ne peut pas être directement appliquée à d'autres polymères que les polymères hydrocarbonés initialement étudiés sans passer au préalable, par une phase de validation. En effet, certains points de cette méthodologie qui, soit comportent encore des étapes empiriques, soit sont spécifiques aux matériaux pour lesquels ils ont été formulés, doivent être respectivement, repris de manière plus rigoureuse ou adaptés aux nouveaux polymères étudiés. En conséquence, des modifications plus ou moins profondes risquent d'être apportées aux lois cinétiques (30), (31) et (32) du modèle que nous venons de présenter :

- le schéma standard d'oxydation (28) a été développé pour des polymères dont la structure chimique est exclusivement composée de chaînons aliphatiques. Sera-t-il encore valable pour des polymères de structure chimique plus compliquée tels que des résines époxydes et polyimides ? L'établissement d'un schéma mécanistique plus complexe, dérivé du schéma standard d'oxydation, doit être envisagé.
- l'expression (30) de la vitesse de consommation locale d'oxygène, $R(C)$, a été établie moyennant 5 hypothèses simplificatrices qu'il convient de vérifier, et le cas échéant, de corriger. Dernièrement, l'une d'entre elles a été remise en cause. D'après Gillen et al. [51], la constante de vitesse k_5 ne serait pas proche de la moyenne arithmétique de

k_4 et k_6 comme l'ont proposé Reich & Stivala [49], mais serait plutôt de l'ordre de k_4 et bien supérieure à k_6 . Ainsi, au lieu de l'égalité (29), on aurait plutôt l'inégalité suivante :

$$k_5^2 > k_4 k_6 \quad (35)$$

Par ailleurs, certaines hypothèses risquent de n'être valides que pour des domaines de temps de vieillissement bien précis. Par exemple l'hypothèse de la constance de la concentration en substrat ($[PH] = Cte$) est-elle encore fondée lorsque les pertes de masse atteignent plusieurs pour-cent ? L'hypothèse de l'état stationnaire est-elle pertinente ? Autrement dit, le polymère ne subit-il pas une dégradation importante pendant la période transitoire ? Dans quel domaine de temps les hypothèses classiques sont-elles valables ?

Une fois que ce modèle aura été adapté à la résine non renforcée, il devra l'être au composite unidirectionnel. A l'heure actuelle, il existe malheureusement peu de données bibliographiques concernant la cinétique d'oxydation de la matrice. Par exemple, le rôle joué la fibre de carbone et/ou son ensimage n'est pas clairement établi : il est donc impossible d'exclure une éventuelle participation de ces composants aux réactions d'oxydation. Comme d'habitude, les soupçons se portent principalement sur l'interface ou l'interphase fibre/matrice qui posséderait un comportement diffusionnel particulier et serait une zone privilégiée pour l'amorçage et la propagation des fissures. En conséquence, dans le composite unidirectionnel, trois types de surfaces différents, $S_{i=1, 2 \text{ et } 3}$ (voir Figure 4 p.13), doivent être différenciés par des essais où chacun est tour à tour privilégié par un facteur de forme adéquat des échantillons. Pour chaque type de surface, l'écart entre l'expérience et la prévision établie à partir des résultats obtenus sur résine non renforcée, permettra d'apprécier les contributions à la fois de la fibre de carbone, de son ensimage, et de l'interface fibre/matrice dans le processus général de dégradation de la matrice.

C. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. INTRODUCTION

L'objectif de cette étude est de construire un modèle cinétique, qui prédise la distribution des produits d'oxydation dans chaque direction principale du composite unidirectionnel, tout en réduisant au maximum le nombre d'étapes empiriques par rapport aux approches précédemment rapportées dans la littérature. Pour ce faire, le vieillissement de ce type de matériau sera abordé suivant la méthodologie résumée Figure 14 p.33. Celle-ci se divise en deux étapes successives :

a) Puisqu'aux températures de vieillissement étudiées (typiquement $T < 250^\circ\text{C}$), la thermo-oxydation de la matrice est la principale cause de dégradation des CMO, un premier modèle cinétique sera élaboré pour la résine non renforcée. Celui-ci couplera la seconde loi de Fick à la vitesse d'oxydation des chaînes de polymère, $R_r(C)$, dérivée d'un schéma mécanistique qui aura été établi au préalable.

b) Une fois ce premier modèle validé, il sera progressivement complexifié jusqu'à description complète de la cinétique d'oxydation de la matrice du composite unidirectionnel. Les éventuelles contributions de la fibre de carbone, de l'ensimage de la fibre, de l'interface fibre/matrice, des fissures générées par l'oxydation sur le bord des échantillons mais aussi de la fine couche de matrice habituellement présente sur les faces des éprouvettes en contact avec le moule, seront tour à tour envisagées. Dans chaque direction principale du matériau ($i=1, 2 \text{ et } 3$), l'écart entre l'expérience et la prédiction permettra de vérifier ou de rejeter chacune des hypothèses avancées. Une dernière validation permettra de confirmer l'ensemble des modifications apportées à l'expression mathématique de la vitesse d'oxydation, $R_{UD}(C)$, ainsi que les nouveaux ordres de grandeur proposés pour le coefficient de diffusion d'oxygène, $D_{i=1, 2 \text{ et } 3}$.

Trois types d'expériences sont donc nécessaires à la résolution de cette étude :

1) La première difficulté de ce type d'approche est la vérification expérimentale des formes mathématiques des vitesses d'oxydation, $R_r(C)$ et $R_{UD}(C)$, et la détermination de leurs paramètres respectifs. Cette difficulté sera contournée en établissant une relation analytique entre chaque vitesse d'oxydation et la vitesse de perte de masse

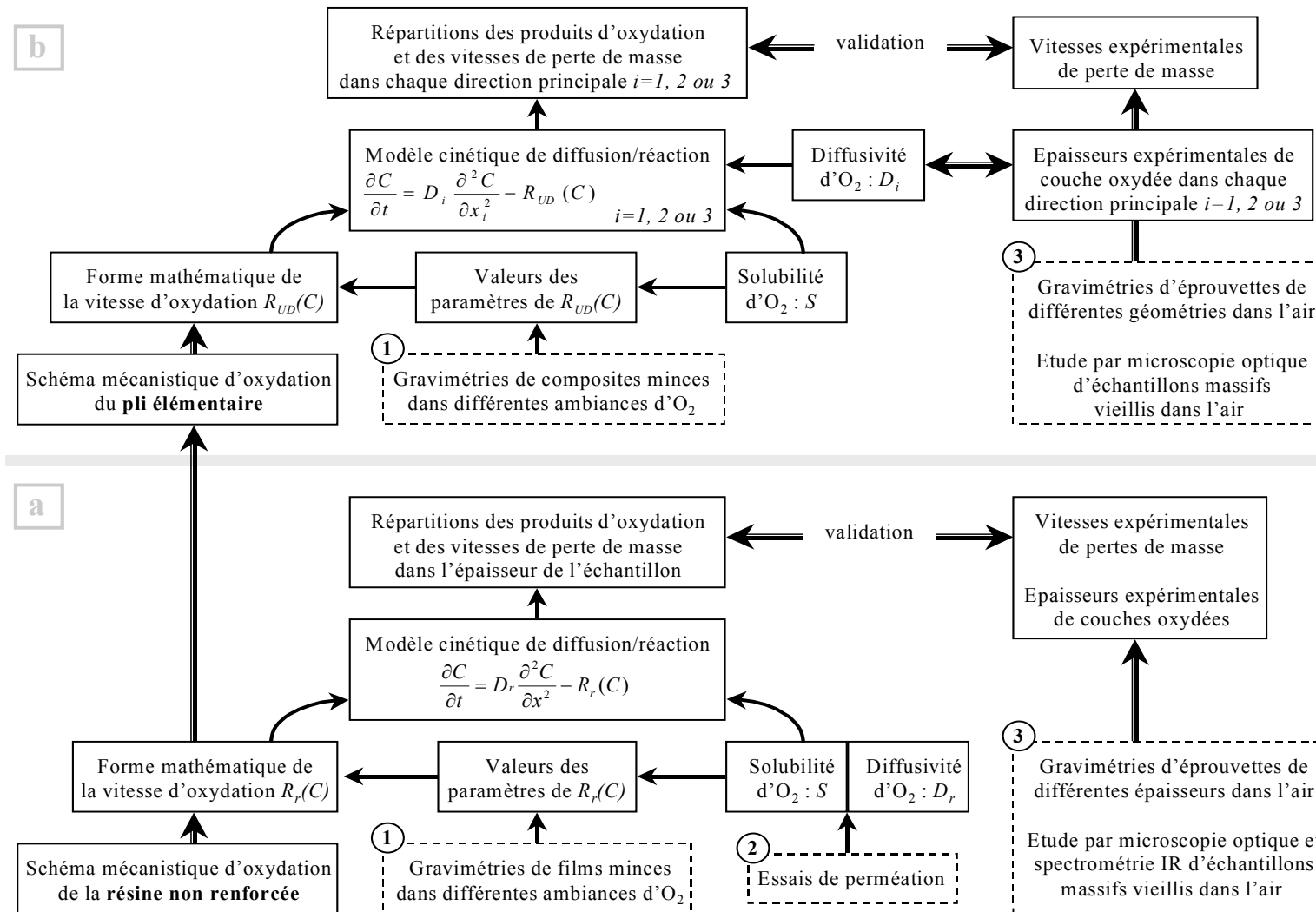


Figure 14 : Schéma décrivant la méthodologie adoptée pour prédire la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur des matériaux : a) Cas de la résine non renforcée ; b) Cas du composite unidirectionnel.

locale correspondante, laquelle peut être mesurée. Pour ce faire, des gravimétries seront effectuées sur des échantillons suffisamment minces pour avoir une dégradation homogène dans toute l'épaisseur, qui seront exposés dans diverses ambiances d'oxygène à différentes températures.

2) En parallèle, les coefficients de solubilité, S , et de diffusion d'oxygène, D , de la résine non renforcée seront déterminés par des essais de perméation à l'oxygène.

3) La seconde difficulté concerne la validation des profils de concentration d'oxygène, $C(x)$, prédits dans l'air à différentes températures à l'aide du modèle cinétique de diffusion/réaction. En effet, ceux-ci ne peuvent pas être déterminés expérimentalement puisque, dès le retrait du matériau de l'enceinte de vieillissement, les réactions d'oxydation s'arrêtent brutalement et laissent alors l'oxygène diffuser librement dans toute l'éprouvette. Cette difficulté sera à son tour levée en déduisant de ces premières prédictions, deux autres profils qui eux, peuvent être vérifiés :

- les répartitions des produits d'oxydation, $Q(C(x))$, permettront de définir différents niveaux d'oxydation dont les pénétrations respectives dans la profondeur de l'échantillon seront confrontées aux épaisseurs de couche oxydée mesurées par cartographie IR et microscopie optique ;

- les gradients des vitesses de perte de masse, $\frac{1}{m_o} \frac{dm(C(x))}{dt}$, permettront de

calculer les vitesses de perte de masse d'éprouvettes de diverses dimensions qui seront comparées aux valeurs obtenues par gravimétrie.

Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les matrices des CMO retenus pour mettre à l'épreuve cette méthodologie. Après avoir rappelé la structure chimique des réticulats, nous déterminerons les caractéristiques nécessaires à l'établissement du schéma mécanistique d'oxydation. Plus précisément, nous désignerons les parties des réseaux particulièrement sensibles à l'oxydation (liaisons chimiques de faible énergie de dissociation) et nous estimerons la concentration de ces sites dans le milieu réactionnel.

En accord avec cette méthodologie, nous détaillerons ensuite les conditions et la qualité de mise en œuvre des matériaux à étudier (résines non renforcées et composites unidirectionnels), les différentes dimensions des échantillons à découper et les conditions de vieillissement accéléré qu'ils vont devoir endurer, ainsi que les outils expérimentaux que nous

utiliserons (gravimétrie, microscopie optique, cartographie IR, perméabilité à l'oxygène).

2. MATERIAUX

2.1 Contexte

Pendant de longues années, l'utilisation des CMO à renfort de carbone et matrice thermodurcissable a été limitée au domaine des températures subsoniques (soit de -50°C à $+70^{\circ}\text{C}$), un domaine où s'imposent sans conteste les résines époxydes « basse température ». Pour la fabrication de certaines pièces de l'avion supersonique Concorde, il a d'abord été possible d'étendre cet intervalle jusqu'à $+150^{\circ}\text{C}$ grâce à la mise au point des matrices époxydes « haute température », constituées de monomères tri ou tétra-fonctionnels (TGPAP ou TGMMA respectivement) durcis par des diamines aromatiques (DDS) [52].

Pour les besoins à plus haute température (éléments proches des sources de chaleur, structures de missiles et de fusées...), cette limite a ensuite pu être repoussée au-delà de 200°C avec le développement des formulations thermostables, composées principalement d'unités aromatiques et hétérocycliques, et en particulier, des résines bismaléimides [53-55]. Pour pallier les difficultés de mise en œuvre (température et enthalpie de polymérisation élevées) et la fragilité propre à cette famille de polymères, différentes voies ont été explorées. Celles-ci ont débouché sur les résultats suivants :

- Le mélange de plusieurs monomères bismaléimides permet d'abaisser la température de mise en œuvre [56-59] mais la fragilité des matrices demeure [60].
- La copolymérisation d'un monomère bismaléimide avec un composé nucléophile de type amine provoque un allongement de chaîne linéaire avant l'étape de réticulation [59, 61-64]. Malheureusement, cette réduction de densité des réseaux n'a pas les résultats escomptés sur leurs propriétés thermomécaniques [59, 63-64].
- La copolymérisation de plusieurs monomères bismaléimides avec un réactif de type allylphénol (DABPA) permet à la fois de diminuer la température de mise en œuvre et d'augmenter la ténacité des matrices [60, 65-68]. Ces effets peuvent être accentués par l'incorporation de charges thermoplastiques [69-70]. Mais dans ce cas, la nature des charges doit être compatible avec la température de l'application.

La grande majorité des matrices bismaléimides actuellement disponibles sur le marché sont obtenues selon ce dernier principe.

Aujourd'hui, les constructeurs aéronautiques envisagent d'utiliser ces deux familles de CMO pour les parties travaillantes du futur ESCT. Aussi, avons nous retenu un matériau représentatif de chacune de ces familles pour cette étude : il s'agit des composites fabriqués à partir des préimprégnés IM7/E, de type époxyde « haute température » d'une part, et T800H/B, de type bismaléimide d'autre part. Les principales caractéristiques de ces pré-imprégnés sont regroupées dans le Tableau 4.

Pré-imprégné	IM7/E	T800H/B
Fabricant	Cytec-Fiberite	Hexcel-Genin
Type de fibres	carbone 12K	carbone 12K
Densité des fibres	1,78	1,81
Type d'ensimage	Epoxyde	Epoxyde
Type de résine	Epoxyde	Bismaléimide
Densité de la résine	1,31	1,28
Taux massique d'imprégnation (%)	35,5	35
Masse surfacique du pré-imprégné (g/m ²)	220	220

Tableau 4 : Principales caractéristiques des pré-imprégnés.

Ces deux composites présentent une thermostabilité suffisante pour ce type d'application puisque, d'après les calculs effectués par les bureaux d'études, la température des pièces en vol supersonique ne dépassera pas 120°C. Mais, la sensibilité à l'oxydation des matrices E et B inquiète les avionneurs qui à juste titre, s'interrogent sur la capacité de ces CMO à

remplir leur fonction pendant au moins 80 000 heures en vol supersonique [22].

2.2 Relations structure/oxydabilité des matrices

La structure du matériau influence directement la chaîne principale d'oxydation et en particulier, l'acte de propagation par arrachement d'hydrogène du substrat, qui est l'étape la plus lente et gouverne donc la vitesse globale du processus d'oxydation. L'oxydabilité d'un matériau, quel que soit le mode d'amorçage, dépend donc de « l'arrachabilité » des atomes d'hydrogène qu'il comporte.

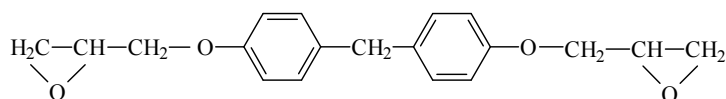
A priori, les polymères thermoplastiques utilisés comme charges dans les formulations E et B (polyethersulfone et polyimide linéaire thermostable respectivement) ne présentent pas d'atomes d'hydrogène arrachables. En effet, ces polymères sont exclusivement constitués de liaisons chimiques de forte énergie de dissociation ($E_D > 450 \text{ kJ.mol}^{-1}$) qui, aux températures de vieillissement étudiées (typiquement $T < 250^\circ\text{C}$), restent à l'abri des processus radicalaires. Par conséquent, dans toute cette étude, nous considérerons que l'oxydation n'affecte le réseau tridimensionnel des matrices. Il s'agit très probablement d'atomes d'hydrogène de chaînons aliphatiques ou cyclo-aliphatiques.

Afin de préciser ces sites d'oxydation et estimer leur concentration dans le milieu réactionnel, nous allons maintenant tenter de cerner la structure du réseau des matrices E et B. Pour ce faire, nous avons regroupé dans les paragraphes suivants les principaux mécanismes mis en jeu au cours de la réticulation de ces matrices, leur ordre d'apparition et leur cinétique. Ces résultats proviennent de différents travaux menés tant sur systèmes réels que sur composés modèles, et qui s'appuient sur des techniques d'analyses physico-chimiques (GPC, HPLC), spectroscopiques (IR, RMN du ^{13}C), thermo-physiques (DSC, DMA), ainsi que sur des modélisations cinétiques.

2.2.1 Structure des réticulats de la matrice E

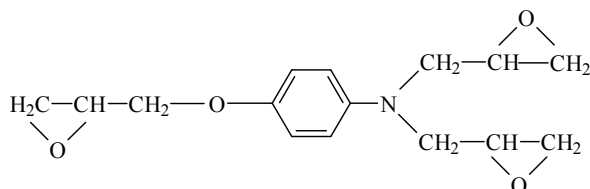
En plus des charges thermoplastiques et de certains additifs non communiqués par les formulateurs, la matrice E de type époxyde « haute température » se compose :

- de monomère diépoxyde DGEBF (diglycidyléther du bisphénol F)



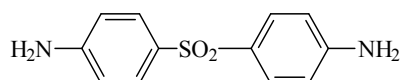
M=312 g/mol

- de monomère triépoxyde TGPAP (triglycidyléther du p-aminophénol)



M=277 g/mol

- et d'agent réticulant DDS (diaminodiphénylsulfone) :

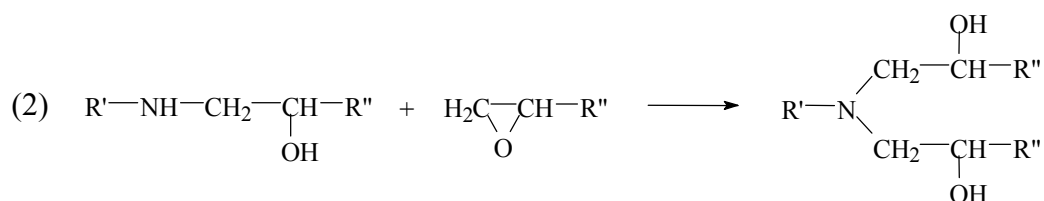
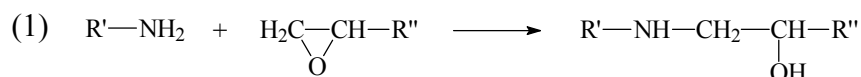


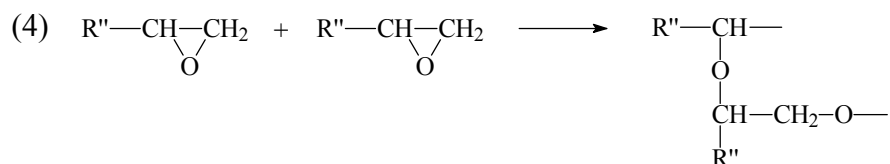
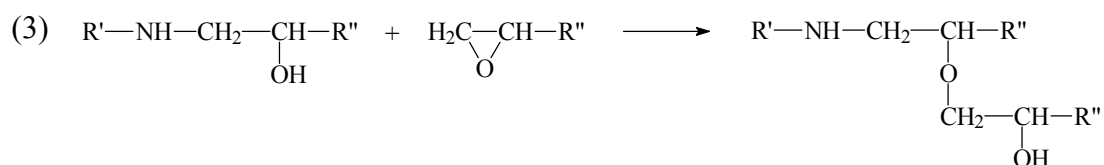
M=248 g/mol

Ainsi, dans cette partie, les mécanismes mis en jeu au cours de la réticulation de la matrice E seront classés en deux grandes catégories : après avoir rappelé ceux concernant le système DGEBF/DDS, nous présenterons ceux relatifs au système TGPAP/DDS. On peut en effet s'attendre à retrouver pour le monomère triépoxyde des mécanismes réactionnels apparentés à ceux décrits dans le cas du monomère diépoxyde, auxquels pourront s'ajouter d'autres réactions dues, par exemple, au voisinage des deux groupes époxydes portés par le même atome d'azote.

a) Système DGEBF/DDS

Dans le cas du système DGEBF/DDS, les principaux mécanismes réactionnels proposés dans la littérature sont les suivants [71-76] :



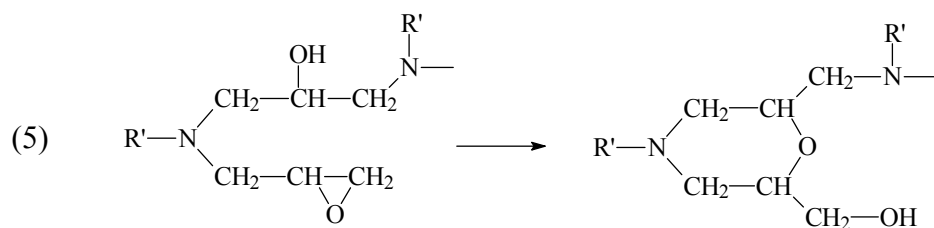


Les principales réactions de réticulation sont donc des actes d'addition des fonctions amines du durcisseur DDS sur les groupes époxydes situés aux extrémités du monomère DGEBA (mécanismes 1 et 2). L'addition des fonctions amines primaires sur les cycles époxydes, très rapide, se produit en premier. Les amines secondaires, formées au cours de cette étape, sont ensuite engagées ce type de processus. Dès lors, la macromolécule va se développer dans les trois directions de l'espace.

Le point le plus controversé concerne l'existence des réactions secondaires d'éthérification intermoléculaire et d'homopolymérisation de l'époxyde catalysée par les amines tertiaires (mécanismes 3 et 4 respectivement), avancées par une partie des auteurs pour expliquer la formation d'éthers dans le cas d'un excès de groupes époxydes dans le mélange réactionnel [74-77]. Puisque ces actes n'interviennent qu'en fin de réticulation, plus précisément au dessus du point de vitrification de la résine [75], et qu'ils présentent des vitesses beaucoup plus lentes que celles des mécanismes 1 et 2 [77], il pourront raisonnablement être négligés lors de la conception du réseau.

b) Système TGPAP/DDS

En revanche, dans le cas du système TGPAP/DDS, la situation est plus compliquée. Aux mécanismes 1, 2, 3 et 4 précédents, s'ajoutent de nouvelles réactions comme, par exemple, l'acte d'éthérisation intramoléculaire, favorisé par la proximité de deux groupes époxydes portés par un même atome d'azote, qui mène à une structure cyclique [78-80] :



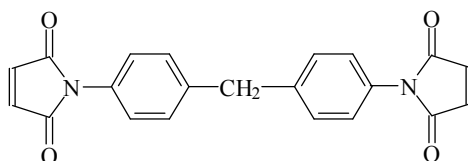
Le mécanisme 1, très rapide, se produit encore en premier. Mais, il est suivi par le mécanisme 2 qui présente une vitesse à peine supérieure à celles des réactions « secondaires » 3, 4 et 5.

Ainsi, les irrégularités structurales occasionnées lors de la réticulation du système TGPAP/DDS sont nombreuses : elles concerneraient 30% des cycles époxydes dans le cas d'un mélange stœchiométrique, et jusqu'à 40 voire même 50% dans le cas d'un excès de groupes époxydes dans le milieu réactionnel (ce qui est justement le cas de la matrice E). Elles rendent très difficile l'établissement de la structure du réseau.

2.2.2 Structure des réticulats de la matrice B

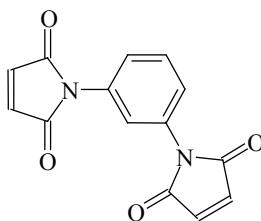
En plus des charges thermoplastiques et de certains additifs non communiqués par les formulateurs, la matrice B de type bismaléimide se compose :

- de monomère bismaléimide DPBM (diphénylméthanebismaléimide)



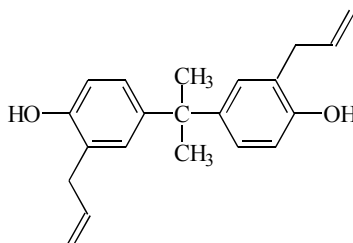
M=358 g/mol

- de monomère bismaléimide m-PBM (NN'm-phénylènebismaléimide)



M=268 g/mol

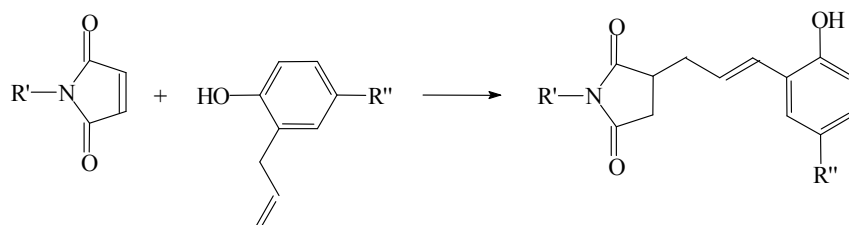
- et du co-réactant DABPA (dérivé diallylique en 2, 2' du bisphénol A)



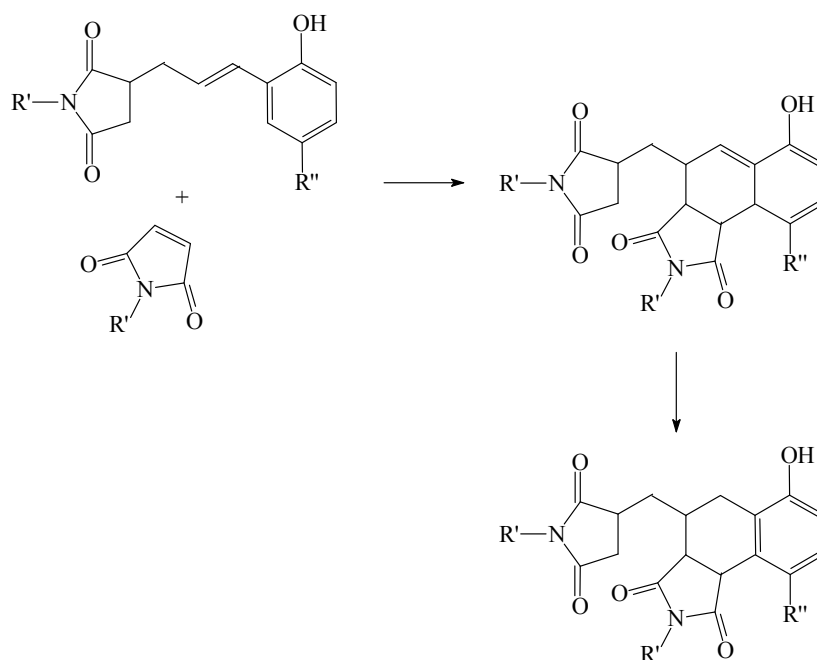
M=308 g/mol

Sous l'action de la température, la polymérisation de la matrice B se déroule en deux étapes successives [66-68, 70, 81] :

- Entre 100 et 200°C, les réactions d'addition des doubles liaisons allyliques du co-réactant DAPBA sur les cycles maléimides, situés à chaque extrémité des monomères bismaléimides, mènent à la formation de prépolymères linéaires :



- Au delà de 200°C, ces prépolymères réagissent avec les monomères bismaléimides n'ayant pas participé à la première étape (vraisemblablement suivant un processus de Diels-Alder suivi par un mécanisme de ré-aromatisation) pour donner un réseau tridimensionnel qui présente alors une structure fortement condensée :



A noter qu'au dessus de 240°C, c'est-à-dire pendant l'étape de post-cuisson de la matrice B (voir cycle de cuisson Figure 16 p.44), il peut également se produire des actes de déshydratation, entre des groupes hydroxyles voisins, conduisant à la formation de ponts éthers [68]. Mais, en raison de la forte viscosité du milieu réactionnel à ce stade de la polymérisation, ces réactions devraient être peu nombreuses et finalement peu modifier la

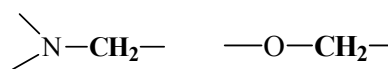
structure du réseau précédent.

2.2.3 Oxydabilité des réseaux

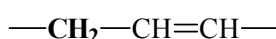
De nombreuses études, menées sur des composés modèles, ont permis de préciser les relations entre structure et oxydabilité des polymères et en particulier, de montrer qu'il existe une relation directe entre l'énergie de dissociation E_D de la liaison C-H et la vitesse d'arrachement de l'atome d'hydrogène [82-84]. Comme résultat, le classement suivant de sensibilités à l'oxydation a pu être établi :

- Sites particulièrement instables :

* C-H en α d'un hétéro-atome (N ou O) :
($E_D < 377 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

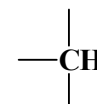


* C-H allyliques :
($E_D < 377 \text{ kJ.mol}^{-1}$)



* C-H tertiaires :

($E_D \approx 377-382 \text{ kJ.mol}^{-1}$)



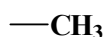
- Sites modérément stables :

* C-H secondaires :
($E_D \approx 395 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

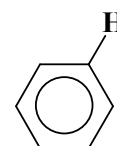


- Sites stables :

* C-H primaires :
($E_D \approx 406-418 \text{ kJ.mol}^{-1}$)



* C-H aromatiques :
($E_D > 450 \text{ kJ.mol}^{-1}$)



Ces considérations permettent non seulement de prévoir grossièrement l'oxydabilité d'un polymère, de structure chimique connue, par rapport à celles d'autres polymères, mais aussi de prédire quels sont ses sites potentiellement oxydables. Appliquées aux matrices thermodurcissables E et B, elles montrent que ces matériaux seront particulièrement sensibles à l'attaque oxydante puisque leurs réseaux respectifs comportent de nombreuses liaisons C-H de faible énergie de dissociation telles que des C-H en α d'un hétéro-atome, des C-H tertiaires ou encore des C-H secondaires (voir Tableau 5 p.43).

Dans toute cette étude, nous considérerons que l'ensemble de ces liaisons sont les

seuls sites d'oxydation des matrices E et B. Ces sites seront représentés sans distinction sous la désignation P-H. Un simple décompte montre que leurs concentrations respectives dans les matrices E et B sont environ 17 et 15 mol.l⁻¹, c'est-à-dire un peu plus faibles que celle calculée pour un polymère réputé très oxydable tel que le polypropylène (~ 21 mol.l⁻¹).

	Matrice E	Matrice B
[C-H] en α d'un hétéro-atome	~ 16 mol.l ⁻¹	—
[C-H] tertiaires	—	~ 8 mol.l ⁻¹
[C-H] secondaires	~ 1 mol.l ⁻¹	~ 7 mol.l ⁻¹
[C-H] potentiellement oxydables	~ 17 mol.l ⁻¹	~ 15 mol.l ⁻¹

Tableau 5 : Concentrations théoriques en sites C-H oxydables dans les matrices E et B.
Calculs effectués pour des réseaux tridimensionnels résultant de la réaction totale des monomères en présence selon les mécanismes réactionnels décrits dans le paragraphe précédent.

2.3 Mise en œuvre

Des plaques de composite unidirectionnel de différentes épaisseurs, variant entre 1 à 250 plis de pré-imprégné, ont été fabriquées par moulage à la presse suivant les cycles de polymérisation (temps, température et pression) recommandés par les constructeurs aéronautiques (voir Figures 15 et 16 p.44). Une fois démoulées, les pièces ont terminé leur polymérisation dans une étuve sous vide primaire (pression < 1 mbar) de manière à éviter toute pré-oxydation supplémentaire des surfaces de moulage avant les essais de vieillissement.

Des plaques de résine non renforcée de diverses épaisseurs, variant entre 30 μ m et 1.5mm, ont été réalisées selon des protocoles très proches. Pour réduire au maximum le nombre de défauts dans les pièces (manques de matière, porosités, inhomogénéités...), les modifications suivantes ont été apportées au niveau des cycles de polymérisation précédents :

- Avant moulage, une extraction des bulles d'air et du solvant résiduel présents dans

les blocs de résine a été effectuée en température, en étuve sous vide primaire.

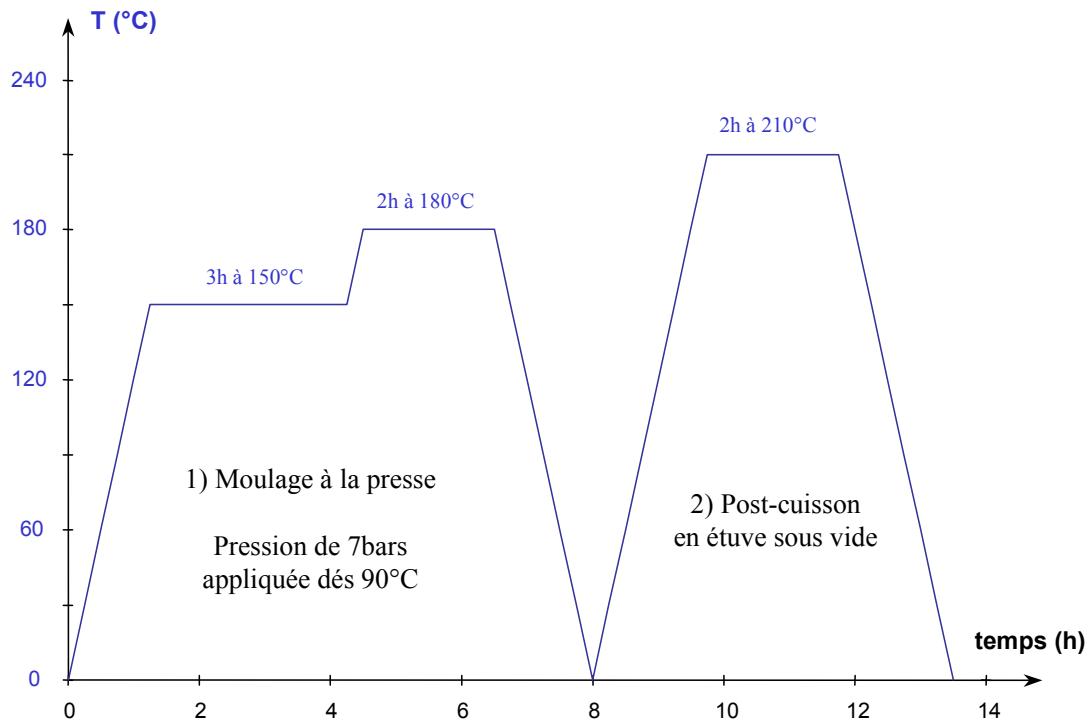


Figure 15 : Cycle de polymérisation du composite unidirectionnel IM7/E.

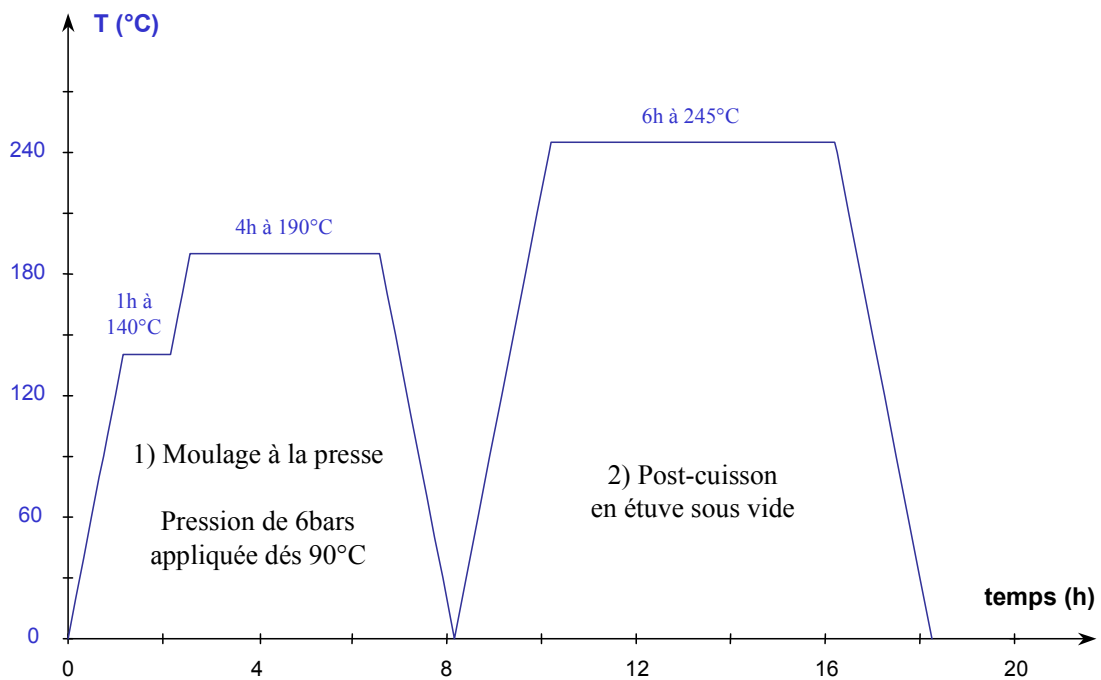


Figure 16 : Cycle de polymérisation du composite unidirectionnel T800H/B.

Pour chaque résine, la température d'extraction optimale a été déterminée au visco-analyseur Métravib RAC 815 en sollicitant, en flexion trois points, un échantillon formé de deux plis de pré-imprégné non polymérisés, au cours d'une montée en température entre 25°C et le point de vitrification. Elle a été choisie au minimum de viscosité de la résine après avoir vérifié, par un maintien prolongé d'un second échantillon à cette température, que ce minimum évoluait peu pendant toute la durée de l'extraction. Pour une fréquence de sollicitation de 10Hz et une vitesse de montée de 2°C/min, cette température se situe vers 120°C pour la résine E et vers 140°C pour la résine B.

- Pendant le moulage, l'instant d'application de la pression a été retardé pour limiter le flux des résines : il intervient après 1h à 150°C pour la résine E et dès 160°C pour la résine B. En contrepartie, la pression de moulage a dû être augmentée à 14 bars pour la résine E et 17 bars pour la résine B.

2.4 Caractérisation initiale

Après fabrication, la qualité des plaques obtenues a été contrôlée au microscope optique à faible grossissement. En raison des flux de résine, les bords présentent une microstructure différente du centre des pièces, dont de nombreux défauts. Ils ont donc été retirés par usinage. Pour le reste, seules quelques porosités sporadiques ont pu être observées.

Pour les composites unidirectionnels, le taux de fibres, le taux de porosités et la densité ont été calculés après pesée des plaques à l'aide des données du Tableau 4. Pour chaque système composite, les moyennes des valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau ci-dessous avec un intervalle de confiance de 95%.

Composites unidirectionnels	Taux massique de fibres (%)	Taux volumique de fibres (%)	Taux de porosités (%)	Densité
IM7/E	74.0 ± 0.3	64.8 ± 0.6	4.1 ± 0.7	1.56 ± 0.01
T800H/B	70.1 ± 2.0	60.5 ± 2.5	3.0 ± 1.5	1.56 ± 0.03

Tableau 6 : Principales caractéristiques des composites unidirectionnels moulés à la presse.

L'état de polymérisation des plaques a ensuite été contrôlé par analyse thermomécanique sur spectromètre mécanique dynamique Polymer Laboratories MK3, en mode « bending », avec une vitesse de balayage en température de 1°C/min, à trois fréquences de sollicitation (0.1, 1 et 5Hz), sous atmosphère d'azote. Les intervalles de température T_{α} [0.1-5Hz] dans lesquels se situent les pics de $\tan\delta$ des relaxations α des chaînes de polymère sont rapportés Tableau 7.

Pour les résines non renforcées, ces températures ont été confirmées par analyse enthalpique différentielle avec un calorimètre différentiel à balayage Du Pont 1090 à la vitesse de montée en température de 20°C/min, sous atmosphère d'argon. Les thermogrammes obtenus montrent que le taux de transformation des résines thermodurcies est très proche de 100% : on ne distingue pas de pic résiduel de polymérisation. De plus, ils mettent clairement en évidence un saut de capacité calorifique qui présente toutes les caractéristiques d'une transition vitreuse. Les moyennes et les écarts types des températures de transition vitreuse T_g , mesurées au point d'inflexion de ce saut, figurent également Tableau 7.

Matériaux	T_{α} [0.1-5Hz] (°C) (1°C/min, sous azote)	T_g (°C) (20°C/min, sous argon)
résine E	207.5 – 217	211 ± 3.5
unidirectionnel IM7/E	211.5 - 225	—
résine B	257 – 272.5	255 ± 3.5
unidirectionnel T800H/B	260.5 - 275	—

Tableau 7 : Températures T_{α} et T_g déterminées respectivement par spectrométrie mécanique dynamique et calorimétrie différentielle à balayage.

3. PROCEDURES EXPERIMENTALES

3.1 Echantillonnage

Après contrôle, les plaques ont été découpées en échantillons rectangulaires :

- de longueur 20mm, largeur 10mm et d'épaisseur variable comprise entre 30 μ m et 1.5mm pour les résines non renforcées ;
- de longueur 50mm, largeur 30mm et d'épaisseur variable comprise entre 150 μ m et 1mm pour les composites unidirectionnels.

En accord avec la méthodologie adoptée pour résoudre cette étude, trois géométries de composite unidirectionnel $UD_{i=1, 2 \text{ et } 3}$ ont été découpées, chacune privilégiant la dégradation d'un type de surface $S_{i=1, 2 \text{ et } 3}$ différent (voir Figure 17 p.48). La géométrie de type UD_1 , privilégiant la surface S_1 perpendiculaire aux fibres, a été découpée dans les plaques de 250 plis de pré-imprégnés d'épaisseur. En revanche, celle de type UD_2 , privilégiant la surface S_2 parallèle aux fibres, a été découpée dans des plaques de seulement quelques plis de pré-imprégnés d'épaisseur. Enfin, le retrait par usinage de la fine couche de résine recouvrant les surfaces moulées de la géométrie de type UD_2 a permis d'élaborer la géométrie de type UD_3 comportant exclusivement des surfaces usinées.

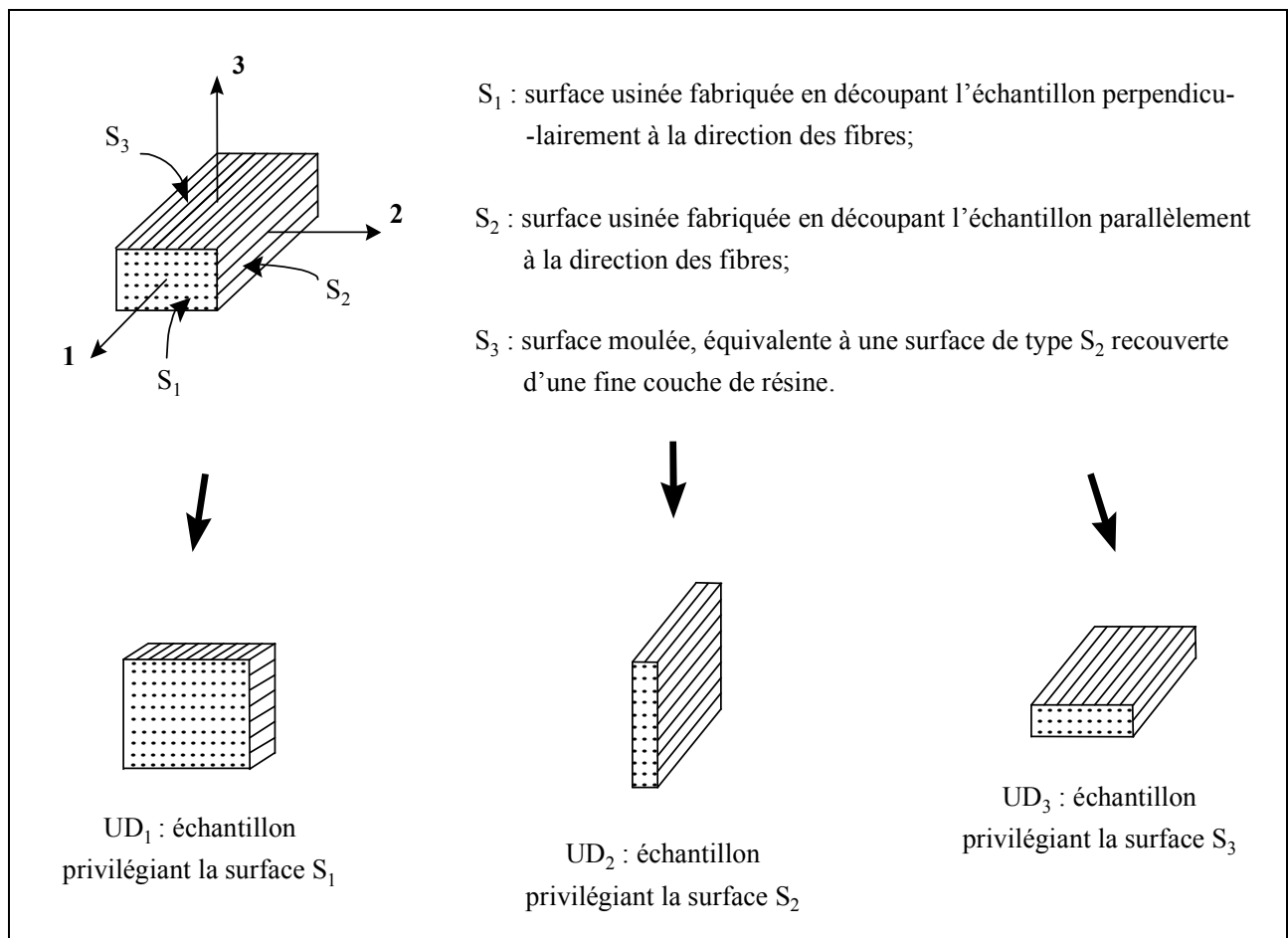


Figure 17 : Découpage des échantillons de composite unidirectionnel pour les essais de vieillissement.
 Axes principaux (1, 2, 3) définis par l'orientation des fibres.

L'ensemble des échantillons a ensuite été conservé à température ambiante sous vide primaire (pression < 1 mbar) dans un dessiccateur.

3.2 Conditions de vieillissement

A la température de vol supersonique (120°C), l'oxydation est un phénomène trop lent pour que des effets de dégradation significatifs soient détectables après de courtes durées d'exposition des matériaux. Afin d'accélérer ce phénomène tout en espérant ne pas modifier la nature et la cinétique des mécanismes qui le compose, les échantillons ont été vieillis à des températures supérieures à la température de vol supersonique (120°C) mais inférieures à leur température de transition vitreuse [40, 50]. Plus précisément, les températures de vieillissement choisies sont 200, 180 et 150°C pour les matériaux à base de résine E, et 240,

210, 180 et 150°C pour ceux à base de résine B.

A chacune de ces températures, les échantillons ont été vieillis sous différentes pressions partielles d'oxygène variant entre 0 et 1,2 bar. En accord avec la méthodologie adoptée pour résoudre cette étude, les effets de la thermo-oxydation ont été suivis au moyen de trois outils expérimentaux : la gravimétrie, la microscopie optique et la cartographie IR (se reporter Figure 14 p.33). En parallèle, des essais de perméabilité à l'oxygène ont été réalisés à basse température pour avoir accès aux caractéristiques de la diffusion d'oxygène dans les matrices.

3.3 Techniques expérimentales

3.3.1 Gravimétrie

La gravimétrie demeure la technique la plus simple à mettre en œuvre pour suivre les effets de la thermo-oxydation. Elle consiste à mesurer l'évolution de la masse M_t d'un échantillon au cours de son vieillissement dans un environnement oxydant. Dans toute cette étude, la variation de masse sera exprimée par le rapport $M_t/M_{t=0}$.

La mesure de M_t peut être réalisée de deux façon :

- soit de manière continue, directement dans l'enceinte de vieillissement, au moyen d'une thermobalance reliée à un ordinateur pour l'acquisition des données ;
- soit de manière discontinue, après retrait de l'échantillon de son environnement de vieillissement et refroidissement jusqu'à température ambiante avant pesée sur une balance classique.

a) Gravimétrie en continu au BOLD

Le Banc d'Oxydation Longue Durée (voir Figure 18 p.51) a été spécialement adapté pour suivre les effets de l'oxydation sur des polymères exposés dans des environnements de vieillissement contrôlés (température, atmosphère gazeuse, taux d'humidité, pression) [7]. Il se compose de trois éléments principaux :

- une enceinte d'essai formée elle-même de deux parties : une partie inférieure, fixe, et une partie supérieure, mobile. La partie inférieure abrite un four cylindrique en acier inoxydable au centre duquel vient se loger la nacelle en platine et un thermocouple de régulation. Elle est munie, en amont, d'une ouverture pour l'arrivée des gaz et d'un capteur de pression. Une ouverture est ménagée en aval pour pomper les gaz. La partie supérieure se détache vers le haut à l'aide d'un vérin pneumatique. Elle renferme le système de pesée.
- un système de pesée constitué d'une microbalance Mettler AM50 et relié à un fil de platine au bout duquel on vient suspendre la nacelle.
- un système d'alimentation en gaz et un circuit de pompage qui permettent de contrôler et de régénérer en permanence l'atmosphère de vieillissement dans l'enceinte. L'introduction des gaz, mélangés dans des proportions fixées, ainsi que la régulation des débits, s'effectuent à l'aide de vannes asservies sur des débitmètres massiques, l'ensemble étant commandés par un coffret électronique. Le pompage est réalisé au moyen d'une pompe à palettes. La régulation de la pression dans l'enceinte est assurée par une vanne papillon.

Cependant, cet appareillage présente deux principaux inconvénients. D'une part, sa microbalance possède une faible sensibilité (de l'ordre de 0.1mg). Il faut donc opérer avec des masses de matériaux relativement importantes (au moins quelques grammes de matière) et à des températures où la dégradation n'est pas trop lente (c'est-à-dire supérieures ou égales à 180°C dans notre cas). D'autre part, cet appareillage ne permet de suivre le vieillissement que d'un seul échantillon à la fois. C'est pourquoi, il n'a pas été possible d'effectuer au BOLD la totalité des essais nécessaires à cette étude. Une partie des éprouvettes a donc dû être pesée de manière discontinue.

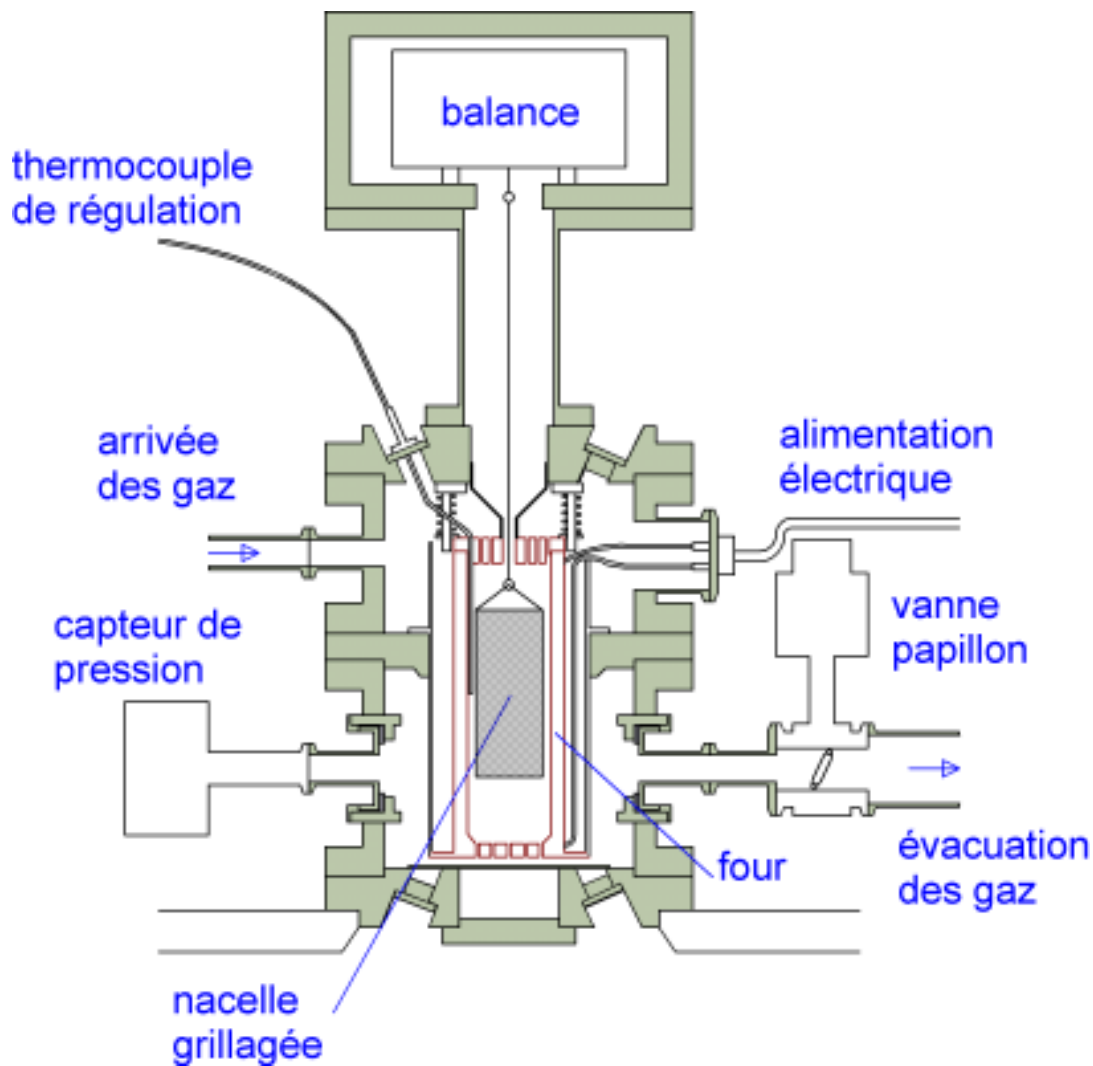


Figure 18 : Représentation schématique du BOLD.

b) Gravimétrie en discontinu

Pour réduire le nombre d'essais au BOLD, des échantillons devant être vieillis sous 0 et 1.2 bars de pression partielle d'oxygène ont été regroupés et placés respectivement sous vide primaire et dans l'air dans des étuves classiques de chez Heraeus Instruments. Ces éprouvettes ont été retirées périodiquement des étuves à l'aide de pinces recouvertes d'une fine couche de silicone pour éviter d'endommager leur surface rendue friable par l'action de l'oxygène. Elles ont ensuite été refroidies jusqu'à température ambiante dans l'atmosphère sèche d'un dessiccateur (0% d'humidité relative), pour éviter toute reprise d'humidité, avant d'être pesées dans un ordre précis sur une balance Mettler AG 245 (de sensibilité 0.01mg). Aussitôt la pesée terminée, les échantillons ont été replacés dans les étuves.

3.3.2 Microscopie optique et cartographie IR

Parallèlement aux mesures gravimétriques, des coupes micrographiques ont été réalisées dans chaque direction principale ($i=1, 2 \text{ et } 3$) des éprouvettes vieilles. Après polissage jusqu'à l'emploi d'une pâte diamantée de $\frac{1}{4}$ de μm , les bords des échantillons ont été examinés au microscope optique à faible grossissement en contraste interférentiel. La pénétration de l'endommagement dans la profondeur des matériaux (zone oxydée, fissures éventuelles...) a été directement déterminée à partir des clichés micrographiques.

Pour les résines non renforcées, les épaisseurs de couche oxydée ont également été mesurées par cartographie IR. Cette technique consiste à balayer une coupe microtomique d'un échantillon vieilli par un faisceau de lumière IR focalisé dont les déplacements sont contrôlés par un moteur électrique pas à pas. Le suivi des bandes d'absorption des sites d'oxydation (liaisons C-H aliphatiques) ou des produits d'oxydation (fonctions carbonyles C=O) depuis le bord vers le centre de la coupe, donne accès aux profils de dégradation. Pour chaque résine, la localisation de ces bandes sur les spectres IR est mentionnée dans le tableau ci-dessous.

Résine	$\nu[\text{C=O}] \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu[\text{C-H aliphatiques}] \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
E	1715-1660	2870-2930
B	1780	2870-2965

Tableau 8 : Bandes d'absorption IR des liaisons carbonyles et aliphatiques des résines E et B.

Dans cette étude, des coupes microtomiques d'environ $20\mu\text{m}$ d'épaisseur ont été analysées entre 4000 et 200 cm^{-1} tous les $10\mu\text{m}$ à l'aide d'un faisceau IR de $10\mu\text{m}$ de résolution. L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF Bruker IFS 28.

3.3.3 Perméabilité à l'oxygène

Les coefficients de diffusion et de solubilité d'oxygène dans les résines E et B ont été mesurés par des essais de perméabilité à 20°C, 80°C et 120°C au CEA (CEN-Saclay). L'appareillage utilisé est présenté Figure 19. De plus amples informations concernant son mode de fonctionnement sont disponibles dans la référence [84].

a) Description de l'appareillage et mode opératoire

L'échantillon se présente sous forme d'une membrane de résine non renforcée proche de 200µm d'épaisseur. Celui-ci est monté sur un porte-échantillon : le diamètre utile pour la diffusion est 41mm. L'étanchéité au niveau de l'échantillon est assurée par un joint en indium. La mise en température du porte échantillon est réalisée par circulation d'un fluide caloporteur provenant d'un bain thermostaté.

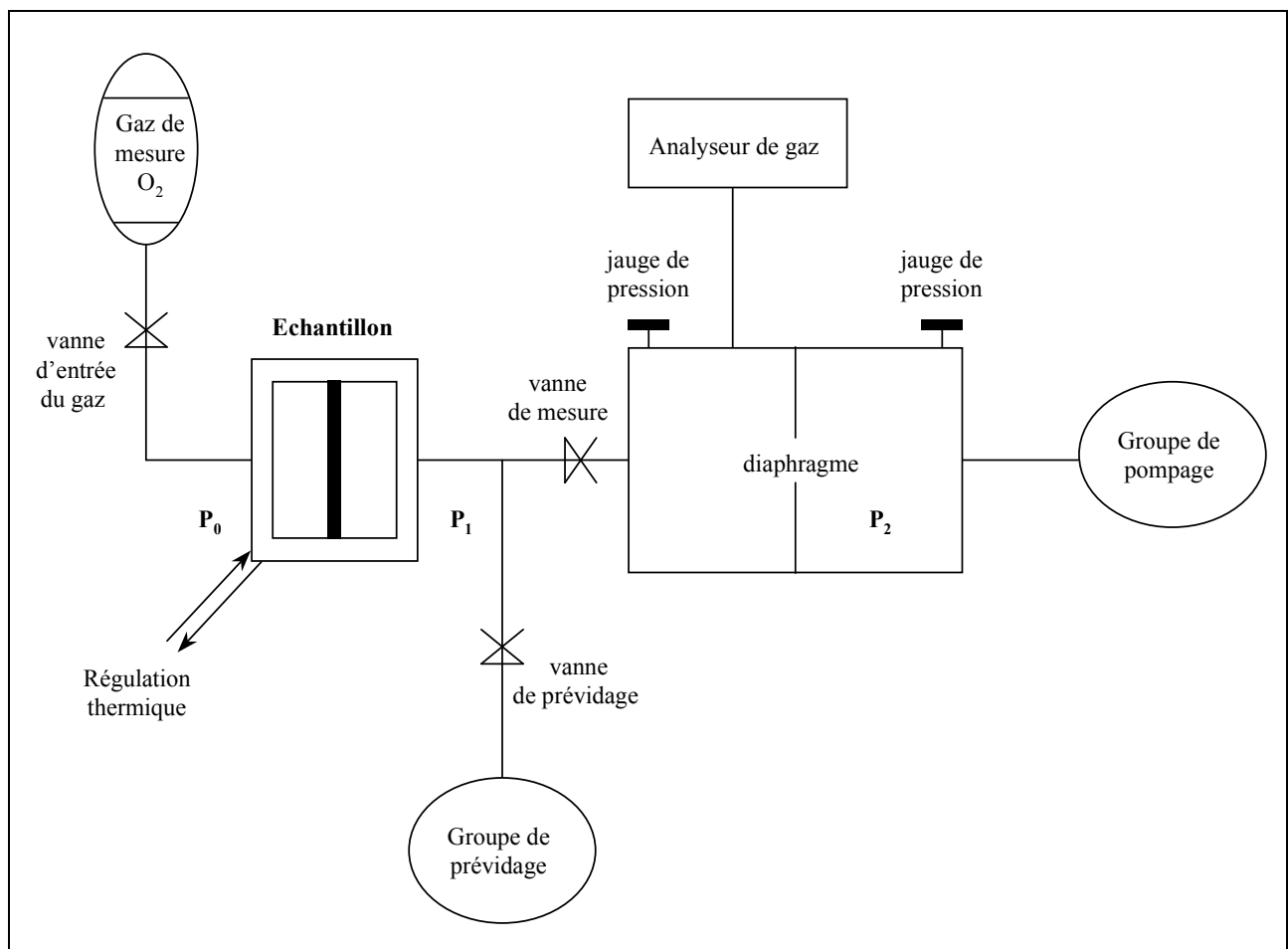


Figure 19 : Représentation de l'appareillage de perméabilité.

Avant toute mesure, l'échantillon est dégazé d'abord à l'aide du groupe de prévidage puis à l'aide du groupe de pompage. Cette opération est destinée à obtenir un vide primaire en amont de l'échantillon, un vide inférieur ou égal à $4 \cdot 10^{-8}$ mbar et un signal d'intensité de gaz analysé par le spectromètre de masse inférieur ou égal à 10^{-12} A en aval de l'échantillon.

La mesure débute dès que le gaz diffusant est introduit (à la pression P_0) dans le volume en amont de l'échantillon. L'acquisition des données brutes enregistre les grandeurs suivantes :

- P_0 : pression totale en amont de l'échantillon,
- P_1 : pression totale au niveau du spectromètre de masse en amont du diaphragme de mesure de débit,
- P_2 : pression totale en aval du diaphragme de mesure de débit,
- $I_{spectro}$: intensité de sortie du spectromètre correspondant à la masse molaire du gaz étudié,
- T : température du porte échantillon.

b) Traitement des données

A partir du signal d'intensité mesuré sur le spectromètre, la pression partielle de gaz diffusant est calculée. A chaque acquisition, le débit de fuite d'oxygène est déduit à l'aide des pressions P_1 et P_2 et des caractéristiques de l'enceinte de mesure :

$$F_{O_2} = P_{1,O_2} \times K \times C_{O_2} \quad (36)$$

où P_{1,O_2} est la pression partielle d'oxygène en amont de l'échantillon,

$C_{O_2} = \sqrt{\frac{RT}{2\pi m}} A_d$ est la conductance du diaphragme, exprimée en m^3/s , qui dépend de la masse molaire m du gaz diffusant, de la température T et de l'aire du diaphragme A_d ,

et $K = \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$ est un paramètre dépendant des pressions.

A son tour, le coefficient de perméabilité est calculé à partir du débit de fuite d'oxygène en régime permanent, $F_{O_2,\infty}$, correspondant à la valeur asymptotique de la courbe $F_{O_2} = f(t)$, et à l'aide de l'épaisseur e de l'échantillon et de sa surface utile à la diffusion A :

$$P_e = \frac{F_{O_2,\infty} \times e}{A \times P_0} \quad (37)$$

A chaque acquisition, l'intégration du débit de fuite d'oxygène F_{O_2} par rapport au temps permet de connaître la quantité totale d'oxygène Q_{O_2} ayant traversé la surface utile de l'échantillon. L'intersection de la partie linéaire de la courbe $Q_{O_2} = f(t)$ avec l'axe des temps correspond au temps de retard à l'établissement du régime stationnaire θ . Ce temps permet de calculer le coefficient de diffusion d'oxygène à partir de la formule suivante :

$$D = \frac{e^2}{6\theta} \quad (38)$$

Connaissant les coefficients P_e et D , il est alors possible de déduire le coefficient de solubilité S d'oxygène à l'aide de l'expression :

$$S = \frac{P_e}{D} \quad (39)$$

D. PARTIE THEORIQUE

1. INTRODUCTION

Dans cette étude, nous allons tenter de prédire la distribution des produits d'oxydation dans chaque direction principale des matériaux ($i=1, 2 \text{ et } 3$) :

$$Q(x_i) = \int_0^t R(C) dt \quad (40)$$

à l'aide du modèle cinétique de diffusion/réaction présenté ci-dessous :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} - R(C) \quad (41)$$

où x_i est la coordonnée spatiale suivant la direction principale i ;

C est la concentration d'oxygène à la profondeur x_i et à l'instant t dans l'échantillon.

En surface de l'éprouvette, C est égale à la concentration d'équilibre C_S calculée à l'aide de la loi de Henry (formule (23) p.22) ;

et D_i est le coefficient de diffusion d'oxygène suivant la direction i .

Puisque les matériaux à étudier possèdent plusieurs plans de symétrie, un certain nombre de simplifications seront effectuées. Par exemple, dans le cas d'un milieu isotrope tel que la résine non renforcée, les caractéristiques de diffusion d'oxygène sont identiques dans toutes les directions. Nous poserons donc :

$$D_1 = D_2 = D_3 = D_r \quad (42)$$

En revanche, pour un milieu anisotrope comme le composite unidirectionnel, il est possible qu'en raison de la présence d'interfaces, la diffusion de l'oxygène soit plus rapide dans la direction des fibres (direction 1) que dans les directions transverses (directions 2 et 3). Nous écrirons donc seulement (isotropie transverse) :

$$D_2 = D_3 \quad (43)$$

Pour calculer le coefficient de diffusion d'oxygène moyen dans la direction des fibres, D_1 , connaissant celui dans les directions transverses, D_2 , nous nous tournerons alors vers les expressions établies dans le cadre de la diffusion d'eau dans les matériaux composites. Plus

précisément, nous utiliserons l'équation de Shen & Springer [86] issue du calcul d'homogénéisation des stratifiés qui ne repose que sur de simples considérations géométriques. Dernièrement, cette relation a été corrigée par Kondo & Taki [87] pour tenir compte de la tortuosité et de la distribution aléatoire des fibres. Elle s'écrit :

$$D_1 = \frac{1 - V_f}{1 - 2\sqrt{V_f/\pi}} D_2 \quad (44)$$

où V_f est la fraction volumique de fibres dans le composite unidirectionnel.

Pour résoudre l'équation différentielle de diffusion/réaction (41), il est nécessaire de connaître la forme mathématique de la vitesse d'oxydation $R(C)$, elle-même dérivée d'un schéma mécanistique d'oxydation. C'est pourquoi ce chapitre sera en grande partie consacré à la détermination de ces deux éléments pour chaque matériau à étudier. La démarche adoptée consiste à partir du schéma mécanistique le plus simple possible, c'est-à-dire le schéma standard d'oxydation (28) développé pour les polymères hydrocarbonés, et à le complexifier progressivement de manière à tenir compte tout d'abord, de la structure chimique plus compliquée des résines polyimides et époxydes, et ensuite, de l'éventuelle participation de la fibre de carbone et de son ensimage aux réactions d'oxydation. Une fois le schéma établi pour chaque matériau, nous déduirons l'expression de la vitesse d'oxydation correspondante. Pour réduire au maximum la part d'empirisme de cette relation, nous minimiserons le nombre d'hypothèses de calcul en ne retenant que les moins restrictives.

Pour déterminer les différents paramètres de la vitesse d'oxydation, $R(C)$, il est nécessaire de connaître la forme mathématique de la vitesse de perte de masse relative

$$\frac{1}{m_o} \frac{dm(C)}{dt} \quad (\text{pour ce faire, se reporter à la méthodologie générale présentée Figure 14 p.33}).$$

Celle-ci sera également dérivée du schéma mécanistique moyennant une hypothèse simple mais vérifiable. A noter dès à présent, que les contributions de la fibre de carbone et de son ensimage dans la perte de masse du composite seront négligées. En effet, des analyses gravimétriques effectuées sur des fibres T800H et IM7 ensimées aux températures maximales de vieillissement de leur composites respectifs, montrent que leur perte de masse est extrêmement faible. A titre d'exemple, les courbes obtenues dans l'air sont présentées Figure 20 p.58.

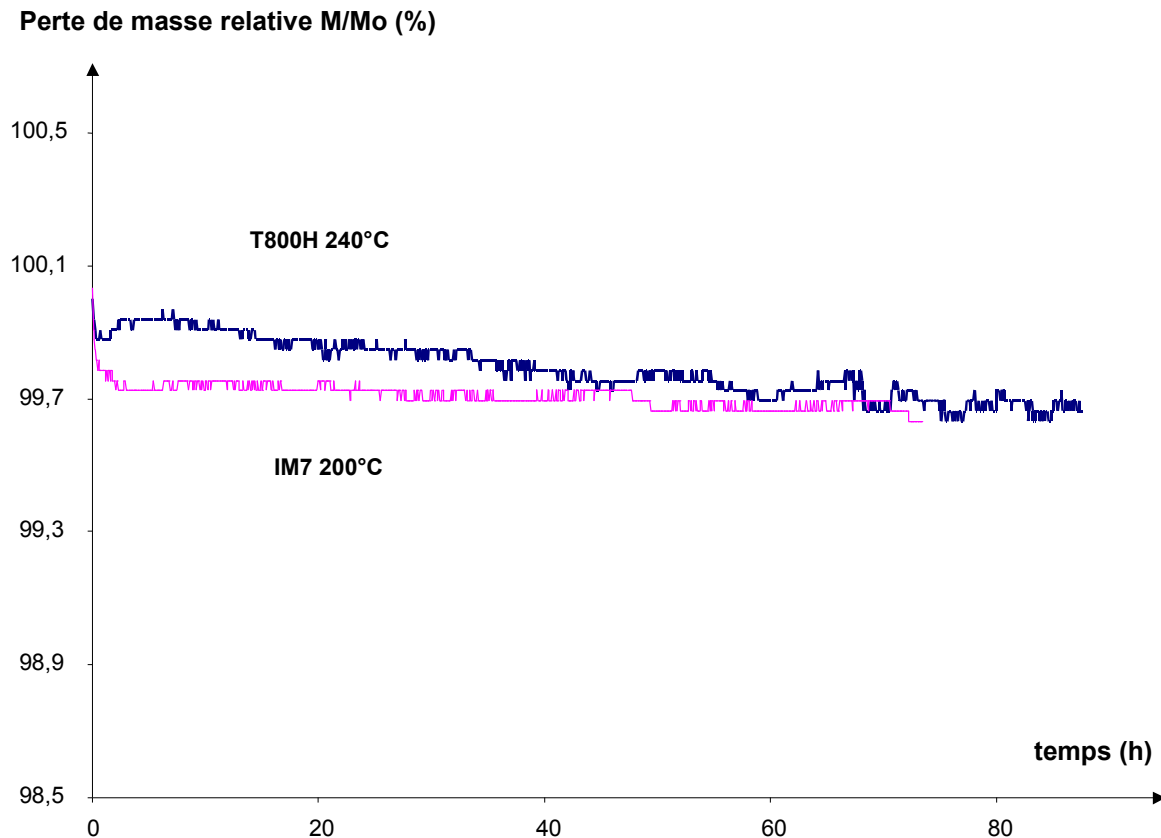
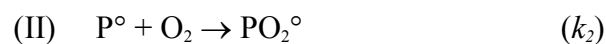


Figure 20 : Perte de masse relative des fibres de carbone ensimées T800H et IM7 dans l'air à 240°C et 200°C respectivement.

2. GENERALITES

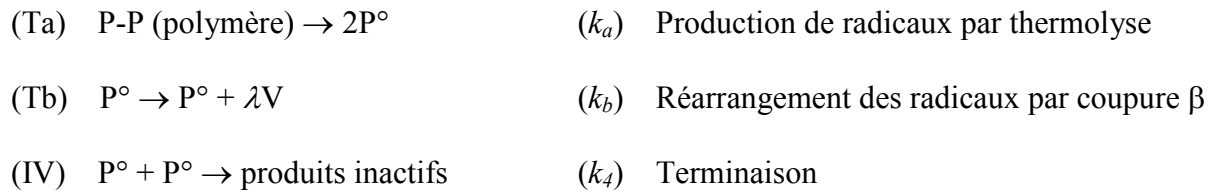
Depuis les travaux menés par Bolland & Gee [48] à la fin des années 40, il est universellement reconnu que la thermo-oxydation des polymères est une réaction en chaîne amorcée par la rupture de liaisons faibles conduisant à la formation de radicaux libres, notés P° , et qui se propage par arrachement d'atomes d'hydrogène. Les actes d'amorçage peuvent être très divers et très complexes : ils varient suivant la structure chimique du substrat et la température de vieillissement. Par contre, l'étape de propagation est toujours composée des deux actes élémentaires suivants :



L'addition de l'oxygène ayant diffusé dans le matériau sur les radicaux P° est très rapide : la

constante de vitesse k_2 est de l'ordre de $10^8-10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [84]. Elle conduit à la formation de radicaux PO_2° qui, à 120°C , sont suffisamment réactifs pour arracher les atomes d'hydrogène des principaux sites oxydables PH. Rappelons que pour les résines E et B à étudier, ces sites sont les liaisons C-H en α d'un hétéro-atome, C-H tertiaires et C-H secondaires du réseau tridimensionnel.

Dans ce processus, la thermolyse des polymères peut être une source importante de radicaux P° . En l'absence d'oxygène, celle-ci peut être décrite à l'aide du schéma mécanistique suivant :



Dans ce cas, la production de radicaux s'accompagne d'une émission de fragments volatils V résultant du réarrangement de radicaux primaires. La vitesse de perte de masse associée est directement proportionnelle à la concentration de ces radicaux dans le milieu réactionnel :

$$\left. \frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right|_r = -\frac{M_v}{\rho_o} \frac{d[V]}{dt} = -\frac{\lambda M_v}{\rho_o} k_b [\text{P}^\circ] \quad (45)$$

où ρ_o est la densité initiale de la résine non renforcée,

et M_v est la masse molaire de la molécule « moyenne » de produit volatil V.

Si l'on se place dans l'hypothèse des faibles taux de conversion ($k_a[\text{P-P}] = r_a \approx \text{Cte}$), on montre que la concentration en radicaux P° s'écrit :

$$[\text{P}^\circ] = \left(\frac{r_a}{k_4} \right)^{1/2} \frac{1 - \exp(-Kt)}{1 + \exp(-Kt)} \quad (46)$$

$$\text{avec } K = 4(k_b r_a)^{1/2} \quad (47)$$

ce qui permet, après intégration de la relation (45), d'accéder à l'expression suivante pour la de perte de masse :

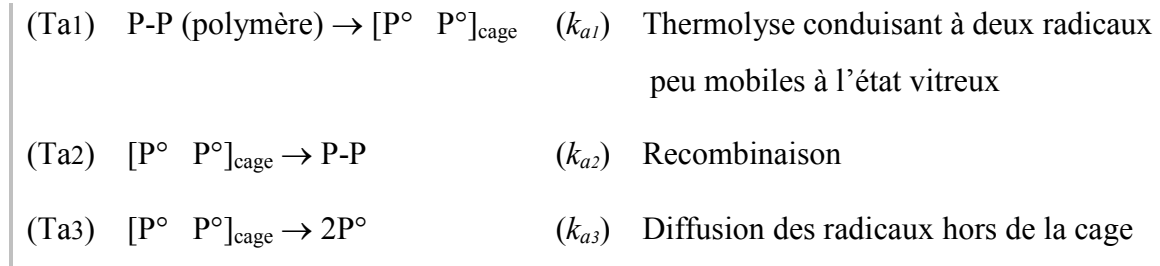
$$\left. \frac{\Delta m}{m_o} \right|_r = -\frac{\lambda M_V}{\rho_o} k_b \left(\frac{r_a}{k_4} \right)^{1/2} \left[t + \frac{2}{K} \ln \left(\frac{1 + \exp(-Kt)}{2} \right) \right] \quad (48)$$

Si l'on admet maintenant que l'ensimage et la fibre de carbone ne modifient pas la cinétique de thermolyse de la résine non renforcée, la perte de masse du composite s'écrit à son tour :

$$\left. \frac{\Delta m}{m_o} \right|_{UD} = \tau_m \left. \frac{\Delta m}{m_o} \right|_r = -\tau_m \frac{\lambda M_V}{\rho_o} k_b \left(\frac{r_a}{k_4} \right)^{1/2} \left[t + \frac{2}{K} \ln \left(\frac{1 + \exp(-Kt)}{2} \right) \right] \quad (49)$$

où τ_m est le taux massique de matrice dans le composite.

Aux températures de vieillissement modérées (typiquement pour $T < 250^\circ\text{C}$), la thermolyse des polymères thermostables est en général négligeable [88]. Cette particularité peut être expliquée à l'aide du schéma mécanistique présenté ci-dessous qui en fait, est un développement de la réaction Ta précédente :



Aux faibles taux de conversion conversions ($k_{a1}[P - P] = r_{a1} \approx Cte$), la vitesse de production des radicaux P° s'écrit :

$$\left. \frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} \right|_+ = 2r_{a1} \frac{k_{a3}}{k_{a2} + k_{a3}} [1 - \exp(-(k_{a2} + k_{a3})t)] \quad (50)$$

Ainsi, dans cette étude, nous pourrions avancer deux causes principales pour comprendre la stabilité des polymères thermostables sous atmosphère inerte :

- i) Puisque par définition, un polymère thermostable possède peu de liaisons de faible énergie de dissociation, la vitesse r_{a1} est relativement lente.
- ii) Puisque les résines à étudier restent dans leur état vitreux tout au long des essais de vieillissement, la mobilité moléculaire est faible et par suite, la recombinaison des radicaux P° par paires dans la cage est favorisée. Autrement dit, $k_{a3}/(k_{a2} + k_{a3}) \ll 1$.

En conséquence, la probabilité de production des radicaux P° par thermolyse, qui résulte de la combinaison de ces deux événements de relativement faible probabilité, est très petite. Cela se traduit par une perte de masse minimale des matériaux en atmosphère inerte.

Dans ces conditions, la principale source de radicaux P° est la décomposition des espèces les moins stables thermiquement qui se sont formées et accumulées dans le milieu réactionnel pendant les premiers instants du vieillissement (acte de propagation (III)), c'est-à-dire les hydroperoxydes POOH. En effet, ces entités possèdent une très faible énergie de dissociation ($E_D[O-O] \approx 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [89]) en comparaison de celle de la plupart des autres liaisons présentes dans un polymère thermostable ($E_D > 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Toutes ces remarques justifient l'utilisation d'un schéma mécanistique d'oxydation en « boucle fermée » [90] dans lequel la réaction d'oxydation produit son propre amorceur : l'hydroperoxyde POOH. Ce type de schéma est illustré ci-dessous :

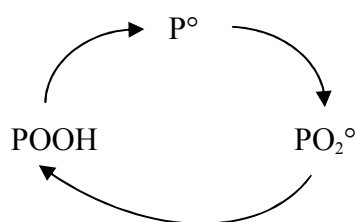
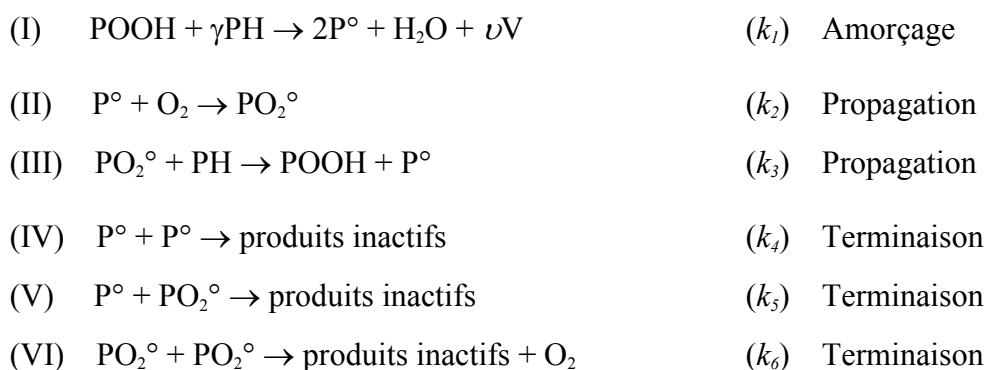


Figure 21 : Schématisation du processus d'oxydation en « boucle fermée ».

3. CINETIQUE D'OXYDATION DE LA RESINE NON RENFORCEE

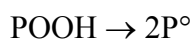
3.1 Schéma mécanistique d'oxydation

Le schéma mécanistique en « boucle fermée » suivant a été retenu :

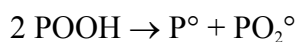


Celui-ci ne se différencie du schéma standard d'oxydation (28) que par son étape d'amorçage. Cette dernière est la combinaison de deux réactions :

1) Comme attendu, la décomposition des hydroperoxydes POOH constitue la principale source de radicaux P° . Celle-ci peut être unimoléculaire :



ou bimoléculaire :



Le diagramme d'Arrhenius de ces deux réactions présente l'allure suivante :

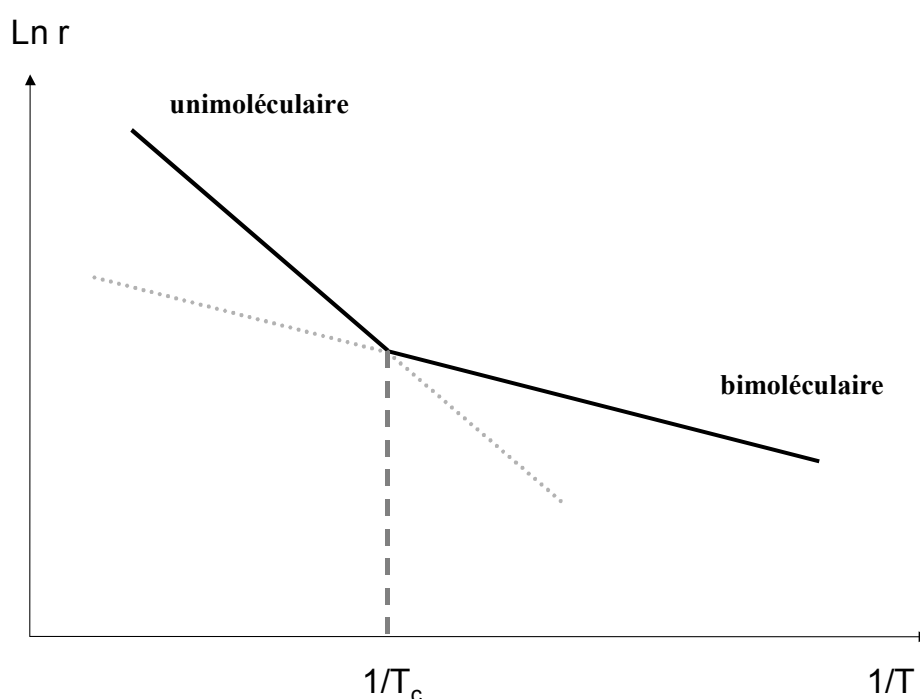


Figure 22 : Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de décomposition r des hydroperoxydes POOH.

Le processus unimoléculaire, dont l'énergie d'activation ($\approx 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est supérieure à celle du processus bimoléculaire ($\approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [91], prédomine à haute température. Dans le domaine de température étudié ($T \geq 120^\circ\text{C}$), il est difficile d'imaginer une prédominance du processus bimoléculaire pour deux raisons :

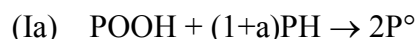
- i) Les liaisons hydrogène, intervenant dans ce mécanisme, sont largement dissociées ;

ii) La décomposition des POOH étant très rapide, on s'attend à ce que leur concentration stationnaire soit très basse, ce qui défavorise naturellement le processus bimoléculaire dont la vitesse est proportionnelle à $[POOH]^2$.

Nous avons donc retenu l'hypothèse d'un processus de décomposition unimoléculaire, sachant que l'hypothèse alternative modifierait certes sensiblement la forme mathématique du modèle mais n'en changerait pas les tendances. Le mécanisme détaillé de production de radicaux par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes est présenté ci-dessous :

(Ia1)	$POOH \rightarrow PO^\circ + ^\circ OH$	Décomposition
(Ia2)	$HO^\circ + PH \rightarrow P^\circ + H_2O$	Arrachement d'hydrogène
(Ia3)	$aPO^\circ + aPH \rightarrow aPOH + aP^\circ$	Arrachement d'hydrogène
(Ia4)	$(1-a)PO^\circ \rightarrow (1-a)P=O + (1-a)P^\circ$	Réarrangement par coupure β
Bilan	$POOH + (1+a) PH \rightarrow 2P^\circ + H_2O + aPOH + (1-a)P=O$	$(a \leq 1)$

Puisque les radicaux PO° et HO° sont extrêmement réactifs, ils présentent une durée de vie très courte. On peut donc raisonnablement considérer que l'ensemble de ces 4 processus élémentaires est cinétiquement équivalent à :



2) Pour tenir compte de la structure chimique plus compliquée des résines à étudier, nous avons complexifié ce mécanisme. Pour ce faire, nous avons supposé qu'une partie des radicaux P° ainsi formés ($b \leq 2$), pouvait ensuite conduire à une « libération » de sites PH potentiellement oxydables :



Un tel phénomène a été mis en évidence par spectrométrie IR dans le cas de la photolyse d'un polymère à structure aromatique : le PEEK [92]. Dans ce cas, la réaction d'un radical P° au voisinage d'un noyau aromatique provoque la perte de son aromaticité et l'apparition de liaisons C-H cycloaliphatiques réactives. Comme les réseaux des résines E et B comportent de nombreux noyaux aromatiques, ce type de processus peut être raisonnablement envisagé. De plus, comme cette réaction ne

devrait pas faire intervenir de radicaux PO_2° , nous avons supposé qu'elle était très rapide. Nous l'avons donc incluse dans la phase d'amorçage du schéma mécanistique.

En faisant la somme des mécanismes (Ia) et (Ib), la réaction bilan (I) est obtenue. On notera que dans cette réaction, $\gamma = 1 + a - b$. Puisque $0 \leq a \leq 1$ et $0 \leq b \leq 2$, on a finalement :

$$-1 \leq \gamma \leq 2 \quad (51)$$

Dans un tel schéma mécanistique, les espèces volatiles ne peuvent être formées que par des actes de coupure de liaison se produisant au cours des étapes d'amorçage et de terminaison. De plus, aux températures de vieillissement supérieures ou égales à 120°C, k_t devrait être relativement élevé (dans le polypropylène, k_t est de l'ordre de 10^{-4} - $10^{-3} s^{-1}$ entre 120 et 150°C [93-96]) et le temps d'induction, qui est inversement proportionnel à k_t [90], devrait donc être très court. En d'autres termes, la cinétique d'oxydation de la résine non renforcée devrait atteindre très rapidement un régime stationnaire. Dans ces conditions, les vitesses d'amorçage et de terminaison sont presque égales. Il devient alors légitime de considérer que la perte de masse provient exclusivement de la phase d'amorçage. La molécule « moyenne » d'espèce volatile produite au cours de cette étape sera notée V. Elle sera formée avec un rendement ν et présentera une masse molaire M_V .

3.2 Vitesse d'oxydation

Pour avoir accès à la forme mathématique de la vitesse d'oxydation (étapes (II) et (VI) du schéma mécanistique) :

$$R_r(C) = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 C[P^\circ] - k_6 [PO_2^\circ]^2 \quad (52)$$

$$\text{où} \quad C = [O_2]$$

il est nécessaire de résoudre le système d'équations différentielles suivant :

$$\left| \frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2 C[P^\circ] + k_3[PH][PO_2^\circ] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] \right. \quad (53)$$

$$\left| \frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2 C[P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ]^2 \right. \quad (54)$$

$$\left| \frac{d[POOH]}{dt} = k_3[PH][PO_2^\circ] - k_1[POOH] \right. \quad (55)$$

$$\left| \frac{d[PH]}{dt} = -k_3[PH][PO_2^\circ] - k_1[POOH] \right. \quad (56)$$

Malheureusement, la présence de nombreux termes non linéaires dans les équations rend impossible toute résolution analytique dans le cas général. Pour découpler les différentes variables de ce système ($[P^\circ]$, $[PO_2^\circ]$, $[POOH]$ et $[PH]$), il est nécessaire d'effectuer un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Nous avons choisi de nous placer dans les conditions des faibles taux de conversion ($[PH] \approx Cte$) et de l'état stationnaire en espérant qu'elles permettent de décrire la cinétique d'oxydation du cas général dans un large domaine de temps. Dans ce cas particulier, le système précédent se réduit à :

$$\left| [POOH] = \frac{k_3[PH][PO_2^\circ]}{k_1} \right. \quad (57)$$

$$\left| 2k_1[POOH] = 2k_4[P^\circ]^2 + 2k_5[P^\circ][PO_2^\circ] + 2k_6[PO_2^\circ]^2 \right. \quad (58)$$

$$\left| k_2C[P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ]^2 = 0 \right. \quad (59)$$

En combinant les équations (57) et (58), on obtient la relation suivante :

$$k_4[P^\circ]^2 + k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] + k_6[PO_2^\circ]^2 = 0$$

qui admet pour racine positive :

$$[P^\circ] = \frac{k_5[PO_2^\circ]}{2k_4} \left\{ -1 + \left[1 + \psi \left(\frac{[PO_2^\circ]_o}{[PO_2^\circ]} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (60)$$

où $[PO_2^\circ]_o$ est la concentration maximale que peuvent atteindre les radicaux PO_2° dans le

$$\text{milieu réactionnel : } [PO_2^\circ]_o = \frac{k_3[PH]}{k_6} \quad (61) ;$$

$$\text{et } \psi = \frac{4k_4k_6}{k_5^2} \quad (62).$$

Or, dernièrement, Gillen, Wise & Clough [51] ont montré que k_5 est de l'ordre de k_4 et est bien supérieure à k_6 . Ces considérations se traduisent par la condition suivante :

$$\psi \ll 1 \quad (63)$$

Ainsi, pour un large intervalle de variation de $[PO_2^\circ]$ dans lequel cette condition se vérifie, typiquement pour $\frac{[PO_2^\circ]}{[PO_2^\circ]_o} \gg \frac{5\psi}{1+5\psi}$, la relation (60) se simplifie sous la forme :

$$[P^\circ] = \frac{k_6}{k_5} ([PO_2^\circ]_o - [PO_2^\circ]) \quad (64)$$

En injectant cette dernière expression dans la relation (59), on obtient l'équation du second degré présentée ci-dessous :

$$[PO_2^\circ]^2 + \left(\frac{k_2 C}{k_5} + 2[PO_2^\circ]_o \right) [PO_2^\circ] - \frac{k_2 C}{k_5} [PO_2^\circ]_o = 0$$

qui admet pour racine positive :

$$[PO_2^\circ] = \frac{1}{2} \left(\frac{k_2 C}{k_5} + 2[PO_2^\circ]_o \right) \left\{ -1 + \left[1 + \frac{4 \frac{k_2 C}{k_5} [PO_2^\circ]_o}{\left(\frac{k_2 C}{k_5} + 2[PO_2^\circ]_o \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

c'est-à-dire :

$$[PO_2^\circ] \approx \frac{\frac{k_2 C}{k_5} [PO_2^\circ]_o}{\frac{k_2 C}{k_5} + 2[PO_2^\circ]_o}$$

ou encore :

$$[PO_2^\circ] = [PO_2^\circ]_o \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (65)$$

où β est un premier paramètre clé de la cinétique d'oxydation de la résine non renforcée. Il s'exprime à partir des constantes de vitesse élémentaires et de la concentration en sites oxydables $[PH]$ dans la résine :

$$\beta = \frac{k_2 k_6}{2k_5 k_3 [PH]} \quad (66)$$

Reportons nous maintenant sur la condition de validité $\frac{[PO_2^\circ]}{[PO_2^\circ]_o} \gg \frac{5\psi}{1+5\psi}$. Celle-ci se simplifie finalement sous la forme $\beta C \gg 5\psi$.

En injectant ensuite la relation (65) dans les équations (64) et (57), on obtient respectivement les concentrations à l'équilibre des espèces P° et $POOH$:

$$[P^\circ] = \frac{k_3[PH]}{k_5} \frac{1}{1 + \beta C} \quad (67)$$

$$[POOH] = \frac{k_3^2[PH]^2}{k_1 k_6} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (68)$$

Enfin, en remplaçant $[PO_2^\circ]$ et $[P^\circ]$ par leur valeur stationnaire dans l'expression (52), on aboutit à la forme mathématique suivante pour la vitesse d'oxydation :

$$R_r(C) = 2R_{ro} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \left[1 - \frac{\beta C}{2(1 + \beta C)} \right] \quad (69)$$

où R_{ro} est le second paramètre clé de la cinétique d'oxydation de la résine non renforcée. Il s'agit du niveau asymptotique atteint par la vitesse d'oxydation lorsque l'oxygène devient en excès dans le milieu réactionnel ($\beta C \gg 1$). Il s'écrit :

$$R_{ro} = \frac{k_3^2[PH]^2}{k_6} \quad (70)$$

Considérons maintenant le graphe représentatif de la fonction $(R_r/R_{ro}) = f(\beta C)$ tracé Figure 23 p.68. On s'aperçoit que l'on pourra considérer ce niveau de saturation atteint dès que $\beta C \approx 3$ (soit $R_r/R_{ro} \approx 0,95$), c'est-à-dire pour $C \geq C_c$ avec :

$$C_c \approx 6 \frac{k_5}{k_2} \frac{k_3[PH]}{k_6} \quad (71)$$

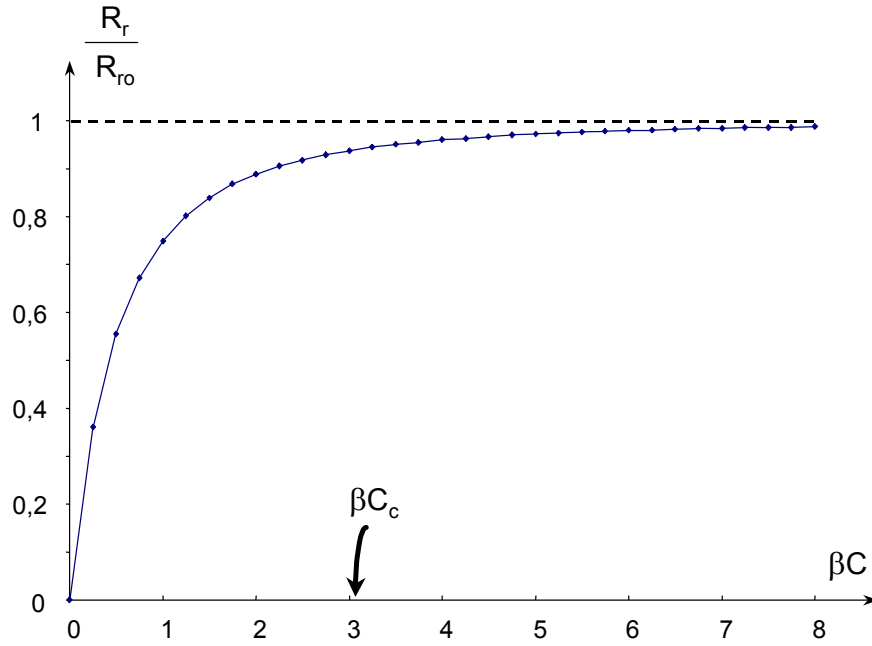


Figure 23 : Tracé en coordonnées réduites de la vitesse d'oxydation calculée d'après la formule (69).

3.3 Vitesse de perte de masse

Plaçons nous maintenant dans le cas d'échantillons assez minces pour que ni l'absorption d'oxygène, ni l'élimination de fragments volatils, ne soient contrôlées par la diffusion. Dans ces conditions, la variation de masse du polymère s'écrit comme un simple bilan entre la prise de masse due à la consommation d'oxygène et la perte de masse par émission des espèces volatiles V , c'est-à-dire :

$$\left. \frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right|_r = \frac{32}{\rho_o} R_r(C) - \frac{18}{\rho_o} \frac{d[H_2O]}{dt} - \frac{M_v}{\rho_o} \frac{d[V]}{dt} \quad (72)$$

$$\text{avec} \quad \frac{d[H_2O]}{dt} = k_1[POOH] \quad \text{et} \quad \frac{d[V]}{dt} = \nu k_1[POOH] \quad (73)$$

Notons qu'il s'agit là d'une vision simplifiée du problème puisqu'une partie de l'oxygène qui a réagi est éliminé sous d'autres formes que H_2O et rentre donc dans la composition des espèces volatiles V . Mais pour l'instant, un calcul plus détaillé ne s'impose pas.

En substituant $R_r(C)$ et $[POOH]$ par leur valeur à l'équilibre dans les relations (72) et (73), on montre que la perte de masse varie linéairement avec le temps de vieillissement dans

l'état stationnaire. Plus précisément, sa pente s'écrit :

$$\left. \frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right|_r = \frac{R_{ro}}{\rho_o} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \left[(46 - \nu M_V) - \frac{32\beta C}{1 + \beta C} \right] \quad (74)$$

$$\text{avec } \nu M_V > 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

Lorsque l'oxygène devient en excès dans le milieu réactionnel ($\beta C \gg 1$), cette dernière tend vers la vitesse maximale qui est précisée ci-dessous :

$$\left. \frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right|_{ro} = \frac{R_{ro}}{\rho_o} (14 - \nu M_V) \quad (75)$$

Considérons maintenant les courbes représentatives de la fonction $\left(\left. \frac{dm}{dt} \right|_r / \left. \frac{dm}{dt} \right|_{ro} \right) = f(\beta C)$

tracées Figure 24 p.70 pour différentes valeurs de νM_V , et comparons-les à la courbe précédente de la Figure 23 p.68. On s'aperçoit que l'on pourra considérer le niveau de saturation, R_{ro} , atteint alors que la vitesse de perte de masse est encore loin de sa valeur

maximale, $\left. \frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right|_{ro}$.

En fait, nous supposons ce niveau atteint dès que la pente des courbes $\left. \frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right|_r = f(C)$

montre un brusque ralentissement (soit $\left. \frac{dm}{dt} \right|_r / \left. \frac{dm}{dt} \right|_{ro} \approx 0,7$).

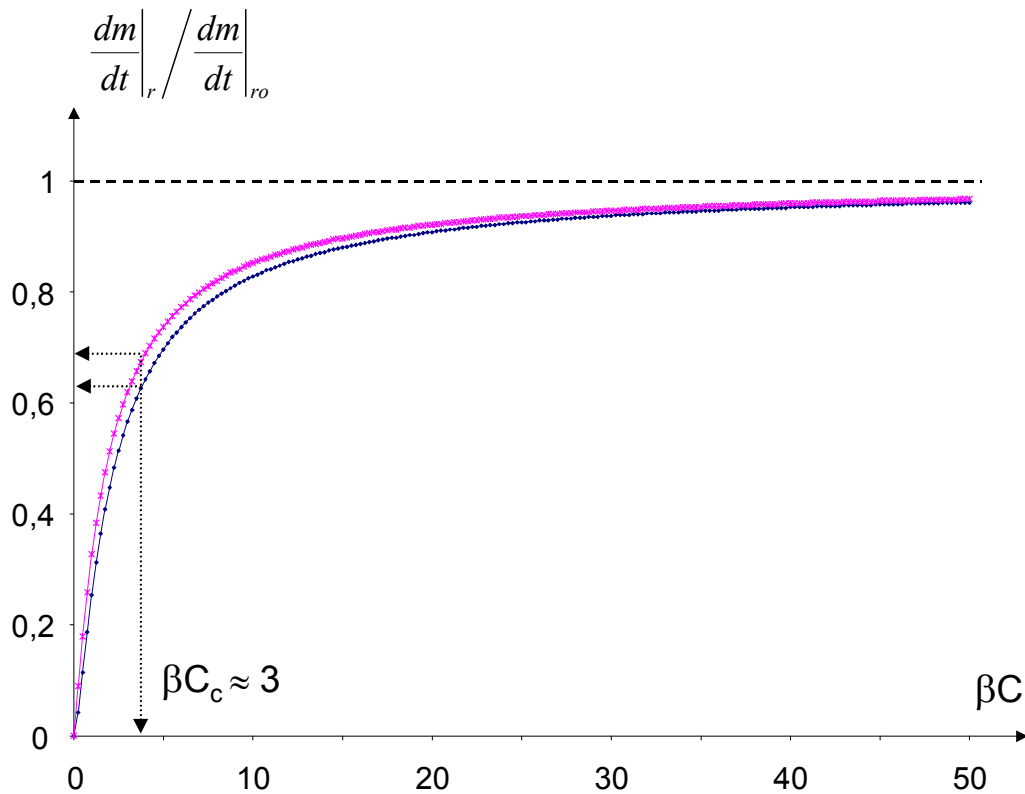


Figure 24 : Tracé en coordonnées réduites de la vitesse de perte de masse calculée d'après la formule (74).

Courbe supérieure obtenue pour $\nu M_V = 46,5 \text{ g.mol}^{-1}$ et courbe inférieure pour $\nu M_V = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.

4. CINETIQUE D'OXYDATION DU COMPOSITE UNIDIRECTIONNEL

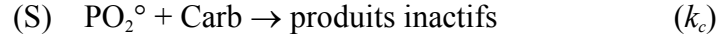
4.1 Schéma mécanistique d'oxydation

Dans le composite, seuls deux facteurs peuvent modifier la cinétique d'oxydation de la résine non renforcée : la surface de la fibre de carbone et son ensimage. Dans toute cette étude, nous considérerons que l'ensimage est présent en trop petite quantité dans le milieu réactionnel (généralement $<1\%$ de la masse des fibres) pour pouvoir jouer un rôle direct significatif.

Jusqu'à présent, la démarche classique a consisté à exclure toute éventuelle participation de la fibre de carbone aux réactions d'oxydation pour les températures de vieillissement modérées (typiquement pour $T < 250^\circ\text{C}$) : comme la fibre est stable thermiquement, elle était considérée comme inerte chimiquement. Ainsi, cette approche a longtemps ignoré les nombreux travaux qui ont été menés dans l'industrie des pneumatiques et ont montré

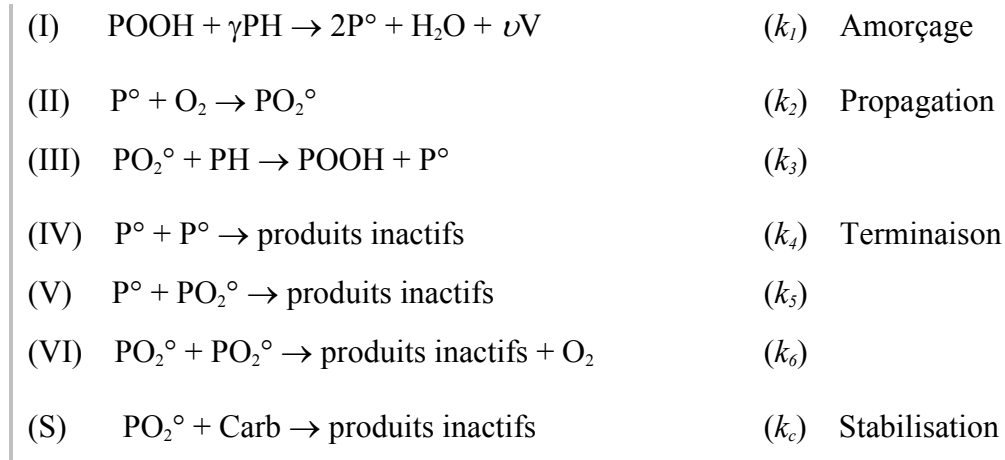
que le carbone est un capteur de radicaux efficace [97] au point d'être utilisé, entre autre, à des fins d'anti-oxydant.

Dans cette partie, nous proposons de prendre en considération cet effet de stabilisation de la matrice par la surface de la fibre de carbone à l'aide de la réaction suivante :



Pour raisons évidentes de mobilité moléculaire, seuls les radicaux formés au voisinage de la fibre de carbone devraient intervenir dans ce processus. C'est donc un comportement homogénéisé à l'échelle du pli élémentaire que nous allons modéliser plutôt que le phénomène proprement dit. A noter que cet effet devrait s'atténuer progressivement vers les basses températures de vieillissement c'est-à-dire avec la diminution de la mobilité moléculaire dans le milieu réactionnel.

Dans ces conditions, le schéma mécanistique retenu pour décrire la cinétique d'oxydation de la matrice est le suivant :



4.2 Vitesse d'oxydation

Pour avoir accès à la forme mathématique de la vitesse d'oxydation de la matrice :

$$R_{UD}(C) = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 C[P^\circ] - k_6 [PO_2^\circ]^2 \quad (76)$$

$$\text{où } C = [O_2]$$

nous devons maintenant résoudre le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2C[P^\circ] + k_3[PH][PO_2^\circ] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] \quad (77)$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2C[P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ]^2 - k_c[Carb][PO_2^\circ] \quad (78)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3[PH][PO_2^\circ] - k_1[POOH] \quad (79)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_3[PH][PO_2^\circ] - k_1[POOH] \quad (80)$$

Si l'on se place dans les hypothèses des faibles taux de conversion ($[PH] \approx Cte$) et d'état stationnaire, ce système se réduit à :

$$[POOH] = \frac{k_3[PH][PO_2^\circ]}{k_1} \quad (81)$$

$$2k_1[POOH] = 2k_4[P^\circ]^2 + 2k_5[P^\circ][PO_2^\circ] + 2k_6[PO_2^\circ]^2 + k_c[Carb][PO_2^\circ] \quad (82)$$

$$k_2C[P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ]^2 = 0 \quad (83)$$

En combinant les équations (81) et (82), on obtient la relation suivante :

$$k_4[P^\circ]^2 + k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - \left(k_3[PH] - \frac{k_c[Carb]}{2} \right) [PO_2^\circ] + k_6[PO_2^\circ]^2 = 0$$

qui admet pour racine positive :

$$[P^\circ] = \frac{k_5[PO_2^\circ]}{2k_4} \left\{ -1 + \left[1 + \psi \left(\frac{[PO_2^\circ]_o}{[PO_2^\circ]} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (84)$$

où $[PO_2^\circ]_o$ est la concentration maximale en radicaux PO_2° dans la matrice :

$$[PO_2^\circ]_o = \left(1 - \frac{\varphi}{2} \right) \frac{k_3[PH]}{k_6} \quad (85) \quad \text{avec} \quad \varphi = \frac{k_c[Carb]}{k_3[PH]} \quad (86)$$

Ainsi, pour un large intervalle de variation de $[PO_2^\circ]$ dans lequel la condition $\psi \ll 1$ se

vérifie, typiquement pour $\frac{[PO_2^\circ]}{[PO_2^\circ]_o} \gg \frac{5\psi}{1+5\psi}$, la relation (84) se simplifie sous la forme :

$$[P^\circ] = \frac{k_6}{k_5} ([PO_2^\circ]_o - [PO_2^\circ]) \quad (87)$$

En injectant cette expression dans la relation (83), on obtient l'équation du second degré présentée ci-dessous :

$$[PO_2^\circ]^2 + \left(\frac{k_2 C}{k_5} + \frac{3k_c [Carb]}{2k_6} + 2[PO_2^\circ]_o \right) [PO_2^\circ] - \frac{k_2 C}{k_5} [PO_2^\circ]_o = 0$$

qui admet pour racine positive :

$$[PO_2^\circ] = \frac{1}{2} \left(\frac{k_2 C}{k_5} + \frac{3k_c [Carb]}{2k_6} + 2[PO_2^\circ]_o \right) \left\{ -1 + \left[1 + \frac{4 \frac{k_2 C}{k_5} [PO_2^\circ]_o}{\left(\frac{k_2 C}{k_5} + \frac{3k_c [Carb]}{2k_6} + 2[PO_2^\circ]_o \right)^2} \right]^{1/2} \right\}$$

c'est-à-dire :

$$[PO_2^\circ] \approx \frac{\frac{k_2 C}{k_5} [PO_2^\circ]_o}{\frac{k_2 C}{k_5} + \frac{3k_c [Carb]}{2k_6} + 2[PO_2^\circ]_o}$$

ou encore :

$$[PO_2^\circ] = \left(1 - \frac{\varphi}{2} \right) \frac{k_3 [PH]}{k_6} \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \quad (88)$$

$$\text{avec } \beta^* = \frac{\beta}{1 + \frac{\varphi}{4}} \quad (89)$$

Reconsidérons maintenant la condition de validité $\frac{[PO_2^\circ]}{[PO_2^\circ]_o} \gg \frac{5\psi}{1 + 5\psi}$. Celle-ci se simplifie sous la forme $\beta^* C \gg 1$. Comme on a déjà $\beta C \gg 5\psi$, elle devient finalement $\varphi \ll 1$.

En injectant ensuite la relation (88) dans les équations (87) et (81), on obtient respectivement les concentrations à l'équilibre des espèces P° et $POOH$:

$$[P^\circ] = \left(1 - \frac{\varphi}{2} \right) \frac{k_3 [PH]}{k_5} \frac{1}{1 + \beta^* C} \quad (90)$$

$$[POOH] = \left(1 - \frac{\varphi}{2}\right) \frac{k_3^2 [PH]^2}{k_1 k_6} \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \quad (91)$$

Enfin, en remplaçant $[PO_2^\circ]$ et $[P^\circ]$ par leur valeur stationnaire dans l'expression (76), on aboutit à la forme mathématique suivante de la vitesse d'oxydation :

$$R_{UD}(C) = 2\Psi R_{ro} \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \left[1 - \frac{\Phi}{2} \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \right] \quad (92)$$

$$\text{avec } \Psi = \left(1 - \frac{\varphi}{2}\right) \left(1 + \frac{\varphi}{4}\right) \quad \text{et} \quad \Phi = \frac{1 - \varphi/2}{1 + \varphi/4} \quad (93)$$

Dans ce cas, lorsque l'oxygène devient en excès dans le milieu réactionnel ($\beta^* C \gg 1$), le niveau de saturation atteint par la vitesse d'oxydation s'écrit :

$$R_{UDo} = \left(1 - \frac{\varphi}{2}\right) (1 + \varphi) R_{ro} \quad (94)$$

4.3 Vitesse de perte de masse

Aux températures de vieillissement modérées (typiquement pour $T < 250^\circ\text{C}$), la dégradation de la fibre de carbone est négligeable. La perte de masse du composite s'écrit alors :

$$\frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \Big|_{UD} = \tau_m \left[\frac{32}{\rho_o} R_{UD}(C) - \frac{18}{\rho_o} \frac{d[H_2O]}{dt} - \frac{M_v}{\rho_o} \frac{d[V]}{dt} \right] \quad (95)$$

où τ_m est le taux massique de matrice dans le composite;

et ρ_o est la masse volumique initiale de la matrice.

$$\text{avec } \frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 [POOH] \quad \text{et} \quad \frac{d[V]}{dt} = \nu k_1 [POOH] \quad (96)$$

En substituant $R_r(C)$ et $[POOH]$ par leur valeur à l'équilibre dans les relations (95) et (96), on vérifie que la perte de masse du composite varie linéairement avec le temps de vieillissement dans l'état stationnaire comme dans le cas de la résine non renforcée. Plus précisément, sa pente s'écrit :

$$\left. \frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right|_{UD} = \frac{\tau_m}{\rho_o} \Psi R_{ro} \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \left[64 - \frac{18 + \nu M_V}{1 + \varphi/4} - 32 \Phi \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \right] \quad (97)$$

$$\text{avec } \nu M_V > 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

On remarquera que lorsque l'oxygène devient en excès dans le milieu réactionnel ($\beta^* C \gg 1$), la vitesse de perte de masse du composite tend vers la vitesse maximale suivante :

$$\left. \frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right|_{UDo} = \frac{\tau_m}{\rho_o} \left(1 - \frac{\varphi}{2} \right) R_{ro} (14 - \nu M_V + 32\varphi) \quad (98)$$

5. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons développé l'outil théorique qui sera utilisé pour prédire la distribution des produits d'oxydation dans chaque direction principale des matériaux ($i=1, 2$ et 3). Il s'agit du modèle de diffusion réaction suivant :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} - R(C)$$

dont les grandeurs cinétiques, D_i et $R(C)$, vérifient les relations suivantes :

$$\left| \begin{array}{l} D_1 = D_2 = D_3 = D_r \\ \text{et } R(C) = R_r(C) = 2R_{ro} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \left[1 - \frac{\beta C}{2(1 + \beta C)} \right] \quad \text{pour } \beta C \gg 5\psi \end{array} \right.$$

dans le cas de la **résine non renforcée** ;

$$\left| \begin{array}{l} D_1 = \frac{1 - V_f}{1 - 2\sqrt{V_f/\pi}} D_2 \quad D_2 = D_3 \\ \text{et } R(C) = R_{UD}(C) = 2R_{ro} \Psi \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \left[1 - \frac{\Phi}{2} \frac{\beta^* C}{1 + \beta^* C} \right] \quad \text{pour } \beta^* C \gg 5\psi \end{array} \right.$$

dans le cas du **composite unidirectionnel**.

Rappelons que pour établir le schéma mécanistique d'oxydation puis les formes mathématiques des vitesses d'oxydation et de perte de masse correspondantes, nous avons émis diverses hypothèses. Celles-ci sont recensées ci-dessous :

- a)** la thermolyse du polymère est négligeable.
- b)** des sites C-H potentiellement oxydables sont libérés au cours de l'oxydation des résines. Cet effet peut être pris en compte dans la phase d'amorçage (I) du schéma mécanistique à l'aide du paramètre γ . Dans ce cas, on a $-1 \leq \gamma \leq 2$ au lieu de $1 \leq \gamma \leq 2$.
- c)** la constante de vitesse k_I est relativement grande, un régime stationnaire est atteint très rapidement.
- d)** l'ensimage de la fibre n'a pas de rôle significatif sur la cinétique d'oxydation de la matrice.
- e)** $\psi = \frac{4k_4k_6}{k_5^2} \ll 1$
- f)** la matrice est stabilisée par la surface de la fibre de carbone. Cet effet peut être pris en compte dans le schéma mécanistique à l'aide de la réaction (S) qui fait intervenir le paramètre $\varphi \ll 1$.
- g)** le substrat ne subit pas de forte dégradation pendant la période transitoire.

Avant d'appliquer le modèle de diffusion/réaction suivant la méthodologie générale résumée Figure 14 p.33, il convient tout d'abord de vérifier chacune de ces hypothèses. Il est ensuite nécessaire d'identifier la partie linéaire des courbes de gravimétrie qui sera utilisée pour déterminer les différents paramètres de la vitesse d'oxydation (R_{ro} , β et φ). Cette portion devra à la fois vérifier les conditions des faibles taux de conversion ($[PH] \approx Cte$) et d'état stationnaire.

E. RESULTATS

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons aborder la thermo-oxydation des systèmes composites T800H/B et IM7/E suivant la méthodologie résumée Figure 14 p.33. Nous tenterons également de justifier les différentes hypothèses avancées pour établir le schéma mécanistique de chaque matériau ainsi que les expressions des vitesses d'oxydation et de perte de masse correspondantes. A noter dès à présent, que nous considérerons comme valide la condition e ($\psi \ll 1$) : sa vérification nécessiterait une analyse numérique poussée du schéma mécanistique de la résine non renforcée que nous ne sommes pas en mesure d'accomplir actuellement.

Ce chapitre se divisera en quatre grandes parties :

- 1) Nous déterminerons tout d'abord les données expérimentales nécessaires à la validation des prédictions théoriques (voir encadré 3 de la Figure 14 p.33). Ces données nous permettront également de définir la géométrie des éprouvettes à utiliser pour étudier la cinétique d'oxydation en minimisant les effets de la fissuration, et en particulier, pour estimer l'épaisseur critique à partir de laquelle la cinétique d'oxydation des matériaux passe sous le contrôle de la diffusion d'oxygène.
- 2) En parallèle, nous mesurerons les coefficients de solubilité, S , et de diffusion d'oxygène, D_r , de la résine non renforcée par des essais de perméabilité à basse température (encadré 2). Comme nous le montrerons, ces valeurs pourront être utilisées pour opérer une première estimation des caractéristiques de diffusion d'oxygène dans chaque direction principale du composite unidirectionnel ($i=1, 2$ et 3).
- 3) Pour des épaisseurs de cette géométrie inférieures à l'épaisseur critique, nous étudierons ensuite la cinétique d'oxydation non contrôlée par la diffusion d'oxygène (encadré 1). Après avoir définitivement validé le schéma mécanistique d'oxydation pour chaque matériau et identifié la partie linéaire des courbes de gravimétrie vérifiant les conditions des faibles taux de conversion et d'état stationnaire, nous déterminerons les différents paramètres de la vitesse d'oxydation, c'est-à-dire R_{ro} , β et φ .

4) Nous pourrions alors résoudre numériquement le modèle cinétique de diffusion/réaction (41) pour avoir accès à la cinétique d'oxydation contrôlée par la diffusion d'oxygène et prédire la distribution des produits d'oxydation dans chaque direction principale des matériaux. Pour chaque condition de vieillissement examinée, la validité de cette approche sera discutée. Des améliorations seront proposées.

2. MISE EN EVIDENCE DE LA DEGRADATION

La dégradation des résines non renforcées et des composites unidirectionnels soumis à diverses sollicitations isothermes en deçà de leur température de transition vitreuse a été mise en évidence par microscopie optique, cartographie IR et gravimétrie. Le Tableau 9 résume les résultats obtenus sous vide primaire et dans l'air ambiant.

	Vieillissement isotherme à $120\text{ °C} < T < T_g$ (temps de vieillissement $\leq$ quelques milliers d'heures)	
Matériaux	sous vide primaire	dans l'air ambiant
résine B	pas de dégradation détectable	oxydation
unidirectionnel T800H/B	pas de dégradation détectable	oxydation, fissuration induite par l'oxydation
résine E	faible perte de masse	oxydation
unidirectionnel IM7/E	faible perte de masse	oxydation, fissuration induite par l'oxydation

Tableau 9 : Principaux modes d'endommagement impliqués dans la dégradation des résines non renforcées et des composites unidirectionnels.

Sous vide primaire, la dégradation des échantillons est négligeable. Les effets de la thermolyse ne sont détectés que sur les matériaux à base de résine E pour lesquels ils restent très limités : la perte de masse par thermolyse est très faible devant celle résultant de l'oxydation. Aucune fissuration n'est observée.

En revanche, en environnement oxydant, il se forme une couche oxydée sur les bords des éprouvettes qui, dans le cas des composites unidirectionnels, peut s'accompagner de l'apparition de nombreuses fissures tant dans la matrice qu'à l'interface fibre/matrice.

Une description plus détaillée de ces différents modes d'endommagement est présentée dans les paragraphes suivants. Comme résultat, des critères permettant d'estimer l'étendue de la dégradation causée par l'action de chacun de ces modes sont définis. Les évolutions de ces critères en fonction du temps et de la température de vieillissement sont analysées.

2.1 Etude par microscopie optique et cartographie IR

2.1.1 Résine non renforcée

Après vieillissement, des sections polies d'éprouvettes de 1.5mm d'épaisseur ont été examinées au microscope optique à faible grossissement. En parallèle, la concentration des produits d'oxydation a été suivie depuis le bord vers le centre de ces mêmes échantillons à l'aide d'un microspectrophotomètre IR. Un exemple de résultats est présenté Figure 25 p.80.

Les micrographies montrent que l'oxydation n'affecte que le bord des éprouvettes : l'attaque oxydante est très marquée sur les faces en contact avec l'environnement extérieur et s'atténue rapidement vers le centre des échantillons. Suivant les conditions d'observation utilisées (éclairage classique ou contraste interférentiel), le profil d'oxydation apparaît sous la forme d'un dégradé de couleur (A1) ou d'un dégradé de relief de polissage (A2). Puisque les dernières conditions permettent de mieux distinguer la couche oxydée du cœur des échantillons, cette méthode d'observation a été retenue pour cette étude.

Dans ce cas, on observe des différences de rugosité et de brillance très nettes entre la couche oxydée et le cœur des éprouvettes. On peut envisager deux critères distincts pour définir la frontière entre ces deux régions :

- Le critère 1 correspond à la partie superficielle de la couche oxydée qui apparaît comme la plus rugueuse et la plus brillante. Il s'agit en fait de la zone la plus oxydée.
- Le critère 2 correspond à la totalité de la zone où les effets de l'oxydation sont détectables.

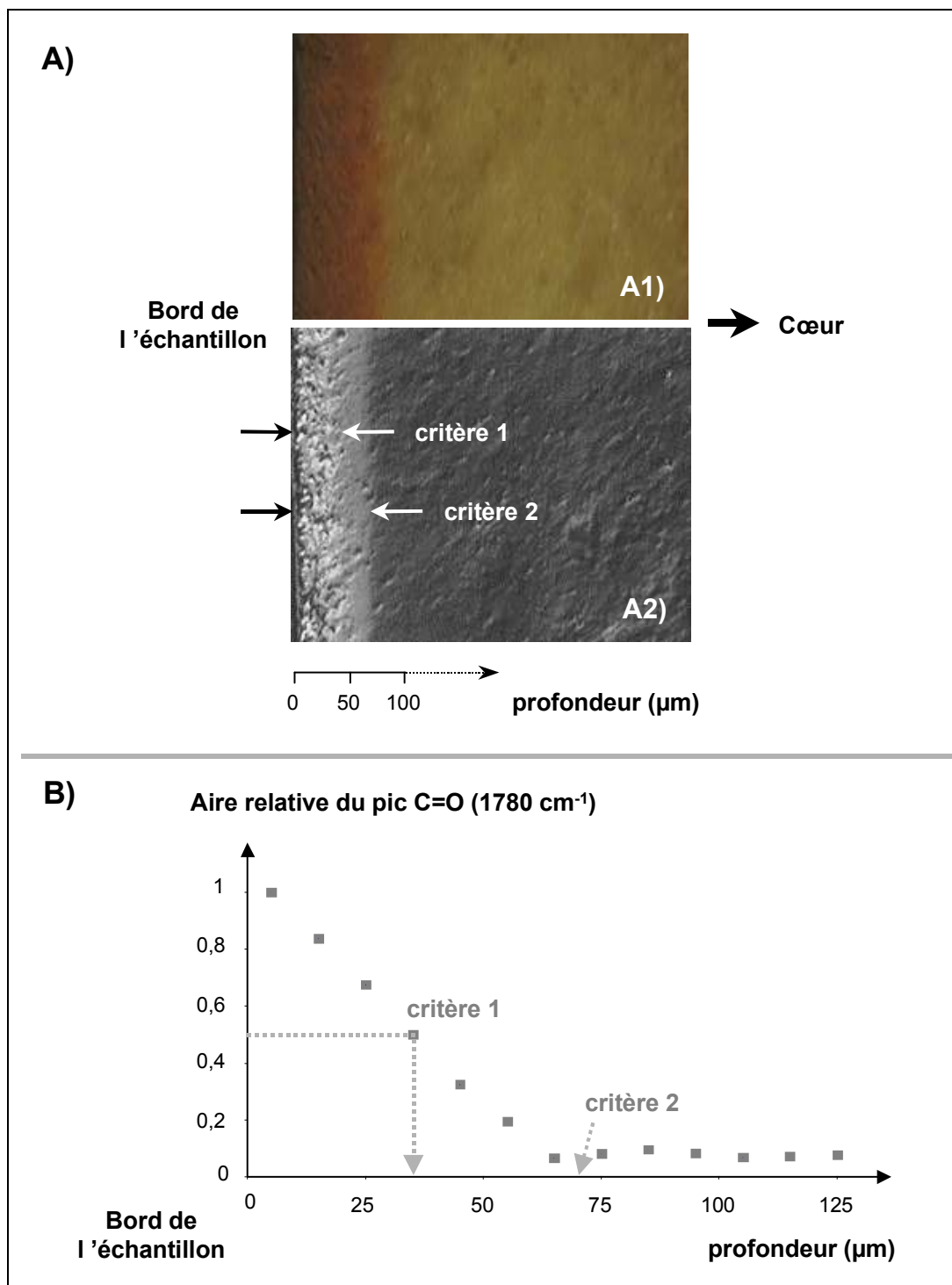


Figure 25 : Profils d'oxydation de la résine B non renforcée.

Conditions de vieillissement : 200h dans l'air à 240°C.

Légende : A) Observation au microscope optique d'une section polie d'éprouvette :

A1) avec un éclairage classique ; A2) en contraste interférentiel.

B) Suivi des bandes d'absorption des produits d'oxydation par Cartographie IR.

Ces deux critères ont été utilisés pour suivre la pénétration de l'oxydation dans la profondeur de l'échantillon en fonction du temps à chaque température de vieillissement. A titre d'exemple, les Figures 26 et 27 p.82 montrent les variations respectives des épaisseurs de couche oxydée selon ces critères en fonction du temps d'exposition dans l'air à 240°C pour la résine B et à 200°C pour la résine E. Au cours du vieillissement de ces matériaux, il se forme quasi-instantanément une couche oxydée de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur sur les bords des éprouvettes. L'épaisseur de cette couche croît rapidement vers une valeur asymptotique qui dépend à la fois de la nature de la résine et de la température. Les asymptotes des résines B et E ont été déterminées à chaque température. Leurs valeurs moyennes sont données dans le Tableau 10 avec un intervalle de confiance de 95%.

Résine	Température de vieillissement (°C)	Epaisseur de couche oxydée ECO1 (µm) selon le critère 1		Epaisseur de couche oxydée ECO2 (µm) selon le critère 2	
		Microscopie optique	Cartographie IR	Microscopie optique	Cartographie IR
B	240	42 ± 11	40 ± 9	75 ± 8	67 ± 6
	210	67 ± 11	58 ± 11	137 ± 13	91 ± 8
	180	119 ± 12	—	229 ± 29	—
	150	197 ± 11	—	306 ± 30	—
E	200	26 ± 5	31 ± 6	62 ± 11	50 ± 6
	180	57 ± 5	37 ± 6	94 ± 10	60 ± 6
	150	69 ± 4	—	147 ± 11	—

Tableau 10 : Epaisseurs asymptotiques de couche oxydée des résines B et E mesurées par microscopie optique en contraste interférentiel et par cartographie IR en suivant les bandes d'absorption des espèces carbonyles.

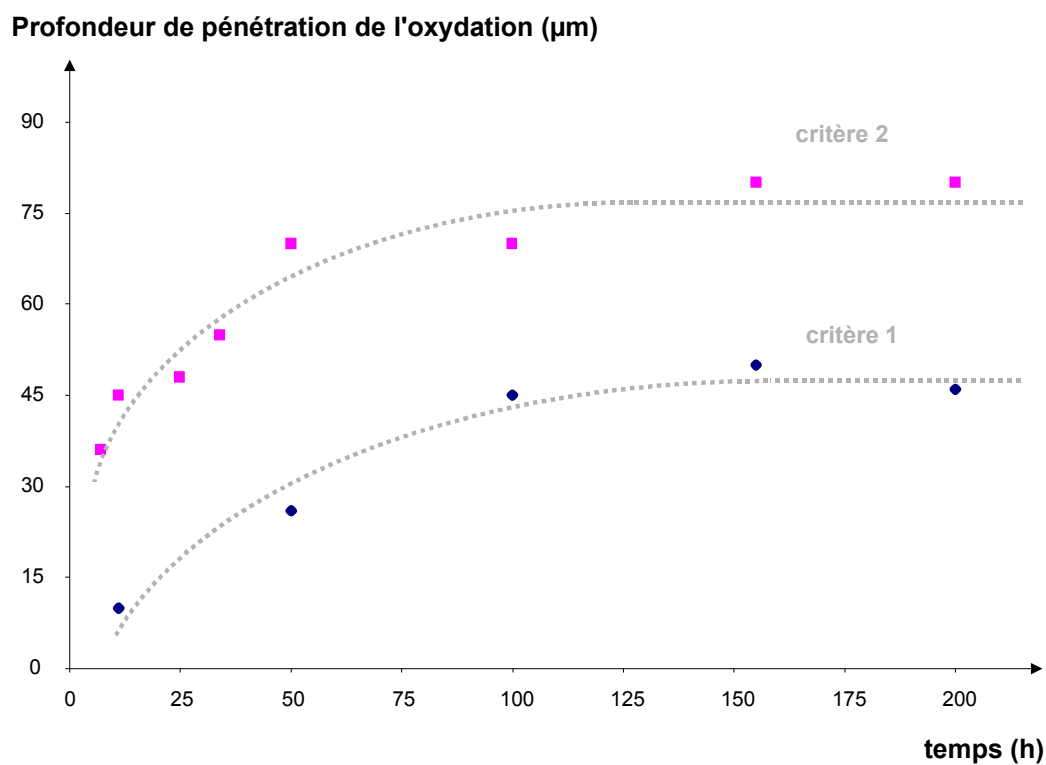


Figure 26 : Evolution des critères 1 et 2 dans l'air à 240°C pour la résine B.

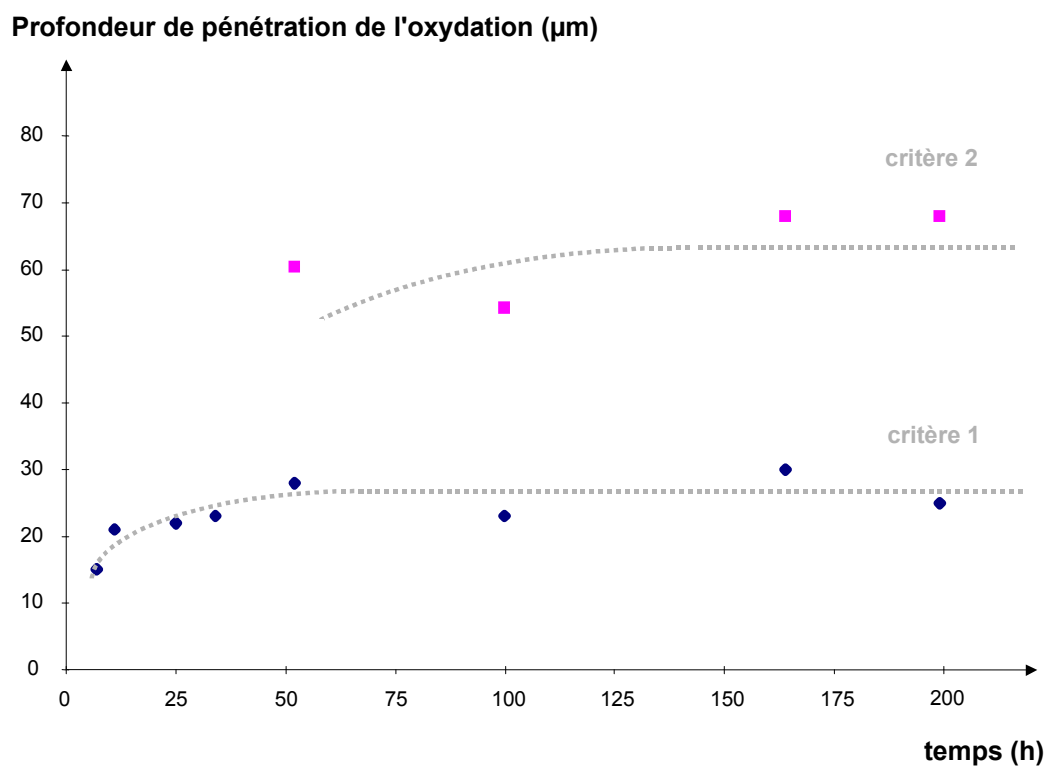


Figure 27 : Evolution des critères 1 et 2 dans l'air à 200°C pour la résine E.

Deux remarques importantes peuvent être tirées de ces premiers résultats :

- l'épaisseur de couche oxydée des résines B et E est une fonction décroissante de la température de vieillissement ;
- dans tout l'intervalle de température examiné, l'épaisseur de couche oxydée de la résine B est deux à trois fois plus grande que celle de la résine E.

La première remarque n'est pas vraiment surprenante. Pour comprendre cette évolution, considérons l'expression classique [2] reliant l'épaisseur de couche oxydée, ECO , au rapport entre le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau, D , et la constante de vitesse du premier ordre de la réaction d'oxydation, k . Cette expression peut être écrite sous la forme simplifiée ci-dessous :

$$ECO \propto \left(\frac{D}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (99)$$

Supposons maintenant que le processus de diffusion et la vitesse d'oxydation obéissent à la loi d'Arrhenius. Dans ces conditions, on peut écrire :

$$ECO \propto \left[\frac{D_o \exp(-\Delta H_D / RT)}{k_o \exp(-\Delta H_k / RT)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (100)$$

c'est-à-dire finalement :

$$ECO \propto \left(\frac{D_o}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta H_{ECO}}{RT} \right) \quad (101)$$

$$\text{avec} \quad \Delta H_{ECO} = \frac{\Delta H_D - \Delta H_k}{2} \quad (102)$$

Dans le cas de la thermo-oxydation des polymères en général, $\Delta H_k > \Delta H_D$ si bien qu'on a $\Delta H_{ECO} < 0$. Ainsi, il apparaît tout à fait normal que l'épaisseur de couche oxydée soit une fonction décroissante de la température de vieillissement.

En revanche, la seconde remarque est moins évidente. Elle peut s'exprimer par :

$$\left(\frac{D_o}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}}_{\text{résine B}} \approx 2 \text{ à } 3 \left(\frac{D_o}{k_o} \right)^{\frac{1}{2}}_{\text{résine E}} \quad \text{et} \quad \Delta H_{ECO, \text{résine B}} \approx \Delta H_{ECO, \text{résine E}}$$

Pour confirmer ce résultat, nous avons tracé Figure 28 les valeurs asymptotiques de l'épaisseur de couche oxydée ECO2 selon le critère 2 dans le diagramme d'Arrhenius. A noter que nous aurions obtenu les mêmes tendances avec ECO1. L'énergie d'activation déterminée à partir de ces droites est de l'ordre de 28 kJ/mol, ce qui signifie que :

$$\Delta H_k = \Delta H_D + 56 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ pour les deux matériaux.}$$

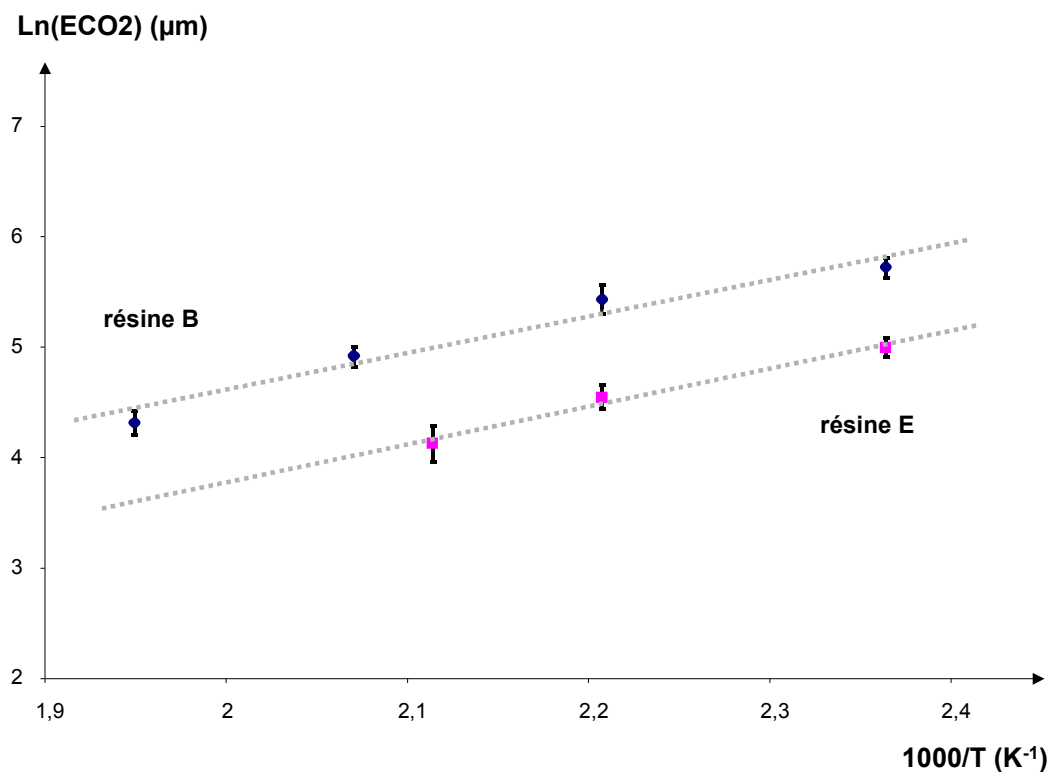


Figure 28 : Variation de l'épaisseur de couche oxydée ECO2 selon le critère 2 dans le diagramme d'Arrhenius. Comparaison des résines B et E.

2.1.2 Composite unidirectionnel

Après vieillissement, des éprouvettes de 1mm d'épaisseur ont été examinées au microscope optique en contraste interférentiel. Des exemples de résultats sont présentés Figure 29 p.85. Pour chaque système composite, les micrographies montrent l'allure de la zone endommagée dans chaque direction principale ($i=1, 2 \text{ et } 3$) des échantillons après quelques milliers d'heures d'exposition dans l'air à 180°C.

On remarque que l'oxydation n'affecte que le bord des échantillons. Comme attendu,

celle-ci s'accompagne d'une fissuration dont l'étendue dépend de la direction considérée. Cependant, on n'aperçoit pas de dégradé de relief de polissage comme pour la résine non renforcée : seule la partie la plus rugueuse et la plus brillante de la zone oxydée (critère 1) est mise en évidence. La présence des fibres (atténuant les différences de dureté entre le bord oxydé et le cœur de l'échantillon) gêne la formation de ce dégradé au cours de l'étape de polissage.

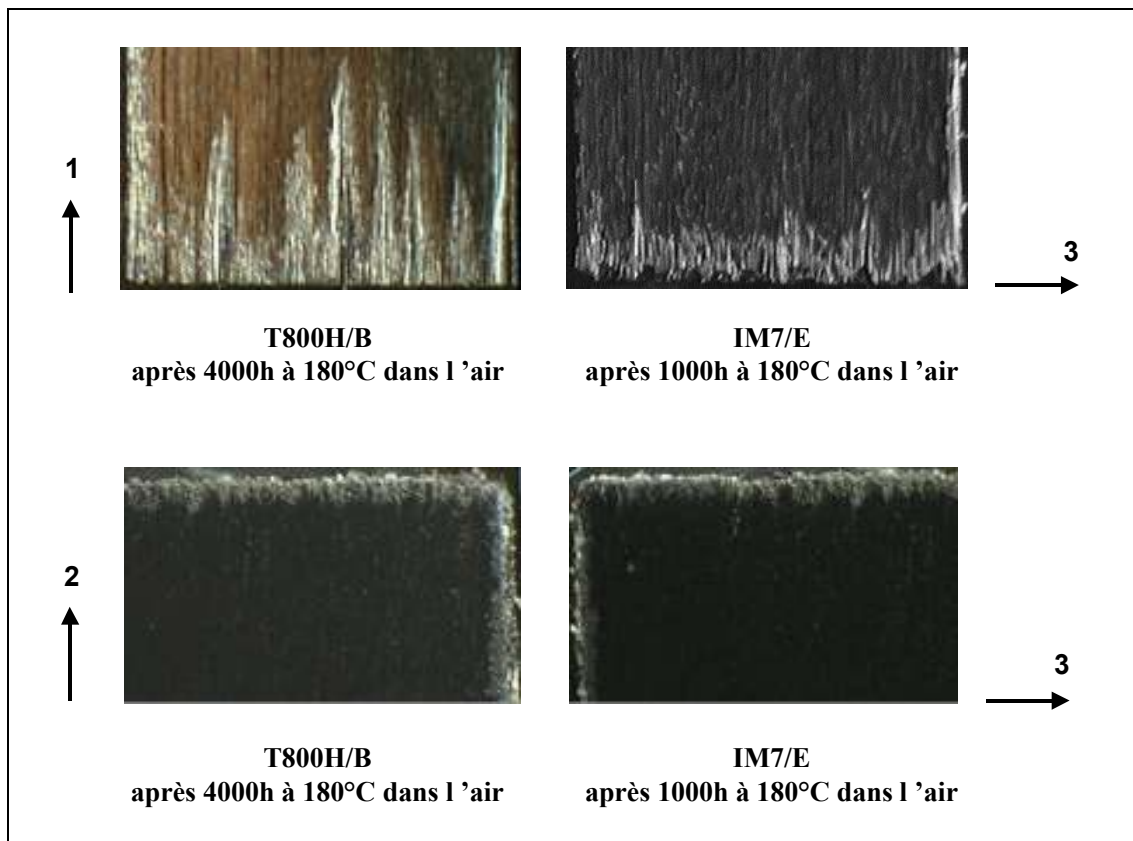


Figure 29 : Observation au microscope optique en contraste interférentiel de l'endommagement des composites unidirectionnels dans la direction des fibres (1) et dans les directions transverses (2 et 3).

a) Analyse de l'endommagement dans les directions 2 et 3 transverses aux fibres

Dans les directions 2 et 3 transverses aux fibres, on observe très peu de fissures. De plus, celles-ci restent essentiellement superficielles. On pourra donc raisonnablement négliger la fissuration dans ces deux directions.

Les épaisseurs de couche oxydée selon le critère 1 ont été mesurées à chaque température de vieillissement pour différents temps d'exposition dans l'air des échantillons. A titre

d'exemple, les Figures 30 et 31 p.90 montrent les évolutions respectives de ces épaisseurs en fonction du temps d'exposition dans l'air à 180°C des systèmes T800H/B et IM7/E. Comme pour la résine non renforcée, il se forme quasi-instantanément une couche oxydée de plusieurs dizaines de microns d'épaisseur dans les directions transverses du composite unidirectionnel. L'épaisseur de cette couche croît rapidement avec le temps vers une valeur asymptotique qui dépend à la fois de la nature de la matrice et de la température. Les asymptotes ECO1 des systèmes T800H/B et IM7/E ont été déterminées à chaque température. Les valeurs moyennes sont données dans le Tableau 11 avec un intervalle de confiance de 95%.

Système composite	Température de Vieillessement (°C)	Epaisseur de couche oxydée ECO1 (μm) selon le critère 1	
		direction 2	direction 3
T800H/B	240	37 ± 3	39 ± 3
	210	54 ± 4	55 ± 5
	180	63 ± 13	66 ± 10
	150	75 ± 5	78 ± 5
IM7/E	200	29 ± 2	29 ± 2
	180	35 ± 3	35 ± 2
	150	43 ± 6	45 ± 5

Tableau 11 : Epaisseurs asymptotiques de couche oxydée des systèmes T800H/B et IM7/E mesurées au microscope optique en contraste interférentiel dans les directions transverses aux fibres.

On notera que la couche oxydée (selon le critère 1) présente des épaisseurs ECO1 similaires dans les directions transverses 2 et 3. Ainsi, les surfaces S_3 moulées ne semblent pas présenter un comportement différent des surfaces S_2 usinées.

De plus, ces épaisseurs ECO1 sont inférieures à celles obtenues dans le cas de la résine non renforcée. Ce résultat n'est pas surprenant car l'oxygène doit contourner les fibres pour

diffuser dans les directions transverses. On s'attend donc à ce que le coefficient de diffusion correspondant, $D_{i=2 \text{ ou } 3}$, soit plus faible que celui de la résine non renforcée.

b) Analyse de l'endommagement dans la direction des fibres

En revanche, on note la présence d'un grand nombre de fissures dans la direction des fibres. Pour les deux systèmes composites examinés, celles-ci s'amorcent sur les faces S_I en contact avec l'environnement oxydant et se propagent tant à l'interface fibre/matrice que dans la matrice en direction du centre des échantillons. En ce qui concerne la vitesse de propagation des fissures, on observe deux comportements totalement différents :

- Dans le cas du système T800H/B, les fissures apparaissent dans la couche oxydée dès les premières heures de vieillissement, c'est-à-dire pour de faibles taux de conversion. Leur propagation au travers de cette couche est rapide comme en témoigne l'allure très accidentée de la zone endommagée observée après 4000 heures d'exposition dans l'air à 180°C (Figure 29 p.85) : on aperçoit de longues fissures entourées d'une zone très oxydée. On constatera également que cette zone devient de plus en plus étroite au fur et à mesure que l'on se rapproche de la pointe des fissures. Ainsi, de nombreuses fissures ont traversé entièrement la couche oxydée (zone fragilisée) et ont atteint le cœur des matériaux (zone tenace). En pointe de ces fissures, une zone oxydée est en train de se constituer : seule la partie très oxydée de cette zone (critère 1) est détectée au microscope optique en contraste interférentiel.

Considérons maintenant la courbe présentée Figure 30 p.90 qui montre l'évolution de l'endommagement (zone à la fois oxydée et fissurée) dans la direction des fibres jusqu'à 4000 heures de vieillissement à 180°C. Cette courbe est constituée de quatre parties distinctes :

- * Dès exposition des échantillons dans l'environnement oxydant, on observe une progression très rapide de l'endommagement vers le centre des matériaux. Cette étape correspond à la formation de la couche oxydée puis à l'amorçage et la propagation brutale des fissures au travers de cette couche.
- * A t_1 , un premier plateau (noté p_1) est atteint. Les fissures ont traversé entièrement la couche oxydée et se sont émoussées dans le cœur des éprouvettes. Une zone

oxydée se constitue autour de chaque pointe de fissure.

* Dès que cette zone atteint un seuil d'oxydation critique, c'est-à-dire dès qu'elle est suffisamment fragilisée, les fissures la traversent brutalement.

* Enfin, à t_2 , un deuxième plateau est atteint à son tour. Son épaisseur, p_2 , est le double de p_1 .

Pour chaque température de vieillissement examinée, les caractéristiques p_1 , p_2 , t_1 et t_2 , ont été déterminées. Les valeurs sont rapportées Tableau 12. Les hauteurs moyennes des plateaux p_1 et p_2 sont données avec un intervalle de confiance de 95%.

Température de vieillissement (°C)	p_1 (μm)	$p_2 \approx 2p_1$ (μm)	t_1 (h)	t_2 (h)
240	139 ± 11	269 ± 6	~ 25	~ 100
210	199 ± 22	385 ± 27	~ 125	~ 760
180	273 ± 20	568 ± 2	~ 1000	~ 3000
150	224 ± 17	448 ± 11	~ 760	~ 4500

Tableau 12 : Différents niveaux d'endommagement et temps d'apparition correspondants relevés dans la direction des fibres du composite unidirectionnel T800H/B.

- Dans le cas du système IM7/E, les fissures apparaissent dans la couche oxydée après plusieurs dizaines d'heures de vieillissement, c'est-à-dire après une période d'induction qui n'existait pas dans le cas précédent. Leur propagation dans cette couche est très lente comme en témoigne la forme plus régulière de la zone endommagée observée après 1000 heures d'exposition dans l'air à 180°C (Figure 29 p.85) : on aperçoit de nombreuses petites fissures en arrière d'un front d'oxydation. Puisque les fissures ne traversent que très rarement la totalité de la couche oxydée, une zone oxydée est toujours présente entre le front de fissuration et le cœur des éprouvettes.

Regardons maintenant la courbe présentée Figure 31 p.90 qui montre l'évolution de la

zone endommagée (région à la fois oxydée et fissurée) dans la direction des fibres jusqu'à 1000 heures de vieillissement à 180°C. Cette courbe se compose de deux parties distinctes :

* Dès exposition des matériaux dans l'environnement oxydant, on observe une progression très rapide de l'endommagement vers le centre des échantillons. Cette étape correspond à la formation de la couche oxydée puis à l'amorçage des fissures. On a l'impression que la profondeur de la zone endommagée va tendre vers une valeur asymptotique comme dans le cas la résine non renforcée. Mais à l'approche de t_0 , le front de fissuration commence à jouer un rôle réellement significatif.

* Après t_0 , la progression de l'endommagement varie linéairement avec le temps de vieillissement. Les fissures se propagent lentement dans la couche oxydée (zone fragilisée) et déportent constamment le front d'oxydation vers le centre des éprouvettes. Comme les fissures n'auront pas l'occasion de s'émousser dans le cœur des matériaux (zone tenace), nous pourrions raisonnablement considérer que leur propagation se fait de manière continue.

Pour le système IM7/E, il paraît possible d'estimer l'épaisseur asymptotique p_0 de la couche oxydée selon le critère 1 dans la direction des fibres. Pour chaque température de vieillissement examinée, cette asymptote a été déterminée par extrapolation au temps zéro comme montré Figure 31 p.90. Les valeurs de p_0 sont mentionnées Tableau 13.

Température de vieillissement (°C)	p_0 (μm) (selon le critère 1)
200	~ 29
180	~ 64
150	~ 107

Tableau 13 : Epaisseurs asymptotiques de couche oxydée du système IM7/E estimées au microscope optique en contraste interférentiel dans la direction des fibres.

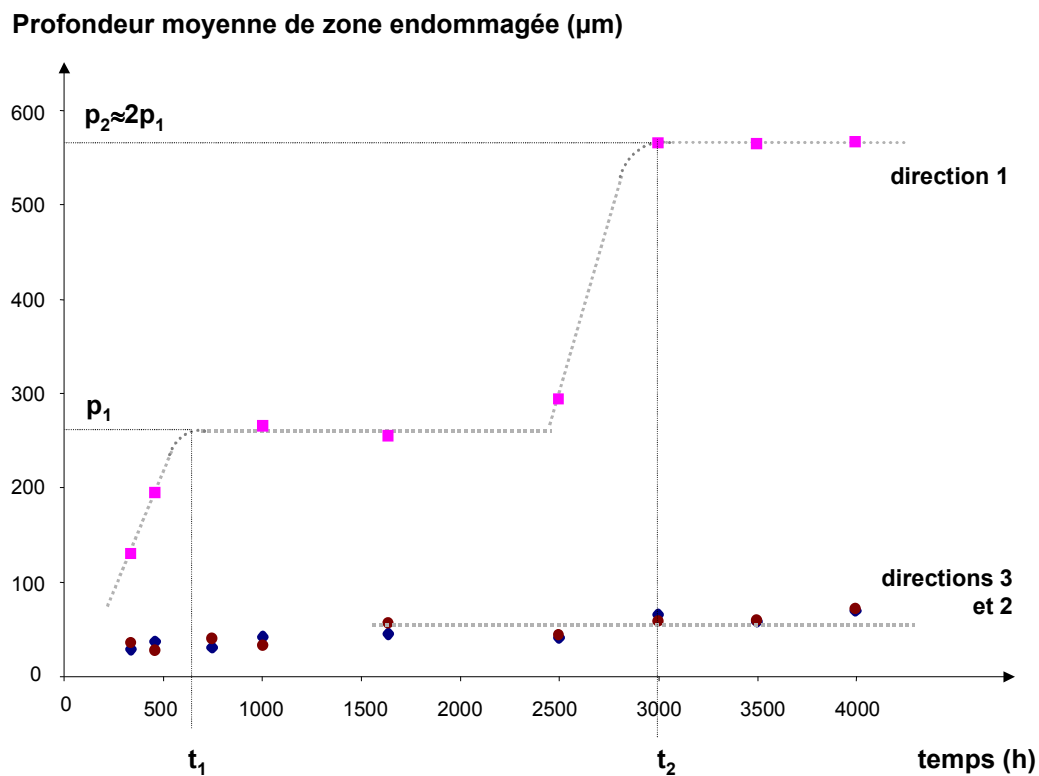


Figure 30 : Evolution de l'endommagement dans chaque direction principale du composite unidirectionnel T800H/B dans l'air à 180°C.

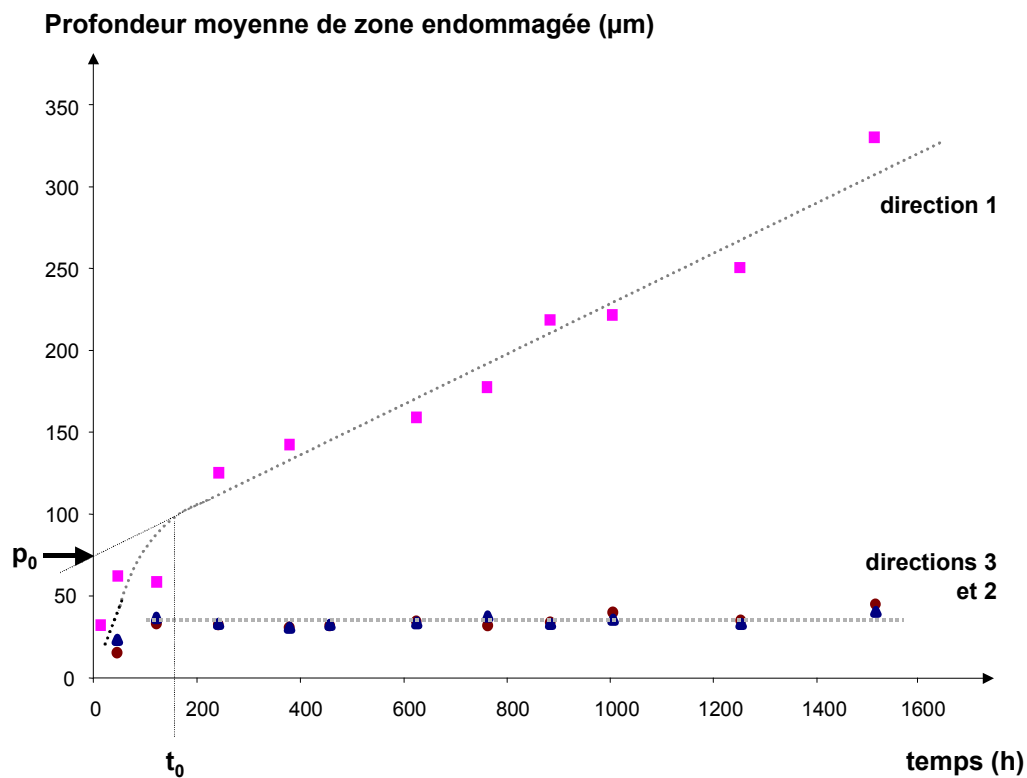


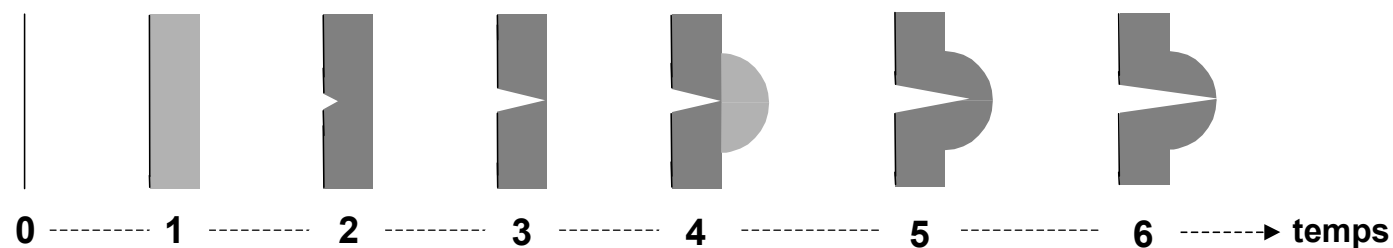
Figure 31 : Evolution de l'endommagement dans chaque direction principale du composite unidirectionnel IM7/E dans l'air à 180°C.

Pour confirmer l'ensemble des ces interprétations et mieux comprendre les différences de comportement entre les deux systèmes composites étudiés, nous avons imaginé deux scénarii possibles. Ceux-ci sont présentés Figures 32 et 33 respectivement p.92 et 93. Ils supposent tout deux, que la fissuration s'amorce dès qu'un seuil d'oxydation critique est atteint dans la couche oxydée. Pour simplifier le problème, nous avons considéré que ce seuil critique correspondait au critère 1, c'est-à-dire au seuil d'oxydation détectable par microscopie optique en contraste interférentiel. De plus, nous avons supposé que l'oxydation était homogène sur tout le bord des échantillons. Enfin, comme les fissures se propagent tant à l'interface fibre/matrice que dans la matrice, nous avons considéré que l'interface et la matrice présentaient des comportements équivalents.

En fait, chacun de ces scénarii constitue un cas limite très simplifié :

- Le premier considère que la vitesse de propagation de la fissure est nettement plus élevée que la vitesse d'oxydation de la matrice (voir Figure 32 p.92). Ce mécanisme représente assez correctement l'évolution de l'endommagement du système T800H/B (voir Figure 31 p.90). Toutefois, il n'explique pas la présence de fissures sur les bords des échantillons dès les premiers instants de vieillissement : la fissuration doit intervenir pour de très faibles taux de conversion, et même bien avant que la couche oxydée ne soit entièrement formée. De plus, ce mécanisme suppose que la fissure s'arrête à la frontière entre la couche oxydée et le cœur des éprouvettes. En fait, la micrographie présentée Figure 29 p.85 suggère que la fissure doit pénétrer bien au-delà de cette limite.
- En revanche, le second scénario envisage le cas opposé (voir Figure 33 p.93). Ce mécanisme décrit parfaitement l'évolution de l'endommagement du système composite IM7/E. Il renforce l'hypothèse que la fissuration intervient pour de forts taux de conversion.

Mécanisme 1 : Vitesse d'avancée de la fissure $\gg$ Vitesse d'oxydation



Légende: > fissure  zone peu oxydée  zone très oxydée ($\approx$ critère 1)

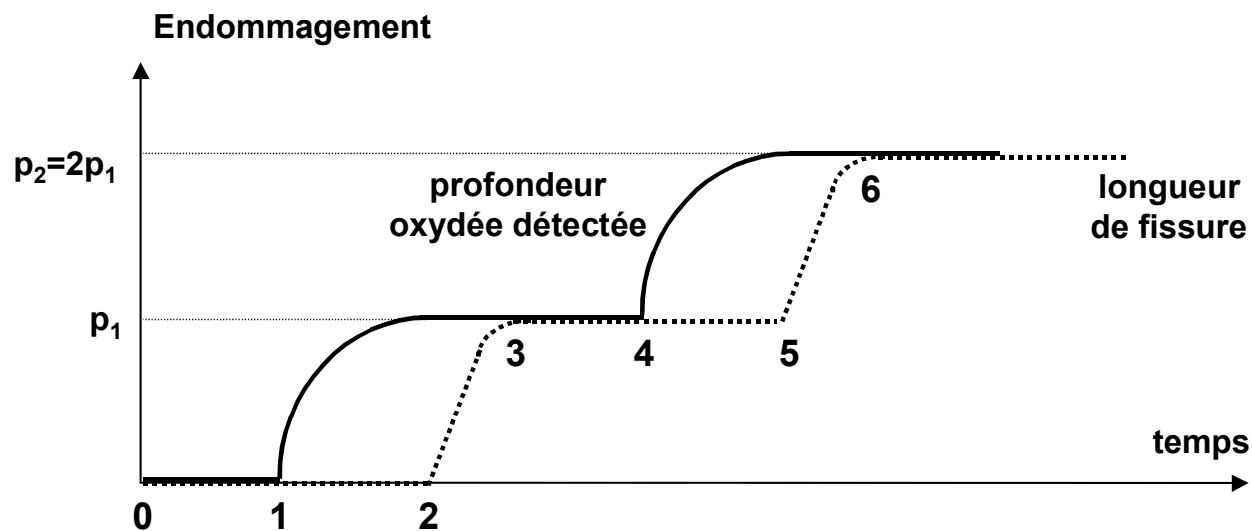


Figure 32 : Mécanisme d'endommagement proposé pour le système T800H/B dans la direction des fibres.

Mécanisme 2 : Vitesse d'avancée de la fissure $\ll$ Vitesse d'oxydation

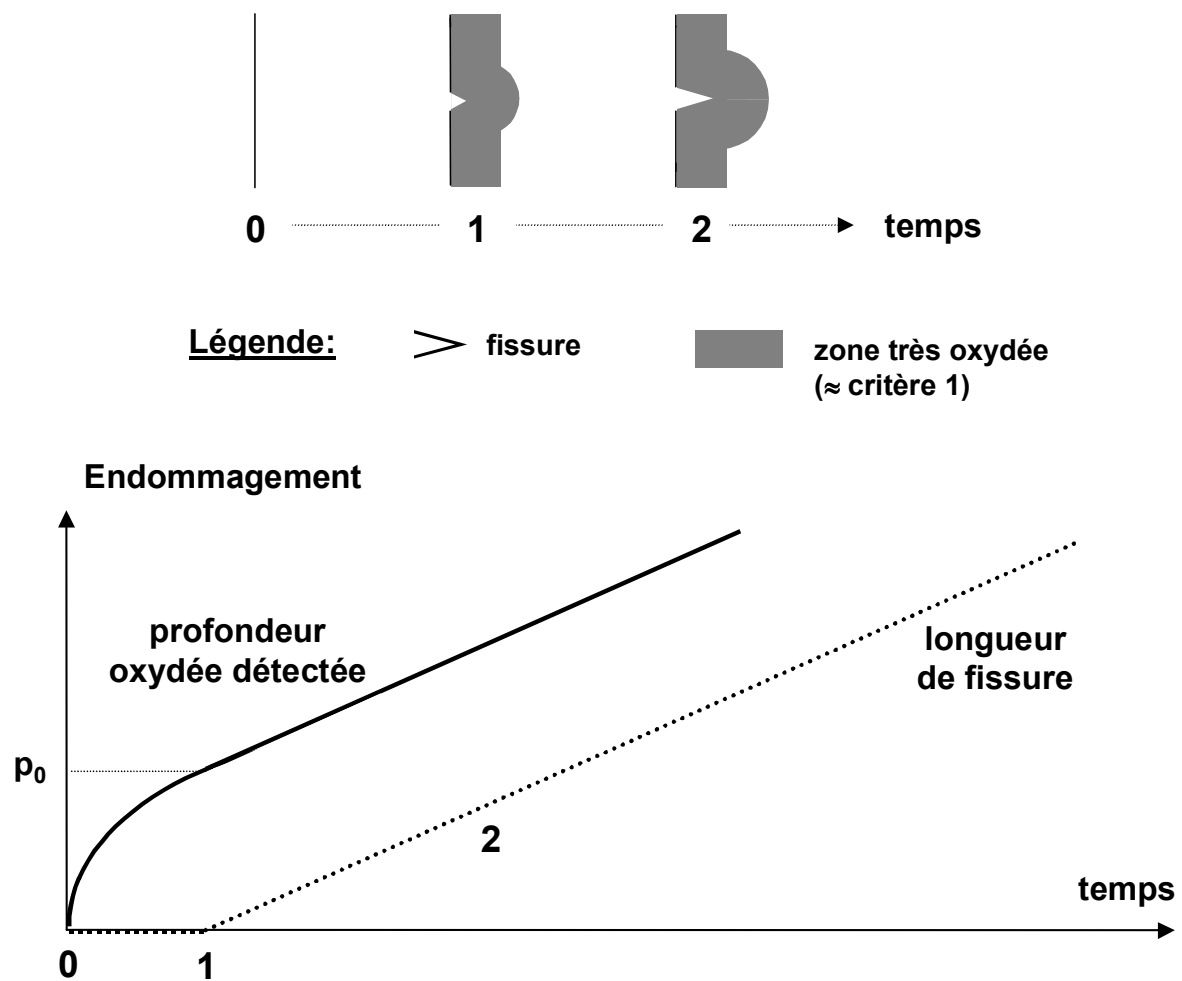


Figure 33 : Mécanisme d'endommagement proposé pour le système IM7/E dans la direction des fibres.

Pour expliquer cette fissuration précoce du système T800H/B (tant dans la matrice qu'à l'interface fibre/matrice) par rapport au composite IM7/E, nous pouvons imaginer deux causes de fragilisation :

- la matrice B semble se fragiliser beaucoup plus vite que la matrice E au cours de l'exposition des échantillons dans l'environnement oxydant. On peut envisager des évolutions totalement différentes pour le facteur d'intensité de contrainte critique de ces matériaux :

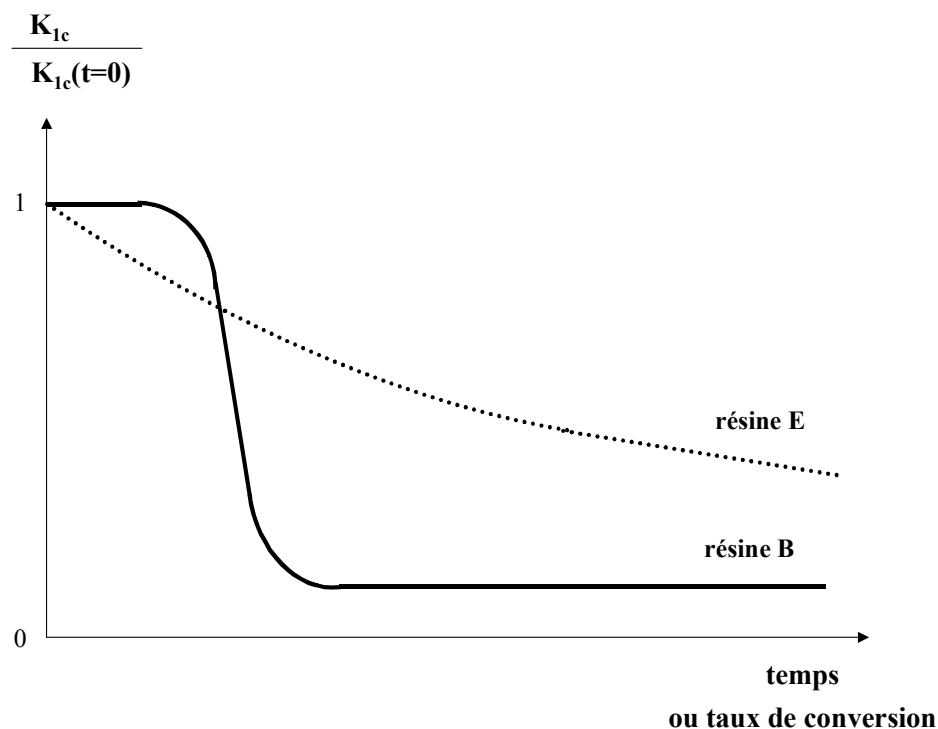


Figure 34 : Evolutions possibles du facteur d'intensité de contrainte pour les matrices B et E.

- au cours de la post-cuisson à 245°C pendant 6h des systèmes T800H/B, l'ensimage de type époxyde des fibres a très bien pu se dégrader.

2.2 Gravimétrie

2.2.1 Résine non renforcée

Des échantillons de résine non renforcée d'épaisseur comprise entre 30 μ m et 1,5mm ont été exposés dans l'air à chacune des températures de vieillissement définies dans cette étude. A titre d'exemple, les courbes gravimétriques obtenues à 240°C pour la résine B et à 200°C pour la résine E sont présentées respectivement Figures 35 et 36 p.96.

Pour la résine B, on observe un comportement « classique » de thermo-oxydation des polymères qui a déjà été mis en évidence sur le polypropylène [98] : on note une prise de masse dans les premières heures de vieillissement suivie d'une perte de masse. La vitesse de perte de masse tend rapidement vers une valeur maximale, ce qui indiquerait qu'un régime stationnaire s'installe très rapidement dans le milieu réactionnel. Pour expliquer un tel comportement, considérons le schéma mécanistique d'oxydation qui a été retenu pour ce type de matériau (se reporter p.61 de ce mémoire). La prise de masse provient de l'addition de l'oxygène sur les macromolécules (acte de propagation (II)) tandis que la perte de masse se produit uniquement au cours de l'étape d'amorçage (I). En fait, on peut démontrer que la vitesse d'amorçage d'un tel schéma augmente avec le temps de vieillissement et par suite, que la longueur de chaîne cinétique diminue [99]. Il n'est donc pas surprenant de trouver d'abord une prédominance de prise de masse et ensuite, une prédominance de perte de masse.

Pour la résine E, le comportement pourrait apparaître plus simple que celui de la résine B à un lecteur non spécialiste, puisqu'il est monotone : la masse diminue dès le début de l'oxydation. Cependant deux caractéristiques apparaissent difficiles à expliquer. D'une part, l'absence d'augmentation initiale de masse indique l'existence d'un processus très efficace de perte de masse dès le début de l'exposition. D'autre part, le caractère fortement autoralenté de la perte de masse (on n'observe pas d'état stationnaire apparent comme pour la résine B) pourrait être lié au fait que la réaction atteint rapidement un taux de conversion élevé. Dans ce cas, la consommation du substrat PH ne pourra plus être négligée.

Bien entendu, il faudra que le schéma mécanistique soit compatible avec ces caractéristiques et donc qu'il s'écarte sensiblement du schéma classique. Le problème sera abordé au prochain paragraphe.

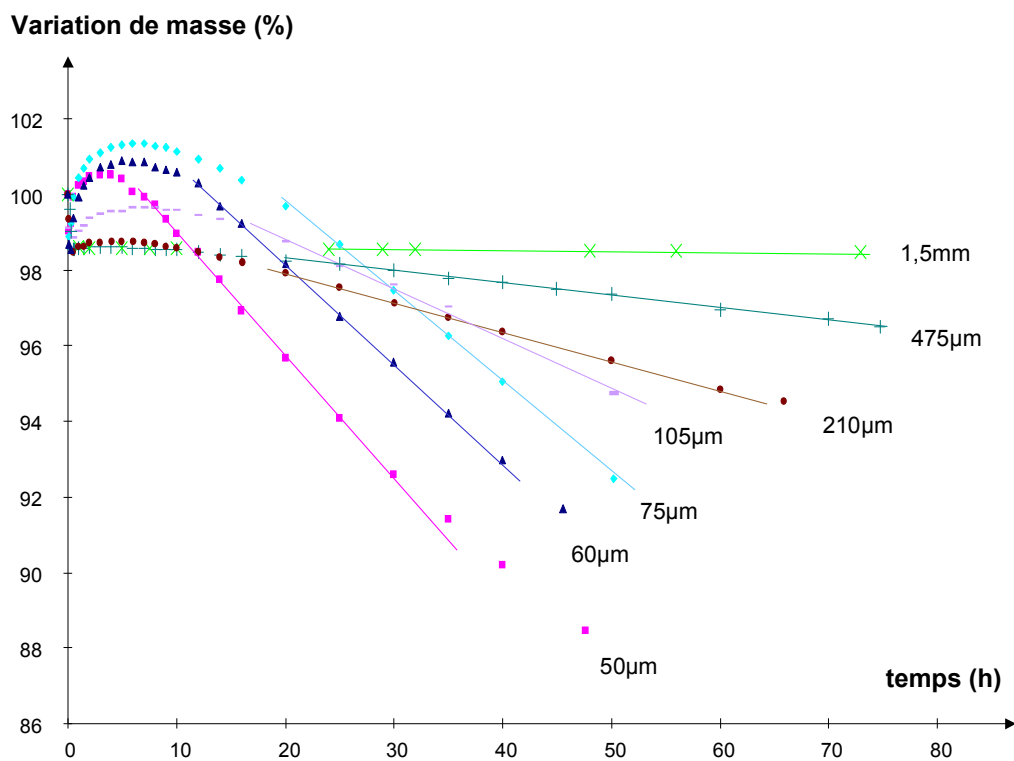


Figure 35 : Courbes gravimétriques d'échantillons de résine B de différentes épaisseurs dans l'air à 240°C.

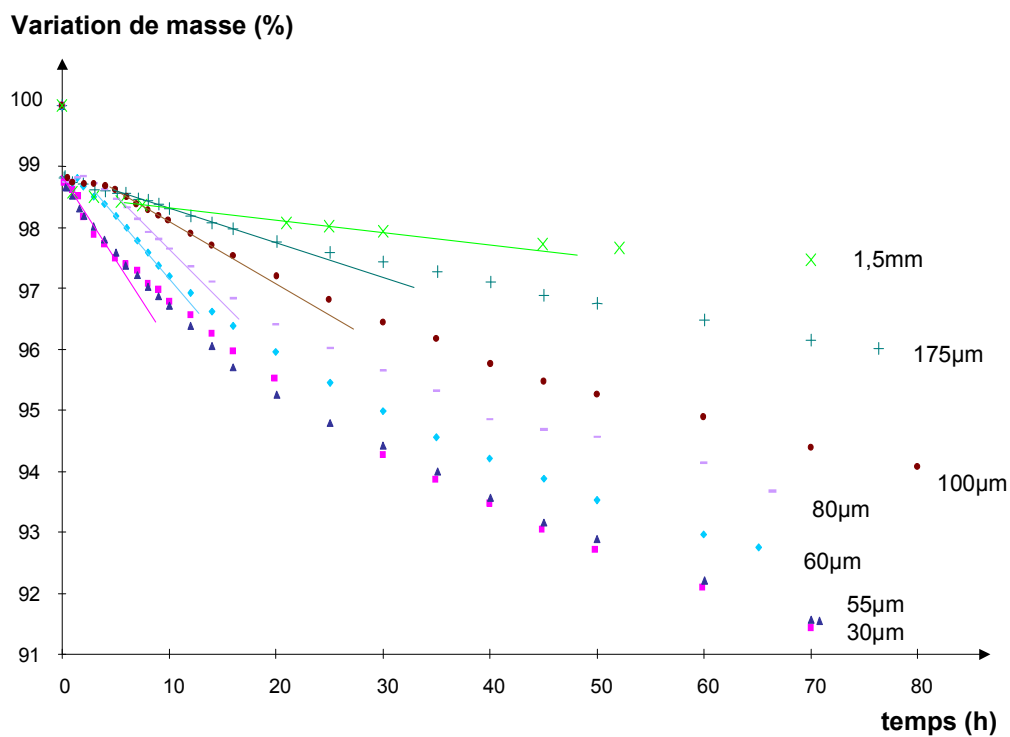


Figure 36 : Courbes gravimétriques d'échantillons de résine E de différentes épaisseurs dans l'air à 200°C.

Les vitesses maximales de perte de masse dans l'air des différentes éprouvettes ont été déterminées graphiquement comme précisé Figures 35 et 36 p.96. Après avoir retranché à ces valeurs la contribution de la thermolyse, les vitesses de perte de masse résultant exclusivement de l'oxydation ont été tracées en fonction de l'inverse de l'épaisseur des échantillons Figures 37 et 38 p.98. A titre indicatif, la vitesse maximale de perte de masse sous vide primaire, V_D , est mentionnée pour chaque matériau : celle-ci est nulle pour la résine B et négligeable pour la résine E tant que l'épaisseur reste inférieure à 200 μm .

L'existence de deux régimes distincts est clairement mise en évidence. Pour les épaisseurs inférieures à une valeur critique ($L < L_C$), l'oxydation est homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon. La vitesse de perte de masse correspondante est donc indépendante de l'épaisseur. Par contre, pour les plus fortes épaisseurs ($L > L_C$), l'oxydation n'affecte que le bord du matériau. La vitesse de perte de masse correspondante dépend de la fraction volumique oxydée et diminue donc avec l'inverse de l'épaisseur. L'épaisseur critique L_C séparant ces deux régimes a été déterminée pour chaque température de vieillissement examinée. Les valeurs sont rapportées Tableau 14.

Résine	Température de vieillissement (°C)	Epaisseur critique L_C (μm)
B	240	~ 75
	210	~ 100
	180	~ 150
	150	~ 210
E	200	~ 52
	180	~ 64
	150	~ 91

Tableau 14 : Epaisseurs critiques des résines B et E déterminées par gravimétrie sous air.

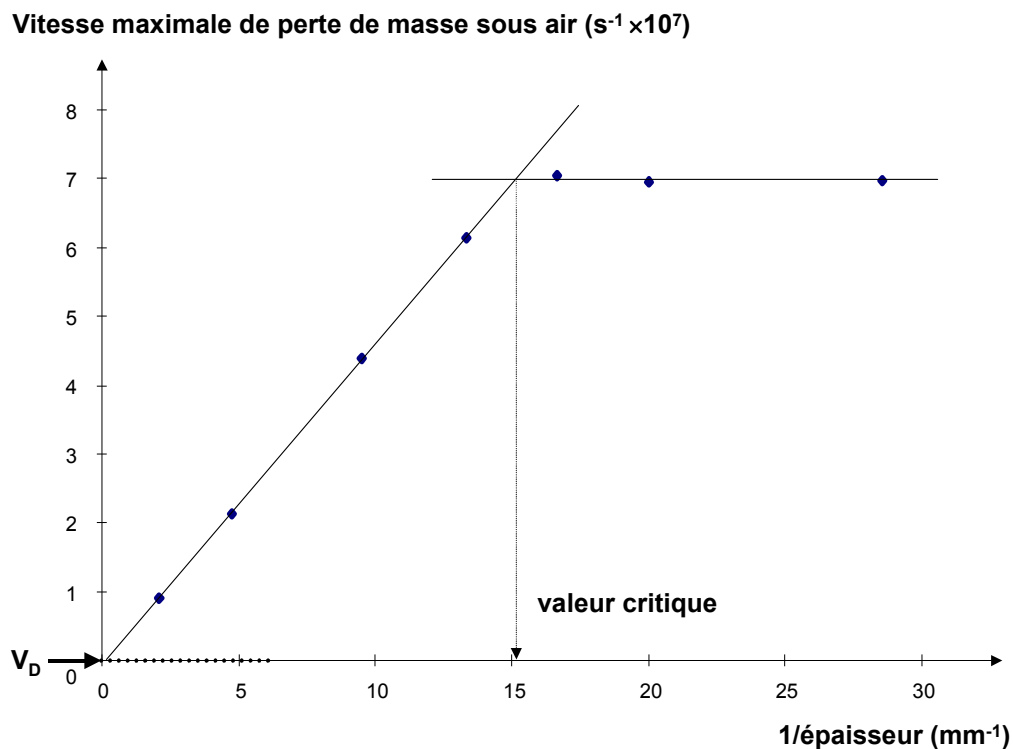


Figure 37 : Vitesses maximales de perte de masse d'échantillons de résine B de différentes épaisseurs dans l'air à 240°C. Comparaison avec leur vitesse maximale de perte de masse sous vide primaire V_D .

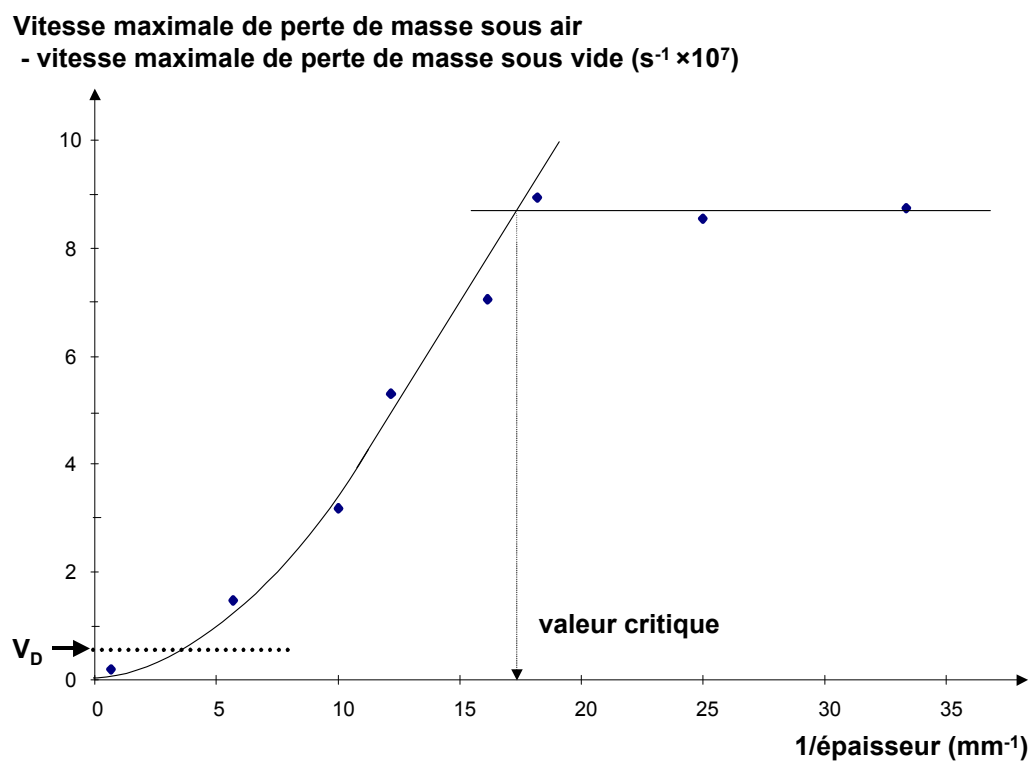


Figure 38 : Vitesses maximales de perte de masse d'échantillons de résine E de différentes épaisseurs dans l'air à 200°C. Comparaison avec leur vitesse maximale de perte de masse sous vide primaire V_D .

Ainsi, dans la suite de cette étude, nous utiliserons des films d'épaisseur inférieure aux valeurs précédentes de L_C (typiquement $50 \pm 10\mu\text{m}$ d'épaisseur) pour étudier la cinétique d'oxydation de la résine non renforcée non-contrôlée par la diffusion d'oxygène.

2.2.2 Composite unidirectionnel

Pour déterminer les épaisseurs critiques L_C des systèmes composites T800H/B et IM7/E, il est nécessaire de se placer dans des conditions où la fissuration de ces deux matériaux est négligeable. Pour ce faire, des géométries de type UD_2 d'épaisseur comprise entre $150\mu\text{m}$ et 1mm ont été exposées dans l'air à chacune des températures de vieillissement définies dans cette étude. A titre d'exemple, les courbes gravimétriques obtenues à 240°C pour le système T800H/B et 200°C pour le composite IM7/E sont présentées respectivement Figures 39 et 40. Pour chaque matériau, on retrouve le comportement observé sur la résine non renforcée correspondante.

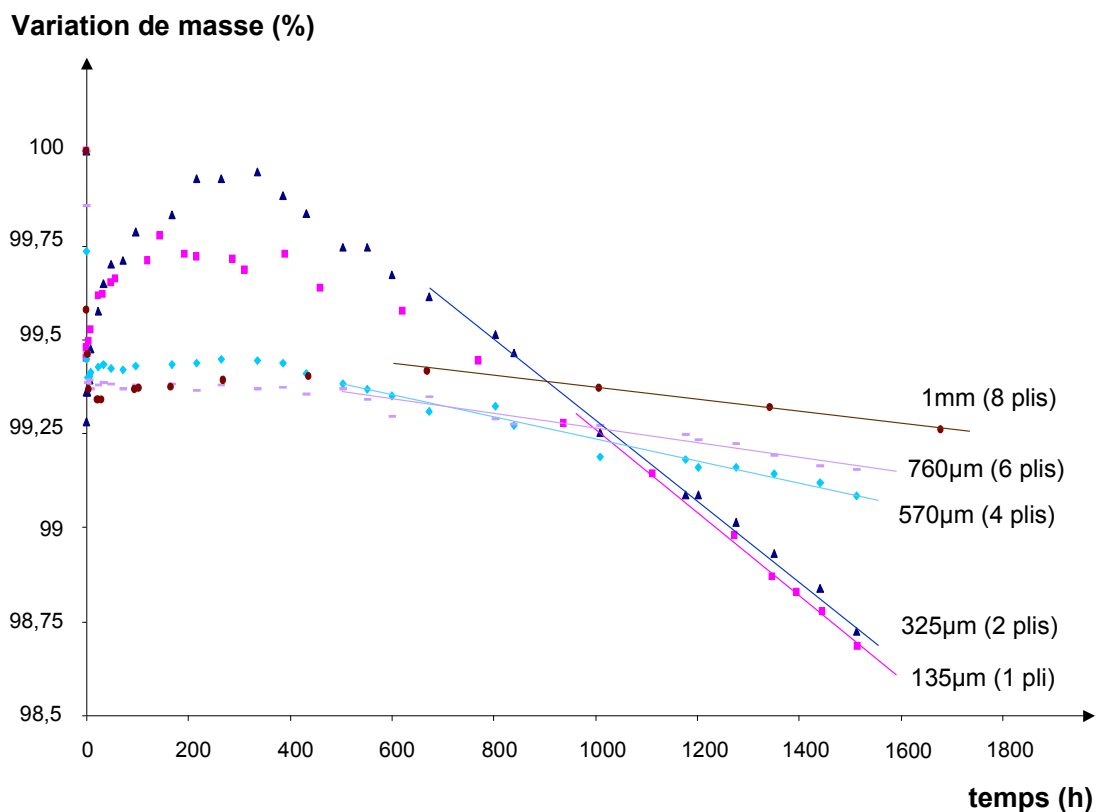


Figure 39 : Courbes gravimétriques de géométries UD_2 de composite T800H/B de différentes épaisseurs dans l'air à 180°C .

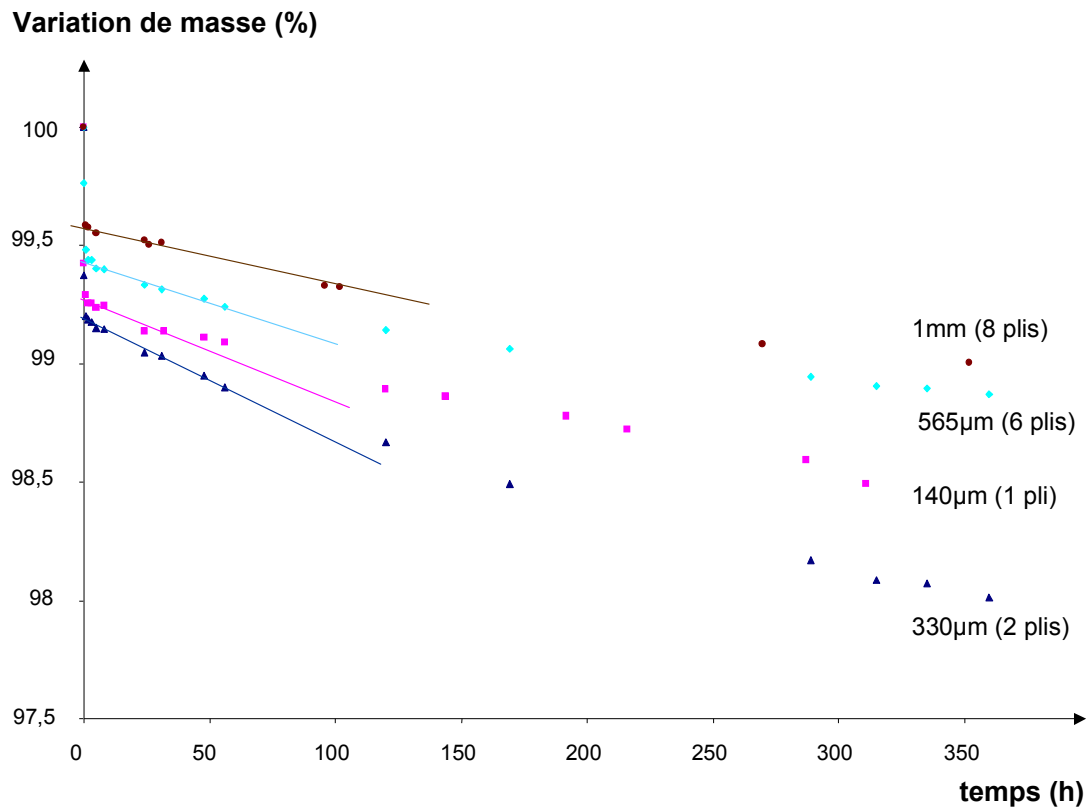


Figure 40 : Courbes gravimétriques de géométries UD_2 de composite IM7/E de différentes épaisseurs dans l'air à 180°C.

Les vitesses maximales de perte de masse dans l'air des systèmes T800H/B et IM7/E ont été déterminées graphiquement comme précisé Figures 39 et 40. Les vitesses de perte de masse résultant exclusivement de l'oxydation ont ensuite été portées en fonction de l'inverse de l'épaisseur des éprouvettes Figures 41 et 42 p.101. Ces vitesses sont comparées à celles d'échantillons de résines B et E renforcées par des fibres de carbone non ensimées. A titre indicatif, les vitesses maximales de perte de masse sous vide primaire, V_D , sont également mentionnées : celle-ci est nulle pour le système T800H/B et est négligeable pour le système IM7/E.

On constate que l'ensimage n'a aucune influence sur la cinétique d'oxydation de la matrice. Celui-ci est sans doute présent en trop faible quantité dans le milieu réactionnel (généralement <1% de la masse des fibres) pour pouvoir jouer un rôle réellement significatif.

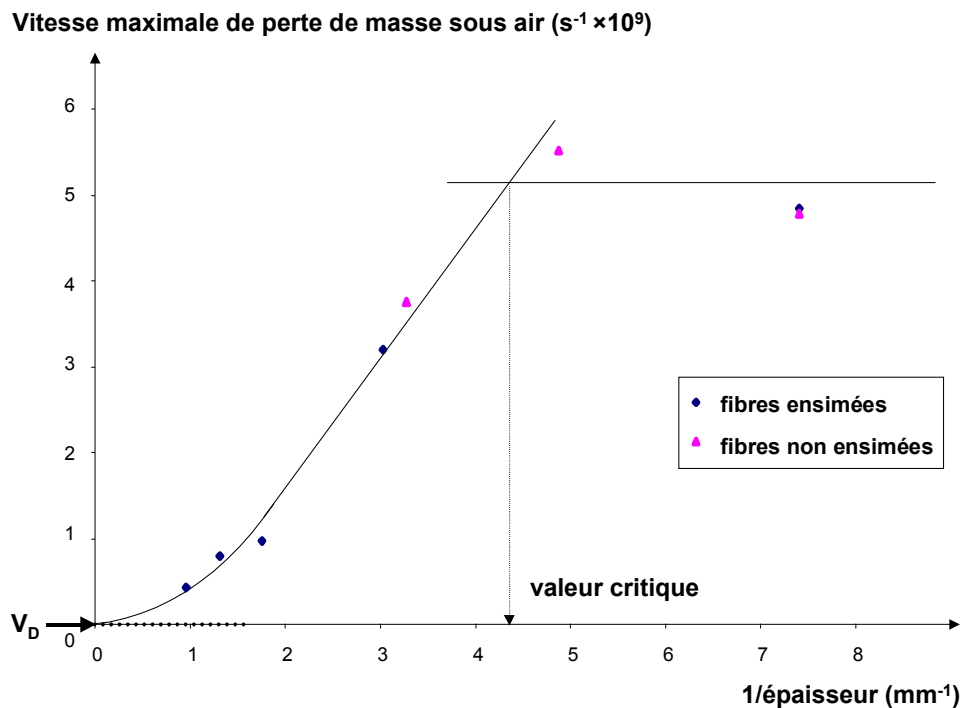


Figure 41 : Vitesses maximales de perte de masse de géométries UD_2 de composite T800H/B de différentes épaisseurs dans l'air à 180°C . Comparaison avec leur vitesse maximale de perte de masse sous vide primaire V_D .

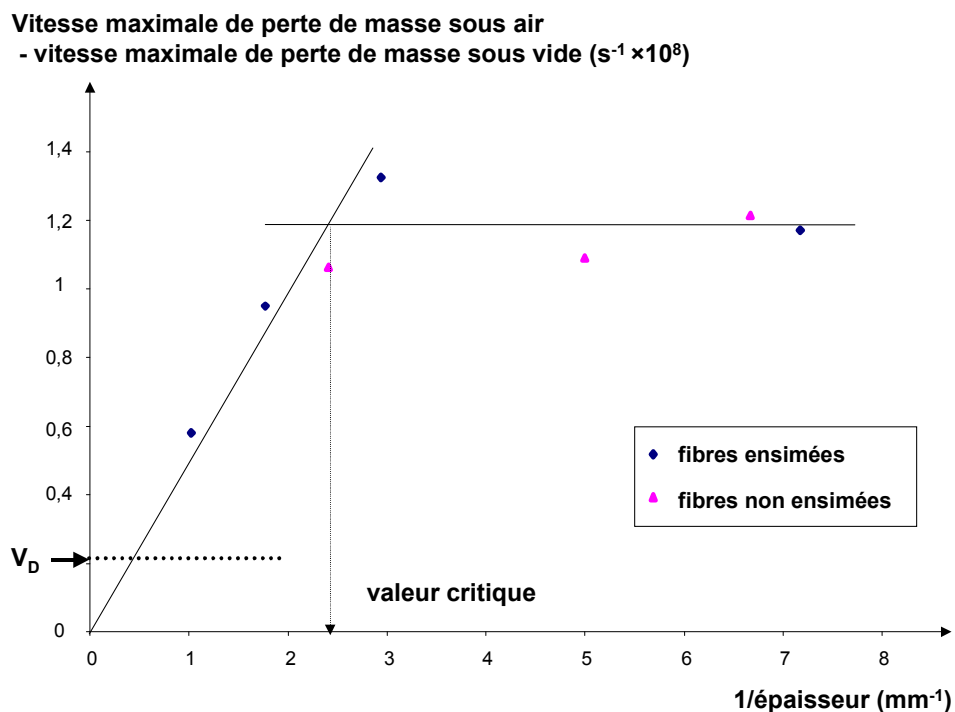


Figure 42 : Vitesses maximales de perte de masse de géométries UD_2 de composite IM7/E de différentes épaisseurs dans l'air à 180°C . Comparaison avec leur vitesse maximale de perte de masse sous vide primaire V_D .

Les épaisseurs critiques des systèmes T800H/B et IM7/E sont du même ordre de grandeur. De plus, elles présentent des variations erratiques en température : L_C oscille entre 250 et 400 μm , c'est-à-dire entre 1,5 et 2,5 plis, dans l'intervalle de température examiné. Ainsi, dans la suite de cette étude, nous utiliserons des échantillons formés de 1 pli de pré-imprégné (c'est-à-dire d'une épaisseur moyenne de $135 \pm 5 \mu\text{m}$) pour étudier la cinétique d'oxydation de la matrice non-contrôlée par la diffusion d'oxygène.

3. DETERMINATION DES PROPRIETES DE TRANSPORT D'OXYGENE

3.1 Résine non renforcée

Les coefficients de solubilité, S , et de diffusion d'oxygène, D_r , de la résine non renforcée ont été mesurés à 20, 80 et 120°C par des essais de perméabilité. La connaissance de leur variation avec la température dans le domaine vitreux, nous a permis d'extrapoler leurs valeurs aux températures de vieillissement de cette étude.

Les valeurs déterminées pour D_r sont du même ordre de grandeur que celles généralement observées dans le cas des polymères polyimides [100-102] et époxydes [103]. Celles-ci ont été extrapolées à l'aide de la loi d'Arrhenius (voir Figure 43 p.103) :

$$D_r = D_{ro} \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT}\right) \quad (103)$$

où D_{ro} et ΔH_D sont respectivement le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du processus de diffusion. Les valeurs moyennes de ces paramètres sont données Tableau 15 p.103 avec un intervalle de confiance de 95%.

Les valeurs mesurées pour S sont également du même ordre de grandeur que celles généralement observées dans le cas des polymères polyimides [100] et époxydes [103]. Cependant, comme le coefficient de solubilité varie de façon erratique avec la température, nous ne considérerons que sa valeur moyenne. Pour chaque résine, cette dernière est également rapportée Tableau 15.

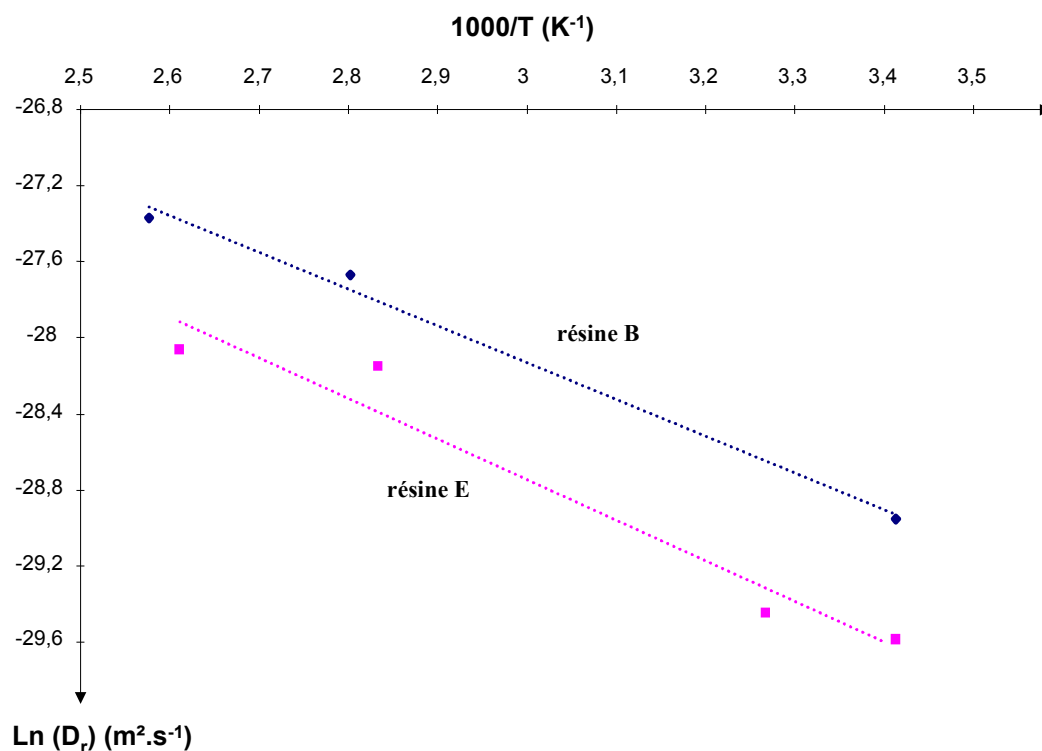


Figure 43 : Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion d'oxygène dans les résines B et E.

Résine	D_{ro} ($10^{-10} m^2.s^{-1}$)	ΔH_D ($kJ.mol^{-1}$)	S ($10^{-4} mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)
B	$2,0 \pm 0,1$	16	3,6
E	$2,1 \pm 0,2$	18	1,6

Tableau 15 : Facteur pré-exponentiel et énergie d'activation du coefficient de diffusion et coefficient de solubilité d'oxygène dans les résines B et E entre 20 et 120°C.

Après extrapolation aux diverses températures de vieillissement, les propriétés de transport d'oxygène qui seront utilisées pour les prédictions théoriques sont données dans le Tableau 16 p.104.

Résine	Température de vieillissement (°C)	D_r ($10^{-12} m^2.s^{-1}$)	S ($10^{-4} mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)
B	240	$4,6 \pm 0,3$	3,6
	210	$3,7 \pm 0,2$	
	180	$2,8 \pm 0,2$	
	150	$2,1 \pm 0,1$	
E	200	$2,2 \pm 0,2$	1,6
	180	$1,8 \pm 0,2$	
	150	$1,3 \pm 0,1$	

Tableau 16 : Coefficients de diffusion et de solubilité d'oxygène dans les résines B et E aux températures de vieillissement étudiées.

3.2 Composite unidirectionnel

Dans cette étude, les propriétés de transport d'oxygène dans la matrice du composite unidirectionnel ne seront pas vérifiées expérimentalement. Comme décrit Figure 14 p.33, elles seront ajustées numériquement dans chaque direction principale du composite ($i=1, 2$ et 3) lors de la résolution du modèle cinétique de diffusion/réaction.

A priori, le coefficient de solubilité de la matrice est identique à celui de la résine non renforcée. Ainsi, la seule véritable inconnue est le coefficient de diffusion $D_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$. Pour fixer des valeurs initiales au calcul numérique, ce coefficient a été estimé en se plaçant dans le cas le plus favorable du point de vue de la dégradation du composite, plus précisément dans le cas la diffusivité dans la matrice n'est pas affectée par la présence de l'interface fibre/matrice. Puisqu'il est difficile d'imaginer un effet de tortuosité dans la direction 1 des fibres, le coefficient D_1 peut être considéré comme égal à celui mesuré sur résine non renforcé D_r :

$$\overline{D_1} = D_r \quad (104)$$

Le coefficient D_2 dans les directions transverses aux fibres peut être ensuite calculé à partir des valeurs de D_1 et de l'expression (44), comme précisé ci-dessous :

$$\overline{D_2} = \frac{1 - 2\sqrt{V_f/\pi}}{1 - V_f} \overline{D_1} \quad (105)$$

où V_f est la fraction volumique de fibres dans le composite. Rappelons que $V_f \approx 0,6$ pour le système T800H/B et 0,65 pour le système IM7/E.

Les valeurs moyennes des coefficients $\overline{D_1}$ et $\overline{D_2}$ ainsi déterminées sont rapportées Tableau 17. Comme pour celles de D_r , elles sont données avec un intervalle de confiance de 95%.

Système composite	Température de vieillissement (°C)	$\overline{D_1} = D_r$ ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\overline{D_2}$ ($10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
T800H/B	240	$4,6 \pm 0,3$	$14,4 \pm 0,9$
	210	$3,7 \pm 0,2$	$11,4 \pm 0,7$
	180	$2,8 \pm 0,2$	$8,7 \pm 0,6$
	150	$2,1 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,4$
IM7/E	200	$2,2 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,6$
	180	$1,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,5$
	150	$1,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,3$

Tableau 17 : Estimations des coefficients de diffusion d'oxygène $D_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$ pour les systèmes T800H/B et IM7/E si la diffusivité dans la matrice n'est pas affectée par la présence de l'interface fibre/matrice.

En règle générale, l'interface fibre/matrice modifie la diffusion de l'oxygène dans la

matrice [104] pour deux raisons :

- 1) Il est rare d'obtenir un mouillage parfait entre la fibre et la matrice : il existe généralement des petites porosités présentes au niveau de l'interface fibre/matrice. Rappelons que dans le cas des systèmes T800H/B et IM7/E, les taux de porosité s'élèvent respectivement à 3% et 4,1%. En conséquence, la diffusivité interfaciale devrait être supérieure à celle de la résine non renforcée. A noter que pour le système T800H/B, cet effet pourrait être renforcé par le fait que l'ensimage de type époxyde a pu être dégradé au cours de la post-cuisson effectuée pendant 6 heures à 245°C.
- 2) Les contraintes résiduelles présentes au voisinage de la fibre ont pour effet de distendre le réseau de la matrice, ce qui accélère la diffusion. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en étudiant l'influence du taux de fibres (c'est-à-dire de la distance inter-fibres) sur la diffusion dans la matrice.

En conséquence, on s'attend à trouver des valeurs pour $D_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$ supérieures à celles calculées pour $\overline{D}_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$.

4. ETUDE DE LA CINETIQUE D'OXYDATION DES ECHANTILLONS MINCES

4.1 Résultats expérimentaux

4.1.1 Résine non renforcée

Des films de résine non renforcée de $50 \pm 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été exposés dans diverses ambiances d'oxygène (entre 0 à 1,2 bar d'oxygène) à différentes températures. A titre d'exemple, des courbes gravimétriques obtenues à 240°C pour la résine B et à 200°C pour la résine E sont rapportées respectivement Figures 44 et 45 p108. Elles confirment que les effets de la thermolyse sont négligeables devant ceux de l'oxydation, et ceci même pour de très faibles pressions partielles d'oxygène dans l'environnement oxydant. Ce résultat peut être considéré comme un argument en faveur du schéma mécanistique en « boucle fermée ». La décomposition des hydroperoxydes apparaît comme le principal mécanisme d'amorçage dans l'intervalle de température de vieillissement étudié.

Pour chaque pression partielle d'oxygène, la vitesse maximale de perte de masse a été déterminée graphiquement. Les vitesses de perte de masse résultant exclusivement de l'oxydation ont ensuite été tracées en fonction de la concentration d'oxygène dans les films (voir Figures 46 et 47 p.109). Cette dernière a été calculée à l'aide de la loi de Henry (formule (23) p.22) et des valeurs du coefficient de solubilité d'oxygène (voir Tableau 16 p.104).

L'allure des courbes obtenues correspond tout à fait à celle prévue par le modèle cinétique d'oxydation (se reporter Figure 24 p.70) : on constate que la vitesse de perte de masse augmente avec la concentration d'oxygène dans le film puis tend vers un niveau de saturation. Pour chaque température de vieillissement examinée, nous considérerons que cette stabilisation devient réellement significative lorsque la pression partielle d'oxygène atteint une valeur critique de 1,2 bar pour la résine B (c'est-à-dire pour une concentration d'oxygène dans le film $C_c \approx 43,3 \text{ mol.m}^{-3}$) et 1 bar pour la résine E (c'est-à-dire pour $C_c \approx 15,9 \text{ mol.m}^{-3}$). Au dessus de ces pressions, la cinétique d'oxydation de la résine a un ordre apparent zéro relatif à l'oxygène.

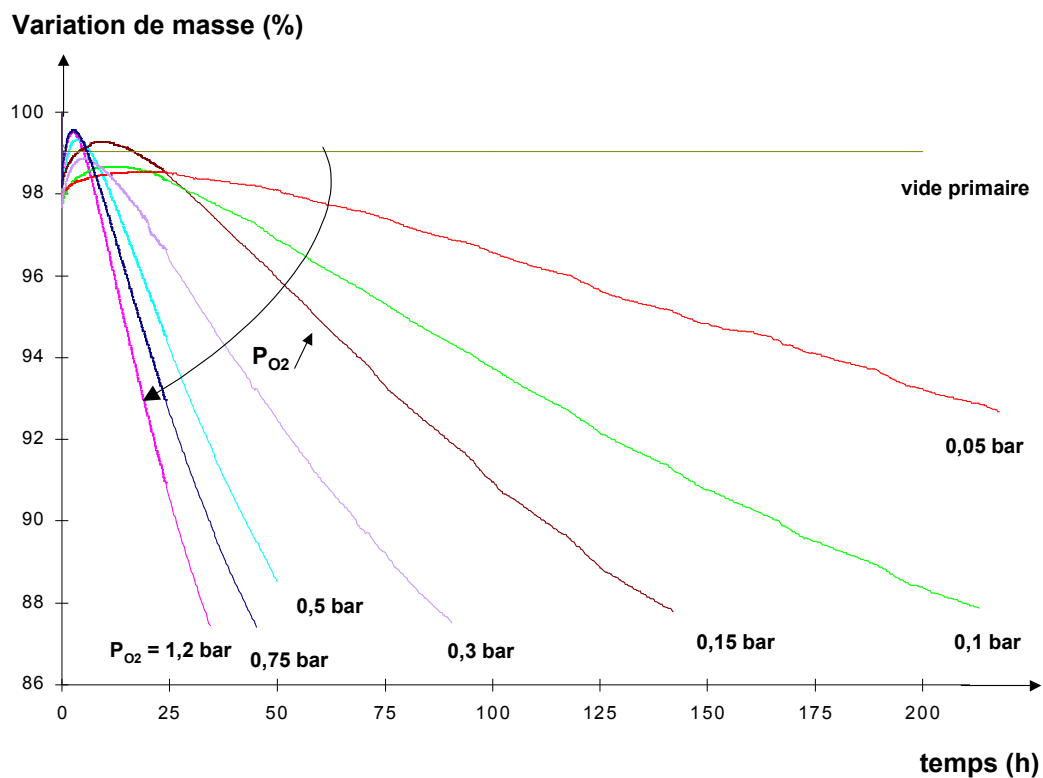


Figure 44 : Courbes gravimétriques de films de résine B de 50 μm d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à 240°C.

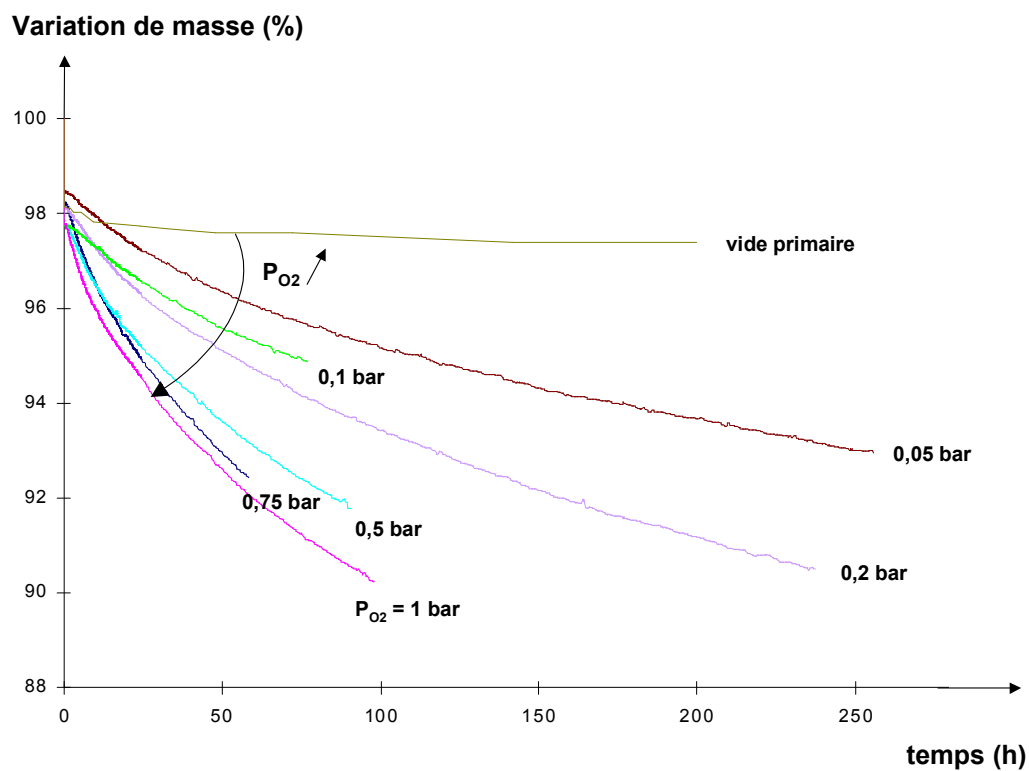


Figure 45 : Courbes gravimétriques de films de résine E de 50 μm d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à 200°C.

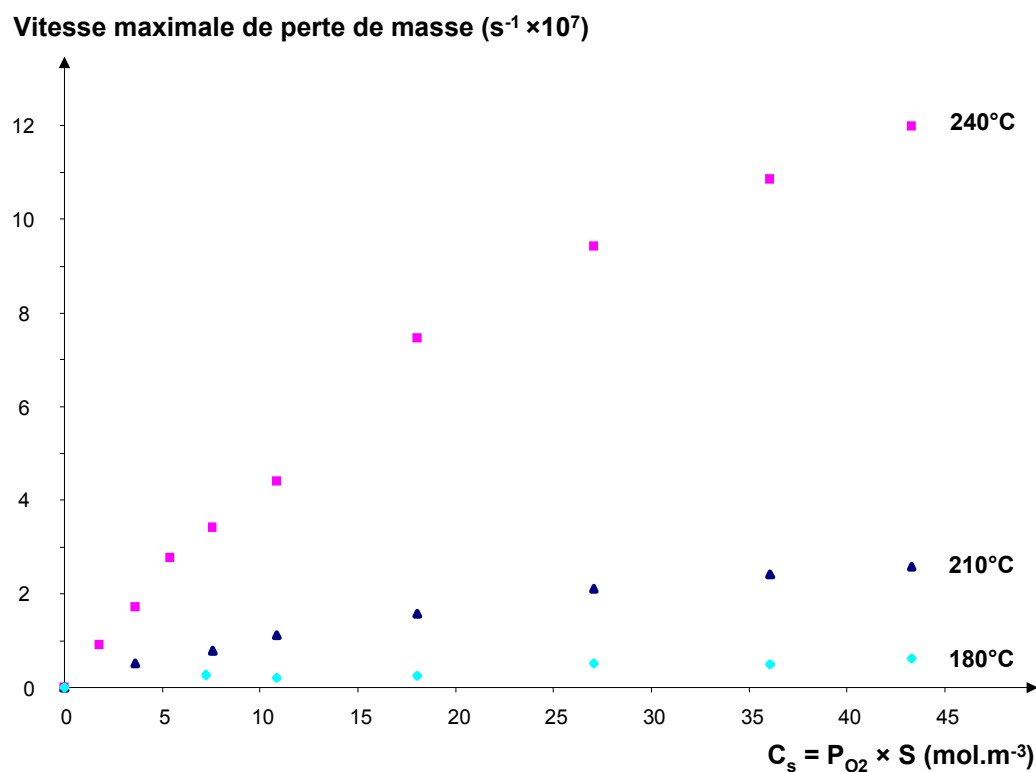


Figure 46 : Vitesses maximales de perte de masse de films de résine B de 50 μ m d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à différentes températures de vieillissement.

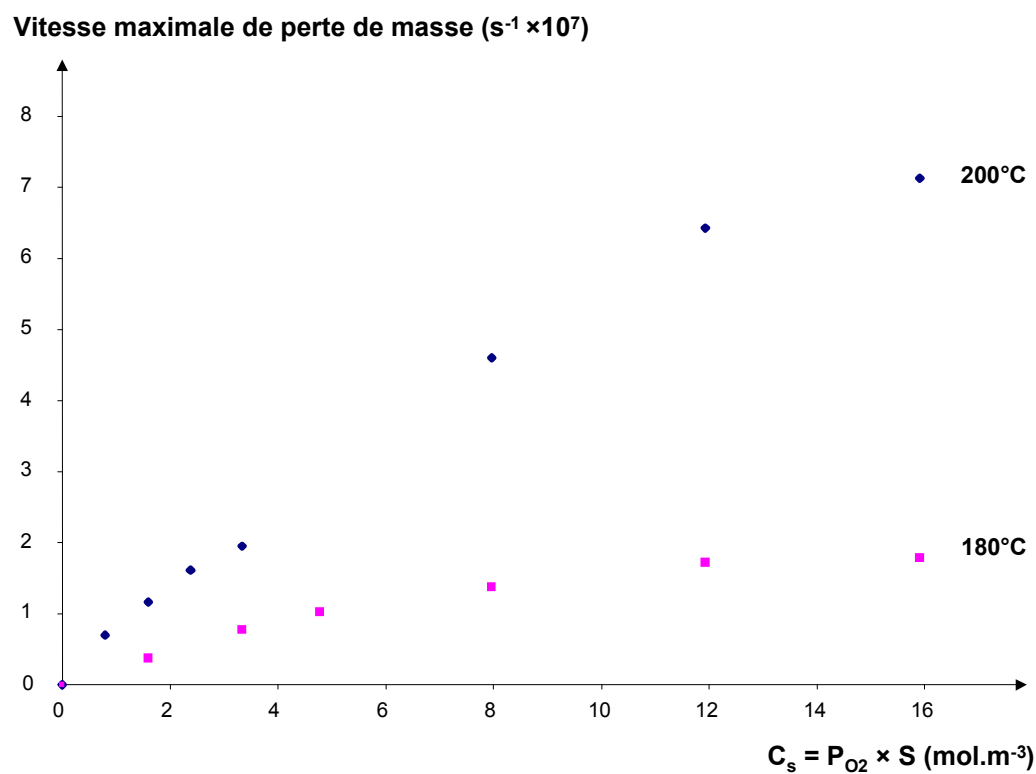


Figure 47 : Vitesses maximales de perte de masse de films de résine E de 50 μ m d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à différentes températures de vieillissement.

4.1.2 Composite unidirectionnel

Des échantillons de composite unidirectionnel de $135 \pm 5\mu\text{m}$ d'épaisseur ont été exposés dans diverses ambiances d'oxygène (entre 0 à 1 bar d'oxygène) à différentes températures. Comme pour la résine non renforcée, les vitesses maximales de perte de masse résultant exclusivement de l'oxydation ont été déterminées pour chaque pression partielle d'oxygène puis tracées en fonction de la concentration d'oxygène dans les composites. A titre d'exemple, les courbes obtenues à 240°C pour le système T800H/B et à 200°C pour le système IM7/E sont présentées Figures 48 et 49 p.111. Elles sont comparées à celles obtenues pour la résine non renforcée correspondante.

Les courbes des composites présentent une allure similaire à celles des résines. Pour chaque température de vieillissement étudiée, nous considérerons que la cinétique d'oxydation de la matrice a atteint l'ordre 0 pour une pression partielle d'oxygène critique de 1 bar, c'est-à-dire une concentration d'oxygène critique de 36 mol.m^{-3} dans le cas du système T800H/B et de $15,9\text{ mol.m}^{-3}$ pour le composite IM7/E.

De plus, on note que l'oxydation de la matrice est nettement plus lente que celle de la résine non renforcée. On met ainsi clairement en évidence un effet de stabilisation de la matrice par la surface de la fibre de carbone. Rappelons que nous avons montré dans le paragraphe précédent que l'ensimage ne jouait aucun rôle significatif (se reporter p.100-101).

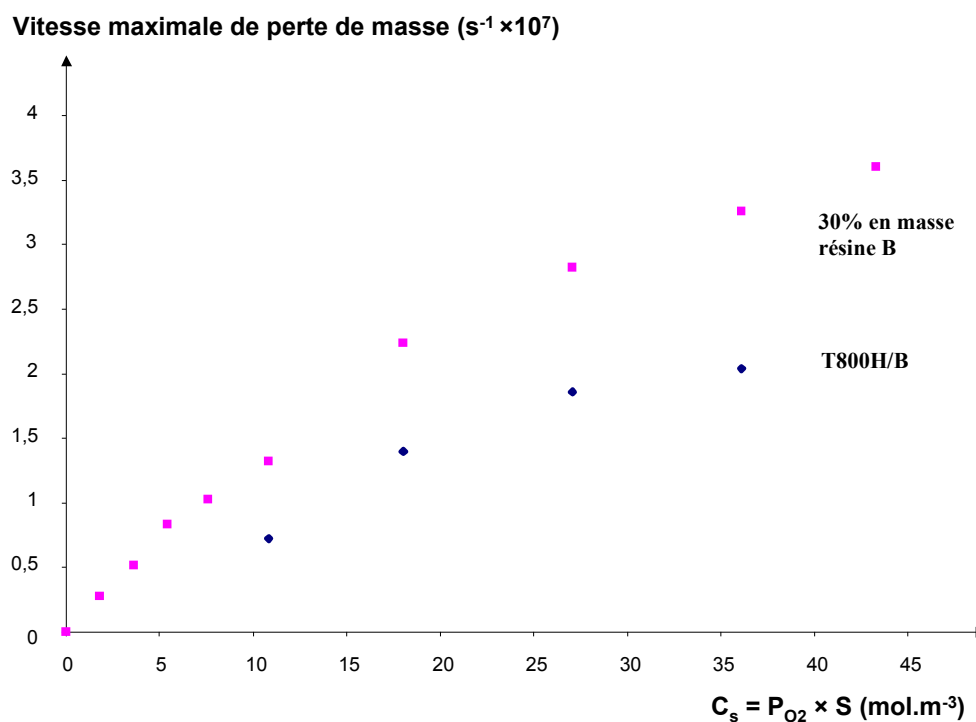


Figure 48 : Vitesses maximales de perte de masse de composites T800H/B de 135 μ m d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à 240°C.
Comparaison avec celles de films de résine B de 50 μ m d'épaisseur.

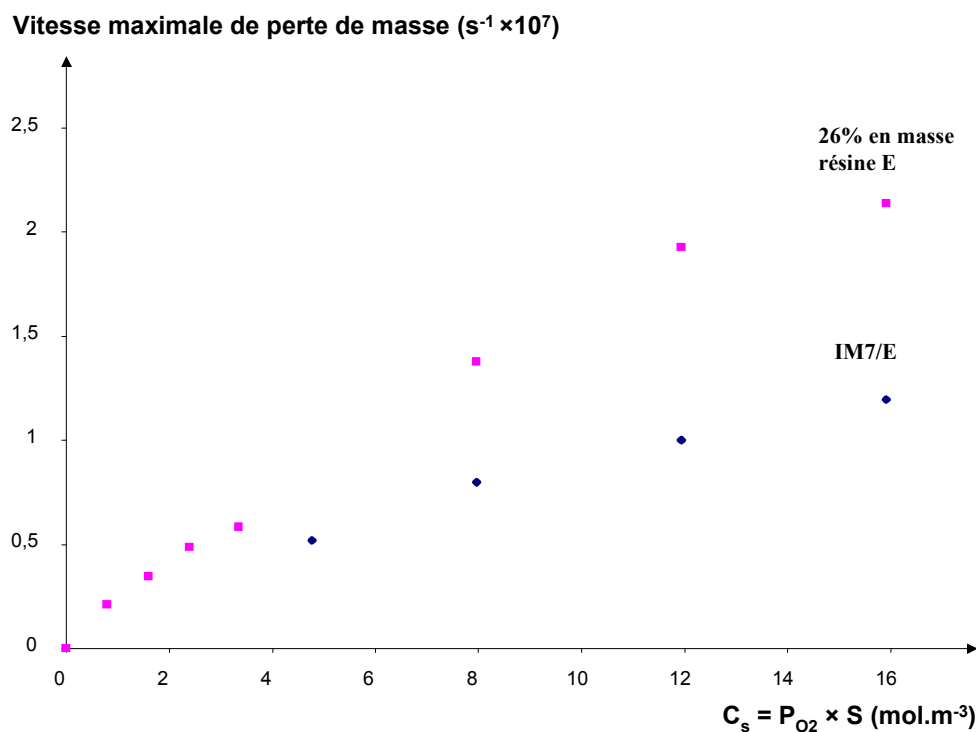


Figure 49 : Vitesses maximales de perte de masse de composites IM7/E de 135 μ m d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à 200°C.
Comparaison avec celles de films de résine E de 50 μ m d'épaisseur.

4.2 Limites du domaine des faibles taux de conversion et d'état stationnaire

Avant de déterminer les paramètres cinétiques R_{ro} , β et φ de la réaction d'oxydation, il est nécessaire d'identifier la partie des courbes gravimétriques vérifiant à la fois les conditions des faibles taux de conversion et d'état stationnaire. Pour ce faire, nous adopterons la démarche résumée Figure 50 p.113. Elle consiste à réaliser d'abord une étude numérique du schéma mécanistique avancé pour décrire l'oxydation de chaque matériau. La résolution du système d'équations différentielles donnera accès aux variations des concentrations des diverses espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel en fonction du temps de vieillissement (c'est-à-dire $[PH]$, $[POOH]$, $[P^\circ]$, $[PO_2^\circ]$, mais aussi $[O_2]$, $[H_2O]$ et $[V]$). La vitesse de variation de masse théorique, dérivée de ce schéma suivant l'équation (72) ou (95), sera ensuite comparée aux données expérimentales. La minimisation de l'écart entre ces deux courbes permettra d'ajuster les différentes constantes de vitesse $k_{i=1, \dots, 6, c}$ mais aussi de valider définitivement le schéma mécanistique d'oxydation.

Pour simplifier le problème nous nous placerons dans le cas d'un excès d'oxygène dans le milieu réactionnel : comme k_2 est extrêmement élevée, nous considérerons que tous les radicaux P° sont quasi-instantanément transformés en PO_2° . En d'autres termes, nous négligerons les réactions (IV) et (V) du schéma mécanistique d'oxydation. Notons dès à présent, que les valeurs obtenues pour les constantes de vitesse $k_{i=1, \dots, 6, c}$ seront approximatives. En effet, il est possible de montrer que la simplification précédente entraîne d'importantes modifications au niveau des formes mathématiques des vitesses d'oxydation et de variation de masse correspondante : on surestime la vitesse d'oxydation et l'addition d'oxygène aux macromolécules et par suite, on sous-estime la perte de masse. Par contre, cette hypothèse n'affecte en aucune manière les tendances de la cinétique d'oxydation. En conséquence, dans ce paragraphe, les valeurs des constantes de vitesse $k_{i=1, \dots, 6, c}$ seront considérées avec circonspection : nous ne nous intéresserons qu'à leurs ordres de grandeurs.

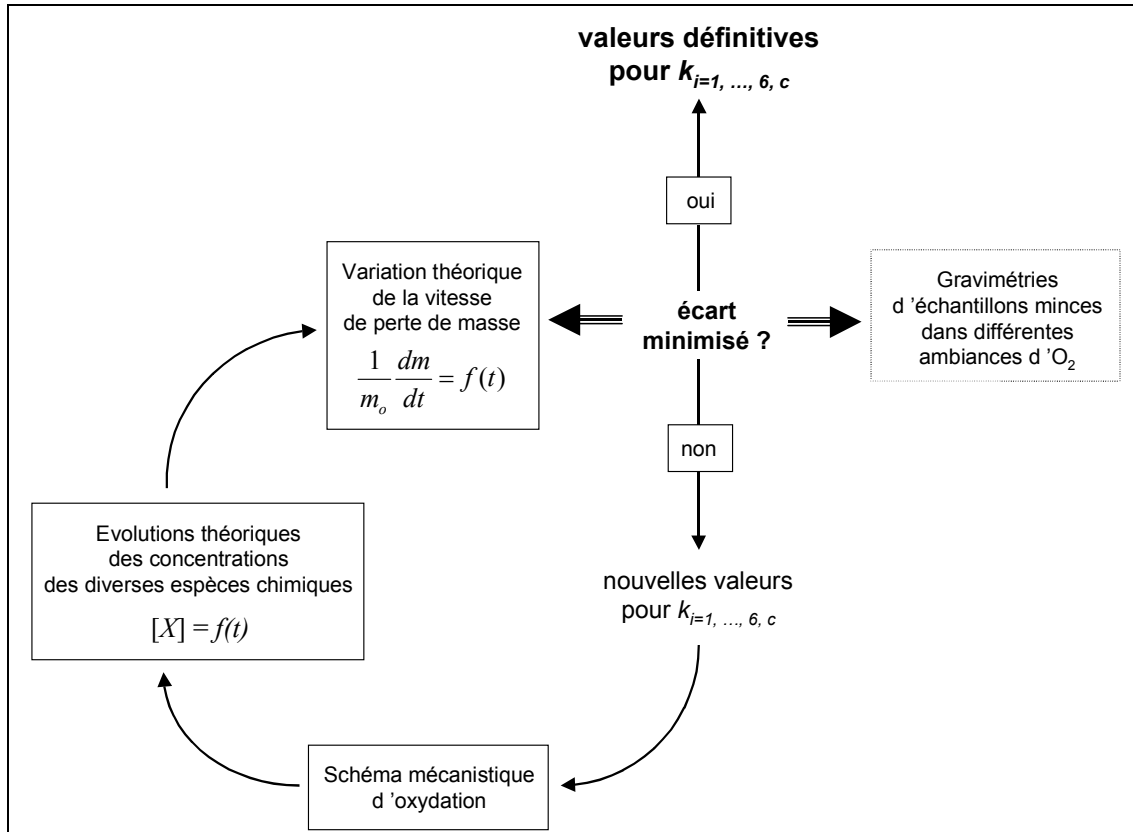


Figure 50 : Schéma décrivant la démarche adoptée pour valider le schéma mécanistique d'oxydation et estimer les différentes constantes de vitesses $k_{i=1, \dots, 6, c}$

4.2.1 Résine non renforcée

Si l'on néglige les réactions (IV) et (V), le système constitué des équations différentielles (53), (54), (55) et (56), se simplifie sous la forme suivante :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2C[P^\circ] + k_3[PH][PO_2^\circ] \quad (106)$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2C[P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ]^2 \quad (107)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3[PH][PO_2^\circ] - k_1[POOH] \quad (108)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_3[PH][PO_2^\circ] - k_1[POOH] \quad (109)$$

qui admet pour conditions initiales :

$$[P^\circ]_{t=0} = [PO_2^\circ]_{t=0} = 0$$

$$[POOH]_{t=0} \approx 10^{-1} \text{ à } 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[PH]_{t=0} \approx 10 \text{ à } 30 \text{ mol.l}^{-1}$$

Précisons que $[POOH]_{t=0}$ représente la concentration en hydroperoxydes existant dans le matériau avant le début du vieillissement (pré-oxydation des surfaces des échantillons au cours des étapes de fabrication).

Notons également que dans le cas d'une réaction totale des monomères en présence (se reporter p.43), $[PH]_{t=0}$ est plutôt proche de 15 mol.l^{-1} dans le cas de la résine B et 17 mol.l^{-1} pour la résine E. Mais, la réalité est bien plus complexe : pour des raisons évidentes de diminution de mobilité moléculaire avec l'avancement de la réaction, on obtient un réseau incomplet (existence de chaînes pendantes). Dans ces conditions, nous avons décidé d'explorer un large domaine de concentration en sites C-H oxydables : il se situe entre 10 et 30 mol.l^{-1} .

Nous avons résolu ce système dans deux situations différentes. Celles-ci sont exposées tour à tour dans les paragraphes suivants.

a) Résolution pour de faibles taux de conversions ($[PH] \approx cte$)

A titre d'exemple, les courbes de gravimétrie obtenues pour des films minces de résine B et E vieillis dans un excès d'oxygène (respectivement sous 1,2 et 1 bar d'oxygène) sont rapportées respectivement Figures 51 p.117 et 53 p.118. Ces courbes sont comparées aux prédictions théoriques dérivées des évolutions des concentrations des espèces chimiques en fonction du temps d'exposition. Des exemples de variations de $[PH]$ et $[PO_2^\circ]$ sont également présentés Figures 52 p.117 et 54 p.118.

Pour la résine B, on constate que les prédictions théoriques permettent de rendre compte de la quasi-totalité des courbes de gravimétrie. Après une rapide période transitoire, on observe un large régime stationnaire dans lequel les concentrations de toutes les espèces chimiques restent constantes avec le temps de vieillissement. Toutefois, on note un début d'écart entre les deux courbes (concavité positive) aux temps de vieillissement élevés

indiquant que le milieu réactionnel vient de quitter l'état stationnaire.

En revanche, pour la résine E, les prédictions théoriques ne permettent éventuellement de décrire que la pente initiale des courbes de gravimétrie. Un écart apparaît très rapidement entre les deux courbes et ne cesse de grandir avec le temps de vieillissement. Ainsi, le régime stationnaire de ce matériau serait très bref.

A noter que pour chaque ajustement des données expérimentales, on obtient une infinité de jeux de paramètres ($[PH]_{t=0}$, $k_{i=1,2,3,6}$, νM_V) solutions. Mais, seulement trois combinaisons de ces paramètres permettent de décrire à la fois l'étape transitoire et le régime stationnaire des courbes de gravimétrie [90, 105] : il s'agit de k_1 , $\frac{k_3^2 [PH]_{t=0}^2}{k_6}$ et νM_V . Pour chaque résine, leurs ordres de grandeur sont précisés Tableau 18.

Résine	Température de vieillissement (°C)	k_1 (s ⁻¹)	$\frac{k_3^2 [PH]_{t=0}^2}{k_6}$ (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	νM_V (g.mol ⁻¹)
B	240	4,4 10 ⁻⁴	5,7 10 ⁻⁴	49,2
	210	8,9 10 ⁻⁵	1,6 10 ⁻⁴	48,5
	180	5,1 10 ⁻⁵	9,6 10 ⁻⁵	47
E	200	8,2 10 ⁻⁴	7,1 10 ⁻⁵	56,1
	180	3,4 10 ⁻⁴	2,0 10 ⁻⁵	58

Tableau 18 : Résultats des ajustements des courbes de gravimétrie des résines B et E présentées Figures 51 p.117 et 53 p.118.

Comme attendu, la constante de vitesse k_1 est relativement élevée : on retrouve les mêmes ordres de grandeur que pour la thermo-oxydation du polypropylène [93-96]. Il n'est donc pas surprenant que la cinétique d'oxydation des résines B et E atteigne très rapidement un régime stationnaire.

De plus, on constate que les valeurs de νM_V sont situées autour de 50 g.mol^{-1} , ce qui physiquement, semble tout à fait réaliste. Puisque le rendement d'émission des espèces volatiles, ν , est en principe plus petit que l'unité, cela signifie que les fragments volatils présentent une masse molaire moyenne d'environ 50 g.mol^{-1} . Ils sont donc suffisamment petits pour diffuser hors du polymère vitreux. Il s'agit très probablement d'espèces du type CO_2 , benzène etc...

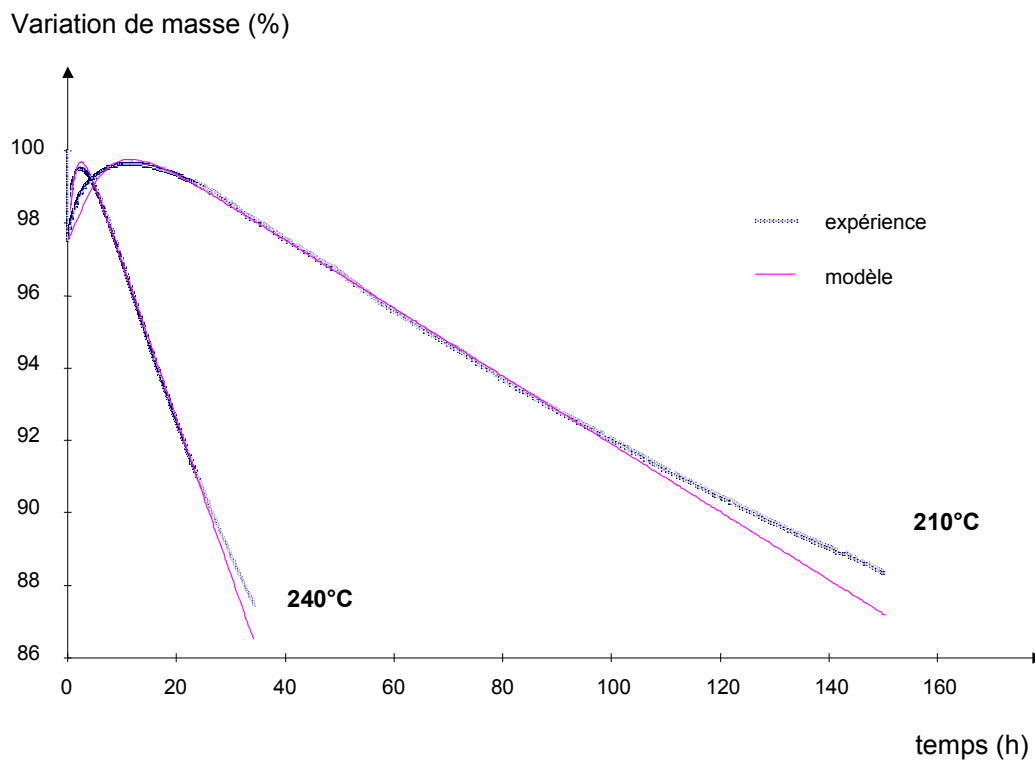


Figure 51 : Courbes gravimétriques de films de résine B de 50 μ m d'épaisseur dans 1,2bar d'oxygène à 240 et 210°C. Comparaison avec les prédictions théoriques réalisées en se plaçant dans l'hypothèse des faibles taux de conversion ($[PH] = cte$).

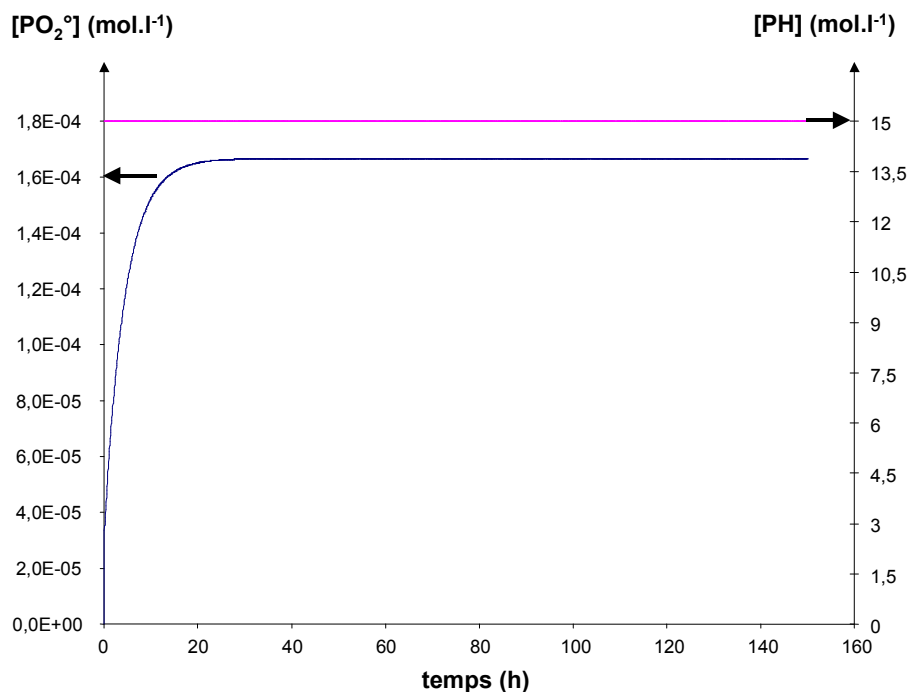


Figure 52 : Variations théoriques des espèces $[PO_2^\circ]$ et $[PH]$ en fonction du temps d'exposition dans 1,2bar d'oxygène à 210°C pour des films de résine B de 50 μ m d'épaisseur.

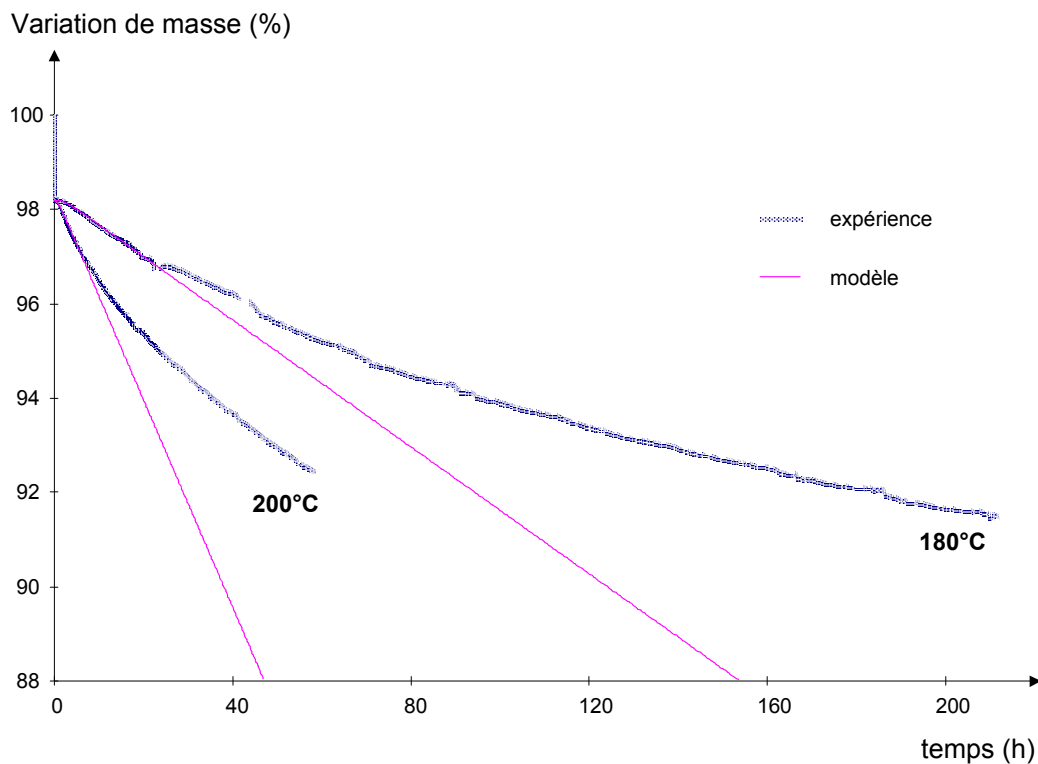


Figure 53 : Courbes gravimétriques de films de résine E de 50 μ m d'épaisseur dans 1bar d'oxygène à 200 et 180°C. Comparaison avec les prédictions théoriques réalisées en se plaçant dans l'hypothèse des faibles taux de conversion ($[PH] = cte$).

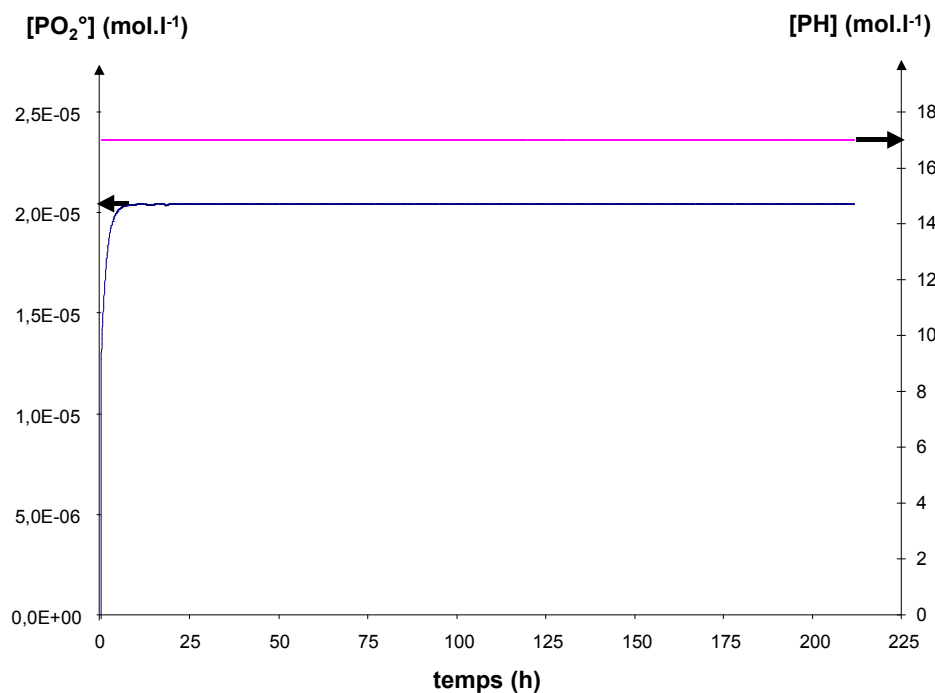


Figure 54 : Variations théoriques des espèces $[PO_2^\circ]$ et $[PH]$ en fonction du temps d'exposition dans 1bar d'oxygène à 180°C pour des films de résine E de 50 μ m d'épaisseur.

b) Résolution dans le cas général (consommation de PH prise en compte)

Les prédictions théoriques réalisées dans le cas général sont rapportées Figures 55 p.120 et 57 p.121. Les évolutions correspondantes des concentrations des espèces PH et PO_2° sont présentées Figures 56 p.120 et 58 p.121. Pour les deux résines, on constate un excellent accord entre les prédictions théoriques et l'ensemble des données expérimentales. On s'aperçoit que l'hypothèse des faibles taux de conversion n'est valide que dans la période transitoire et le régime stationnaire des courbes de gravimétrie : dans ces deux étapes, la concentration du substrat n'a pas encore significativement diminué. Dès qu'elle a baissé d'environ 20% pour la résine B contre 10% pour la résine E, on observe un brusque ralentissement de la perte de masse. Le milieu réactionnel quitte alors le régime stationnaire.

Ce changement de régime se produit très tôt pour la résine E indiquant une oxydation très rapide de ce matériau. En revanche, cette transition intervient bien plus tard pour la résine B, ce qui montre en apparence, une meilleure stabilité thermo-chimique de ce polymère. Ces résultats confirment les interprétations développées au début de ce chapitre pour expliquer la fissuration des composites unidirectionnels (se reporter p.92 et 93).

Dans la suite de cette étude, nous identifierons le modèle cinétique d'oxydation à partir de la vitesse maximale de perte de masse des échantillons. Il s'agit de la pente initiale des courbes de gravimétrie pour la résine E et de la partie linéaire située juste après la phase de prise de masse pour la résine B.

L'ajustement de l'ensemble des données expérimentales nous permet d'estimer le coefficient γ de la réaction d'amorçage (I) du schéma mécanistique. Ce paramètre ne varie pas avec la température, ce qui semble indiquer qu'il présente un réel sens physique :

- * $\gamma \approx -0,93$ pour la résine B. On se situe alors dans le domaine où $-1 \leq \gamma \leq 0$ c'est-à-dire dans le cas d'une forte perte d'aromaticité de la structure ($b \approx 2$).
- * $\gamma \approx 0,10$ pour la résine E. On se trouve plutôt dans la région où $0 \leq \gamma \leq 2$ c'est-à-dire proche d'un comportement plus classique de thermo-oxydation où seules les parties aliphatiques du réseau sont réactives ($0 \leq b \leq 1$).

Tous ces résultats permettent de valider le schéma mécanistique proposé pour décrire l'oxydation de ces deux matériaux.

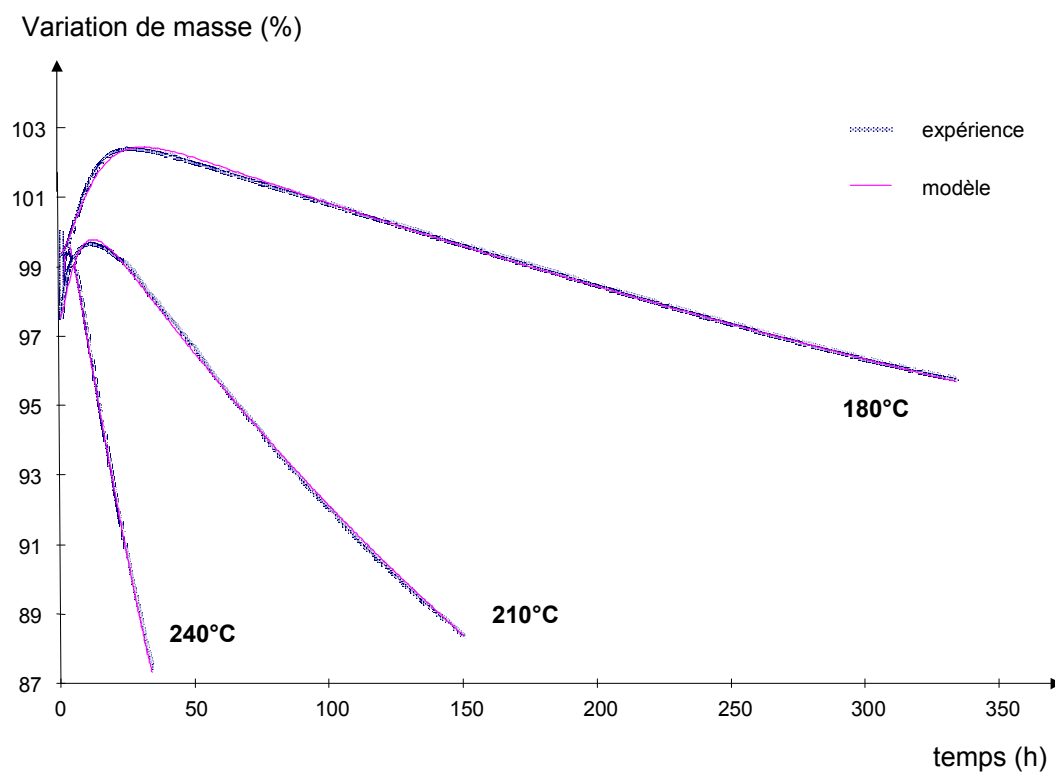


Figure 55 : Courbes gravimétriques de films de résine B de 50 μm d'épaisseur dans 1,2 bar d'oxygène à 240, 210 et 180°C. Comparaison avec les prédictions théoriques réalisées dans le cas général.

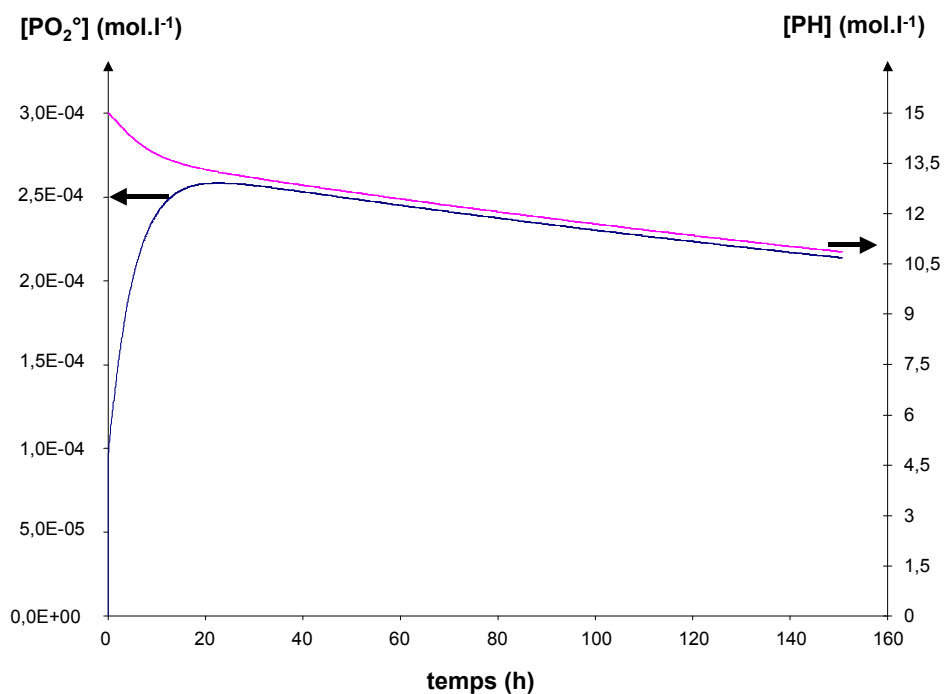


Figure 56 : Variations théoriques des espèces $[PO_2^\bullet]$ et $[PH]$ en fonction du temps d'exposition dans 1 bar d'oxygène à 210°C pour des films de résine B de 50 μm d'épaisseur.

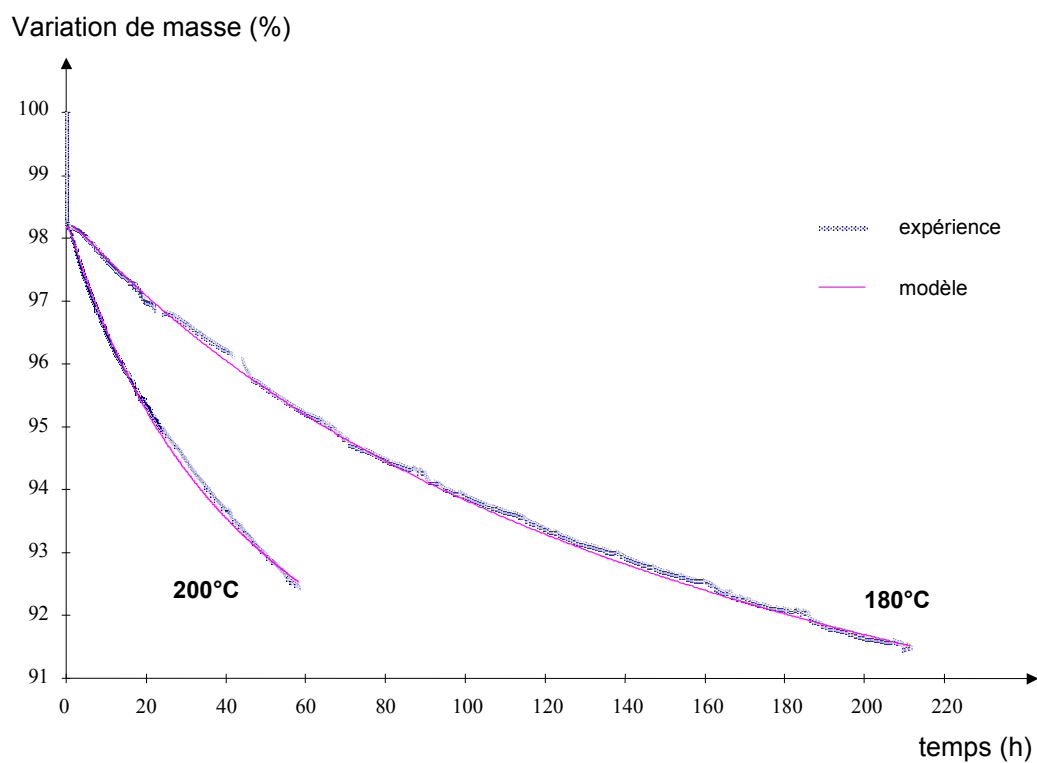


Figure 57 : Courbes gravimétriques de films de résine E de 50µm d'épaisseur dans 1bar d'oxygène à 200 et 180°C. Comparaison avec les prédictions théoriques réalisées dans le cas général.

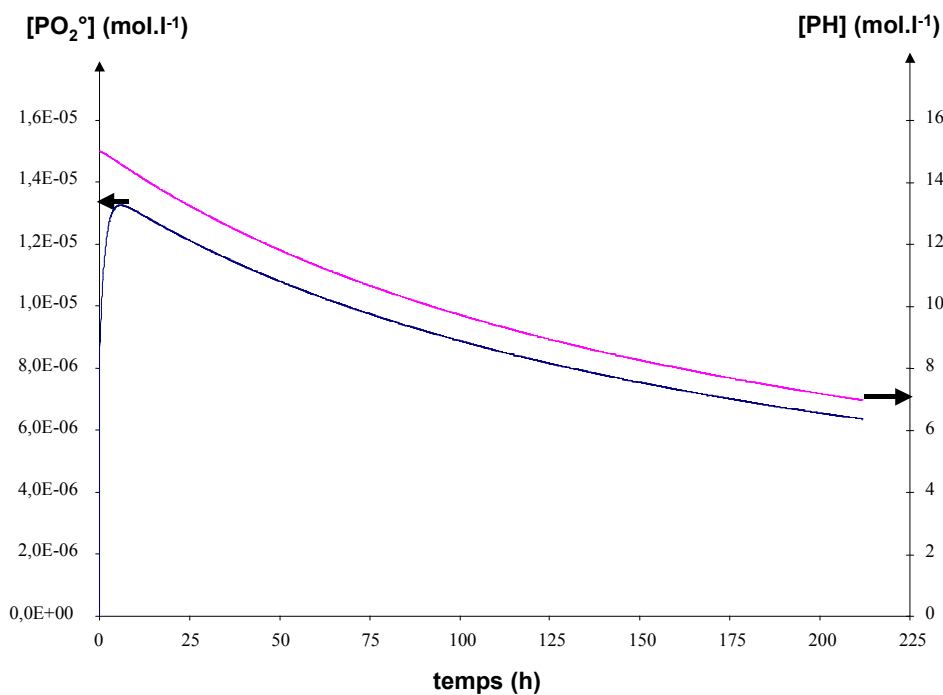


Figure 58 : Variations théoriques des espèces $[PO_2^\circ]$ et $[PH]$ en fonction du temps d'exposition dans 1bar d'oxygène à 180°C pour des films de résine E de 50µm d'épaisseur.

4.2.2 Composite unidirectionnel

Si l'on néglige les réactions (IV) et (V), le système constitué des équations différentielles (77), (78), (79) et (80), se simplifie sous la forme suivante :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2C[P^\circ] + k_3[PH][PO_2^\circ] \quad (110)$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2C[P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ]^2 - k_c[Carb][PO_2^\circ] \quad (111)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3[PH][PO_2^\circ] - k_1[POOH] \quad (112)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_3[PH][PO_2^\circ] - \gamma k_1[POOH] \quad (113)$$

qui admet les mêmes conditions initiales que le système d'équations établi dans le cas de la résine non renforcée, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} [P^\circ]_{t=0} &= [PO_2^\circ]_{t=0} = 0 \\ [POOH]_{t=0} &\approx 10^{-1} \text{ à } 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \\ [PH]_{t=0} &\approx 10 \text{ à } 30 \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

A titre d'exemple, des courbes de gravimétrie obtenues pour des échantillons minces de composite T800H/B et IM7/E vieillies dans un excès d'oxygène (respectivement sous 1,2 et 1 bar d'oxygène) sont rapportées respectivement Figures 59 p.124 et 61 p.125. Ces courbes sont comparées aux prédictions théoriques effectuées dans le cas général en attribuant aux paramètres k_1 , $\frac{k_3^2[PH]_{t=0}^2}{k_6}$ et γ les mêmes valeurs qui ont été déterminées pour les résines non renforcées. Comme on peut le constater Tableau 19, νM_v n'est que très légèrement modifié. Ainsi, la seule véritable inconnue dans cette partie est la combinaison $\varphi = \frac{k_c[Carb]}{k_3[PH]_{t=0}}$, qui rend compte de l'efficacité de l'effet de stabilisation de la surface de la fibre de carbone dans le processus d'oxydation. Les évolutions correspondantes des espèces PH et PO_2° sont également présentées Figures 60 p.124 et 62 p.125.

Pour chaque système composite examiné, on constate un excellent accord entre les prédictions théoriques et l'ensemble des données expérimentales. On retrouve exactement le même comportement observé sur la résine non renforcée correspondante. Les valeurs obtenues pour le coefficient ϕ sont mentionnées Tableau 19.

Composite unidirectionnel	Température de vieillissement (°C)	$\phi = \frac{k_c[Carb]}{k_3[PH]_{t=0}}$	νM_v (g.mol ⁻¹)
T800H/B	240	$3,9 \cdot 10^{-1}$	54,5
	210	$1,8 \cdot 10^{-1}$	51,6
IM7/E	200	$8,4 \cdot 10^{-2}$	54,3
	180	$1,0 \cdot 10^{-2}$	52,5

Tableau 19 : Résultats des ajustements des courbes de gravimétrie des composites T800H/B et IM7/E présentées Figures 59 p.124 et 61 p.125.

Comme attendu $\phi \ll 1$. De plus, on constate que ce paramètre diminue avec la température c'est-à-dire avec la mobilité moléculaire dans la matrice. Ainsi, les radicaux PO_2° formés loin de la surface de la fibre de carbone auront une très faible probabilité de participer au processus de stabilisation aux basses températures. On peut même envisager que cet effet de stabilisation disparaisse complètement à 120°C.

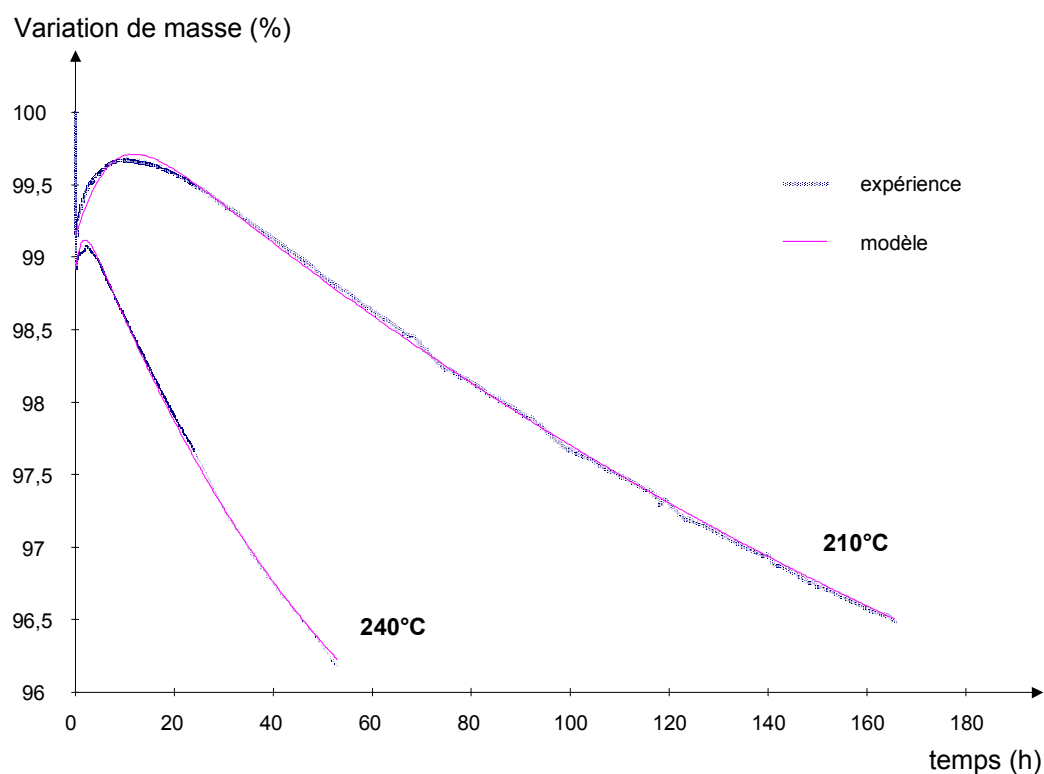


Figure 59 : Courbes gravimétriques de composites T800H/B de 135 μ m d'épaisseur dans 1,2bar d'oxygène à 240 et 210°C. Comparaison avec les prédictions théoriques réalisées dans le cas général.

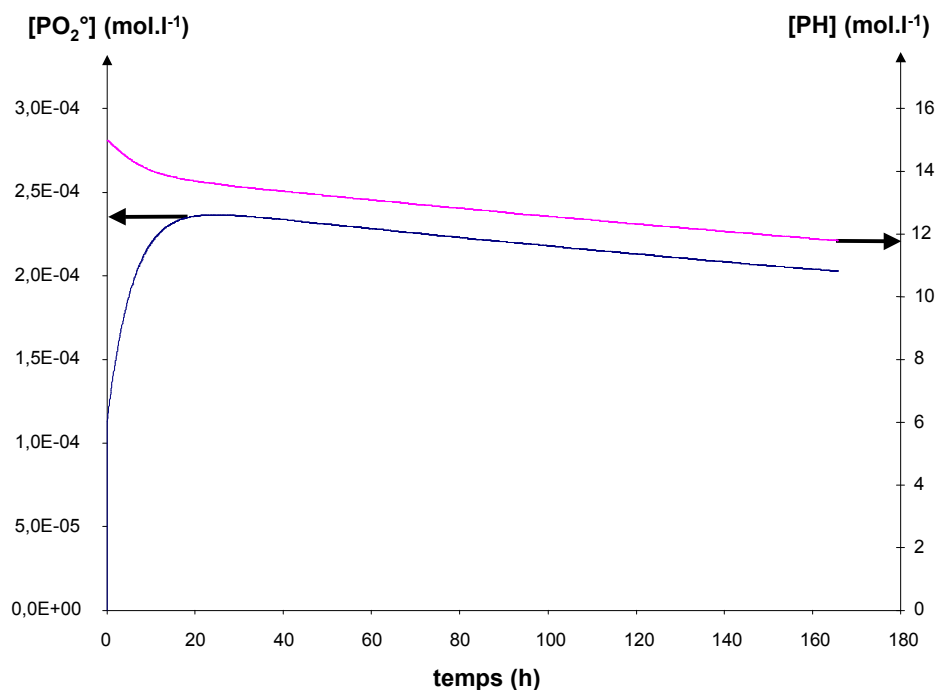


Figure 60 : Variations théoriques des espèces $[PO_2^\circ]$ et $[PH]$ en fonction du temps d'exposition dans 1,2bar d'oxygène à 210°C pour des composites T800H/B de 135 μ m d'épaisseur.

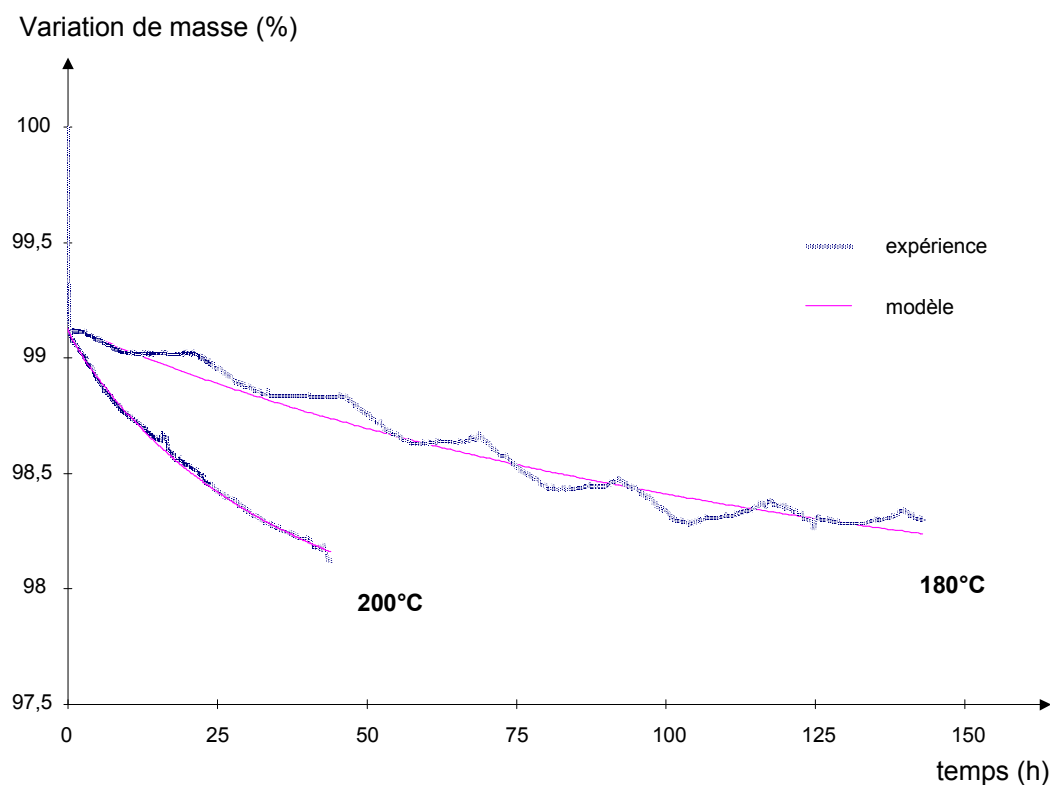


Figure 61 : Courbes gravimétriques de composites IM7/E de 135 μ m d'épaisseur dans 1bar d'oxygène à 200 et 180°C. Comparaison avec les prédictions théoriques réalisées dans le cas général.

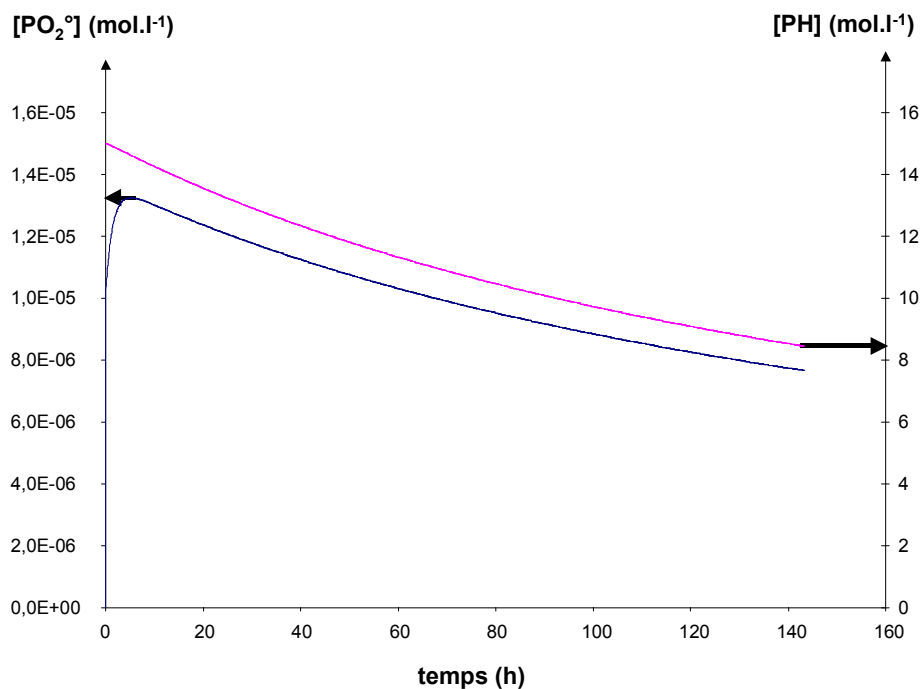


Figure 62 : Variations théoriques des espèces $[PO_2^\circ]$ et $[PH]$ en fonction du temps d'exposition dans 1bar d'oxygène à 180°C pour des composites IM7/E de 135 μ m d'épaisseur.

4.3 Détermination des paramètres cinétiques

4.3.1 Résine non renforcée

Les paramètres cinétiques R_{ro} et β ont été déterminés en ajustant à l'aide de l'expression (74) les vitesses maximales de perte de masse de films minces de résine B et E exposés dans différentes ambiances d'oxygène. Les résultats obtenus sont présentés Figures 63 et 64 p.127.

Pour les deux résines, on constate que le modèle cinétique décrit correctement l'ensemble des données expérimentales. Comme attendu, on observe un écart entre les deux courbes pour les faibles concentrations d'oxygène. Rappelons que l'expression (74) a été établie moyennant la condition suivante: $\psi \ll 1$, c'est-à-dire : $\beta C \gg 5\psi$. Mais, comme cet écart n'est observé qu'aux températures élevées et que par ailleurs, il reste raisonnablement petit, nous considérerons le modèle valide dans tout l'intervalle de concentration d'oxygène étudié.

Les valeurs moyennes de R_{ro} , β et νM_V sont rapportées Tableau 20 avec un intervalle de confiance de 95%.

Résine	Température de vieillissement (°C)	R_{ro} (s ⁻¹)	β (l.mol ⁻¹)	νM_V (g.mol ⁻¹)
B	240	$(6,7 \pm 1) 10^{-5}$	$79,4 \pm 28,7$	$50,6 \pm 10,6$
	210	$(1,3 \pm 0,2) 10^{-5}$	$81,4 \pm 23,1$	$53,2 \pm 9,8$
	180	$(4,2 \pm 1,3) 10^{-6}$	$61,0 \pm 31,7$	$47,5 \pm 10,6$
E	200	$(4,5 \pm 0,8) 10^{-5}$	$158 \pm 56,1$	$53 \pm 15,5$
	180	$(9,4 \pm 1,4) 10^{-6}$	$352 \pm 59,8$	$48,9 \pm 7,5$

Tableau 20: Paramètres cinétiques des résines B et E.

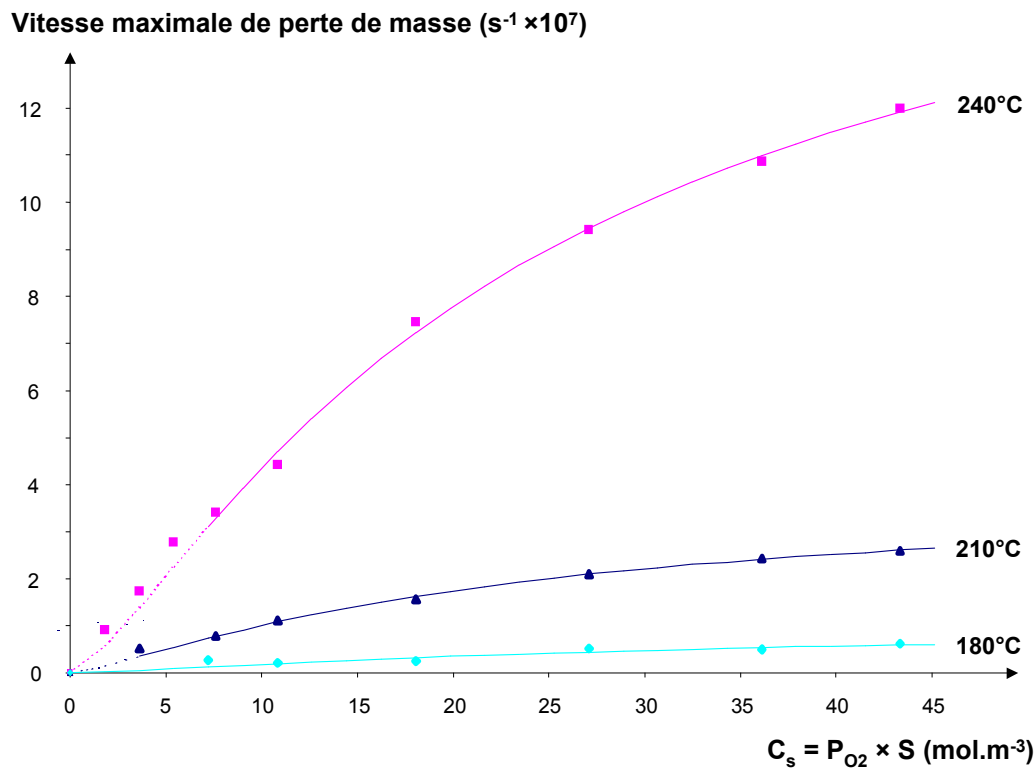


Figure 63 : Ajustement des vitesses maximales de perte de masse de films de résine B de 50 μm d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à différentes températures de vieillissement.

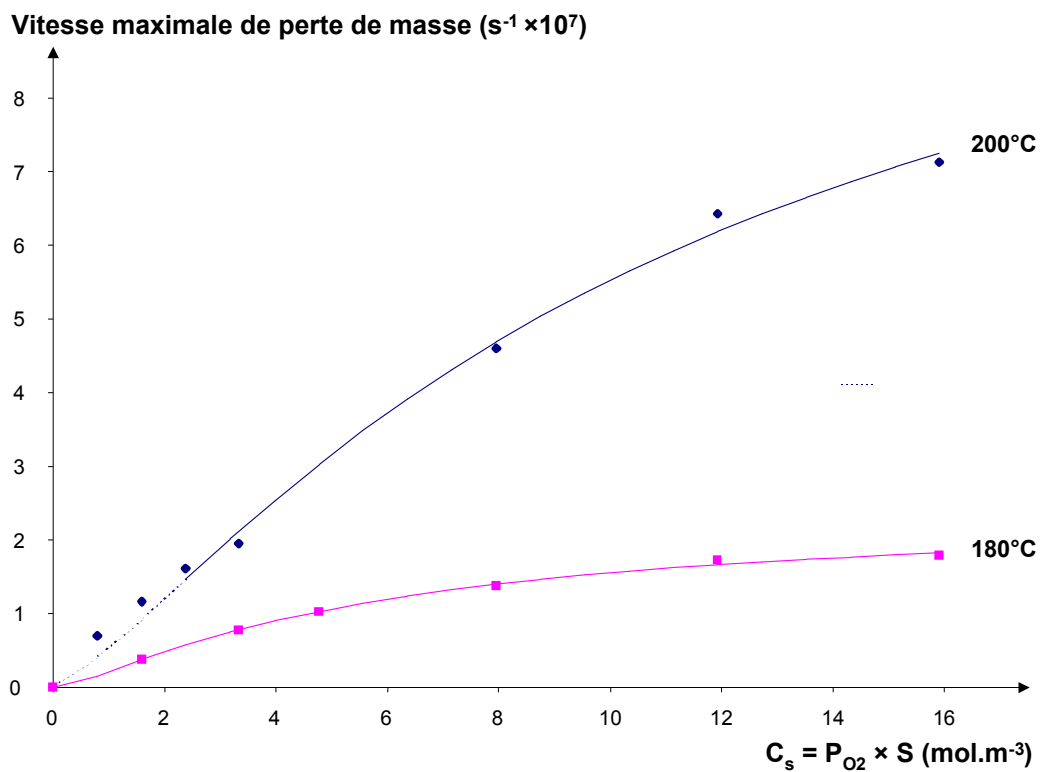


Figure 64 : Ajustement des vitesses maximales de perte de masse de films de résine E de 50 μm d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à différentes températures de vieillissement.

On remarquera que le seuil de saturation de la vitesse d'oxydation, R_{ro} , est plus élevé pour la résine E, ce qui confirme une oxydation plus forte de ce matériau dans tout l'intervalle de températures de vieillissement examiné. Mais, comme R_{ro} présente une énergie d'activation différente suivant la nature de la résine (elle est d'environ 89 kJ.mol^{-1} dans le cas de la résine B contre 140 kJ.mol^{-1} pour la résine E), cet ordre risque de s'inverser à basse température. En particulier, c'est la résine B qui devrait subir l'attaque oxydante la plus forte à 120°C .

De plus, on notera que le paramètre β est thermo-activé dans le cas de la résine E alors qu'il présente un comportement erratique en température pour la résine B. Dans ce dernier cas, sa valeur moyenne est :

$$\beta_{résine B} \approx 79,9 \text{ l.mol}^{-1}$$

Pour les mêmes raisons, nous avons déterminé les valeurs moyennes des masses molaires des fragments volatils émis par les deux résines:

$$\nu M_{V, \text{résine B}} \approx 50,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{et } \nu M_{V, \text{résine E}} \approx 51 \text{ g.mol}^{-1}$$

On note que ces deux valeurs sont très proches.

4.3.2 Composite unidirectionnel

Le paramètre cinétique φ a été estimé en ajustant à l'aide de l'expression (95) les vitesses maximales de perte de masse d'échantillons minces de composite T800H/B et IM7/E exposés dans différentes ambiances d'oxygène. Pour ce faire, nous avons attribué aux coefficients R_{ro} , β et νM_V les mêmes valeurs qui ont été déterminées pour les résines non renforcées. Les résultats obtenus sont présentés Figures 65 et 66 p.130.

Pour le système T800H/B, on constate que le modèle cinétique décrit correctement l'ensemble des données expérimentales. En revanche, pour le composite IM7/E, on remarque que l'expression (95) a du mal à épouser la forme de la courbe expérimentale obtenue à 200°C . Cet handicap semble être résolu à 180°C , mais en contrepartie, on observe un comportement aberrant aux faibles concentrations d'oxygène : le modèle prend des valeurs négatives, c'est-à-dire qu'il prédit une prise de masse. Bien entendu, il y a deux façons

opposées de considérer ces résultats. D'un point de vue optimiste, les écarts entre valeurs théoriques et expérimentales seraient de l'ordre des incertitudes et le modèle serait jugé acceptable. L'écart aux faibles concentrations ne présenterait qu'un intérêt académique. D'un point de vue pessimiste, la différence de courbure entre courbes théorique et expérimentale serait significative de l'inadéquation du modèle. Manquant d'éléments pour adopter de façon définitive l'un ou l'autre de ces points de vue, nous avons choisi d'appliquer le modèle à 200°C et de rester sur la réserve quant au comportement à 180°C compte tenu d'une différence qualitative (même si elle est mineure sur le plan quantitatif) entre théorie et expérience.

Les valeurs moyennes de ϕ sont précisées Tableau 21, la fourchette d'incertitude correspondant à un intervalle de confiance de 95%.

Composite unidirectionnel	Température de vieillissement (°C)	$\phi = \frac{k_e[Carb]}{k_3[PH]}$
T800H/B	240	$(2,5 \pm 0,5) 10^{-1}$
	210	$(8,3 \pm 1,4) 10^{-2}$
IM7/E	200	$(3,2 \pm 0,9) 10^{-1}$

Tableau 21: Paramètre cinétique ϕ pour les composites T800H/B et IM7/E.

Pour le système T800H/B, on trouve des valeurs de ϕ relativement proches de celles déterminées lors de la recherche des limites du domaine d'application du modèle cinétique (voir Tableau 19 p.123). Dans le cas du système IM7/E on note une valeur de ϕ plus élevée mais théoriquement défendable.

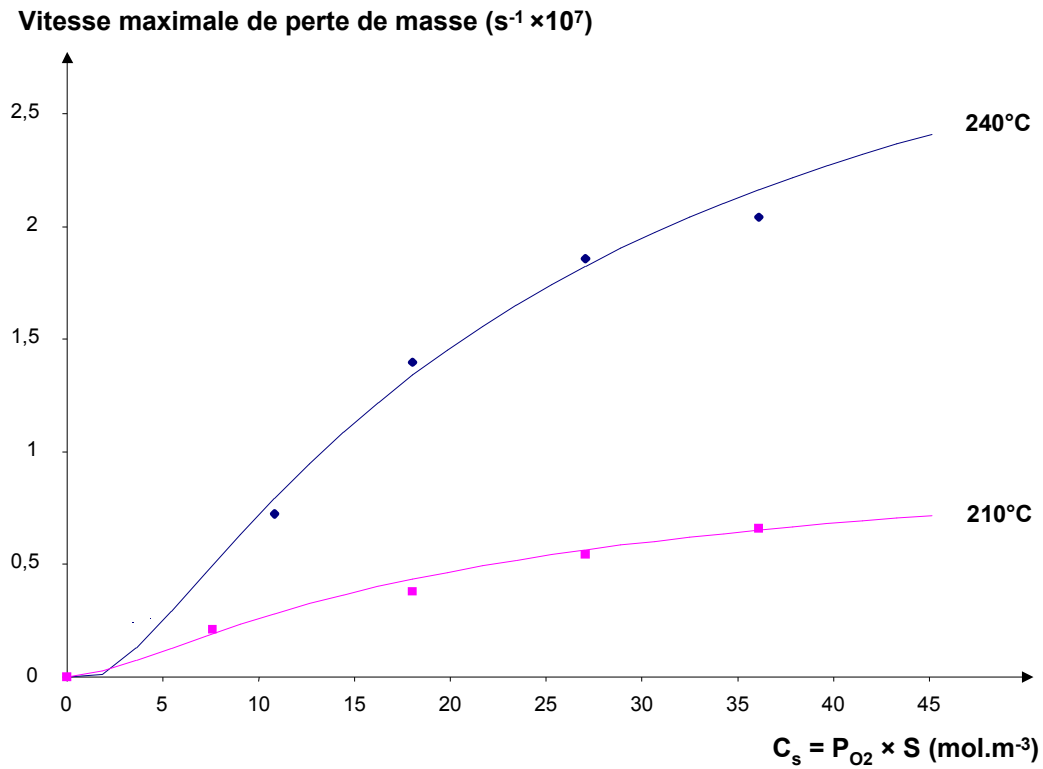


Figure 65 : Ajustement des vitesses maximales de perte de masse de composites T800H/B de $135\mu\text{m}$ d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à différentes températures de vieillissement.

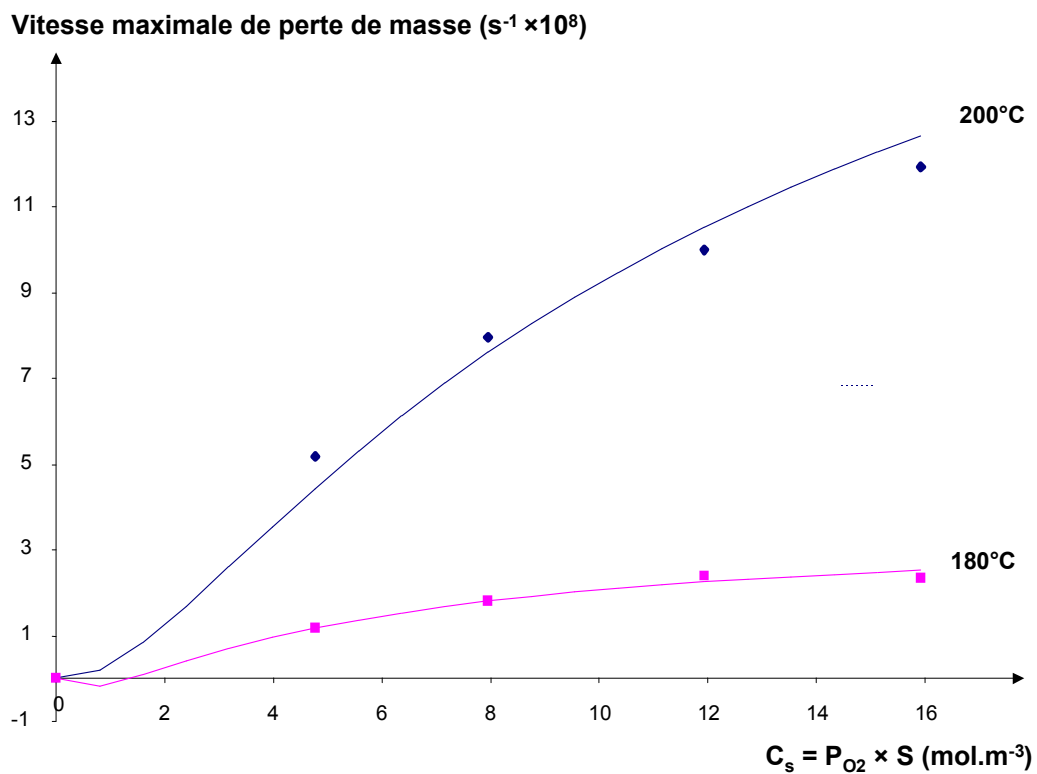


Figure 66 : Ajustement des vitesses maximales de perte de masse de composites IM7/E de $135\mu\text{m}$ d'épaisseur dans différentes ambiances d'oxygène à différentes températures de vieillissement.

4.4 Discussion

Dans cette partie, nous avons validé le schéma mécanistique d'oxydation et les expressions des vitesses d'oxydation et de perte de masse proposés pour les résines B et E et le composite unidirectionnel T800H/B. Pour ce dernier matériau, nous avons mis en évidence un effet significatif de stabilisation de la matrice par la surface de la fibre de carbone que nous avons modélisé sous la forme :



Le schéma mécanistique correspondant est illustré ci-dessous :

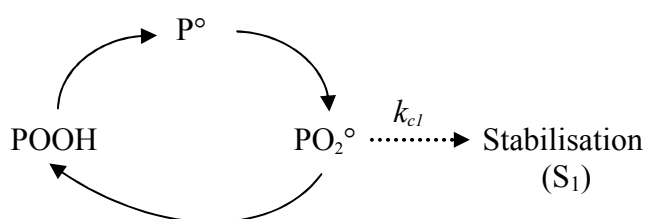


Figure 67 : Schématisation du processus de « boucle fermée » pour le composite T800H/B.

Capter les radicaux PO_2° dans des réactions conduisant à des espèces non réactives revient à ajouter une terminaison unimoléculaire à la terminaison bimoléculaire par combinaison de radicaux PO_2° . On va ainsi diminuer la concentration en produits de réaction POOH et donc diminuer corrélativement la vitesse de perte de masse directement liée à cette concentration. Notons que ceci a relativement peu d'effet sur la vitesse de consommation d'oxygène $R(C)$ (se reporter Figure 68 p.132), ce que l'on peut expliquer de la manière suivante. Posons :

$$R(C) = R_{\text{add}}(C) - R_{\text{term}}(C)$$

où $R_{\text{add}}(C)$ est la vitesse d'incorporation d'oxygène par addition aux radicaux P° ;

et $R_{\text{term}}(C)$ est la vitesse de production d'oxygène par l'acte de terminaison (VI).

La réaction des PO_2° avec le carbone réduit la vitesse globale donc $R_{\text{add}}(C)$. Mais, comme elle est en compétition directe avec l'acte de terminaison (VI), elle réduit également $R_{\text{term}}(C)$. $R(C)$ qui est la différence entre ces deux termes, varie donc moins que chacun d'eux.

Pour le système IM7/E, rappelons que nous avons obtenu de très bons résultats en présence d'un excès d'oxygène. En revanche, le schéma mécanistique d'oxydation et la forme mathématique des vitesses d'oxydation et de perte de masse ne semblent pas parfaitement adaptés pour décrire le cas général. Ce n'est pas notre approche qu'il faut remettre en cause, mais les simplifications faites tout au long de cette étude qui, bien que valides pour le système T800H/B, apparaissent abusives pour le composite IM7/E.

Une différence fondamentale entre ces deux systèmes est que les effets de thermolyse ne sont détectés que pour le second matériau. Comme ces effets sont très faibles devant ceux résultant de l'oxydation et ceci, même pour de faibles concentrations d'oxygène dans le milieu réactionnel, nous avons décidé de les négliger. Mais, nous avons peut-être commis là une erreur.

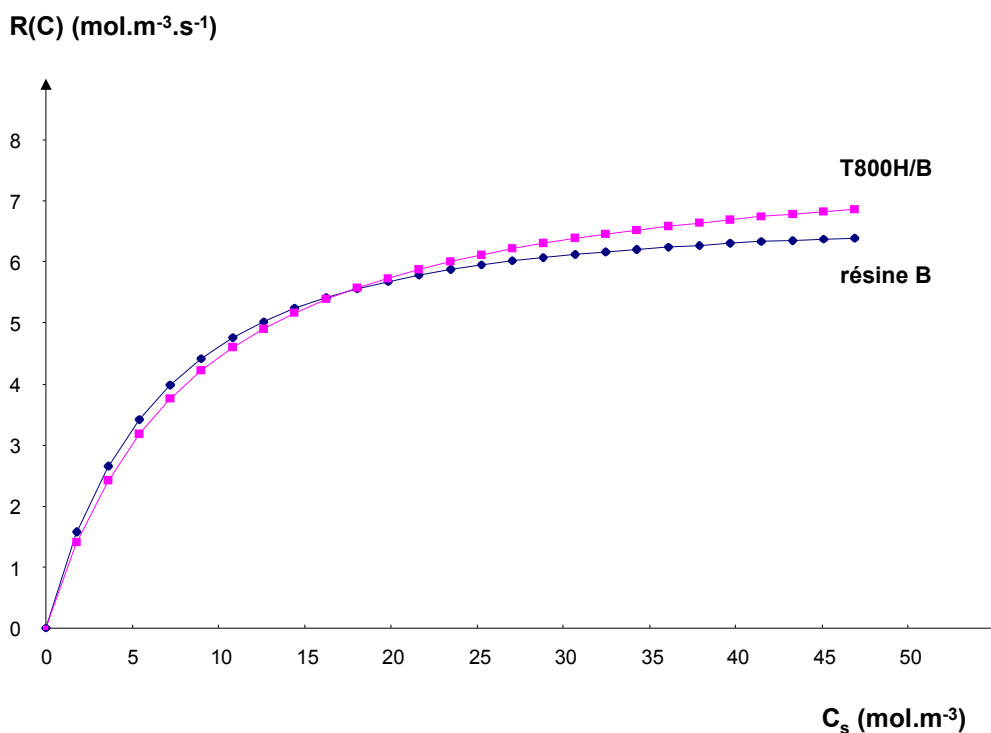


Figure 68 : Comparaison des cinétiques d'oxydation de la matrice du système T800H/B et de la résine B non renforcée correspondante à 240°C.

En effet, supposons que ces effets ne soient pas négligeables. Ils conduisent alors à la formation de nombreux radicaux P° . Dans ce cas précis, une seconde réaction de stabilisation par la surface de la fibre de carbone est à considérer. Il s'agit du mécanisme suivant :



qui se produit bien entendu, préférentiellement au voisinage de la fibre de carbone. Ainsi, le schéma mécanistique d'oxydation devient :

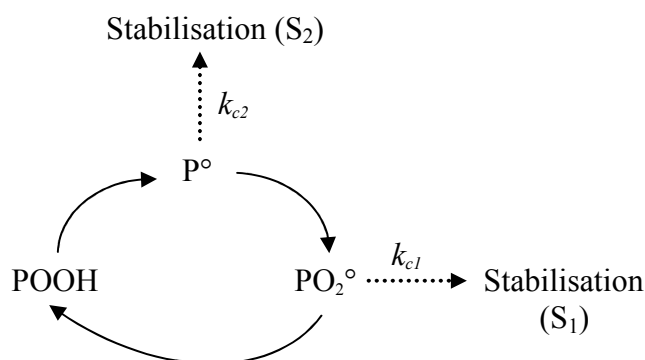


Figure 69 : Processus d'oxydation en « boucle fermée » proposé pour le composite IM7/E.

En captant les radicaux P° , le carbone provoquerait un ralentissement significatif de l'addition d'oxygène sur la macromolécule. On peut donc raisonnablement envisager une prédiction plus correcte de la perte de masse du système IM7/E, en particulier pour les faibles concentrations d'oxygène.

En résumé, nous pensons que le comportement en thermo-oxydation du système IM7/E est plus complexe que celui du composite T800H/B. Pour décrire correctement la cinétique d'oxydation de la matrice de ce premier matériau, il faut complexifier une nouvelle fois le schéma mécanistique d'oxydation. Plus précisément, il s'agit de prendre en compte un second effet anti-oxydant (S_2) qui devrait modifier notablement la cinétique d'oxydation du polymère.

5. ETUDE DE LA CINETIQUE D'OXYDATION DES PLAQUES EPAISSES

5.1 Résine non renforcée

5.1.1 Détermination des profils d'oxydation

Le modèle cinétique de diffusion/réaction suivant :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} - R_r(C) \quad i=1, 2 \text{ et } 3$$

a été résolu numériquement à l'aide d'une *programmation Eléments Finis dans le Temps* moyennant l'ensemble des conditions suivantes :

- $D_1 = D_2 = D_3 = D_r$

- Par convention, $x_i = 0$ au centre de l'échantillon

et $x_i = \pm \frac{L_i}{2}$ sur les faces S_i de l'échantillon perpendiculaires à la direction principale i et séparées par l'épaisseur L_i .

- A $t = 0$, $C\left(x_i = \pm \frac{L_i}{2}\right) = C_s$ et $C\left(-\frac{L_i}{2} < x_i < \frac{L_i}{2}\right) = 0$.

Rappelons que les échantillons sont conservés sous vide primaire avant d'être introduits dans l'enceinte de vieillissement.

- A tout instant $t > 0$, $C\left(x_i = \pm \frac{L_i}{2}\right) = C_s$.

A titre d'exemple, les profils de concentration d'oxygène $C(x_i, t)$ et de concentration relative de produits d'oxydation $q(x_i, t) = \frac{Q(x_i, t)}{Q_s(t)}$ obtenus pour la résine B exposée dans l'air à 240°C sont présentés Figures 70 et 71 p.135.

Rappelons que :

$$Q(x_i, t) = \int_0^t R_r(C) dt \quad (114)$$

et donc que :

$$Q_s(t) = R_r(C_s) \times t \quad (115)$$

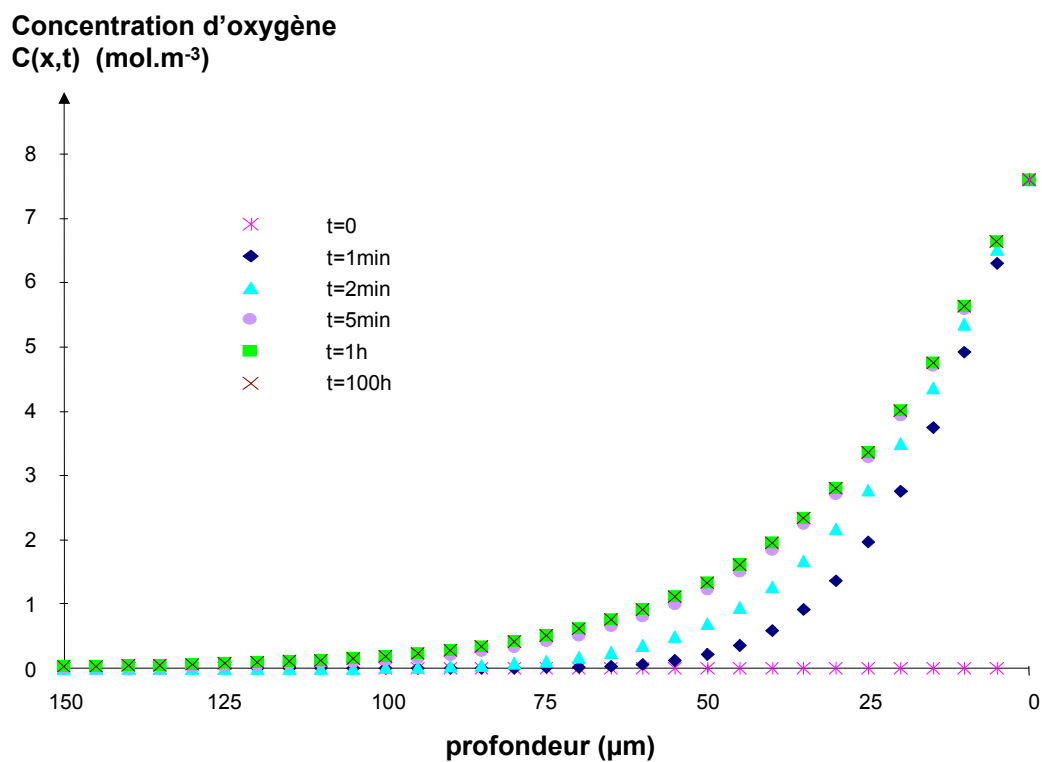


Figure 70 : Profils de concentration d'oxygène pour la résine B dans l'air à 240°C.

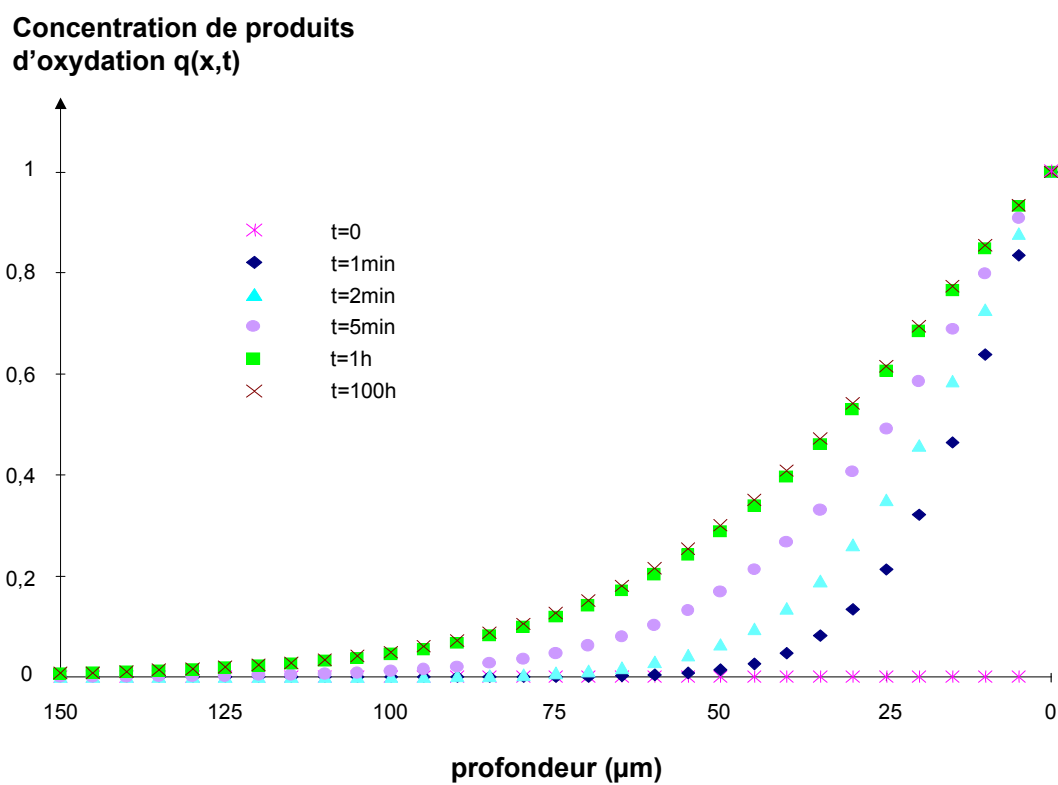


Figure 71 : Répartition des produits d'oxydation dans l'épaisseur de la résine B dans l'air à 240°C.

On constate qu'en dépit des diverses approximations effectuées pour obtenir l'expression de la vitesse d'oxydation $R_r(C)$, les profils de concentration d'oxygène et de concentration de produits d'oxydation de la résine B deviennent rapidement indépendants du temps de vieillissement, ce qui confirme l'existence d'un état stationnaire. De plus, les résultats indiquent que l'oxydation affecte en premier lieu la surface des échantillons puis progresse en direction du centre des éprouvettes. Comme observé expérimentalement, l'épaisseur de couche oxydée tend rapidement vers une valeur asymptotique. A noter que l'on observe exactement les mêmes tendances dans le cas de la résine E. Mais, l'état stationnaire est atteint plus tôt pour ce matériau.

Ce type de calcul a été réalisé à 240, 210 et 180°C pour la résine B et à 200 et 180°C pour la résine E. Les différents profils stationnaires de concentration d'oxygène et de concentration relative de produits d'oxydation sont rapportés Figures 72, 73, 74 et 75. Comme observé expérimentalement, la profondeur de pénétration de l'oxydation augmente lorsque la température de l'essai diminue.

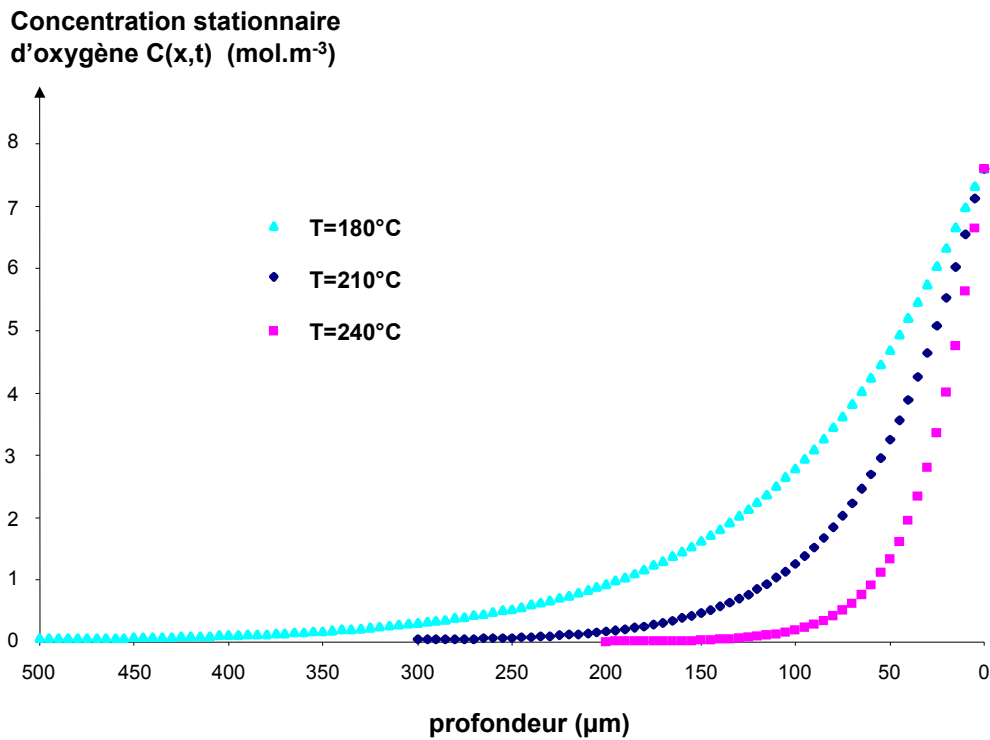


Figure 72 : Profils stationnaires de concentration d'oxygène pour la résine B dans l'air à différentes températures.

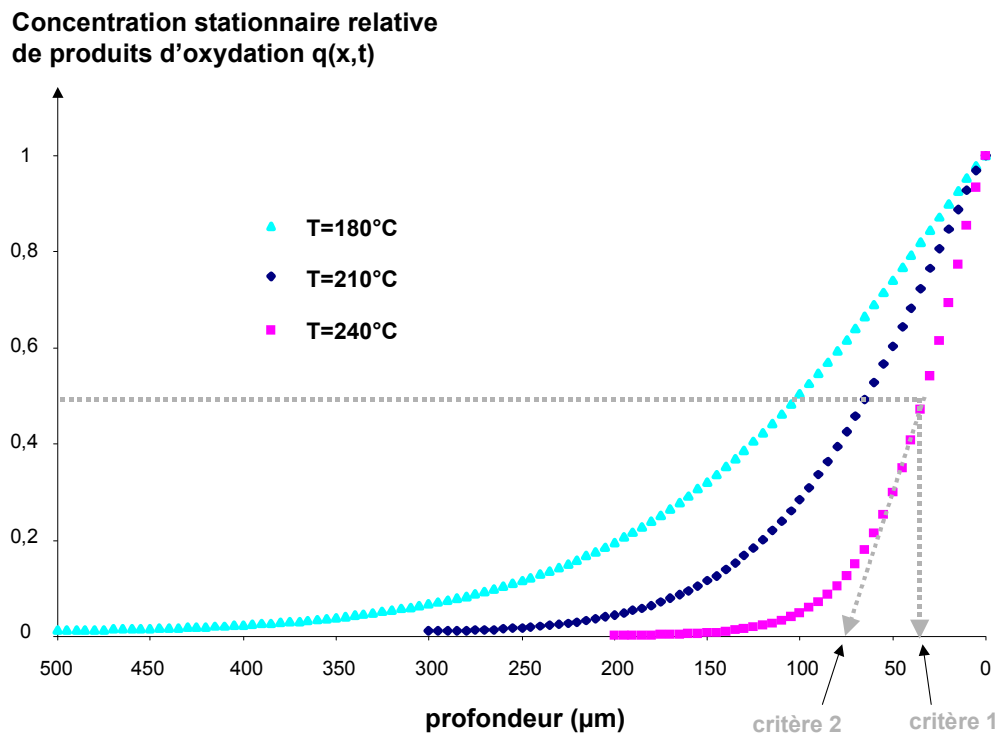


Figure 73 : Répartitions stationnaires des produits d'oxydation dans l'épaisseur de la résine B dans l'air à différentes températures.

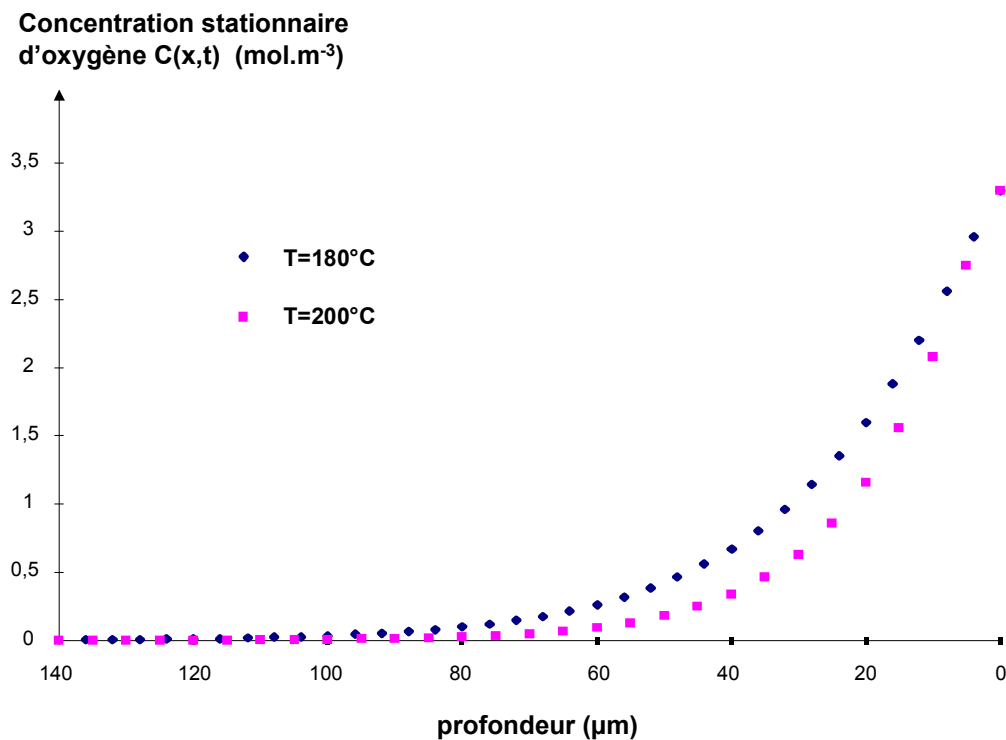


Figure 74 : Profils stationnaires de concentration d'oxygène pour la résine E dans l'air à différentes températures.

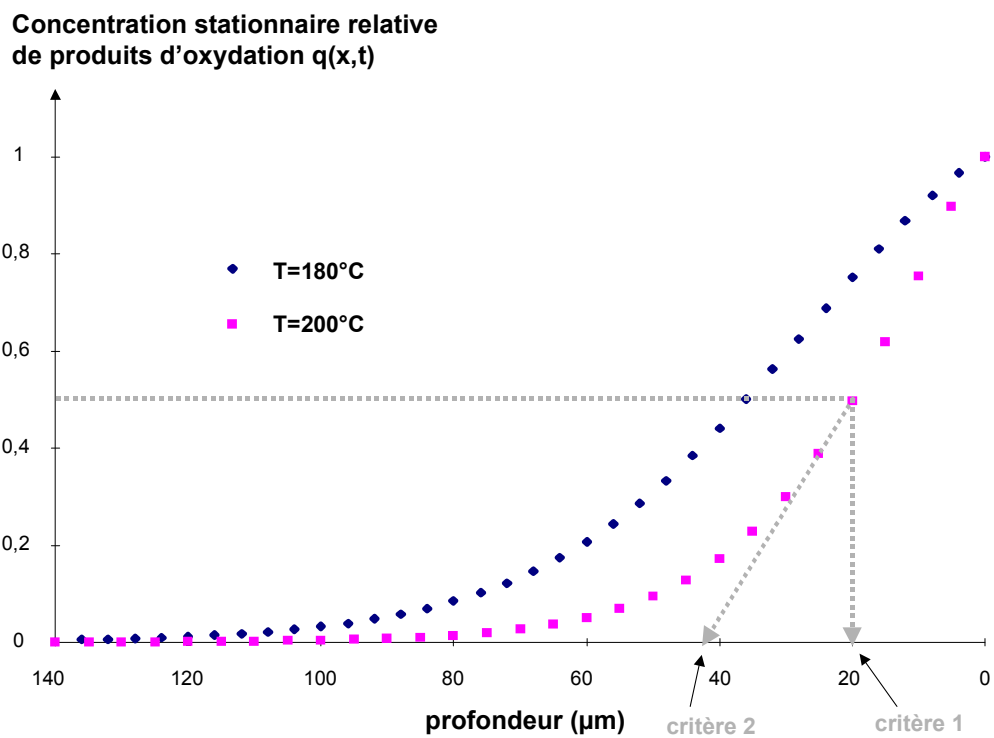


Figure 75 : Répartitions stationnaires des produits d'oxydation dans l'épaisseur de la résine E dans l'air à différentes températures.

5.1.2 Validation

Comme pour les profils d'oxydation expérimentaux (se reporter p.79 et 80), on peut envisager deux critères distincts pour définir la frontière entre la couche oxydée et le cœur des échantillons (voir Figures 73 p.137 et 75 p.138) :

* Le critère 1 correspond à la partie superficielle de la couche oxydée. Sa pénétration dans la profondeur du matériau est donnée par la relation $q(x_i, t) = \frac{1}{2}$.

* En revanche, le critère 2 correspond à la totalité de la couche oxydée. Son épaisseur est repérée par l'intersection de la tangente en $q(x_i, t) = \frac{1}{2}$ avec l'axe des abscisses.

A titre d'exemple, la Figure 76 p.140 montre les évolutions de ces deux critères en fonction du temps d'exposition dans l'air à 240°C pour la résine B.

De plus, on peut calculer les profils de la vitesse de perte de masse, $\frac{1}{m_o} \frac{dm(C(x_i, t))}{dt}$, et donc prédire la vitesse de perte de masse d'un échantillon épais à partir de l'expression suivante dans laquelle on somme les pertes de masse des couches élémentaires depuis le bord vers le centre des échantillons :

$$\frac{1}{M_o} \frac{dM}{dt} = \sum_i \left[\frac{2}{L_i} \int_0^{L_i} \left(\frac{1}{m_o} \frac{dm}{dt} \right) dx \right] + V_D \quad (116)$$

où V_D est la vitesse maximale de perte de masse due à la thermolyse qui peut être déterminée, par exemple, sur des échantillons vieillis sous vide primaire.

A titre d'exemple, la Figure 77 p.140 montre la variation de la vitesse de perte de masse d'un échantillon épais de résine B au cours de son vieillissement dans l'air à 240°C.

Ainsi, dans cette étude, la validation des profils de concentration d'oxygène $C(x_i, t)$ a été réalisée indirectement à l'aide des valeurs stationnaires des 3 paramètres théoriques que nous venons de définir : les épaisseurs de couche oxydée selon les critères 1 et 2 (respectivement ECO1 et ECO2) et la vitesse de perte de masse d'un échantillon épais. La comparaison de ces valeurs avec celles déterminées expérimentalement démontre que l'ensemble des prédictions théoriques est en excellent accord avec les résultats expérimentaux (voir Tableaux 22 p.141 et 23 p.142).

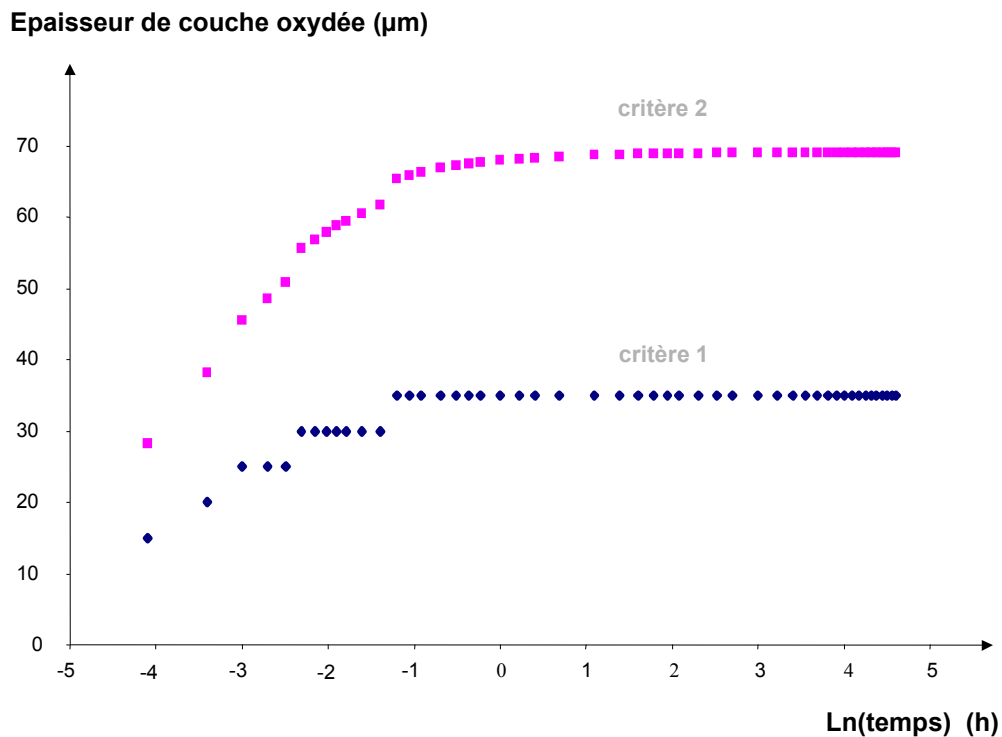


Figure 76 : Evolutions des critères théoriques 1 et 2 en fonction du temps d'exposition dans l'air à 240°C de la résine B.

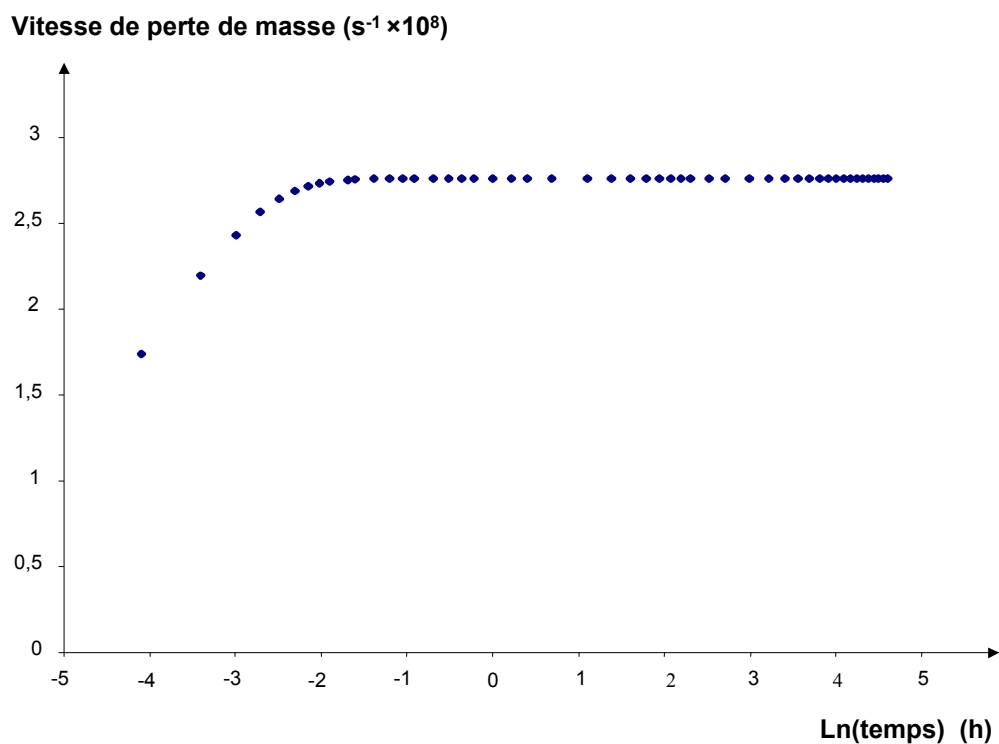


Figure 77 : Variation de la vitesse de perte de masse théorique d'un échantillon de 10×20×1,45 mm de résine B dans l'air à 240°C.

Résine	Température de vieillissement (°C)	Epaisseur de couche oxydée ECO1 (μm) selon le critère 1 théorique <i>expérimentale</i>	Epaisseur de couche oxydée ECO2 (μm) selon le critère 2 théorique <i>expérimentale</i>
B	240	35 ± 5 <i>42 ± 11</i>	72 ± 9 <i>75 ± 8</i>
	210	65 ± 10 <i>67 ± 11</i>	137 ± 20 <i>137 ± 13</i>
	180	115 ± 10 <i>119 ± 12</i>	241 ± 28 <i>229 ± 29</i>
E	200	25 ± 5 <i>26 ± 5</i>	43 ± 8 <i>62 ± 11</i>
	180	40 ± 5 <i>57 ± 5</i>	70 ± 11 <i>94 ± 10</i>

**Tableau 22 : Epaisseurs théoriques asymptotiques de couche oxydée des résines B et E dans l'air.
Comparaison avec celles mesurées au microscope optique en contraste interférentiel.**

Résine	Dimensions des éprouvettes	Température de vieillissement (°C)	Vitesse de perte de masse ($s^{-1} \times 10^9$) due à la thermolyse expérimentale V_D	Vitesse de perte de masse ($s^{-1} \times 10^9$) due à l'oxydation théorique V_{O_2}	Vitesse de perte de masse ($s^{-1} \times 10^9$) théorique ($V_D + V_{O_2}$) expérimentale
B	10×20×1,4 mm	240	—	35 ± 15	35 ± 15 42 ± 1
		210	—	14 ± 5	14 ± 5 14 ± 1
		180	—	$4,4 \pm 1,6$	$4,4 \pm 1,6$ $2,1 \pm 0,1$
E	10×20×1,5 mm	200	68	$1,1 \pm 0,6$	79 ± 6 88 ± 1
		180	7,0	$5,8 \pm 1,8$	13 ± 2 13 ± 2

**Tableau 23 : Vitesses théoriques stationnaires de perte de masse d'échantillons de résine B et E dans l'air.
Comparaison avec celles mesurées par gravimétrie.**

5.2 Composite unidirectionnel

5.2.1 Détermination des profils d'oxydation

Comme pour la résine non renforcée, une *programmation Eléments Finis dans le Temps* a été réalisée pour déterminer les profils d'oxydation dans chaque direction principale ($i=1, 2 \text{ et } 3$) du composite unidirectionnel. La démarche adoptée est indiquée Figure 78 p.143. Elle se divise en deux grandes étapes :

1) Les profils d'oxydation sont d'abord calculés dans les directions transverses aux fibres. Dans ce cas, la fissuration des surfaces $S_{i=2 \text{ et } 3}$ peut être négligée. Le coefficient de diffusion $D_2 = D_3$ est ajusté de manière à rendre compte des épaisseurs de couche oxydée, ECO1, mesurées au microscope optique dans ces directions. Les conditions de calcul sont les suivantes :

* Par convention, $x_i = 0$ au centre de l'échantillon

et $x_i = \pm \frac{L_i}{2}$ sur les faces S_i de l'échantillon perpendiculaires à la direction principale i et séparées par l'épaisseur L_i .

* A $t = 0$, $C\left(x_i = \pm \frac{L_i}{2}\right) = C_s$ et $C\left(-\frac{L_i}{2} < x_i < \frac{L_i}{2}\right) = 0$.

Rappelons que les échantillons sont conservés sous vide primaire avant d'être introduits dans l'enceinte de vieillissement.

* A tout instant $t > 0$, $C\left(x_i = \pm \frac{L_i}{2}\right) = C_s$.

2) Le coefficient de diffusion D_1 dans la direction des fibres est ensuite déduit à l'aide des valeurs de D_2 et de la relation (44). L'écart entre les profils d'oxydation théoriques déterminés en absence de toute fissuration et les profils expérimentaux permet d'évaluer une épaisseur moyenne de couche fissurée, L_{f1} , située en avant du front d'oxydation. Les profils d'oxydation définitifs sont alors calculés en supposant que dans cette couche fissurée, l'oxygène circule librement. Cela revient à décaler les surfaces S_i d'une distance L_{f1} vers le centre des échantillons. Ainsi, les conditions de calcul deviennent :

* Par convention, $x_1 = 0$ au centre de l'échantillon

et $x_1 = \pm \frac{L_1}{2}$ sur les faces S_I de l'échantillon perpendiculaires à la direction principale i et séparées par l'épaisseur L_1 .

* A $t = 0$, $C\left(x_1 = \pm \frac{L_1}{2}\right) = C_s$ et $C\left(-\frac{L_1}{2} < x_1 < \frac{L_1}{2}\right) = 0$.

* A $t > 0$, $C\left(\frac{L_1}{2} - L_{f1} \leq x_1 \leq \frac{L_1}{2}\right) = C_s$ et $C\left(-\frac{L_1}{2} \leq x_1 \leq -\frac{L_1}{2} + L_{f1}\right) = C_s$

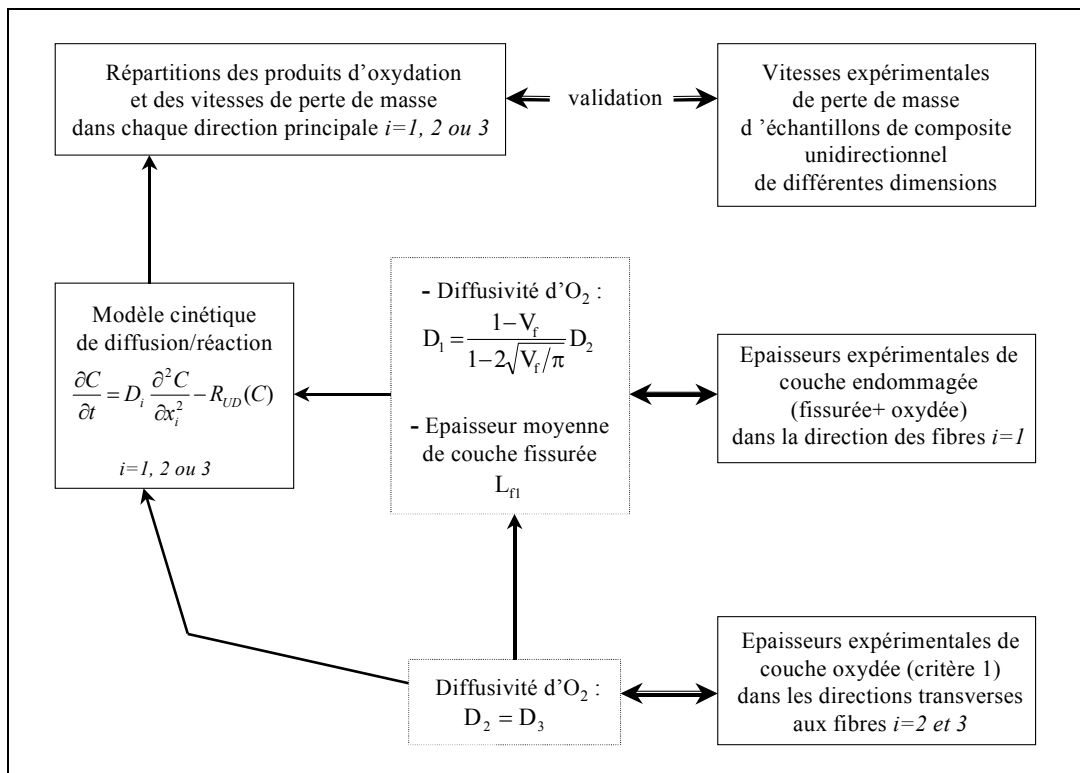


Figure 78 : Démarche adoptée pour calculer les profils d'oxydation dans chaque direction principale ($i=1, 2$ et 3) du composite unidirectionnel.

a) Détermination dans les directions transverses

A titre d'exemple, les profils stationnaires de concentration d'oxygène, $C(x_i, t)$, et de concentration relative de produits d'oxydation, $q(x_i, t) = \frac{Q(x_i, t)}{Q_s(t)}$, obtenus pour le composite T800H/B dans l'air à 240 et 210°C sont rapportés Figures 79 et 80 p.145. Les valeurs déterminées pour le coefficient de diffusion $D_2 = D_3$ sont mentionnées Tableau 24 p.146.

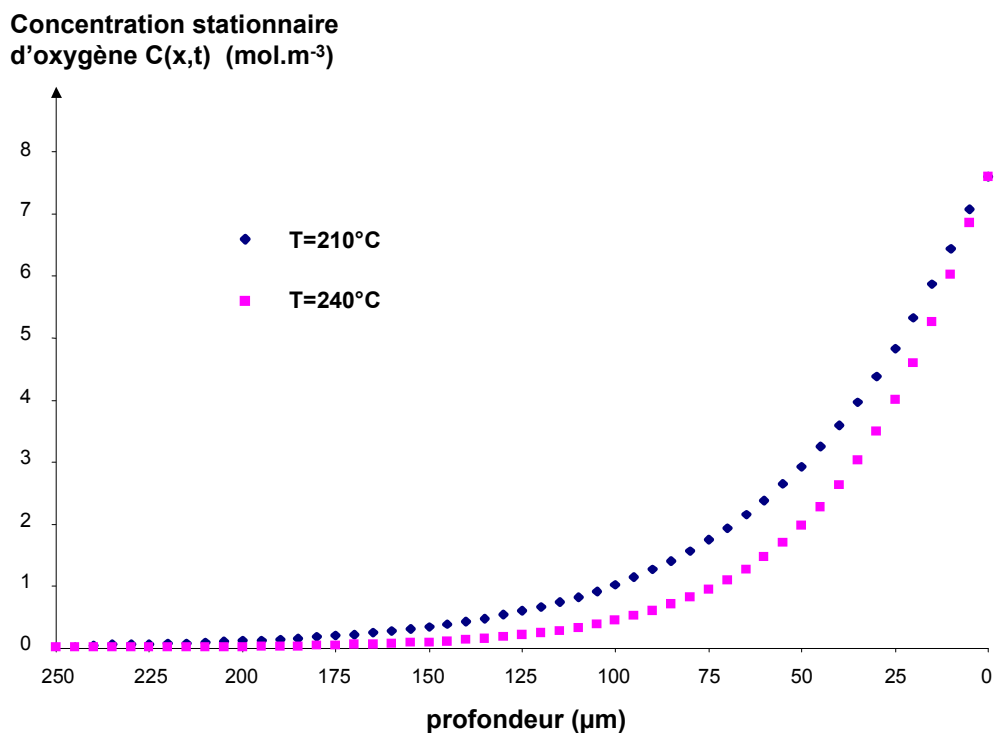


Figure 79 : Profils stationnaires de concentration d'oxygène dans les directions transverses du composite T800H/B dans l'air à 240 et 210°C.

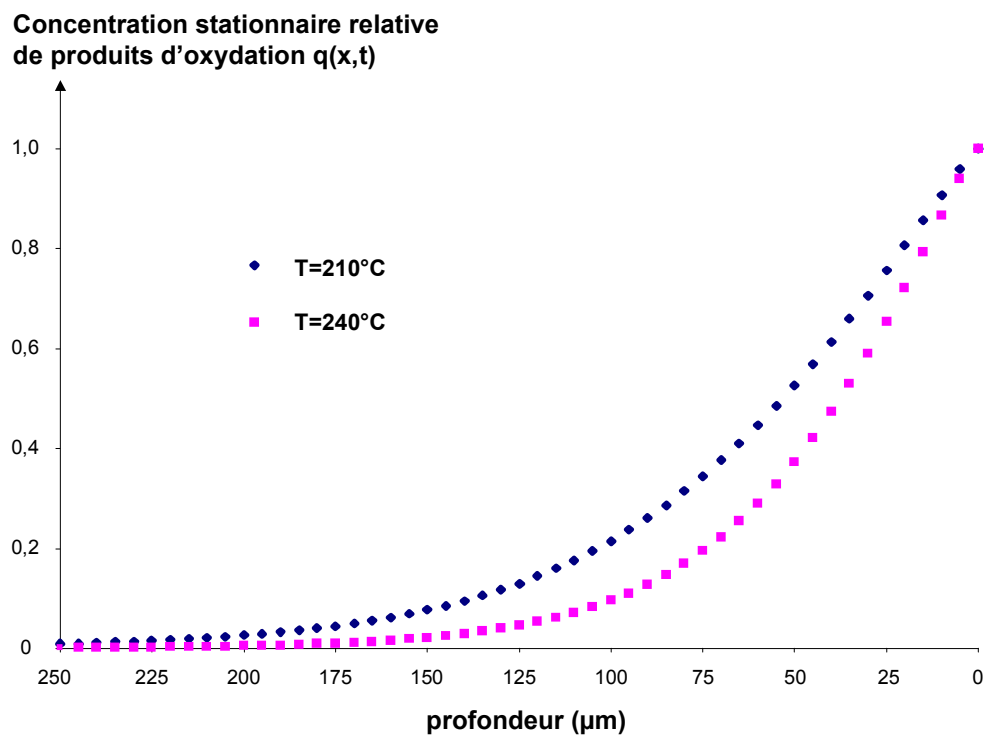


Figure 80 : Répartitions stationnaires des produits d'oxydation dans les directions transverses du composite T800H/B dans l'air à 240 et 210°C.

Système composite	Température de vieillissement (°C)	Epaisseur de couche oxydée ECO1 (μm) selon le critère 1 <i>expérimentale imposée</i>	$D_2 = D_3$ ($10^{-12} m^2.s^{-1}$) ajusté
T800H/B	240	38 ± 4 40 ± 5	$8,0 \pm 2,0$
	210	55 ± 5 55 ± 5	$3,0 \pm 0,5$
IM7/E	200	29 ± 2 30 ± 5	$4,5 \pm 1,5$

Tableau 24 : Coefficients de diffusion d'oxygène D_2 ajustés de manière à rendre compte des épaisseurs asymptotiques de couche oxydée (selon le critère 1) mesurées au microscope optique dans les directions transverses 2 et 3 des composites T800H/B et IM7/E.

On constate que les ajustements donnent des valeurs de D_2 nettement supérieures à celles calculées précédemment pour $\overline{D_2}$ (voir Tableau 17 p.105). Ainsi, la présence de l'interface fibre/matrice modifie significativement la diffusion d'oxygène dans la matrice.

b) Détermination dans la direction des fibres

A titre d'exemple, les profils stationnaires de concentration d'oxygène, $C(x_i, t)$, et de concentration relative de produits d'oxydation, $q(x_i, t) = \frac{Q(x_i, t)}{Q_s(t)}$, obtenus pour le composite T800H/B dans l'air à 240 et 210°C sont rapportés Figures 81 et 82 p.147. Le coefficient de diffusion D_1 a été calculé à partir des valeurs de D_2 et de la relation (44). Les épaisseurs L_{f1} de couche fissurée ont été ajustées de manière à rendre compte du premier palier, p_1 , dans le cas du système T800H/B et de la valeur asymptotique, p_0 , dans le cas du composite IM7/E (se reporter p.90). Les valeurs des paramètres D_1 et L_{f1} ainsi déterminées sont précisées Tableau 25 p.148.

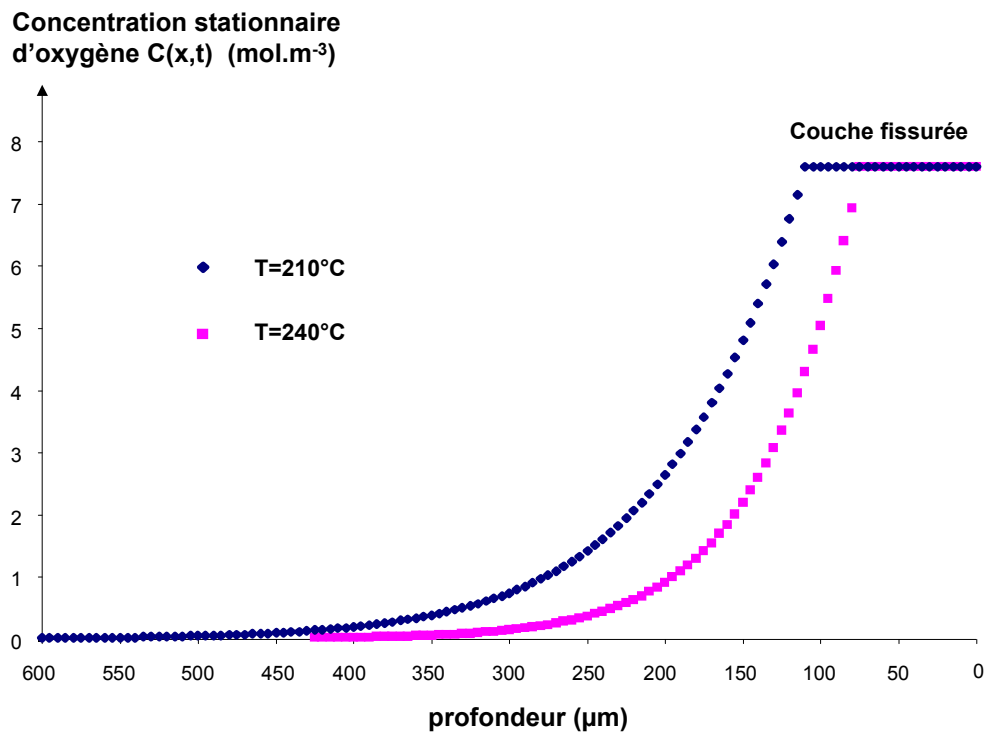


Figure 81 : Profils stationnaires de concentration d'oxygène dans la direction des fibres du composite T800H/B dans l'air à 240 et 210°C.

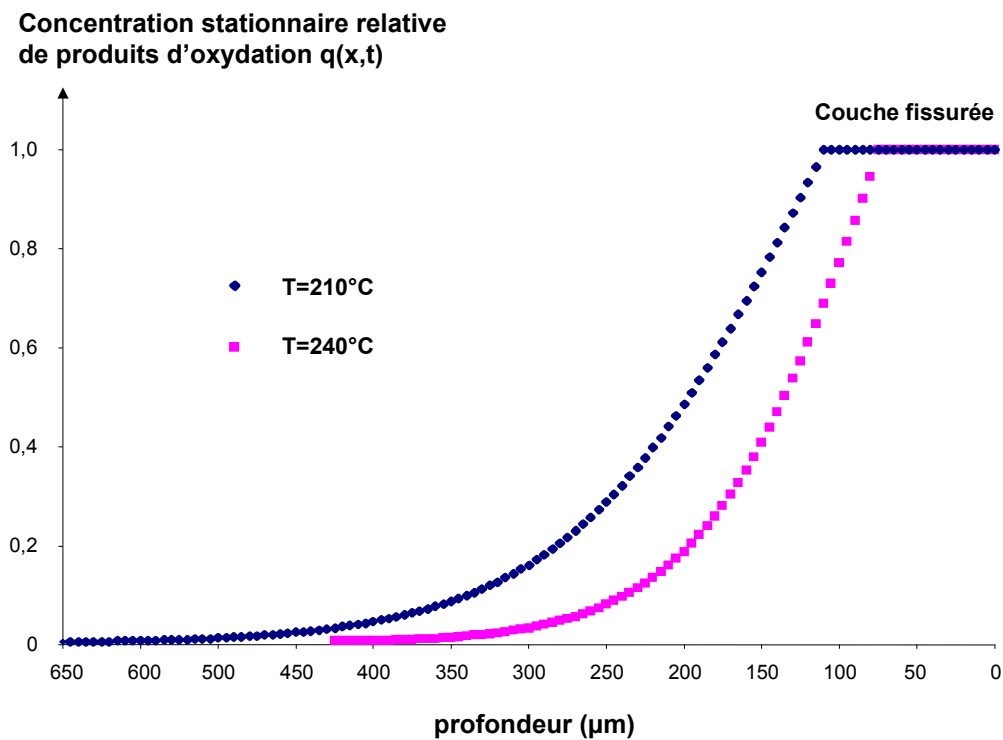


Figure 82 : Répartitions stationnaires des produits d'oxydation dans la direction des fibres du composite T800H/B dans l'air à 240 et 210°C.

Système composite	Température de vieillissement (°C)	Epaisseur endommagée (μm) <i>expérimentale imposée</i>	Epaisseur fissurée L_{f1} (μm) ajustée	D_1 ($10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) déduit
T800H/B	240	p_1 139 ± 11 140 ± 5	75 ± 10	$3,1 \pm 0,8$
	210	p_1 199 ± 22 200 ± 15	110 ± 10	$1,15 \pm 0,2$
IM7/E	200	p_0 ~ 40 45 ± 5	0	$1,55 \pm 0,4$

Tableau 25 : Coefficients de diffusion d'oxygène D_1 calculés à partir de la relation (44) et épaisseurs de couche fissurée ajustées de manière à rendre compte des épaisseurs endommagées mesurées au microscope optique dans la direction des fibres des composites T800H/B et IM7/E.

Comme attendu, on retrouve dans la direction des fibres l'effet de l'interface fibre/matrice sur la diffusivité d'oxygène dans la matrice qui a été observé dans les directions transverses : $D_1 > \overline{D_1}$ (voir Tableau 17 p.105). De plus, on remarque que $L_{f1} = 0$ dans le cas du système IM7/E. On confirme que la valeur asymptotique p_0 mesurée pour ce matériau correspond bien à une épaisseur de couche oxydée ne contenant que quelques amorces de fissures dans sa partie superficielle en contact avec l'environnement oxydant. En revanche, dans le cas du composite T800H/B, L_{f1} est environ égale à la demi-hauteur du premier plateau p_1 . On montre ainsi l'importante fragilisation de ce matériau sous l'action combinée de l'oxydation et de la température.

5.2.2 Validation

Pour valider les profils de concentration d'oxygène $C(x_i, t)$ obtenus dans chaque direction principale ($i=1, 2$ et 3) des composites unidirectionnels, nous avons prédit les vitesses stationnaires de perte de masse dans l'air d'échantillons de diverses dimensions à l'aide de la relation (116). Ces vitesses sont comparées à celles déterminées par gravimétrie Tableau 26 p.149. Comme attendu, les prédictions sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux dans le cas du système T800H/B. L'accord n'est pas aussi bon qu'espéré mais reste acceptable pour le composite IM7/E (on n'observe qu'un faible écart).

Système composite	Géométrie et dimensions des l'éprouvettes	Température de vieillissement (°C)	Vitesse de perte de masse ($s^{-1} \times 10^9$) due à la thermolyse expérimentale V_D	Vitesse de perte de masse ($s^{-1} \times 10^9$) due à l'oxydation théorique V_{O_2}	Vitesse de perte de masse ($s^{-1} \times 10^9$) théorique ($V_D + V_{O_2}$) expérimentale
T800H/B	UD₁ 30×50×1mm UD₂ 30×50×0,9mm UD₃ 30×50×1mm 30×50×1,1mm	240	—	27 ± 8 $8,0 \pm 3,9$ $7,0 \pm 3,4$ $6,3 \pm 3,1$	27 ± 8 67 ± 8 $8,0 \pm 3,9$ 11 ± 1 $7,0 \pm 3,4$ 13 ± 5 $6,3 \pm 3,1$ 11
	UD₁ 30×50×1mm UD₂ 30×50×0,7mm UD₃ 30×50×1mm 30×50×1,1mm	210	—	15 ± 3 $5,2 \pm 1,6$ $3,9 \pm 1,1$ $3,5 \pm 1,0$	15 ± 3 19 ± 2 $5,2 \pm 1,6$ $7,1 \pm 2,9$ $3,9 \pm 1,1$ $4,0 \pm 0,4$ $3,5 \pm 1,0$ $3,0$
IM7/E	UD₁ 30×50×1mm UD₂ 30×50×0,8mm UD₃ 30×50×1mm	200	13	4 ± 3 4 ± 2 2 ± 2	17 ± 3 35 ± 2 17 ± 2 28 ± 3 15 ± 2 26 ± 1

Tableau 26: Vitesses théoriques stationnaires de perte de masse d'échantillons de composites T800H/B et IM7/E dans l'air.
Comparaison avec celles mesurées par gravimétrie

F. DISCUSSION GENERALE

Les résultats obtenus dans cette étude nous conduisent à distinguer deux familles de comportements identifiables, au moins en première approche, d'après la forme des courbes gravimétriques obtenues avec des échantillons minces de résine non renforcée ou de composite unidirectionnel Figure 83.

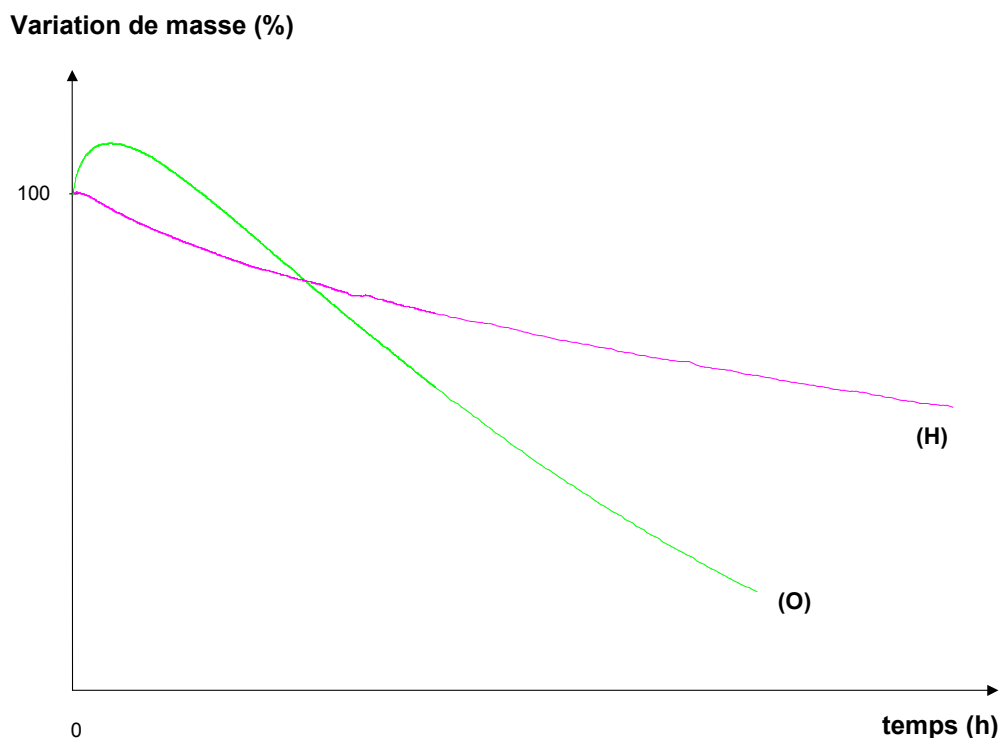


Figure 83 : Les deux familles de comportement en thermo-oxydation.

Paradoxalement, c'est la courbe mathématiquement la plus complexe (car non monotone) qui est la plus facile à expliquer, c'est pourquoi nous appellerons le comportement correspondant « orthodoxe » : (O). En effet, selon le schéma mécanistique adopté, la longueur de chaîne cinétique doit diminuer pendant l'exposition, jusqu'à tendre vers une valeur très basse, proche de l'unité, en régime stationnaire. La propagation (incorporation d'oxygène par addition au radical P°) a donc un poids beaucoup plus important par rapport à l'amorçage au début de l'exposition qu'en régime stationnaire, d'où la courbe observée.

Pour expliquer le second type de comportement que nous appellerons « hétérodoxe »,

(H), nous avons le choix entre plusieurs démarches :

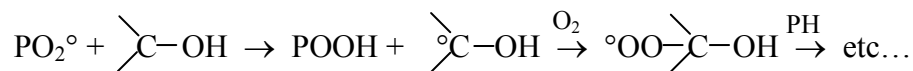
- i) Remettre en cause totalement le schéma mécanistique ;
- ii) Conserver le même schéma mécanistique mais en attribuant la perte de masse à la propagation plutôt qu'à l'amorçage ;
- iii) Conserver le même schéma mécanistique avec la même source d'émission de volatils mais en modifiant les constantes du modèle de manière à faire disparaître la phase initiale de prise de masse.

Nous avons arbitrairement choisi la troisième option car, a priori, c'est celle qui entraînait le moins de problèmes théoriques. Cependant, force est de reconnaître qu'elle ne donne pas de résultats totalement satisfaisants, même si, en ce qui concerne la résine non renforcée (voir Tableaux 22 et 23 respectivement p.141 et 142), l'accord entre la théorie et l'expérience pourrait être considéré comme acceptable. Il faut reconnaître que l'hypothèse d'additivité des pertes de masse liées à la thermolyse et à l'oxydation (voir Tableau 23) est artificielle : pour qu'elle soit valable, il faudrait, au moins, que la thermolyse ne soit pas radicalaire de manière à ce qu'il n'y ait pas d'interaction entre les deux processus, ce qui n'est pas du tout évident.

La deuxième option considère une perte de masse lors de la propagation qui pourrait s'écrire, par exemple, de la manière suivante :



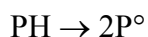
D'un point de vue strictement cinétique, elle est une bonne solution au problème posé mais elle pose une nouvelle question : Comment la justifier sur le plan mécanistique ? En fait, il existe probablement une possibilité offerte par l'attaque radicalaire de l'alcool secondaire :



On peut facilement imaginer qu'à une étape ou une autre de ce processus, un radical ou un peroxyde se décompose facilement pour donner l'espèce volatile souhaitée. Mais, dans l'état actuel de nos connaissances, nous en sommes réduits aux spéculations.

La première option considère l'existence d'un processus de thermolyse contribuant à

l'amorçage :



Cette hypothèse est tout à fait raisonnable. Mais pour l'instant, le schéma cinétique correspondant (important également en radiochimie), n'est pas encore résolu.

En ce qui concerne les composites, nous avons tenté de pousser l'exploitation du modèle aussi loin que possible. Nous avons obtenu des résultats qui paraissent acceptables (voir Tableau 26 p.149). Cependant, nous ne devons pas ignorer un certain nombre de points faibles, en particulier :

- L'absence d'approche expérimentale pour la diffusivité d'oxygène. Mais, celle-ci apparaît difficile : le rôle de l'interface ou de l'interphase fibre/matrice est pratiquement ignoré. Nous avons alors eu recours à des travaux menés dans le cadre de la diffusion d'eau dans les matériaux composites.
- Le fait que le ralentissement de l'oxydation lié à la présence des fibres de carbone est traité en termes de processus de stabilisation homogène alors qu'il s'agit réellement d'une réaction hétérogène. A cet égard, il apparaît intéressant d'étudier des composites à base de fibres non réactives (fibres de verre par exemple) ou de noir de carbone pulvérulent nanoscopique pour se placer dans des conditions soit complètement défavorables (verre) soit plus favorables (noir de carbone) du point de vue de la stabilisation.

Peut-on considérer qu'au moins dans le cas de la résine B non renforcée, le problème de la prédiction de durée de vie est résolu ? Les paramètres du modèle sont des constantes de vitesse élémentaires ($k_{i=1, \dots, 6, c}$) ou des produits ou des rapports de ces constantes (R_{ro} et β). En principe, il est licite de leur appliquer la loi d'Arrhenius.

Le nombre de points (3 températures pour la B et seulement 2 pour la E) est trop faible pour que l'on puisse raisonnablement déterminer les paramètres de la loi d'Arrhenius pour k_I , R_{ro} , et β . Cependant, les tendances indiquées par les résultats qui ont été obtenus sur la résine B non renforcée :

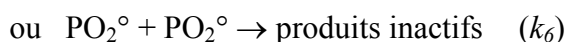
- $\Delta H(k_1) \approx 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- $\Delta H(R_{ro}) < \Delta H(k_1)$
- $\nu M_\nu = \text{constante indépendante} \approx 50 \text{ g.mol}^{-1}$

apparaissent raisonnables :

- $\Delta H(k_1)$ correspond à l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la décomposition des hydroperoxydes [90] ;
- $\Delta H(R_{ro})$ est inférieur à $\Delta H(k_1)$ comme dans le cas du polypropylène [93] ;
- et la valeur de νM_ν est physiquement réaliste. En effet, une valeur plus élevée aurait été difficile à justifier car la cinétique de perte de masse aurait alors été gouvernée par la diffusion des produits volatils hors de l'échantillon. A l'inverse, une valeur plus faible aurait conduit à un gain de masse. Il semble logique de supposer que la molécule de produit volatil est une petite molécule et que ν est proche de l'unité.

Jusqu'à quelle température ces résultats seraient-ils extrapolables ? Pour l'établir, il nous faudrait déterminer les frontières du régime cinétique contrôlé par la diffusion des radicaux, directement lié à la mobilité moléculaire. Si, comme nous l'avons supposé, la décomposition des hydroperoxydes est unimoléculaire, c'est-à-dire s'il s'agit d'un processus intramoléculaire, elle devrait être indépendante de la mobilité moléculaire. En revanche, les étapes de propagation et surtout, de terminaison, impliquent une collision entre deux espèces pas nécessairement voisines, par exemple :



Elles devraient rapidement devenir contrôlées par la diffusion, c'est-à-dire par la mobilité moléculaire, au-dessous d'une certaine température critique pour l'instant inconnue. Les spectres DMTA nous indiquent l'existence d'une relaxation β au dessus de 120°C (à 1 Hz). Une telle transition pourrait constituer la limite inférieure extrême du domaine non contrôlé par la diffusion.

En ce qui concerne les conséquences du caractère hétérogène de l'oxydation sur le plan du comportement mécanique, il est clair que la détermination des profils d'oxydation est

un passage obligé. Au point où il en est, le problème peut être transféré aux mécaniciens qui devront :

- Déterminer l'effet de l'oxydation sur les propriétés dimensionnelles dans le but de calculer la distribution des contraintes dans l'épaisseur de l'échantillon.
- Déterminer les conditions critiques de fissuration à partir de l'état de contrainte ainsi établi, ce qui fera certainement appel aux concepts de mécanique de la rupture.

Pour notre part, nous nous contenterons de noter qu'aux deux comportements cinétiques différents correspondent deux modes de propagation différents des fissures dans la direction des fibres du composite unidirectionnel.

Dans le cas du système T800H/B, la fissure se propage très rapidement dans la zone oxydée dès que cette dernière a dépassé un taux d'avancement critique. Elle stagne ensuite à l'interface entre couche oxydée et cœur non dégradé mais favorise une progression locale du front d'oxydation qui lui permettra, à terme, de faire un nouveau bond en direction du centre de l'échantillon.

Par contre, dans le cas du système IM7/E, la fissure avance plus lentement et reste toujours en deçà du front d'oxydation. Ce phénomène semble être compatible avec l'hypothèse d'une variation plus lente et plus progressive de la ténacité avec l'avancement de l'oxydation que dans le cas du composite T800H/B.

Pour une étude détaillée de ces processus, nous manquons encore de bases physiques :

- Sur le plan mécanique de la rupture, les mécanismes d'amorçage (aléatoire ?) de fissures « spontanées » ne semblent pas encore être bien maîtrisés ;
- Sur le plan science des matériaux, la connaissance des mécanismes de rupture des matrices thermodurcissables et les relations structure-propriétés dans ce domaine en sont encore à leurs premiers balbutiements.

G. CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Nous avons étudié de différentes manières la thermo-oxydation de résines poly(bismaléimide), de type B, et époxy réticulée par des amines, de type E, et des composites unidirectionnels correspondants renforcés par des fibres de carbone. L'analyse cinétique est basée sur la mise en œuvre d'un schéma mécanistique en « boucle fermée » proche du schéma standard mis au point pour les polymères hydrocarbonés, mais dans lequel l'amorçage résulte essentiellement de la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes. L'équation de consommation d'oxygène dérivée de ce schéma est couplée à celle de diffusion de l'oxygène pour obtenir la distribution des concentrations d'oxygène et donc, des vitesses d'oxydation et des taux d'avancement de l'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon. La consommation d'oxygène n'étant pas expérimentalement accessible, nous avons utilisé la variation de masse, les deux propriétés étant étroitement liées par une relation dérivée du schéma cinétique qui ne fait intervenir qu'un seul paramètre ajustable : la masse molaire des fragments volatils νM_V .

Comme rapporté Figure 14 p.33, le modèle est construit à partir de deux groupes de données expérimentales :

- Les essais de perméation d'oxygène qui donnent accès à la diffusivité et à la solubilité d'oxygène dans la matrice.
- Les essais gravimétriques isothermes à différentes températures et pressions partielles d'oxygène qui permettent d'identifier les paramètres de la relation liant la vitesse d'oxydation à la concentration d'oxygène.

A titre de vérification expérimentale, on étudie de différentes manières la distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur. La validité du modèle est testée avec les critères suivants :

- Capacité à générer les courbes gravimétriques (y compris non monotones) obtenues.
- Aptitude à prédire les profils d'oxydation dans l'épaisseur du matériau.
- Aptitude à calculer à tout instant les pertes de masse d'un échantillon épais quelconque.

L'attention doit être attirée sur la qualité du second critère : il s'agit schématiquement de déterminer une longueur (l'épaisseur de la couche oxydée) à partir de données totalement indépendantes relatives d'une part à la perméation, d'autre part à la perte de masse. Malgré la sélectivité de ce critère (et des deux autres), les résultats permettent de conclure à la réussite totale de la démarche en ce qui concerne le poly(bismaléimide). Notons que l'optimisation du modèle nous a conduit à deux innovations :

- La prise en compte de la consommation du substrat pour expliquer l'auto-ralentissement final de la perte de masse.
 - La prise en compte de l'effet stabilisant du carbone par capture des radicaux PO_2° .
- Le fait d'intégrer cet effet sous forme d'un processus homogène dans le modèle est certes discutable et mériterait sans doute une investigation complémentaire.

Si le poly(bismaléimide) a un comportement qui peut être qualifié « d'orthodoxe » — il ressemble beaucoup à celui du polypropylène étudié récemment au LTVP — l'époxy a un comportement plus difficile à interpréter et a nécessité le recours à des hypothèses qui, dans l'état actuel de nos connaissances, ont un caractère spéculatif indéniable. Même si le modèle permet d'effectuer des prédictions acceptables en ce qui concerne la résine non renforcée, nous ne pouvons pas considérer que le problème a reçu une solution définitive. Notons que ces résultats nous conduisent à envisager une nouvelle classification des comportements en thermo-oxydation dans laquelle les comportements « orthodoxe » et « hétérodoxe » seraient distingués. Une vision panoramique des relations structure-propriétés, dans ce domaine, aiderait probablement à comprendre le pourquoi de ces comportements.

Sur le plan pratique, ces résultats nous conduisent à proposer un changement radical d'approche des problèmes de prédiction de durée de vie. A l'heure actuelle, ces derniers sont trop souvent traités de façon sommaire par application de la loi d'Arrhenius à des résultats d'essais gravimétriques ou d'études de l'évolution des propriétés mécaniques. Il est clair que si l'on souhaite une approche réaliste et non empirique de la question, il n'y a pas d'autre voie que de passer par la résolution de l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} - R(C) \quad (i=1, 2 \text{ et } 3)$$

Cette voie nous conduit à prévoir trois séries d'expériences destinées à déterminer succes-

sivement D_i et C_s (perméabilité), les paramètres de $R(C)$ (essais sur des films minces à différentes pressions partielles d'oxygène) et l'épaisseur de la couche oxydée (validation du modèle). Il s'agit d'une procédure relativement lourde mais dont cet inconvénient est largement compensé par la sécurité de prédiction et la richesse d'information.

Les résultats de ce travail suggèrent un grand nombre de directions de recherche parmi lesquelles :

- Approfondissement de l'analyse mécanistique du comportement « hétérodoxe ». Etude cinétique des différentes options mécanistiques et en particulier, celle impliquant l'amorçage par thermolyse du polymère. Une question se pose : le comportement « hétérodoxe » est-il toujours lié à l'existence d'un processus non négligeable de dégradation thermolytique ? Pour répondre à cette question il est nécessaire de mener une étude comparative de différents matériaux.
- Diffusion d'oxygène dans les composites. Etude expérimentale du caractère anisotrope. Cette recherche fera probablement appel à des méthodes non conventionnelles de détection de l'oxygène dans des matrices solides.
- Approfondissement de l'effet de stabilisation de la matrice par la surface des fibres de carbone. Influence du traitement de surface, de la nature des fibres. Comparaison avec des fibres de verre, le noir de carbone.
- Economie de la démarche de prédiction de durée de vie : quel est le nombre minimum d'expérimentations à mettre en place ? Utilisation des relations structure-propriétés pour estimer certains paramètres. Fiabilité des estimations.
- Etude du vieillissement des résines thermodurcissables aux températures inférieures à 180°C. Recherche des limites du régime non gouverné par la diffusion des radicaux. Conséquences sur la prédiction de durée de vie.
- Conséquences de l'hétérogénéité de l'oxydation sur les propriétés mécaniques. Etude du mécanisme de fissuration de la couche oxydée et des conséquences de la fissuration sur l'avancement du front d'oxydation vers le centre de l'échantillon. Prise en compte des phénomènes d'érosion.

- Etude approfondie des effets réciproques de l'oxydation sur la zone interfaciale.

On peut considérer que, si elle n'en est encore qu'à ses premiers balbutiements, l'approche proposée peut faire sortir le domaine de la prédiction de la durée de vie de l'empirisme qui la grève fortement. Quel que soit son degré de réussite finale, elle nous paraît très intéressante en cela qu'elle conduit à formuler les problèmes de recherche de manière plus précise et donc, ouvre la voie à de réels progrès.

H. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K.T. Gillen & R.L. Clough, « Techniques for monitoring heterogeneous oxidation of polymers » in « Handbook of polymer science and technology », edited by M. Dekker, New-York, 2, 167 (1989).
- [2] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu & J.C.M. De Bruijn, « Review. Role of oxygen diffusion in polymer ageing : kinetic and mechanical aspects », *J. of Mat. Sci.*, 29, 569 (1994).
- [3] K.J. Bowles, D. Jayne & T.A. Leonhardt, « Isothermal aging effect on PMR-15 », *SAMPE Quart.*, 24 (2), 2 (1993).
- [4] M.A.B. Meador, C.E. Lowell, P.J. Cavano & P. Herrera-Fierro, « On the oxidative degradation of nadic endcapped polyimides : I- Effect of thermocycling on weight loss en crack formation », *High Perform. Polym.*, 8, 363 (1996).
- [5] I.A. Alekseeva, G.A. Alekseev, A.E. Zupnik, Yu V. Tishenin & T.A. Sinitsyna, « Study of thermal-aging processes », *Elektrotehnica*, 49 (12), 52 (1978).
- [6] H.M. Le Huy, « Vieillissement d'un réseau époxy-anhydride », thèse de doctorat, ENSAM, Paris (1990).
- [7] K. Abdeljaoued, « Etude de l'oxydation thermique de la matrice dans les composites fibres de carbone/PMR-15 », thèse de doctorat, ENSAM, Paris (1999).
- [8] X. Busch & M.E.R. Shanahan, « Influence of the gaseous environment on the thermal degradation of a structural epoxy adhesive », *J. of Appl. Polym. Sci.*, 76, 987 (2000).
- [9] J.R. Kerr & J.F. Haskins, « Effects of 50,000 h of thermal aging on graphite/epoxy and graphite/polyimide composites », *AIAA Journal*, 22 (1), 96 (1984).

- [10] K.J. Bowles, D. Jayne, TA Leonhardt & D. Bors, « Thermal stability relationships between PMR-15 resin and its composites », *J. of Adv. Mat.*, 26 (1), 23 (1994).
- [11] T.K. Tsotsis & S.M. Lee, « Long-term thermo-oxidative aging in composite materials: failure mechanisms », *Comp. Sci. and Techn.*, 58, 355 (1998).
- [12] D.A. Scola & J.H. Vontell, « Mechanical properties and mechanism of the degradation process of 316°C isothermally aged graphite fiber/PMR-15 composites », *Polym. Eng. and Sci.*, 31 (1), 6 (1991).
- [13] J.D. Nam & J.C. Seferis, « Anisotropic thermo-oxidative stability of carbon fiber reinforced polymeric composites », *SAMPE Quart.*, 24 (1), 10 (1992).
- [14] I.M. Salin & J.C. Seferis, « Anisotropic effects in thermogravimetry of polymeric composites », *J. of Polym. Sci.*, 31, 1019 (1993).
- [15] W.B. Alston, « Characterization of PMR-15 polyimide resin composition in thermo-oxidatively exposed graphite fiber composites », *12th Nat. SAMPE Techn. Conf., SAMPE J.*, 5 (1980).
- [16] P.R. Young & A.C. Chang, « FTIR characterization of thermally cycled PMR-15 composites », *33rd Int. SAMPE Symp. & Exhib.*, 538 (1988).
- [17] K.N. Street, A.J. Russel & F. Bonsang, « Thermal damage effects on delamination toughness of a graphite/epoxy composite », *Comp. Sci. and Techn.*, 32, 1 (1988).
- [18] D.A. Scola, B.L. Laube & J.H. Vontell, « Interface characteristics of isothermally aged high temperature graphite fiber/PMR-15 composites » in « Controlled interphases in composite materials », *3rd Int. Conf. on Comp. Interfaces (ICCI-III)*, edited by H. Ishida, Elsevier, New-York, 17 (1990).

- [19] M.S. Madhukar, K.J. Bowles & D.S. Papadopoulos, « Thermo-oxidative stability and fiber surface modification effects on the inplane shear properties of graphite/PMR-15 composites », *J. of Comp. Mat.*, 31 (6), 596 (1997).
- [20] I. Jangchud, R.K. Eby, A.M. Serrano & M.A. Meador, « Studies of PAN-based carbon fiber surfaces: their influence on interfacial bonding with PMR-15 polyimide and composite thermo-oxidative stability », *J. of Adv. Mat.*, 19 (1996).
- [21] K.J. Bowles, M. Madhukar, D.S. Papadopoulos, L. Inghram & L. McCorkle, « The effect of fiber surface modification and thermal aging on composite toughness and its measurement », *J. of Comp. Mat.*, 31 (6), 552 (1997).
- [22] J.-P. Favre, H. Levadoux, T. Ochin & J. Cinquin, « Vieillissement des composites à matrice organique aux températures moyennes. Un premier bilan », *10^{èmes} Jour. Nat. sur les Comp. (JNC-10)*, edited by D. Baptiste & A. Vautrin, AMAC, Paris, 1, 205 (1996).
- [23] R.A. Buny, « Predicting the durability of high temperature composite materials », *ANTEC'90*, 1286 (1990).
- [24] J.R. MacCallum, « Thermogravimetric analysis of polymers for assessing thermal degradation », *Thermochimica Acta*, 96, 275 (1985).
- [25] C.A. Arnold & R.K. Maskell, « Assessing the thermal stability of high performance polymers », *36th Int. SAMPE Symp.*, *SAMPE J.*, 1135 (1991).
- [26] F. Jones & Z. Xiang, « Aspects of the thermal degradation of PMR-15 based composites », *3rd Eur. Conf. on Comp. Mat. (ECCM-3)*, Elsevier, Bordeaux (1986).
- [27] K.J. Bowles « A thermally modified polymer matrix composite material with structural integrity to 371°C », *20th Int. SAMPE Techn. Conf.*, *SAMPE J.*, 552 (1988).

- [28] K.J. Bowles & G. Nowak, « Thermo-oxydative stability studies of Celion 6000/PMR-15 unidirectional composites, PMR-15 and Celion 6000 fiber », *J. of Comp. Mat.*, 22 (6), 966 (1988).
- [29] K.J. Bowles, « Thermo-oxidative stability studies of PMR-15 polymer matrix composites reinforced with various continuous fibers », *SAMPE Quart.*, 21 (4), 147 (1990).
- [30] J.A. Hinkley & J.B. Nelson, « Lifetime extrapolation of PMR-15 and LaRCTM-160 graphite composites », *J. of Adv. Mat.*, 45 (1994).
- [31] C. Marceau & B. Hilaire, « Thermal ageing of PMR-15 polyimide matrix », *Polymer*, 34 (11), 2458 (1993).
- [32] B. Hilaire & J. Verdu, « Thermohydrolytic aging of the polynadimide IP960 », *Polym. & Polym. Comp.*, 3 (5), 323 (1995).
- [33] N. Reignier & B. Mortaigne « Thermal behavior of bismaleimide resin », *Polym. for Adv. Techn.*, 5, 513 (1994).
- [34] J.C. Seferis, « Aging analyses of polymer composites through time-temperature equivalence », *Progress in Durab. Anal. of Comp. Systems*, edited by Reifsnider & Cardon, Balkema, Rotterdam, 193 (1998).
- [35] L.K. Crews & H.L. McManus, « Modelling the high-temperature degradation of graphite/epoxy », *12th Techn. Conf., Proc. of the Amer. Soc. for Comp.*, Dearborn (US), 1123 (1997).
- [36] N. Régnier, M. Autran, D. Chevallier & B. Mortaigne « Effet de la dégradation thermo-oxydative sur les propriétés mécaniques des composites à matrice époxyde et époxy-cyanate », *11^{èmes} Jour. Nat. sur les Comp. (JNC-11)*, edited by J. Lamon & D. Baptiste, AMAC, Arcachon, 1, 217 (1997).

- [37] J.B. Nelson, « Thermal ageing of graphite/polyimide composites », in « Long-term behaviour of composites », *ASTM STP-813*, edited by T.K. O'Brien, Philadelphia, 206 (1983).
- [38] K.J. Bowles & A. Meyers, « Specimen geometry effects on graphite/PMR-15 composites during thermo-oxidative aging », *31st Int. SAMPE Symp., SAMPE J.*, edited by J.L.B. & R. Dunaetz, 1285 (1986).
- [39] I.R. Salin & J.C. Seferis « Mass transfer effects in degradation of bismaleimide matrix composite », *J. of Appl. Polym. Sci.*, 62, 1023 (1996).
- [40] D.W. Van Krevelen & P.J. Hoftyzer, « Properties of Polymers. Their estimation and correlation with chemical structure », Elsevier, Amsterdam (1976).
- [41] M.-S. Wong, A. Skontorp & S.-S. Wang, « Thermal oxidation of carbon fibers and carbon-fiber reinforced high-temperature polyimide composite at elevated temperatures » in « Viscoelasticity and high-temperature effects II », *9th Techn. Conf., Proc. of the Amer. Soc. Comp.*, Technomic, Lancaster, 458 (1994).
- [42] A. Skontorp, M.-S. Wong & S.-S. Wang, « High-temperature anisotropic thermal oxidation of carbon fiber reinforced polyimide composites : theory and experiment », *10th Int. Conf. on Comp. Mat. (ICCM-10)*, 4, 375 (1995).
- [43] R.A Cunningham & H.L. McManus, « Coupled diffusion-reaction models for predicting the distribution of degradation in polymer matrix composites », *Proc. of the ASME Aerospace Division*, ASME, 52, 353 (1996).
- [44] H.L. McManus & R.A. Cunningham, « Materials and mechanics analyses of durability tests for high-temperature polymer matrix composites » in « High temperature and environmental effects on polymeric composites : 2nd volume », *ASTM STP 1302*, edited by T.S. Gates & A.-H. Zureick, Amer. Soc. for Test. and Mat., 1 (1997).

- [45] G.C. Furneaux, K.J. Ledbury & A. Davis, « Photo-oxidation of thick polymer samples – Part I : The variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene », *Polym. Degrad. and Stab.*, 3, 431 (1981).
- [46] A.V. Cunliffe & A. Davis, « Photo-oxidation of thick polymer samples –Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins », *Polym. Deg. and Stab.*, 4, 17 (1982).
- [47] T. Segushi, S. Hashimoto, K. Arakawa, W. Hayakawa, W. Kawakami & I. Kuriyama, « Radiation induced oxidative degradation of polymers. I : Oxidation region in polymer films irradiated in oxygen under pressure », *Radiat. Phys. Chem.*, 17 (4), 195 (1981).
- [48] J.L. Bolland & G. Gee, « Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials. II. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation », *Trans. Far. Soc.*, 42, 244 (1946).
- [49] L. Reich & S. Stivala, « Oxidation of simple hydrocarbons in the absence of inhibitors and accelerators » in « Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins, kinetics and mechanisms », edited by M. Dekker, New-York, Chap. 2, 31 (1969).
- [50] M. Le Huy, « Vieillissement du polymère : méthodes de prédiction », *Caoutchoucs & Plastiques*, 764, 63 (1997).
- [51] K.T. Gillen, J. Wise & R.L. Clough, « General solution for the basic atoxidation scheme », *Polym. Degrad. and Stab.*, 47, 149 (1995).
- [52] J.-P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobracginsky & M. Piperaud, « Précis de Matières plastiques, structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation », Nathan, Paris (1996).
- [53] L. Povermo, « Polyimide composites – Grumman application case histories », *Proc. of the 27th Nat. SAMPE Symp. & Exhib.*, 729 (1982).

- [54] C. Laurent & G. Lassourd, « Application des composites à base de résines polyimides dans le domaine stratégique et spatial », *Journée Polyimides Structuraux*, edited by A. Vautrin, AMAC, Arcueil, 1, 43 (1993).
- [55] J. Boyd, « Bismaleimide composites come of age: BMI science and applications », *SAMPE J.*, 35 (6), 13 (1999).
- [56] H.D. Stenzenberger, « High-temperature composites from bismaleimide resins: a binder concept », *Appl. Polym. Symp.*, 31, 91 (1977).
- [57] A. Nagai, A. Takahashi, M. Suzuki, J. Katagiri & A. Mukoh, « Thermal behavior and cured products of mixtures of two different bismaleimides », *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2241 (1990).
- [58] M.F. Grenier-Loustalot & L. Da Cunha, « Eutectic mixture of two bismaleimide monomers : thermal and mechanistic study in the molten state », *Polymer*, 38 (26), 6303 (1997).
- [59] I.K. Varma & R. Tiwari, « Thermal characterization of bismaleimide blends », *J. of Thermal Analysis*, 32, 1023 (1987).
- [60] H.D. Stenzenberger, W. Roemer, M. Herzog, S. Pierce, M. Canning & K. Fear, « The development of tough bismaleimide resins », *31st Int. SAMPE Symp.*, 920 (1986).
- [61] L.V. Yudina, V.S. Levshanov & S.A. Dolmatov, « Analysis, by IR spectroscopy, of thermosetting polyimides based on bismaleimides and aromatic diamines », *Int. Polym. Sci. And Techn.*, 11 (1), T/18 (1984).
- [62] A.C. Lind & C.G. Fry, « Solid-state ^{13}C NMR study of bismaleimide curing », *Proc. Polym. Mater. Sci. Eng.*, 59, 466 (1988).

- [63] C. Di Giulio, M. Gautier & B. Jasse, « Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization of aromatic bismaleimide resin cure states », *J. of Appl. Polym. Sci.*, 29, 1771 (1984).
- [64] L.M. Tung & al., *Amer.Chem. Soc. Polym. Mater. Sci.*, 52, 39 (1985).
- [65] D.A. Scola & D.J. Parker « Fracture toughness of bismaleimide and other resin systems », *ANTEC'85*, 399 (1985).
- [66] S. Zahir, M.A. Chaudhari & J. King, « Novel high temperature resins based on bis(4-maleimido-phenyl)methane » *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 25, 141 (1989).
- [67] J.J. King, M. Chaudhari, S. Zahir, « A new bismaleimide system for high performance applications », *Proc. of the 29th Nat. SAMPE Symp.*, 392 (1984).
- [68] R.J. Morgan, R.J. Jurek, A. Yen & T. Donnellan, « Toughening procedures, processing and performance of bismaleimide-carbon fibre composites », *Polymer*, 34 (4), 835 (1993).
- [69] Z. Baoyan, L. Ping & C. Xiangbao, « Studies of modified bismaleimide resins- Part I: The influence of resin composition on thermal and impact properties », *J. of Mat. Sci.*, 33, 5683 (1998).
- [70] P. Mison & B. Sillion, « Thermosetting oligomers containing maleimides and nadimides end-groups », *Adv. in Polym. Sci.*, 140, 137 (1999).
- [71] H.A. Newey, réf. (29) in « Epoxy Resins, Chemistry and Technology », edited by C.A. May & Y. Tanaka, Marcel Dekker., New-York, 141 (1973).
- [72] L. Shechter, J. Wynstra & R.P. Kurkky, « Glycidyl ether reactions with amines », *Ind. Eng. Chem.*, 48 (1), 94 (1956).

- [73] C.A. Byrne, G.L. Hagnauer & N.S. Schneider, « Effects of variation in composition and temperature on the amine cure of an epoxy resin model system », *Polym. Compos.*, 4 (4), 206 (1983).
- [74] T.K. Kwei, *J. Polym. Sci.*, Part A, 1, 2977 (1963).
- [75] M.F. Grenier-Loustalot & P. Grenier, « Reaction epoxy-amine: Suivi du mécanisme réactionnel de la cinétique par RMN ^{13}C , ^{15}N et HPLC », *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 4011 (1984).
- [76] K. Dusek & M. Bleha, « Curing of epoxide resins: Model reactions of curing with amines », *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 2393 (1977).
- [77] C.C. Riccardi, J. Dupuy & R.J.J. Williams, « A simple model to explain the complex kinetic behavior of epoxy/anhydride systems », *J. Appl. Polym. Sci. - Part B Polymer Physics*, 37 (19), 2799 (1999).
- [78] Jr Lunak, thèse de doctorat, Charles University, Prague (1983).
- [79] R.J. Morgan, J.A. Happe & E.T. Mones, *Proc. of 28th Nat. SAMPE Symp.*, Anaheim, 596 (1983).
- [80] A.-J. Attias, « Etude des mécanismes de la réticulation et analyse de la structure de la résine époxy TGMDA/DDS », thèse de doctorat, Université de Paris 6, Paris (1988).
- [81] J.C. Phelan, C.S.P. Sung « Cure characterization of a bismaleimide/diallyl bisphenol-A resin by fluorescence, UV, and FTIR spectroscopy », 425.
- [82] H.C. Beachell & D.L. Beck, « Thermal oxidation of deuterated polypropylenes », *J. Polym. Sci. : Part A*, 3, 457 (1965).

- [83] S.W. Benson, « Effects of resonance and structure on the thermochemistry of organic peroxy radicals and the kinetics of combustion reaction », *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (5), 972 (1965).
- [84] Y. Kamiya & E. Niki, « Aspects of degradation and stabilization of polymers », edited by H.H.G. Jellinek, Elsevier, Amsterdam, (1978).
- [85] S. Didier, J.M. Rey, P. Pallier & A.R. Bunsell « Helium permeation in composite materials for cryogenic application », *Cryogenics*, 38, 135 (1998).
- [86] C.H. Shen & G.S. Springer « Moisture absorption of composite materials », *J. Comp. Mat.*, 10, 2 (1976).
- [87] K. Kondo & T. Taki « Moisture diffusivity of unidirectional composites », *J. Comp. Mat.*, 16, 82 (1982).
- [88] S.L. Madorsky, « Thermal degradation of organic polymers », edited by H.F. Mark & E.H. Immergut, Interscience, New-York, (1964).
- [89] S.W. Benson, « Kinetics of pyrolysis of alkyl hydroperoxides and their O-O bond dissociation energies », *J. Chem. Phys.*, 40 (4), 1007 (1964).
- [90] L. Audouin, V. Gueguen, A. Tcharkhtchi & J. Verdu, « “Close Loop” mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation », *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 33, 921 (1995).
- [91] N. Uri, in « Autoxidation and antioxydants », edited by W.O. Lundberg,, Interscience, New-York, 1 (Chapter 2), 88 (1961).
- [92] S. Giancaterina, , « Revêtements céramiques sur PEEK : élaboration, caractérisation et étude de propriétés photoprotectrices », thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (2000).

- [93] L. Achimsky, « Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène », thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1996).
- [94] J.C.W. Chien & C.R. Boss, « Polymer reactions. V- Kinetics of autoxidation of polypropylene », *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 5, 3091 (1967).
- [95] J.C.W. Chien & H. Jabloner, « Polymer reactions. IV- Thermal decomposition of polypropylene hydroperoxides », *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 6, 393 (1968).
- [96] N.V. Zolotova & E.T Denisov, « Mechanism of propagation and degenerate chain branching in the oxidation of polypropylene and polyethylene », *J. Polym. Sci. : Part A-1*, 9, 3311 (1971).
- [97] J. Verdu, « Vieillissement des plastiques », Afnor Technique, Paris, 174 (1984).
- [98] L. Matisova-Rychla, J. Rychly, J. Verdu, L. Audouin & K. Csomorova, « Chemiluminescence and thermogravimetric study of thermal oxidation of polypropylene », *Polym. Deg. & Stab.*, 49 (1), 51 (1995).
- [99] J. Verdu, « On the autoaccelerated character of the branched oxidation of polyolefins », *Macromol. Symp.*, 115, 116 (1997).
- [100] C. Joly, S. Goizet, J.C. Schrotter, J. Sanchez & M. Escoubes, « Sol-gel polyimide – silica composite membrane: gas transport properties » *J. of Membrane Sci.*, 130, 63 (1997).
- [101] W.J. Koros, G.K. Fleming, S.M. Jordan, T.H. Kim & H.H. Hoehn, *Prog. Polym. Sci.*, 13, 339 (1988).
- [102] T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husch & K.C. O'Brien, « Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides », *J. of Membrane Sci.*, 37, 45 (1988).

[103] C. Damian-Pellissier, « Réseaux polyépoxydes utilisés pour l'enrobage des déchets radioactifs : analyse du vieillissement en conditions de stockage et effets sur les propriétés diffusionnelles des matériaux », thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon (1999).

[104] J.N. Dewas & J.-P. Favre, « Prevision of CFRP moisture absorption from data on neat resin », *Proc. of the 5th Int. Conf. on Comp. Mat. (ICCM-5)*, (1985).

[105] S. Verdu & J. Verdu, « A new kinetic model for polypropylene thermal oxidation at moderate temperatures », *Macromolecules*, 30, 2262 (1997).

RESUME

Ce travail traite de la modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux composites à matrice organique utilisés dans le secteur aéronautique. Deux matrices, respectivement de type poly(bismaléimide) et époxyde réticulée par des amines, ainsi que leur composite unidirectionnel correspondant renforcé par des fibres de carbone, ont été étudiés entre 150 et 240°C. Le but de cette étude est de prédire avec le moins d'empirisme possible les pertes de masse et les épaisseurs de couche oxydée à partir d'un modèle cinétique de diffusion/réaction. Pour modéliser la consommation d'oxygène, nous avons utilisé un schéma mécanistique dérivé du schéma «standard» d'oxydation en chaîne radicalaire. Nous nous sommes placés dans l'hypothèse de l'état stationnaire et nous avons supposé que l'étape d'amorçage résulte essentiellement de la décomposition des hydroperoxydes. L'utilisation d'un tel schéma, sans faire les approximations classiques telles que l'existence d'une relation mathématique entre les constantes de vitesse de terminaison ou des longues chaînes cinétiques, constitue la principale innovation de ce travail. Cependant, d'autres innovations telles que la consommation du substrat ou l'effet de stabilisation de la fibre de carbone ont aussi été avancées. Les résultats ont été vérifiés à partir de : l'allure des courbes de variation de masse de films minces (typiquement 50µm d'épaisseur), les valeurs de perte de masse d'échantillons épais (oxydation hétérogène) et les mesures des épaisseurs de couche oxydée effectuées de différentes manières. L'accord entre la théorie et l'expérience est excellent pour le poly(bismaléimide) et n'est pas aussi bon que souhaité mais reste acceptable dans le cas de l'époxy pour lequel le comportement en gravimétrie ne peut pas être correctement décrit à l'aide du schéma standard.

Mots clés :

Poly(bismaléimide), époxy, fibre de carbone, composite, thermo-oxydation, modélisation cinétique, contrôle par la diffusion, couche oxydée.

ABSTRACT

This work deals with the kinetic modelling of the thermal oxidation of organic composites used in aerospace applications. Two matrices, respectively poly(bismaleimide) and amine crosslinked epoxy, and the corresponding unidirectional carbon fibre composites, were studied in the 150-240°C temperature range. The aim of this work is to predict by a nonempirical way the mass losses and thicknesses of oxidised layer using a diffusion/reaction coupled equation. To model oxygen consumption, we have used a kinetic scheme derived from the "standard" radical chain oxidation mechanistic scheme using the assumption of stationary state and assuming that initiation results essentially from hydroperoxide decomposition. The use of such a scheme without the classical approximations relative to interrelations between termination rate constants or long kinetic chain length, is the main innovation of this study. However, other innovations relative to the substrate consumption or the stabilising effect of carbon fibre were also made. The results were checked from: the shape of mass variation curves for thin samples (typically 50µm thick), the mass loss values for bulk (heterogeneously degraded) samples and measurements of the thickness of the oxidised layer by various methods. The agreement between theory and experiments is excellent in the case of poly(bismaleimide) and not so good but acceptable in the case of epoxy for which the gravimetric behaviour cannot be well described by the standard scheme.

Keywords :

Poly(bismaleimide), epoxy, carbon fibre, composite, thermal oxidation, kinetic modelling, diffusion control, oxidised layer.