



**HAL**  
open science

# Etude du vieillissement thermique d'un jonc pultrudé en matériau composite

Maéva Serror

► **To cite this version:**

Maéva Serror. Etude du vieillissement thermique d'un jonc pultrudé en matériau composite. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013. Français. NNT : 2013ENAM0042 . tel-02612214

**HAL Id: tel-02612214**

**<https://pastel.hal.science/tel-02612214>**

Submitted on 19 May 2020

**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 doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité “ Mécanique - Matériaux ”**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Maéva SERROR-MIMOUN**

le 18 Octobre 2013

## **ETUDE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE D'UN JONC PULTRUDÉ EN MATÉRIAU COMPOSITE**

**(CONFIDENTIEL 5 ANS)**

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Co-encadrement de la thèse : **Jean-François LARCHÉ**

### **Jury**

<b>M. Jean-Luc GARDETTE</b>	Professeur, Institut ICCF, Université Blaise Pascal	Rapporteur
<b>M. Frédéric JACQUEMIN</b>	Professeur, Institut de Recherche GeM, Université de Nantes	Rapporteur
<b>Mme Sylvie CASTAGNET</b>	Chargée de Recherche, HDR, Institut P', Université de Poitiers	Examineur
<b>M. Jean-Pierre HABAS</b>	Professeur, Institut ICGM, Université de Montpellier	Président
<b>M. Lucien LAIARINANDRASANA</b>	Maître de Recherche, HDR, Centre des Matériaux, Mines ParisTech	Examineur
<b>M. Jean-François LARCHÉ</b>	Docteur, Nexans, Lyon	Examineur
<b>M. Xavier COLIN</b>	Professeur, Laboratoire PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examineur

---

# Remerciements

---

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) des Arts et Métiers ParisTech, en collaboration avec le Centre de Recherche de NEXANS à Lyon, dans le cadre d'une thèse CIFRE.

Je tiens à remercier tout d'abord Gilles REGNIER, directeur du PIMM et Thomas HAEHNER, directeur du Centre de Recherche de NEXANS, de m'avoir accueillie dans leurs équipes et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour réaliser cette étude.

Je voudrais remercier sincèrement Jean-Pierre HABAS pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Jean-Luc GARDETTE et Frédéric JACQUEMIN pour avoir contribué à l'examen de cette thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont à mon directeur de thèse Xavier COLIN. J'ai énormément appris à ses côtés. Je le remercie particulièrement pour sa disponibilité, sa patience ainsi que pour les nombreuses discussions souvent animées que l'on a eues ensemble. Je remercie chaleureusement Jean-François LARCHÉ pour sa disponibilité constante au cours de cette thèse et ses conseils avisés lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce travail, grâce à leurs supports matériel et humain, tant au PIMM qu'au Centre de Recherche de NEXANS. Je remercie Jean-Marie HIVER pour le temps consacré à réaliser les clichés de tomographie X. Merci également à Lucien LAIARINANDRASANA pour sa contribution à cette étude. Merci à Isabelle DERUE du PIMM pour les essais de DVS, à Daphné MERLE et Anne-Gaëlle ALEXANDRE pour leur aide au laboratoire du NRC.

Merci au personnel du PIMM, pour les moments studieux et moins studieux passés ensemble. Je remercie Odile pour son aide constante dans les tâches administratives à réaliser.

J'encourage à cette occasion Mouna, Matthieu et Alexandre qui soutiennent bientôt leurs thèses respectives. Merci à Octavie et Marion pour les déjeuners « santé-avocat » en leur compagnie, sans oublier les parties de Dobble et les matchs de ping-pong endiablés avec Christophe.

J'exprime ma profonde gratitude à toute ma famille qui m'a accompagnée tout au long de cette aventure, en m'encourageant dans les moments de doutes. Enfin, je remercie mon mari, Jérémy, qui partage ma vie depuis un an et qui a appris ce qu'étaient une époxy-anhydride et un composite en un temps record. Je le remercie pour son soutien et sa présence de chaque instant, merci d'être toujours là pour moi.



---

# Sommaire

---

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I. Etude bibliographique</b>	<b>9</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>9</b>
<b>2. Matrices époxy-anhydride</b>	<b>9</b>
a. Mécanisme de réticulation	9
b. Instabilités thermiques	13
<b>3. Vieillissement thermique des matériaux composites</b>	<b>19</b>
a. Généralités	19
b. La thermolyse et ses conséquences	21
c. La thermo-oxydation et ses conséquences	23
d. Diffusion d'oxygène dans les matériaux composites	25
e. Conséquences de la thermolyse et thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques	27
f. Modélisation de la thermo-oxydation	30
<b>4. Conclusion</b>	<b>38</b>
<b>Chapitre II. Matériaux et techniques d'analyse</b>	<b>41</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>41</b>
<b>2. Matériaux</b>	<b>41</b>
a. Matériaux composites : NE29 et NE42	41
b. Mise en œuvre des matériaux composites	42
c. Microstructure des matériaux composites	44
d. Propriétés initiales des matériaux composites	45
e. Matrice époxy-anhydride	46
f. Propriétés initiales des matrices pures	49
<b>3. Procédures expérimentales</b>	<b>50</b>
a. Echantillonnage et conditions de vieillissement	50
b. Techniques expérimentales	50
<b>4. Conclusion</b>	<b>75</b>
<b>Chapitre III. Caractérisation physico-chimique initiale de la matrice pure</b>	<b>77</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>77</b>

<b>2. Rappel sur la structure des réseaux époxy-anhydride</b>	<b>77</b>
<b>3. Caractérisation infrarouge des monomères de départ</b>	<b>81</b>
<b>4. Suivi de la réticulation de la résine époxy par analyse IR <i>in situ</i></b>	<b>85</b>
<b>5. Réseau réel formé</b>	<b>92</b>
<b>6. Conclusion</b>	<b>94</b>
<b><i>Chapitre IV. Analyse de l'endommagement</i></b>	<b>95</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>95</b>
<b>2. Mise en évidence de l'endommagement</b>	<b>95</b>
a. Matériaux NE29	95
b. Matériaux NE42	113
c. Influence du diamètre du jonc	121
d. Effet du revêtement	123
<b>3. Proposition d'un scénario chimique pour la formation des microcavités</b>	<b>126</b>
a. Identification des composés organiques volatils (COVs)	126
b. Solubilité et diffusion des COVs	130
c. Scénario de formation des microcavités	140
<b>4. Conclusion</b>	<b>142</b>
<b><i>Chapitre V. Analyse et modélisation cinétique des mécanismes de dégradation</i></b>	<b>145</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>145</b>
<b>2. Thermolyse de la matrice pure</b>	<b>145</b>
a. Cas des films minces	145
b. Cas des plaques épaisses	157
<b>3. Thermolyse du matériau composite</b>	<b>164</b>
<b>4. Thermo-oxydation de la matrice pure</b>	<b>166</b>
a. Pertes de masse des films minces sous différentes pressions partielles d'oxygène	166
b. Effet de la température sur la vitesse de perte de masse	171
c. Modélisation cinétique de la thermo-oxydation	172
<b>5. Conclusion</b>	<b>175</b>
<b><i>Chapitre VI. Conséquences de la thermolyse sur les propriétés mécaniques. Relations structure - propriétés</i></b>	<b>177</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>177</b>

---

<b>2. Propriétés mécaniques du composite NE29</b>	<b>177</b>
a. Evolution du module d'élasticité en flexion $E$	178
b. Evolution de la contrainte à la rupture $\sigma_R$	179
c. Influence de la taille de l'endommagement sur les propriétés mécaniques	179
<b>3. Propriétés mécaniques du composite NE42</b>	<b>187</b>
a. Evolution du module d'élasticité en flexion $E$	188
b. Evolution de la contrainte à la rupture $\sigma_R$	188
c. Influence de la taille de l'endommagement sur les propriétés mécaniques	189
<b>4. Conclusion</b>	<b>191</b>
<b><i>Conclusions</i></b>	<b>193</b>
<b><i>Perspectives</i></b>	<b>197</b>
<b><i>Annexe 1</i></b>	<b>201</b>
<b><i>Annexe 2</i></b>	<b>203</b>
<b><i>Annexe 3</i></b>	<b>205</b>
<b><i>Références bibliographiques</i></b>	<b>207</b>

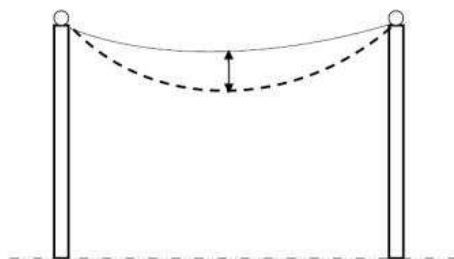




## Introduction

La consommation en énergie électrique s'accroît au fil des années, faisant face au besoin grandissant des populations. Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), celle-ci devrait connaître une hausse de 45% entre 2006 et 2030. Cette demande croissante en énergie nécessite une réponse en matière d'installations électriques, en particulier les lignes à haute tension qui acheminent l'électricité. Les « pics de consommation » observés lors des périodes de grand froid dévoilent les limites des installations actuelles. Afin de répondre à cette demande, plusieurs solutions peuvent être envisagées et critiquées :

- La construction de nouveaux ouvrages aériens permettraient de développer le réseau de transport d'électricité. Cependant, cette solution ne peut être envisagée en raison du coût de ces nouvelles installations et du refus d'ajouter de nouvelles lignes électriques dans le paysage européen.
- L'augmentation de la puissance de transit au sein des lignes actuelles permettrait d'augmenter la quantité d'électricité délivrée. Cependant, cette augmentation conduit, par effet Joule, à une augmentation de la température des lignes. Cette élévation de la température entraîne une dilatation importante du câble, qui se traduit par une augmentation non désirée de la flèche des lignes (Figure 1).



**Figure 1. Augmentation de la flèche d'une ligne électrique due à la dilatation de son câble.**

Les distributeurs d'électricité sont donc à la recherche de solutions techniques innovantes leur permettant d'augmenter la puissance de transit au sein des lignes actuelles sans augmenter la flèche.

Depuis une dizaine d'années, les industriels spécialisés dans les systèmes de câblage ont relevé ce défi scientifique et technique, tant en France qu'à l'étranger, en proposant une solution

technique innovante. Elle consiste en un câble en aluminium renforcé par un jonc pultrudé en matériau composite à matrice organique (Figure 2).



**Figure 2. Câble en aluminium renforcé par un jonc en matériau composite (NEXANS).**

Ce choix n'est pas fortuit puisque les matériaux composites sont reconnus depuis longtemps pour leurs hautes propriétés mécaniques spécifiques (propriété mécanique divisée par la densité du matériau) et leur faible coefficient de dilatation thermique. Cependant, cette solution ne sera retenue que si la tenue à long terme (pendant une durée d'au moins 50 ans) du jonc est clairement démontrée.

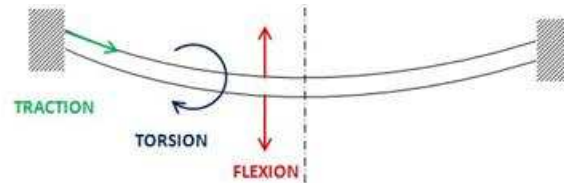
En conditions normales de fonctionnement, la température des lignes électriques aériennes actuelles est de l'ordre de 80-90°C. Cependant, en augmentant la puissance de transit, celle-ci passerait à 150°C et, pendant les opérations de maintenance, des pics jusqu'à des températures de l'ordre de 220°C pourraient être enregistrés. Typiquement, le cahier des charges pour l'utilisation de tels matériaux requiert une durée de vie de 50 ans à 150°C et une tenue 800 heures à 220°C. A ces températures, les fibres céramiques (verre et carbone) sont stables [1]. On s'attend donc à ce que le jonc périsse par vieillissement thermique de la matrice organique. Deux types de vieillissement chimique peuvent alors coexister [2, 3] :

- La thermolyse, c'est-à-dire la décomposition thermique de groupes d'atomes instables (en l'absence ou en présence d'oxygène),
- Et l'oxydation des carbones portant les hydrogènes les plus labiles.

A cette dégradation chimique, s'ajoutent les effets du chargement mécanique. Quatre modes de chargement mécaniques différents devront être considérés, comme le présente la Figure 3 :

- Entre deux pylonnes, bien que tendu en permanence, le câble est fléchi sous l'action de son propre poids. Il subit donc un fluage ;
- Au niveau des pylonnes, le câble est maintenu courbé suivant un rayon de courbure préalablement défini dans le cahier des charges. Il subit donc une flexion.

- En hiver, le vent et le gel peuvent conduire à des chargements en torsion du câble : le gel se dépose du côté où souffle le vent, et par l'effet de son point, provoque une rotation du câble.
- Enfin, le câble est soumis à de la fatigue éolienne (vibrations) au cours de son fonctionnement.



**Figure 3. Sollicitation mécanique du câble électrique en fonctionnement.**

L'objectif visé de cette étude est la prédiction de la durée de vie d'un jonc en matériau composite élaboré par NEXANS et visant à renforcer les câbles électriques des lignes aériennes haute tension. Une caractérisation multi-échelle de la matrice organique avant et après vieillissement thermique permettra de suivre l'évolution de son état structural et de proposer des mécanismes de dégradation. Les conséquences de cette dégradation sur la microstructure et les propriétés du matériau composite seront ensuite analysées à différentes échelles d'observation.

Ce mémoire sera divisé en six chapitres. Tout d'abord, un chapitre bibliographique s'intéressera principalement aux matrices époxy-anhydride (leurs mécanismes de réticulation et leurs instabilités thermiques) ainsi qu'à leurs matériaux composites à fibres de carbone (leurs modes de vieillissement et leurs conséquences). Ce premier chapitre se terminera par un rapide survol des modèles cinétiques développés ces dernières décennies pour prédire la durée de vie des matériaux composites. Les matériaux et les techniques expérimentales utilisés dans cette étude seront présentés dans le deuxième chapitre. Elles permettront de caractériser les matériaux composites après fabrication pour connaître leur état structural avant vieillissement. Le troisième chapitre sera consacré à l'élucidation du mécanisme de réticulation de la matrice organique pour connaître son état structural avant vieillissement. La connaissance de cet état initial (concentrations des principaux groupes chimiques du réseau époxy) nous permettra de définir, par la suite, les conditions initiales du modèle cinétique. Le quatrième chapitre sera consacré à l'analyse de l'endommagement généré par le vieillissement thermique dans la matrice pure du matériau composite. L'analyse et la modélisation cinétique des mécanismes de dégradation de la matrice feront l'objet du cinquième chapitre. Quant au dernier chapitre, il détaillera les conséquences du vieillissement thermique sur les performances thermomécaniques du matériau composite et débouchera sur la proposition de relations structure-propriétés.



# Chapitre I. Etude bibliographique

## 1. Introduction

Dans ce chapitre bibliographique, nous allons tout d'abord nous intéresser à la matrice du matériau composite de cette étude, à savoir la matrice époxy-anhydride. Un état de l'art non-exhaustif portera sur la réticulation des matrices époxy-anhydride, afin de comprendre comment réagissent ces deux monomères et à quels types de réseaux macromoléculaires ils conduisent, mais aussi sur le vieillissement thermique des matériaux composites. Ces éléments de réponses nous amèneront, par la suite, à définir de façon rigoureuse la structure du réseau macromoléculaire constituant la matrice du matériau composite. Ils nous permettront aussi de savoir comment le vieillissement thermique des matériaux est appréhendé dans la littérature en termes de schéma mécanistique, comment il modifie leurs propriétés d'usage et comment il est modélisé pour tenter de prédire, au final, leur durée de vie.

## 2. Matrices époxy-anhydride

### a. Mécanisme de réticulation

Le mécanisme de réticulation entre une fonction époxy et une fonction anhydride a été étudié depuis les années 50 dans la littérature, mais il n'existe pas encore de consensus général sur ce mécanisme. La connaissance précise de ce mécanisme (catalysée ou non) permettra, par la suite, d'appréhender de façon pertinente la structure du réseau tridimensionnel formé.

Les travaux de Fisch et Hoffman [4, 5] sur la réticulation des résines époxy-anhydride présentent les réactions entre fonctions anhydride, époxy et hydroxyle (résultant de la réaction de l'époxy). Le Schéma 1 présente ces réactions.

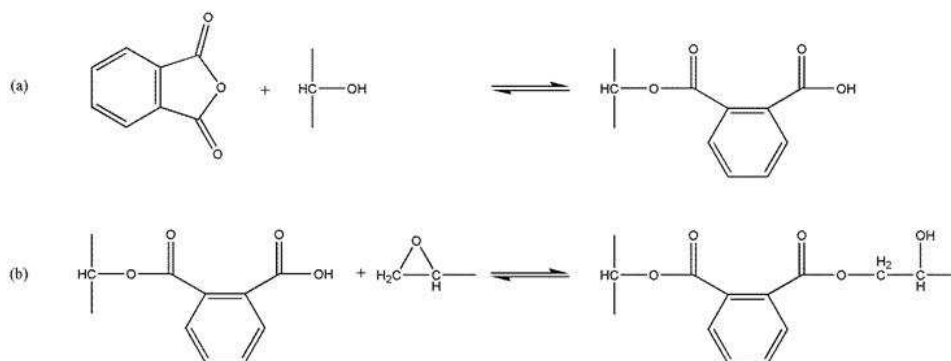


Schéma 1. Mécanisme de réaction entre un anhydride, un hydroxyle et une époxy.

L'anhydride (ici phtalique) réagit tout d'abord avec un groupement hydroxyle pour former un monoester (Schéma 1(a)). L'acide carboxylique ainsi formé peut réagir avec une fonction époxy pour donner un diester et un nouveau groupement hydroxyle (Schéma 1(b)) qui, à son tour, peut réagir avec un autre anhydride. D'après ces réactions, le réseau macromoléculaire sera exclusivement constitué de fonctions diester.

Cette séquence de réactions a été confirmée expérimentalement par différents auteurs, notamment par analyse infrarouge (IR) où la formation de monoester en (a) a été mise en évidence [6-8]. La présence d'hydroxyle, même en faible concentration, suffit à amorcer la réaction. Notons également le caractère équilibré de la réaction (a) du Schéma 1. L'anhydride peut se condenser et s'évaporer [9, 10], d'où la formation d'un système non stœchiométrique où l'époxy est en excès.

Fisch et al. [7, 8] ont également démontré que les époxy peuvent réagir ensemble par homopolymérisation lorsqu'elles sont présentes en excès dans le milieu. Cette réaction secondaire a été mise en évidence par le suivi des concentrations des différents groupements chimiques pendant la réaction de réticulation. En effet, la concentration en groupements époxy diminue plus rapidement que n'augmente celle des diesters formés. L'homopolymérisation a lieu préférentiellement à haute température et conduit à la formation d'éther au sein du réseau macromoléculaire comme présenté au Schéma 2.

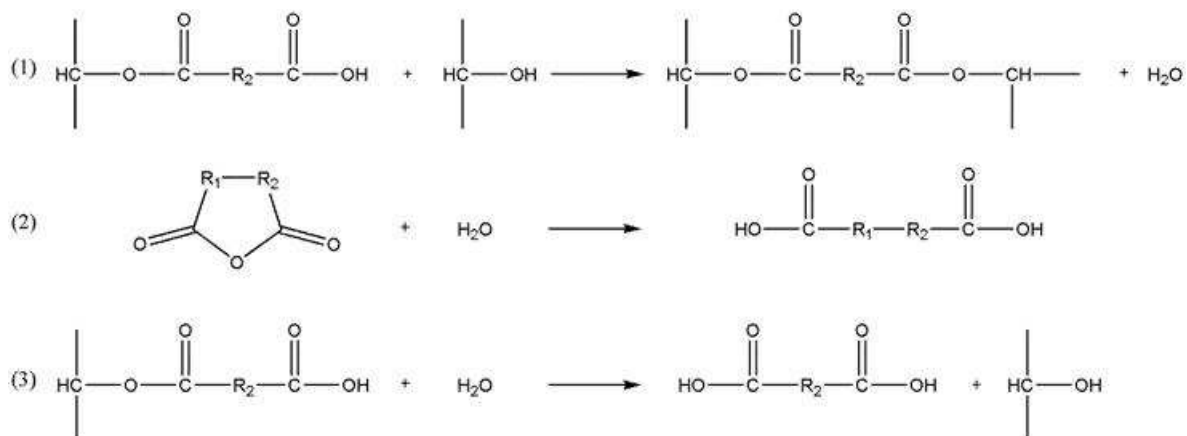
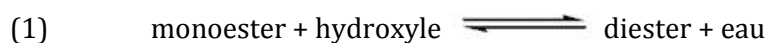


**Schéma 2. Homopolymérisation de groupements époxy conduisant à la formation d'éther.**

D'après cette réaction, le groupe époxy est consommé tandis que la concentration en alcool demeure constante. Cette réaction conduit à une masse molaire entre nœuds plus faible que dans le cas d'une réaction entre anhydride et hydroxyle, puisque le segment oxyméthylène -O-CH<sub>2</sub>- est remplacé par un segment plus long -O-CO-R-CO-O-CH<sub>2</sub>- dans la chaîne.

En marge de ces réactions, que l'on pourra qualifier de « principales », des réactions secondaires peuvent coexister. A titre d'exemple, Fisch et al. en ont recensé trois [5] présentées au Schéma 3.

Le mécanisme réactionnel présenté ici pour la réaction non catalysée entre une époxy et un anhydride fait, en général, l'unanimité parmi les auteurs [5, 11, 12]. Les systèmes époxy-anhydride non catalysés ont une très faible réactivité, ils nécessitent donc d'être chauffés à haute température afin d'amorcer la réaction de réticulation.



**Schéma 3. Réactions secondaires des systèmes époxy-anhydride.**

Les bases fortes de Lewis (telles que les amines tertiaires) sont généralement employées comme catalyseur afin de réduire la température de réticulation. Selon certains auteurs [5, 13], les systèmes catalysés par une base favorisent la polyestérification au détriment de la polyétherification.

La réaction de réticulation en présence d'un catalyseur suit un mécanisme différent de celui de la réaction non-catalysée. La réaction catalysée se fait par copolymérisation (anionique) alternée et comprend trois étapes :

1. l'amorçage par la base de Lewis,
2. l'allongement de chaîne,
3. la terminaison (ou transfert de chaîne) [7, 14].

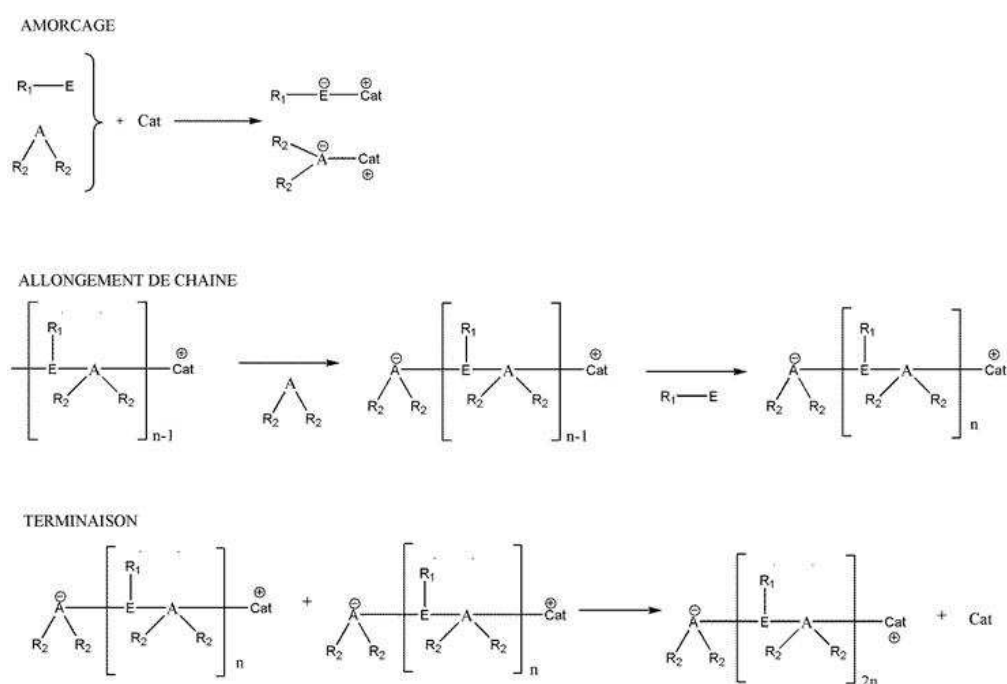
Les avis divergent quant au mécanisme réactionnel de l'étape d'amorçage. Selon certains auteurs [10, 15-19], l'amine tertiaire amorcerait la réaction en ouvrant le cycle de l'anhydride, tandis que d'autres auteurs défendent la thèse stipulant que l'amine réagirait plutôt en premier avec l'époxy [7, 20, 21].

La propagation suit l'étape d'amorçage : un monomère époxy réagit avec l'extrémité de chaîne anhydride chargée négativement. Aussitôt ouvert, le monomère époxy réagit sur un autre monomère anhydride [7, 20, 22], etc.

L'étape de terminaison ou transfert de chaîne est identique dans les deux cas. Le catalyseur est ainsi régénéré [16]. Les réactions de terminaison et de transfert de chaîne sont confirmées dans la littérature par plusieurs auteurs [13, 23], qui ont observé expérimentalement que les masses moléculaires obtenues en fin de réaction sont inférieures à celles obtenues dans le cas d'une polymérisation vivante.

Ainsi, l'étape d'amorçage n'influe en rien sur la structure finale du réseau macromoléculaire, qu'elle ouvre le cycle de l'époxy ou de l'anhydride. Ce sont le choix des monomères (et donc de leur fonctionnalité), leurs proportions relatives et les conditions opératoires (température, etc.) qui détermineront la structure du réseau final.

On peut donc conclure qu'en dépit des extrémités de chaînes différentes, les structures des réseaux macromoléculaires obtenues selon ces deux mécanismes sont identiques. Seule l'étape d'amorçage est différente. Le Schéma 4 propose un mécanisme général simplifié de cette réaction.



**Schéma 4. Mécanisme général de réaction entre l'époxy (R<sub>1</sub> - E) et l'anhydride (R<sub>2</sub> - A - R<sub>2</sub>) en présence d'un catalyseur (amine tertiaire : Cat).**

Cette séquence de réactions peut conduire à différentes structures de réseaux en fonction de la prépondérance de telle ou telle réaction et de leur stœchiométrie.

En effet, dans le cas d'un réseau idéal, c'est-à-dire stœchiométrique (r=1), les réactions secondaires sont négligées de même que la présence des groupements hydroxyle. Ainsi, on favorisera les réactions époxy-anhydride qui conduisent à la formation de liaisons ester.



En revanche, dans le cas d'un réseau non stœchiométrique en excès d'époxy ( $r < 1$ ), la réaction d'homopolymérisation a une probabilité plus grande de se produire, ce qui peut conduire à des éthers dans la chaîne et des fonctions hydroxyle et époxy non réagies aux extrémités des chaînes.

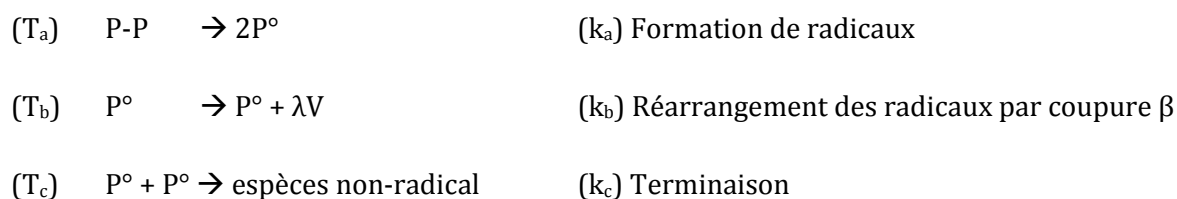
## b. Instabilités thermiques

### i. En l'absence de réactifs chimiques

En l'absence de molécules réactives dans l'environnement d'exposition (oxygène ou eau), les polymères peuvent se décomposer sous leur propre instabilité, cette dernière étant gouvernée par les facteurs thermochimiques/thermodynamiques.

Il s'agit, en général, de réactions radicalaires amorcées par la rupture des liaisons chimiques les plus faibles, c'est-à-dire ayant la plus faible énergie de dissociation du réseau macromoléculaire.

Ainsi, la thermolyse peut être décrite selon le schéma mécanistique simplifié suivant [1, 24] :

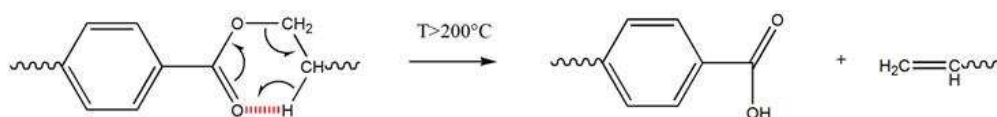


où V est un produit volatil et  $\lambda$  est son rendement dans la réaction considérée.

Le Tableau 1 présente les valeurs des énergies de dissociation des différentes liaisons chimiques [25]. Les liaisons C-C et C-H aromatiques, et les liaisons C-F sont les plus stables (énergie de dissociation  $E_D > 450 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Les polymères composés uniquement de ces types de liaisons sont donc qualifiés de « thermostables ». Les polyimides et polymères fluorés, tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont des exemples de polymères thermostables. En revanche, les liaisons C-C et C-H aliphatiques sont nettement moins stables ( $325 < E_D < 425 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Plus les carbones des liaisons C-C aliphatiques sont substitués, plus celles-ci sont instables. Ainsi, la stabilité des liaisons C-C aliphatiques varie dans l'ordre présenté au Schéma 5.

Il en résulte que les polymères avec des carbones tétrasubstitués, comme le le polyisobutylène (PIB), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou le poly- $\alpha$ -méthylstyrène (P $\alpha$ MS) sont particulièrement instables ( $E_D = 300\text{-}320 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). De même, les polymères avec des hétéroatomes dans la chaîne principale comme le polyoxyméthylène (POM), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polychlorure de vinyle (PVC) sont particulièrement instables ( $E_D = 290\text{-}340 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Cependant, la stabilité thermique globale ne dépend pas uniquement de la

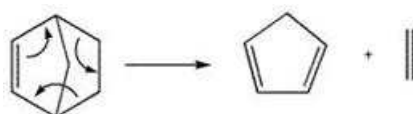




**Schéma 6. Décomposition par réarrangement moléculaire de l'ester du PET.**

- Décomposition du motif norbornène :

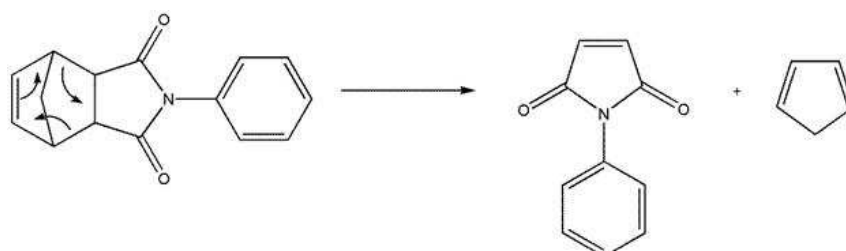
La présence d'un cycle norbornène dans la structure du réseau peut conduire à une réaction particulière des diènes pendant la post-cuisson ou le vieillissement thermique. Il s'agit de la réaction inverse de la Diels-Alder, appelée aussi rétro-Diels-Alder (RDA). Le Schéma 7 présente cette réaction dans le cas du cycle norbornène.



**Schéma 7. Décomposition du norbornène par réaction de rétro-Diels-Alder.**

En 1929, Diels-Alder [29] présente la réaction entre le furane et l'anhydride maléique et trouve que le produit de cette réaction se dissocie à son point de fusion, soit vers 125°C [30-33]. Il montre également que l'anhydride maléique se dissocie plus rapidement que les diénophiles acétyléniques. De plus, les dérivés des diènes cycliques sont moins stables que ceux des diènes acycliques, tandis que les dérivés du cyclopentadiène se décomposent plus rapidement que ceux du cyclohexadiène.

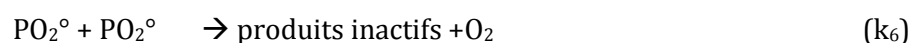
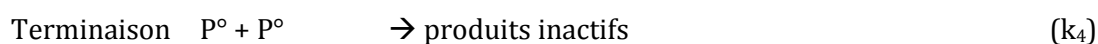
Selon Riemschneider [34], la température requise pour la décomposition est supérieure à 250°C. Cependant, il a été démontré que l'anhydride 2,3-dicarboxylique-5-norbornène se dissocie en 2,3-dimethylbutadiène et cyclopentadiène à partir de 200°C [35]. Cette réaction est mentionnée par d'autres auteurs. Wong et al. [36] démontrent qu'au cours de la polymérisation, la N-phenylnadimide subit une réaction de rétro-Diels-Alder (présentée au Schéma 8), conduisant à la formation du cyclopentadiène et d'imides maléiques (ou leurs radicaux). Ces derniers peuvent à leur tour réagir comme amorceur d'une polymérisation en chaîne.



**Schéma 8. Réaction de rétro Diels-Alder dans les polyimides [37].**

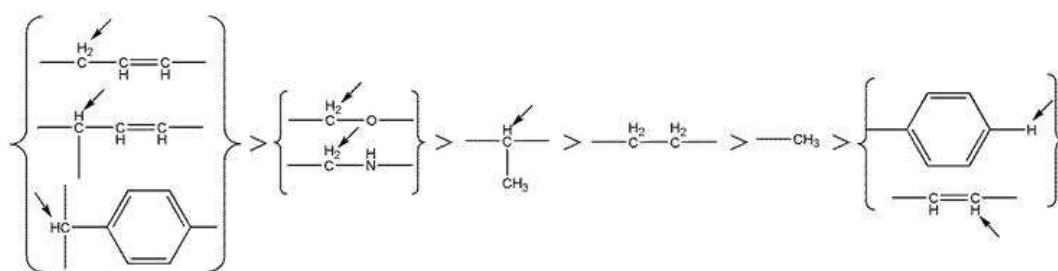
## ii. En présence d'oxygène

L'oxydabilité d'un matériau dépend de la présence de liaisons faibles comme par exemple, les peroxydes, susceptibles d'amorcer une réaction radicalaire, mais également de la facilité avec laquelle elle peut se propager, c'est-à-dire essentiellement de la présence d'atomes d'hydrogène arrachables. Bolland et al. ont proposé le schéma « standard » d'oxydation suivant [38] :



où PH représente un site privilégié d'oxydation dans le polymère considéré.

On a l'habitude de classer les liaisons C-H suivant leur sensibilité à l'oxydation, c'est-à-dire en partant de l'hydrogène le plus arrachable et en allant vers le moins arrachable [39, 40] (Schéma 9):



**Schéma 9. Classement des liaisons C-H en fonction de l'arrachabilité de l'atome d'hydrogène.**

Ce classement est en général justifié par les valeurs des énergies de dissociation des liaisons CH impliquées (Tableau 2). En effet, selon Korcek et al. [41], il existerait une relation linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse de propagation ( $\log k_3$ ) et l'énergie de dissociation ( $E_D$ ) de la liaison C-H. D'après cette théorie, dans un réseau époxy-anhydride, en l'absence de double liaison, les principaux sites oxydables seraient les groupements méthynes et méthylènes situés en position  $\alpha$  d'un hétéroatome (oxygène, azote, Schéma 10).


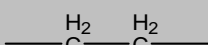

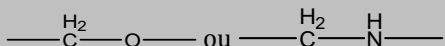
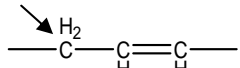
Liaisons C-H	Energie de dissociation, $E_D$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
	465
—CH <sub>3</sub>	414
	393
	378
	376
	335

Tableau 2. Ordre de grandeur des énergies de dissociation ( $E_D$ ) des différentes liaisons C-H [2].

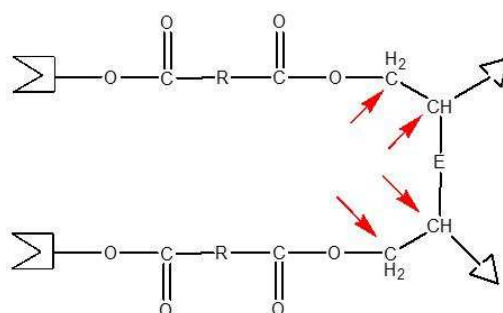
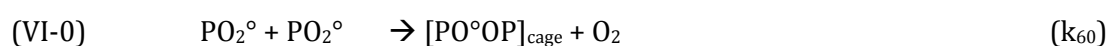
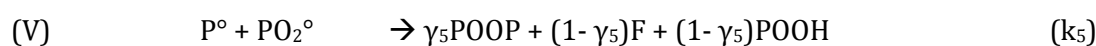
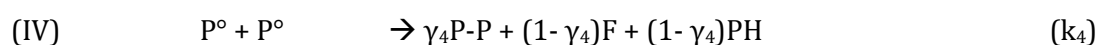
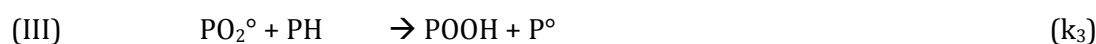
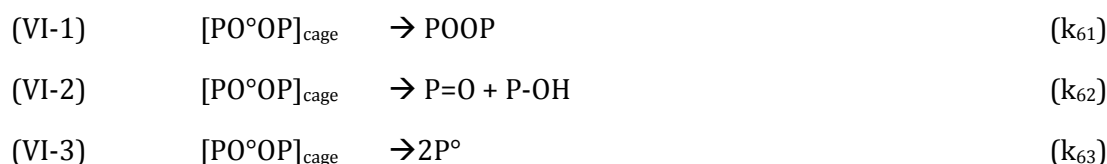


Schéma 10. Sites oxydables d'un réseau époxy-anhydride. Les lettres E et R représentent les groupes d'atomes non fonctionnels de l'époxy et l'anhydride respectivement.

On retrouve ces sites d'oxydation dans un certain nombre de polymères linéaires hydrocarbonés usuels, en particulier dans le PE (polyéthylène) et le PP (polypropylène) dont l'oxydation a fait l'objet d'une littérature abondante dans la seconde moitié du siècle dernier.

Khelidj et al. [42] ont apporté plusieurs modifications au schéma « standard » d'oxydation afin de pouvoir décrire correctement la thermo-oxydation du PE pur entre 40 et 200°C. D'après ces auteurs, le mécanisme d'oxydation des groupes méthylène s'écrirait :





Où F représente une double liaison.

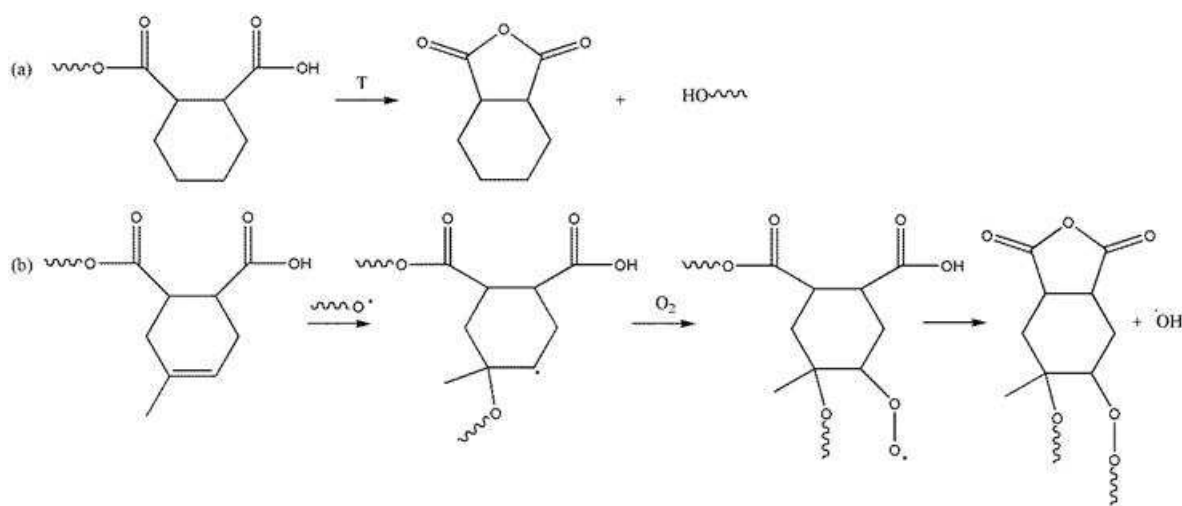
Ce schéma mécanistique présente les particularités suivantes:

- Il est amorcé par la décomposition thermique du principal produit de propagation : l'hydroperoxyde POOH qui est le produit chimique le plus instable que l'on puisse trouver dans un polymère (Tableau 1). Cet amorçage peut être uni- ou bimoléculaire selon la température étudiée.
- Ce caractère en boucle fermée est responsable de la forte auto-accélération de l'oxydation à la fin de la période d'induction.
- La terminaison des radicaux peroxyde  $PO_2^{\circ}$  n'est pas totalement efficace. Une part importante de paires de radicaux alkoxydes  $PO^{\circ}$  (~ 40% à 45°C) s'échappe de la cage pour initier de nouvelles chaînes d'oxydation.

Sarrabi et al. [43] ont montré que ce schéma mécanistique peut être utilisé pour décrire de manière satisfaisante la thermo-oxydation du PP entre 170 et 250°C. Mais, dans ce cas, ce sont les groupements méthyne qui sont les principaux sites d'oxydation. De plus, la réaction de dismutation (VI-2) entre deux radicaux peroxyde n'est plus possible à cause de la présence de groupements méthyles. Elle est donc supprimée.

Plus récemment, des tentatives de généralisation de ce schéma mécanistique à d'autres polymères linéaires méthyléniques comportant des hétéroatomes dans la chaîne carbonée, tels que les polyesters et les polyamides ont été entreprises. Il a été montré que ce schéma mécanistique reste valide pour le PET [26-28] et les polyamides aliphatiques (PA 6-6, PA 4-6, PA 6, PA 12)[44], à condition de le compléter avec des réactions supplémentaires dues à la complexité chimique de ces substrats : décomposition des groupes ester et irrégularités structurales dans le cas du PET, décomposition des groupes amide hydroxylé dans le cas des polyamides aliphatiques [45]. Cette généralisation pourrait maintenant se poursuivre sur l'ensemble des polymères méthyléniques, en particulier les réseaux époxy-diamine et époxy-anhydride. On s'attend à ce que la présence en position alpha d'hétéroatomes accélère l'oxydation des groupements méthylène et méthyne et conduise à des coupures de chaînes supplémentaires comme dans le cas des polyamides aliphatiques.

Signalons que Le Huy et al. ont étudié les mécanismes de thermolyse et thermo-oxydation de différents réseaux époxy-anhydride entre 140 et 200°C [46]. Ils ont montré une instabilité thermique des extrémités de chaînes monoester lorsque l'anhydride est saturé (HHPA). La réaction de condensation conduit à la formation d'anhydride libre, donc à une importante perte de masse. En revanche, lorsque l'anhydride est insaturé (MTHPA), la réaction de condensation est remplacée par l'addition des radicaux peroxyde sur la double liaison (c'est-à-dire que l'oxydation radicalaire prédomine). Ces réactions sont présentées au Schéma 11.



**Schéma 11. Mécanismes de condensation des extrémités de chaînes HHPA (a) et d'oxydation des extrémités de chaînes MTHPA (b) [46].**

Après s'être intéressés à la matrice du composite, et plus particulièrement aux mécanismes de réticulation et de dégradation des époxy-anhydride, nous allons à présent faire un état de l'art non exhaustif sur le vieillissement thermique des matériaux composites. Nous nous focaliserons sur les mécanismes de thermolyse et de thermo-oxydation, ainsi que sur leurs conséquences sur les propriétés d'usage.

### 3. Vieillissement thermique des matériaux composites

#### a. Généralités

Un matériau composite est généralement constitué d'un renfort et d'une matrice. Le renfort, le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La matrice, de nature organique, joue le rôle de liant et assure la transmission des efforts entre les fibres ou filaments.

Les matériaux composites à fibres de carbone ou de verre et à matrice époxy sont couramment utilisés depuis les années 60 en remplacement des structures métalliques en aéronautique et

aérospatiale [47], mais aussi dans les installations électriques [48-50]. En effet, les matériaux composites représentent une alternative intéressante aux matériaux métalliques, en raison de leurs hautes propriétés mécaniques spécifiques. Ils sont également de bons isolants électriques.

En fonction de l'utilisation qu'il en sera fait, la nature du renfort et des monomères constituant la matrice époxy peut varier.

Dans les domaines aéronautique et aérospatial (avions supersoniques, missile...), on distingue les applications à haute température et à court terme (type missile) de celles à température modérée mais à plus long terme. Par exemple, les pièces d'un avion peuvent être exposées pendant 80 000 heures (moins de 10 ans) à 120°C [47] ou 60 000 heures entre 177 et 232°C [51] suivant sa vitesse maximale de croisière.

Les matériaux composites étudiés dans cette thèse sont utilisés dans les installations électriques et plus particulièrement pour les lignes à hautes tensions, appelées OHL (*OverHead Lines*), qui doivent pouvoir fonctionner en continu (50 ans) à 150°C. En parallèle, elles doivent supporter des « pics de charge » à plus haute température (220°C) pendant de plus brèves périodes (800 heures). C'est notamment le cas lors de leur mise en fonctionnement et pendant des périodes de grand froid ou de panne des lignes électriques, lorsque la quantité de courant transmise à travers une ligne est supérieure à la moyenne.

Ainsi, la tenue au long terme et à haute température de ces matériaux doit être validée pour éviter tout risque de chute de câbles pouvant entraîner des pannes et des accidents. Ces lignes pouvant transporter jusqu'à 400 kV, une chute de ligne peut-être catastrophique et plonger des régions entières dans le noir.

Afin de garantir la tenue au long terme de ces matériaux, leur comportement au vieillissement doit être étudié avec attention. Dans la littérature, on recense deux grandes familles :

- Le vieillissement physique, qui modifie l'organisation structurale des macromolécules dans l'espace sans en modifier la composition chimique.
- Le vieillissement chimique, qui modifie la structure chimique du squelette macromoléculaire à travers divers mécanismes réactionnels tels que la réticulation, les coupures de chaînes, la dépolymérisation, l'élimination séquentielle de petites molécules et la substitution de groupes latéraux.

De plus, il existe différents types de vieillissements chimiques en fonction de l'environnement d'exposition, par exemple :



- la thermolyse, au cours de laquelle le matériau se dégrade en absence d'oxygène sous le seul effet de la température. La thermolyse a donc lieu même quand le composite est protégé des effets de l'oxygène. C'est par exemple le cas des isolants des câbles enterrés ou protégés par une enveloppe extérieure polymère (gaine) ou métallique (écran).

- la thermo-oxydation à laquelle est soumis la plupart des matériaux exposés à l'air. Elle se produit quelque soit la température avec des cinétiques qui s'accroissent avec l'augmentation de la température et de la concentration en oxygène.

D'autres types de vieillissement chimiques sont décrits dans la littérature (photolyse, radiolyse, photo-oxydation radio-oxydation, hydrolyse, etc.), mais nous nous intéresserons ici uniquement aux deux types de vieillissements décrits plus haut, auxquels sont soumis les matériaux de cette étude. La température reste en effet, la principale contrainte que subit le jonc composite.

### **b. La thermolyse et ses conséquences**

Des études récentes, menées par une équipe américaine [48, 49] sur un jonc en matériau composite hybride en verre-carbone/époxy, partent de l'hypothèse que la thermo-oxydation serait le principal mode de dégradation bien que cette dernière n'affecte qu'une très fine couche superficielle du jonc. En effet, l'épaisseur maximale de la couche oxydée est de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$  à 180  $^{\circ}\text{C}$  et 110  $\mu\text{m}$  à 200  $^{\circ}\text{C}$  dans l'air, ce qui ne représente que 2 à 3 % du rayon du jonc. La présence de cette couche n'altère nullement les propriétés en traction du jonc [48], car les fibres supportent l'intégralité de la contrainte appliquée. En revanche, elle conduirait à une chute progressive des propriétés en cisaillement du jonc [49]. Cependant, ces interprétations doivent être considérées avec précaution car des pertes de masse non négligeables (de l'ordre de 10 % après 200 heures de vieillissement à 200  $^{\circ}\text{C}$ ) sont observées en l'absence d'oxygène, mais ne sont pas discutées par ces auteurs [48, 49].

Dans une première approche, la thermolyse de la matrice du composite peut être décrite selon le schéma mécanistique simplifié présenté à la page 13 [1, 24]. Dans ce cas, la formation de radicaux est accompagnée de l'émission de divers composés organiques volatils. La perte de masse est directement proportionnelle à la concentration des radicaux :

$$\left(\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt}\right)_r = - \frac{M_v}{\rho_0} \frac{d[V]}{dt} = - \frac{\lambda M_v}{\rho_0} k_b [P^{\circ}] \quad \text{Eq. 1}$$

où  $m_0$  est la masse initiale du polymère,  $\rho_0$  est la densité initiale du polymère,  $k_b$  est la constante de vitesse de la réaction de réarrangement des radicaux et  $M_v$  la masse molaire de la molécule "moyenne" de produit volatil V.

A température de vieillissement modérée (typiquement lorsque  $T < T_g$ ), la thermolyse des polymères thermostables (avec un haut degré d'aromaticité, sans liaison faible dans leur structure, tels que les bismaléimides (BMI) et les polyimides (PMR-15) qui ont une  $T_g$  de l'ordre de 250 à 330°C respectivement) est négligeable [26]. Cette particularité peut être expliquée par le schéma mécanistique suivant qui détaille l'étape d'amorçage  $T_a$ :

( $T_{a1}$ )  $P-P \rightarrow [P^\circ P^\circ]_{\text{cage}} (k_{a1})$  Décomposition thermique entraînant la formation d'une paire de radicaux dans une cage

( $T_{a2}$ )  $[P^\circ P^\circ]_{\text{cage}} \rightarrow P-P (k_{a2})$  Recombinaison des radicaux dans la cage

( $T_{a3}$ )  $[P^\circ P^\circ]_{\text{cage}} \rightarrow 2P^\circ (k_{a3})$  Diffusion des radicaux hors de la cage

Les conséquences de la thermolyse sont moins nombreuses et moins complexes à comprendre que lorsque celle-ci est couplée aux effets de l'oxygène. Ces coupures de liaisons conduisent donc à des modifications de la structure du réseau macromoléculaire.

D'une manière générale, en absence d'oxygène, on peut observer deux types de modification chimique des matrices de matériaux composites. Dans un premier temps, une post-réticulation de la matrice. Les fonctions chimiques des monomères n'ayant pas encore réagi durant la polymérisation vont enfin réagir [52, 53]. Plus la température de vieillissement sera proche de  $T_g$ , plus la mobilité moléculaire sera favorisée et les vitesses de réactions seront accélérées. Cette post-réticulation conduit à des variations des propriétés viscoélastiques et en particulier, une augmentation de la  $T_g$  due à la réticulation, car le réseau se densifie [47]. Le réseau va ainsi tendre vers un réseau idéal, complètement réticulé, caractérisé par une  $T_g$  infinie, notée  $T_{g\infty}$ .

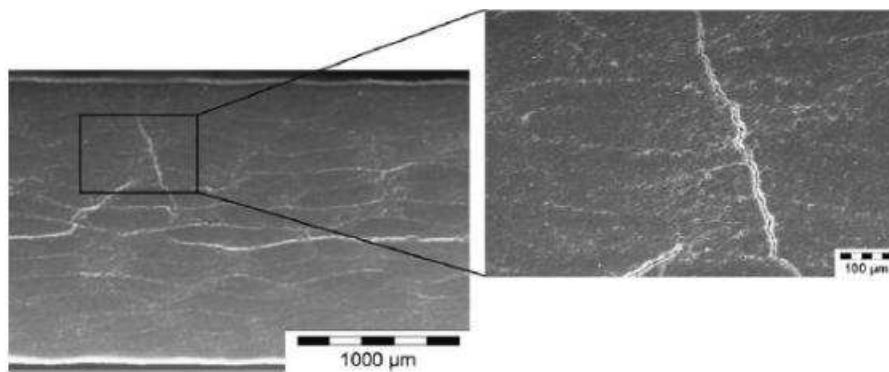
Dans un second temps (parfois concomitant, en fonction de la température et de la nature des liaisons chimiques), la dégradation chimique commence : les liaisons les plus faibles sont cassées, ce qui entraîne des modifications de la structure moléculaire. Il peut s'agir d'extrémités de chaînes, de fonctions non-réagies. On tend à « parfaire » le réseau en éliminant les défauts sous forme de molécules volatiles de faibles masses molaires. La diminution du nombre de chaînes entre nœuds (chaînes élastiquement actives) est aussi une conséquence de ce début de dégradation. Ces modifications de structure du réseau macromoléculaire entraînent également une densification et un retrait matriciel [52, 54].

A l'échelle microscopique, cette dégradation chimique se traduit par une perte de masse qui peut être observée grâce à des tests thermogravimétriques [53, 55].

A l'échelle macroscopique, c'est-à-dire en considérant la structure du matériau composite dans son ensemble, des variations volumiques apparaissent :

- la fibre de carbone se dilate avec l'augmentation de la température (coefficient de dilatation thermique volumique dans le sens transversal de  $36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [56]),
- en revanche, la matrice se rétracte pendant sa post-cuisson et sa thermolyse.

Ces deux effets s'additionnent, entraînant l'apparition de contraintes de traction dans la matrice qui peuvent provoquer sa fissuration à cœur [57]. La Figure 4 présente ainsi la propagation de microfissures de la surface vers le cœur d'un matériau composite pendant son vieillissement thermique.



**Figure 4. Observations au MEB de la coupe transversale d'une éprouvette de matériau composite 8552/IM7 (stratifié unidirectionnel carbone/époxy) après 69 jours de vieillissement à 200°C dans l'air. Mise en évidence de la propagation de microfissures de la surface vers le cœur de l'échantillon [58].**

Jochum et al. [59] ont également montré que les contraintes internes se développent durant la phase de réticulation de la résine, car celle-ci se contracte fortement et son élasticité apparaît dans le même temps.

### **c. La thermo-oxydation et ses conséquences**

L'oxydation des matériaux polymères hydrocarbonés résulte d'un mécanisme radicalaire en chaîne établi pour la première fois par Semenov (Prix Nobel en 1956) dans les années 1930 [60]. Ce mécanisme comprend 3 étapes [61] décrites aux pages 11 et 12 [38, 42].

La thermo-oxydation se distingue des autres mécanismes d'oxydation (amorcés par un agent intrinsèque : irradiation  $\gamma$  ou UV, désinfectant chloré de l'eau potable, etc.) par le fait qu'elle est amorcée par son principal produit de propagation : le groupe hydroperoxyde. Dès son origine, ce mécanisme a été utilisé pour expliquer la thermo-oxydation des élastomères polydiènes et des polyoléfinés [62-64].

En revanche, ce n'est qu'au milieu des années 90 qu'il a été appliqué avec succès aux matrices organiques de matériaux composites à usage aéronautique [1, 65]. Il est maintenant bien établi

que la thermo-oxydation de la matrice organique est la principale cause de ruine des matériaux composites au dessus de 150°C dans l'air.

Elle entraîne des modifications aux différentes échelles d'observation, depuis l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique, en passant par l'échelle macromoléculaire.

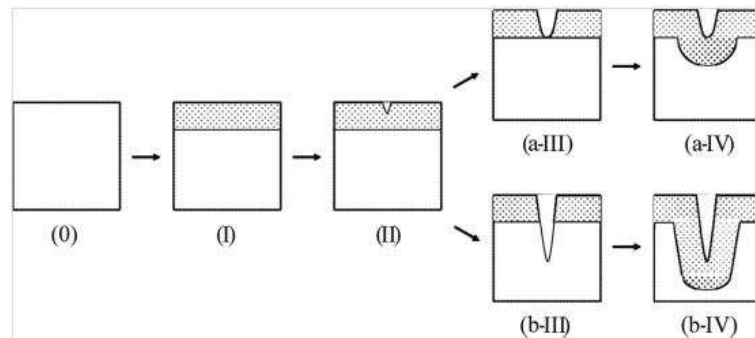
A l'échelle moléculaire, l'oxygène réagit avec le polymère, entraînant une densification du réseau (par greffage de molécule d'oxygène sur le réseau) [52, 54]. Parallèlement, la réaction avec l'oxygène peut former des produits volatils qui s'échappent de la résine et ainsi, allègent le composite [55]. Si ces derniers ne parviennent pas à diffuser vers l'extérieur, ils peuvent générer des microcavités qui constituent des zones d'amorce de fissures [57].

L'oxygène diffuse plus lentement qu'il ne réagit avec la matrice du composite depuis les bords libres vers le cœur du matériau, ce qui entraîne la formation d'une couche oxydée en surface, mise en évidence à l'échelle microscopique par différentes techniques d'observation (microscope optique, MEB ou cartographie IR). Cette fine couche oxydée a pu être déjà formée au cours de l'étape de post-cuisson du matériau composite. L'oxydation entraîne une diminution des propriétés à rupture de la matrice, en compétition avec la post-cuisson qui, elle, au contraire, tend à les améliorer [12, 48]. Plus concrètement, cette fine couche oxydée tend à devenir plus fragile et donc plus sensible à la fissuration, à la différence du cœur de l'échantillon qui, lui, conserve son caractère ductile [25]. Les contraintes de traction qui se développent suite au retrait contrarié de la couche oxydée, conduisent à sa fissuration [10]. Les fissures s'amorcent en surface, là où l'intensité des contraintes de traction est la plus élevée [54]. Ces fissures accélèrent la progression de l'oxygène vers le cœur du matériau. Deux cas sont envisageables. La fissure peut atteindre l'interface entre la couche oxydée et le cœur non oxydé et s'émousser. Mais, elle peut aussi traverser l'interface et atteindre le cœur intact, accélérant ainsi la progression de l'oxygène vers les couches plus profondes. Les lèvres de la fissure s'oxydent et font progresser le front d'oxydation vers le cœur de l'échantillon, créant une nouvelle couche oxydée en deçà de la pointe de la fissure, qui à son tour, peut se fissurer, et ainsi de suite. La Figure 5 illustre ces mécanismes.

A l'échelle macroscopique, la dégradation (provenant de la thermolyse ou de la thermo-oxydation) conduit à la ruine du matériau par la chute des propriétés à la rupture, telles que la contrainte à la rupture, l'allongement à la rupture ou la ténacité [53, 54, 66].

Dans un matériau composite, les interfaces fibres/matrices constituent les plus gros défauts. Les ruptures aux interfaces sont donc favorisées. De plus, la nature de la matrice est un facteur dominant dans l'évolution des propriétés mécaniques. En effet, une modification de la structure

chimique entraîne une modification de la capacité de transfert de charge de fibre à fibre [54, 66]. Un composite dégradé réagit comme un paquet de fibres dissociées où le transfert de charge n'est plus optimal, d'où la chute des propriétés mécaniques [47].



**Figure 5. Schéma de fissuration induite par l'oxydation. Les zones oxydées de l'échantillon sont représentées en gris. (0) Echantillon vierge initial ; (I) Couche superficielle oxydée/dégradée ; (II) Couche superficielle oxydée/dégradée proche du seuil de rupture fragile ; (a-III) Fissure émoussée ayant atteint l'interface cœur-peau ; (b-III) Fissure ayant traversée l'interface ; (a-IV) et (b-IV) Propagation du front d'oxydation vers les couches plus profondes de l'échantillon [25].**

Les fibres de carbone sont relativement stables à haute température (typiquement jusqu'à 250°C) [1, 66]. Leur dégradation peut donc être négligée aux températures courantes d'utilisation des matériaux composites. La dégradation chimique prendra donc toute son importance au sein de la matrice organique. Cependant, les fibres de carbone ne sont pas inertes pour autant. Elles peuvent avoir un effet stabilisant contre l'oxydation, car leur surface peut constituer un piège efficace pour les macro-radicaux [67]. Cependant, cet effet stabilisant n'a pas toujours été mis en évidence. A titre d'exemple, Bowles et al. [68, 69] ont constaté que la vitesse de perte de masse du composite est inférieure à celles de la matrice et des fibres prises individuellement. Il existe donc un effet de synergie entre la fibre et la matrice. Au contraire, Alston [70] et Scola [71] ont observé une perte de masse plus importante dans le cas du composite par rapport à la résine non-renforcée. Il n'existe donc pas encore de véritable consensus sur l'existence d'un effet stabilisant de la fibre de carbone.

#### **d. Diffusion d'oxygène dans les matériaux composites**

Au cours du vieillissement thermo-oxydant d'un matériau composite, on a vu que l'oxygène de l'air va pénétrer dans le matériau. Sa vitesse de progression va dépendre de sa capacité à diffuser dans ce type de matériau. La progression des molécules formées au cours du vieillissement thermique sera également gouvernée par leur vitesse de diffusion.

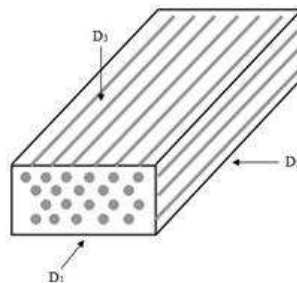
La diffusion dans les polymères, qu'il s'agisse d'eau, d'oxygène ou d'autres petites molécules organiques (sous forme vapeur), est en général régit par la seconde loi de Fick que l'on ne rappelle pas ici. Une plaque de résine non-renforcée constitue un milieu isotrope. Les

coefficients de diffusion sont donc identiques dans les trois directions de l'espace. On peut alors écrire :

$$D_1 = D_2 = D_3 = D_m \quad \text{Eq. 2}$$

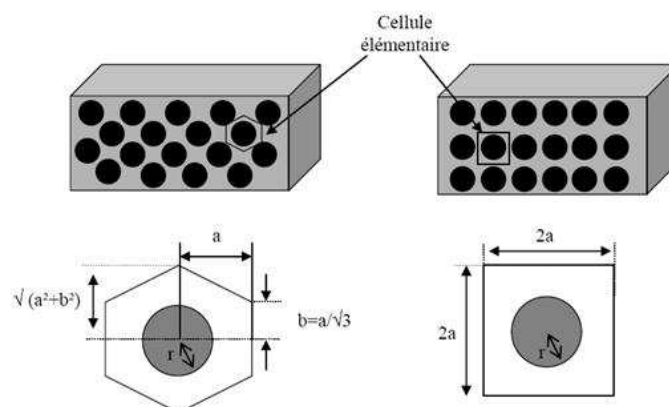
où  $D_m$  est le coefficient de diffusion dans la matrice pure.

Dans le cas d'un composite unidirectionnel, l'introduction d'un renfort entraîne une modification de la diffusion. On fera l'hypothèse, largement acceptée, que la diffusion dans les fibres,  $D_f$ , est très faible devant celle de la matrice ( $D_f = D_m/100$ ) [72]. Un matériau composite unidirectionnel constitue un milieu isotrope transverse (ou orthotrope). Les coefficients de diffusion dans le sens parallèle ( $D_1$ ) et perpendiculaire ( $D_2$  ou  $D_3$ ) à la direction des fibres sont donc différents (Figure 6).



**Figure 6. Anisotropie du coefficient de diffusion dans les trois directions principales du composite unidirectionnel.**

Kondo et al. [73] ont proposé un modèle (Figure 7) pour les composites unidirectionnels dans lequel la diffusion de l'eau est privilégiée dans la direction des fibres.



**Figure 7. Différentes configurations d'arrangement de fibres de carbone. A gauche : empilement hexagonal. A droite : empilement cubique [74].**

Ce modèle est basé sur les relations suivantes :

$$D_1 = D_m \quad \text{Eq. 3}$$

$$D_2 = \frac{(1-a\sqrt{V_f})}{V_m} D_m \quad \text{Eq. 4}$$

où  $D_m$  représente la diffusivité dans la matrice,  $V_f$  et  $V_m$  les fractions volumiques de fibres et de matrice respectivement. Le coefficient  $a$  vaut :  $(2/\sqrt{\pi})$  pour un empilement cubique et  $\sqrt{((2\sqrt{3})/\pi)}$  pour un empilement hexagonal [75].

Colin et al. [76] ont utilisé ce modèle pour prédire la diffusion de l'oxygène dans les composites. Plus récemment, Roy et Singh [77] ont montré que ce modèle peut être amélioré pour prendre en compte des discontinuités physiques dans les matériaux composites, comme une perméabilité plus importante de l'interface fibre/matrice, la fissuration de l'interface, ou encore le déchaussement des fibres causés par le retrait et l'érosion de la matrice au cours de son oxydation.

Barjasteh et al. [48] ont montré que les caractéristiques géométriques des éprouvettes de composite pouvaient grandement influencer leur tenue au vieillissement et, en particulier, l'amorçage des fissures. Par exemple, l'alignement des fibres parallèlement à la surface exposée ralentit efficacement l'avancée du front d'oxydation/fissuration vers le cœur du composite. En effet, dans la direction transverse, la progression des fissures est rapidement bloquée par les fibres, tandis qu'elle est favorisée et accélérée dans la direction des fibres, aussi bien dans la matrice que le long des interfaces fibre/matrice [66, 78, 79].

#### **e. Conséquences de la thermolyse et thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques**

Regardons à présent quelles sont les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques et comment il est possible de relier l'« endommagement » aux « propriétés mécaniques » des matériaux composites.

Les effets de la post-cuisson se reflètent également sur les propriétés mécaniques des matériaux composites avant de voir apparaître ceux du vieillissement thermique. En effet, durant les premiers temps d'exposition, on assiste à une légère augmentation de la limite d'élasticité [80], de la contrainte à la rupture et du module en traction [48, 53, 80]. Cette amélioration coïncide avec l'augmentation de  $T_g$  attribuée à la post-réticulation sur les mêmes durées. D'après Tsotsis [53], cette augmentation peut également être due à une amélioration de la résistance de l'interface fibre/matrice.

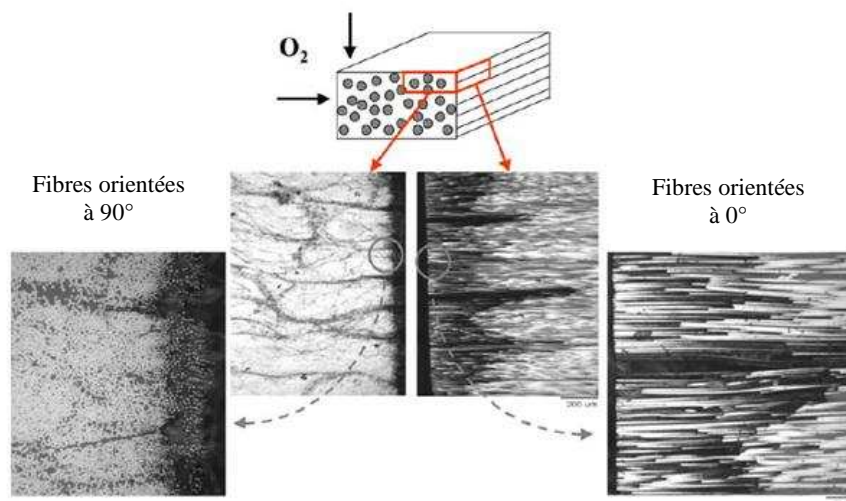
Cependant, cette amélioration est rapidement masquée par les effets négatifs du vieillissement thermique de la matrice. En effet, la fragilisation de cette dernière conduit à la rupture du

composite pour des contraintes ou déformations plus faibles [49]. Ainsi l'échantillon se rompt dans le domaine élastique, adoptant ainsi un comportement qualifié de fragile [80].

Les échantillons vieillis (6000 heures à 177°C) présentent également une sévère érosion en surface, ainsi qu'une délamination [53].

L'oxydation ne concerne que de fines couches superficielles de l'échantillon car elle est gouvernée par la diffusion d'oxygène, c'est pourquoi le module et la limite d'élasticité restent en général quasi-constants au cours du vieillissement [80]. Cependant, après de plus longues durées, lorsque la couche oxydée s'est fissurée et que le front d'oxydation s'est décalé vers les couches plus profondes du matériau, les propriétés mécaniques chutent et peuvent perdre jusqu'à 50% de leurs valeurs initiales.

La Figure 8 montre la formation de la couche oxydée d'un composite unidirectionnel. Celle-ci se développe préférentiellement dans la direction des fibres, la diffusion de l'oxygène n'étant pas ralentie par la présence des fibres [47].



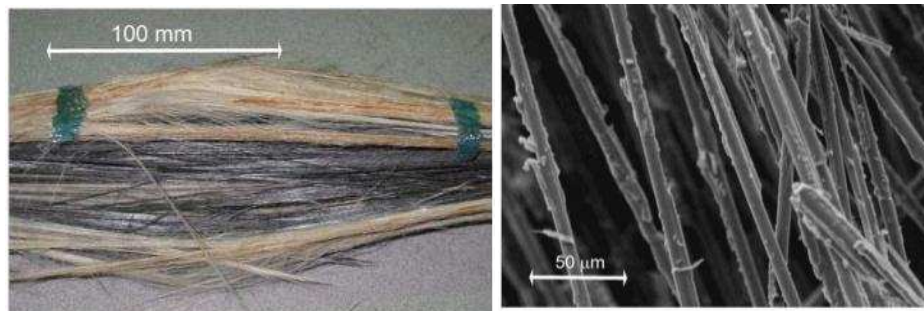
**Figure 8. Observations au microscope optique de la couche superficielle oxydée formée dans les deux directions principales d'un composite unidirectionnel, c'est-à-dire à 90° (gauche) et 0° (droite) par rapport à la direction des fibres [47].**

Marais et al. [54] ont remarqué que l'oxydation n'affecte que les couches superficielles, alors que la thermolyse affecte le volume du matériau dans sa totalité. Lafarie-Frenot et al. [81] observent également que la thermo-oxydation n'affecte que de très fines couches superficielles en contact direct avec l'environnement d'exposition.

Des tests de traction à une température supérieure à  $T_g$  ont été réalisés par Bosze et al. [82] sur des composites unidirectionnels préalablement vieillis à une température supérieure à  $T_g$  dans l'air. La rupture est précédée par la formation de fissures audibles au cours du test, indiquant



une rupture localisée de faisceaux de fibres. En effet, à ces températures proches de  $T_g$ , la matrice a perdu de la masse. L'interface fibre/matrice est dégradée et ne peut plus transférer la contrainte entre les fibres, ce qui conduit à la rupture de la liaison fibre/matrice comme le montre la Figure 9. Il en résulte une détérioration dramatique des propriétés mécaniques du composite.



**Figure 9. Exemple de rupture de la liaison fibre/matrice d'un composite vieilli à une température supérieure à  $T_g$  dans l'air (gauche) et observation après rupture des fibres de carbone (droite). Très peu de matrice reste présente sur la surface des fibres [82].**

Cependant, ces résultats sont à considérer avec prudence. En effet, les tests ont été réalisés à haute température (250°C). Il est donc possible que les effets de la température, en particulier d'un vieillissement thermique supplémentaire, se soient ajoutés à ceux de la sollicitation mécanique pendant la caractérisation du matériau.

Le Huy et al. [80] ont étudié les conséquences de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques d'un composite à matrice époxy-anhydride. Ils ont notamment montré que les fissures formées dans la couche superficielle fragilisée par l'oxydation peuvent « sensibiliser » l'éprouvette entière et conduire à sa rupture prématurée. Partant du critère de Griffith, Le Huy a estimé la taille du défaut critique responsable de la rupture de l'éprouvette :

$$h_c = \frac{G_{Ic} \times E}{\pi \times \sigma_y^2} \quad \text{Eq. 5}$$

où  $G_{Ic}$  est le taux de restitution d'énergie critique ( $G_{Ic} \sim 1000 \pm 500 \text{ J.m}^{-2}$  pour les époxy ayant un comportement ductile [83]),  $h_c$  la longueur critique de fissure,  $\sigma_y$  la contrainte au seuil d'élasticité et  $E$  le module élastique.

En prenant  $\sigma_y = 118 \text{ MPa}$  et  $E = 3500 \text{ MPa}$ , Le Huy trouve une longueur critique de fissure de l'ordre de  $80 \pm 40 \mu\text{m}$ , qui est l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche oxydée.

Une remarque concernant les conséquences de la thermo-oxydation peut être faite en guise de conclusion. Elle a été rapportée par Tsotsis dans son étude sur les méthodes expérimentales permettant d'appréhender le comportement à long terme des matériaux

composites [53]. Les industriels considèrent souvent que les pertes de masse sont un indicateur fiable de dégradation. Cependant, ces dernières ne prennent leur sens que lorsqu'elles sont corrélées aux propriétés mécaniques. En effet, souvent, les propriétés mécaniques diminuent bien avant que le composite perde de la masse. Tsotsis fait le raisonnement suivant : si des faibles pertes de masse conduisent à d'importantes évolutions des propriétés mécaniques, alors de petites erreurs dans la détermination des pertes de masse risquent de conduire à des erreurs dramatiques dans l'estimation des propriétés mécaniques.

Ainsi, d'après cet auteur, les pertes de masse sont un indicateur pessimiste : elles indiquent si un matériau devient inapte à l'emploi mais ne donnent aucune information pertinente sur sa durée de vie.

De plus, Tsotsis et al. [66] recommandent de ne pas étudier uniquement l'altération des propriétés mécaniques pour ensuite déterminer la durée de vie d'un matériau composite, mais de vérifier aussi la reproductibilité des mécanismes d'endommagement (dégradation de la matrice, de l'interface fibre/matrice, etc). En effet, un vrai vieillissement accéléré doit obligatoirement reproduire les mécanismes d'endommagement qui surviennent durant le vieillissement « naturel » du matériau. Ainsi, les modèles de prédiction de durée de vie corrélant la perte de masse et la chute de la résistance en traction ne seraient pas suffisants.

Enfin, Tsotsis conclut que les tests effectués doivent se faire à des températures inférieures à  $T_g$  pour ne pas déformer le vieillissement. Les tests effectués à des températures très proches de  $T_g$  donnent des résultats non linéaires par rapport à ceux obtenus à des températures inférieures à  $T_g$ , rendant difficile la prédiction d'une durée de vie par extrapolation. Néanmoins, notons que l'utilisation de la loi Williams Landel et Ferry [84] pourrait certainement permettre de prendre en compte ces non-linéarités, si elles étaient avérées.

#### **f. Modélisation de la thermo-oxydation**

Nous allons présenter ici les différents modèles cinétiques élaborés au cours des 40 dernières années. Nous commencerons par nous intéresser aux premiers modèles cinétiques proposés pour simuler le vieillissement thermique des matrices organiques. Bien qu'ils soient simples et plutôt triviaux, ces modèles empiriques présentent de nombreux inconvénients et sont, la plupart du temps, loin de rendre compte du vieillissement réel subi par un matériau donné. Notre recherche se dirigera ensuite vers les modèles plus récents, de moins en moins empiriques. Ces derniers sont plus élaborés, plus raffinés et sont dérivés d'un mécanisme de dégradation, ce qui leur confère tout l'intérêt qu'on leur porte aujourd'hui.

**i. Loi d'Arrhenius [85]**

En toute rigueur, la loi d'Arrhenius ne s'applique qu'à la constante de vitesse  $k$  d'un acte chimique élémentaire. D'après la théorie de la cinétique chimique, la vitesse de cet acte s'écrit comme suit :

$$\frac{dC}{dt} = kf(C) \quad \text{Eq. 6}$$

où  $C$  est la concentration de l'espèce chimique impliquée et  $f(C)$  ne dépend que de  $C$ , et  $k$  ne dépend que de la température  $T$  et est supposée obéir à la loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Eq. 7}$$

où  $k_0$  est le facteur pré-exponentiel,  $E$  l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits.

L'intégration de cette équation conduit à :

$$F(C) = \int \frac{dC}{f(C)} = kt \quad \text{Eq. 8}$$

Soit :

$$t = \frac{1}{k} F(C) \quad \text{Eq. 9}$$

où  $F(C)$  ne dépend que de  $C$ .

En prenant un critère de fin de vie  $C=C_f$  on peut obtenir l'expression de la durée de vie  $t_f$  :

$$t_f = \frac{1}{k} F(C_f) \quad \text{Eq. 10}$$

où  $F(C_f)$  est une constante.

L'introduction de l'Eq. 7 dans l'Eq. 10 conduit finalement à :

$$t_f = t_{f_0} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad \text{Eq. 11}$$

On démontre que, dans ce cas,  $t_f$  suit bien une loi d'Arrhenius.

Cette démonstration montre que pour qu'une propriété obéisse à la loi d'Arrhenius, il faut que la variation de cette propriété au cours du vieillissement :

- soit gouvernée par un acte élémentaire unique,

- ou s'exprime par un monôme, produit des vitesses des mécanismes physico-chimiques élémentaires.

Mais en général, la variation d'une propriété suit une forme mathématique plus complexe. A titre d'exemple, la Figure 10 montre la variation relativement complexe de la perte de masse d'un matériau composite au cours de son vieillissement thermique.

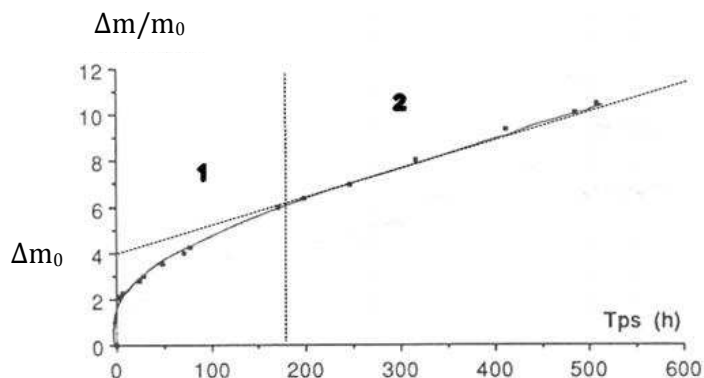


Figure 10. Perte de masse d'une matrice polyimide IP960 à 300°C sous air composée de deux étapes successives : un régime rapide mais auto-ralenti (1) suivi d'un « pseudo » état stationnaire (2) [86].

Pour de forts taux d'avancement, la plupart des auteurs se limitent à décrire uniquement la seconde partie de la courbe qui présente une allure « pseudo-stationnaire », et peut être décrite par une cinétique d'ordre zéro :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = k_2 t \quad \text{Eq. 12}$$

Mais, pour de faibles taux d'avancement, la première partie de la courbe, correspondant à l'étape « transitoire », ne peut pas être négligée et doit être prise en compte. On rend compte ainsi de la totalité de la courbe avec l'expression suivante [86, 87]:

$$\frac{\Delta m}{m_0} = y_0 [1 - \exp(-k_1 t)] + k_2 t \quad \text{Eq. 13}$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les constantes de vitesse du premier ordre et d'ordre 0, obéissant toutes deux à la loi d'Arrhenius et  $y_0$  le point d'intersection de la droite du régime pseudo-stationnaire avec l'axe des ordonnées, autrement dit, la perte de masse de la portion pseudo-stationnaire extrapolée à  $t=0$ .

## ii. Loi de puissance

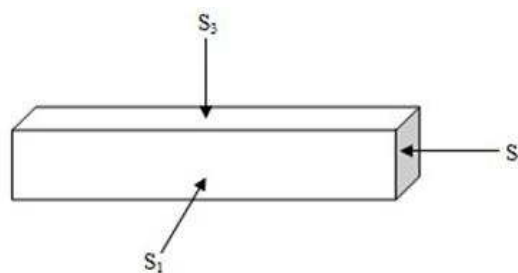
Nelson [88] a tenté de modéliser l'ensemble de la courbe de la Figure 10. Après transformation de l'Eq. 13, il a obtenu la relation suivante :

$$\frac{1}{A_{Tot}} y = Kt^B + C \quad \text{Eq. 14}$$

où  $A_{Tot}$  est la surface totale de l'échantillon,  $K$  est la vitesse de perte de masse par unité de surface exposée (en  $m^{-2}.h^{-B}$ ) et  $B$  et  $C$  sont deux paramètres ajustables.

Il a considéré que la thermo-oxydation est un phénomène superficiel et donc que la taille des éprouvettes doit intervenir dans la perte de masse.

Cette équation a ensuite été modifiée pour être appliquée dans le cas d'un composite unidirectionnel pour lequel trois types de surfaces différentes doivent être prises en compte, comme le montre le Schéma 12.



**Schéma 12. Schéma des 3 types de surface  $S_{i=1, 2 \text{ ou } 3}$  d'un composite unidirectionnel [89, 90].**

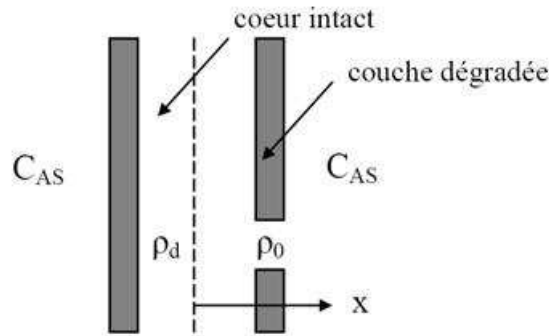
L'expression suivante a été obtenue par Bowles et al. [89, 90] :

$$y = (A_1K_1 + A_2K_2 + A_3K_3) \times t^B \quad \text{Eq. 15}$$

où  $A_1$ ,  $A_2$ , et  $A_3$  sont les aires respectives des surfaces ( $S_1$ ,  $S_2$ , et  $S_3$ ),  $K_1$ ,  $K_2$ , et  $K_3$  sont les flux respectifs de perte de masse ( $m^{-2}.h^{-B}$ ) à travers les trois surfaces exposées et  $B$  une constante ajustable.

### iii. Modèle "cœur/peau"

Seferis et al. [78, 91] ont développé un modèle dans lequel les réactions solides/gaz sont prises en compte, donnant ainsi un sens physico-chimique à chaque paramètre ajustable pour prévoir leurs évolutions respectives dans l'intervalle d'extrapolation. Leur modèle différencie le cœur du matériau, non atteint par la thermo-oxydation, de la couche superficielle qui a complètement réagi avec l'oxygène (Figure 11).



**Figure 11. Principe du modèle cœur/peau selon Seferis et al. [78, 91]. Cas d'un composite unidirectionnel.  $C_{AS}$  est la concentration d'oxygène sur la surface de l'échantillon,  $\rho_0$  et  $\rho_d$  sont les densités des zones dégradée et intacte respectivement.**

Le front d'oxydation peut se propager selon deux modes différents :

- le mode "diffusionnel": l'oxygène diffuse très lentement à travers la couche oxydée et déplace le front de dégradation vers le cœur de l'éprouvette en réagissant rapidement avec la matrice organique. La vitesse de consommation d'oxygène à l'interface peau/cœur peut s'écrire à l'aide de la première loi de Fick :

$$-\frac{dN_A}{dt} = AD \frac{dC_A}{dx} \quad \text{Eq. 16}$$

où  $N_A$  est le nombre de moles d'oxygène consommées à la profondeur  $x$  dans la couche oxydée,  $A$  est l'aire de la face exposée,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la couche oxydée et  $C_A$  est la concentration en oxygène à la profondeur  $x$ .

- le mode "réactionnel": l'oxygène traverse quasi instantanément la couche oxydée ( $C_A = C_{AS}$  en tout point  $x$  de la couche) et réagit très lentement à l'interface peau/cœur. Cette réaction d'oxydation est décrite à l'aide d'une pseudo-constante de vitesse d'ordre 0. Les auteurs obtiennent l'expression suivante pour la vitesse de consommation d'oxygène à l'interface peau/cœur :

$$-\frac{dN_A}{dt} = Ak_s C_{AS} = Cte \quad \text{Eq. 17}$$

où  $k_s$  est la pseudo-constante de vitesse d'ordre 0 qui est supposée obéir à la loi d'Arrhenius (Eq. 7) et  $C_{AS}$  la concentration d'oxygène sur la surface de l'échantillon.

#### **iv. Vers un modèle cinétique non-empirique : modèle de diffusion/réaction**

Plusieurs auteurs [92-96] ont proposé de coupler la diffusion de l'oxygène et sa consommation par la réaction chimique dans une même équation afin de prédire la distribution

de la concentration d'oxygène et des produits d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon. Pour ce faire, un second terme, correspondant à la vitesse d'oxydation  $R(C)$ , est introduit dans la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R(C) \quad \text{Eq. 18}$$

où  $x$  est la coordonnée spatiale dans l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient de diffusion d'oxygène dans la matrice  $D_m$  obéit à la loi d'Arrhenius :

$$D_m = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT}\right) \quad \text{Eq. 19}$$

La concentration en oxygène  $C$  à la profondeur  $x$  varie entre la valeur à l'équilibre  $C_s$  en surface et la valeur minimale au centre de l'échantillon.  $C_s$  peut être calculée en utilisant par la loi de Henry :

$$C_s = S P_{O_2} \quad \text{Eq. 20}$$

où  $P_{O_2}$  est la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de vieillissement. A titre d'exemple, dans l'air à pression atmosphérique,  $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  et  $S$  la solubilité de l'oxygène dans la matrice.

#### v. Approche analytique

Mc Manus et al. [57, 97] ont poursuivi les travaux de Seferis et al. et, après quelques transformations, ont obtenu le système de deux équations suivant :

$$\begin{cases} R(C) = r_0 \frac{\partial a}{\partial t} \\ \frac{\partial a}{\partial t} = k(1-a)^n C^p \end{cases} \quad \text{Eq. 21}$$

où  $r_0$  est une constante,  $a$  est l'avancement local de la réaction d'oxydation. Ce paramètre n'a pas d'unité :  $a = 0$  si la réaction n'a pas commencé, et  $a = 1$  si la réaction est terminée.  $k$  est la pseudo constante de vitesse du mécanisme d'oxydation, obéissant à la loi d'Arrhenius et  $n$  et  $p$  sont les ordres apparents de la réaction d'oxydation.

Si la réaction d'oxydation ne conduit pas à une variation de volume dans l'épaisseur de l'échantillon, son avancement local,  $a$ , peut être défini comme une fonction de la densité locale,  $\rho$ , comme suit :

$$a = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0 - \rho_d} \quad \text{Eq. 22}$$

où  $\rho_0$  et  $\rho_d$  sont les densités initiale et finale respectivement.

La masse totale de l'échantillon,  $\Delta m$ , peut donc être écrite:

$$\Delta m = 2bL \int_0^e (\rho_0 - \rho) dx \quad \text{Eq. 23}$$

où  $b$ ,  $L$  sont les largeur et longueur de l'échantillon.

Mc Manus et al. [97] s'interrogent sur la fiabilité de cette approche en raison du nombre élevé de paramètres ajustables. L'ensemble de ces coefficients doit être déterminé expérimentalement.

#### vi. Approche mécanistique

L'approche mécanistique a été développée par plusieurs auteurs [65, 94, 95, 98, 99] pour tenter de relier de manière non empirique les évolutions structurales du matériau aux évolutions des propriétés d'usage. L'expression de la vitesse d'oxydation,  $R(C)$ , n'est plus fixée arbitrairement mais est dérivée du schéma standard d'oxydation des polymères hydrocarbonés, proposé par Bolland et Gee [38]. Il s'agit d'une réaction en chaîne radicalaire (le schéma mécanistique est présenté page 11).

En faisant les hypothèses suivantes:

- ❖ Faibles taux de conversion :  $[PH] = \text{constante}$  ;
- ❖ Vitesse d'amorçage  $r_1 = k_{1a}[PH] + 2k_{1b}[POOH] = \text{constante}$  ;
- ❖ Etat stationnaire atteint très rapidement après une courte période d'induction ;
- ❖  $k_5^2 = 4k_4k_6$  ;
- ❖ Longues chaînes cinétiques:  $r_1 \ll k_3 [PH] \left(\frac{r_1}{2k_6}\right)^{1/2}$  ,

la résolution analytique du schéma cinétique conduit à une forme hyperbolique de la vitesse d'oxydation:

$$R(C) = \frac{-d[O_2]}{dt} = \frac{\alpha C}{1 + \beta C} \quad \text{Eq. 24}$$

avec :

$$\alpha = k_2 \sqrt{\frac{r_1}{k_4}} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{k_2}{k_3 [PH]} \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} \quad \text{Eq. 25}$$



La relation de proportionnalité entre la vitesse de perte de masse et la vitesse de consommation d'oxygène est justifiée théoriquement pour les matrices thermostables aux températures de vieillissement inférieures à  $T_g$ . En effet, à ces températures, la thermolyse est négligeable, la perte de masse a donc lieu uniquement dans les étapes d'amorçage et de terminaison. A l'état stationnaire, les vitesses d'amorçage et de propagation sont égales, on peut donc considérer que les produits volatils sont exclusivement formés dans l'amorçage [65].

La vitesse de perte de masse s'écrit alors :

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{32 - \nu M_V}{\rho_0} R(C) \quad \text{Eq. 26}$$

Avec  $V$  les volatils formés,  $M_V$  leur masse molaire moyenne,  $\nu$  leur rendement et  $\rho_0$  la densité initiale du polymère.

De plus, à l'état stationnaire,  $R(C) = \text{constante}$ , donc,

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \text{Cte} \quad \text{Eq. 27}$$

Les expressions cinétiques (Eqs. 24, 26 et 27) ont été validées expérimentalement à partir des courbes gravimétriques obtenues sur films minces (pour négliger les effets de la diffusion de l'oxygène) à différentes pressions partielles d'oxygène [65, 92]. Après une courte période d'induction, les courbes de pertes de masse tendent vers une asymptote linéaire qui confirmerait l'existence d'un état stationnaire.

Les pertes de masse et les vitesses d'oxydation, exprimées en fonction des concentrations en oxygène, présentent une allure hyperbolique, ce qui valide l'Eq. 26. Tous les coefficients du modèle cinétique peuvent être déterminés expérimentalement. Ils obéissent à la loi d'Arrhenius.

Au cours de la dernière décennie, Colin et al. [24] ont amélioré l'expression de la perte de masse à l'état stationnaire:

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm(C)}{dt} = \frac{1}{\rho_0} \frac{\alpha C}{1 + \beta C} \left[ (46 - \nu M_V) - \frac{32\beta C}{1 + \beta C} \right] \quad \text{Eq. 28}$$

où

$$\alpha = \frac{k_2 k_3 [PH]}{2k_5} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{k_6 k_2}{k_5 k_3 [PH]} \quad \text{Eq. 29}$$

Il est alors devenu possible de déterminer de manière non empirique des profils de concentration d'oxygène et de produits d'oxydation dans l'épaisseur du matériau, et d'en déduire une épaisseur de couche oxydée [24].

Depuis, cette approche mécanistique a été utilisée par Barjasteh et al. [100] dans son étude sur le vieillissement thermique d'un jonc composite hybride fibres de verre et carbone/matrice époxy-anhydride, pour des applications de câbles électriques, mais aussi par Tandon et al. [101] dans leur étude sur le vieillissement thermique de stratifiés de fibres de carbone/matrice PMR 15 à usage aéronautique.

Après avoir présenté l'évolution chronologique et logique des modèles cinétiques, il s'avère évident que, dans le cadre de cette étude, nous construirons notre modèle cinétique à partir de l'approche non empirique, à savoir, mécanistique. Celle-ci repose sur l'écriture d'un mécanisme de dégradation et des bases physico-chimiques solides. Ce modèle cinétique nous permettra de simuler le vieillissement thermique du matériau composite étudié sur des durées plus longues que l'expérience (limitée dans le temps) mais aussi à des températures plus basses que celles des essais de vieillissement accélérés. Cette approche non empirique permet de s'affranchir des inexactitudes graves auxquelles on doit faire face dans le cadre d'un modèle empirique, notamment dans les domaines de simulation et d'extrapolation des résultats. Ces erreurs sont d'autant plus problématiques qu'elles sont difficilement décelables lorsque le modèle n'est pas construit sur la base de raisonnements physiques.

#### **4. Conclusion**

Cette étude bibliographique sur la réticulation des systèmes époxy-anhydride nous a permis de connaître la structure des réseaux époxy-anhydride formés, notamment dans le cas des réseaux DGEBA-anhydride. On pourra donc, à partir de ces connaissances, déterminer la structure d'un réseau macromoléculaire formé d'un monomère époxy tétra-fonctionnel de type TGMDA. Nous avons également vu que les réseaux époxy-anhydride comportaient dans leurs chaînes des liaisons instables thermiquement et que la matrice organique était susceptible de se dégrader selon deux principaux mécanismes de dégradation : la thermolyse et la thermo-oxydation. Nous avons vu que l'ajout de fibres avait une influence sur ces mécanismes en terme de diffusion (oxygène notamment), d'effet pro-dégradant, stabilisant, etc. pour la décomposition de la structure chimique ou pour les propriétés fonctionnelles.

Les bases théoriques de la modélisation cinétique ont également été présentées dans cette étude bibliographique. Ces bases nous permettront par la suite d'écrire un modèle cinétique non empirique dérivé d'un schéma mécanistique d'oxydation réaliste. On verra qu'il est possible de partir d'un mécanisme de thermo-oxydation existant et validé pour le polyéthylène (PE) et étendu aux polymères contenant des hétéroatomes (tels que O et N) au sein de leur structure (PET, PA, aliphatiques, etc.). Ces atomes, par des effets mésomères attracteurs,

déstabilisent les liaisons CH, favorisant ainsi leur oxydation. Ainsi, ce modèle prendra en compte la présence de groupes instables thermiquement et sensibles à l'oxydation et couplera la consommation chimique de l'oxygène avec sa diffusion dans les trois directions principales du matériau composite.

Finalement, des réactions de thermolyse impliquant des instabilités thermiques des réseaux époxy-anhydride secondaires s'ajoutent aux réactions d'oxydation, conduisant à la dégradation de ces derniers. Une fois complété par ces réactions, le modèle cinétique nous permettra d'appréhender de façon précise la structure moléculaire du matériau vieilli. Il s'agira ensuite de lier ces modifications chimiques aux évolutions structurales déterminées aux échelles supérieures (en particulier microscopique et mécanique) en vue de prédire, in fine, la tenue mécanique à long terme des matériaux composites.



# Chapitre II. Matériaux et techniques d'analyse

---

## 1. Introduction

Cette étude porte sur deux joncs en matériaux composites de fabrication industrielle. Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter ces deux matériaux. Nous insisterons sur leurs principales différences en termes de :

- formulation,
- conditions de mise en forme,
- microstructure,
- et propriétés mécaniques en relation avec leur microstructure et leur composition chimique.

La caractérisation initiale de ces matériaux (c'est-à-dire après mise en œuvre et avant vieillissement) nous permettra de définir l'état « zéro » qui constituera, tout au long de cette étude, notre état de référence.

Ensuite, nous présenterons leurs conditions de vieillissement thermique. La matrice organique étant souvent considérée (avec l'interface fibre/matrice) comme le maillon faible du matériau composite et, en particulier l'élément le plus vulnérable vis-à-vis des facteurs environnementaux tels que l'oxygène et la température, on s'intéressera au préalable au vieillissement de la matrice pure. Enfin, nous décrirons les techniques expérimentales utilisées afin de caractériser la matrice pure et les matériaux composites avant et après vieillissement.

## 2. Matériaux

### a. Matériaux composites : NE29 et NE42

Le premier jonc composite étudié est le NE29. Il s'agit de l'un des tous premiers matériaux composites élaborés par la société NEXANS. Il a été choisi comme matériau de référence dans cette étude. Le deuxième jonc, dont l'étude fut lancée plus tard en raison d'une évolution récente des conditions de mise en œuvre, est le NE42.

Le Tableau 3 résume l'ensemble des informations fournies sur ces deux matériaux par la société NEXANS en début de thèse.

<b>Jonc</b>	<b>Composite NE29</b>	<b>Composite NE42</b>
<b>Matrice organique</b>	TGMDA – MNA (rapport massique = 1)	TGMDA – MNA (rapport massique = 1)
<b>Renfort (fraction volumique théorique)</b>	fibres de carbone unidirectionnelles (65%)	fibres de carbone unidirectionnelles (74,5%)
<b>Démoulant</b>	/	Pat 656-11
<b>Lubrifiant</b>	/	Stéarate de zinc
<b>Fabrication</b>	Pultrusion en filière « courte »	Pultrusion en filière « longue »

**Tableau 3. Informations fournies par la société NEXANS sur les joncs composites NE29 et NE42.**

Nous pouvons noter en première observation que les matrices organiques sont identiques entre les deux matériaux et que les compositions diffèrent principalement par leur taux de fibres de carbone, qui est supérieur pour le composite NE42. On s'attachera par la suite, à évaluer l'influence du taux de fibres sur les propriétés mécaniques du matériau composite. De plus, un taux de fibres supérieur sous-entend un taux de matrice inférieur, d'où un vieillissement thermique apparent moins prononcé. Cette hypothèse devra être bien sûr vérifiée.

Une partie des matériaux composites NE29 et NE42 a été recouverte d'un polymère thermoplastique, le PEEK. Ce dernier a été utilisé dans le but de stopper ou du moins ralentir la dégradation du composite. De plus, l'aluminium sous forme de couche de 800  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a également été utilisé comme revêtement. Nous verrons au cours des chapitres suivants si ces deux revêtements ont effectivement rempli leur rôle de « barrière » à la dégradation.

### **b. Mise en œuvre des matériaux composites**

Les joncs composites ont été fabriqués par pultrusion. Cette technique, proche de l'extrusion, est schématisée sur la Figure 12 et comprend plusieurs étapes:

- l'imprégnation des fibres dans un bain de résine liquide,
- la mise en forme des joncs dans une filière,
- la cuisson des joncs dans les différentes zones de chauffe qui sont montées en série. Le cycle de température a été mis au point, au préalable par la société NEXANS, à partir d'une étude sur la cinétique de réticulation de la matrice par analyse thermomécanique (DMA).

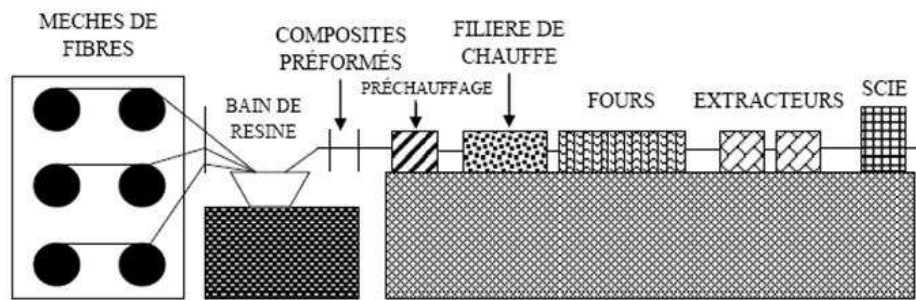


Figure 12. Schéma du procédé de pultrusion.

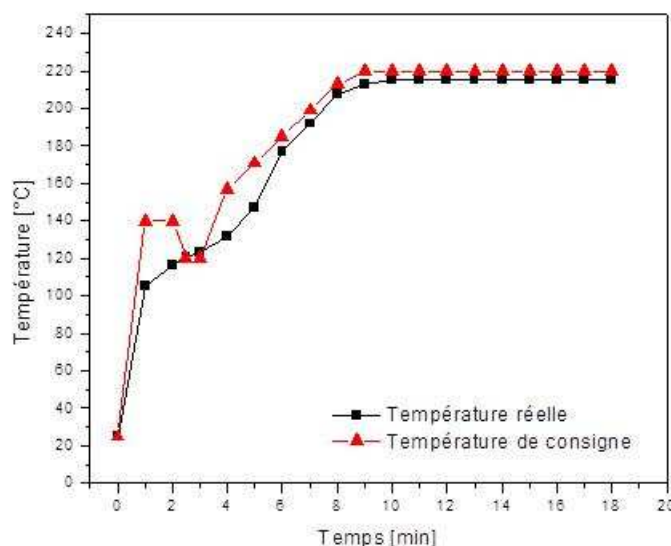
Les vitesses de production des composites NE29 et NE42 sont différentes. Elles sont respectivement de 1 et 1.6 m.min<sup>-1</sup>. De plus, les deux matériaux sont polymérisés dans des filières de longueurs différentes (respectivement qualifiées de « courte » et « longue »).

Il en résulte que les cycles de température sont différents. Le composite NE29 est d'abord préchauffé à une température consigne de 140°C avant de commencer sa cuisson en filière « courte » (composée de 6 zones à 120°C). En sortie de filière, le composite passe directement dans une série de fours dont la fonction est d'élever progressivement la température par paliers de la température consigne de 157 à celle de 220°C. Le composite NE29 est ensuite post-cuit avec une isotherme de 10 minutes à la température consigne de 220°C.

Le composite NE42, quant à lui, est d'abord préchauffé à la température consigne de 180°C avant de polymériser dans une filière plus « longue » constituée seulement de deux zones de chauffe à 200 et 240°C. La post-cuisson serait ensuite identique à celle du NE29.

Ainsi, d'après ces informations, le composite NE42 devrait être cuit à des températures plus élevées que le composite NE29. Néanmoins, ces informations sont à considérer avec la plus grande prudence car des écarts de températures importants peuvent exister entre la température de consigne et la température réelle du jonc. En toute rigueur, seule la valeur de la température de transition vitreuse,  $T_g$  peut nous donner une indication pertinente sur l'état de cuisson réel de ces deux matériaux.

Pour vérifier ces informations, des thermocouples ont été insérés dans la chaîne de pultrusion pour connaître la température réelle de cuisson du jonc composite. A titre d'exemple, les cycles de cuisson du composite NE29 sont rapportés sur la Figure 13.



**Figure 13. Cycles de cuisson du jonc composite NE29.**

On observe un écart compris entre 5 et 40°C entre la température de consigne et réelle du jonc. Ainsi, il apparaît que la température réelle de post-cuisson du composite NE29 est de 215°C.

Le jonc composite ainsi obtenu se présente sous la forme d'un jonc cylindrique de 7 mm de diamètre enroulé sur des tourets en sortie de filière.

### c. Microstructure des matériaux composites

La Figure 14 présente quelques micrographies réalisées par microscopie optique sur des coupes radiales préalablement polies des deux composites après fabrication.

On remarque, d'ores et déjà, que le composite NE29 présente des porosités en sortie de filière et que ces dernières sont plutôt localisées au centre du jonc (Figure 14 (a<sub>1</sub>)). En effet, une couche superficielle non poreuse de l'ordre de 1 mm d'épaisseur semble se dessiner sur toute la périphérie du jonc. L'existence d'une telle couche devra être validée par la suite, notamment lors des essais de vieillissement isotherme aux températures proches de la température de cuisson du matériau, à savoir à 200 et 220°C. On remarque également, sur les micrographies (c<sub>1</sub>) et (c<sub>2</sub>) de la Figure 14, que le composite NE42 semble contenir davantage de fibres que le NE29. Or, les porosités se forment dans les zones riches en matrice. On peut donc supposer que l'augmentation du taux de fibres tend à réduire la formation de porosités. Cette tendance devra être confirmée par la suite, par des caractérisations microstructurales complémentaires.

Notons que c'est la présence de ces porosités à l'état initial sur le composite NE29 qui a conduit NEXANS à développer un second matériau composite NE42 et à le polymériser en filière « longue » (sous contrainte).



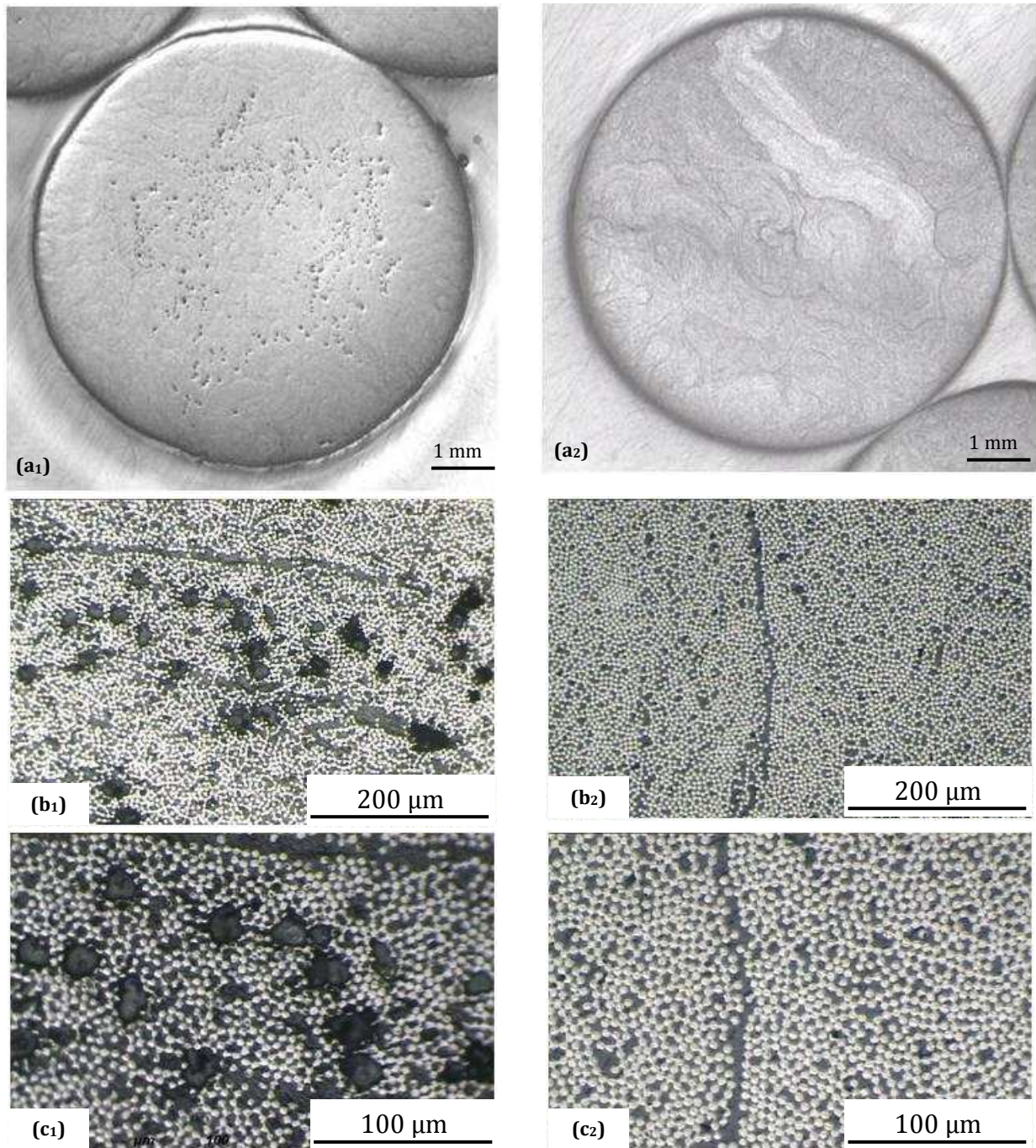


Figure 14. Micrographies de coupes radiales des joncs composites NE29 (à gauche) et NE42 (à droite) à l'état initial : (a<sub>1</sub>) et (a<sub>2</sub>) grossissement X 12,5, (b<sub>1</sub>) et (b<sub>2</sub>) grossissement X 100 et (c<sub>1</sub>) et (c<sub>2</sub>) grossissement X 250.

#### d. Propriétés initiales des matériaux composites

Le Tableau 4 présente l'ensemble des propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales des deux matériaux composites.

L'ATG (sous azote) confirme que le NE42 contient une fraction massique de fibres de carbone supérieure pour un taux de porosité inférieur au NE29. Il en résulte une rigidité et une

contrainte à la rupture en flexion supérieures, mais une flèche à la rupture inférieure pour le composite NE42.

Propriété	Technique d'analyse	Composite NE29	Composite NE42
<b>Masse volumique [g/cm<sup>3</sup>]</b>	Balance hydrostatique	1,612 ± 0,001	1,649 ± 0,001
<b>m<sub>f</sub> [%]</b>	ATG	78,8 ± 0,5	83,7 ± 0,03
<b>X<sub>p</sub> [%]</b>	Microscopie optique	1,1	0,1
<b>T<sub>g</sub> [°C] (point d'inflexion)</b>	MDSC (10°C/min, ± 1,06°C/40s)	247 ± 1	158 ± 15
<b>T<sub>d</sub> [°C]</b>	MDSC (10°C/min ± 1,06°C/40s)	340 ± 4	339 ± 5
<b>T<sub>g</sub> (onset) [°C]</b>	DMTA (5°C/min)	213 ± 8	153 ± 6
<b>T<sub>g</sub> (max tan delta) [°C]</b>	DMTA (5°C/min)	239 ± 7	194 ± 8
<b>T<sub>g</sub> (max G'') [°C]</b>	DMTA (5°C/min)	230 ± 1	172 ± 5
<b>T<sub>d</sub> (onset) [°C]</b>	DMTA (5°C/min)	295 ± 6	314 ± 1
<b>T<sub>d</sub>(max tan delta) [°C]</b>	DMTA (5°C/min)	~ 330	~ 335
<b>E<sub>f</sub> [GPa]</b>	Flexion 3 points (5 mm/min)	94 ± 3	108 ± 3
<b>σ<sub>R</sub> [MPa]</b>	Flexion 3 points (5 mm/min)	895 ± 36	930 ± 53
<b>S<sub>R</sub> [mm]</b>	Flexion 3 points (5 mm/min)	1,54 ± 0,07	1,39 ± 0,13

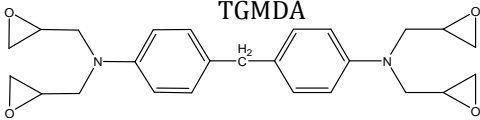
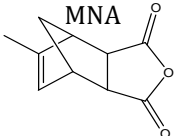
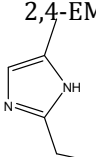
**Tableau 4. Propriétés initiales des joncs composites NE29 et NE42 (valeurs moyennes et écarts-type). Légende :** m<sub>f</sub>: fraction massique de fibres ; X<sub>p</sub>: taux de porosité ; T<sub>g</sub>: température de transition vitreuse ; T<sub>d</sub>: température de début de dégradation ; E<sub>f</sub>: module de flexion ; σ<sub>R</sub>: contrainte à la rupture en flexion ; S<sub>R</sub>: flèche à la rupture.

En revanche, la matrice du composite NE29 est mieux réticulée que celle du composite NE42. Un suivi de la température réelle de cuisson du jonc NE42 (et non pas seulement de sa température de consigne) aurait donc été plus judicieux pour tenter d'interpréter ce dernier résultat.

#### e. Matrice époxy-anhydride

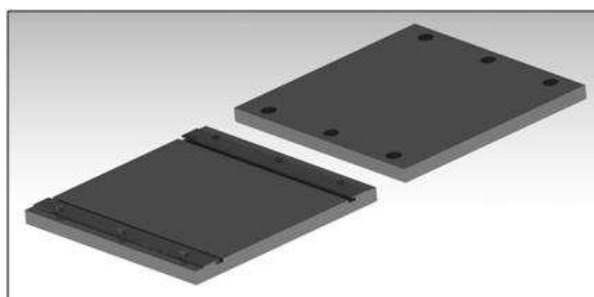
La matrice du matériau composite est synthétisée à partir de deux monomères : un monomère époxy tétrafonctionnel, la Tétra Glycidyle Méthyle Diamine (TGMDA), et un monomère anhydride monofonctionnel, l'Anhydride Méthyle Nadique (MNA), qui réticulent ensemble par le biais d'un catalyseur, l'amine tertiaire 2-Ethyle-4-Imidazole (2,4-EMI). Le Tableau 5 présente la composition chimique de la résine non réticulée (avant réaction).

La connaissance précise de la composition chimique de la résine de départ est indispensable pour pouvoir définir l'état structural initial (après cuisson) de la matrice du jonc et ensuite, élucider son processus de dégradation. Le matériau composite étant constitué d'une très grande fraction de fibres (plus de 50% en masse), il n'est pas aisé d'extraire l'ensemble de ces informations expérimentalement et certains essais sont peu exploitables (par exemple l'analyse calorimétrique (DSC) ou l'analyse infrarouge (IR)), car les fibres masquent la réponse de la matrice. La matrice doit donc être étudiée seule. C'est la raison pour laquelle des plaques et des films de matrice pure ont été élaborés au laboratoire en se rapprochant au plus près des conditions de cuisson du matériau composite. Le rapport stœchiométrique entre les deux monomères, époxy et anhydride, défini par NEXANS, a été conservé (r = 0,59).

Nom et structure chimique des monomères	Masse molaire [g.mol <sup>-1</sup> ]	Proportions définies par NEXANS	
		Pourcentage massique [% m]	Pourcentage molaire [% mol]
<p>TGMDA</p> 	422	49,5	29,0
<p>MNA</p> 	178	49,5	68,8
<p>2,4-EMI</p> 	110	1,0	2,2

**Tableau 5. Composition chimique du mélange époxy-anhydride avant réticulation.**

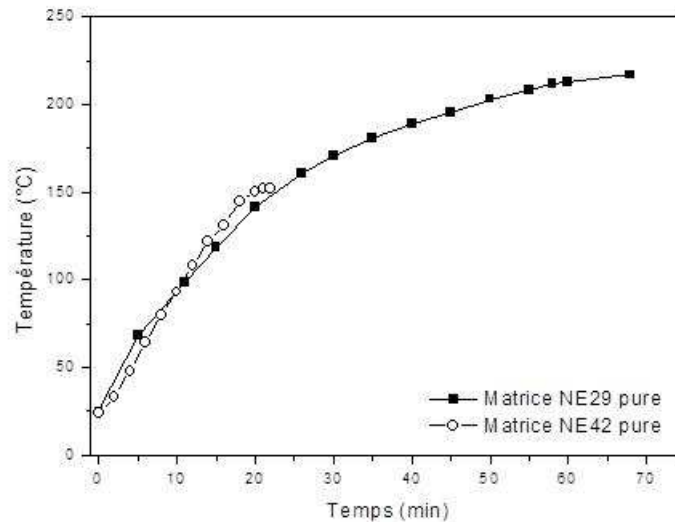
Après mélange de ses différents constituants, la résine a été coulée dans un moule en acier (Figure 15) pour être cuite dans un four ventilé sans application de pression, suivant un cycle de température aussi proche que possible de celui préalablement fixé par la société NEXANS.



**Figure 15. Moule en acier utilisé pour la fabrication des plaques et de films de matrice pure.**

Les épaisseurs des échantillons ont été calées grâce à des clinquants en acier disposés sur les bords du moule. De plus, un thermocouple a été inséré dans le moule, au contact même de la résine, afin de suivre l'évolution de la température réelle pendant toute la durée de la cuisson.

La Figure 16 compare les cycles de température des deux matrices NE29 et NE42 pures, élaborées au laboratoire. En la comparant avec la Figure 13, on remarque que la cuisson des matrices pures est plus longue que celle des composites. Cette différence importante s'explique par l'inertie thermique du moule en acier dans l'étuve ventilée, qui ne permet pas d'atteindre la vitesse de chauffe désirée. En revanche, la durée et la température du palier isotherme final (10 minutes à 215°C) sont relativement bien respectées.



**Figure 16. Cycles de cuisson des matrices NE29 et NE42 pures.**

Un exemple de plaque de matrice pure ainsi élaborée est présenté Figure 17. En changeant l'épaisseur des clinquants, il est possible de réaliser des films ou des plaques d'épaisseur variant entre 100  $\mu\text{m}$  et 2 mm. On remarque que la cuisson conduit à un changement de couleur : de jaune (à l'état liquide) à orange foncée (à l'état solide), probablement due à un début d'oxydation pendant la cuisson. Guerrero et al. [102] ont aussi montré que cette coloration pouvait être due à une isomérisation importante des monomères époxy aux hautes températures.



**Figure 17. Photographie d'une plaque de matrice pure.**

La masse volumique de la résine avant réticulation a été déterminée par la loi des mélanges :

$$\rho_{\text{mélange}} = \frac{m_{\text{mélange}}}{V_{\text{mélange}}} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{V_{\text{mélange}}} \quad \text{Eq. 30}$$

$$\rho_{\text{mélange}} = \frac{m_1}{V_1} \times \frac{V_1}{V_{\text{total}}} + \frac{m_2}{V_2} \times \frac{V_2}{V_{\text{total}}} + \frac{m_3}{V_3} \times \frac{V_3}{V_{\text{total}}} \quad \text{Eq. 31}$$

$$\rho_{\text{mélange}} = \rho_1 \times \%V_1 + \rho_2 \times \%V_2 + \rho_3 \times \%V_3 \quad \text{Eq. 32}$$

Avec  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  les masses respectives des constituants (TGMDA, MNA et EMI 2.4) de départ de la résine,  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  leurs volumes,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  et  $\rho_3$  leurs masses volumiques et  $\%V_1$ ,  $\%V_2$  et  $\%V_3$  leurs pourcentages volumiques respectifs.

Les valeurs des fractions volumiques des monomères et leurs masses volumiques sont données dans le Tableau 6.

Monomères	Masse volumique [g.cm <sup>-3</sup> ]	Fraction massique [% m]	Fraction volumique [% vol.]
TGMDA	1,150	49,5	51,1
MNA	1,232	49,5	47,7
EMI 2.4	0,980	1	1,2

Tableau 6. Masses volumiques et fractions massiques et volumiques des monomères.

La masse volumique de la matrice cuite a été déterminée à l'aide d'une balance hydrostatique en se basant sur le principe d'Archimède. Les masses volumiques des différents constituants des deux matériaux composites avant et après réticulation sont présentées dans le Tableau 7.

Fibres de carbone $\rho_f$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	Résine, $\rho_{\text{mélange}}$ [g.cm <sup>-3</sup> ]		Matrice, $\rho_m$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	
	NE29	NE42	NE29	NE42
1,800	1,189	1,189	1,240 ± 0,001	1,255 ± 0,001

Tableau 7. Masses volumiques des différents constituants des composites NE29 et NE42 avant et après réticulation.

L'ensemble de ces valeurs sera utilisé par la suite en tant que « paramètres matériaux » dans le modèle cinétique.

## f. Propriétés initiales des matrices pures

Le Tableau 8 présente les propriétés physico-chimiques des plaques de matrice pure.

Propriété	Technique d'analyse	Matrice NE29 pure	Matrice NE42 pure
Masse volumique [g.cm <sup>-3</sup> ]	Balance hydrostatique	1,240 ± 1,10 <sup>-3</sup>	1,255 ± 1,10 <sup>-3</sup>
$T_g$ [°C] (point d'inflexion)	MDSC (10°C/min, ± 1,06°C/40s)	247 ± 5	150 ± 1
$T_d$ [°C]	MDSC (10°C/min ± 1,06°C/40s)	336 ± 7	337 ± 1
$T_g$ (onset) [°C] → $T_{\alpha 1}$	DMTA (5°C/min)	217 ± 2	145 ± 11
$T_g$ (max G'') [°C] → $T_{\alpha 2}$	DMTA (5°C/min)	256 ± 4	non visible
$T_g$ (max tan delta) [°C] → $T_{\alpha 3}$	DMTA (5°C/min)	270 ± 3	non visible
$T_d$ (onset) [°C] → $T_{d1}$	DMTA (5°C/min)	~300	~300
$T_d$ (max tan delta) [°C] → $T_{d2}$	DMTA (5°C/min)	> 300	> 300

Tableau 8. Propriétés initiales des matrices NE29 et NE42 pures.

On confirme par les essais de DSC et DMTA que la matrice NE42 est largement moins réticulée que la matrice NE29. En effet, la  $T_g$  de la matrice NE29 est bien plus élevée que la matrice NE42 (de plus de 100°C). Cette différence est également visible dans le cas des matériaux composites

(Tableau 4). Elle provient sans doute du cycle de cuisson qui est différent pour les deux matériaux. En revanche, la température de dégradation est quasi-identique pour les deux matrices, confirmant que la composition chimique de la résine initiale est identique.

### **3. Procédures expérimentales**

#### **a. Echantillonnage et conditions de vieillissement**

Le matériau composite se présente sous la forme d'un cylindre de 7 mm de diamètre. Il a été découpé en tronçons de 700 ou 350 mm de long avant d'être exposé entre 160 et 220°C dans des étuves ventilées. Quatre températures de vieillissement ont été étudiées : 160, 180, 200 et 220°C.

La matrice pure se présente sous forme de films et de plaques d'épaisseur variant entre 200 µm et 2 mm. Ces derniers ont été découpés en échantillons rectangulaires de différentes tailles avant vieillissement. Ces échantillons ont aussi été vieillis dans une large gamme de températures (entre 120 et 240°C) sous différentes pressions partielles d'oxygène (entre 0 et 100% de la pression atmosphérique). La variation de pression partielle d'oxygène a permis de découpler les effets des deux principaux modes de vieillissement chimique du matériau composite en service, c'est-à-dire les effets de la thermolyse de ceux de la thermo-oxydation.

Les échantillons ont été retirés des enceintes de vieillissement à intervalles de temps réguliers pour être analysés par des techniques de caractérisation physico-chimiques et mécaniques courantes de laboratoire.

#### **b. Techniques expérimentales**

Nous allons présenter les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude en partant de l'échelle d'analyse la plus petite et en allant vers la plus grande, c'est-à-dire de l'échelle moléculaire (groupe chimique) à l'échelle macroscopique (structure composite), en passant par les échelles macromoléculaire (réseau époxy) et microscopique (arrangement des fibres, porosités).

##### **i. Sur résine pure**

Des techniques de caractérisation différentes, mais complémentaires, ont été utilisées afin d'analyser la résine pure dans ses différents états physiques : liquide, caoutchoutique et vitreux.

- Spectrophotométrie IRTF :

La spectrophotométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse chimique permettant d'identifier et de quantifier les différents groupes chimiques d'une molécule. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer (de type FT-IR Frontier).

Tout d'abord, chaque monomère et le catalyseur ont été caractérisés séparément afin d'identifier leurs principales bandes d'absorption IR. Ces derniers étant liquides à température ambiante, ils ont été déposés sur une pastille de KBr pour être analysés par transmission.

Comme expliqué au chapitre bibliographique, la réticulation ne fait intervenir que deux fonctions chimiques : les cycles époxy et anhydride s'ouvrent pour réagir entre eux. Les bandes d'absorption IR caractéristiques du cycle époxy d'une part, situées à 906, 975 et 1234  $\text{cm}^{-1}$ , et du cycle anhydride d'autre part, situées à 1856 et 1777  $\text{cm}^{-1}$ , vont donc décroître et disparaître progressivement au cours de la réticulation, tandis la bande caractéristique des esters, située à 1740  $\text{cm}^{-1}$ , va apparaître et croître, rendant compte de la réaction d'estérification [4, 5, 10, 11, 21, 103-105]. En général, c'est la bande à 906  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée au cycle époxy, qui est suivie lors de la réticulation. Cependant, en observant le spectre de l'anhydride, on remarque que celui-ci présente aussi une bande d'absorption IR dans cette région (vers 916  $\text{cm}^{-1}$ ). On a donc choisi de suivre une bande dans une région où seule la fonction époxy est présente. Il s'agit de la bande à 975  $\text{cm}^{-1}$ . A partir de l'intensité de ces bandes, il sera possible de calculer les concentrations des différentes fonctions chimiques (via la loi de Beer-Lambert) qui participent à la réaction de réticulation, connaissant au préalable leurs coefficients d'absorption molaire.

La littérature ne regorgeant pas de ce type de données (notamment pour les fonctions anhydride et époxy), nous avons décidé de déterminer nous mêmes ces coefficients.

Une cuve en KBr, d'épaisseur connue (500  $\mu\text{m}$ ) a été utilisée pour déterminer les coefficients d'absorption molaire  $\epsilon$  des différents groupes chimiques présents dans la matrice époxy. Des solutions de concentrations connues des monomères dans des solvants usuels (chloroforme, dichlorométhane, acétonitrile, tétrahydrofurane (THF)) ont été préparées et la valeur de  $\epsilon$  (en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a été déterminée à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$\epsilon = \frac{A}{l \times c} \quad \text{Eq. 33}$$

où A et c sont respectivement l'absorbance et la concentration du groupe chimique considéré (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et l est la longueur du trajet optique, correspondant à l'épaisseur de la cuve KBr (en cm).



Des solutions diluées de monomères de différentes concentrations ont été préparées et analysées en mode transmission. L'absorbance des bandes IR citées plus haut a été mesurée et portée en fonction de la concentration des groupes chimiques concernés sur un graphe.

Signalons que pour chaque groupe chimique, un solvant « idéal » respectant les conditions suivantes a été recherché :

- Celui-ci doit être un « bon solvant » du monomère, c'est-à-dire le dissoudre complètement,
- Il ne doit pas présenter de bandes d'absorption IR aux nombres d'onde où l'on souhaite déterminer les valeurs des coefficients d'extinction molaire,
- Le solvant ne doit pas interagir chimiquement avec le monomère.

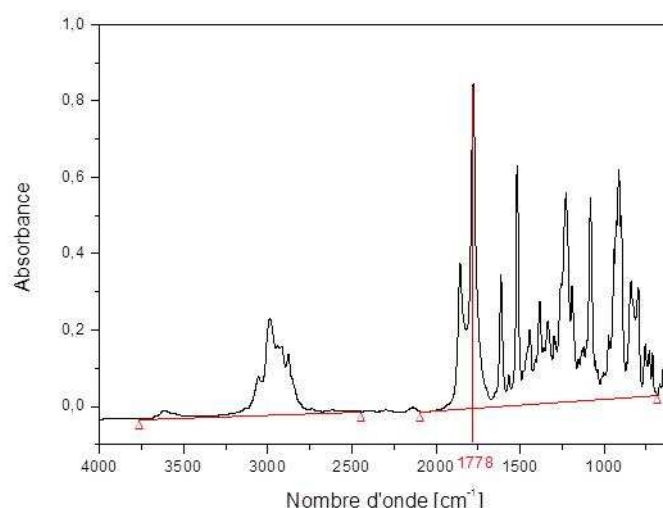
Des essais préliminaires ont donc été réalisés afin de sélectionner les meilleurs solvants pour cette étude (Tableau 9).

		Bandes d'absorption IR				
		800 cm <sup>-1</sup>	975 cm <sup>-1</sup>	1614 cm <sup>-1</sup>	1780 cm <sup>-1</sup>	1860 cm <sup>-1</sup>
Solvant	THF				OK	OK
	Dichlorométhane	OK	OK	OK	OK	OK
	Chloroforme			OK	OK	OK
	Acétonitrile	OK			OK	OK

**Tableau 9. Solvants utilisés pour la préparation des solutions diluées de monomères. « Recevabilité » vis-à-vis des mesures à effectuer. Les solvants pour lesquels les zones sont grisées ne satisfont pas l'une des trois conditions citées plus haut dans le texte.**

L'absorbance a été mesurée en définissant une ligne de base spécifique dans chaque région IR à analyser. A titre d'exemple, La Figure 18 présente deux lignes de base : l'une entre 2400 et 3750 cm<sup>-1</sup> et l'autre entre 2100 et 680 cm<sup>-1</sup>.





**Figure 18. Spectre IR de la résine TGMDA/MNA à  $t = 0$ . Définition des deux lignes de base entre 3750 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  et entre 2100 et 680  $\text{cm}^{-1}$  avant détermination de l'absorbance des différents pics IR.**

Le Tableau 10 présente les valeurs des coefficients d'absorption molaire déterminées selon ce protocole. Ces valeurs sont comparées à celles déterminées sur le mélange TGMDA/MNA pur avant réticulation, mais aussi à celles rapportées dans la littérature.

Type de vibration IR et fonction chimique correspondante	Nombre d'onde [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ expérimental (solutions diluées de monomère) [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ expérimental (mélange pur avant réticulation) [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon$ de la littérature [ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu$ C=C aromatique	1600-1625	$211 \pm 10$ (1614)	211	200 [106] 100 [107, 108] 330 [109]
$\nu$ C=C aromatique	1517	$544 \pm 97$	$371 \pm 105$	-
$\nu$ C=C aromatique	1443	-	-	60 [109]
$\nu$ C-C-O cycle époxy	975	$45 \pm 4$	$53 \pm 10$	-
$\nu_{\text{as}}$ C-C-O cycle époxy	908	$38 \pm 7$	-	28 [110]
$\nu_{\text{s}}$ C=O cycle anhydride	1860	$95 \pm 5$	$94 \pm 14$	-
$\nu_{\text{as}}$ C=O cycle anhydride	1780-1790	$727 \pm 21$	$358 \pm 100$	301 [107]
$\nu_{\text{as}}$ C-O cycle anhydride	1080	$381 \pm 18$	$256 \pm 62$	-
$\delta$ =CH dans HC=C(CH <sub>3</sub> )	798-843	$71 \pm 4$ (798) $68 \pm 8$ (840)	$150 \pm 11$ $155 \pm 11$	17,5 [111]* 40 [112]*
$\nu$ Hydroxyles (alcools, hydroperoxydes)	3400-3600	-	-	70 [113]
$\nu$ C=O Ester	1739	-	-	550 [114]

**Tableau 10. Valeurs des coefficients d'extinction molaire déterminées dans cette étude sur des solutions diluées et le mélange TGMDA/MNA pur avant réticulation. Comparaison avec les valeurs rapportées dans la littérature.**

(\*Ces deux valeurs dépendent essentiellement du choix de la ligne de base).

La spectrophotométrie IRTF a aussi été utilisée pour suivre la cinétique de réticulation de la résine pure. Pour cela, une petite quantité de résine (une goutte) a été déposée entre deux

pastilles de KBr, elles-mêmes placées dans une cellule chauffante équipée d'un thermocouple (Figure 19).



**Figure 19. Cellule chauffante et pastilles KBr pour l'analyse IR en temps réel de la réticulation de la matrice époxy.**

La cellule a ensuite été introduite dans le spectrophotomètre IRTF pour être traversée par un faisceau IR. La cellule a été chauffée suivant un cycle de température aussi proche que possible de celui du jonc composite fixé lors de la pultrusion. Les spectres IR ont été enregistrés à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution des bandes d'absorption caractéristiques des groupes chimiques réactifs. Les conditions de ces tests sont regroupées dans le Tableau 11.

Rampe de température [°C]	de 25 à 215°C
Vitesse de chauffe [°C/min]	10
Vitesse de scans enregistrés [nombre de scans/ min]	2

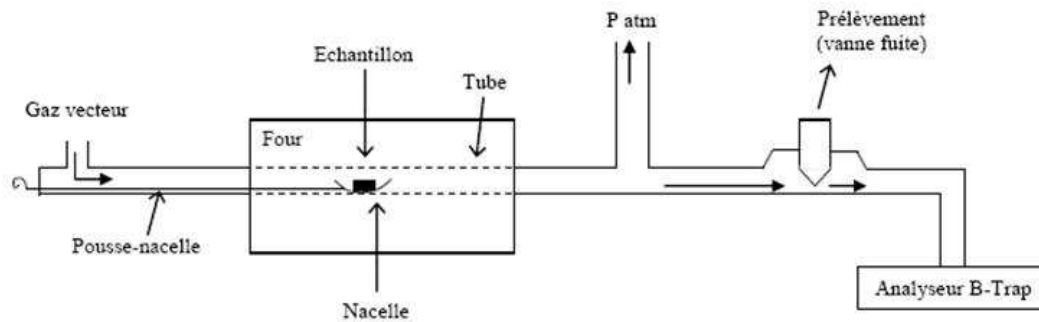
**Tableau 11. Conditions opératoires des essais de spectrophotométrie IRTF en temps réel.**

Le logiciel Spectrum a ensuite été utilisé pour analyser l'ensemble des résultats. Le logiciel Origin a également été utilisé pour la déconvolution de certaines bandes IR.

Le premier spectre obtenu, à  $t=0$ , correspond au mélange initial des monomères avant réticulation. Nous suivrons, en particulier, la disparition des bandes d'absorption de l'anhydride (à  $1779$  et  $1860\text{ cm}^{-1}$ ) et de l'époxy (à  $974\text{ cm}^{-1}$ ) et l'apparition de la bande d'absorption de la liaison ester à  $1740\text{ cm}^{-1}$ .

- Spectrométrie de masse haute résolution (SM-HR)

Afin de valider les mécanismes de vieillissement thermique proposés et d'en déduire un modèle cinétique de dégradation thermique de la matrice, des analyses des composés organiques volatils ont été réalisées. Cette technique consiste en la caractérisation des volatils émis par spectrométrie de masse haute résolution (SM-HR). La Figure 20 présente cette technique.



**Figure 20. Dispositif expérimental de SM-HR utilisé pour la détection des COVs.**

Les analyses ont été effectuées par la société Alyxan [115], à deux températures d'exposition (220 et 240°C) dans deux atmosphères différentes (azote et oxygène purs), afin de séparer les effets de la thermolyse et de la thermo-oxydation.

La mesure a été réalisée avec une fréquence d'acquisition des spectres de masse de 5 secondes. La masse de l'échantillon introduit dans l'enceinte de vieillissement est de plusieurs centaines de milligrammes. Les produits volatils sont ionisés grâce à un précurseur  $H_3O^+$ . Les ions formés sont donc de masse  $M+1$ . La pression totale d'échantillonnage introduite dans le spectromètre, pour les analyses, est de l'ordre de quelques  $2.10^{-5}$  Torr, pour une durée d'introduction de 250 ms. La quantification absolue (sans calibration) des espèces détectées implique la connaissance des molécules étudiées. Afin de pouvoir comparer les espèces d'un essai à l'autre, une "semi-quantification" est faite en prenant par défaut une constante de vitesse de réaction  $k_c$  (entre l'ion précurseur  $H_3O^+$  et la molécule  $M$  détectée) de  $2.10^{-9} \text{ cm}^3.s^{-1}$ . Cette constante de vitesse approximative est assez représentatif des  $k_c$  trouvées dans la littérature pour toutes les espèces volatiles détectées.

L'évolution de la concentration des composés organiques volatils a été enregistrée directement sur ordinateur et tracée sur Origin en fonction du temps pour chaque température d'exposition. Le p-difluorobenzène et le triéthylphosphate ont été utilisés comme calibrants internes en masse. Le temps  $t_0$  correspond à l'introduction de l'échantillon dans le four. Il faut également tenir compte du temps nécessaire pour le transport des COVs jusqu'à l'analyseur qui est d'environ 66 secondes.

- Sorption

Les propriétés de transport des principaux produits volatils dans la matrice époxy ont été déterminées par des essais de sorption (DVS pour *Dynamic Vapor Sorption*). Dans le cas de l'eau, des films de matrice ont été exposés à différents pourcentages d'humidité relative (HR) entre 30 et 60°C dans une enceinte à sorption (de la société SMS) équipée d'une microbalance de

Cahn ultra-sensible avec une compensation électromagnétique, permettant d'avoir accès à des variations de masse de 0,1 µg. La prise de masse a été mesurée en continu en fonction du temps pour chaque température d'exposition et enregistrée directement sur ordinateur.

Pour les autres composés volatils, des plaques de matrice pure d'environ 1 mm d'épaisseur ont été immergées dans des solutions pures de ces molécules à 100 et 120°C. Les échantillons ont été régulièrement prélevés et essuyés avec du papier Joseph avant d'être pesés sur une microbalance courante de laboratoire (de précision 0,001 mg).

- Rhéologie

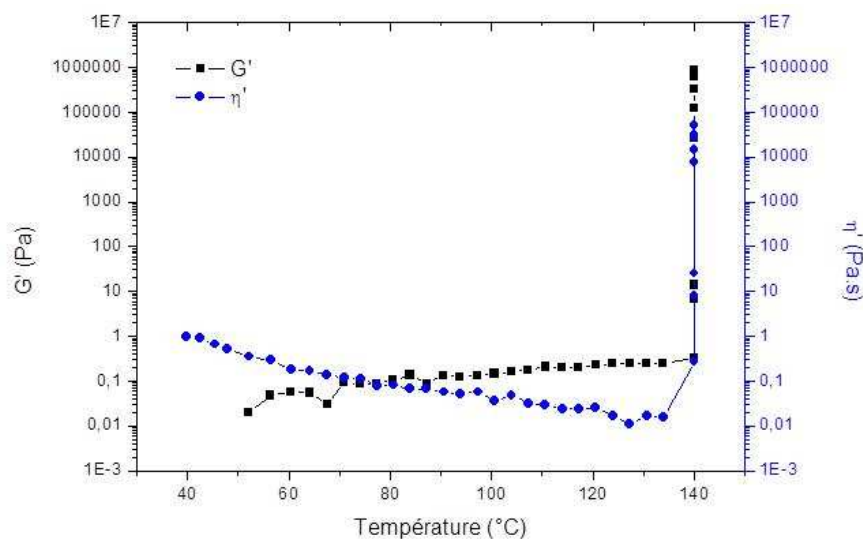
Cette technique a été utilisée pour déterminer les variations de la composante réelle de viscosité  $\eta'$  et du module de conservation  $G'$  de la résine au cours de sa réticulation sous azote.

Les analyses ont été réalisées au cours d'une montée en température entre 25 et 140°C sur un mélange homogène de résine pure (monomères époxy, anhydride et catalyseur) au moyen d'un rhéomètre ARES de la société TA Instruments. Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau 12.

Rampe de température de 40 à 140°C	
Vitesse de chauffe [°C/min]	10
Fréquence [rad/s]	1
Déformation maximale [%]	625

**Tableau 12. Conditions opératoires des essais rhéologiques.**

La Figure 21 montre un exemple de thermogramme obtenu dans ces conditions.



**Figure 21. Variations de la composante réelle de viscosité  $\eta'$  et du module de conservation  $G'$  de la résine pure entre 40 et 140°C sous azote.**

On remarque qu'au cours de la montée en température, la viscosité de la résine commence d'abord par diminuer, jusqu'à une valeur minimale de 0.01 Pa.s à 130°C, puis ré-augmente soudainement de façon quasi-exponentielle jusqu'à une valeur infinie ( $\sim 1$  GPa) quand la température s'approche de 140°C. Cette brusque augmentation correspond au point de gel. A cette température, la résine n'est plus un fluide newtonien mais un gel. L'essai est arrêté afin de ne pas endommager l'appareil.

- Analyse Enthalpique Différentielle (AED, DSC en anglais pour *Differential Scanning Calorimetry*)

La DSC est une technique d'analyse thermique très utilisée en chimie des polymères. Elle mesure la différence de chaleur absorbée ou émise entre un échantillon et une référence inerte durant une chauffe, un refroidissement ou un essai isotherme. Elle permet de détecter les transitions de phase du premier ordre telles que la réticulation, la cristallisation ou la fusion et les transitions de phase du second ordre (saut de capacité calorifique) telle que la transition vitreuse.

Les essais ont été effectués sous azote sur deux appareils de la société TA Instruments, dénommés Q10 et Q1000. Le calorimètre Q1000 permet de réaliser des tests en modulation de température pour séparer les signaux réversible et irréversible. Ce traitement mathématique est utile lorsque la  $T_g$  se trouve confondu avec un processus non réversible (comme la réticulation ou la fusion). Lorsque cette séparation n'est pas nécessaire, on représentera uniquement le flux global sur le thermogramme.

Dans cette étude, l'analyse DSC a été utilisée pour :

- Déterminer les conditions de cuisson des échantillons de matrice pure fabriqués au laboratoire,
- Et déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des échantillons de matrice pure et des matériaux composites après fabrication.

L'objectif était de fabriquer des échantillons de matrice pure représentatifs de (ayant la même structure macromoléculaire et donc la même  $T_g$  que) la matrice des joncs composites. Pour ce faire, des échantillons de quelques mg (5 à 10 mg) de résine pure ont été cuits et post-cuits directement sous azote dans le four de la DSC. Le four de la DSC présente l'avantage de contrôler parfaitement la température de l'échantillon et de minimiser les effets exothermiques (du fait de la faible quantité de matière utilisée). Par souci de simplicité, les paliers de température de cuisson et post-cuisson des matériaux composites NE29 et NE42 fournis par la NEXANS ont été conservés, seules les durées de maintien à ces paliers ont été modifiées de manière à obtenir, au

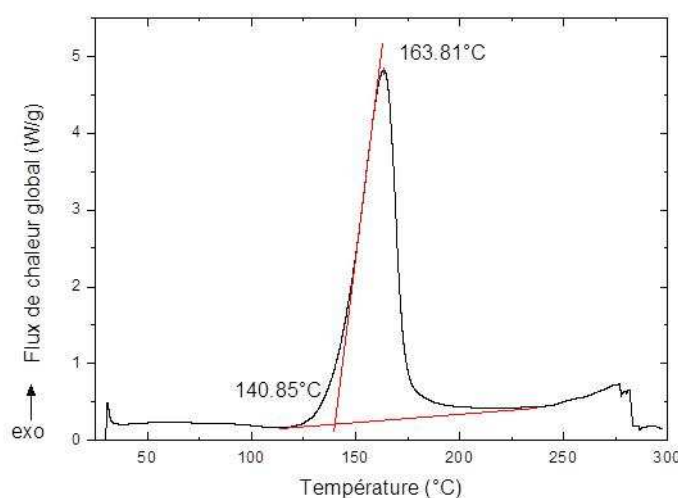
final, une matrice pure ayant une structure macromoléculaire proche de celle de la matrice des matériaux composites.

La  $T_g$  a été choisie comme critère pour suivre le degré d'avancement de la réaction de réticulation et déterminer la densité de réticulation maximale ( $T_{g\infty}$ ) des matrices NE29 et NE42. Le Tableau 13 présente les conditions expérimentales des différents essais de DSC pour la matrice NE29.

Objectif du test	Conditions opératoires
Détermination de l'exotherme de réticulation (Figure 22)	Rampe en température de 10°C/min entre 50 et 250°C Rampe en température de 20°C/min entre 25 et 120°C Equilibre à 120°C Isotherme de 5 min à 120°C
Cuisson en DSC puis détermination de $T_g$ et $T_d$ (Figure 23)	Rampe en température de 17°C/min entre 120 et 215°C Equilibre à 215°C Isotherme de 10 min à 215°C
Détermination de $T_g$ et $T_d$ après cuisson en étuve (Erreur ! Source du renvoi introuvable.)	Equilibre à 50°C Modulation d'amplitude de $\pm 1.06^\circ\text{C}$ toutes les 40 secondes Rampe en température de 10°C/min entre 50 et 400°C
Détermination de $T_{g\infty}$ après cuisson en DSC (Figure 24)	Polymérisation en DSC à 215°C (durée variable de 10 à 900 min) Rampe en température de 10°C/min entre 50 et 400°C

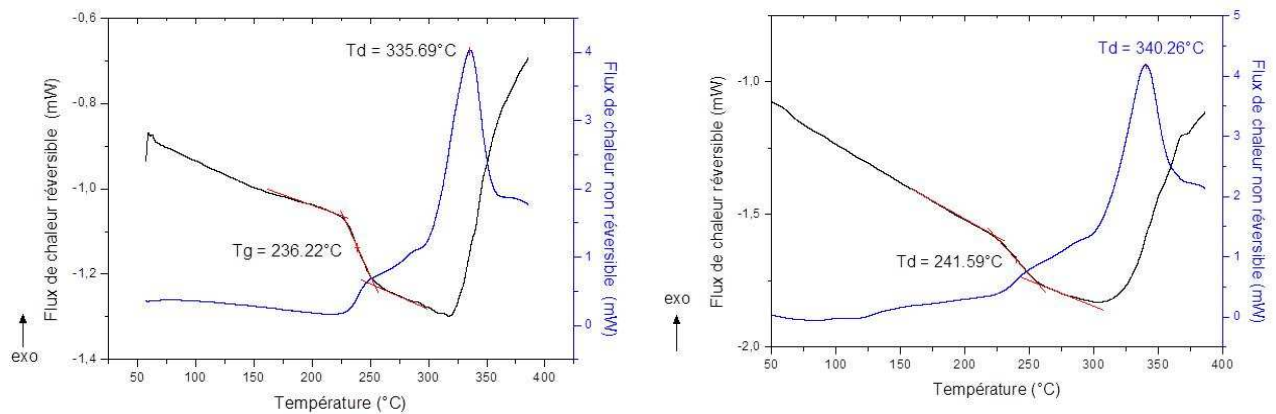
**Tableau 13. Conditions opératoires des essais de DSC sous azote pour la matrice NE29 pure.**

La Figure 22 montre l'exotherme de réticulation du mélange époxy-anhydride de départ.



**Figure 22. Thermogramme DSC sous azote du mélange époxy-anhydride entre 50 et 250°C (rampe en température de 10°C/min). Détermination de l'exotherme de réticulation (onset et maximum du pic).**

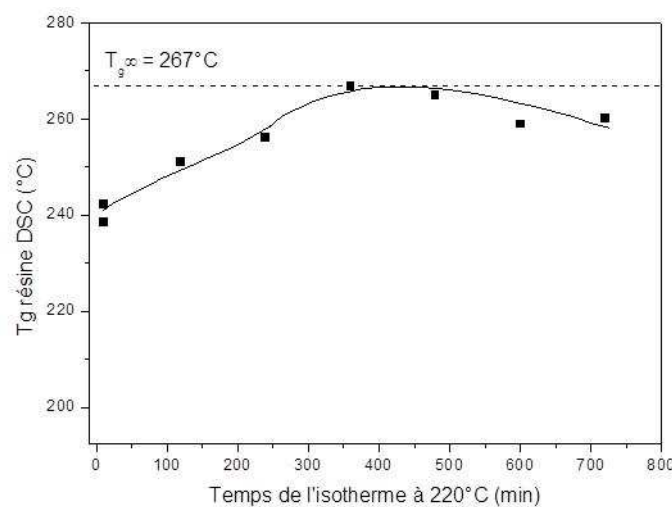
L'onset du pic de réticulation est situé vers 140°C. La Figure 23 (gauche) présente le thermogramme obtenu après 10 minutes de cuisson à 215°C dans le four de la DSC de la matrice NE29, tandis que la Figure 23 (droite) présente celui obtenu après la même cuisson en étuve. Les températures de transition vitreuse et de dégradation ont été déterminées.



**Figure 23. Thermogrammes DSC sous azote entre 50 et 400°C de la matrice NE29 après réticulation et post-réticulation dans la cavité de la DSC (gauche) et après réticulation et post-réticulation en étuve (droite). Rampe de 10°C/min avec une modulation d'amplitude de  $\pm 1.06^\circ\text{C}$  toutes les 40 secondes. Détermination des températures  $T_g$  et  $T_d$ .**

Les valeurs de  $T_g$  déterminées après cuisson dans le four de la DSC et en étuve sont très proches. On peut considérer que l'écart entre les deux  $T_g$  est de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale (soit  $\pm 2^\circ\text{C}$ ). Ce résultat valide le protocole de cuisson de la matrice NE29 en étuve.

La  $T_{g\infty}$  de la matrice NE29 a été déterminée en augmentant progressivement la durée de l'isotherme à 215°C. L'évolution de la  $T_g$  est présentée sur la Figure 24.



**Figure 24. Evolution de la  $T_g$  de la matrice NE29 avec le temps d'isotherme à 215°C.**

Les premiers points (obtenus après 10 minutes à 215°C) correspondent à la cuisson standard de la résine ( $T_g = 241,6^\circ\text{C}$ ). La  $T_g$  augmente avec la durée de l'isotherme jusqu'à atteindre une valeur maximale après 400 minutes, correspondant à la  $T_{g\infty}$  de la matrice NE29 ( $T_{g\infty} = 267^\circ\text{C}$ ). A cette  $T_{g\infty}$  le réseau est entièrement réticulé.

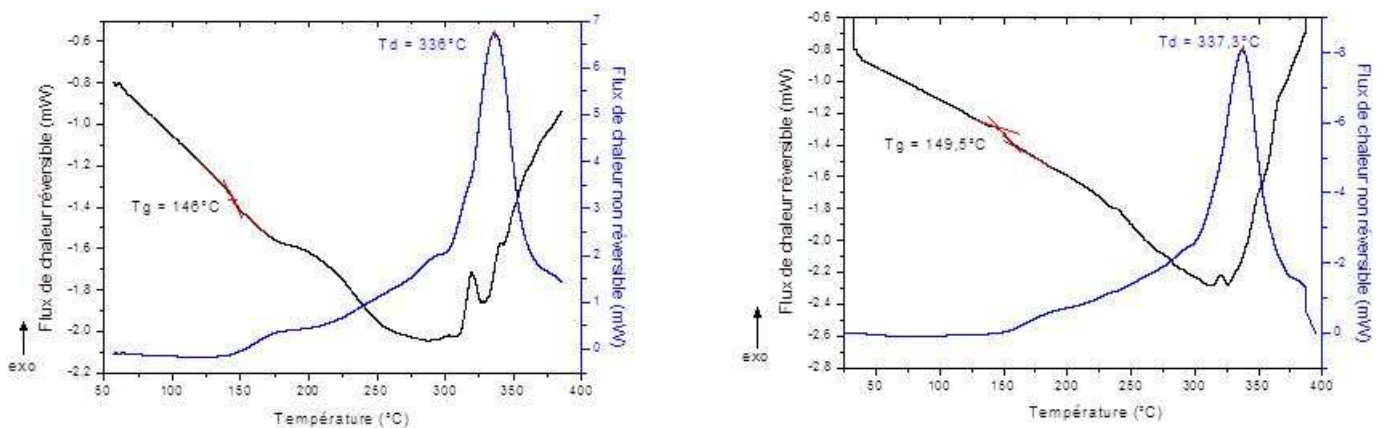
Les mêmes essais ont ensuite été réalisés afin de vérifier le cycle de cuisson de la matrice NE42 (Tableau 14).

Objectif du test	Conditions opératoires
Cuisson en DSC puis détermination de $T_g$ et $T_d$ (Figure 25)	Rampe en température de $22^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 25 et $150^\circ\text{C}$ Equilibre à $150^\circ\text{C}$ Isotherme de 3 min à $150^\circ\text{C}$
	Equilibre à $50^\circ\text{C}$ Modulation d'amplitude de $\pm 1.06^\circ\text{C}$ toutes les 40 secondes Rampe en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 50 et $400^\circ\text{C}$
Détermination de $T_g$ et $T_d$ après cuisson en étuve (Erreur ! Source du renvoi introuvable.)	Equilibre à $50^\circ\text{C}$ Modulation d'amplitude de $\pm 1.06^\circ\text{C}$ toutes les 40 secondes Rampe en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 50 et $400^\circ\text{C}$

**Tableau 14. Conditions opératoires des essais de DSC sous azote pour la matrice NE42 pure.**

Il s'agit de la même résine de départ, de composition chimique identique à la résine NE29, mais avec un cycle de cuisson différent. Ainsi cette résine présente le même exotherme de réticulation que celui rapporté sur la Figure 22.

La Figure 25 (gauche) montre le thermogramme obtenu après 3 minutes de cuisson à  $150^\circ\text{C}$  de la matrice NE42 dans le four de la DSC, tandis que la Figure 25 (droite) présente celui obtenu après la même cuisson en étuve.



**Figure 25. Thermogrammes DSC sous azote entre 50 et  $400^\circ\text{C}$  de la matrice NE42 pure après réticulation et post-réticulation dans la cavité de la DSC (gauche) et après réticulation et post-réticulation en étuve (droite). Rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  avec une modulation d'amplitude de  $\pm 1.06^\circ\text{C}$  toutes les 40 secondes. Détermination des températures  $T_g$  et  $T_d$ .**



Les températures de transition vitreuse et de dégradation ont été déterminées. Le Tableau 15 résume l'ensemble des résultats. Comme dans le cas de la matrice NE29, les valeurs de la  $T_g$  de la matrice NE42 réticulée dans le four de la DSC et en étuve sont proches. Il y a donc une bonne adéquation entre les deux méthodes de cuisson.

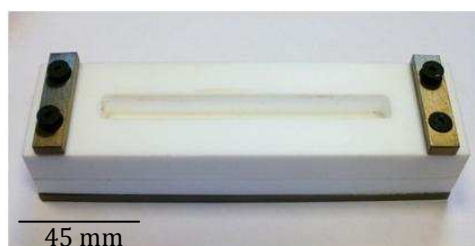
	Matrice NE29 pure		Matrice NE42 pure	
	cuisson en DSC	cuisson en étuve	cuisson en DSC	cuisson en étuve
$T_g$	240 ± 3	247 ± 5	149 ± 8	150 ± 1
$T_d$	338 ± 2	336 ± 7	338 ± 1	337 ± 1

**Tableau 15. Comparaison des  $T_g$  et  $T_d$  des matrices NE29 et NE42 pures obtenues selon différents modes de cuisson (cavité de la DSC ou étuve).**

- DMTA :

L'analyse viscoélastique permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des matériaux et les températures de changement d'état physique et/ou chimique, telles que les températures de transition vitreuse et sous-vitreuses. Ces caractéristiques ont été comparées à celles déterminées par DSC pour la matrice pure et le matériau composite.

Les mesures ont été réalisées avec un appareil RDA III de la société TA Instruments, en mode torsion. Les éprouvettes ont été fabriquées à l'aide d'un moule en Téflon renforcé par une plaque en métal, afin d'assurer sa tenue mécanique et dimensionnelle durant toute la cuisson des éprouvettes. La Figure 26 présente la photographie de ce moule.



**Figure 26. Moule en Téflon renforcé par une plaque en métal dans sa partie inférieure pour la fabrication des éprouvettes de torsion.**

Les éprouvettes réalisées se présentent sous la forme de barreaux parallélépipédiques de dimensions :  $30,8 \pm 8 \times 9,7 \pm 0,4 \times 1,1 \pm 0,1 \text{ mm}^3$ . Les conditions opératoires des essais sont regroupées dans le Tableau 16. Les thermogrammes obtenus durant ces essais ont ensuite été analysés à l'aide du logiciel TA Orchestrator. Les courbes du module de conservation ( $G'$ ), module de perte ( $G''$ ) et  $\tan(\delta)$  ont été tracées sur Origin, pour déterminer les différentes valeurs de la relaxation mécanique principale  $T_{\alpha}$  associée à  $T_g$ . Ces valeurs ont été déterminées suivant plusieurs critères (Figure 27):

- à l'onset de la chute du module de conservation ( $T_{\alpha 1}$ ),

- au pic du module de perte ( $T_{\alpha 2}$ ),
- au pic de  $\tan(\delta)$ , ( $T_{\alpha 3}$ ).

Rampe en température [°C]	25 à 300°C
Vitesse de chauffe [°C/min]	5
Fréquence [Hz]	1
Déformation [%]	0,5
Auto-tension [g] (si module < 1.2 10 <sup>9</sup> Pa)	20

Tableau 16. Conditions opératoires des essais de DMTA en mode torsion.

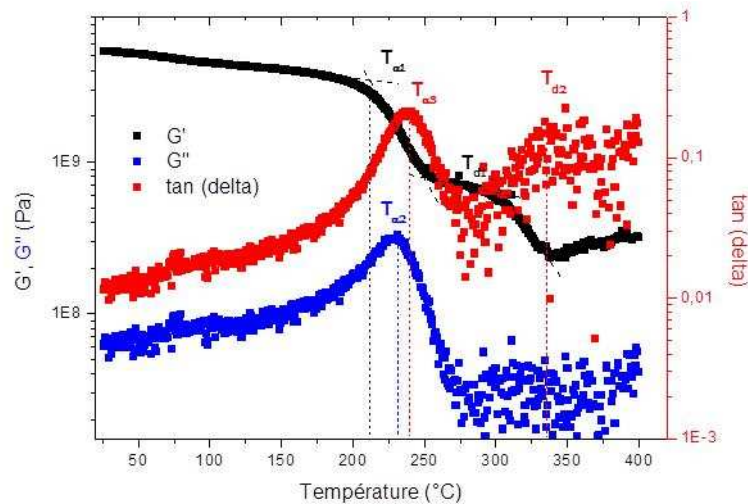


Figure 27. Exemple de thermogramme DMTA et détermination des  $T_{\alpha}$  et  $T_d$ .

La Figure 28 présente le thermogramme DMTA en mode torsion d'un barreau de matrice NE29 pure après réticulation en étuve.

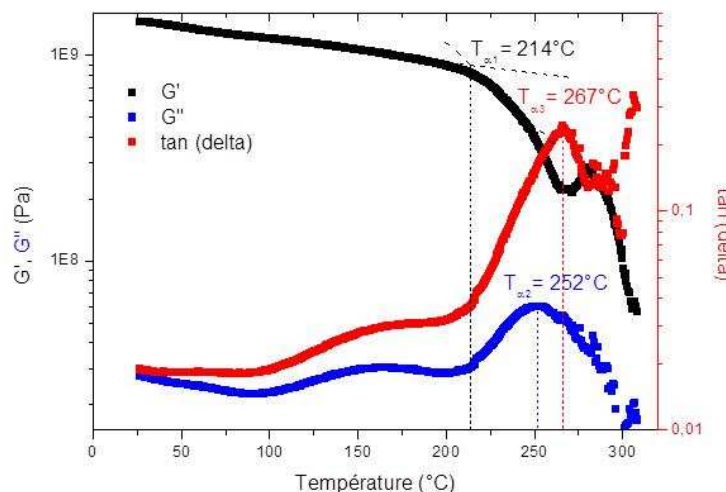


Figure 28. Thermogramme DMTA en mode torsion entre 25 et 400°C d'un barreau de matrice NE29 pure après réticulation en étuve. Rampe de 5°C/min.

On associe en général  $T_{\alpha 3}$  mesuré par DMTA à l'onset mesuré par DSC. Les vitesses de chauffe étant différentes pour les deux techniques (5°C/min pour le DMTA et 10°C/min et la DSC), un

écart pouvant aller jusqu'à 25°C peut être observé entre les deux types de mesures, celle mesurée par DMTA étant en général la plus élevée. Les résultats sont donnés pour le DMTA dans le Tableau 17 et sont comparés avec ceux obtenus par DSC dans le Tableau 8.

On peut remarquer que les valeurs de  $T_{\alpha}$  mesurées par DMTA sont cohérentes avec celles mesurées par DSC. Un écart de 20°C environ est observé, mais celui-ci est lié à la technique utilisée.

<b>Onset</b>	$T_{\alpha 1}$	217 ± 2
<b>max G''</b>	$T_{\alpha 2}$	256 ± 4
<b>max tan (delta)</b>	$T_{\alpha 3}$	270 ± 3

**Tableau 17. Valeurs de  $T_{\alpha}$  de la matrice NE29 pure après réticulation en étuve (valeur moyenne et écart-type sur 3 essais) déterminée par DMTA en mode torsion (sous air, à 5°C/min).**

La  $T_{\alpha 1}$  mesurée par DMTA pour la matrice NE42 pure est proche de celle mesurée par DSC (145 contre 150°C). Cependant, la matrice NE42 étant moins réticulée que la NE29, les sous-vitreuses ne sont pas bien définies et leurs températures restent difficiles à déterminer. Les valeurs de  $T_{\alpha}$  correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 18.

<b>Onset</b>	$T_{\alpha 1}$	145 ± 11
<b>max G''</b>	$T_{\alpha 2}$	Non visible
<b>max tan (delta)</b>	$T_{\alpha 3}$	Non visible

**Tableau 18. Valeurs de  $T_{\alpha}$  de la matrice NE42 pure après réticulation en étuve (valeur moyenne et écart-type sur 2 essais) déterminée par DMTA en mode torsion (sous air, à 5°C/min).**

- Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse très utilisée pour étudier la stabilité thermique de matériaux organiques et inorganiques. L'appareil est constitué d'une thermo-microbalance placée dans un four régulé en température et balayé par un flux de un ou plusieurs gaz.

Cette technique permet de mesurer les pertes de masse en fonction du temps d'exposition à une température et dans une atmosphère données.

Deux ATG de la société TA Instruments ont été utilisées pour suivre le vieillissement thermique des films de matrice pure. La Q500 fonctionne sous oxygène ou azote pur, tandis que la Q50 est connectée à un diluteur de gaz, le Gas Mix, développé par la société Alytech. Ce diluteur permet de réaliser des mélanges spécifiques de gaz qui sont ensuite dirigés vers le four de l'ATG avec un débit de 50 mL.min<sup>-1</sup>.

Afin d'élucider et de modéliser la cinétique des mécanismes chimiques à l'origine de la dégradation de la matrice pure, des films (de différentes épaisseurs) ont été placés sur le plateau d'une thermo-microbalance et exposés entre 120 et 240°C sous différentes pressions partielles

d'oxygène (de 0 à 100 % de la pression atmosphérique). Les courbes gravimétriques ont été enregistrées en fonction du temps d'exposition sur un ordinateur. Les vitesses maximales de perte de masse ont été déterminées graphiquement sur les courbes gravimétriques.

## ii. Sur composite

### • DSC

Bien que les matériaux composites contiennent une importante fraction massique de fibres de carbone quelques essais se sont avérés concluants. Ils ont été réalisés par DSC modulée afin de déterminer les valeurs de  $T_g$  et  $T_d$ . La Figure 29 présente les thermogrammes des composites NE29 et NE42.

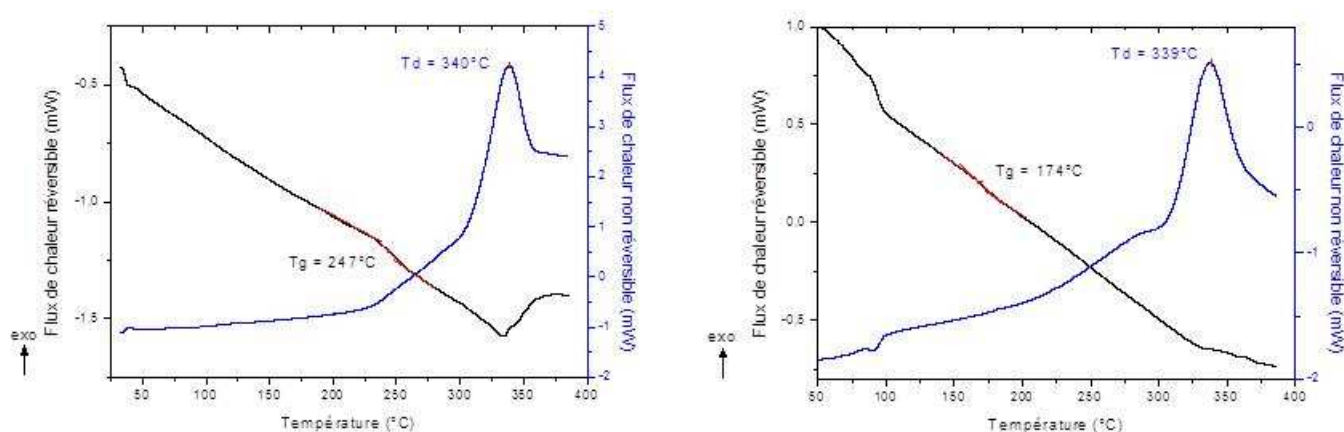


Figure 29. Thermogrammes DSC sous azote entre 50 et 400°C du composite NE29 (gauche) et NE42 (droite). Rampe de 10°C/min avec une modulation d'amplitude de  $\pm 1.06^\circ\text{C}$  toutes les 40 secondes. Détermination des valeurs de  $T_g$  et  $T_d$ .

Le Tableau 19 présente les valeurs de  $T_g$  et  $T_d$  correspondantes.

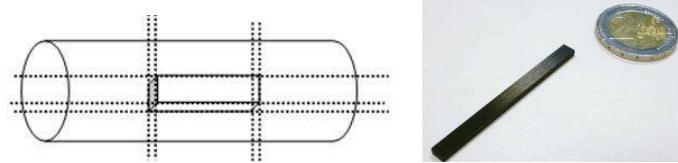
	Composite NE29	Composite NE42
$T_g$	$247 \pm 1$	$174 \pm 15$
$T_d$	$340 \pm 4$	$339 \pm 4$

Tableau 19. Valeurs moyennes et écarts-type des températures  $T_g$  et  $T_d$  des composites NE29 et NE42 déterminées par DSC sous azote entre 50 et 400°C. Rampe de 10°C/min avec une modulation d'amplitude de  $\pm 1.06^\circ\text{C}$  toutes les 40 secondes.

### • DMTA:

Des essais de DMTA en mode torsion ont aussi été effectués sur les matériaux composites. Le mode en torsion a été choisi pour le matériau composite, car il sollicite principalement la matrice et non les fibres (ce qui n'est pas le cas de la flexion). Or, c'est la matrice qui se dégrade et subit des transformations chimiques pendant le vieillissement thermique, c'est donc à elle que l'on va s'intéresser principalement. Des éprouvettes

parallélépipédiques ont été usinées dans le cœur du jonc composite, comme présenté sur la Figure 30.



**Figure 30. Localisation des éprouvettes de torsion dans le cœur du jonc composite (gauche) et éprouvette de torsion (droite).**

Le Tableau 20 regroupe les dimensions de ces éprouvettes tandis que le Tableau 21 présente les conditions opératoires des tests de DMTA.

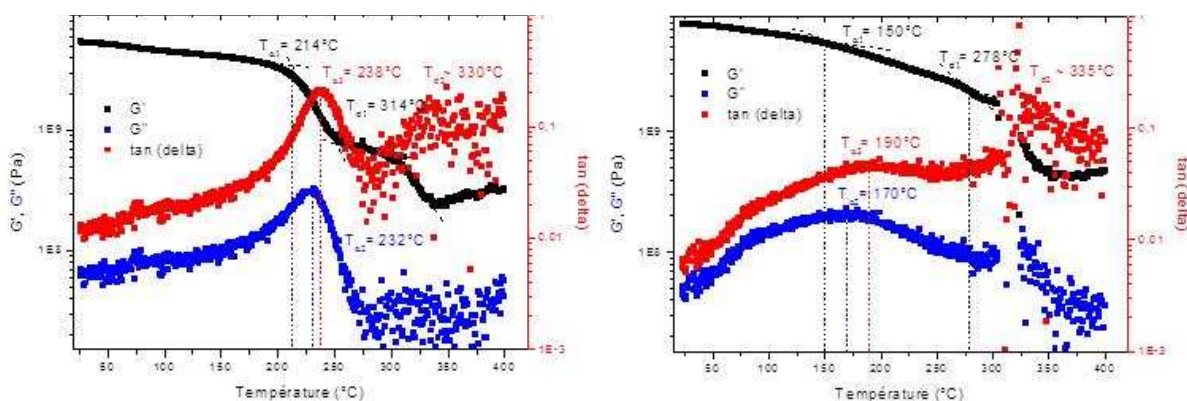
Longueur [mm]	30 ± 5
Largeur [mm]	4 ± 0,05
Epaisseur [mm]	2 ± 0,03

**Tableau 20. Dimensions des éprouvettes de torsion.**

Rampe en température [°C]	25 à 400°C
Vitesse de chauffe [°C/min]	5
Fréquence [Hz]	1
Déformation [%]	0.005
Force statique initiale [g]	101,97
Auto-tension [g] (si module < 1.00.10 <sup>11</sup> Pa)	10
Déplacement Max Permis [mm]	3
Vitesse Max Permises [mm/s]	0,01

**Tableau 21. Conditions opératoires des essais de DMTA en mode torsion.**

La Figure 31 représente les thermogrammes DMTA des composites NE29 et NE42 après cuisson. Les valeurs correspondantes de  $T_{\alpha}$  et  $T_d$  sont regroupées dans le Tableau 22.



**Figure 31. Thermogrammes DMTA en mode torsion des composites NE29 (gauche) et NE42 (droite) sous air entre 25 et 400°C. Vitesse de chauffe de 5°C/min avec une fréquence de 1 Hz.**

	$T_{\alpha 1}$ [°C]	$T_{\alpha 2}$ [°C]	$T_{\alpha 3}$ [°C]	$T_{d1}$ [°C]	$T_{d2}$ [°C]
<b>Composite NE29</b>	213 ± 8	230 ± 1	239 ± 7	314 ± 1	~ 330
<b>Composite NE42</b>	153 ± 6	172 ± 5	194 ± 8	295 ± 6	~ 335

**Tableau 22. Valeurs des températures  $T_{\alpha}$  et  $T_d$  des composites NE29 et NE42 déterminées par DMTA en mode torsion. Rampe de 5°C/min avec une fréquence de 1 Hz.**

On peut définir deux températures de dégradation  $T_{d1}$  et  $T_{d2}$ .  $T_{d1}$  peut se lire sur la courbe de  $G'$  et correspond à la deuxième chute du module après  $T_{\alpha 1}$ .  $T_{d2}$  est le maximum du pic de  $\tan(\delta)$  après  $T_{\alpha 3}$ . Celui-ci est mal défini car la dégradation est amorcée.

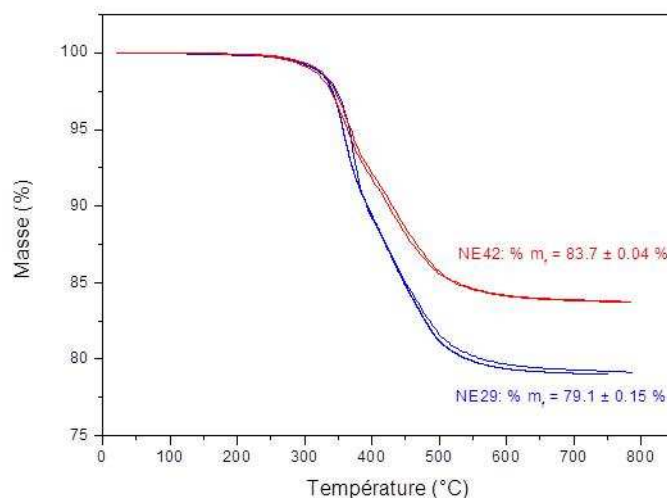
- ATG

La fraction massique de fibres dans les matériaux composites a été déterminée par thermogravimétrie sous azote. A haute température (typiquement entre 450 et 800°C) sous azote, les fibres de carbone sont stables, mais la matrice organique est pyrolysée. La masse restante, correspond exclusivement aux fibres de carbone. La Figure 32 présente un exemple de thermogrammes obtenus entre 25 et 800°C sous azote par thermogravimétrie.

Les valeurs moyennes des fractions de fibres sont rassemblées dans le Tableau 23. Les intervalles de variation correspondent à des intervalles de confiance de 95%. A partir des valeurs théoriques des fractions volumiques en fibres, il est possible d'en déduire les fractions massiques théoriques de fibres en utilisant la relation suivante :

$$\% m_f = \frac{\% v_f}{\% v_f + \frac{d_m}{d_f}(1 - \% v_f)} \times 100 \quad \text{Eq. 34}$$

Avec  $\%m_f$  la fraction massique de fibres,  $\%v_f$  la fraction volumique de fibres,  $d_f$  la densité de la fibre, et  $d_m$  la densité de la matrice.



**Figure 32. Thermogrammes ATG des composites NE29 et NE42 sous azote entre 25 et 800°C. Vitesse de chauffe de 20°C/min.**

Composite	Technique	Fraction volumique de fibres (%vol.)	Fraction massique de fibres (%wt.)
NE29	Théorie	65,0	73,0
	ATG	71,9 ± 0,5	78,8 ± 0,5
NE42	Théorie	74,5	80,9
	ATG	78,0 ± 0,1	83,7 ± 0,1

**Tableau 23. Fractions volumiques et massiques de fibres dans les composites NE29 et NE42.**

Les taux de fibres déterminés par ATG sont supérieurs aux valeurs théoriques, renseignées par l'industriel. Ces écarts (de 4 à 7%) peuvent être dus aux erreurs liées à la technique expérimentale, mais aussi à une imprégnation des fibres insuffisante dans le bain de résine, d'où un taux de fibres supérieur à celui escompté.

- Microscopie optique :

Le taux de porosité a été déterminé, à l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ, développé par le *National Institute of Health*, sur des coupes radiales des joncs composites préalablement polies. La procédure, développée par NEXANS, est présentée sur le Figure 33. Trois petits tronçons sont prélevés à partir d'un jonc composite de 70 cm de longueur : deux aux extrémités et un au centre. Ces échantillons sont ensuite enrobés à froid dans une résine époxy (Serifix Kit, Struers) réticulant à température ambiante pour faciliter leur tenue au cours du polissage. La procédure de polissage est présentée dans le Tableau 24. Deux polisseuses Struers RotoPol-11 et Roto-Force 1 ont été utilisées.

Granulométrie du papier	Nombre de papiers	vitesse [tours/min]	force [N]	temps [min]
500	1	150	10	5
800	2 ou 3	150	10	5
1200	2	300	15	3
2400	2	300	15	3
4000	1	300	15	3

**Tableau 24. Conditions de polissage des composites NE29 et NE42.**

Les micrographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique de type Leica DM 4000M. Le taux de porosité a été déterminé à l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ. Sept clichés ont été pris à grossissement X 100 pour chaque coupe radiale comme présenté sur la Figure 33.

Les taux de porosités sont déterminés sur ces sept micrographies. Chaque micrographie est convertie en mode binaire (1). Le seuillage est ajusté afin de couvrir toutes les zones sombres correspondant aux porosités (2). Enfin, le logiciel analyse les clichés et calcule les taux de porosités (3). Il est impossible d'appliquer le même seuillage dans tous les cas. En effet, chaque échantillon est différent et chaque cliché a un contraste et une luminosité qui lui sont propres.



C'est pour cela que l'on ne retrouve pas le même seuillage sur chaque cliché. A partir de sept valeurs de porosités, une valeur moyenne a été calculée. Enfin, la valeur moyenne finale a été calculée pour les trois échantillons afin de représenter au mieux le taux de porosités de l'ensemble du barreau de composite. L'examen au microscope optique des composites vieillis permettra également de mesurer les épaisseurs de la couche superficielle non poreuse et de la couche superficielle oxydée.

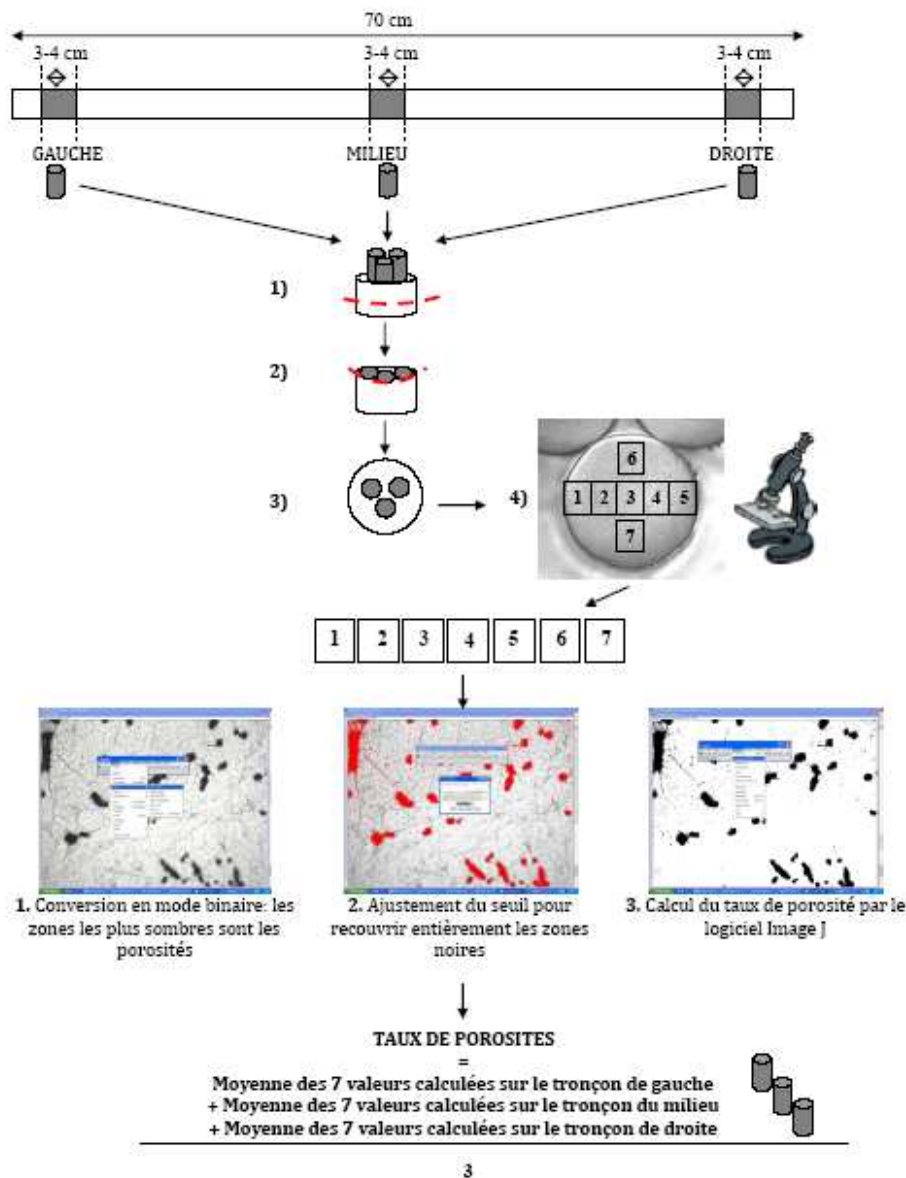
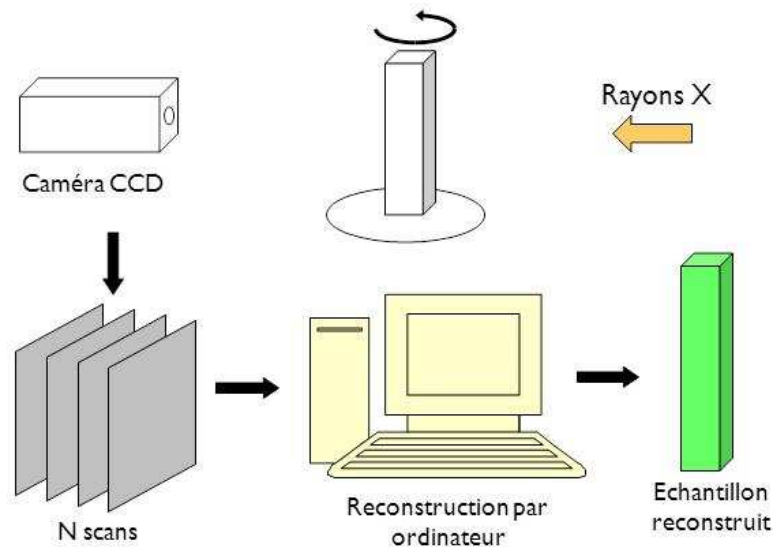


Figure 33. Observation des coupes radiales des joncs composites au microscope optique. 1) Enrobage des échantillons dans une résine époxy ; 2) Découpe ; 3) Polissage et 4) Observation microscopique (aux grossissements X 12,5 et X 100).



- Tomographie X

La tomographie X est une technique permettant de reconstruire en trois dimensions l'image d'un objet solide, par la détection des différences de densité. Le principe de cette technique est représenté sur la Figure 34.

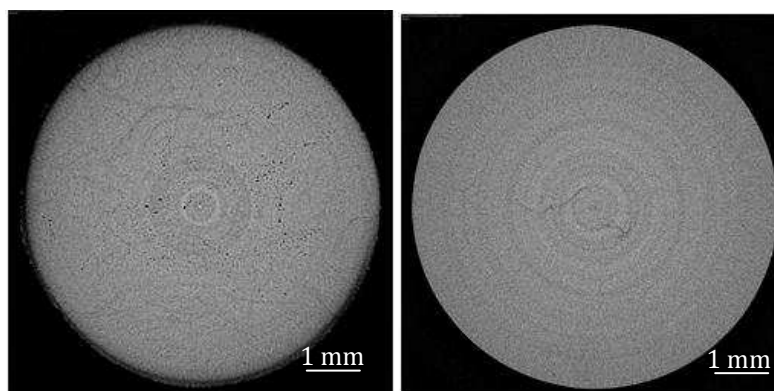


**Figure 34. Principe du fonctionnement de la tomographie X.**

Dans cette étude, la tomographie X a été utilisée pour caractériser les défauts de microstructure dans les matériaux composites (manque de matrice et de fibres) et détecter la formation et le développement des porosités et des fissures. Les clichés ont été obtenus à l'aide d'un tomographe X de type Nanotom Phoenix X-Ray, piloté par le logiciel Phoenix-X Ray Datos X-Rec. Les clichés X ont été post-traités par le logiciel VG Studio MAX avant d'être analysés.

Grâce à cette technique, les étapes préliminaires de préparation des surfaces à analyser (enrobage dans une résine, découpe et polissage) sont supprimées. Cependant, comme on le verra par la suite, il pourrait demeurer des différences significatives entre les valeurs de porosités obtenues par cette technique et la microscopie optique. Il apparaît que le polissage pourrait modifier la surface des matériaux. D'une part, les fibres de carbone sont de moins en moins bien tenues par une matrice de plus en plus dégradée. Le polissage peut donc générer des endommagements supplémentaires : décohésion fibre/matrice, mouvements et ruptures de fibres, etc. D'autre part, la poudre de matrice abrasée peut venir « combler » les porosités (effet de « beurrage »). En réalisant des clichés X, on s'affranchit de tous ces problèmes et on obtient ainsi un taux de porosités réel plus réaliste.

La Figure 35 montre les clichés de tomographie X des composites NE29 et NE42 non vieillis.



**Figure 35. Clichés de tomographie X des matériaux composites non vieillis. A gauche : composite NE29 et à droite : composite NE42.**

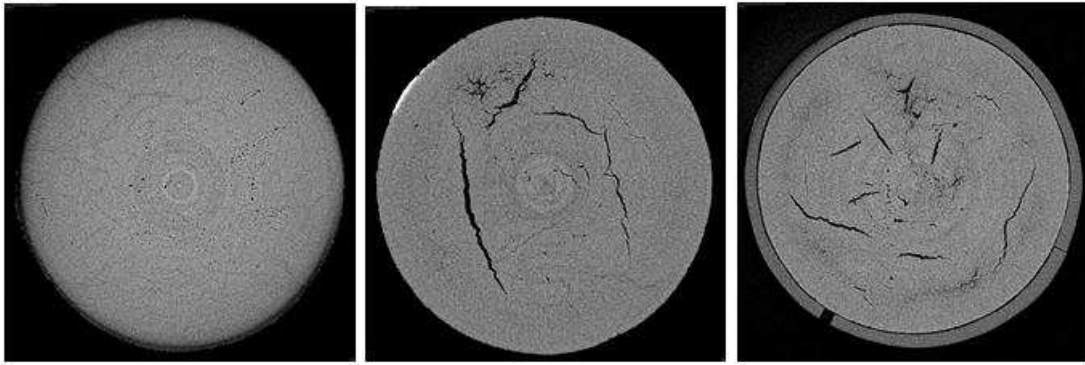
En observant ces clichés, on s'aperçoit que le composite NE29 présente un taux de porosités non nul. Ces dernières apparaissent en noir et sont situées dans toute la surface du matériau excepté sur la périphérie, comme nous l'avons déjà observé à la Figure 14 (a<sub>1</sub>). Le composite NE42 semble ne contenir aucune porosité initiale, comme observé sur les micrographies.

Le Tableau 25 regroupe les résultats de taux de porosités obtenus par ces deux techniques sur trois différents échantillons composites.

Les clichés de tomographie X de ces trois échantillons sont présentés Figure 36.

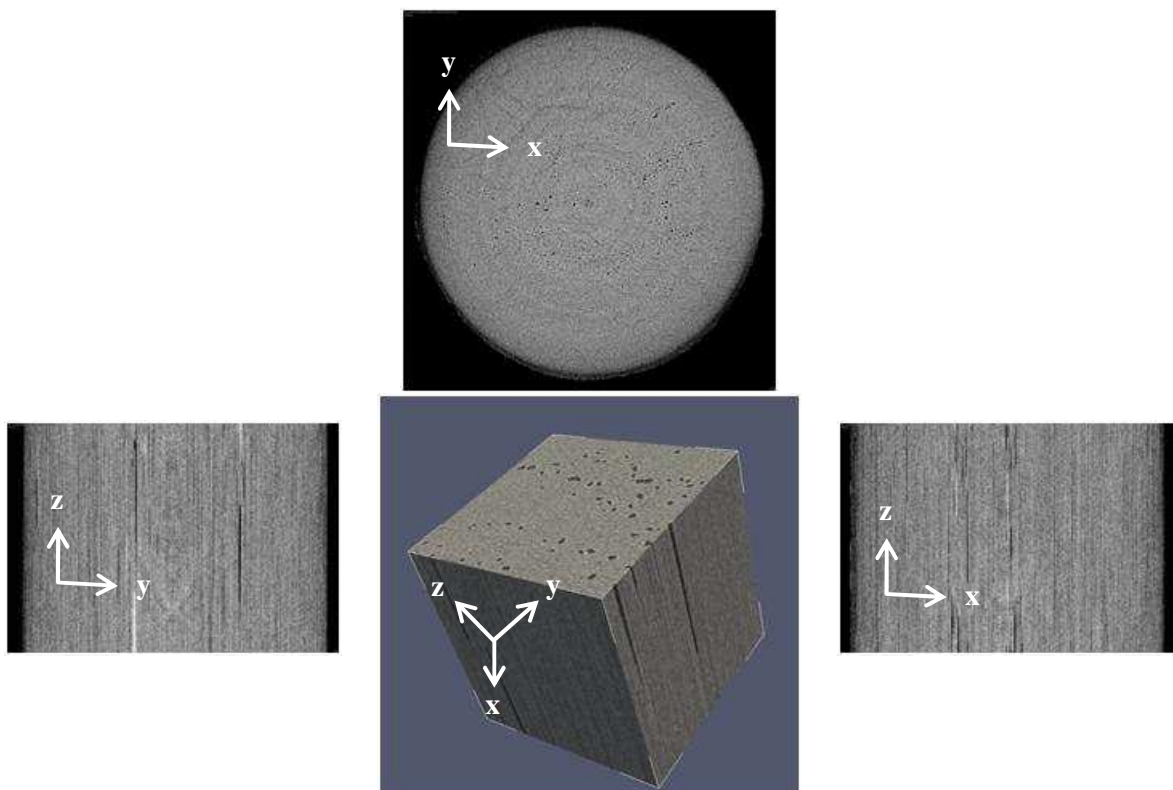
	Microscopie optique			Tomographie aux rayons X					
	- Polissage des coupes transversales des matériaux composites - 7 micrographies prises par échantillon (carrés de 2,1 mm de côté) - Taux de porosités déterminé par Image J.			- taux de porosités mesuré dans un cube de volume $V=9,32 \text{ mm}^3$ .			- 15 clichés espacés de $3,75 \mu\text{m}$ entre 2 (carrés de 2,1 mm de côté) - taux de porosités déterminés par Image J.		
Echantillons	NE29 initial	NE29 après 60 jours dans l'air à 220°C	NE29 + PEEK après 60 jours dans l'air à 220°C	NE29 initial	NE29 après 60 jours dans l'air à 220°C	NE29 + PEEK après 60 jours dans l'air à 220°C	NE29 initial	NE29 après 60 jours dans l'air à 220°C	NE29 + PEEK après 60 jours dans l'air à 220°C
Taux de porosités [%]	2,66	16,35	16,25	2,63	12,5	8,6	2,7	13,2	13

**Tableau 25. Comparaison des taux de porosités obtenus par deux techniques différentes sur trois différents échantillons composites : NE29 seul et NE29+PEEK avant et après 60 jours à 220°C dans l'air.**



**Figure 36. Clichés de tomographie X de trois différents échantillons composites (Tableau 25). A gauche : NE29 non vieilli. Au milieu : NE29 seul vieilli 60 jours à 220°C dans l'air. A droite : NE29 recouvert de PEEK après 60 jours à 220°C dans l'air.**

On remarque que le taux de porosité du composite NE29 non vieilli est proche de 2,6 %, quelque soit la méthode employée (tomographie X ou microscopie optique). Cependant, lorsque le temps de vieillissement augmente (60 jours à 220°C), un écart apparaît entre les valeurs mesurées par ces deux techniques, sans doute en raison des inconvénients de la microscopie optique évoqués précédemment. La Figure 37 présente les différentes coupes radiales ( $xy$ ) et longitudinales ( $xz$ ,  $yz$ ) que l'on peut observer par tomographie X.



**Figure 37. Observation par tomographie X de coupes radiales ( $xy$ ) et longitudinales ( $yz$  et  $xz$ ) du composite NE29.**

- Essais mécaniques

- **Flexion 3 points sur matériau composite (norme ISO 14125)**

Les propriétés mécaniques des matériaux composites avant et après vieillissement ont été déterminées par flexion 3 points (F3P) sur une machine universelle INSTRON 5881 équipée d'une cellule de 10 KN. Les essais ont été réalisés à température ambiante (23°C) dans 50% d'humidité relative. Le schéma de principe est donné sur le Schéma 13 et les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau 26.

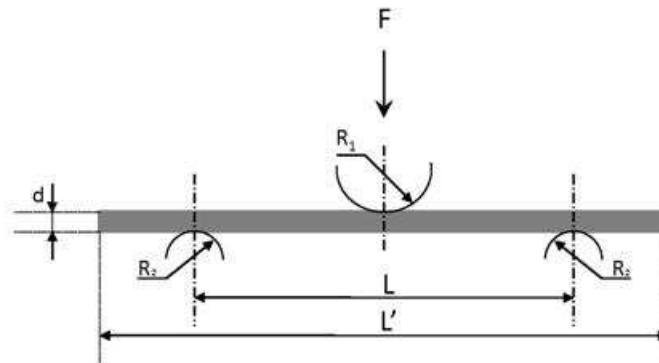


Schéma 13. Schéma d'un essai de flexion 3 points. F est la force appliquée. Les paramètres d, L, L', R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont définis au Tableau 26.

Nombres d'éprouvettes testées par essais	7
Diamètre du jonc composite d [mm]	7
Distance entre appuis L [mm]	80
Longueur des éprouvettes L' [mm]	100
Précharge [N]	20
Vitesse de descente de la traverse [mm/min]	5
Rayon de l'indenteur R <sub>1</sub> [mm]	10
Rayon des appuis R <sub>2</sub> [mm]	4

Tableau 26. Conditions opératoires des essais de flexion 3 points sur composites.

A partir de ces essais, nous avons suivi l'évolution au cours du temps de différentes caractéristiques mécaniques telles que :

- Le module d'élasticité en flexion E,
- La charge à rupture F<sub>R</sub>,
- La contrainte à rupture σ<sub>R</sub>,
- La flèche maximale s<sub>R</sub>,
- La déformation à rupture ε<sub>R</sub>.

Une attention particulière a été portée à l'évolution du module d'élasticité et de la contrainte à rupture avec le temps d'exposition. Ces caractéristiques ont été calculées à l'aide des équations générales de Résistance des Matériaux [116] pour différentes géométries de joncs : de sections rectangulaire et circulaire.

Dans le cas d'une section circulaire pleine, la contrainte à la rupture et le module d'élasticité s'écrivent :

$$\sigma_{max} = \frac{8FL}{\pi D^3} \quad \text{et} \quad E = \frac{4\Delta FL^3}{3\pi D^4 \Delta s} \quad \text{Eq. 35}$$

Le développement qui conduit à l'expression de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité est présenté en Annexe 1.

Comment déterminer la rupture à partir de courbes expérimentales ?

La pente des courbes de charge/déformation change au cours du vieillissement thermique, comme nous le verrons dans les prochains chapitres. De plus, des accidents (décrochages) peuvent survenir sur la courbe et gêner la détermination précise de la rupture. A la vue de ces observations, il a donc été nécessaire de définir un critère empirique pour déterminer précisément le point de rupture. On a considéré que la rupture a lieu lorsque la contrainte décroche brutalement de 10% par rapport à sa valeur maximale. La Figure 38 présente l'application de ce critère pour différents cas :

(a) Matériau sain: il n'y a pas d'ambiguïté quant à la détermination de la rupture. Elle correspond au point qui précède la chute catastrophique de la charge.

(b) Composite légèrement endommagé (vieilli 118 jours dans l'air à 200°C): la rupture est mal définie : de légers accidents (inférieurs à 10% de la contrainte initiale) se produisent au cours du test, mais ils sont sans doute associés à la rupture de certaines fibres. Après ces petites chutes, la contrainte augmente à nouveau.

(c) Composite très endommagé (vieilli 120 jours dans l'air à 220°C): la rupture est très mal définie, de nombreux accidents apparaissent. La rupture correspond à la valeur maximale de la contrainte sur la courbe.

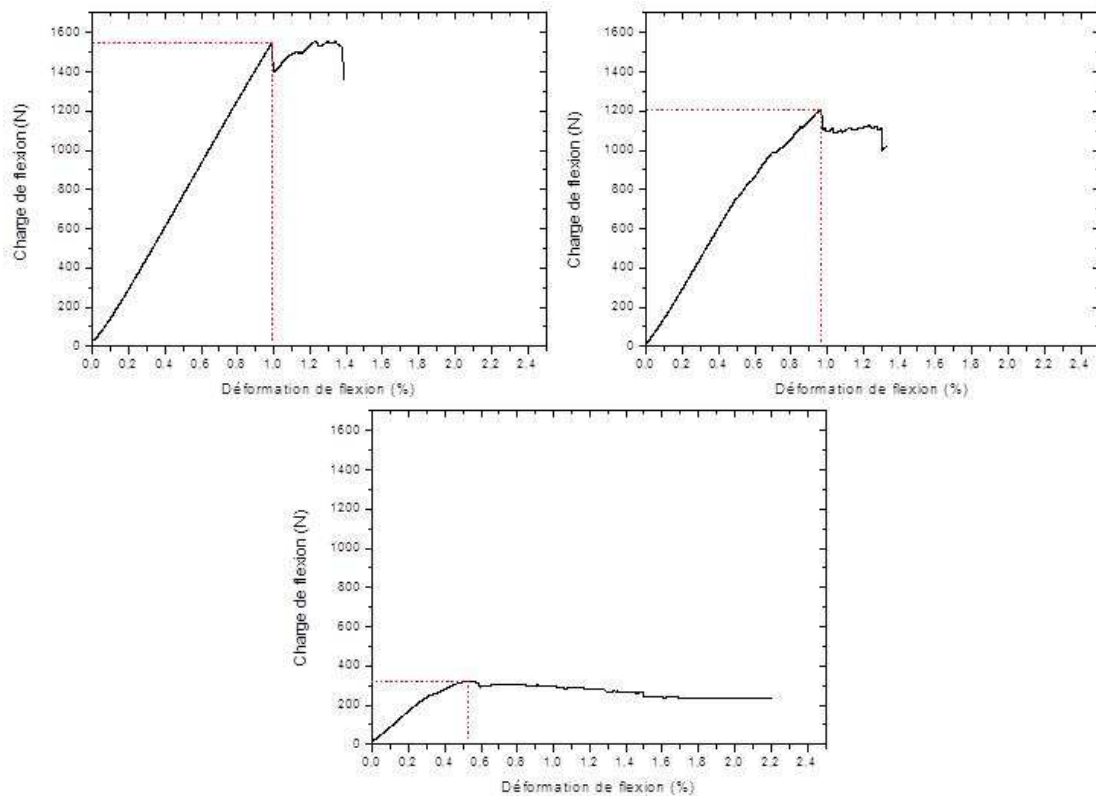


Figure 38. Courbes de flexion 3 points pour trois différents échantillons composites. (a) NE29 non vieilli, (b) NE29 après 118 jours à 200°C à l'air et (c) NE29 après 120 jours à 220°C dans l'air.

➤ *Détermination de la ténacité à la rupture d'éprouvettes de matrice entaillées*

La ténacité des matrices des deux matériaux composites a été déterminée à partir d'essais de flexion 3 points sur des éprouvettes parallélépipédiques entaillées sur une machine universelle INSTRON 5881 équipée d'une cellule de 10 KN. Les essais ont été réalisés à température ambiante (23°C) dans 50% d'humidité relative. Les entailles ont été réalisées au moyen d'une scie à fil. Les dimensions des éprouvettes sont données sur le Schéma 14. Les conditions opératoires sont regroupées dans le Tableau 27.

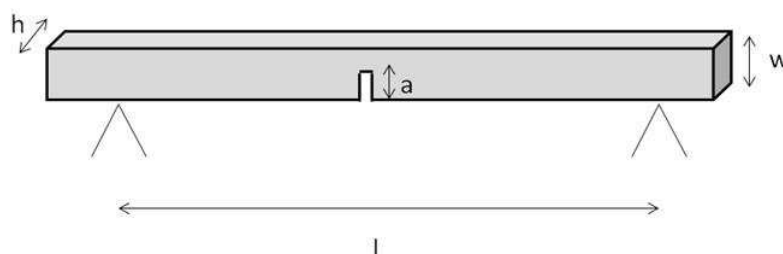


Schéma 14. Dimension d'une éprouvette de matrice parallélépipédique entaillée pour un essai de flexion 3 points.

La norme ISO 13586:2000(F) a été appliquée pour calculer la ténacité à la rupture. Les expressions de  $G_{IC}$  et  $K_{IC}$  utilisées dans cette étude sont données en Annexe 2.

Nombres d'éprouvettes testées par essais	6
Largeur des éprouvettes $w$ [mm]	10
Epaisseur des éprouvettes $h$ [mm]	4
Distance entre appuis $L$ [mm]	50
Longueur des éprouvettes $L'$ [mm]	60
Longueur de l'entaille $a$ [mm]	$4,5 \leq a \leq 5,5$
Pré-charge [N]	20
Vitesse de descente de la traverse [mm/min]	5
Rayon de l'indenteur $R_1$ [mm]	10
Rayon des appuis $R_2$ [mm]	4

Tableau 27. Conditions opératoires des essais de flexion 3 points sur éprouvettes de matrice entaillées.

On rappelle que le facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{IC}$  qui caractérise un matériau donné est lié à son taux de restitution d'énergie critique  $G_{IC}$  par l'équation :

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \quad \text{Eq. 36}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 28.

Matrice	$G_{IC}$ [J.m <sup>-2</sup> ]	$K_{IC}$ [MPa√m]
NE29	1030 ± 200	2,1 ± 0,2
NE42	960 ± 300	1,8 ± 0,3

Tableau 28. Valeurs de  $G_{IC}$  et  $K_{IC}$  des matrices NE29 et NE42.

Ces valeurs permettent de conclure que la ténacité des de la matrice NE42 est inférieure à celle de la matrice NE29. Cette dernière est donc moins fragile et donc moins sensible à la fissuration que la matrice NE42. Ces résultats viennent confirmer l'état de cuisson des deux matrices : la matrice NE42 est sous-réticulée, d'où une ténacité plus faible.

## 4. Conclusion

A travers ce chapitre, les matrices époxy-anhydride et leurs matériaux composites étudiés au cours de cette thèse ont été présentés et analysés à l'aide de nombreuses techniques expérimentales balayant les différentes échelles d'analyse des matériaux : de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique en passant par les échelles macromoléculaire et microscopique. Nous avons donc choisi pour cette étude une approche multi-échelles pour déterminer les mécanismes de vieillissement et leurs conséquences aux échelles supérieures.

De plus, d'après la caractérisation des matériaux initiaux, on voit déjà apparaître des différences importantes, notamment entre les matrices NE29 et NE42, qui auront probablement des conséquences non négligeables sur les propriétés des matériaux vieillis. La plus significative semble être le cycle de cuisson de la matrice NE42 qui diffère fortement de celui de la matrice NE29. En effet, les propriétés finales d'un matériau et sa tenue mécanique à long terme dépendent de l'intégralité de son cycle de vie et notamment de ses conditions de mise en œuvre. C'est cette hypothèse que nous tenterons dans ce mémoire.



# Chapitre III. Caractérisation physico-chimique initiale de la matrice pure

---

## 1. Introduction

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre bibliographique, le maillon faible du matériau composite face au vieillissement thermique est la matrice organique. Par conséquent, le modèle cinétique de vieillissement thermique du matériau composite sera dérivé du mécanisme réactionnel de la matrice organique.

Pour évaluer les modifications physico-chimiques s'opérant au cours du vieillissement, nous avons besoin de connaître, au préalable, l'état structural de la matrice vierge (au temps  $t=0$ ). La connaissance de cet état initial nous permettra de déterminer les conditions initiales du modèle cinétique. Nous nous placerons donc à l'échelle moléculaire pour connaître les concentrations en espèces chimiques dans la matrice.

Ainsi, ce chapitre sera consacré à la caractérisation de la matrice vierge. Nous étudierons la structure du réseau moléculaire formé après cuisson de la résine, déterminée notamment grâce à une technique d'analyse spectrochimique courante : la spectrophotométrie infrarouge.

## 2. Rappel sur la structure des réseaux époxy-anhydride

Un réseau macromoléculaire se caractérise, entre autre, par son rapport molaire,  $r$ . Pour un système époxy-anhydride  $r$  est défini par :

$$r = \frac{f_A \times n_A^{\text{groupe}} \times n_A^{\text{monomère}}}{f_E \times n_E^{\text{groupe}} \times n_E^{\text{monomère}}} \quad \text{Eq. 37}$$

Avec  $f_A$  et  $f_E$  les fonctionnalités respectives des groupes anhydride et époxy,  $n_A^{\text{groupe}}$  et  $n_E^{\text{groupe}}$  les nombres respectifs de fonctions anhydride portées par le monomère anhydride, et de fonctions époxy portées par monomère époxy et  $n_A^{\text{monomère}}$  et  $n_E^{\text{monomère}}$  les nombres respectifs de moles de monomères anhydride et époxy dans le mélange.

Avec  $r < 1$  : excès d'époxy et  $r > 1$  : excès d'anhydride.

Une représentation et un code spécifiques peuvent être utilisés afin de construire l'unité structurale représentative du réseau macromoléculaire en trois dimensions. Cette unité est

appelée UCR (Unité Constitutive et Répétitive)[117]. Elle doit inclure certaines informations à l'échelle moléculaire (nature et concentration des groupes chimiques) et macromoléculaire (concentration en nœuds et chaînes pendantes), refléter avec précision la stœchiométrie et la fonctionnalité des monomères de départ, obéir aux lois usuelles de connexion (autant de prises « mâle » que de prises « femelle » (Schéma 15)), et par association d'une infinité d'UCR, former le réseau final.

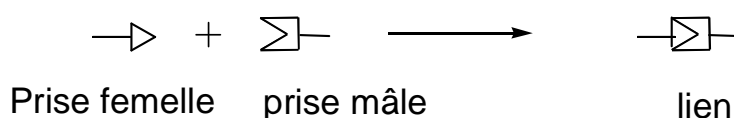


Schéma 15. Représentation des prises femelle et mâle.

Les connexions "mâle-mâle" et "femelle-femelle" sont interdites. Les imperfections du réseau doivent être prises en compte dans la mesure du possible (chaînes pendantes, groupements non réagis, structures résultant de réactions secondaires, etc.). Pour simplifier les calculs, on prendra comme UCR la plus petite unité contenant un nombre entier de monomères de départ et on utilisera un code simplifié pour représenter les segments non modifiés pendant la réticulation. Ainsi, les lettres E et A seront respectivement utilisées pour représenter les groupes non réactifs de l'époxy et de l'anhydride, comme indiqué dans le Tableau 29.

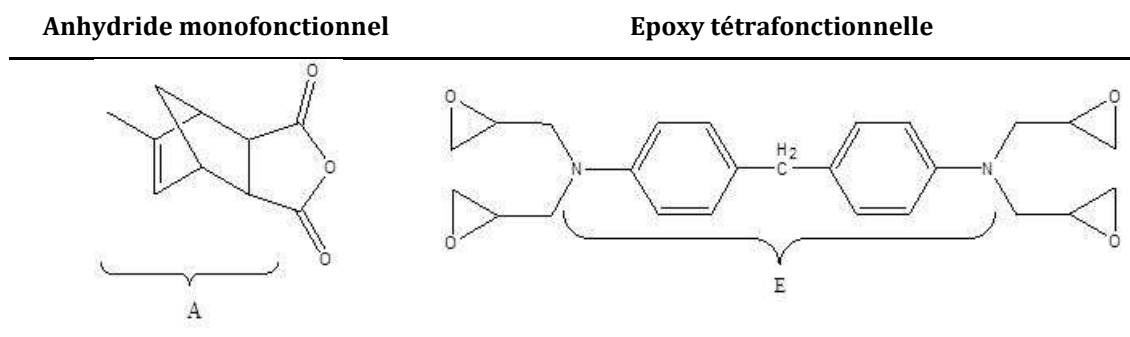
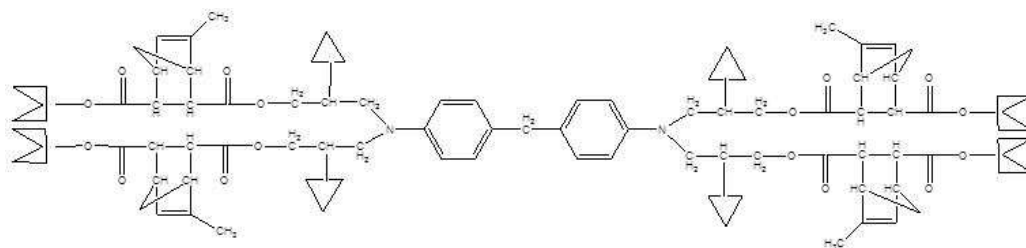


Tableau 29. Notations chimiques des deux monomères réactifs MNA/TGMDA.

Le monomère époxy TGMDA est tétrafonctionnel :  $n_E^{groupe} = 4$ . Chaque fonction époxy peut réagir deux fois avec les molécules d'anhydride  $f_E = 2$ .

L'anhydride MNA est monofonctionnel :  $n_A^{groupe} = 1$ . Chaque fonction anhydride peut réagir deux fois avec les molécules d'époxy :  $f_A = 2$ .

Donc, pour avoir un mélange stœchiométrique ( $r = 1$ ), le réseau doit contenir 4x moles de MNA pour 1x mole de TGMDA ( $n_A^{monomère} = 4n_E^{monomère}$ ). La structure du réseau idéal est présentée au Schéma 16.

Schéma 16. Représentation du réseau « idéal » TGMMA/MNA ( $r=1$ ).

Le Tableau 30 regroupe les expressions qui définissent les différentes caractéristiques du réseau époxy-anhydride considéré dans cette étude, ainsi que leurs expressions mathématiques, souvent exprimées en fonction de  $r$ . Le mécanisme de réticulation qui a été choisi pour établir ces relations est celui proposé par la grande majorité des auteurs [7, 20, 22, 118] qui considère que chaque groupe époxy ayant réagi une première fois avec un groupe anhydride, réagit quasi-instantanément une seconde fois avec un second groupe anhydride.

<b>Nombre de groupes ester formés par UCR</b>	$n_{Es}^{UCR} = 8r$
<b>Nombre de groupes CH oxydable par UCR (en considérant uniquement les groupes CH localisés en position alpha des hétéroatomes O et N)</b>	$n_{CH}^{UCR} = 4 + 8r$
<b>Nombre de groupes CH oxydable par UCR (en considérant également les groupes CH allyliques)</b>	$n_{CH}^{UCR} = 5 + 20r$
<b>Nombre de nœuds par UCR (en considérant tous les nœuds CH et N)</b>	$n_x^{UCR} = 0$ pour $r \leq 0,25$ $n_x^{UCR} = 8r - 2$ pour $0,25 \leq r \leq 1$ $n_x^{UCR} = 6$ pour $r \geq 1$
<b>Nombre de chaînes élastiquement actives par UCR</b>	$n_v^{UCR} = 0$ pour $r \leq 0,25$ $n_v^{UCR} = 12r - 3$ pour $0,25 \leq r \leq 1$ $n_v^{UCR} = 9$ pour $r \geq 1$
<b>Nombre de groupes époxy non réagis par UCR</b>	$n_{épo}^{UCR} = 4 - 4r$ pour $0 \leq r \leq 1$ $n_{épo}^{UCR} = 0$ pour $r \geq 1$
<b>Nombre d'extrémités de chaîne par UCR</b>	$n_b^{UCR} = 1$ pour $0 \leq r \leq 0,25$ $n_b^{UCR} = \frac{1}{2}(3 - 4r)$ pour $0,25 \leq r \leq 0,75$ $n_b^{UCR} = 0$ pour $r \geq 0,75$
<b>Masse molaire de l'UCR, <math>M_E</math> et <math>M_A</math> étant celles de TGMMA et de MNA respectivement (rappelons que <math>M_E = 422 \text{ g.mol}^{-1}</math>) et <math>M_A = 178 \text{ g.mol}^{-1}</math>)</b>	$M_{UCR} = M_E + 4rM_A$
<b>Concentration de l'espèce <math>i</math> dans le réseau</b>	$[i] = \frac{\rho}{M_{UCR}} \times n_i^{UCR}$

Tableau 30. Expressions donnant accès aux principales caractéristiques chimiques du réseau époxy-anhydride.

Les nœuds sont trifonctionnels et de deux types :



Le réseau idéal ( $r=1$ ) comprend 4 nœuds CH et 2 nœuds N par UCR. On peut calculer le nombre de chaînes élastiquement actives  $n_v^{UCR}$  :

$$n_v^{UCR} = \frac{f}{2} n_x^{UCR} \quad \text{Eq. 38}$$

Avec  $f$  la fonctionnalité des nœuds et  $n_x^{UCR}$  le nombre de nœuds.

Dans le cas du réseau stœchiométrique, les nœuds ont une fonctionnalité de 3 et il y en a 6, d'où  $n_v^{UCR} = 9$ . Chaque UCR contient donc au total 6 nœuds et 9 chaînes élastiquement actives.

Le rapport molaire  $r$  peut prendre différentes valeurs. Ces dernières définissent différents types de structures de réseaux, comme présentées dans le Tableau 31.

	$r = 1$	$r = 0,75$	$r = 0,59$	$r = 0,5$	$r = 0,25$
$n_{ES}^{UCR}$	8	6	4,7	4	2
[Es] (mol.L <sup>-1</sup> )	8,7	7,8	6,9	6,4	4,1
$n_{CH}^{UCR}$	25	20	16,8	15	10
[CH] oxydables (totalité des CH) (mol.L <sup>-1</sup> )	27,3	25,9	24,7	23,9	20,7
$M_{UCR}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	1134	956	842	778	600
$F_{\text{nœud}}$ : fonctionnalité des nœuds (et fraction molaire)	CH: 3 (66%) N: 3 (33%)	CH: 3 (75%) N: 3 (25%)	CH: 3 (87%) N: 3 (13%)	CH: 3 (100%)	CH: 3 (100%)
Nombre de groupes époxy non réagis $n_{\text{épo}}^{UCR}$	0	1	1,6	2	3
Type de réseau	Idéal		Non idéal (chaînes pendantes : extrémités di-époxy non réagies)		

Tableau 31. Topologie des réseaux TGMDA/MNA en fonction du rapport molaire  $r$ .

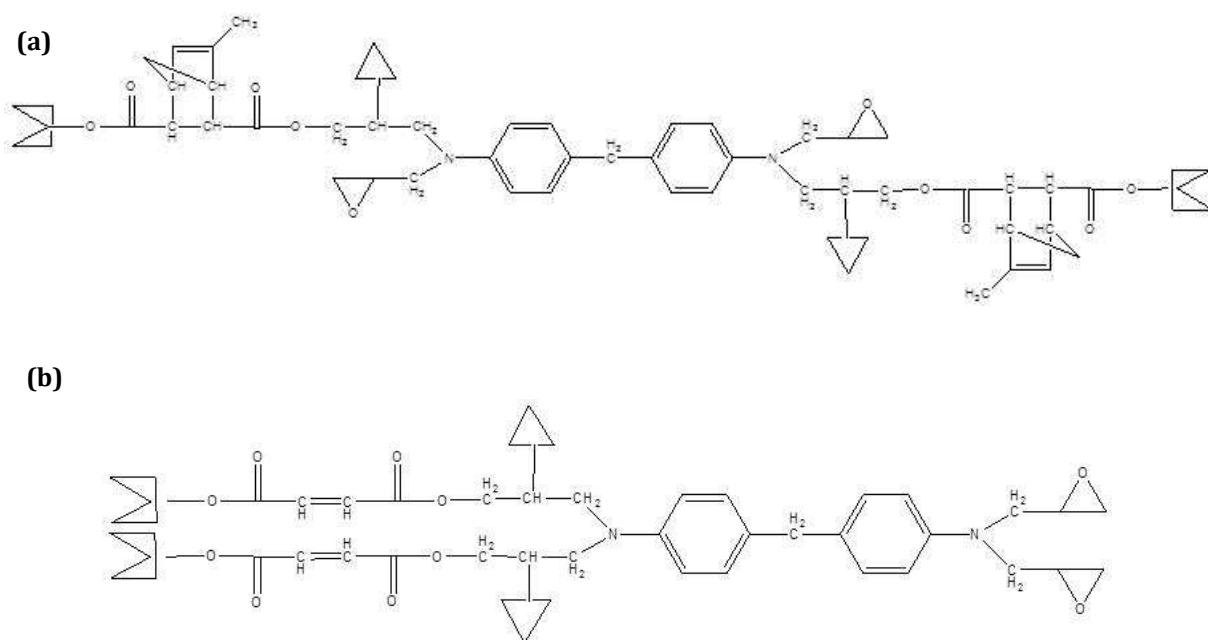
Le rapport  $r$  de la résine NEXANS, le ratio est fixé à 0,59 car les fractions molaires des monomères MNA et TGMDA dans le mélange époxy-anhydride sont :

$$\%_{mol}^A = 68,8 \quad \text{et} \quad \%_{mol}^E = 29,0 \quad \text{Eq. 39}$$

Les détails des calculs sont donnés en Annexe 3.

Ainsi pour  $r = 0,59$ , le réseau macromoléculaire contient un excès d'époxy. D'après l'étude bibliographique, tous les monomères époxy vont donc réagir au moins quatre fois : ouverture de

deux cycles oxirane pour une réaction complète avec les monomères anhydride. Seulement 59 %mol. des cycles époxy auront réagi. De nombreuses extrémités du réseau seront donc des cycles époxy non réagis [87]. Le réseau ainsi synthétisé est donc loin d'être un réseau idéal : il présentera environ 30%mol. de chaînes pendantes (i.e. ayant des extrémités di-époxy non réagies). Avec un  $r = 0,59$ , on se rapproche du réseau  $r = 0,5$ , représenté sur le Schéma 17, qui contient deux cycles époxy sur quatre non réagis.



**Schéma 17. Représentation du réseau modèle TGMDA/MNA ( $r=0,5$ ) supposé proche du réseau réel ( $r=0,59$ ). Il est supposé que ce réseau est composé d'un mélange équimolaire des unités (a) et (b).**

Il existe deux structures possibles probablement en proportions équimolaires (i.e 50% / 50%mol.). Par la suite, afin de faciliter la compréhension et les calculs, nous considérerons que le réseau réel ( $r = 0,59$ ) est proche de ce réseau modèle ( $r = 0,5$ ). On voit que dans le cas de la structure (a), les groupes oxirane non réagis ne sont pas situés aux extrémités de chaînes pendantes. Il s'agit de groupes latéraux. Pour avoir une chaîne pendante, il faut que les deux groupes oxirane adjacents n'aient pas réagi comme dans le cas de la structure (b).

### 3. Caractérisation infrarouge des monomères de départ

La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée en mode transmission pour caractériser les monomères de départ et identifier les bandes d'absorption IR des groupes d'atomes participant à la réaction de polymérisation (oxirane et anhydride). Le suivi de la consommation de ces groupes nous permettra, par la suite, de représenter la structure du réseau macromoléculaire obtenu après cuisson. Les Figures 40 à 42 et les Tableaux 32 à 34

montrent les spectres IR de ces monomères et l'attribution de leurs principales bandes d'absorption.

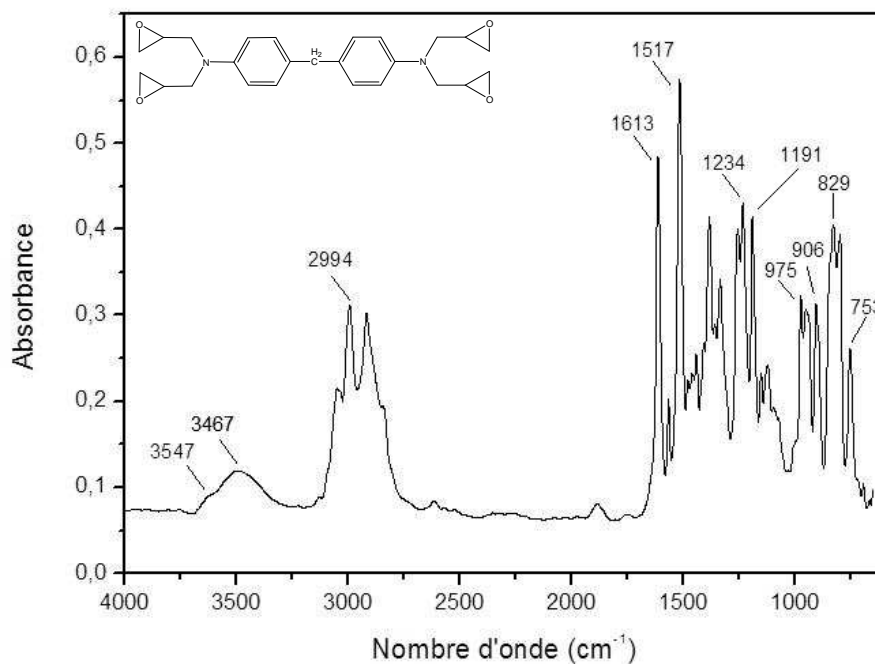


Figure 39. Spectre IR en transmission du monomère époxy TGMDA.

Nombre d'onde [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Attribution des bandes d'absorption
753	$\text{CH}_2$ (squelette)
829	$\gamma$ C-H du benzène substitué en 1-4 $\gamma_r$ $\text{CH}_2$ (balancement) du cycle époxy
906	$\nu_{\text{asym}}$ C-C-O du cycle époxy
975	$\nu$ C-C-O du cycle époxy
1140	$\nu$ C=C du benzène substitué en 1-4
1191	$\delta$ CH aromatique (dans le plan)
1234	$\nu_{\text{sym}}$ C-C-O du cycle époxy
1517	$\nu$ C=C du benzène substitué en 1-4
1613	$\nu$ C=C du benzène substitué en 1-4
2994	$\nu$ C-H du groupe époxy
3467 et 3547	$\nu$ O-H

Tableau 32. Attribution des principales bandes d'absorption IR du monomère époxy TGMDA [16, 119, 120].

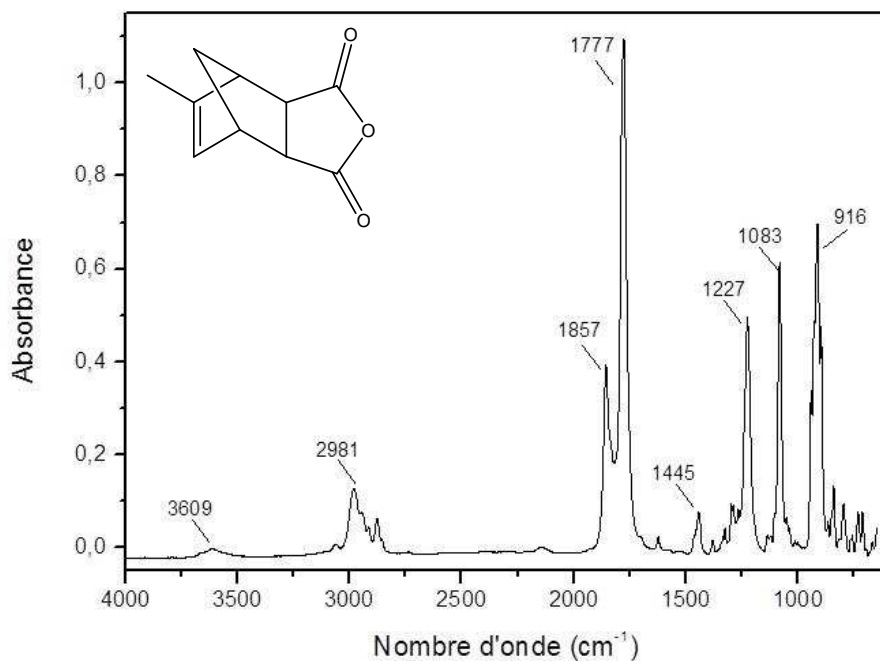


Figure 40. Spectre IR en transmission du monomère anhydride MNA.

Nombre d'onde [cm <sup>-1</sup> ]	Attribution des bandes d'absorption
622	$\gamma_r$ C-H
733	$\gamma_r$ C-H
760	$\delta$ =CH (hors du plan) dans =CH-CH <sub>3</sub>
798	$\delta$ =CH
916	vibration cycle anhydride
1083	$\nu_{\text{asym}}$ C-O-C
1227	$\nu$ C-O
1267	$\delta$ CH
1444	$\delta$ CH <sub>2</sub>
1777	$\nu_{\text{asym}}$ C=O
1857	$\nu_{\text{sym}}$ C=O
2981	$\nu_{\text{asym}}$ (CH <sub>3</sub> )
3609	$\nu$ O-H

Tableau 33. Attribution des principales bandes d'absorption IR du monomère anhydride MNA [119, 121].

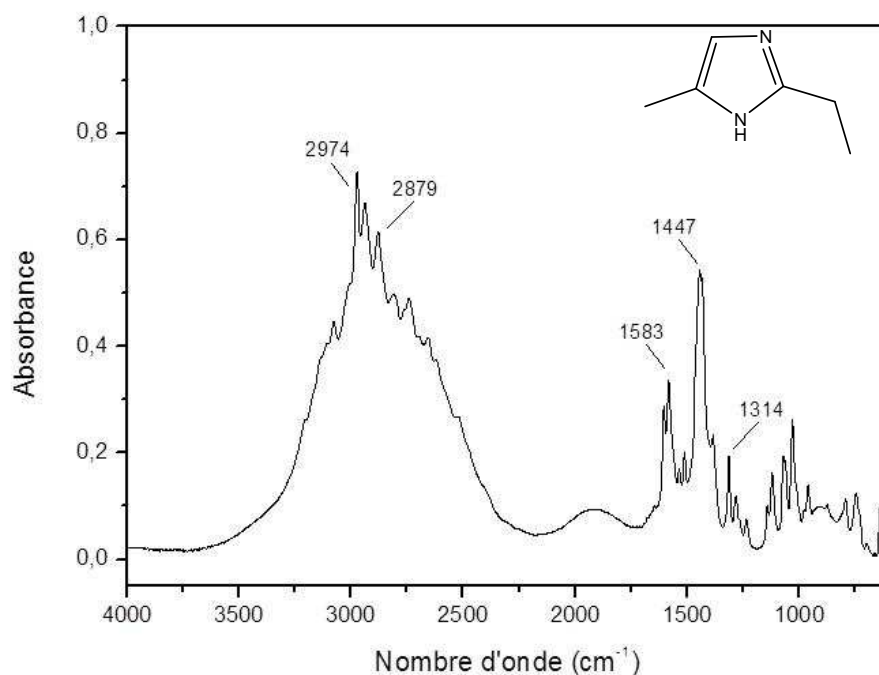


Figure 41. Spectre IR en transmission de l'amine tertiaire EMI-2,4.

Nombre d'onde [cm <sup>-1</sup> ]	Attribution des bandes d'absorption
1314	$\nu$ C-N secondaire
1583	$\nu$ C=N cyclique
2879	$\nu$ C-H aliphatique
2974	$\nu$ C-H aliphatique

Tableau 34. Attribution des principales bandes d'absorption IR de l'amine tertiaire EMI-2,4.

Les monomères sont rarement purs. Ils peuvent présenter des irrégularités structurales [122, 123]. En observant le spectre IR du TGMMA, on remarque la présence d'une bande caractéristique des hydroxyles à 3500 cm<sup>-1</sup>. Il s'agit probablement de groupes alcool formés par hydrolyse (réversible) des groupes oxirane pendant le stockage (Schéma 18).

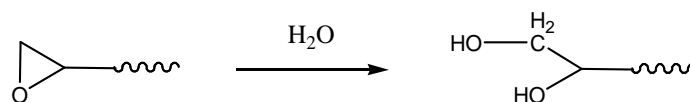


Schéma 18. Hydrolyse du cycle époxy conduisant à des extrémités dialcool.

Ces groupes peuvent catalyser la réaction de polymérisation [124]. C'est pourquoi, dans cette étude, une attention particulière sera portée sur la consommation de ces groupes pendant la réaction de réticulation et ses conséquences sur la structure du réseau TGMMA/MNA final.



#### 4. Suivi de la réticulation de la résine époxy par analyse IR *in situ*

La réticulation du mélange TGMDA/MNA a été suivie en temps réel par spectrophotométrie IRTF afin de déterminer précisément la structure finale du réseau époxy.

La Figure 42 présente l'ensemble des spectres enregistrés pendant la cuisson du mélange, entre 1600 et 1960  $\text{cm}^{-1}$ , et entre 1000 et 600  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps et de la température.

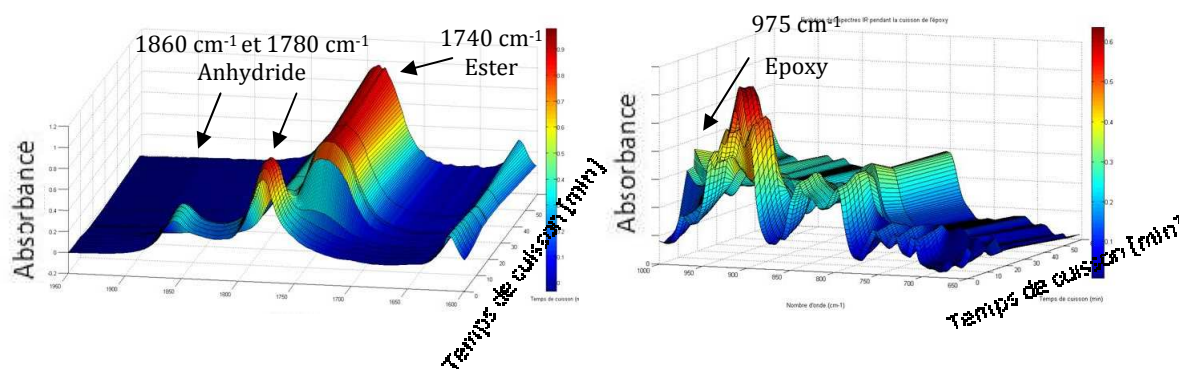


Figure 42. Zoom entre 1950 à 1600  $\text{cm}^{-1}$  (gauche) et entre 1000 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  (droite) des spectres IR enregistrés au cours de la réticulation de la résine TGMDA/MNA ( $r=0,59$ ).

Ces spectres vont nous permettre de définir trois types de réseaux macromoléculaires correspondant à trois états de cuisson différents :

1. le réseau époxy complètement réticulé avec une  $T_g^\infty$  de l'ordre de 267°C (Figure 24, Chapitre II). Il est obtenu après une isotherme de 400 minutes à 215°C.
2. le réseau NE29 : ce matériau n'est pas totalement cuit. L'isotherme à 215°C est de seulement 10 minutes d'où une  $T_g$  inférieure à  $T_g^\infty$ . Elle est située vers 240°C.
3. le réseau NE42 : ce matériau n'est pas du tout cuit, la température atteinte en fin de cuisson est de 150°C environ, d'où une  $T_g$  du même ordre de grandeur :  $T_g \sim 149^\circ\text{C}$  (Chapitre II).

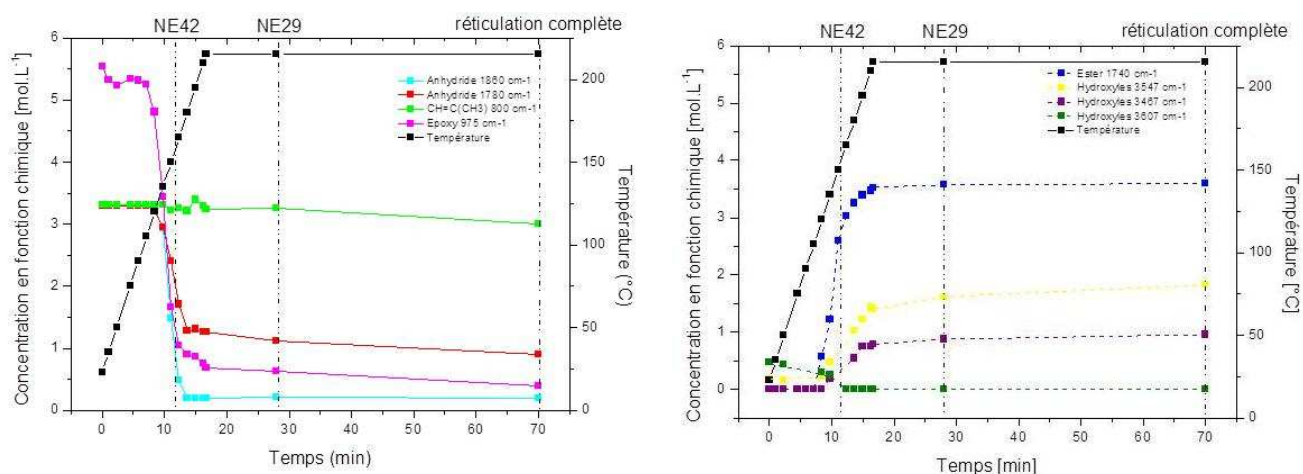
Afin de s'affranchir d'éventuelles variations d'épaisseur au cours de la réticulation de la résine (dilatation ou retrait [52, 53]), on prendra, comme de nombreux auteurs, la bande d'absorption IR des cycles aromatiques à 1614  $\text{cm}^{-1}$  comme bande de référence. En effet, la densité optique de cette dernière reste constante tout au long de la cuisson puisque les cycles aromatiques ne participent pas à la réaction de réticulation [125].

Tout d'abord, on remarque la diminution puis la disparition de la bande de valence à 1860  $\text{cm}^{-1}$  du cycle anhydride. Ceci confirme l'ouverture de ce dernier et sa réaction, d'où sa disparition.

La deuxième bande de valence de l'anhydride ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) diminue également au cours de la réticulation tandis que, la bande de valence des liaisons ester ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) apparaît et augmente pour atteindre un maximum d'intensité au bout de 30 minutes environ, correspondant à la fin du cycle de cuisson recommandé par NEXANS (Figure 42 (gauche)). Les esters sont formés lors de la réaction de réticulation entre l'époxy et anhydride.

Enfin, la bande de valence des cycles époxy ( $975\text{ cm}^{-1}$ ) diminue également au cours de la réticulation, mais ne disparaît pas totalement après cuisson (Figure 42 (droite)). Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'époxy a été introduite en excès dans le mélange non stœchiométrique ( $r = 0,59$ ). Comme attendu, une partie des cycles époxy n'ont pas réagi. Ainsi, certaines extrémités de chaîne seront des cycles époxy non réagis.

La Figure 43 récapitule l'évolution des concentrations de ces différentes fonctions chimiques au cours de la cuisson de la résine TGMDA/MNA sur une durée totale de 70 minutes, correspondant à la résine complètement réticulée.



**Figure 43. Evolution des concentrations des différentes fonctions chimiques au cours de la réticulation de la résine TGMDA/MNA ( $r=0,59$ ). Les trois états de cuisson sont indiqués par des lignes en pointillés verticales : NE42, NE29 et réseau complètement réticulé.**

La cuisson de la résine NE29 prend fin après une isotherme de 10 minutes à  $215^{\circ}\text{C}$ . Tandis que la cuisson de la résine NE42 s'arrête lorsque la température a atteint environ  $150^{\circ}\text{C}$ . En prolongeant volontairement les cuissons de ces deux résines, on a cherché à savoir si la réaction de réticulation se poursuivait au-delà du cycle de cuisson recommandé par NEXANS, autrement dit, si la réaction de réticulation de la matrice NE29 était complète en sortie de filière ?

Rappelons que la concentration d'une fonction chimique  $i$  donnée peut être définie par :

$$[i] = \frac{m_{\text{monomère}} \times \rho_{\text{mélange}}}{M_{\text{monomère}} \times m_{\text{mélange}}} \quad \text{Eq. 40}$$

avec  $M_{\text{monomère}}$  et  $m_{\text{monomère}}$  la masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et la masse dans le mélange du monomère considéré ( $\text{g}$ ),  $m_{\text{mélange}}$  la masse du mélange ( $\text{g}$ ) et  $\rho_{\text{mélange}}$  la masse volumique du mélange ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),

Etudions à présent les trois états de cuisson de la matrice époxy :

- *Cas de la réticulation complète* (Tableau 35) :

Fonction chimique et nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Concentrations [ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]					
	Théo. t=0 min à T=23°C	Exp. t=0 min à T=23°C	$\Delta$ (Exp. -Théo.) t=0 min à T = 23°C	Théo. t=70 min à T=215°C	Exp. t=70 min à T=215°C	$\Delta$ (Exp. -Théo.) t=70 min à T=215°C
$\nu$ C=C aromatique (1614 $\text{cm}^{-1}$ )	2,8	2,8	0	2,8	2,8	0
$\nu$ C-C-O époxy (975 $\text{cm}^{-1}$ )	5,6	5,5	- 0,1	<u>2,3</u>	<u>0,4</u>	- 1,9
Anhydride (1860 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	0	0	0
Anhydride (1780 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	<u>0</u>	<u>0,9</u>	0,9
C(CH <sub>3</sub> )=CH (800 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	3,3	3,0	- 0,3
C=O Ester (1740 $\text{cm}^{-1}$ )	0	0	0	<u>6,6</u>	<u>3,7</u>	- 2,9
Hydroxyles (initiaux : 3547 $\text{cm}^{-1}$ ; formés : 3467 $\text{cm}^{-1}$ )	0	0,2 (initiaux)	0,2	<u>0</u>	<u>1,8</u> (initiaux) <u>1</u> (formés)	1,8 (initiaux) 1 (formés)

**Tableau 35. Concentration des fonctions chimiques (expérimentales (Exp.) et théoriques (Théo.)) avant et après réticulation complète (t = 70 minutes, 215°C) de la matrice TGMDA/MNA et écart ( $\Delta$ ) entre théorie et expérience.**

La cuisson de la matrice conduit à un état de réticulation proche de celui attendu en théorie. Il demeure néanmoins des différences par rapport au réseau théorique idéal (Schéma 17).

En fin de réticulation, le réseau doit contenir en théorie :

- 2,3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'époxy (5,6  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  au départ – 3,3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  consommés par la réticulation),
- 0  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'anhydride (3,3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  au départ – 3,3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  consommés par la réticulation),
- 3,3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de cycle norbornène (3,3  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  au départ – 0 consommés par la réticulation)
- 6,6  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'ester (chaque anhydride conduit à la formation de deux esters).

Mais il contient en réalité :

- 0,4  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'époxy (soit un déficit de 1,9  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : bande à 975  $\text{cm}^{-1}$ ),
- 0,9  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'anhydride (soit un excédent de 0,9  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : bande à 1780  $\text{cm}^{-1}$ ),

- 3,0 mol.L<sup>-1</sup> de cycle norbornène (soit un déficit de 0,3 mol.L<sup>-1</sup> : bande à 800 cm<sup>-1</sup>)
- 3,6 mol.L<sup>-1</sup> d'ester (soit un déficit de 3 mol.L<sup>-1</sup> : bande à 1740 cm<sup>-1</sup>),
- 2,8 mol.L<sup>-1</sup> d'hydroxyles (acides carboxyliques et extrémités alcool : bandes entre 3300 et 3700 cm<sup>-1</sup>).

Les valeurs théoriques seraient obtenues dans le cas d'une réticulation complète en l'absence de réactions secondaires. Hors, certaines réactions secondaires impliquant notamment les groupes dialcool du TGMDA [124], peuvent se produire, comme cela a été vu précédemment dans la littérature.

Afin de comprendre et d'interpréter l'ensemble de ces résultats, le mélange TGMDA/MNA réticulé a été exposé au vide pendant 24 heures à 70°C. Cette exposition au vide permet d'évacuer de potentiels produits volatils formés pendant la réticulation et piégés entre les deux fenêtres de KBr. L'observation des spectres IR après exposition au vide révèle la diminution de trois bandes correspondant aux cycles anhydride (1780 cm<sup>-1</sup>), au norbornène (800 cm<sup>-1</sup>) et aux hydroxyles (3400-3600 cm<sup>-1</sup>). Le Tableau 36 récapitule ces résultats.

Fonction chimique et nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Concentrations [mol.L <sup>-1</sup> ]		
	Exp. t=70 min à T=215°C	Evacués sous vide à 70°C	Exp. t = 24h sous vide à T = 70°C
$\nu$ C-C-O époxy (975 cm <sup>-1</sup> )	0,4	0	0,4
Anhydride (1860 cm <sup>-1</sup> )	0	0	0
Anhydride (1780 cm <sup>-1</sup> )	<u>0,9</u>	0,3	<u>0,6</u>
C(CH <sub>3</sub> )=CH (800 cm <sup>-1</sup> )	<u>3,0</u>	0,4	<u>2,6</u>
C=O Ester (1740 cm <sup>-1</sup> )	3,7	0	3,6
Hydroxyles (initiaux : 3547 ; formés : 3467 cm <sup>-1</sup> )	1,8 (initiaux) 1 (formés)	0,8	2,0

**Tableau 36. Concentration des fonctions chimiques de la matrice TGMDA-MNA complètement réticulée avant et après 24h sous vide à 70°C.**

#### - Déficit en époxy :

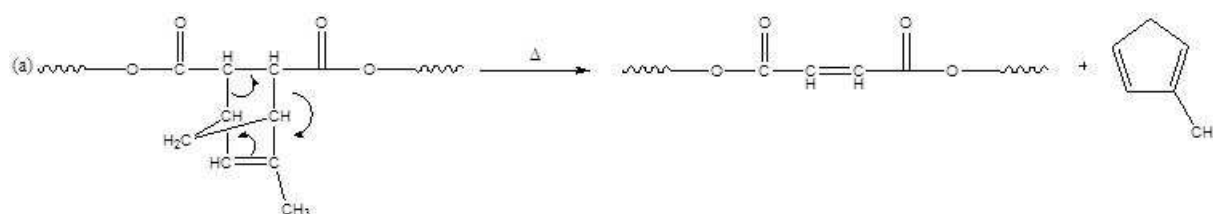
En fin de réticulation, le réseau contient 0,4 mol.L<sup>-1</sup> (au lieu de 2,3 mol.L<sup>-1</sup>) de cycles époxy non réagis. En théorie 3,3 mol.L<sup>-1</sup> de cycles anhydride auraient dû réagir avec 3,3 mol.L<sup>-1</sup> de cycles époxy. Les cycles anhydrides se sont bien tous ouverts (concentration nulle en fin de réticulation d'après la bande à 1860 cm<sup>-1</sup>) mais 1,9 mol.L<sup>-1</sup> (2,3 - 0,4) de cycles époxy se sont ouverts sans réagir avec des cycles anhydride. Ce déficit peut être expliqué par les bandes à

3547 et 3467  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes ont été attribuées à des extrémités dialcool présentes en faible quantité aux extrémités du monomère TGMDA avant réticulation. La concentration en hydroxyles augmente au cours de la réticulation, confirmant l'ouverture des cycles époxy et leur hydrolyse (Schéma 18).

Après mise sous vide à 70°C, cette concentration a légèrement diminué (de 2,8 à 2  $\text{mol.L}^{-1}$ ). Le vide a donc permis d'assécher la résine et d'évacuer une partie de l'eau présente, d'où une recondensation de certains cycles époxy qui se trouvaient sous une forme hydrolysée.

#### - Déficit en norbornène :

A la fin de la réticulation, le réseau contient 3,0  $\text{mol.L}^{-1}$  (au lieu de 3,3  $\text{mol.L}^{-1}$ ) de norbornène. Le vide à 70°C permet d'en évacuer 0,4  $\text{mol.L}^{-1}$  supplémentaires. Le Schéma 19 présente le mécanisme de dégradation thermique du cycle norbornène conduisant à la formation de méthyle cyclopentadiène qui peut ensuite être évacué par le vide, expliquant ainsi la diminution de la bande à 800  $\text{cm}^{-1}$ .



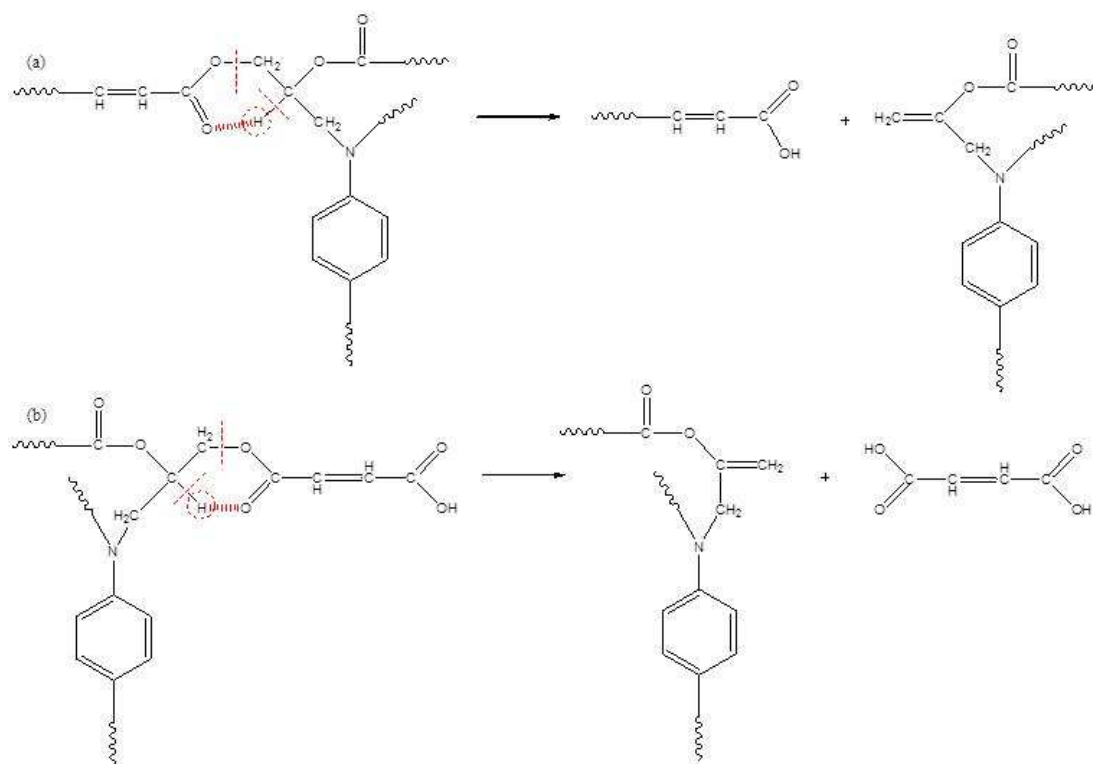
**Schéma 19. Mécanisme d'élimination du cycle norbornène conduisant à la formation d'une insaturation dans la chaîne élastiquement active et d'un produit volatil: le méthyle cyclopentadiène.**

#### - Déficit en ester :

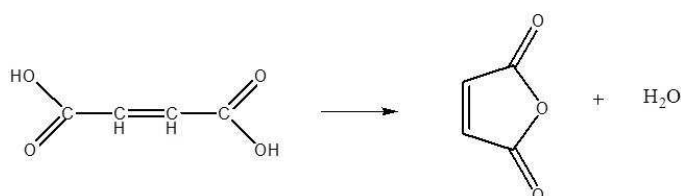
Un cycle anhydride réagit avec un cycle époxy pour former deux esters. On devrait donc former 6,6  $\text{mol.L}^{-1}$  d'ester ( $3,3 \times 2$ ). Cependant, seulement 3,7  $\text{mol.L}^{-1}$  ester sont formées. Le déficit en ester est donc de 2,9  $\text{mol.L}^{-1}$ . Les esters insaturés résultant du départ du cycle norbornène (formation de cyclopentadiène) sont instables [46, 87, 126]. En effet, leur constante de vitesse de décomposition est environ 1000 fois plus grande que celle d'un ester saturé [126].

Le Schéma 20 présente les mécanismes de dégradation thermique des esters insaturés conduisant à la formation d'extrémités de chaînes acide (Schéma 20 (a)), et de molécules diacides volatiles (Schéma 20 (b)) qui condensent facilement en molécules anhydride cyclique volatiles (Schéma 21). Ainsi, le déficit d'ester doit être égal à 2 fois la concentration perdue en norbornène. Or, certaines paires d'extrémités acide ont aussi condensé en anhydride non

cyclique pour reformer des chaînes élastiquement actives du réseau époxy, expliquant ainsi la présence d'une bande d'absorption IR à  $1780\text{ cm}^{-1}$  ( $0,6\text{ mol.L}^{-1}$  après mise sous vide).



**Schéma 20. Décompositions d'esters instables conduisant à la formation d'extrémités de chaînes acide (a) et molécules diacide volatiles (b).**



**Schéma 21. Condensation de l'acide maléique conduisant l'anhydride maléique.**

**- Cas de la réticulation de la résine NE29 (Tableau 37):**

Le cycle de cuisson de la résine NE29 se termine par une isotherme de 10 minutes à  $215^{\circ}\text{C}$ . La réticulation de ce matériau n'est donc pas complète. En effet, on peut noter des différences significatives avec la cuisson complète réalisée précédemment.

La concentration en époxy à la fin de la cuisson de la résine NE29 est légèrement supérieure à celle du réseau théorique. On observe un résultat analogue pour les cycles anhydride. Cependant, la concentration des esters est proche, ce qui indique qu'on n'est pas trop loin de la cuisson complète et que les différences avec le réseau théorique sont plutôt dues à sa

dégradation prématurée. Enfin, les concentrations en hydroxyles sont également inférieures à celles observées dans le cas précédent.

Fonction chimique et nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Concentrations [ $\text{mol.L}^{-1}$ ]					
	Théo. t=0 min à T=23°C	Exp. t=0 min à T=23°C	$\Delta$ (Exp. - Théo.) t=0 min à T = 23°C	Théo. t=28 min à T=220°C	Exp. t=28 min à T=220°C	$\Delta$ (Exp. - Théo.) t=28 min à T=220°C
$\nu$ C=C aromatique (1614 $\text{cm}^{-1}$ )	2,8	2,8	0	2,8	2,8	0
$\nu$ C-C-O époxy (975 $\text{cm}^{-1}$ )	5,6	5,5	- 0,1	<u>2,3</u>	<u>0,6</u>	- 1,7
Anhydride (1860 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	0	0	0
Anhydride (1780 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	<u>0</u>	<u>1,1</u>	1,1
C(CH <sub>3</sub> )=CH (800 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	3,3	3,2	- 0,1
C=O Ester (1740 $\text{cm}^{-1}$ )	0	0	0	<u>6,6</u>	<u>3,6</u>	- 3,0
Hydroxyles (initiaux : 3547 ; formés : 3467 $\text{cm}^{-1}$ )	0	0,2 (initiaux)	0,2	0	1,6 (initiaux) 0,9 (formés)	1,6 (initiaux) 0,9 (formés)

**Tableau 37. Concentration des fonctions chimiques (expérimentales (Exp.) et théoriques (Théo.)) avant et après réticulation (t = 28 min, 215°C) de la matrice NE29 et écart ( $\Delta$ ) entre théorie et expérience.**

Pour expliquer cette concentration en ester quasi stable entre les deux cas de cuisson, on peut penser que la dégradation des esters débute dès que la température est assez élevée (vers 200°C). Il y a donc formation et décomposition d'esters dans un même temps. En effet, la concentration en ester augmente dès 150°C, alors que leur décomposition commence dès 200°C, d'où une concentration inférieure à celle prévue. Pour les conditions de cuisson utilisées par Nexans, la concentration maximale en ester serait de 3,6  $\text{mol.L}^{-1}$ . Donc la thermolyse a fait diminuer la concentration en ester de 3  $\text{mol.L}^{-1}$  (3,6 au lieu de 6,6  $\text{mol.L}^{-1}$ ), mais aussi légèrement celle en norbornène. Elle a créé des extrémités de chaînes acide (bande à 3607  $\text{cm}^{-1}$  en fin de réticulation correspondant à une concentration de 0,4  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

**- Cas de la réticulation de la résine NE42 (Tableau 38) :**

La réticulation de la résine NE42 est loin d'être terminée. En effet, la majorité des cycles anhydride n'ont pas encore réagi, de même que la concentration en esters formés est loin de celle attendue pour une réticulation complète (2,6 contre 3,6  $\text{mol.L}^{-1}$ ). On s'attend à ce que la matrice NE42 ait donc un comportement plus fragile que la matrice NE29, en raison d'une plus faible densité de réticulation et d'une forte concentration en chaînes pendantes [127].

Fonction chimique et nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Concentrations [ $\text{mol.L}^{-1}$ ]			
	Théorie t=0 min à T=23°C	Exp. t=0 min à T=23°C	$\Delta$ (Exp. -Théo.) à t = 0 min	Exp. t=11 min à T=150°C
$\nu$ C=C aromatique (1614 $\text{cm}^{-1}$ )	2,8	2,8	0	2,8
$\nu$ C-C-O époxy (975 $\text{cm}^{-1}$ )	5,6	5,5	- 0,1	<u>1,7</u>
Anhydride (1860 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	<u>1,5</u>
Anhydride (1780 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	<u>2,4</u>
C(CH <sub>3</sub> )=CH (800 $\text{cm}^{-1}$ )	3,3	3,3	0	3,2
C=O Ester (1740 $\text{cm}^{-1}$ )	0	0	0	<u>2,6</u>
Hydroxyles (initial : 3547 ; formés : 3467 $\text{cm}^{-1}$ )	0	0,2 (initiaux)	0	0,7 (initiaux) 0,3 (formés)

Tableau 38. Concentration des fonctions chimiques (expérimentales (Exp.) et théoriques (Théo.)) avant et après réticulation (rampe de température jusqu'à 150°C) de la matrice NE42 avec écart ( $\Delta$ ) entre théorie et expérience.

Une attention particulière sera portée à l'étude des propriétés mécaniques de ces deux matrices et à leur évolution au cours du vieillissement thermique.

## 5. Réseau réel formé

Les analyses IR réalisées sur la résine époxy-anhydride nous ont permis de voir que le réseau macromoléculaire formé au cours de la réticulation est différent de celui attendu par la théorie. En effet, les fonctions qui devaient réagir n'ont pas toutes réagi. De plus, il semblerait que la dégradation thermique du réseau ait démarré dès l'étape de réticulation. Ce résultat ne semble pas incohérent à ces niveaux de températures comme on va le voir par la suite. La structure du réseau formé est donc plus complexe que celle du réseau théorique. En effet, certains éléments structuraux importants doivent être pris en compte dans l'architecture du réseau réel :

1. La présence d'époxy en excès dans le mélange conduit à des extrémités époxy non réagies ou n'ayant réagi qu'une fois (extrémités hydroxyles),
2. La présence d'eau, même en faible quantité, dans le mélange initial peut conduire à l'hydrolyse d'une partie des monomères TGMDA et à amorcer la réaction de réticulation [87],



3. La dégradation thermique débute à 200°C pendant l'étape de réticulation : élimination des cycles norbornène, réarrangement des esters pour former des acides carboxyliques en bout de chaînes ou des petites molécules diacide pouvant facilement se condenser en molécules anhydride volatiles,
4. La condensation des extrémités acide en anhydrides linéaires corrigeant ainsi en partie les coupures de chaînes thermolytiques du réseau.

A partir des concentrations des différentes espèces chimiques déterminées après la réticulation, il est possible de calculer le nombre de fonctions chimiques par UCR. Cette quantité, nommée  $n_i^{UCR}$ , est définie par la relation suivante :

$$n_i^{UCR} = \frac{[i] \times M_{UCR}}{\rho} \quad \text{Eq. 41}$$

avec :  $[i]$  la concentration de la fonction chimique considérée (mol.L<sup>-1</sup>),  $M_{UCR}$  la masse molaire de l'UCR (par exemple  $M_{UCR} = 778 \text{ g.mol}^{-1}$  pour  $r = 0,5$ ) et  $\rho$  la masse volumique de la matrice après réticulation ( $\rho = 1239 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Le Tableau 39 regroupe les nombres de fonctions chimiques présentent dans l'UCR des résines NE29 et NE42 avant et après réticulation. Par soucis de simplification, les calculs ont été réalisés pour  $r = 0,5$ .

Fonction chimique	Nombre de fonctions chimiques par UCR avant réticulation	Nombre de fonctions chimiques par UCR après réticulation de la matrice	
		NE29	NE42
Epoxy	4	0,5	1
Anhydride	2	0,5	1,5
Ester	0	2,5	2
Hydroxyle	0	1	0,5
C(CH <sub>3</sub> )=CH	2	2	2

**Tableau 39. Nombre de fonctions chimiques dans l'UCR des résines NE29 et NE42 avant et après réticulation. Les calculs ont été faits pour un  $r = 0,5$ .**

Les valeurs des concentrations calculées à partir des résultats infrarouge sont à considérer avec prudence dans la mesure où certaines espèces évoluent pendant la réticulation et la mise sous vide du matériau (par exemple, anhydride cyclique et linéaire, cycle norbornène, méthyle cyclopentadiène, etc.), ce qui peut entraîner des variations au niveau des valeurs de leurs coefficients d'extinction molaire.

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, la réticulation de la résine TGMDA/MNA, qui constitue la matrice organique des composites NE29 et NE42, a été étudiée. La connaissance de son état structural va nous permettre de fixer les conditions initiales du modèle cinétique. L'analyse infrarouge a permis de montrer que la matrice NE29 présente un état de cuisson quasi-complet, tandis que la matrice du NE42 est largement sous-réticulée. Elle a aussi permis de montrer que la dégradation thermique de ces deux matrices démarre pendant la réaction de la réticulation. Les concentrations en cycles norbornène et en groupes ester mesurées en fin de cuisson pour ces deux matrices sont inférieures à celles du réseau théorique. On s'attend à ce que les composites respectifs n'aient pas la même durabilité à long terme. C'est ce que nous allons tenter de vérifier et de comprendre dans la suite de cette étude.

Bien que l'étude de la réticulation n'entre pas directement dans l'étude du vieillissement thermique du matériau composite, les techniques mises en œuvre et les résultats obtenus ont permis de montrer que l'on pouvait caractériser finement les matrices époxy utilisées comme matrice polymère dans les composites. Les conditions de mise en œuvre ont une influence capitale sur les propriétés initiales (à  $t=0$ ) du matériau. Comme on le verra par la suite, ce sont les propriétés initiales de la matrice et donc du composite qui conditionnent leur durabilité. La connaissance de ces propriétés est obligatoire pour comprendre leur évolution face au vieillissement thermique.

Le procédé de pultrusion est complexe à mettre en œuvre et les conditions sont difficiles à reproduire. Il s'agit de trouver un bon compromis entre une matrice sous-réticulée qui n'a pas commencé à vieillir, et une matrice bien réticulée qui a commencé à se dégrader lors du procédé de pultrusion. Ici, le choix s'est porté sur l'utilisation d'une série de fours de post-cuisson en ligne. Notons qu'il existe d'autres procédés intégrant des phases supplémentaires de post-cuisson en étuve pour optimiser l'état de réticulation des matrices de matériaux composites.

# Chapitre IV. Analyse de l'endommagement

---

## 1. Introduction

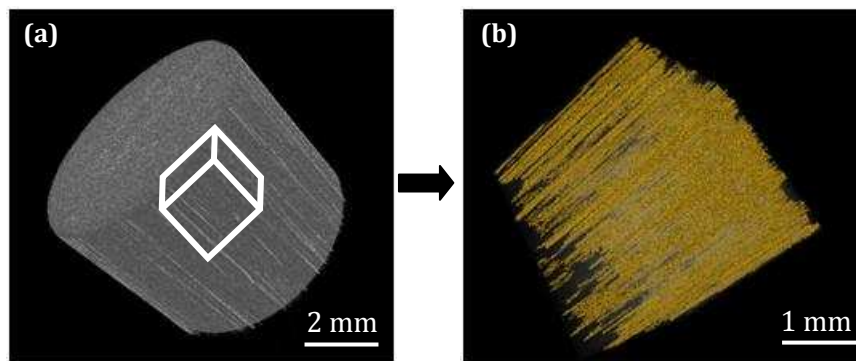
Dans ce chapitre, nous allons présenter et analyser l'endommagement matriciel des deux matériaux composites NE29 et NE42 pendant leur vieillissement thermique. Nous verrons que ces deux matériaux se dégradent principalement par thermolyse, conduisant à la formation et l'accumulation de microcavités de gaz. Dans le cas du composite NE29, la matrice pure étant relativement bien réticulée, les cavités se développent jusqu'à ce qu'elles coalescent en longues fissures apparentes. Une couche superficielle oxydée se forme aussi, mais elle reste très fine. Dans le cas du composite NE42, par contre, la matrice étant moins bien réticulée, elle se fragilise et se fissure dès les tous premiers instants d'exposition. En l'état actuel de nos connaissances, on ne peut pas exclure définitivement la formation de microcavités de gaz dans ce second matériau qui seraient alors trop petites pour être observées par les techniques microscopiques usuelles. Ces petites microcavités pourraient alors jouer le rôle de zone d'amorçage des fissures dès leur apparition (concentration de contraintes) dans une matrice initialement fragile. Cependant, il semblerait que ces fissures soient plutôt générées par un important retrait matriciel au cours de la post-cuisson du composite NE42. Au cours du vieillissement, cette fissuration se poursuit et va jusqu'à traverser le diamètre entier du jonc, facilitant d'une part, le départ des volatils hors du jonc et, d'autre part, la progression de l'oxygène jusqu'au cœur du matériau. Sur la base de ces observations, nous proposerons un scénario « chimique » d'endommagement dans les deux composites NE29 et NE42, que nous tenterons de valider par la suite, notamment en s'appuyant sur des concepts de la physique des polymères.

## 2. Mise en évidence de l'endommagement

### a. Matériaux NE29

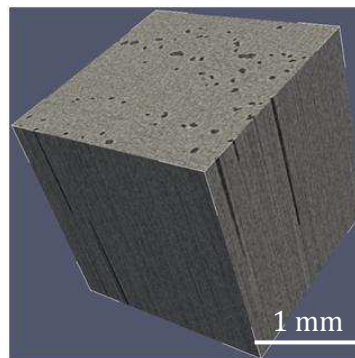
#### i. Formation et coalescence de microcavités

Une vue globale dans le volume du jonc a été obtenue à l'aide d'un tomographe X. Un exemple de cliché du jonc composite NE29 avant vieillissement est présenté sur la Figure 44. Il apparaît clairement que le jonc présente déjà un taux détectable de porosités en sortie de fabrication. Les microcavités se présentent sous la forme de longs microcanaux parallèles aux fibres.



**Figure 44.** Cliché de tomographie X du composite NE29 avant vieillissement. (a) Vue globale du jonc. Les fibres de carbone apparaissent en gris et les microcavités en blanc. (b) Vue agrandie d'un cube extrait du cœur du jonc. Les microcavités ont été colorées en jaune pour faciliter leur visualisation.

De nombreux microcanaux sont continus sur toute la longueur du jonc (Figure 45). Le taux initial de porosités est de 1,1 %.



**Figure 45.** Cliché de tomographie X du jonc composite NE29 avant vieillissement. Vue globale du jonc. Les fibres de carbone apparaissent en gris clair et les microcavités en gris foncé.

Comme le cycle de cuisson du jonc composite comporte un palier de 10 minutes à 215°C, on soupçonne que la dégradation thermique de la matrice époxy, qui démarre dès la fabrication du jonc, est responsable de la formation de ces microcavités. Rappelons que la réticulation du composite NE29 ne se fait pas sous filière, rien ne contraint donc le jonc pendant sa mise en œuvre, ce qui pourrait favoriser l'apparition de microcavités de gaz.

Un exemple de cliché de tomographie X du même jonc composite après 60 jours de vieillissement dans l'air à 220°C est présenté sur la Figure 46(a). On observe une nette augmentation du taux de porosités et du nombre de microcanaux continus.

Des exemples de micrographies obtenues au microscope optique sur des coupes radiales du jonc avant et après vieillissement thermique dans l'air à différentes températures sont présentés sur la Figure 47. Il apparaît clairement que les microcavités sont localisées dans les régions les plus

riches en matrice du cœur du jonc. Ces régions étant inaccessibles à l'oxygène de l'air, les microcavités ne peuvent résulter que de la thermolyse de la matrice époxy.

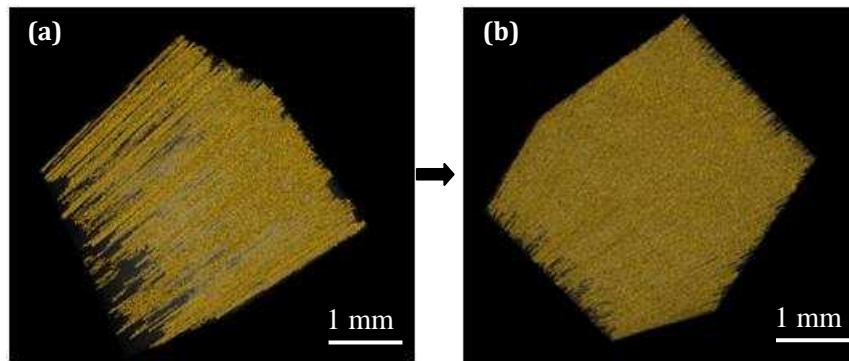


Figure 46. Clichés de tomographie X du composite NE29 avant (a) et après 1640 jours de vieillissement dans l'air à 220°C (b).

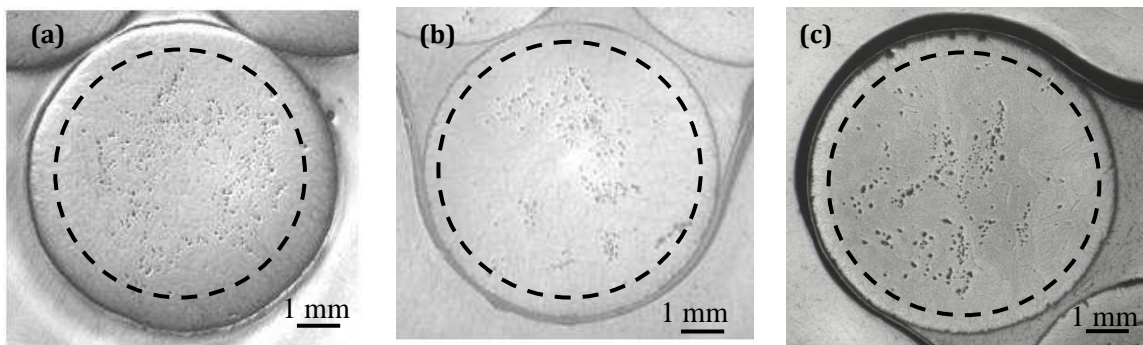


Figure 47. Micrographies de coupes radiales du composite NE29 non vieilli (a), après 1640 heures de vieillissement dans l'air à 160°C (b) et 200°C (c). Mise en évidence d'une couche superficielle non poreuse. Grossissement  $\times 12,5$ .

Le taux de porosités,  $X_p$ , a été déterminé à l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ après binarisation et seuillage des micrographies. L'évolution de  $X_p$  dans l'air entre 160 et 220°C est présentée sur la Figure 48.

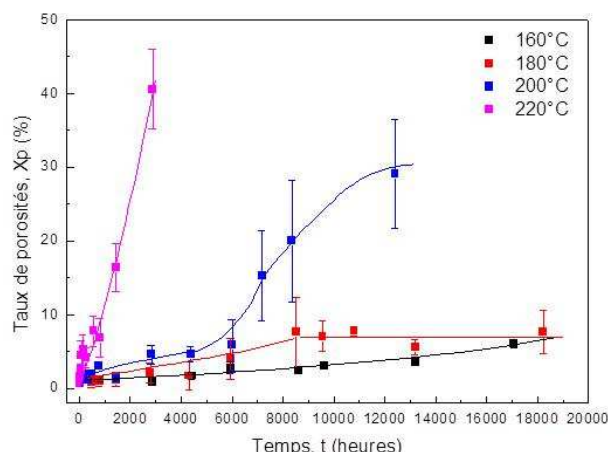


Figure 48. Courbes cinétiques du taux de porosités  $X_p$  du composite NE29 dans l'air entre 160 et 220°C.

On distingue clairement deux régimes cinétiques successifs :

- Tout d'abord, une pseudo-période d'induction pendant laquelle l'évolution de  $X_p$  avec le temps d'exposition est si faible qu'il peut être considéré constant, c'est-à-dire égal à sa valeur initiale  $X_{p0} = 0,7\%$ .

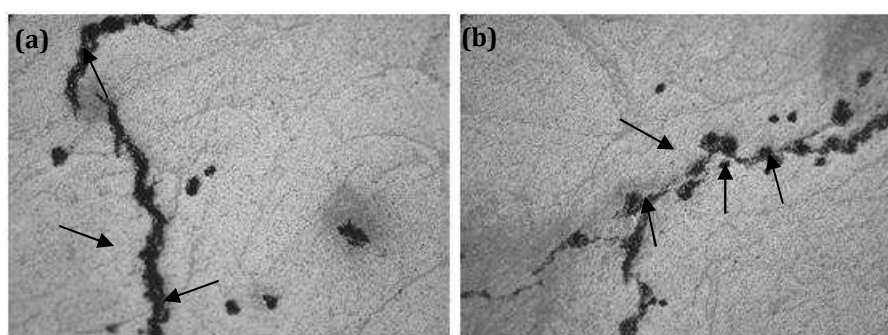
- Ensuite, une brutale auto-accélération lorsque  $X_p$  atteint une valeur critique  $X_{pc}$  de l'ordre de  $3,2 \pm 0,6 \%$ . C'est au voisinage de cette valeur que se forment les premières larges fissures apparentes par coalescence des microcavités dans la direction transverse aux fibres.

La longueur de la période d'induction  $t_i$ , ainsi que la vitesse maximale de formation et de croissance des microcavités  $v_{max}$ , sont des fonctions croissantes de la température. Leurs ordres de grandeur respectifs dans l'air entre 160 et 220°C sont donnés, à titre indicatif, au Tableau 40.

Température [°C]	$t_i$ [h]	$v_{max}$ [%·h <sup>-1</sup> ]
160	> 18 000	–
180	> 18 000	–
200	4 500	$7 \cdot 10^{-3}$
220	450	$1,5 \cdot 10^{-2}$

**Tableau 40. Ordres de grandeur de la période d'induction  $t_i$  et la vitesse maximale de formation et de croissance des microcavités  $v_{max}$  dans le composite NE29 dans l'air entre 160 et 220°C.**

Le nombre et la taille des microcavités augmentent continument au cours du temps. Quand elles sont suffisamment proches les unes des autres, dans la direction transverse aux fibres, elles coalescent pour former de larges fissures apparentes (Figure 49(a)). Un agrandissement de ces fissures confirme qu'elles sont constituées de microcavités en chapelet, à l'image d'un collier de perles (Figure 49).



**Figure 49. Agrandissement de quelques larges fissures apparentes formées dans la direction transverse aux fibres après 20 jours de vieillissement dans l'air à 200°C du composite NE29. Mise en évidence de la coalescence de microcavités (a) et de la formation de fines microfissures reliant des microcavités voisines (b). Grossissement  $\times 100$ .**

Dans certains cas, on observe aussi la présence de fines microfissures reliant deux microcavités voisines, ce qui n'est pas étonnant car les microcavités sont aussi des zones de concentration de

contraintes (Figure 49(b)). Rappelons que, les coefficients de dilatation thermique de la matrice époxy et des fibres de carbone étant très différents, le matériau composite présente des contraintes résiduelles d'origine thermique.

Les microcavités et les larges fissures apparentes ne contiennent pas seulement des molécules de gaz. Elles contiennent aussi des fibres de carbone complètement désolidarisées de la structure composite, qui ne remplissent alors plus leur fonction de renfort mécanique notamment en flexion (Figure 50).

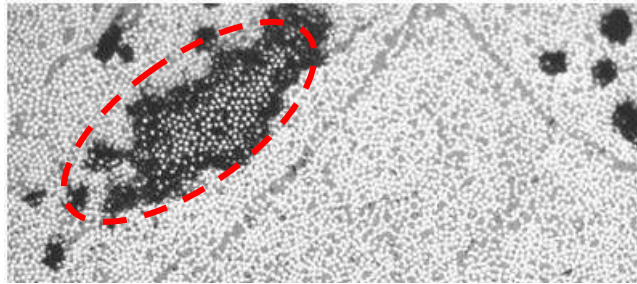


Figure 50. Micrographie d'une coupe transversale du composite NE29 après 550 jours de vieillissement dans l'air à 160°C. Grossissement  $\times 200$ .

La Figure 51 présente la distribution du taux de porosités dans le rayon du jonc composite NE29 pour différents temps de vieillissement à 200°C.

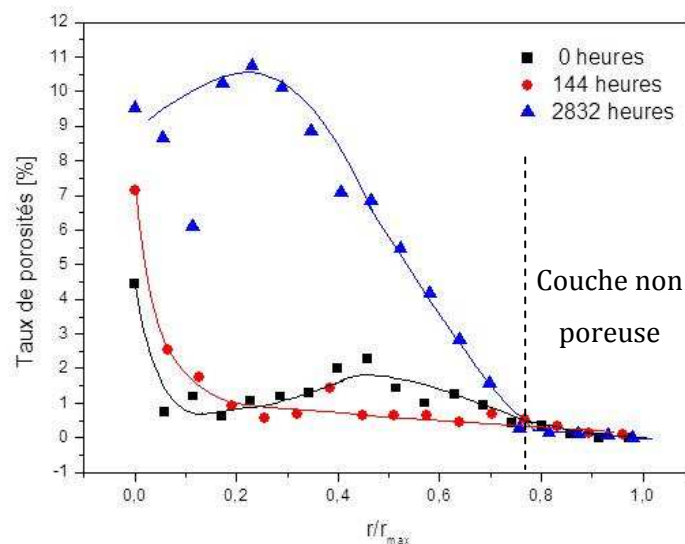


Figure 51. Distribution du taux de porosités dans le rayon du composite NE29 avant et après 144 et 2832 heures de vieillissement dans l'air à 200°C.

Comme attendu, le taux de porosités est maximum au centre du jonc, c'est-à-dire à  $r/r_{max} = 0$ . Lorsque le temps de vieillissement augmente, les porosités se développent du cœur vers l'extérieur. L'épaisseur de couche non poreuse semble rester constante au cours du temps et mesure environ 0,9 mm.



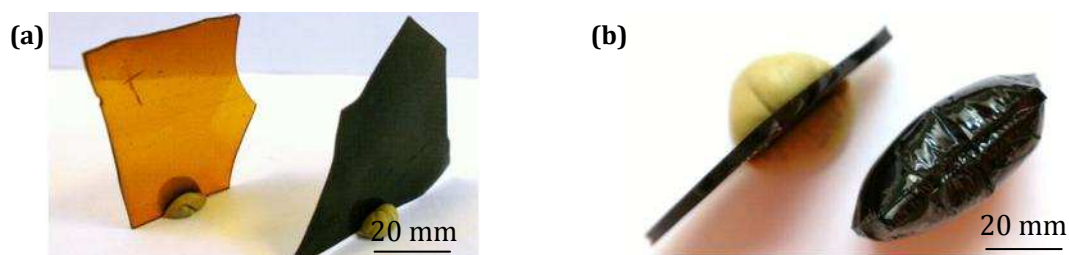
A ce stade de l'analyse de l'endommagement, on peut se poser les questions suivantes :

- Quelles sont les réactions chimiques qui entraînent la dégradation et la formation de microcavités dans la matrice du composite NE29 ?
- Quel impact ont ces microcavités et longues fissures apparentes sur les propriétés d'usage du matériau composite, en particulier ses propriétés élastiques et à la rupture ?

La matrice et l'interface fibre/matrice sont les deux maillons faibles du matériau composite. Compte tenu du volume important de porosités formées, nous avons supposé que ces porosités provenaient principalement de la thermolyse de la matrice. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons exposé des films de matrice NE29 vierge de différentes épaisseurs à différentes températures (160, 200, 210 et 220°C) sous atmosphère inerte (argon) dans un autoclave. Il apparaît clairement que, les films les plus épais voient leur épaisseur augmenter sous l'effet d'un phénomène de cavitation. En effet, comme cela a été vu précédemment, il semblerait qu'une grande quantité de Composés Organiques Volatils (COVs) soient formés au cours de la thermolyse de la matrice polymère. L'accumulation des COVs dans les films les plus épais (la diffusion des COVs à travers l'épaisseur étant plus lente que leur génération par la réaction chimique) conduit à la formation de microcavités au cœur des films.

A titre d'exemple, la Figure 52 présente deux films de matrice de faible (500  $\mu\text{m}$ ) et forte (2 mm) épaisseur avant et après vieillissement thermique sous argon.

Notons que l'épaisseur des films vieillis est mesurée après stabilisation du gonflement, c'est-à-dire, lorsque le processus de thermolyse a atteint une conversion totale.

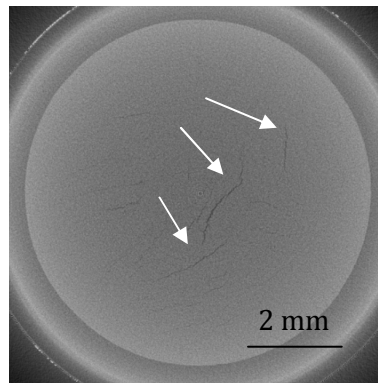


**Figure 52. Films de matrice de 500  $\mu\text{m}$  (a) et 2 mm (b) d'épaisseur avant (à gauche) et après (à droite) 144 heures de vieillissement thermique en autoclave sous argon à 220°C.**

Les films de matrice NE42 de différentes épaisseurs ont également été soumis à un vieillissement thermique en atmosphère inerte afin de déterminer si leur vieillissement thermique induit un gonflement, comme dans le cas de la matrice NE29. Il s'avère que ces films ne gonflent pas. On suspecte qu'un réseau de microfissures se forment dans le NE42 permettant aux volatils formés d'être évacués. Ces microfissures ont été observées par tomographie X à



partir d'une certaine taille sans observation de porosités initiales sur les coupes radiales du composite NE42 après 60 jours de vieillissement dans l'air à 220°C (Figure 53).



**Figure 53. Cliché de tomographie X du composite NE42 après 60 jours de vieillissement dans l'air à 220°C. Mise en évidence d'un réseau de microfissures.**

L'évacuation de ces volatils a été confirmée par NEXANS. Le composite NE42 a été placé dans un tube en aluminium et soumis à un vieillissement thermique à 220°C. Au bout d'un certain temps, sous l'effet d'une pression interne, le tube en aluminium a fini par se rompre, confirmant la présence de volatils entre le tube et le jonc. Cependant, ces volatils n'ont pas été clairement identifiés comme dans le cas de la matrice NE29 (voir plus loin).

## ii. Couche superficielle non poreuse

- Matrice NE29

La Figure 54 présente la variation d'épaisseur des films de matrice NE29 après 144 heures de vieillissement à 220°C sous argon. Ces résultats mettent en évidence l'existence d'une épaisseur critique  $E_{p_c}$ , entre 1,1 et 1,6 mm à partir de laquelle les produits volatils piégés dans le cœur provoquent le gonflement des échantillons. Cette épaisseur critique est égale au double de l'épaisseur de la couche superficielle non poreuse :  $E_{p_c} = 2l_{np}$ , soit à 220°C :  $l_{np} = 0,7 \pm 0,1$  mm. En revanche, pour des films minces, c'est-à-dire pour lesquels l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur critique, on observe un léger retrait (valeur négative) sans doute dû à une post-réticulation de la matrice époxy. Dès lors, on s'attend à observer un comportement gravimétrique différent entre les échantillons d'épaisseur inférieure à  $2l_{np}$  et ceux d'épaisseur supérieure à  $2l_{np}$ .

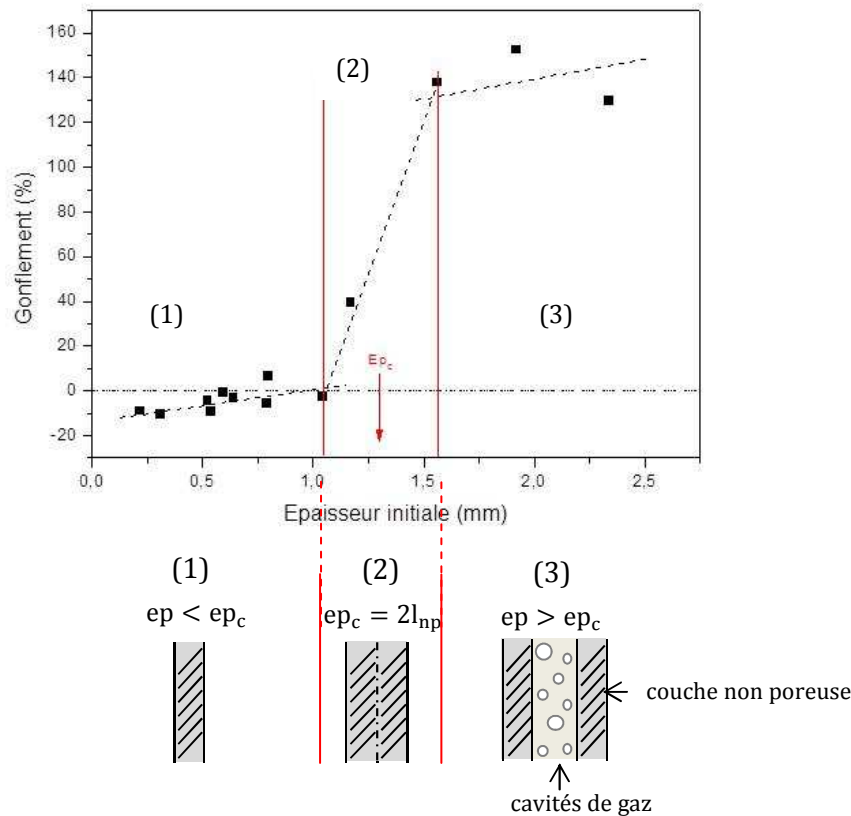


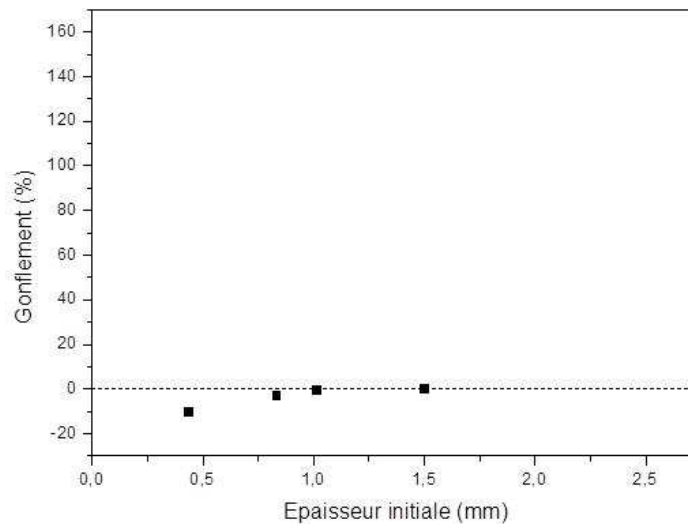
Figure 54. Variation de l'épaisseur des films de matrice NE29 après 144 heures de vieillissement à 220°C sous argon.

Les épaisseurs de couches non poreuses déterminées entre 160 et 220°C sous argon sont regroupées dans le Tableau 41. A basse température (typiquement à  $T < 200^\circ\text{C}$ ), le retrait prédomine sur le gonflement.

Température [°C]	Temps [h]	Épaisseur de couche non poreuse [mm]
160	7128	> 0,9
200	720	$1,0 \pm 0,2$
210	288	$0,9 \pm 0,2$
220	144	$0,7 \pm 0,1$

Tableau 41. Épaisseur de couche non poreuse des films de matrice NE29 entre 160 et 220°C sous argon.

A titre d'exemple, les variations d'épaisseur à 160°C sont rapportées sur la Figure 55. On peut voir que, même après plus de 7000 heures d'exposition, les films ont une épaisseur inférieure ou égale à leur épaisseur initiale.



**Figure 55. Variation de l'épaisseur des films de matrice NE29 après 7128 heures de vieillissement à 160°C sous argon.**

A plus haute température (typiquement à  $T > 200^\circ\text{C}$ ), le gonflement apparaît à des temps de plus en plus courts et pour des films de plus en plus minces. Ce phénomène peut facilement s'expliquer en utilisant la loi d'échelle proposée par Audouin et al. [98] dans le cas d'un processus chimique contrôlé par la diffusion :

$$l_{np} = \left(\frac{D}{K}\right)^{1/2} \quad \text{Eq. 42}$$

avec  $l_{np}$  l'épaisseur de couche non poreuse (m),  $D$  le coefficient de diffusion des produits volatils formés ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $K$  la pseudo-constante d'ordre 0 du mécanisme de formation des produits volatils ( $\text{s}^{-1}$ ).

Cette expression peut également s'écrire :

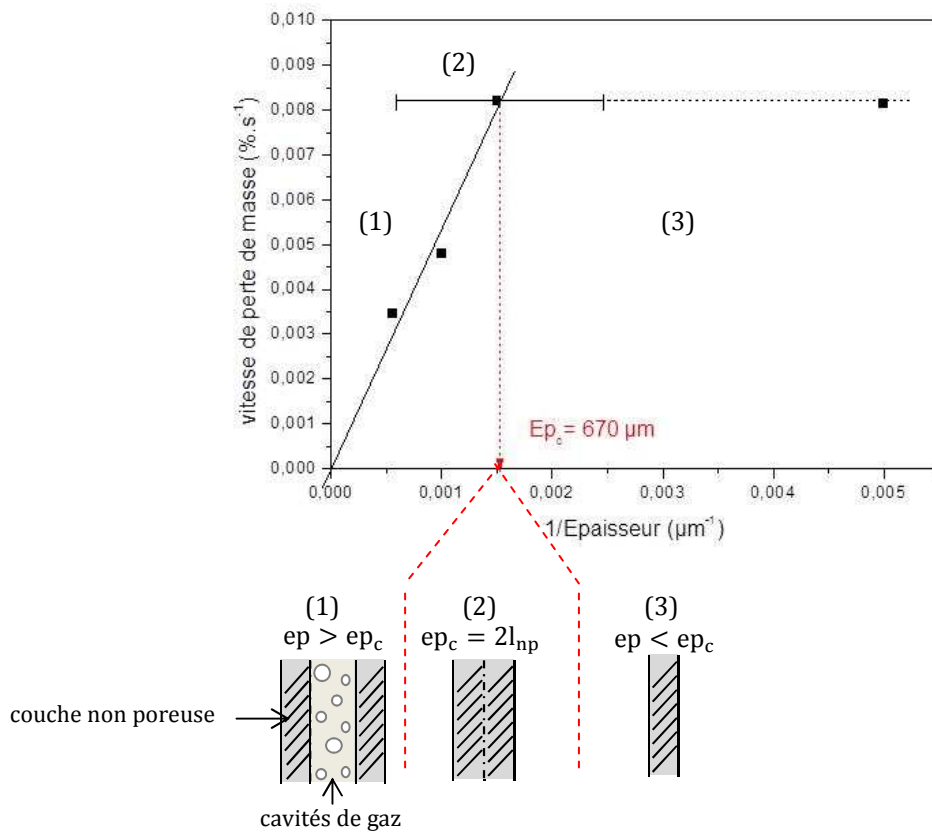
$$l_{np} = l_{np}^0 \exp\left(\frac{-E_l}{RT}\right) \quad \text{Eq. 43}$$

avec  $E_l = \frac{1}{2}(E_D - E_K) < 0$  car en général  $E_D \ll E_K$ .

Ainsi,  $l_{np}$  diminue lorsque la température augmente. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement. L'élévation de la température accélère davantage la dégradation thermique que la diffusion des produits volatils.

En outre, dans les échantillons les plus minces ( $E_p < E_{p_c}$ ), les COVs quittent instantanément les échantillons et leur vitesse de perte de masse est indépendante de l'épaisseur. Dans les échantillons les plus épais ( $E_p > E_{p_c}$ ), les COVs sont piégés dans le cœur des échantillons où ils s'accumulent et provoquent une cavitation, mais quittent quasi-instantanément les couches

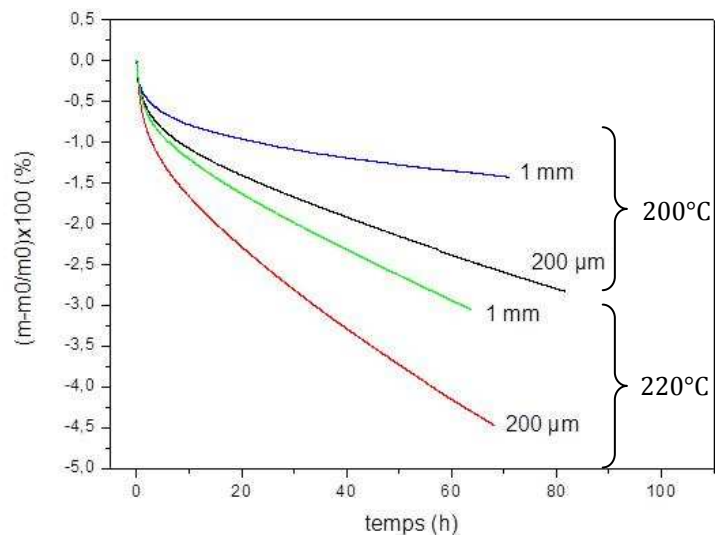
superficielles non poreuses. Ainsi, la vitesse de perte de masse est inversement proportionnelle au taux de porosités et à l'épaisseur des échantillons. A titre d'illustration, nous avons tracé les valeurs des vitesses maximales de perte de masse à 220°C sous azote en fonction de l'inverse des épaisseurs de films de matrice NE29 sur la Figure 56.



**Figure 56. Vitesse maximale de perte de masse en fonction de l'inverse de l'épaisseur des films de matrice NE29 à 220°C sous azote.**

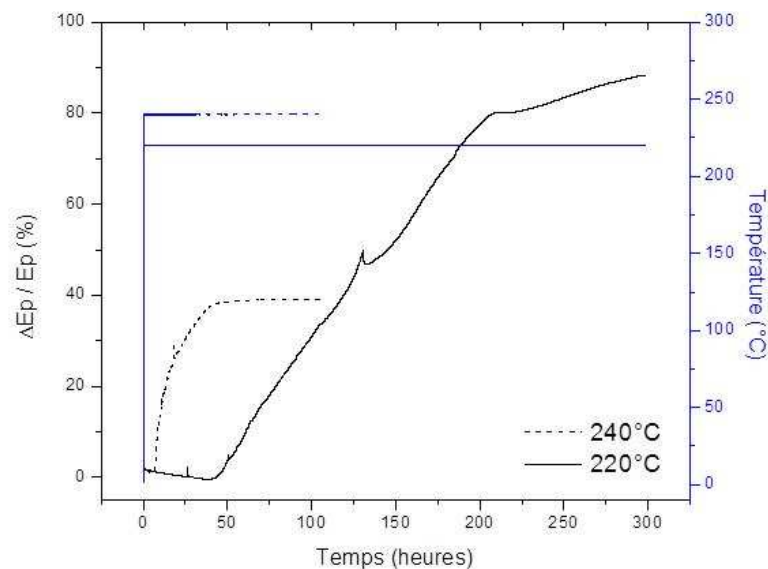
En dessous d'une épaisseur critique de 670  $\mu m$  à 220°C, la vitesse maximale de perte de masse est indépendante de l'épaisseur indiquant l'absence de cavités dans les films concernés.

Les courbes gravimétriques à 200 et 220°C sous azote de deux films d'épaisseur située de part et d'autre de l'épaisseur critique (0,2 et 1 mm) sont présentées sur la Figure 57. Cette figure met clairement en évidence l'effet de l'épaisseur.



**Figure 57. Comparaison des courbes de pertes de masse de films minces (200 µm) et épais (1 mm) de matrice NE29 à 200 à 220°C sous azote.**

Afin de mesurer précisément la variation d'épaisseur au cours du temps, le gonflement d'un film de matrice NE29 d'épaisseur supérieure à l'épaisseur critique (3,6 mm) a été mesuré au cours du temps au moyen d'un dilatomètre (TMA Q400 de la société TA Instruments). La variation d'épaisseur a été enregistrée au cours du temps pendant des isothermes à 220 et 240°C sous azote. La Figure 58 présente les résultats obtenus.



**Figure 58. Variation de l'épaisseur de films de matrice NE29 au cours d'une rampe en température sous azote. Trait plein : Epaisseur initiale 3,6 mm ; rampe de 25 à 220°C (à la vitesse de 20°C/min) puis isotherme à 220°C sous azote. Trait en pointillés : épaisseur initiale 4,6 mm, rampe de 25 à 240°C (à la vitesse de 20°C/min) puis isotherme à 240°C sous azote.**

Tout d'abord on remarque que la variation d'épaisseur est d'abord négative : la matrice époxy finit de réticuler avant que l'on ne détecte son gonflement. Le gonflement apparaît après un temps d'induction, dont la durée varie inversement avec la température. Les valeurs de ces

temps d'induction sont reportées dans le Tableau 42. L'équilibre est atteint rapidement à 240°C, au bout de 50 heures, tandis qu'à 220°C, il semblerait que celui-ci ne soit pas encore atteint après 300 heures de vieillissement. Pour des raisons techniques, l'essai n'a pas pu être prolongé plus longtemps.

Temps d'induction à 220°C (heures)	Temps d'induction à 240°C (heures)
35	5

**Tableau 42. Valeurs du temps d'induction au gonflement de la matrice NE29 à 220 et 240°C sous azote.**

Le temps d'induction est divisé par 7 lorsque la température passe de 220 à 240°C, confirmant ainsi le caractère thermo-activé du gonflement.

A partir des courbes de dilatation, il est possible de déterminer les coefficients de gonflement volumique  $K_L$  et linéique  $K_V$ . On peut définir la variation d'épaisseur par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta E_p}{E_p} = 3 \times K_L \times t = K_V \times t \quad \text{Eq. 44}$$

avec  $V$  et  $\Delta V$  le volume et la variation de volume respectivement, et  $E_p$  et  $\Delta E_p$  l'épaisseur et la variation d'épaisseur respectivement.

Le Tableau 43 présente les valeurs des coefficients volumique et linéique.

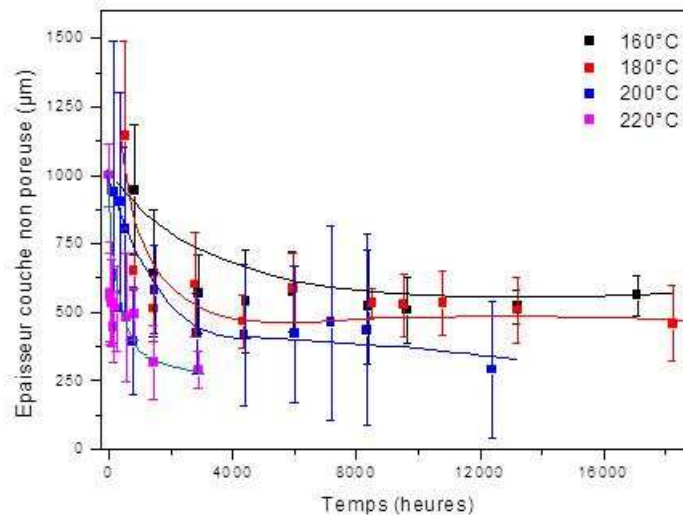
Température [°C]	Coefficient de gonflement linéique $K_L$ [s <sup>-1</sup> ]	Coefficient de gonflement volumique $K_V$ [s <sup>-1</sup> ]
220°C	$4.10^{-3}$	$1,2.10^{-2}$
240°C	$8.10^{-3}$	$2,4.10^{-2}$

**Tableau 43. Valeurs des coefficients de gonflement volumique et linéique de la matrice NE29 à 220 et 240°C sous azote.**

On observe que les coefficients sont doublés lorsqu'on passe de 220 à 240°C.

- Composite NE29

L'épaisseur de couche non poreuse a également été mesurée sur les composites NE29 au cours du vieillissement. Avant vieillissement, rappelons que  $l_{np} = 1 \pm 0,15$  mm. Au cours du vieillissement, cette épaisseur diminue progressivement au cours du temps pour atteindre une valeur asymptotique autour de 560  $\mu\text{m}$  après 17 000 heures (708 jours) de vieillissement à 160°C (Figure 59).



**Figure 59. Courbes cinétiques de l'épaisseur de couche non poreuse du jonc composite NE29 dans l'air entre 160 et 220°C.**

Cependant, à plus haute température, l'épaisseur de couche non poreuse diminue rapidement : elle est de l'ordre de 460 µm après 18 000 heures à 180°C, 290 µm après 12 000 heures à 200°C et 290 µm après 3000 heures à 220°C. On remarque que cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée sur les films de matrice vieillis à la même température. En effet, les fibres de carbone présentes dans le matériau composite ralentissent la progression des volatils vers la surface [73], et diminuent ainsi l'épaisseur de la couche non poreuse. En effet, dans la direction transverse aux fibres, le chemin de diffusion est plus tortueux (il faut contourner les fibres) que dans la matrice pure (Figure 60 ci-après). Au cours du vieillissement, le temps de diffusion des volatils est donc plus long.

Notons également que les fibres de carbone maintiennent la cohésion de la structure composite, empêchant ainsi son gonflement.

### iii. Estimation du coefficient de diffusion des volatils

Pour pouvoir estimer les coefficients de diffusion des produits volatils formés par thermolyse de la matrice époxy, il est d'abord nécessaire de rappeler certains concepts théoriques.

Intéressons-nous tout d'abord à la diffusion d'une molécule de gaz à travers une plaque semi-infinie de matrice d'épaisseur  $L$ . Le chemin de diffusion  $l_M$  à travers cette épaisseur est linéaire (Figure 60 (a)).

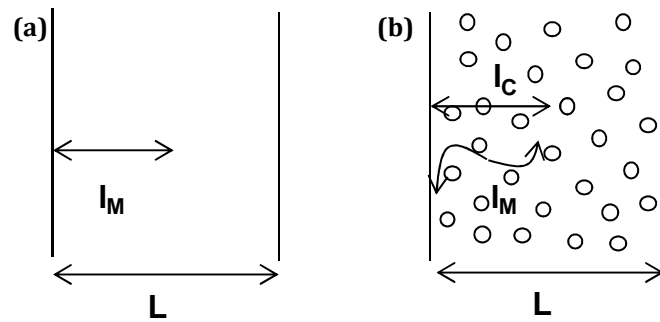


Figure 60. Chemin de diffusion linéaire dans le cas d'une plaque de matrice pure (a) et tortueux dans le cas d'une plaque composite (b) d'épaisseur L.

Le temps de diffusion  $t_D$  est égal au rapport du carré de l'épaisseur par le coefficient de diffusion  $D_M$ :

$$t_D = \frac{l_M^2}{D_M} \quad \text{Eq. 45}$$

Regardons à présent ce même chemin de diffusion de longueur  $l_M$  dans une plaque composite (de même épaisseur L) perpendiculairement aux fibres. Le chemin de diffusion n'est plus linéaire, il est tortueux car la molécule de gaz doit contourner les fibres (Figure 60 (b)).

En supposant qu'il n'y a pas de contribution des interfaces, la molécule de gaz parcourra le même chemin  $l_M$  dans la matrice autour des fibres avec le même temps  $t_D$ . La projection de ce chemin  $l_M$  sur l'axe perpendiculaire aux surfaces de la plaque composite et noté  $l_C$ . Ainsi, on voit que l'on peut associer au chemin  $l_M$  un chemin de diffusion équivalent  $l_C$  dont le coefficient de diffusion correspondant  $D_C$  sera inférieur au coefficient de diffusion dans la matrice pure  $D_M$ . Ainsi, on peut écrire :

$$t_D = \frac{l_M^2}{D_M} = \frac{l_C^2}{D_C} \quad \text{Eq. 46}$$

Il vient donc :

$$\frac{l_M^2}{l_C^2} = \frac{D_M}{D_C} \quad \text{Eq. 47}$$

Les épaisseurs critiques des joncs composites et des films de matrice pure NE29 ont été déterminées après vieillissement entre 200 et 220°C. Le Tableau 44 présente l'ensemble ces résultats.

Ces valeurs, mais aussi celles déterminées dans les paragraphes précédents par les essais de gonflement, ont été regroupées sur la Figure 61. L'épaisseur critique  $l_{np}$  obéit à une loi d'Arrhenius :



$$l_{np} = l_{np0} \times \exp\left(\frac{-E_{l_{np}}}{RT}\right) \quad \text{Eq. 48}$$

Grâce à cette loi, écrite dans le cas de la matrice et du matériau composite NE29, les épaisseurs critiques ont pu être calculées sur une large plage de températures.

Température [°C]	Épaisseur de couche non poreuse de films de matrice NE29 [mm]	Épaisseur de couche non poreuse du composite NE29 [mm]
160	> 1,0	0,56 ± 0,07
180	-	0,46 ± 0,13
200	1,0 ± 0,20	0,29 ± 0,25
210	0,90 ± 0,20	-
220	0,67 ± 0,12	0,29 ± 0,07

Tableau 44. Épaisseur de couche non poreuse de films de matrice pure et matériau composite NE29 déterminées entre 160 et 220°C.

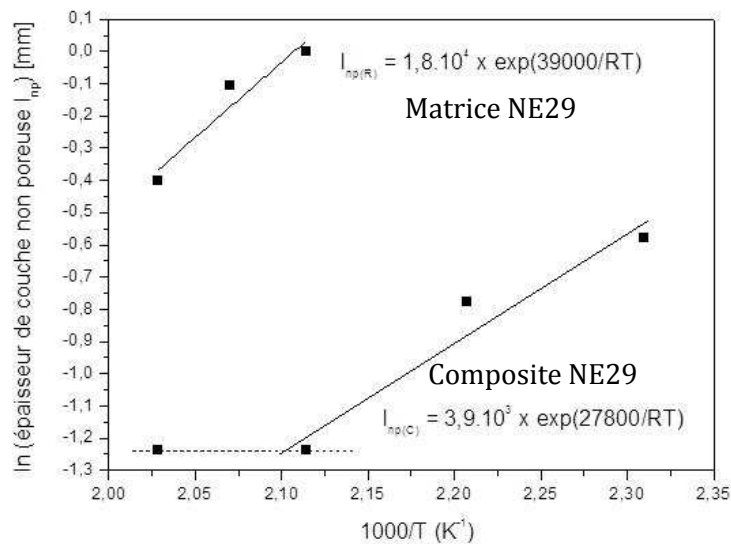


Figure 61. Graphes d'Arrhenius entre 160 et 220°C de l'épaisseur de couche non poreuse de la matrice pure et du composite NE29.

On en a déduit les valeurs du coefficient pré-exponentiel  $l_{np0}$  et l'énergie d'activation apparente  $E_{l_{np}}$ . L'ensemble de ces données est regroupé dans le Tableau 45.

Matériau	$l_{np0}$ [mm]	$E_{l_{np}}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
Matrice NE29	1,8.10 <sup>4</sup>	- 39
Composite NE29	3,9.10 <sup>3</sup>	- 27,8

Tableau 45. Paramètres d'Arrhenius (coefficient pré-exponentiel et énergie d'activation) de l'épaisseur de la couche non poreuse de la matrice pure et du composite NE29 entre 160 et 240°C.

L'énergie d'activation de  $l_{np}$  est quasi-identique dans la matrice pure et le jonc composite. En revanche, son facteur pré-exponentiel est environ cinq fois plus faible dans le jonc composite. Ce résultat confirme que, dans ces deux matériaux, les mêmes mécanismes physico-chimiques (thermolyse de la matrice époxy et diffusion des gaz) sont en jeu et seul l'effet « barrière » des

fibres est à prendre en compte pour prédire  $l_{np}$  dans le jonc composite, connaissant sa valeur dans la matrice pure.

A titre d'exemple, à 220°C, on peut établir un encadrement du rapport  $\frac{l_M^2}{l_C^2}$ , afin de déterminer les ordres de grandeur des coefficients de diffusion des produits volatils dans la matrice et dans le composite. Les valeurs utilisées pour cet encadrement sont données dans le Tableau 44 :

$$\left(\frac{0,67-0,12}{0,29-0,07}\right)^2 < \frac{l_R^2}{l_C^2} < \left(\frac{0,67+0,12}{0,29+0,07}\right)^2 \quad \text{Eq. 49}$$

$$4,81 < \frac{l_M^2}{l_C^2} = \frac{D_M}{D_C} < 6,25 \quad \text{Eq. 50}$$

Donc,

$$4,81 D_C < D_M < 6,25 D_C \quad \text{Eq. 51}$$

Supposons que l'interface fibre/matrice soit de suffisamment bonne qualité (absence de porosités, de microfissures, etc.) pour ne pas accélérer la diffusion des molécules de gaz. Dans ce cas, on peut écrire :

$$D_{//} = D_M \quad \text{et} \quad D_{\perp} = D_C \quad \text{Eq. 52}$$

où  $D_{//}$  est le coefficient de diffusion dans la direction parallèle aux fibres et  $D_{\perp}$  est le coefficient de diffusion dans la direction perpendiculaire aux fibres.

On peut alors utiliser les relations de Kondo, Taki et Hahn [73, 128] pour tenter d'expliquer l'Eq. 51. Pour un empilement cubique des fibres, ces auteurs ont proposé la relation suivante :

$$D_M = \frac{1-v_f}{1-2\sqrt{\frac{v_f}{\pi}}} \times D_C \quad \text{Eq. 53}$$

avec  $v_f$  la fraction volumique de fibre,  $v_f = 72,2\%$  pour le composite NE29 et  $v_f = 78\%$  pour le composite NE42.

Ainsi, il vient :

$$D_M^{NE29} = 6,7D_C \quad \text{et} \quad D_M^{NE42} = 64D_C \quad \text{Eq. 54}$$

L'encadrement obtenu à partir des mesures expérimentales de couche non poreuse est en accord avec le calcul fondé sur la loi de Kondo et Taki pour le composite NE29.

De plus, on en déduit que :

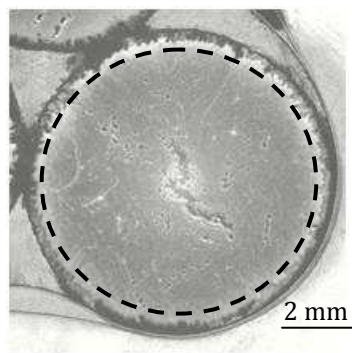
$$D_c^{NE29} \sim 9,6 D_c^{NE42} \quad \text{Eq. 55}$$

On peut se demander pourquoi il existe un tel écart entre les coefficients de diffusion des composites NE29 et NE42. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées : effet de la  $T_g$ , effet du taux de fibres, etc.

En conclusion, le coefficient de diffusion dans le composite est plus faible que celui de la matrice. En effet, les fibres de carbone freinent la progression des molécules qui diffusent. Celles-ci doivent contourner les fibres pour avancer. Ainsi, dans le matériau composite, les fragments moléculaires formés au cours de la dégradation vont mettre plus de temps à diffuser que dans le cas de la matrice pure, d'où une couche non poreuse plus faible. C'est bien ce qui est observé expérimentalement (Tableau 45).

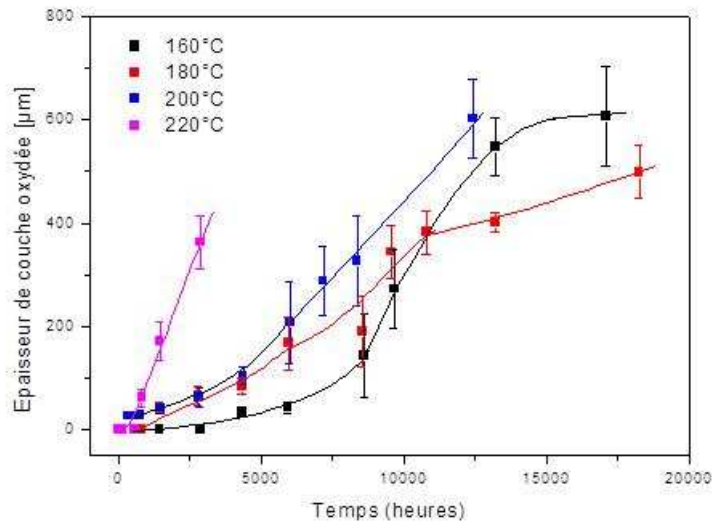
#### iv. Couche superficielle oxydée

Une couche superficielle oxydée apparaît clairement sur toute la périphérie du jonc. Cette couche est plus pâle que le reste du jonc sur les micrographies (Figure 62).



**Figure 62. Micrographie d'une coupe radiale du composite NE29 après 355 jours dans l'air à 180°C. Mise en évidence d'une couche superficielle oxydée d'environ 190  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.**

Les valeurs de la couche oxydée sont présentées sur la Figure 63. Son épaisseur reste largement inférieure à l'épaisseur de la couche non poreuse, sauf aux temps de vieillissement les plus longs aux températures les plus hautes (200 et 220°C). Dans la grande majorité des cas, la couche oxydée reste confinée dans la couche non poreuse et n'interfère pas avec l'endommagement généré par thermolyse.



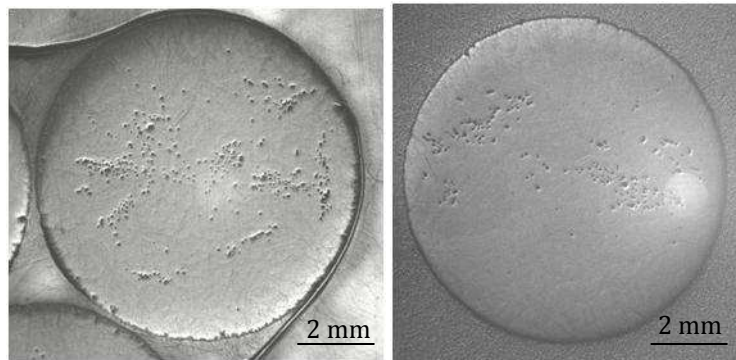
**Figure 63. Courbes cinétiques de l'épaisseur de la couche oxydée du composite NE29 dans l'air entre 160 et 220°C.**

Ces courbes cinétiques se divisent en deux populations distinctes. Aux températures inférieures à 220°C, soit en dessous de la  $T_g$  du composite NE29 non vieilli, les courbes sont quasi-confondues. La couche oxydée atteint une épaisseur comprise entre 500 et 600  $\mu\text{m}$  au bout de 12500 heures (521 jours) de vieillissement. En effet, à ces températures, la matrice est à l'état vitreux, d'où une mobilité moléculaire réduite, gênant la diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur. En revanche, au dessus de  $T_g$  (220°C), la matrice est à l'état caoutchoutique. La mobilité moléculaire est favorisée, accélérant la diffusion de l'oxygène dans la matrice époxy et ainsi augmentant sensiblement l'épaisseur de la couche oxydée. D'une manière générale, la diffusion dans un matériau vitreux est 1000 fois plus lente que dans un matériau caoutchoutique [129], soit :

$$\frac{D_{\text{état caoutchoutique}}}{D_{\text{état vitreux}}} \sim 1000 \quad \text{Eq. 56}$$

avec  $D_{\text{état caoutchoutique}}$  le coefficient de diffusion d'un polymère à l'état caoutchoutique et  $D_{\text{état vitreux}}$  le coefficient de diffusion d'un polymère à l'état vitreux.

Afin de vérifier que la thermolyse est bien responsable de l'endommagement observé sur le composite NE29, des échantillons ont été vieillis sous vide et analysés. La Figure 64 présente les coupes radiales du composite NE29 après 300 jours de vieillissement dans l'air et sous vide à 160°C. Les taux de porosités correspondants sont de 2,5 et 1,6 % respectivement.



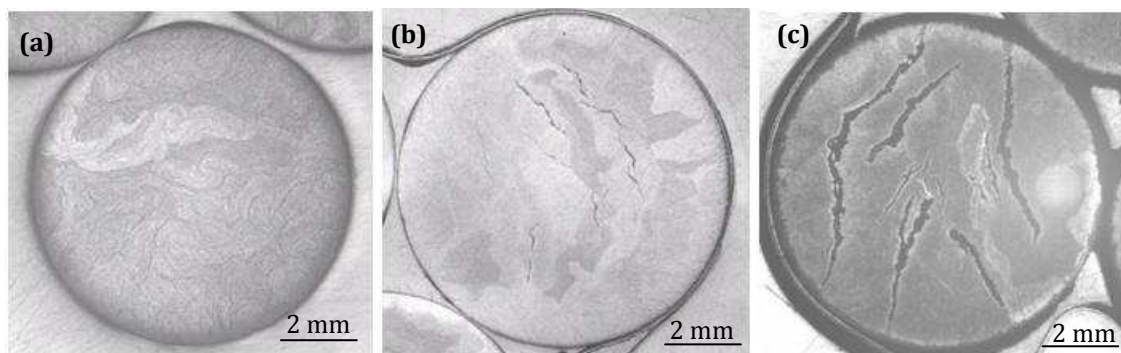
**Figure 64. Micrographies de coupes radiales du jonc composite NE29 après 7200 heures de vieillissement à 160°C dans l'air (à gauche) et sous vide (à droite). Grossissement x 12,5.**

Ainsi, la mise sous vide ne ralentit pas la dégradation, confirmant ainsi que la thermolyse de la matrice époxy est le mode principal de dégradation du composite NE29.

## **b. Matériaux NE42**

### **i. Fissuration**

L'endommagement du composite NE42 semble être totalement différent. Comme nous l'avons expliqué précédemment, ce jonc présente une porosité initiale quasi-nulle (Figure 65 (a)).

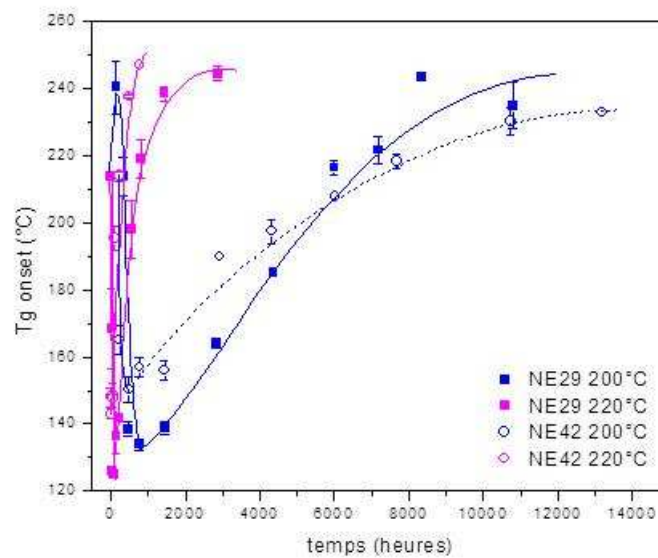


**Figure 65. Micrographies de coupes transversales du composite NE42 non vieilli (a), après 240 heures (b) et 2928 heures de vieillissement dans l'air à 200°C (c). Grossissement x 10.**

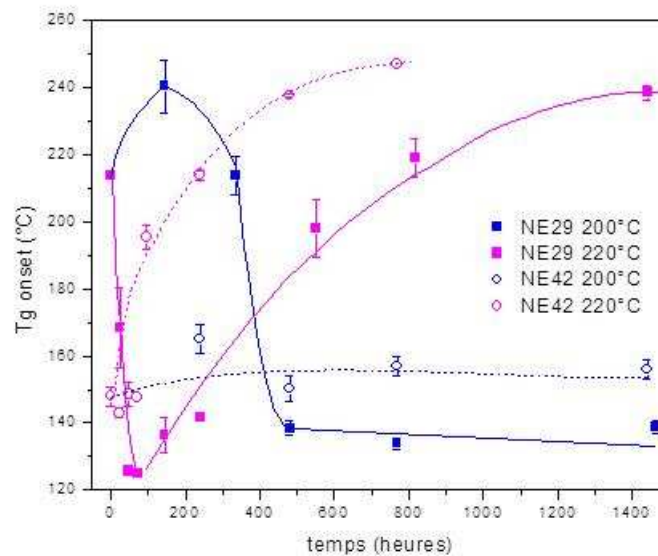
Cependant, au cours du vieillissement, l'observation des micrographies révèle la présence de microfissures dès les tous premiers temps d'exposition (Figure 65 (b)). Celles-ci ne semblent pas provenir de la coalescence de microcavités, mais plutôt d'une concentration de contrainte interne. En effet, la matrice de ce matériau est largement moins réticulée comme en témoigne les résultats de DMTA.

On compare, sur la Figure 66, l'évolution de la  $T_g$  (onset) des composites NE29 et NE42 dans l'air à deux températures de vieillissement : 200 et 220°C. On remarque que les courbes cinétiques

sont similaires pour ces deux matériaux sauf aux temps les plus courts. La Figure 67 présente un zoom de la Figure 66 entre 0 et 1500 jours.



**Figure 66. Courbes cinétiques de  $T_g$  onset des composites NE29 et NE42 dans l'air 200 et 220°C. Mesures réalisées par DMTA en mode torsion. (Conditions : rampe en température de 25 à 400°C, vitesse de chauffe de 5°C/min et fréquence de 1Hz).**



**Figure 67. Zoom de la Figure 66 entre 0 et 1500 heures.**

La  $T_g$  initiale du composite NE42 est inférieure à celle du composite NE29 de plus de 60°C. Tandis que ce dernier voit sa  $T_g$  diminuer dans les tous premiers jours de vieillissement, le composite NE42, quant à lui voit celle-ci augmenter. A première vue, les deux matrices NE29 et NE42 ne semblent pas subir la même dégradation thermolytique. Cependant, dans le cas de la matrice NE42, cette dégradation se superpose avec la poursuite de la réaction de réticulation (post-réticulation). Lorsque cette dernière est terminée, les  $T_g$  des deux matrices sont très

proches et varient de manière quasi-identique. Dans les deux composites NE29 et NE42, comme nous le verrons plus en détail dans le Chapitre V, la dégradation thermolytique de la matrice époxy se déroule donc en deux étapes :

- d'abord la décomposition des groupes ester, i.e. la coupure des chaînes élastiquement actives plus courtes,
- ensuite la condensation des extrémités acides, i.e. la reformation de chaînes élastiquement actives plus courtes (de masse molaire plus faible), ce qui explique que la  $T_g$  finale ( $\sim 240^\circ\text{C}$ ) est légèrement plus forte que la  $T_g$  initiale.

La poursuite de la réaction de réticulation de la matrice dans le composite NE42 entraîne un retrait chimique, généralement observé dans les matrices thermodurcissables et souvent inférieur à  $5\ \mu\text{m}$  [130, 131]. Ce retrait entraîne une concentration de contraintes dans le matériau conduisant, lorsque celle-ci devient trop importante, à une fissuration spontanée, à l'image d'un champ de boue qui s'assèche.

Notons qu'industriellement, un post-traitement thermique serait certainement pertinent pour amener les résines à des niveaux de réticulation supérieurs et donc, plus acceptables.

A terme, le composite NE42 présente des fissures débouchantes jusqu'à la surface, permettant ainsi à l'oxygène de l'air de s'engouffrer et de pénétrer jusqu'au cœur du matériau (Figure 65 (c)). Les lèvres des fissures ainsi créées sont, petit à petit, corrodées par l'oxygène et finissent par s'agrandir. Ce phénomène contribue à l'accélération de la dégradation du matériau par thermo-oxydation. Le composite NE29, quant à lui, présente des fissures apparentes à cœur (Figure 62), qui ne débouchent que très tard (pour des taux de conversion très élevés) à la surface. Ainsi, à cause de ces fissures débouchantes, le composite NE42 présente un comportement à long terme totalement différent du composite NE29 puisqu'il s'oxyde à cœur.

Cette différence de comportement entre ces composites NE29 est illustrée sur la Figure 68 où un zoom des zones endommagées est présenté suivant un ordre chronologique. En effet, la coalescence des microcavités (Figure 68 (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>)) conduit à la formation de fissures apparentes dans le composite NE29, tandis que les fissures (Figure 68 (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>)) se forment spontanément sans porosité préalable, mais plutôt sous l'effet d'une contrainte interne, dans le composite NE42.



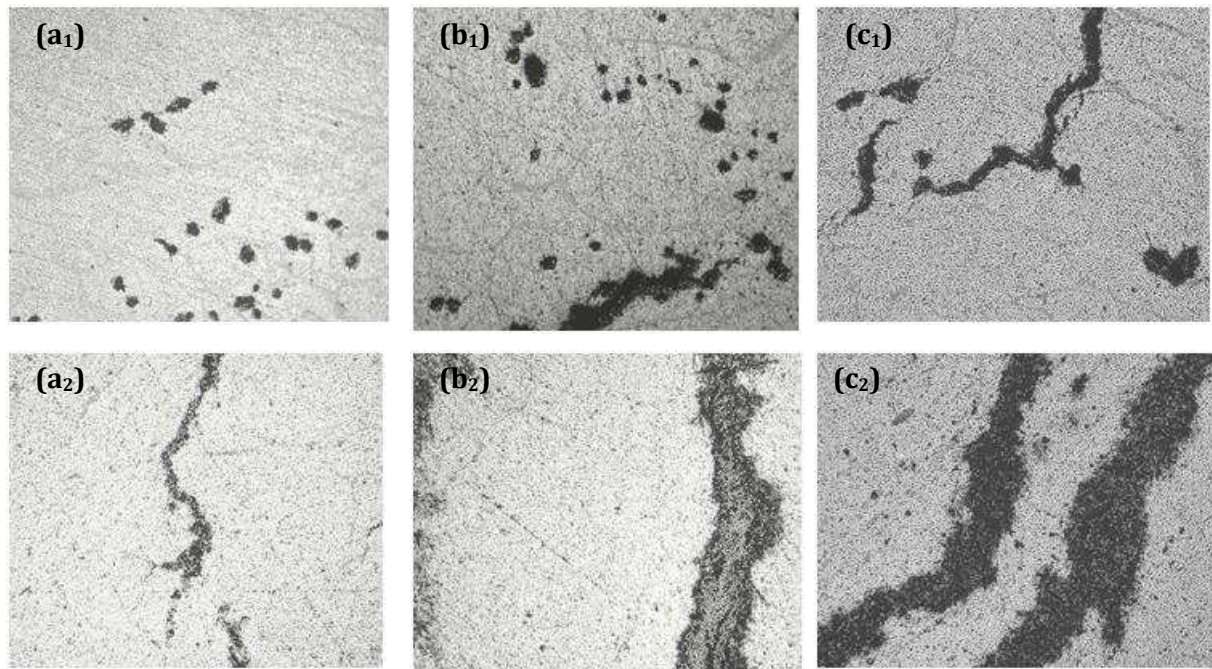


Figure 68. (a) Agrandissement de microcavités conduisant à la formation de quelques larges fissures apparentes dans la direction transverse aux fibres après 20 jours (a<sub>1</sub>), 60 jours (b<sub>1</sub>) et 180 jours (c<sub>1</sub>) de vieillissement dans l'air à 200°C du composite NE29. (b) Agrandissement de larges fissures formées après 20 jours (a<sub>2</sub>), 60 jours (b<sub>2</sub>) et 182 jours (c<sub>2</sub>) de vieillissement dans l'air à 200°C du composite NE42. Grossissement  $\times 100$ .

La Figure 69 présente l'évolution du taux de matière endommagée  $X_f$  dans l'air à différentes températures de vieillissement. La période d'induction que l'on observait pour le composite NE29 n'existe pas pour le composite NE42. Le taux de matière endommagée est une fonction croissante du temps et la température de vieillissement.

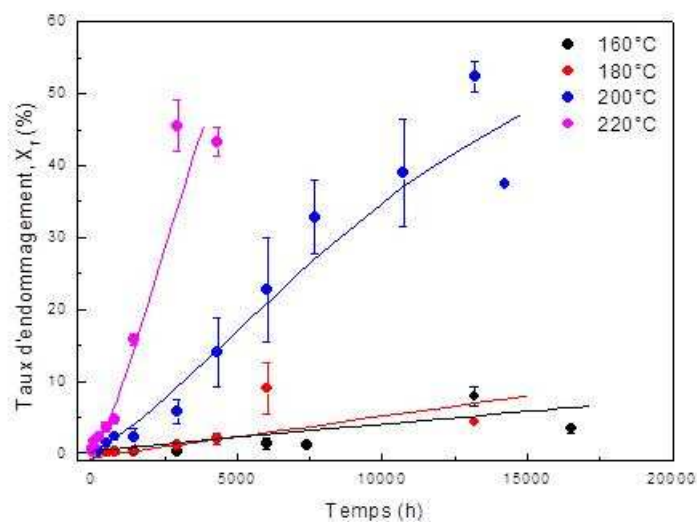
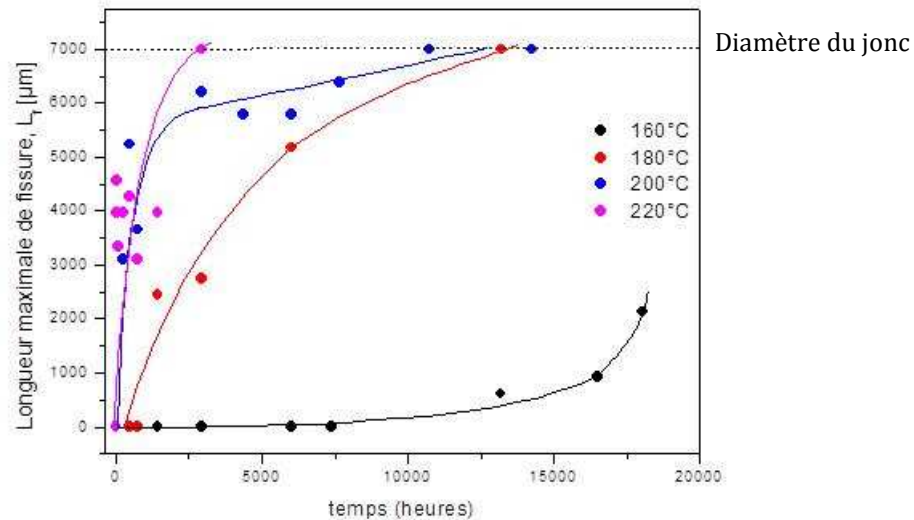


Figure 69. Courbes cinétiques du taux de matière endommagée  $X_f$  du composite NE42 dans l'air entre 160 et 220°C.



Puisque le composite NE42 se caractérise par la formation de fissures dans un premier temps, et leur corrosion dans un deuxième temps, il est intéressant de pouvoir quantifier cette fissuration. Pour cela, la longueur maximale de fissures a été déterminée sur chaque coupe radiale après vieillissement du jonc. La Figure 70 présente ces résultats.



**Figure 70. Courbes cinétiques de la longueur maximale de fissure  $L_f$  dans le diamètre du composite NE42 dans l'air entre 160 et 220°C.**

La longueur maximale de fissures est une fonction croissante du temps et de la température d'exposition. A 220°C, le diamètre du jonc est entièrement traversé par une fissure après seulement 2500 heures d'exposition. Le temps nécessaire pour fissurer complètement le jonc est une fonction décroissante de la température. Il est de : 11 000 heures à 200°C et 16 000 heures à 180°C. En revanche, après 16 000 heures à 160°C, les fissures ne sont pas encore parvenues à traverser complètement le diamètre du jonc.

## ii. Oxydation

Parallèlement à la formation de fissures dont beaucoup sont débouchantes, on observe la progression d'un front d'oxydation dans les zones encore intactes vers le cœur du composite NE42. La Figure 71 présente ces résultats. L'épaisseur de couche oxydée est une fonction linéaire du temps. Quelques valeurs, déterminées aux températures les plus hautes, sont situées au dessus de la « droite maîtresse ». La couche oxydée apparaît plus foncée que le reste du jonc sur les micrographies (Figure 72).

A la différence du composite NE29, où deux populations de courbes cinétiques d'épaisseur de couche oxydée apparaissent : l'une à l'état vitreux ( $T < T_g$ ) et l'autre à l'état caoutchoutique ( $T > T_g$ ), ici on n'en observe qu'une seule. Ainsi, l'ordre de grandeur de l'épaisseur de couche oxydée du composite NE42 est indépendant de la température (Figures 71 et 73).

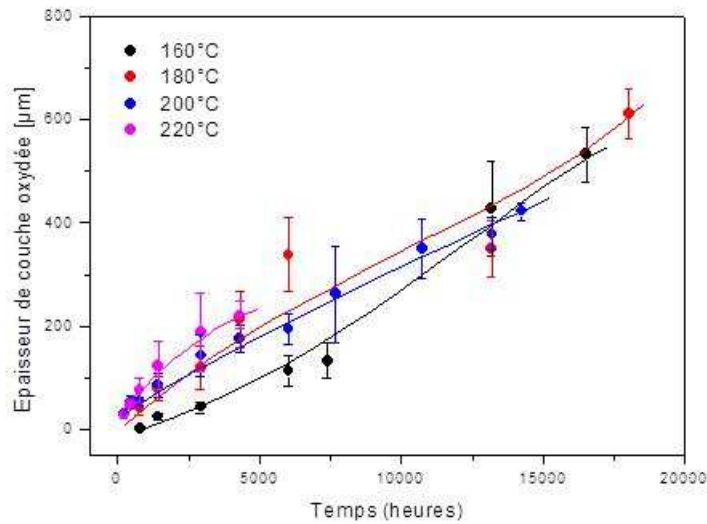


Figure 71. Courbes cinétiques de l'épaisseur de couche oxydée du composite NE42 dans l'air entre 160 et 220°C.

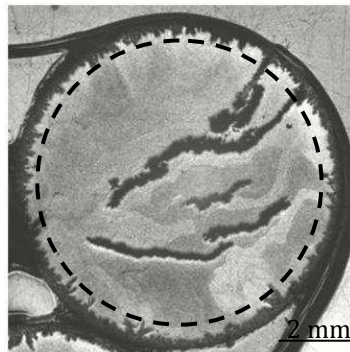


Figure 72. Micrographie d'une coupe radiale du composite NE42 après 6024 heures de vieillissement dans l'air à 180°C. Mise en évidence d'une couche superficielle oxydée d'environ 300 µm.

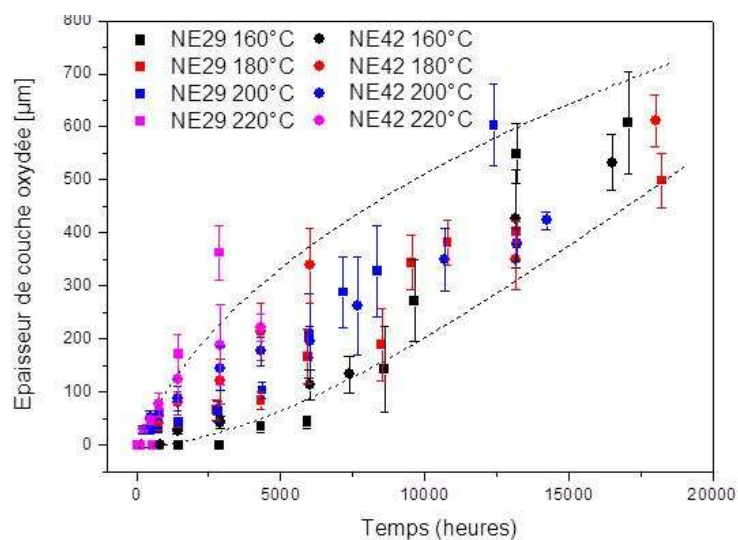


Figure 73. Courbes cinétiques de l'épaisseur de couche oxydée dans les composites NE29 et NE42 dans l'air entre 160 et 220°C.

Pour expliquer ce comportement, les épaisseurs de couches oxydées du composite NE42 ont été multipliées par le coefficient 3,1 pour pouvoir être comparées à celles déterminées dans les mêmes conditions de vieillissement pour le composite NE29. En effet, rappelons que l'épaisseur de couche oxydée peut être estimée par la loi d'échelle proposée par Audouin et al. [98] (Eq. 42 page 98), qui est cette fois-ci appliquée à la diffusion de l'oxygène (de l'extérieur de l'échantillon vers l'intérieur) alors qu'elle avait été appliquée à la diffusion des COVs (de l'intérieur de l'échantillon vers l'extérieur) précédemment.

En supposant que les matrices des deux composites NE29 et NE42 subissent la même dégradation thermolytique (ce qui semble être confirmé par les évolutions de  $T_g$ ), on peut écrire :

$$\left(\frac{l_{ox}^{NE42}}{l_{ox}^{NE29}}\right)^2 = \frac{D_C^{NE42}}{D_C^{NE29}} \quad \text{Eq. 57}$$

Or, d'après la relation de Kondo, Taki et al. [73] (Eq. 53), dans le cas d'un empilement cubique de fibres, on a :

$$\frac{D_C^{NE42}}{D_C^{NE29}} \sim 9,6 \quad \text{Eq. 58}$$

Ce qui donne :

$$l_{ox}^{NE42} = 3,1 l_{ox}^{NE29} \quad \text{Eq. 59}$$

Les courbes cinétiques d'épaisseur de couche oxydée corrigée du composite NE42 ont alors pu être superposées à celles du composite NE29 sur la Figure 74. On s'aperçoit qu'elles se placent parmi la population déterminées à l'état caoutchoutique ( $T > T_g$ ). Rappelons que la  $T_g$  du composite NE42 se situe vers 150°C. Pour ce matériau, les températures de vieillissement sont donc toutes supérieures à sa  $T_g$ .

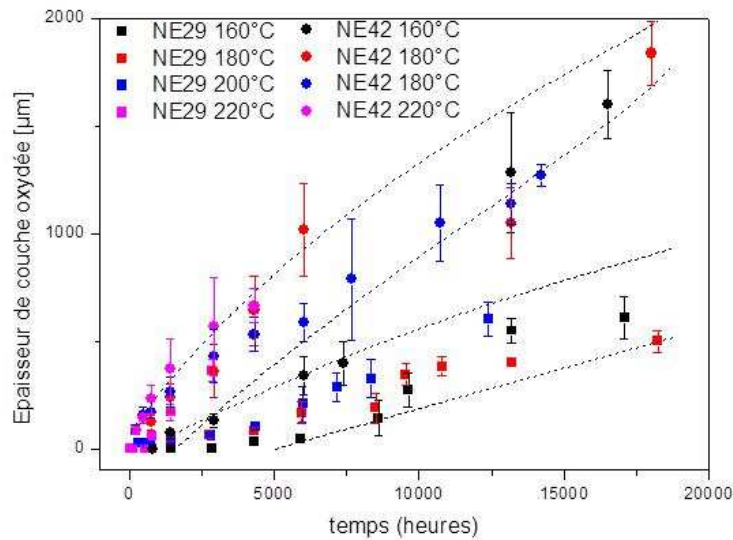


Figure 74. Courbes cinétiques de l'épaisseur de couche oxydée des composites NE29 et NE42 dans l'air entre 160 et 220°C (après multiplication par 3,1 des valeurs du composite NE42).

Il est également intéressant de comparer les épaisseurs de couches oxydées à la largeur des fissures formées dans le composite NE42 au cours de son vieillissement. La Figure 75 présente ces résultats. On a mesuré la largeur des fissures débouchantes et des fissures apparemment non débouchantes dans le jonc vieilli dans l'air à 200 et 220°C.

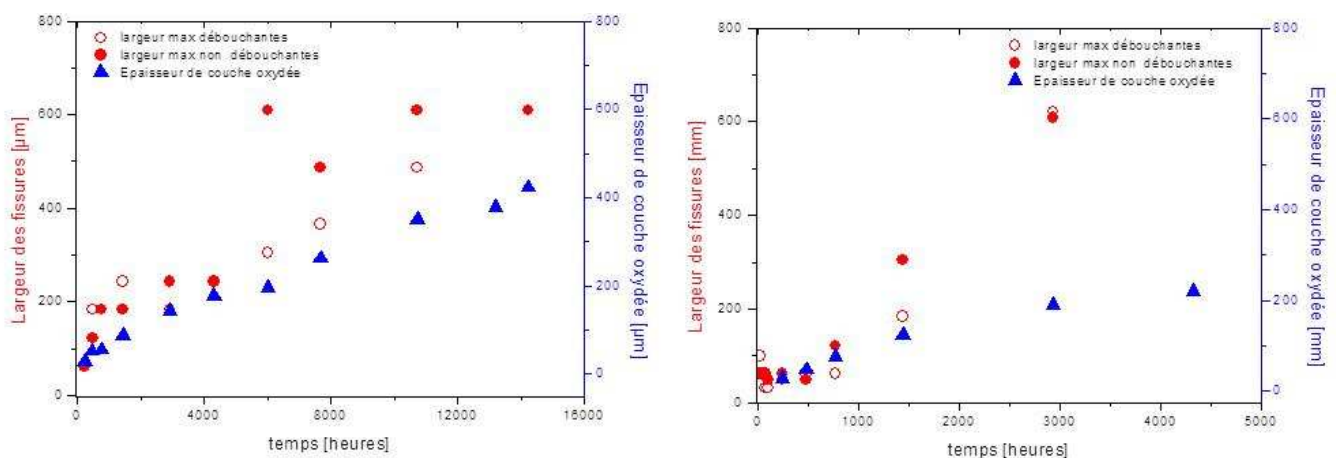
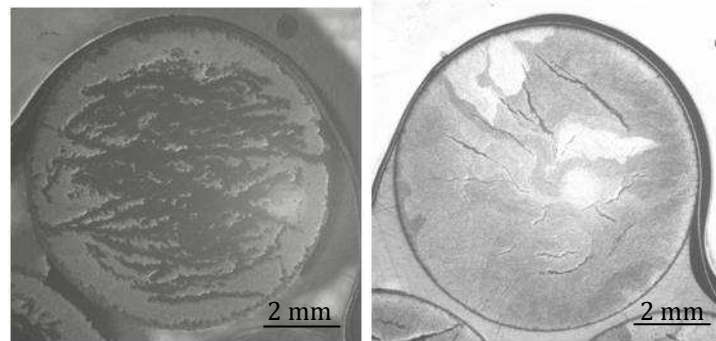


Figure 75. Largeur des fissures débouchantes et des fissures apparemment non débouchantes. Comparaison avec l'épaisseur de couche oxydée du composite NE42 dans l'air à 200°C (à gauche) et 220°C (à droite).

On remarque que l'épaisseur de couche oxydée est quasi-égale à la demi-largeur des fissures. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'oxygène qui a pénétré dans le matériau dès les premiers instants d'exposition a oxydé les surfaces fissurées : on retrouve donc l'épaisseur de couche oxydée de chaque côté de la fissure. La largeur de la fissure oxydée est donc égale au double de l'épaisseur de la couche oxydée.

Le vieillissement sous vide du composite NE42 confirme que le mode de dégradation principal de ce matériau est la thermo-oxydation. En effet, la Figure 76 montre clairement que le vieillissement sous vide conduit à une fissuration du composite sous l'effet de contraintes internes probablement d'origine chimique (post-réticulation) mais, contrairement au vieillissement dans l'air, les fissures restent très fines, elles ne s'agrandissent pas.



**Figure 76. Micrographies de coupes radiales du composite NE42 après 2592 heures de vieillissement à 220°C dans l'air (à gauche) et sous vide (à droite). Grossissement x 12,5.**

Ainsi, les surfaces fissurées sont beaucoup plus faibles sous vide dans l'air : elles représentent respectivement 9,3 et 45,5% après 2592 heures d'exposition. De plus, il n'y a pas de couche superficielle oxydée sur la périphérie du jonc sous vide, tandis que l'épaisseur de couche oxydée est de plus de 150  $\mu\text{m}$  dans l'air.

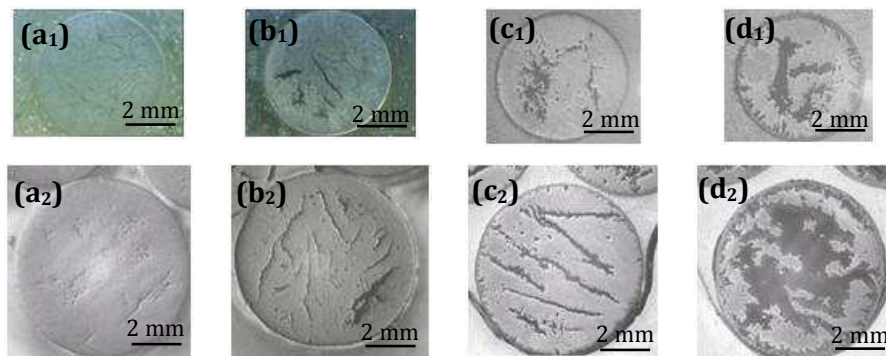
### **c. Influence du diamètre du jonc**

Au cours de cette étude, il est apparu pertinent de choisir le taux de matière endommagée (porosités et fissures) comme critère d'endommagement. Mais, s'agit-il vraiment d'une grandeur intrinsèque du matériau ? Ne dépend-elle pas du rayon du jonc ? Pour répondre à cette question, des campagnes d'essais complémentaires ont été menées. Des joncs de diamètre inférieur (5 mm) ont été obtenus en usinant au tour les joncs de 7 mm de départ. Ces joncs ont ensuite subi les mêmes conditions de vieillissement thermique. Ainsi, l'influence du diamètre sur le taux d'endommagement et les propriétés mécaniques du matériau composite a pu être étudiée.

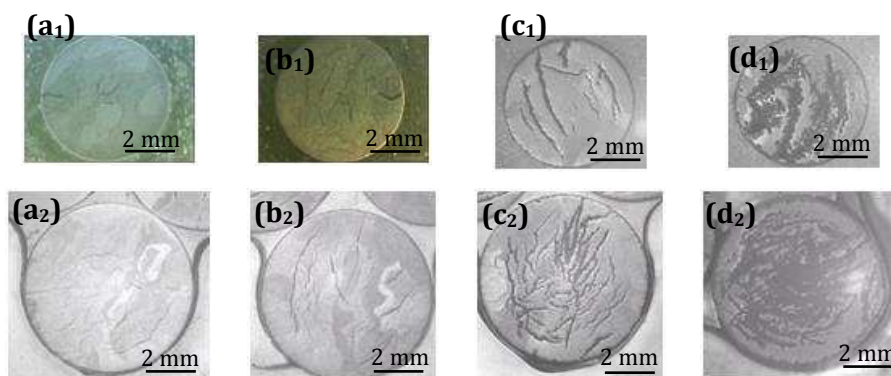
Il est important de rappeler que le composite NE29 de 7 mm de diamètre est initialement poreux. Il présente une couche superficielle non poreuse d'environ 1 mm d'épaisseur. Par conséquent, le jonc de 5 mm de diamètre présente aussi des porosités initiales, mais elles sont réparties dans tout le diamètre (il n'existe plus de couche superficielle non poreuse). Cet état initial va, sans doute, modifier son endommagement ultérieur par thermolyse. Les porosités les

plus proches de la surface vont certainement permettre aux COVs de s'évacuer plus facilement du matériau.

Les Figures 77 et 78 comparent les micrographies de coupes radiales des composites NE29 et NE42 de 5 et 7 mm de diamètre vieillis dans les mêmes conditions.



**Figure 77. Micrographies de coupes radiales du composite NE29 de 5 mm (en haut) et 7 mm (en bas) de diamètre après 1 jour (a), 20 jours (b), 63 jours (c) et 120 jours (d) de vieillissement dans l'air à 220°C.**



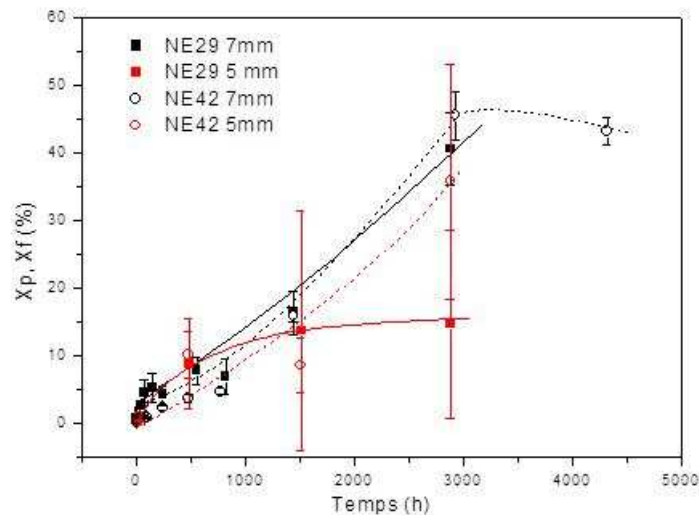
**Figure 78. Micrographies de coupes radiales du composite NE42 de 5 mm (en haut) et 7 mm (en bas) de diamètre après 1 jour (a), 20 jours (b), 63 jours (c) et 120 jours (d) de vieillissement dans l'air à 220°C.**

La Figure 79 présente l'évolution du taux d'endommagement des composites NE29 et NE42 dans l'air à 220°C.

Les deux composites NE29 (de 5 et 7 mm de diamètre) présentent le même endommagement, à savoir la formation et la croissance de microcavités, préférentiellement au cœur du jonc.

On remarque que le taux de porosités  $X_p$  évolue plus lentement dans le jonc de plus petit diamètre. Comme attendu, les cavités initialement présentes les plus proches de la surface favorisent le départ des volatils.





**Figure 79. Courbes cinétiques du taux d'endommagement des composites NE29 et NE42 de 5 et 7 mm de diamètre dans l'air à 220°C.**

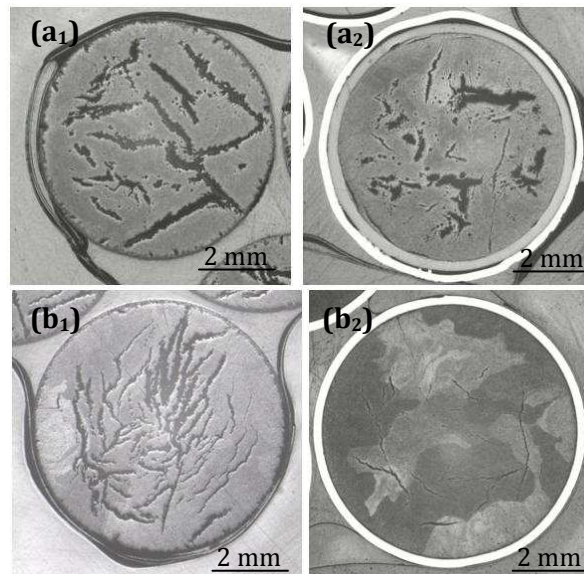
De même, les deux composites NE42 présentent le même endommagement, à savoir la formation de fissures suivie d'une oxydation jusqu'au cœur des joncs. Cependant, on note que les fissures débouchent plus tôt à la surface du jonc de plus petit diamètre, ce qui semble indiquer que la matrice est davantage réticulée dans la couche superficielle non poreuse qu'au centre du jonc, ce qui n'est pas très surprenant pour un diamètre de 7 mm d'épaisseur. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant d'établir des profils de  $T_g$  dans le diamètre du jonc.

#### **d. Effet du revêtement**

Des analyses complémentaires ont été réalisées afin de valider les deux scénarios de dégradation des composites NE29 et NE42. Comme cela a été expliqué au Chapitre II, certains composites ont été recouverts de polyétheréthercétone (PEEK) et/ou d'aluminium. Ces revêtements servent à protéger le jonc des agressions extérieures (UV, humidité, oxydation). Le PEEK est un polymère très stable thermiquement. Cependant, comme toute membrane polymère, il présente une perméabilité aux gaz. L'aluminium est quant à lui totalement imperméable aux gaz. Il est donc intéressant d'étudier le comportement au vieillissement des joncs NE29 et NE42 lorsqu'ils sont recouverts par l'un ou l'autre de ces revêtements. La Figure 80(a) présente les micrographies du composite NE29 après 60 jours de vieillissement dans l'air à 220°C avec et sans revêtement. On peut observer que les revêtements PEEK et PEEK+Alu ne retardent et ne ralentissent pas la dégradation. On confirme ainsi que le principal mode de dégradation du composite NE29 est la thermolyse de sa matrice époxy.

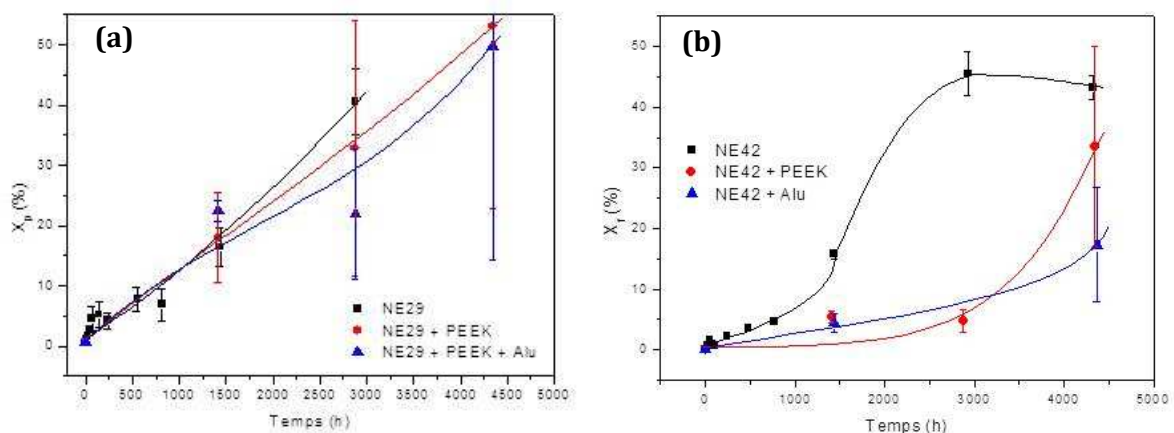
La Figure 80(b) présente les micrographies du composite NE42 après 60 jours de vieillissement dans l'air à 220°C avec et sans revêtement. La différence entre les deux micrographies est

étonnante : le composite protégé par l'aluminium présente un endommagement très inférieur au jonc non protégé (seulement 4,4% de surfaces fissurées contre 15,8%). Les fissures débouchantes sont inexistantes, on observe quelques fissures très fines à cœur mais leur nombre et leur taille sont très faibles.



**Figure 80. Micrographies de coupes radiales du composite NE29 sans (a<sub>1</sub>) et avec revêtement PEEK + Alu (a<sub>2</sub>) après 60 jours de vieillissement dans l'air à 220°C et du composite NE42 sans (b<sub>1</sub>) et avec revêtement Alu (b<sub>2</sub>) après 60 jours de vieillissement dans l'air à 220°C.**

On confirme ainsi l'effet dévastateur de l'oxygène dans la dégradation du composite NE42. Non seulement l'oxygène pénètre jusqu'au cœur du jonc à travers le réseau de fissures qu'il corrode et élargit, mais il contribue probablement aussi (par la thermo-oxydation de la matrice) à la formation de nouvelles fissures. Ces observations et hypothèses sont confirmées sur la Figure 81 qui présente l'évolution des taux de porosités  $X_p$  et de fissuration  $X_f$  des deux matériaux composites non protégés et protégés.



**Figure 81. Courbes cinétiques du taux d'endommagement dans les composites NE29 (a) et NE42 (b) avec et sans revêtement (PEEK et Alu) à 220°C dans l'air.**



Quel qu'il soit, le revêtement ne ralentit pas la formation des microcavités dans le composite NE29, alors que l'aluminium freine significativement la fissuration et l'oxydation du composite NE42.

Ainsi, l'ensemble de ces observations conduit aux conclusions suivantes sur l'endommagement des composites NE29 et NE42 et sur les moyens de les prévenir :

- Le composite NE29 est sensible à la thermolyse. L'endommagement (porosités qui coalescent à terme pour former de longues fissures apparentes) se forme à cœur et ne peut donc être ralenti par un quelconque revêtement.

- Le composite NE42 semble, tout comme le NE29, sensible à la thermolyse (puisqu'il s'agit de la même formulation de départ). Cependant, les conditions de mise en œuvre étant différentes ( $T_g$  plus basse), sa matrice est largement sous réticulée. Le retrait d'origine chimique (post-réticulation) conduit au développement de contraintes internes qui entraîne une fissuration du matériau. L'oxygène pénètre ainsi jusqu'au cœur du jonc (malgré un taux de fibres plus important) par le réseau de microfissures débouchantes. L'aluminium protège donc le matériau contre l'oxydation.

- Des deux revêtements utilisés ici, le PEEK agit comme une barrière protectrice « temporaire » du matériau. Telle une membrane, l'oxygène diffuse à travers le PEEK (régime transitoire). Mais, lorsque le régime stationnaire est atteint, le composite est en contact direct avec l'oxygène et sa thermo-oxydation démarre. Ainsi, le PEEK retarde momentanément la thermo-oxydation, mais ne l'empêche pas. Par contre, l'aluminium agit comme si le matériau était sous vide ou sous atmosphère neutre, telle une barrière imperméable à l'oxygène. Ce revêtement n'est intéressant que dans le cas du composite NE42 qui se dégrade par thermo-oxydation.

A ce stade des investigations, une question reste en suspens. Quelle est l'origine de la fissuration du composite NE42 ?

D'une part, les essais de DSC ont montré que la matrice NE42 est moins bien réticulée que la matrice NE29. L'élévation de température va donc activer la réaction de post-réticulation dans la matrice NE42 qui va subir des retraits importants d'origine chimique, en grande partie empêchés par l'adhésion fibre/matrice. Ces retraits empêchés vont induire des concentrations de contraintes importantes dans le composite NE42.

D'autre part, les essais de flexion 3 points réalisés sur des éprouvettes de matrice pure initialement entaillées ont confirmé que la ténacité de la matrice NE42 est plus faible que celle de la matrice NE29 puisqu'elle est moins bien réticulée que cette dernière. Ce type de

comportement (relation entre densité de réticulation et ténacité) avait déjà été mis en évidence pour les matrices époxy-diamines [132]. Ainsi, la matrice NE42 est plus sensible à la fissuration que la matrice NE29, c'est-à-dire que les fissures vont se propager pour des tailles de défaut plus petit dans le composite NE42 (loi de Griffith).

Cependant, aucune porosité n'a été détectée (aussi bien par microscopie optique que par tomographie X) dans le composite NE42 au cours de son vieillissement.

La question précédente amène une seconde interrogation : la fissuration du composite NE42 est-elle amorcée par de très petites cavités trop petites pour être détectées par les méthodes microscopiques courantes ?

### 3. Proposition d'un scénario chimique pour la formation des microcavités

#### a. Identification des composés organiques volatils (COVs)

Les composés organiques volatils (COVs) formés lors du vieillissement thermique de la matrice NE29 ont été analysés par spectrométrie de masse haute résolution (SM-HR). Les analyses ont été effectuées à deux températures (220 et 240°C) et sous deux atmosphères (azote et oxygène purs), afin de séparer les effets de la thermolyse de ceux de la thermo-oxydation. Intéressons nous tout d'abord aux résultats des analyses sous azote.

Les essais sous azote mettent en évidence la formation de plusieurs COVs de différentes masses molaires. La Figure 82 présente les courbes cinétiques de formation des COVs aux deux températures de vieillissement étudiées.

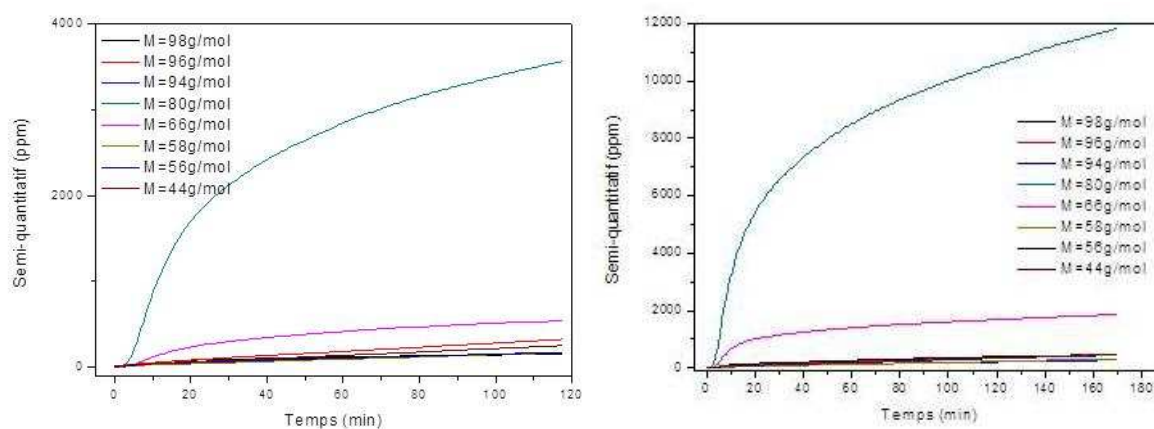





Figure 82. Courbes cinétiques de formation des COVs sous azote à 220 °C (à gauche) et 240°C (à droite).

Pour simplifier l'analyse des résultats, nous nous intéresserons exclusivement aux composés majoritaires, c'est-à-dire à ceux qui représentent plus de 5% en mole de l'ensemble des COVs détectés.

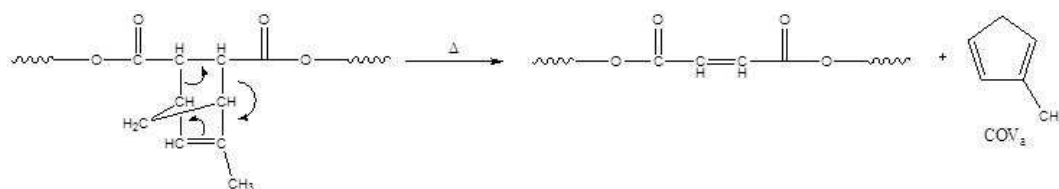
Un COV est formé en concentration nettement supérieure aux autres. Il s'agit du méthyle cyclopentadiène (MCP) de masse molaire 80 g/mol. En deuxième et troisième position, on retrouve le cyclopentadiène (CP) et l'anhydride maléique (MA). Le Tableau 46 présente l'ensemble de ces résultats. Les courbes cinétiques sont toutes caractérisées par un brutal auto-ralentissement de la formation des COVs après environ 15 minutes d'exposition. On s'intéressera donc aux concentrations de COVs à cet instant.

Notons, par ailleurs, que la présence de ces deux types de composés (MCP et CP) nous donne une indication quant à la pureté du monomère MNA. Celui-ci contiendrait un mélange de deux structures différentes d'anhydride : l'une avec et l'autre sans groupement méthyle.

Masse molaire [g.mol <sup>-1</sup> ]	Attribution (notation)	Structure chimique	Quantité de COVs formés après 15 min à 220°C		Quantité de COVs formés après 15 min à 240°C	
			[ppm]	[% mol]	[ppm]	[% mol]
80	méthyle cyclopentadiène (MCP)		430	64,5	1190	72,1
66	Cyclopentadiène (CP)		59	8,9	219	13,3
96	Anhydride maléique (MA)		41	6,1	46	2,77

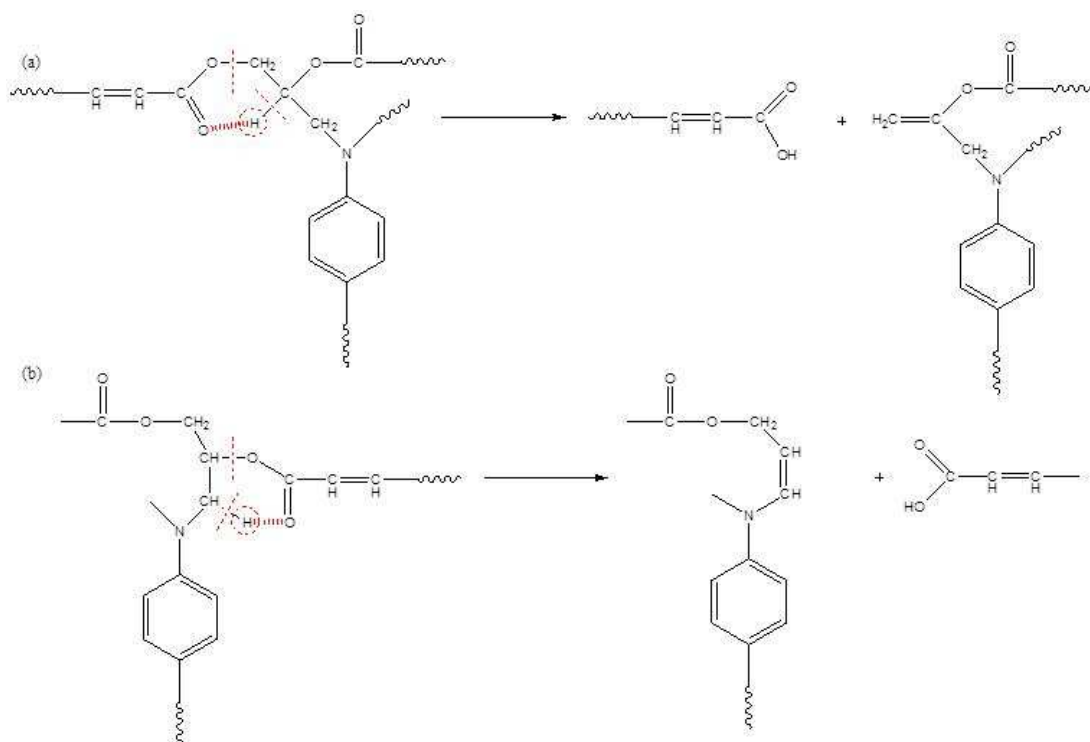
**Tableau 46. Principaux COVs détectés par SM-HR pendant la thermolyse de la matrice NE29 à 220 et 240°C.**

Le MCP et le CP se différencient donc uniquement par la présence ou l'absence du groupement méthyle. C'est donc le même mécanisme chimique qui est à l'origine de leur formation. De plus, comme cela a été présenté dans le chapitre bibliographique, le cycle norbornène présent dans la structure du monomère anhydride MNA est thermiquement instable [29]. La réaction suivante est proposée afin de rendre compte de son élimination. Il s'agit de la réaction de rétro Diels-Alder qui conduit à la formation d'un ester insaturé et du méthyle cyclopentadiène, qu'on identifiera comme COV<sub>a</sub> par la suite (Schéma 22).



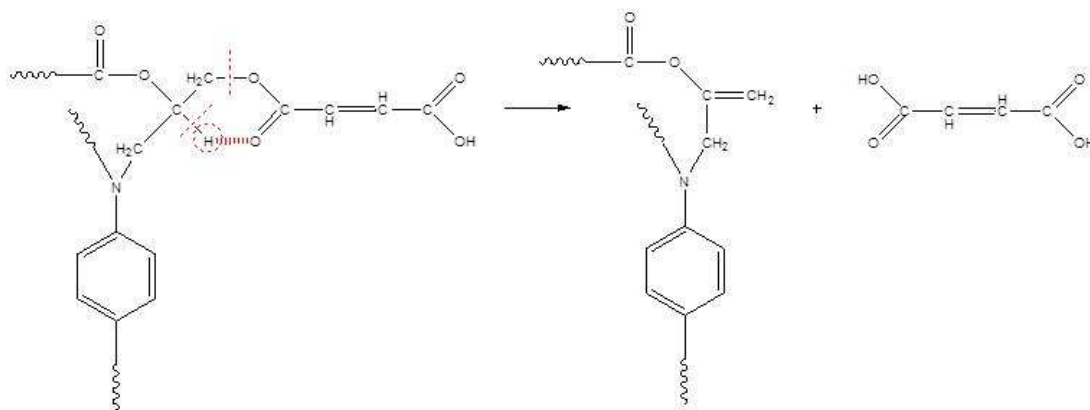
**Schéma 22. Élimination du cycle norbornène selon la réaction de rétro Diels Alder conduisant à la formation d'une double liaison dans la chaîne élastiquement active du réseau époxy et d'un produit volatil : le méthyle cyclopentadiène (COV<sub>a</sub>).**

On sait que les esters positionnés en alpha d'un hétéroatome dans la chaîne sont instables et vont donc plus facilement se décomposer suivant une réaction à 6 membres [27]. Il en est de même pour les esters insaturés [46, 126]. On s'attend donc à ce que les esters insaturés résultant de l'élimination du norbornène du monomère MNA soient moins stables que les esters saturés de départ [87]. Ce réarrangement conduit à la formation d'une extrémité de chaîne acide et d'une double liaison. Il peut se produire en deux endroits de la chaîne élastiquement active (Schéma 23).



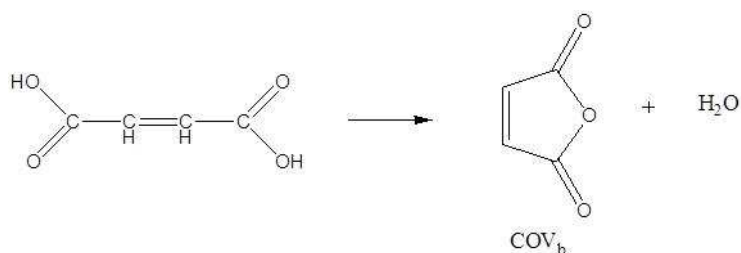
**Schéma 23. Décomposition d'un ester insaturé d'une chaîne élastiquement active et formation d'une extrémité de chaîne acide. Cette décomposition peut se produire en deux positions (a) et (b) dans le réseau macromoléculaire.**

La décomposition des deux esters insaturés d'une même chaîne élastiquement active conduit à la formation d'acide maléique. La réaction est présentée au Schéma 24.



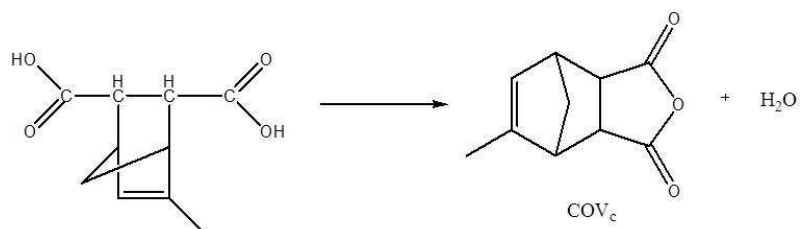
**Schéma 24. Décomposition du second ester insaturé (de la même chaîne élastiquement active de départ) et formation d'acide maléique.**

L'acide maléique peut rapidement se déshydrater pour libérer une molécule d'eau. La réaction est présentée au Schéma 25. Elle conduit à la formation d'anhydride maléique, que l'on nommera  $\text{COV}_b$  (de masse molaire  $M_{\text{COV}_b} = 98 \text{ g.mol}^{-1}$ ), et d'eau. Cet anhydride est effectivement détecté par spectrométrie de masse haute résolution. Notons cependant que l'eau ne peut être détectée par cette technique, car l'ion précurseur est  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



**Schéma 25. Déshydratation de l'acide maléique (condensation) en anhydride maléique.**

En outre, dans le cas où le cycle norbornène ne serait pas éliminé, la décomposition des deux esters saturés d'une chaîne élastiquement active conduirait à la formation de l'acide méthyle nadique, qui, par déshydratation, donnerait le MNA (Schéma 26). Ce dernier produit volatil sera noté  $\text{COV}_c$  ( $M_{\text{COV}_c} = 178 \text{ g.mol}^{-1}$ ).



**Schéma 26. Déshydratation de l'acide méthyle nadique (condensation) en anhydride méthyle nadique.**

Après avoir identifié les principaux COVs formés pendant le vieillissement thermique de la matrice époxy et proposé des mécanismes réactionnels, intéressons-nous maintenant aux propriétés de transport de ces COVs (en particulier leur solubilité) dans la matrice époxy.

### b. Solubilité et diffusion des COVs

Il a été vu précédemment que la thermolyse de la matrice époxy conduit à la formation de COVs. Deux principaux composés volatils ont été mis en évidence par spectrométrie de masse haute résolution. Il s'agit des molécules suivantes :

- méthyle-cyclopentadiène (MCP),
- anhydride maléique (MA).

Un troisième composé volatil résulte de la formation des deux premiers. Il s'agit de l'eau.

Il est important d'identifier parmi ces trois composés celui qui est responsable de la cavitation afin de prédire, par la suite, l'évolution du taux de porosités et ses conséquences sur les propriétés mécaniques du composite NE29. La cavitation au sein de la matrice NE29 est la conséquence d'une démixtion. La démixtion se produit lorsque la concentration d'un composé volatil peu miscible dans la matrice dépasse son seuil de solubilité, par exemple, une molécule fortement polaire dans une matrice peu polaire [133].

Afin de savoir quel composé peut être responsable de cette démixtion, on a estimé et comparé les paramètres de solubilité de la matrice époxy et des trois composés volatils. Le composé volatile dont le seuil de solubilité sera le plus faible, autrement dit, qui aura l'affinité la plus faible avec la matrice époxy devrait être responsable de la cavitation.

- Paramètres de solubilité :

Les paramètres de solubilité  $\delta$  de la matrice époxy et des trois COVs ont été calculés avec la méthode de Small [134] :

$$\delta = \left( \frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} = \frac{F}{V} \quad \text{Eq. 60}$$

avec  $E_{coh}$  l'énergie cohésive ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),  $V$  le volume molaire ( $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ) et  $F$  la constante d'attraction molaire ( $\text{J}^{1/2}.\text{cm}^{3/2}.\text{mol}^{-1}$ ).

D'après Small, la constante d'attraction molaire et le volume molaire obéiraient à une loi d'additivité molaire :

$$F = \sum F_i \quad \text{et} \quad V = \sum V_i \quad \text{Eq. 61}$$

où  $F_i$  et  $V_i$  sont les contributions des différents groupes chimiques à  $F$  et  $V$  respectivement.

Les valeurs des  $F_i$  et  $V_i$  ont notamment été rapportées par Van Krevelen [129] et Fedors [135]. L'application numérique des Eqs. 60 et 61 conduit aux valeurs données dans le Tableau 47.

Composé organique	$F$ [ $J^{1/2}.cm^{3/2}.mol^{-1}$ ]	$V$ [ $cm^3.mol^{-1}$ ]	$\delta$ ( $MPa^{1/2}$ )
Epoxy-anhydride	12 965	570,1	22,7
Anhydride maléique	1 305	57	22,9
Méthyle cyclopentadiène	1 690	82,6	20,5
Eau	864	18	48

**Tableau 47. Constantes d'attraction molaire, volume molaire et paramètre de solubilité des composés organiques volatils et de la matrice époxy-anhydride.**

On remarque que la matrice époxy-anhydride, l'anhydride maléique et le cyclopentadiène ont des paramètres de solubilité très proches (22,7, 22,9 et 20,5  $MPa^{1/2}$  respectivement), ce qui permet de conclure que l'anhydride maléique et le cyclopentadiène sont fortement solubles dans la matrice époxy. Leurs seuils de solubilité dans cette dernière devraient donc être très élevés. En revanche, le paramètre de solubilité de l'eau ( $\delta = 48 MPa^{1/2}$ ) est très éloigné de celui de la matrice époxy. L'eau est donc très peu soluble dans la matrice époxy. Son seuil de solubilité dans cette matrice devrait être très bas. L'eau devrait être responsable de la cavitation. Pour vérifier la validité de ces hypothèses, nous avons essayé de déterminer la concentration à l'équilibre de ces trois molécules dans la matrice époxy.

- Concentration à l'équilibre de l'anhydride maléique (MA) :

La concentration à l'équilibre de l'anhydride maléique n'a pas pu être déterminée en raison de la solubilité très élevée de cette molécule dans la matrice époxy. Des films minces de matrice NE29 pure ont été immergés dans une solution pure de MA (à 100 et 120°C) et pesés à intervalles de temps réguliers. La Figure 83 présente ces résultats.

On peut voir que la concentration à l'équilibre ne peut pas être déterminée car la masse ne cesse d'augmenter de façon quasi-exponentielle avec le temps. On soupçonne que la prise de MA de masse conduise à une autoplastification de la matrice époxy. Les molécules de MA viendraient se positionner et s'accumuler entre les chaînes du réseau macromoléculaire ce qui expliquerait l'auto-accélération progressive de la prise de masse.

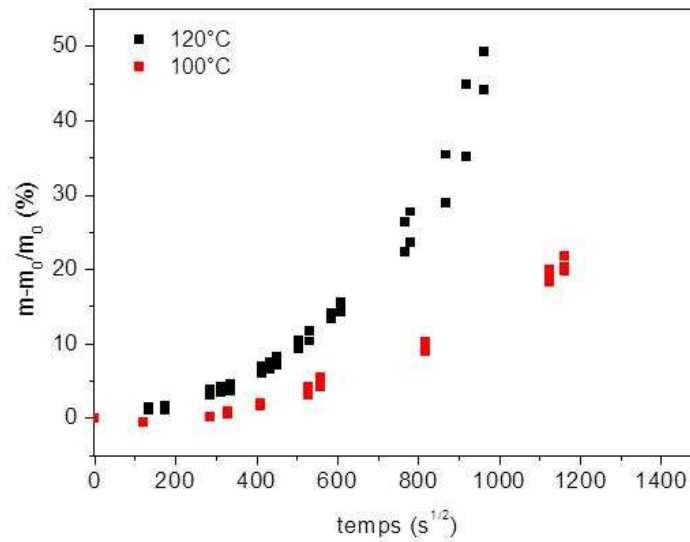


Figure 83. Courbes cinétiques de prise de MA des films minces de matrice NE29 de 1 mm d'épaisseur en immersion dans une solution pure de MA à 100 et 120°C.

- Concentration à l'équilibre de l'eau dans la matrice :

Rappelons, tout d'abord, que la concentration à l'équilibre des molécules d'eau  $C_{\infty}$  dissoutes dans un polymère à une température donnée peut être reliée à la pression de vapeur  $p_v$  par la relation suivante :

$$C_{\infty} = S \times p_v \quad \text{Eq. 62}$$

où  $S$  est le coefficient de solubilité de l'espèce dissoute (ici l'eau) et  $p_v$  la pression de vapeur (Pa) dans l'atmosphère, définie par la relation suivante :

$$p_v = \frac{HR}{100} \times p_v^{sat} \quad \text{Eq. 63}$$

où  $HR$  est le taux d'humidité relative (%) et  $p_v^{sat}$  la pression de vapeur saturante (Pa), qui, entre l'ambiante et 90°C suit une loi d'Arrhenius :

$$p_v^{sat} = p_{v_0}^{sat} \exp\left(\frac{-E_{p_v}}{RT}\right) \rightarrow p_v = \frac{HR}{100} p_{v_0}^{sat} \exp\left(\frac{-E_{p_v}}{RT}\right) \quad \text{Eq. 64}$$

avec  $p_{v_0}^{sat} \sim 10^{11}$  Pa et  $E_{p_v} \sim 42\,000$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

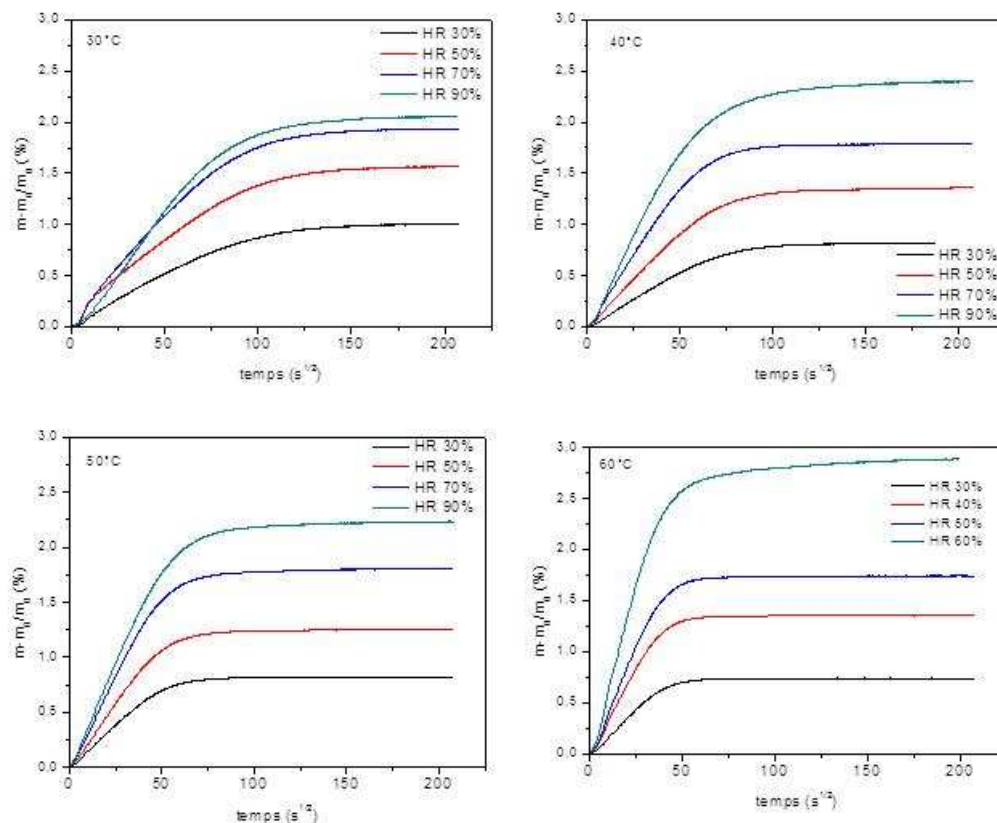
On définit également la concentration de l'eau à l'équilibre, appelée également concentration à saturation, par la relation suivante :

$$C_{\infty} = \frac{m_{\infty} - m_0}{m_0} \times \frac{1}{100} \times \frac{\rho_0}{M} \quad \text{Eq. 65}$$



avec  $m_\infty$  la masse de l'échantillon à saturation (g),  $m_0$  la masse de l'échantillon sec (g),  $M$  la masse molaire de l'eau ( $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et  $\rho_0$  la masse volumique de l'échantillon sec (pour la matrice époxy-anhydride :  $\rho = 1235 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Des essais de sorption d'eau ont été réalisés à l'aide d'une microbalance ultra-sensible (DVS) sur des films minces de matrice NE29 pure afin de déterminer la concentration à l'équilibre et le coefficient de diffusion de l'eau à différentes températures et humidités relatives. Les différentes courbes cinétiques de sorption obtenues sont présentées sur la Figure 84.



**Figure 84. Courbes cinétiques de sorption d'eau à 30, 40, 50 et 60°C dans différentes humidités relatives (30, 50, 70 et 90%).**

La valeur au plateau correspond à la concentration d'eau à l'équilibre  $C_\infty$ . Elle est calculée à partir de l'Eq. 66. Les valeurs de  $C_\infty$  ont été reportées sur la Figure 85 en fonction du taux d'humidité relative pour les différentes températures étudiées.

On remarque que la concentration à saturation est une fonction linéaire et croissante du taux d'humidité relative aux erreurs de mesure près. De plus, celle-ci varie de manière erratique avec la température. On peut donc calculer et tracer les valeurs moyennes de  $C_\infty$  en fonction de l'humidité relative (%). Les résultats sont présentés sur la Figure 86.

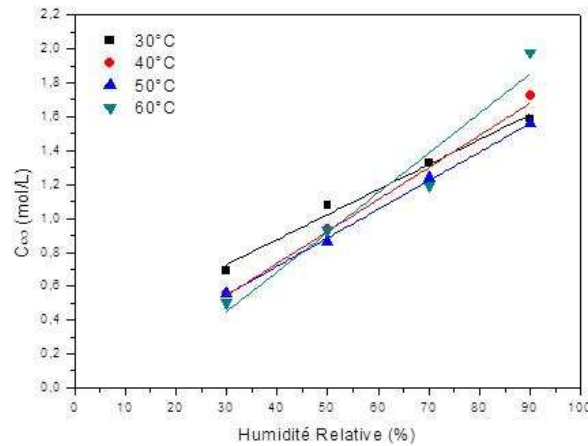


Figure 85. Concentration d'eau à l'équilibre  $C_{\infty}$  entre 30 et 60°C en fonction du taux d'humidité relative (%).

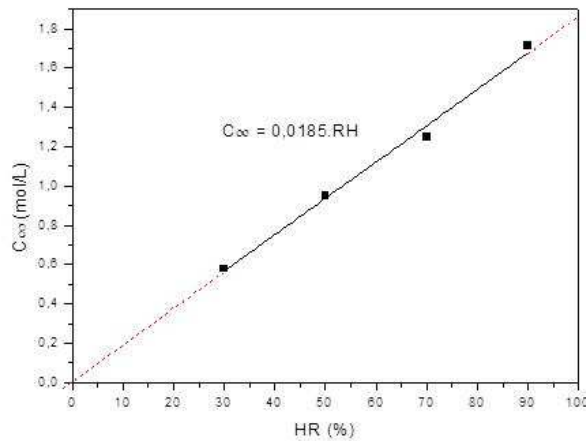


Figure 86. Valeurs moyennes de  $C_{\infty}$  en fonction du taux d'humidité relative.

On remarque ici que la concentration à l'équilibre obéit à la loi de Henry. En effet, il existe une relation linéaire entre  $C_{\infty}$  et la pression partielle d'eau dans l'atmosphère :

$$C_{\infty} = k_H p_v \quad \text{Eq. 66}$$

avec  $k_H$  la constante de Henry, qui correspond, dans ce cas, au coefficient de solubilité de l'eau  $S$  dans la matrice époxy.

Le gaz (ici la vapeur d'eau) est dispersé de façon homogène dans la matrice époxy et aucune interaction n'est favorisée (entre le polymère et la molécule d'eau ou entre les molécules d'eau). Ce mode de sorption est observé essentiellement pour les faibles pressions partielles, c'est-à-dire lorsque les interactions citées précédemment sont faibles devant les interactions polymère-polymère.

Il est intéressant d'extrapoler la droite à 100% d'humidité relative, qui correspond au cas de notre étude. A 100% d'humidité relative,  $C_{\infty} = 1,85 \text{ mol.L}^{-1}$ . C'est la concentration maximale d'eau

que peut absorber la matrice époxy. Il s'agit du seuil de solubilité. Au-delà de cette valeur, une démixion va s'amorcer entre les molécules d'eau et la matrice époxy, ce qui va entraîner la formation de cavités.

- Solubilité de l'eau :

A partir des Eqs. 62 à 65 et des valeurs de  $C_\infty$ , on peut calculer le coefficient de solubilité de l'eau  $S$  dans la matrice époxy :

$$S = \frac{C_\infty}{\frac{HR}{100} \times 10^{11} \exp\left(\frac{-42000}{RT}\right)} \quad \text{Eq. 67}$$

Le graphe d'Arrhenius de  $S$  a été tracé sur la Figure 87 pour différentes humidités relatives.

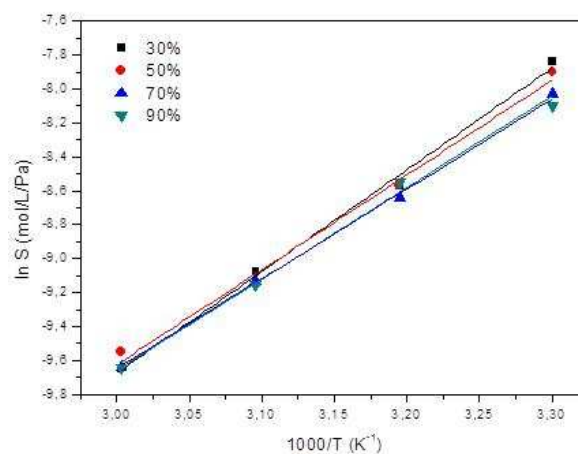


Figure 87. Graphes d'Arrhenius entre 30 et 60°C du coefficient de solubilité de l'eau dans la matrice NE29 pour différentes humidités relatives.

Le Tableau 48 regroupe l'ensemble des valeurs obtenues.

		Humidité relative [%]				Valeur moyenne
		30	50	70	90	
Température [°C]	30	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	40	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	50	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
	60	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$

Tableau 48. Solubilité de l'eau (en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ) dans la matrice NE29 à différentes humidités relatives et températures.

On remarque, tout d'abord, que  $S$  varie de manière erratique avec l'humidité relative. On peut donc calculer et tracer les valeurs moyennes de  $S$  en fonction de l'inverse de la température. Les résultats sont présentés sur la Figure 88.

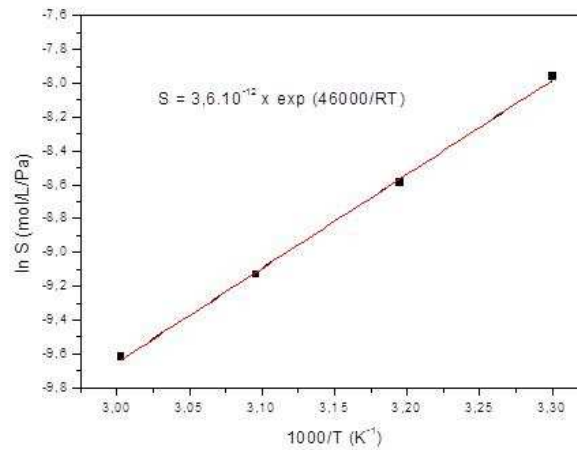


Figure 88. Graphes d'Arrhenius des valeurs moyennes de S entre 30 et 60°C.

Les valeurs de ces deux coefficients déterminées entre 30 et 60°C sont regroupées dans le Tableau 49.

$E_s$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 46
$S_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )	$3,6.10^{-12}$

Tableau 49. Paramètres d'Arrhenius entre 30 et 60°C du coefficient de solubilité de l'eau dans la matrice NE29.

$E_s$  est négative. La dissolution de l'eau dans la matrice est donc fortement exothermique.

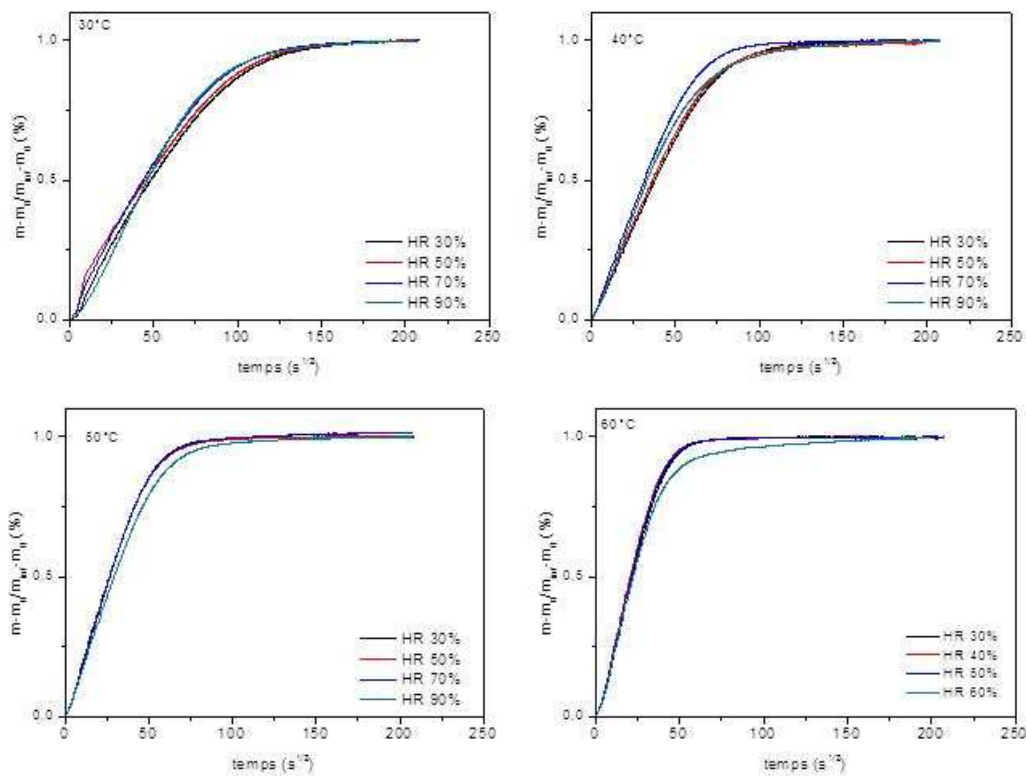
- Diffusion de l'eau :

On peut aussi déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans la matrice époxy à partir des courbes cinétiques de sorption. Si la diffusion suit une loi de Fick, la concentration à l'équilibre  $C_\infty$  est une fonction linéaire de  $\sqrt{t}$  aux temps courts :

$$C_\infty = \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0} = \frac{4}{e_p} \sqrt{\frac{D \times t}{\pi}} \quad \text{Eq. 68}$$

avec  $e_p$  l'épaisseur de l'échantillon et D le coefficient de diffusion.

La forme normalisée (entre 0 et 1) des courbes cinétiques de sorption obtenues à différentes températures et humidités relatives sont présentés sur la Figure 89. On remarque que toutes les courbes établies entre 30 et 90% d'humidité relative sont confondues. Le coefficient de diffusion d'eau est donc indépendant du taux d'humidité relative. L'eau ne plastifie pas ou n'endommage pas la matrice NE29 pendant l'essai de sorption (car on reste en dessous de la concentration d'eau critique provoquant sa cavitation).



**Figure 89. Courbes cinétiques de sorption d'eau normalisées (entre 0 et 1) à 30, 40, 50 et 60°C dans différentes humidités relatives (30, 50, 70 et 90%).**

Le coefficient de diffusion d'eau a été calculé à partir de la pente à l'origine des courbes cinétiques de sorption normalisées à chaque température et humidité relative. Cette pente, notée  $a$ , s'écrit :

$$a = \frac{4}{e_p} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad \text{Eq. 69}$$

D'où :

$$D = \frac{a^2 e_p^2 \pi}{16} \quad \text{Eq. 70}$$

Le graphe d'Arrhenius de  $D$  est reporté sur la Figure 90.

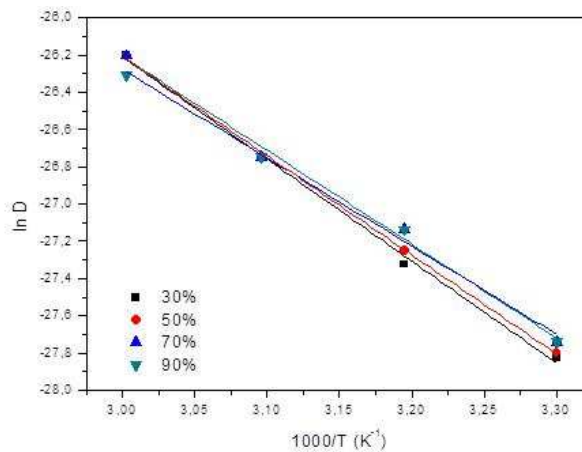


Figure 90. Graphe d'Arrhenius entre 30 et 60°C du coefficient de diffusion de l'eau (calculé à partir de la pente à l'origine des courbes cinétiques de sorption d'eau) pour différentes humidités relatives (30, 50, 79 et 90%).

Les valeurs de D peuvent être également obtenues par la méthode du *time lag* c'est-à-dire à l'aide du temps correspondant à l'intersection de la droite à l'origine des courbes avec l'asymptote horizontale [136]. Les deux méthodes donnent des résultats très proches (Tableaux 50 et 51).

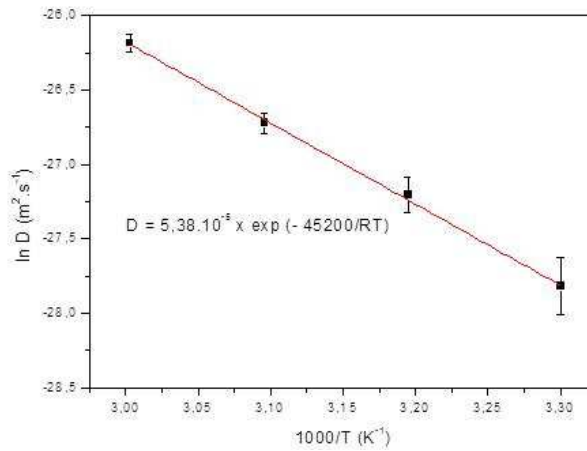
		Humidité relative [%]				Valeur moyenne
		30	50	70	90	
Température [°C]	30	$7,2 \cdot 10^{-13}$	$5,9 \cdot 10^{-13}$	$8,0 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$8,1 \cdot 10^{-13}$
	40	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
	50	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$
	60	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$

Tableau 50. Coefficient de diffusion d'eau ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) calculé à partir de la pente à l'origine des courbes cinétiques de sorption d'eau normalisées à différentes humidités relatives et températures.

		Humidité relative [%]				Valeur moyenne
		30	50	70	90	
Température [°C]	30	$8,2 \cdot 10^{-13}$	$8,4 \cdot 10^{-13}$	$8,9 \cdot 10^{-13}$	$8,9 \cdot 10^{-13}$	$8,6 \cdot 10^{-13}$
	40	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
	50	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
	60	$4,1 \cdot 10^{-12}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$

Tableau 51. Coefficient de diffusion d'eau ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) calculé à partir du *time lag* des courbes cinétiques de sorption d'eau normalisées à différentes humidités relatives et températures.

Tout comme le coefficient de solubilité, le coefficient de diffusion de l'eau est donc indépendant du taux d'humidité relative. On peut donc calculer les valeurs moyennes obtenues à partir des deux méthodes et tracer leur graphe d'Arrhenius. Les résultats sont présentés sur la Figure 91.



**Figure 91. Graphe d'Arrhenius des valeurs moyennes de D entre 30 et 60°C. Les barres d'erreurs correspondent aux valeurs minimales et maximales de D déterminées d'après les deux méthodes d'analyse précédentes (pente à l'origine et *time lag*).**

D obéit à une loi d'Arrhenius :

$$D = 5,4 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-45200}{RT}\right) \quad \text{Eq. 71}$$

Rappelons que la loi d'Henri s'écrit :

$$C_{\infty} = S \times p_v \quad \text{Eq. 72}$$

D'où :

$$C_{\infty} = S_0 \times \frac{HR}{100} \times p_{v_0}^{sat} \times \exp\left(-\frac{E_s + E_{p_v}}{RT}\right) \quad \text{Eq. 73}$$

Or  $S_0 = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $p_{v_0}^{sat} = 10^{11} \text{ Pa}$ ,  $E_s = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , et  $E_{p_v} = 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

D'où :

$$C_{\infty} = 3,6 \cdot 10^{-1} \times \frac{HR}{100} \times \exp\left(\frac{4000}{RT}\right) \quad \text{Eq. 74}$$

Ainsi, entre l'ambiante et 100°C,  $C_{\infty}$  est pratiquement indépendante de la température comme pour la plupart des polymères modérément polaires [129].

A 100°C,  $p_v = p_v^{sat} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$  et  $C_{\infty} \sim 1,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour 100% d'humidité relative.

En revanche, pour des températures supérieures à 100°C,  $p_v^{sat}$  est indépendante de la température. Il vient donc :

$$C_\infty = S \times p_{v_{sat}} = S_0 \times \frac{HR}{100} \times p_{v_{sat}} \times \exp \frac{-E_s}{RT} \quad \text{Eq. 75}$$

Avec  $S_0 = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  et  $E_s = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'où :

$$C_\infty = 3,6 \cdot 10^{-7} \times \frac{HR}{100} \times \exp \frac{46000}{RT} \quad \text{Eq. 76}$$

Donc, pour des températures supérieures à 100°C,  $C_\infty$  est une fonction décroissante de la température. Les cavités apparaîtront de plus en plus tôt à plus haute température (d'autant plus vite que la génération d'eau par la réaction chimique sera, elle aussi, plus rapide).

Rappelons que les valeurs de D pour des températures supérieures à 100°C sont données par l'Eq. 71. L'ensemble de ces valeurs de  $C_\infty$  et D seront utilisées par la suite afin de calculer l'épaisseur de couche non poreuse.

### c. Scénario de formation des microcavités

Nous avons précédemment expliqué que la thermolyse de la matrice époxy entraîne la rupture des liaisons les plus faibles du réseau. Lorsque cette rupture se produit près des extrémités de chaîne, elle conduit à la formation de deux principaux composés volatils (MCP et MA) et d'eau. Nous avons vu que l'eau a un paramètre de solubilité très éloigné de celui de la matrice époxy (l'eau est très polaire, la matrice époxy est modérément polaire), l'affinité entre les deux est donc très faible. Les microcavités vont donc se former lorsque la concentration d'eau aura atteint son seuil de solubilité, qui est relativement bas, dans la matrice époxy. En effet, au-delà de ce seuil se produira une séparation de phase entre la matrice polymère et l'eau, conduisant à la formation de microcavités d'eau piégées au cœur du jonc. En revanche, les molécules d'eau formées près de la surface pourront rapidement diffuser pour s'échapper du jonc par évaporation.

Cette hypothèse est confirmée par la présence d'une couche superficielle non poreuse d'environ 1,1 mm d'épaisseur sur toute la périphérie du jonc composite NE29 en sortie de fabrication (Figure 47) et d'environ 460  $\mu\text{m}$  après 18 000 heures de vieillissement à 180°C. En effet, plaçons-nous dans le cadre de l'hypothèse d'état stationnaire (c'est-à-dire à faible conversion du processus de thermolyse). La production d'eau dans la matrice époxy suit alors une cinétique d'ordre 0. Autrement dit, la concentration d'eau  $C$  augmente proportionnellement avec le temps d'exposition :



$$C = v \times t \quad \text{Eq. 77}$$

où  $v$  est la vitesse stationnaire de production d'eau.

La cavitation se produira quand  $C$  atteindra le seuil de solubilité  $C_\infty$ , c'est-à-dire au temps :

$$t_c = \frac{C_\infty}{v} \quad \text{Eq. 78}$$

De plus, rappelons que la diffusion d'eau obéit à la seconde loi de Fick. La distance radiale  $l$  parcourue par les molécules d'eau dans le jonc est alors proportionnelle à la racine carrée du temps de diffusion  $t_D$ . Autrement dit :

$$t_D = \frac{l^2}{D} \quad \text{Eq. 79}$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'eau dans la direction radiale du jonc.

On voit que  $t_D$  augmente rapidement avec  $l$ . Il est donc possible de distinguer deux régions du jonc :

- Loin de la surface du jonc, le temps de diffusion est très long devant le temps de cavitation :  $t_D \gg t_c$ . L'eau s'accumule dans le cœur du jonc et conduit à la formation de microcavités de gaz.
- A proximité de la surface du jonc, le temps de diffusion est très court devant le temps de cavitation :  $t_D \ll t_c$ . L'intégralité de l'eau migre rapidement (dès sa formation) jusqu'à la surface du jonc où elle s'évacue par évaporation.

L'expression de l'épaisseur de la couche non poreuse  $l_{np}$  est donc obtenue en égalisant les temps de cavitation et de diffusion :

$$l = l_{np} \text{ quand } t_D = t_c \quad \text{Eq. 80}$$

On obtient ainsi :

$$l_{np} = \left( \frac{D \times C_\infty}{v} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 81}$$

Enfin, en première approche, le taux de porosité correspond au volume d'eau piégé dans les microcavités quand  $t$  est supérieur à  $t_c$  :

$$X_p = (C - C_\infty) \times V_E \quad \text{Eq. 82}$$

avec  $V_E$  le volume molaire de l'eau.

Précisons que l'on considère des cavités renfermant de l'eau sous forme vapeur. Donc, à 25°C et 1 bar :  $V_E = 22,4 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Cette expression pourra être introduite dans le modèle cinétique afin de calculer les valeurs de  $X_p$  en fonction de la concentration d'eau piégée dans les microcavités. Ce phénomène de cavitation peut être résumé par la Figure 92 qui présente le profil d'eau dans un échantillon épais.

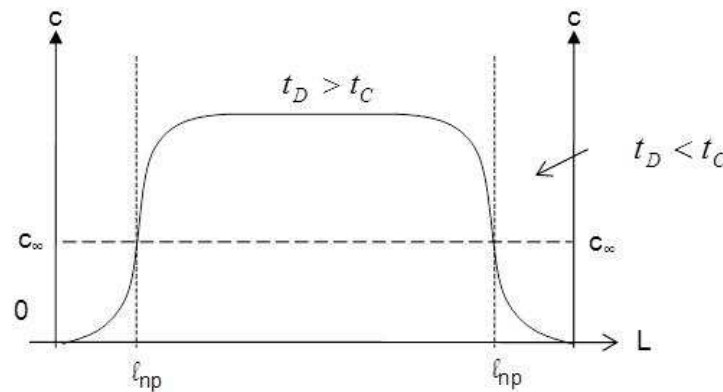


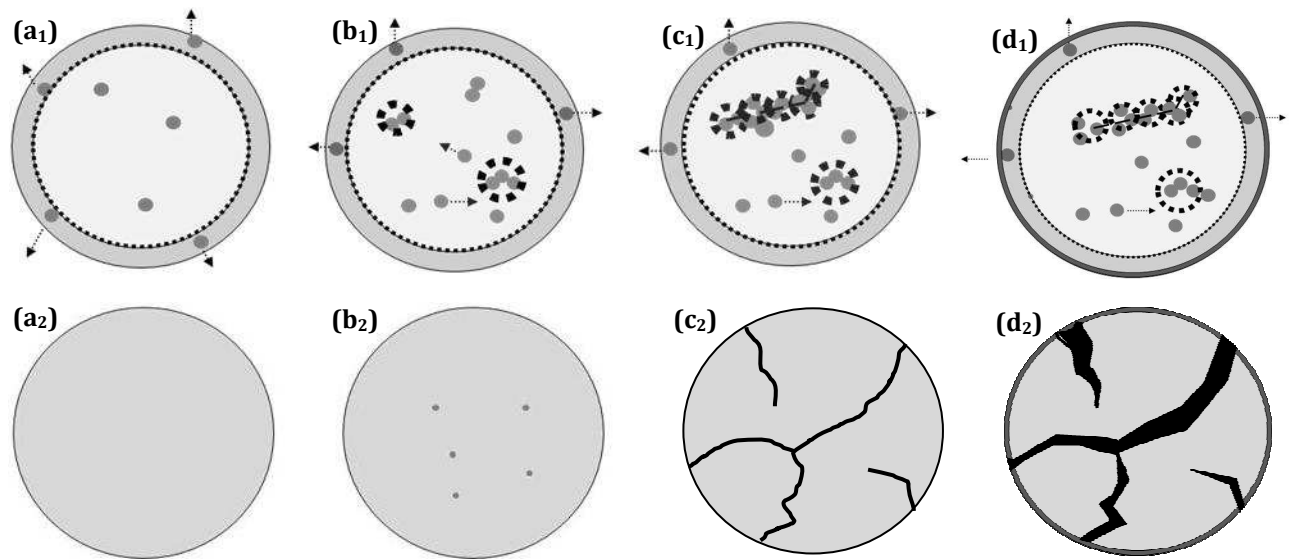
Figure 92. Profil de concentration d'eau dans un échantillon d'épaisseur  $L$ , avec  $l_{np}$  l'épaisseur de la couche non-poreuse,  $C$  la concentration en eau et  $C_\infty$  la concentration critique (seuil de solubilité à 100% d'humidité relative).

#### 4. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les différences d'endommagement entre les composites NE29 et le NE42 au cours de leur vieillissement thermique. L'ensemble de ces endommagements est résumé chronologiquement au Schéma 27.

Le NE29 est sensible à la thermolyse. En effet, son endommagement se caractérise par la formation de microcavités au cœur du jonc composite. Ses microcavités proviennent de la coupure des liaisons chimiques les plus faibles du réseau macromoléculaire conduisant à la formation de composés organiques volatils et d'eau. Il a été démontré que cette dernière est responsable de la cavitation en raison de son faible seuil de solubilité dans la matrice époxy. Au cours du vieillissement, les microcavités s'accumulent et finissent par coalescer, formant ainsi de larges fissures apparentes.

Le NE42 est également sensible à la thermolyse mais présente aussi une forte sensibilité à l'oxydation. Il a été vu que le NE42 se fissure dès les tous premiers instants d'exposition, probablement sous l'action d'un retrait chimique (post-réticulation) empêché par l'adhésion fibre/matrice. Ces fissures, lorsqu'elles débouchent à la surface, permettent à l'oxygène de pénétrer jusqu'au cœur du matériau et de l'oxyder en profondeur.



**Schéma 27. Origine de la formation des microcavités et microfissures dans les joncs composites NE29 et NE42. Cas du NE29 : (a<sub>1</sub>)  $C < C_{\infty}$  : les molécules d'eau sont complètement dissoutes dans la matrice polymère. (b<sub>1</sub>)  $C > C_{\infty}$  : il y a démixtion entre l'eau et la matrice polymère. Les microcavités apparaissent. (c<sub>1</sub>) les microcavités se connectent et conduisent à la formation de microfissures. (d<sub>1</sub>) une couche superficielle oxydée se forme en périphérie du jonc. Cas du NE42 : (a<sub>2</sub>) aucune microcavité visible. (b<sub>2</sub>) quelques microcavités se forment. (c<sub>2</sub>) la matrice NE42 très fragile se fissure. (d<sub>2</sub>) l'oxygène s'engouffre dans les fissures débouchantes et pénètre jusqu'au cœur du jonc. Il corrode et élargit les fissures.**

Les mécanismes de formation des principaux composés volatils (MCP et MA) ont été proposés. Il a notamment été montré que le monomère MNA est instable et pouvait se décomposer à partir de 200°C environ libérant du méthyle cyclopentadiène. Les esters ainsi formés sont aussi très instables et se décomposent à leur tour pour générer de l'anhydride maléique et de l'eau.

Dans le prochain chapitre, nous allons dériver de ces mécanismes un modèle cinétique. Ce modèle devra donner l'évolution de concentration des liaisons les plus faibles du réseau macromoléculaire et des principaux produits volatils formés. Il devra notamment calculer la concentration d'eau et déduire, à partir du critère de cavitation proposé dans ce chapitre (Eq. 80), le temps de cavitation de la matrice NE29.



# Chapitre V. Analyse et modélisation cinétique des mécanismes de dégradation

---

## 1. Introduction

Afin d'appréhender précisément la dégradation de la matrice pure durant son vieillissement thermique, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées. Différents facteurs ont pu être modifiés au cours de ces essais afin de comprendre leur influence sur la dégradation de la matrice, tels que la température, la pression d'oxygène et l'épaisseur de l'échantillon. Dans une première partie, nous analyserons les essais en absence d'oxygène, c'est-à-dire en mettant en jeu uniquement les effets de la thermolyse. La thermo-oxydation fera l'objet de la seconde partie. Sur la base de ces résultats, un mécanisme général de vieillissement thermique de la matrice époxy sera présenté. Ce mécanisme regroupera les réactions élémentaires de thermolyse et de thermo-oxydation. Un modèle cinétique général de vieillissement thermique de la matrice époxy sera dérivé de ce mécanisme. Sa validité sera vérifiée à partir des données gravimétriques obtenues sous différentes pressions partielles d'oxygène (entre 0 et 100% de la pression atmosphérique) entre 120 et 240°C.

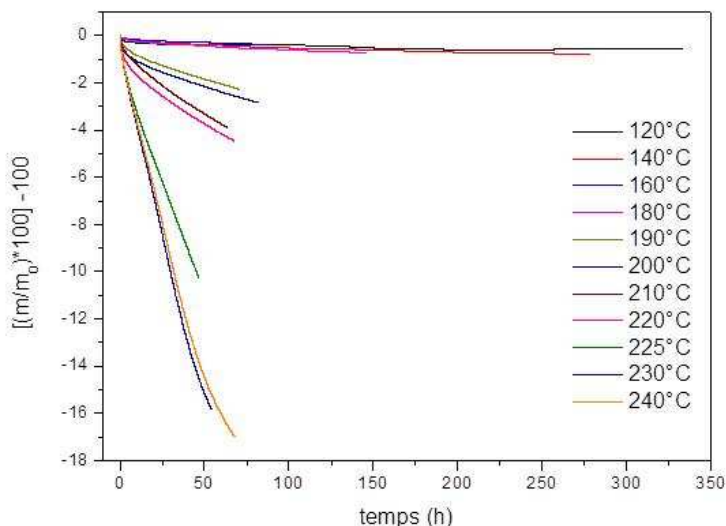
## 2. Thermolyse de la matrice pure

### a. Cas des films minces

#### i. Analyse thermogravimétrique

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la thermolyse des films minces de matrice NE29 pure pour lesquels l'épaisseur est inférieure au double de l'épaisseur de la couche non poreuse (épaisseur critique). Dans ce cas, les COVs diffusent quasi-instantanément à travers toute l'épaisseur et sont évacués à la surface du film par évaporation. La diffusion des COVs n'est donc pas le processus qui contrôle la cinétique de perte de masse en absence d'oxygène, elle peut donc être négligée.

La Figure 93 présente les courbes gravimétriques de films de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de matrice NE29 pure sous azote entre 120 et 240°C pendant quelques centaines d'heures.



**Figure 93. Courbes cinétiques de perte de masse de films de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur sous azote entre 120 à 240°C.**

On remarque, tout d'abord, que la perte de masse est une fonction croissante de la température. Par exemple, après 70 heures, la matrice NE29 perd moins de 0,5% de sa masse initiale à 160°C, tandis qu'au bout du même temps, sa perte de masse est supérieure à 4% à 220°C et dépasse 15% à 230°C.

Ces pertes de masse sont la conséquence directe de la formation des COVs au cours de la thermolyse.

## ii. Influence de la température

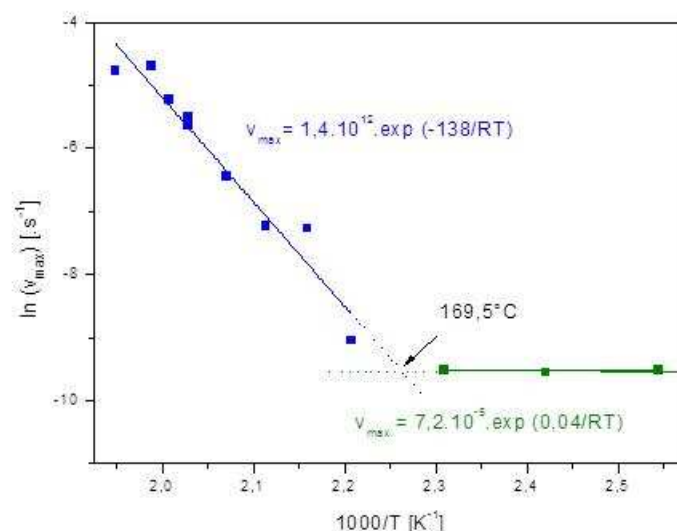
A chaque température, la vitesse maximale de perte de masse  $v_{max}$  a été déterminée graphiquement et portée dans un diagramme d'Arrhenius (Figure 94) afin de déterminer l'influence de la température sur la vitesse de thermolyse. Rappelons que la loi d'Arrhenius s'écrit :

$$\ln v_{max} = \ln v_0 - \frac{E_v}{RT} \quad \text{Eq. 83}$$

où  $v_0$  est un facteur pré-exponentiel (en  $s^{-1}$ ),  $E_v$  est l'énergie d'activation (en  $kJ.mol^{-1}$ ),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue (en Kelvin).

Ainsi, si la vitesse maximale obéit à une loi d'Arrhenius, on doit obtenir une droite, de pente  $-E_v/R$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln v_0$ .

Sur la Figure 94, on remarque le graphe d'Arrhenius se compose de deux droites. La présence de ces deux droites laisse penser que deux régimes cinétiques distincts gouvernent la dégradation.



**Figure 94. Graphe d'Arrhenius de la vitesse maximale de perte de masse des films de matrice NE29 pure de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sous azote entre 120 et 240°C. Mise en évidence de deux régimes cinétiques distincts.**

La transition entre ces deux régimes se situe vers 170°C. La thermolyse serait donc prédominante à haute température ( $T > 170^\circ\text{C}$  :  $E_v = 138 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $v_0 = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), tandis qu'elle deviendrait négligeable en deçà de 170°C ( $E_v \sim 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $v_0 = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). L'intersection de ces deux droites peut être définie comme la température d'activation de la thermolyse. On peut supposer que la thermolyse est initiée par une espèce chimique du réseau époxy-anhydride instable à des températures supérieures à 170°C. Il est raisonnable de penser que cette espèce soit le cycle norbornène du monomère anhydride. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, celui-ci est instable dès 150°C [34-37].

Remarquons que cette température cinétique pourrait aussi correspondre à la première température de transition secondaire, que l'on notera ici  $T_\beta$  (vers 165°C) observable sur les thermogrammes de DMTA (Figure 28) qui, dans la littérature, est présentée comme un épaulement de la transition principale  $T_\alpha$ , sans plus de précision [102, 137], mais pourrait correspondre à des mouvements localisés du monomère anhydride. En dessous de cette température, tous les mouvements macromoléculaires sont gelés, les réactions chimiques sont très difficiles. A partir de 165°C, des groupes d'atomes se mettent en mouvement ce qui va favoriser des réactions chimiques de type unimoléculaire. Le MNA étant instable thermiquement dès 150°C [34-37], on soupçonne que ces vibrations vont favoriser sa décomposition.

L'élimination du cycle norbornène conduit à la formation de méthyle cyclopentadiène mais aussi d'esters insaturés, eux aussi instables dans les chaînes élastiquement actives. La

décomposition de ces derniers va accélérer la perte de masse, expliquant au final la rupture de pente observée vers 165°C sur la Figure 94.

### iii. Mécanismes de thermolyse

A partir des résultats expérimentaux présentés précédemment, nous sommes à présent en mesure d'écrire un mécanisme rendant compte de la thermolyse de la matrice du matériau composite. En effet, celui-ci sera composé des différentes réactions élémentaires déjà présentées dans le chapitre IV (Schémas 22 à 26).

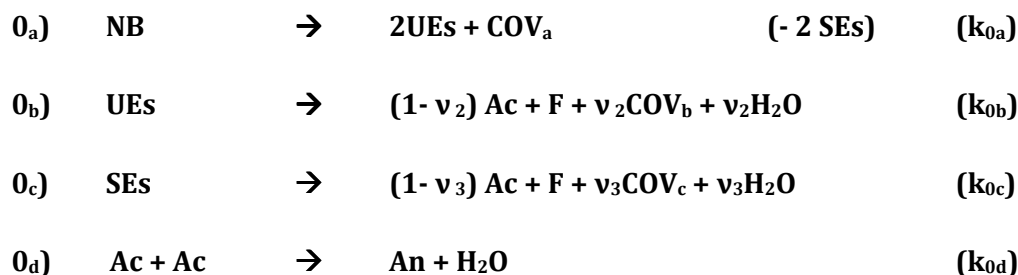
La première réaction (a) est l'élimination du cycle norbornène de la structure du monomère anhydride [37]. Elle conduit à la formation d'une double liaison au sein de la chaîne élastiquement active et d'un composé volatil noté  $COV_a$  : le méthyle cyclopentadiène ( $M_{COV_a} = 80 \text{ g.mol}^{-1}$ ). En effet, nous avons vu qu'à haute température, ce monomère devenait instable et pouvait se réarranger via une réaction de rétro-Diels-Alder.

En outre, les esters insaturés sont instables et peuvent facilement se décomposer [87, 126, 138] suivant une réaction à 6 membres. Cette décomposition conduit à la formation d'extrémités de chaîne acide et d'une double liaison. Cette réaction peut se produire en deux positions de la chaîne élastiquement active libérant alors un deuxième produit volatil de masse molaire relativement élevée. Il s'agit de l'acide maléique. L'acide maléique peut rapidement se déshydrater et conduire à la formation d'anhydride maléique, que l'on notera  $COV_b$  ( $M_{COV_b} = 116 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Bien entendu, les esters saturés peuvent aussi se décomposer, mais plus lentement que les esters insaturés. Mais, dans ce cas, il se forme du MNA que l'on notera  $COV_c$  ( $M_{COV_c} = 178 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Enfin, à haute température, les extrémités de chaîne acide peuvent condenser pour reformer des chaînes élastiquement actives et conduire à la formation d'anhydrides linéaires [28].

Toutes ces réactions peuvent être regroupées dans le schéma mécanistique suivant :





avec NB cycle norbornène, UEs ester insaturé dans une chaîne élastiquement active, COV<sub>a</sub> méthyle cyclopentadiène (MCP), Ac extrémité de chaîne acide, F double liaison, COV<sub>b</sub> anhydride maléique (MA) formé avec un rendement  $v_2$ , SEs ester saturé dans une chaîne élastiquement active, COV<sub>c</sub> MNA formé avec un rendement  $v_3$ , An anhydride linéaire dans une chaîne élastiquement active.

La réaction 0<sub>d</sub> intervient généralement à très haute température. Elle intervient notamment dans le cas du PET à 280°C [28]. Les vieillissements thermiques réalisés dans cette étude ne dépassent pas les 240°C, c'est pourquoi, en première approximation, on négligera cette réaction et l'on prendra  $k_{0d} = 0$ .

Le Tableau 52 présente l'ensemble des composés volatils formés au cours de la thermolyse de la matrice NE29.

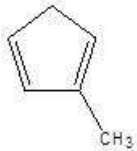
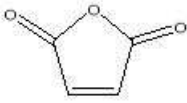
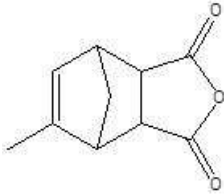
Composés volatils	Structure chimique	Désignation	Masse molaire [g.mol <sup>-1</sup> ]
COV <sub>a</sub>		Méthyle cyclopentadiène (MCP)	80
COV <sub>b</sub>		Anhydride maléique (MA)	98
COV <sub>c</sub>		Anhydride méthyle nadique (MNA)	178
H <sub>2</sub> O	H - O - H	Eau	18

Tableau 52. Composés volatils formés au cours du vieillissement thermique de la matrice NE29 sous azote à 220 et 240°C.

#### iv. Equations différentielles

Un système d'équations différentielles peut être dérivé du schéma mécanistique précédent :

$$\frac{d[NB]}{dt} = -k_{0a}[NB] \quad \text{Eq. 84}$$

$$\frac{d[UES]}{dt} = 2k_{0a}[NB] - k_{0b}[UES] \quad \text{Eq. 85}$$

$$\frac{d[SEs]}{dt} = -2k_{0a}[NB] - k_{0c}[SEs] \quad \text{Eq. 86}$$

$$\frac{d[Ac]}{dt} = (1 - v_2)k_{0b}[UES] + (1 - v_3)k_{0c}[SEs] - 2k_{0d}[Ac]^2 \quad \text{Eq. 87}$$

Il admet pour conditions initiales à  $t = 0$  :

$$[NB] = [NB]_0$$

$$[UEs] = 0$$

$$[SEs] = [SEs]_0 = 2[NB]_0$$

$$[Ac] = 0.$$

La résolution de ce système donne accès à l'évolution au cours du temps des concentrations de NB, UEs, SEs et Ac.

A partir de ces grandeurs, il est possible de calculer l'évolution au cours du temps des concentrations des différents COVs :

$$\frac{d[COV_a]}{dt} = k_{0a}[NB] \quad \text{Eq. 88}$$

$$\frac{d[COV_b]}{dt} = \nu_2 k_{0b}[UEs] \quad \text{Eq. 89}$$

$$\frac{d[COV_c]}{dt} = \nu_3 k_{0c}[SEs] \quad \text{Eq. 90}$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \nu_2 k_{0b}[UEs] + \nu_3 k_{0c}[SEs] + k_{0d}[Ac]^2 \quad \text{Eq. 91}$$

Et de la vitesse de perte de masse :

$$\boxed{\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = -\frac{M_{COV_a}}{\rho_0} \frac{d[COV_a]}{dt} - \frac{M_{COV_b}}{\rho_0} \frac{d[COV_b]}{dt} - \frac{M_{COV_c}}{\rho_0} \frac{d[COV_c]}{dt} - \frac{18}{\rho_0} \frac{d[H_2O]}{dt}} \quad \text{Eq. 92}$$

C'est-à-dire :

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = -\frac{M_{COV_a}}{\rho_0} k_{0a}[NB] - \frac{(M_{COV_b}+18)}{\rho_0} \nu_2 k_{0b}[UEs] - \frac{(M_{COV_c}+18)}{\rho_0} \nu_3 k_{0c}[SEs] - \frac{18}{\rho_0} k_{0d}[Ac]^2 \quad \text{Eq. 93}$$

#### v. Modélisation cinétique de la thermolyse des films minces

Comme cela a été expliqué précédemment, dans un premier temps, la perte de masse de la matrice NE29 a été étudiée sur films minces afin de s'affranchir des effets de la diffusion.

L'allure des courbes expérimentales peut être expliquée sur la base des mécanismes de réactions chimiques proposés précédemment. Les courbes cinétiques expérimentales peuvent être décomposées en trois zones avec des vitesses de perte de masse différentes (Figure 93).

La première partie des courbes est une perte de masse brutale et conséquente dès les premières heures de vieillissement. On peut attribuer cette chute au départ du premier produit volatil formé lors par la réaction  $0_a$  de rétro-Diels Alder : le méthyle cyclopentadiène.

La seconde partie des courbes est constituée d'une diminution plus progressive et autorégressive de la masse. Cette diminution correspond à la décomposition des esters insaturés et saturés, que l'on qualifiera respectivement d'esters « instables » et « stables ». Les esters stables ont dans leur structure le cycle norbornène tandis que les esters instables sont ceux pour lesquels le cycle norbornène a été éliminé laissant une double liaison à sa place. Cette insaturation déstabilise l'ester. On s'attend donc à avoir une constante de vitesse  $k_{0b}$  plus forte que la constante de vitesse  $k_{0c}$ .

En outre, nous avons expliqué précédemment que la thermolyse est significative à partir de 170°C environ. En effet, en dessous de cette température, les mouvements macromoléculaires sont gelés, les réactions chimiques sont très difficiles (très lentes). C'est pourquoi nous présenterons uniquement la modélisation cinétique des courbes de perte de masse à partir de 170°C.

Les constantes de vitesse  $k_{0a}$ ,  $k_{0b}$ ,  $k_{0c}$  des réactions élémentaires sont les paramètres ajustables du modèle cinétique. Elles dépendent de la température de l'essai. Les concentrations initiales des espèces réactives sont déduites de la structure du réseau macromoléculaire de la matrice NE29 pure présentée au Chapitre III. En première approche, les rendements des produits volatils sont fixés arbitrairement à 0,5. Les valeurs de ces derniers paramètres sont rappelées dans le Tableau 53.

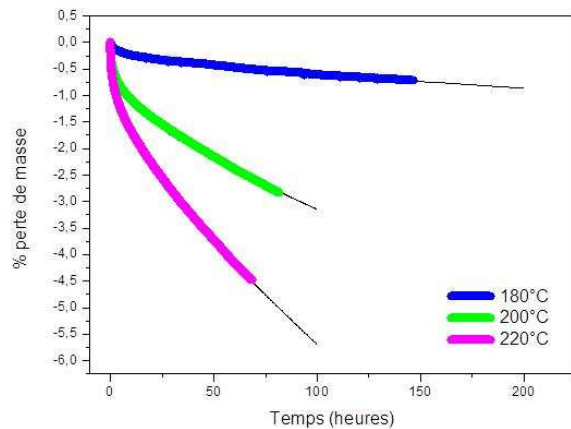
Paramètres	Valeurs
Masse volumique $\rho_0$	1295 g/L
$[SEs]_0$	3,6 mol.L <sup>-1</sup>
$[NB]_0$	0,06 mol.L <sup>-1</sup>
$[UEs]_0$	0 mol.L <sup>-1</sup>
$[Ac]_0$	0 mol.L <sup>-1</sup>
Rendement $v_2$	0,5
Rendement $v_3$	0,5

Tableau 53. Paramètres « fixes » du modèle cinétique.

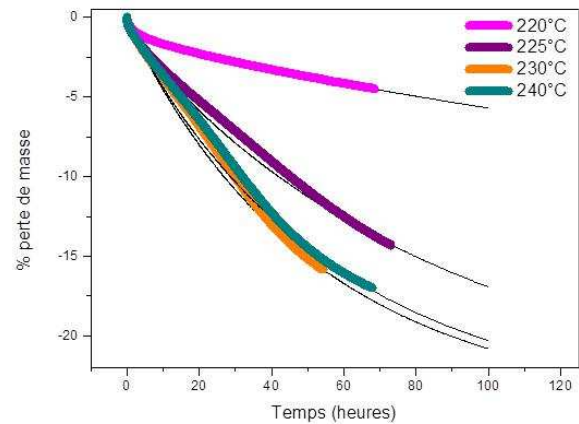
La Figure 95 présente quelques exemples de simulation des pertes de masse de films minces de matrice NE29 pure sous azote entre 180 et 220°C.

Le modèle cinétique rend bien compte des données expérimentales pendant toute la durée d'exposition (environ 150 heures).

A très haute température (au-delà de 220°C), il semblerait qu'un troisième « phénomène » vienne s'ajouter : les courbes présentent une « concavité » supplémentaire entre 10 et 40 heures, la perte de masse s'auto-ralentie d'abord pour se ré-accélérer ensuite (Figure 96).



**Figure 95.** Courbes expérimentales (traits épais en couleur) et modélisées (traits fins noirs) de pertes de masse de films minces de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur sous azote entre 180 et 220°C.



**Figure 96.** Courbes expérimentales (traits épais en couleur) et modélisées (traits fins noirs) de pertes de masse de films minces de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur sous azote entre 220 et 240°C.

Il semblerait que des fragments organiques formés au cours de la dégradation soient piégés dans le matériau, s'accumulent au fur et à mesure de leur formation, avant de s'échapper (probablement par le biais de fissures débouchantes) lorsque la concentration de gaz devient supérieure à une valeur critique. En effet, comme cela a été présenté au chapitre IV, les films de résine présentent une épaisseur critique au-delà de laquelle le processus de cavitation débute. Or, cette épaisseur est une fonction décroissante de la température. Ainsi, plus la température est élevée, plus l'épaisseur critique est faible, d'où une possible cavitation dans les films de matrice pure de 200 µm d'épaisseur au dessus de 220°C. Il semblerait donc qu'au dessus de 220°C, l'épaisseur des films soit proche de l'épaisseur critique. C'est pourquoi nous nous attacherons uniquement à modéliser la première partie des courbes de perte de masse (c'est-à-dire la partie linéaire) avant l'apparition de la cavitation, puisque cette dernière n'était pas censée se manifester à ce stade de l'étude.

Le modèle cinétique permet donc d'identifier les constantes de vitesse des trois réactions élémentaires de thermolyse. A titre d'exemple, à 200°C, les valeurs de ces constantes de vitesse sont :

$$k_{0a} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

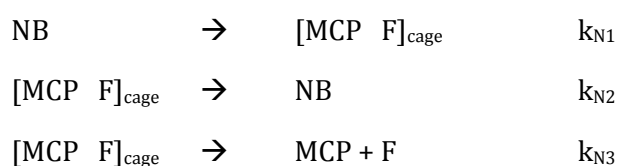
$$k_{0b} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{et } k_{0c} = 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}.$$

Ces valeurs peuvent être discutées et comparées entre elles.

La constante de vitesse  $k_{0a}$  est associée à l'élimination du cycle norbornène. On remarque que cette constante est la plus élevée des trois. Elle est associée à la perte de masse initiale observée sur les courbes expérimentales.  $k_{0b}$  correspond à la décomposition des esters insaturés, c'est-à-dire les moins stables. Leur structure ne contient plus le cycle norbornène qui a été éliminé lors de la première réaction. Cette deuxième réaction s'enchaîne directement derrière l'élimination du cycle norbornène. Enfin, la dernière partie de la courbe est associée à la perte de masse attribuée à la décomposition des esters saturés. Ces derniers étant plus stables, la constante de vitesse  $k_{0c}$  devrait être plus faible que  $k_{0b}$ . C'est bien ce que l'on observe :  $k_{0b}$  est presque 100 fois plus élevée que  $k_{0c}$ .

Rappelons que la réaction d'élimination du cycle norbornène ( $0_a$ ) est une réaction équilibrée [37]. On peut donc écrire le schéma mécanistique suivant, où le méthyle cyclopentadiène (MCP) et l'espèce contenant une double liaison (F) constituerait un produit intermédiaire dans une cage (un complexe) :



De ce schéma mécanistique, on peut dériver le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[\text{NB}]}{dt} = -k_{N1}[\text{NB}] + k_{N2}[\text{MCP F}]_{\text{cage}} \quad \text{Eq. 94}$$

$$\frac{d[\text{MCP F}]_{\text{cage}}}{dt} = k_{N1}[\text{NB}] - (k_{N2} + k_{N3})[\text{MCP F}]_{\text{cage}} \quad \text{Eq. 95}$$

$$\frac{d[\text{MCP}]}{dt} = k_{N3}[\text{MCP F}]_{\text{cage}} = \frac{d[\text{F}]}{dt} \quad \text{Eq. 96}$$

Appliquons l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire à l'espèce réactive clé de ce schéma réactionnel, c'est-à-dire le complexe  $[\text{MCP F}]_{\text{cage}}$  :

$$\frac{d[\text{MCP F}]_{\text{cage}}}{dt} = 0 \quad \text{Eq. 97}$$

Il vient :

$$[\text{NB}] = \frac{k_{N2} + k_{N3}}{k_{N1}} [\text{MCP F}]_{\text{cage}} \quad \text{Eq. 98}$$

On en déduit l'expression suivante pour la concentration du complexe :

$$[MCP\ F]_{cage} = \frac{k_{N_1}}{k_{N_2} + k_{N_3}} [NB] \quad \text{Eq. 99}$$

On peut alors réécrire l'équation différentielle se rapportant au cycle norbornène :

$$\frac{d[NB]}{dt} = -k_{N_1} [NB] \left( 1 - \frac{k_{N_2}}{k_{N_2} + k_{N_3}} \right) \quad \text{Eq. 100}$$

On voit que l'on peut associer au terme  $[NB] \left( 1 - \frac{k_{N_2}}{k_{N_2} + k_{N_3}} \right)$  une concentration en norbornène telle que :

$$[NB]_{instable} = [NB] \left( 1 - \frac{k_{N_2}}{k_{N_2} + k_{N_3}} \right) \quad \text{Eq. 101}$$

c'est-à-dire que l'on peut écrire :

$$\frac{d[NB]}{dt} \sim -k_{N_1} [NB]_{instable} \quad \text{Eq. 102}$$

La valeur moyenne de la concentration  $[NB]_{instable}$  déterminée dans cette partie pour modéliser correctement les courbes de perte de masse sous azote entre 165 et 240°C est de 0,06 mol.L<sup>-1</sup>, tandis que la concentration totale en cycles NB déterminée par spectrophotométrie infrarouge est de 2,7 mol.L<sup>-1</sup> (Chapitre III).

Cela signifie que :

$$\frac{k_{N_2}}{k_{N_2} + k_{N_3}} \sim 1 - \frac{0,06}{2,7} \sim 0,98 \quad \text{Eq. 103}$$

c'est-à-dire que :

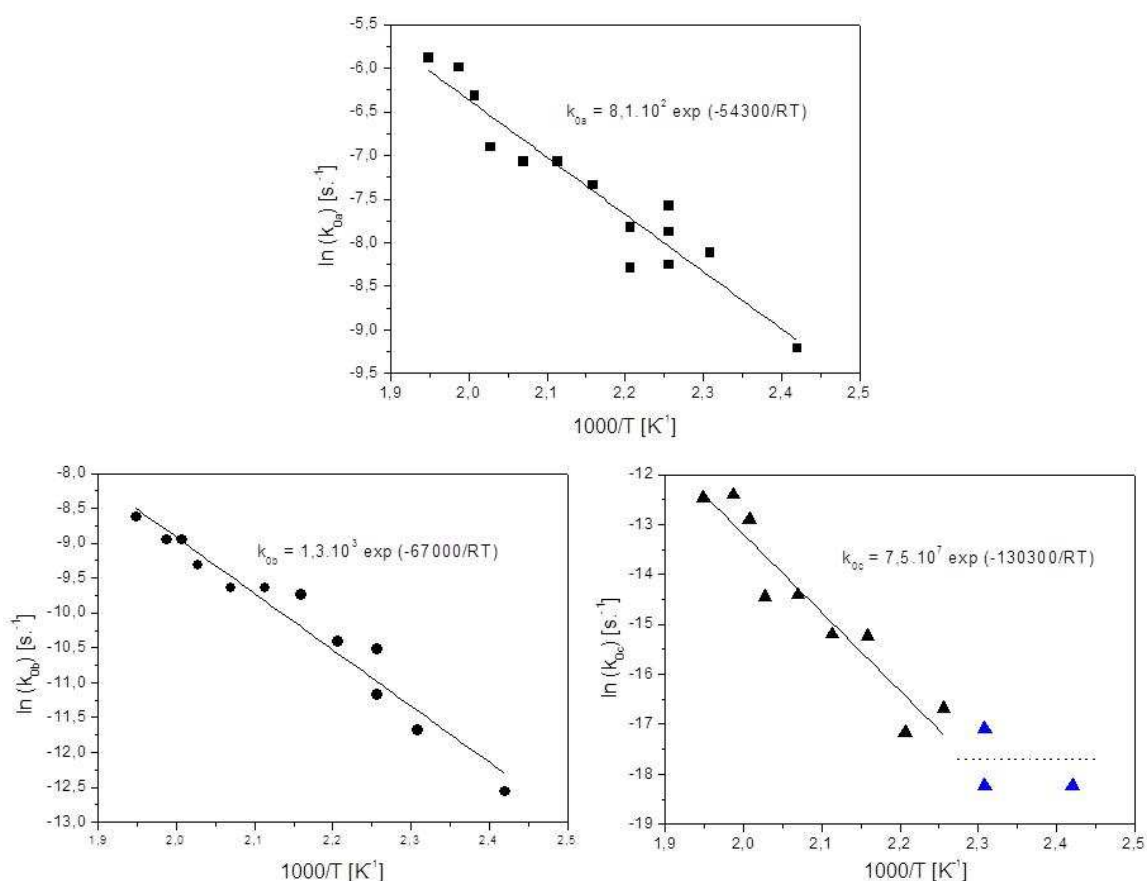
$$k_{N_2} \sim 50k_{N_3} \quad \text{Eq. 104}$$

Dans la littérature, la réaction d'élimination du cycle norbornène a été étudiée à l'état liquide ou gazeux [139]. Hors, dans notre étude, bien que les vieillissements se fassent à haute température, le matériau reste à l'état solide, principalement vitreux. La mobilité moléculaire et, de ce fait la diffusion des COVs, sont fortement ralenties. Les deux espèces MCP et F dans la cage restent donc à proximité l'une de l'autre et peuvent se recombinaison ensemble. Ce milieu réactionnel favoriserait donc la recombinaison, d'où une constante de vitesse de recombinaison largement plus forte que la constante de diffusion des deux espèces hors de la cage :  $k_{N_2} \gg k_{N_3}$ .

La formation du complexe ( $k_{N_1}$ ) est probablement l'étape élémentaire limitante (de vitesse la plus lente). Viennent ensuite deux réactions en compétition qui sont beaucoup plus rapides

( $k_{N_2}$  et  $k_{N_3}$ ). C'est donc  $k_{N_1}$  qui va gouverner la vitesse globale de la réaction d'élimination du cycle norbornène.

La Figure 97 présente les droites d'Arrhenius obtenues pour les trois constantes de vitesse  $k_{0a}$ ,  $k_{0b}$  et  $k_{0c}$ .



**Figure 97. Graphes d'Arrhenius des constantes de vitesses  $k_{0a}$ ,  $k_{0b}$  et  $k_{0c}$  entre 140 et 240°C.**

Comme cela a été expliqué précédemment, il existe une transition secondaire  $\beta$  vers 170°C. Les constantes  $k_{0a}$  et  $k_{0b}$  ne semblent pas être affectées par cette transition à l'inverse de  $k_{0c}$  qui, en dessous de 170°C deviendrait quasi-indépendante de la température. En revanche, à haute température (vers 430°C), les droites d'Arrhenius des constantes  $k_{0b}$  et  $k_{0c}$  se rejoindraient (Figure 98) : les esters saturés et insaturés se décomposeraient alors à la même vitesse.

Le Tableau 54 résume les valeurs des paramètres d'Arrhenius des trois constantes de vitesse  $k_{0a}$ ,  $k_{0b}$ ,  $k_{0c}$  déterminées par la modélisation.

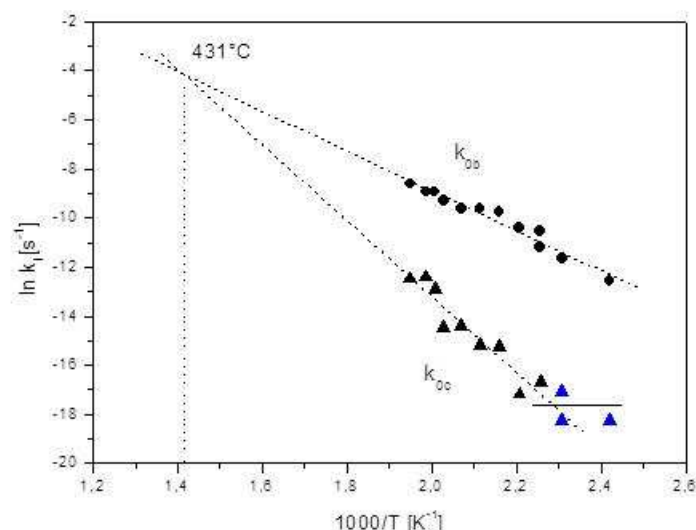


Figure 98. Graphes d'Arrhenius des constantes de vitesse  $k_{0b}$  et  $k_{0c}$  entre 140 et 240°C.

	$k_{0a}$	$k_{0b}$	$k_{0c}$
$E_A$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	54,3	67,0	130,3
$k_0$ [s <sup>-1</sup> ]	$8,10 \cdot 10^2$	$1,31 \cdot 10^3$	$7,50 \cdot 10^7$

Tableau 54. Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse  $k_{0a}$ ,  $k_{0b}$ ,  $k_{0c}$  entre 140 et 240°C.

On peut comparer les valeurs de ces paramètres à ceux tirés de la littérature. L'élimination du cycle norbornène a été étudiée à l'état liquide ou gazeux par plusieurs auteurs [139-141], c'est-à-dire à des températures plus élevées (> 220°C) auxquelles la diffusion hors de la cage des espèces MCP et F est favorisée ( $k_{N_2} \gg k_{N_3}$ ). Il n'est donc pas très étonnant que nous obtenions des paramètres d'Arrhenius différents pour la constante  $k_{0a}$ .

Bien que la décomposition des esters saturés et insaturés ait été largement étudiée [87, 126, 138], on trouve peu de valeurs des constantes de vitesse  $k_{0b}$  et  $k_{0c}$  dans la littérature.

Toutefois, Nait-Ali [28] a obtenu une valeur  $k_{0b}$  de  $7,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à 280°C pour la décomposition d'un phthalate (c'est-à-dire d'un ester lié à un cycle aromatique). D'après nos calculs,  $k_{0b}$  serait de l'ordre de  $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à cette température. Nous obtenons donc un ordre de grandeur qui semble tout à fait cohérent, ce qui valide les valeurs des paramètres d'Arrhenius de la constante  $k_{0b}$ .

D'après nos calculs (à 200°C),  $k_{0c}$  serait de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , c'est-à-dire environ 200 fois plus faible que  $k_{0b}$ . L'ordre de stabilité des esters saturés et insaturés est donc respecté.

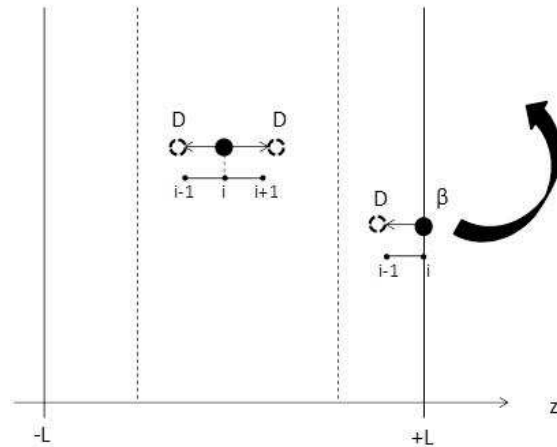
Enfin, signalons que, dans certains cas, nous avons eu du mal à modéliser la première chute des courbes de perte de masse. On a associé cette chute à l'élimination du cycle norbornène libérant du méthyle cyclopentadiène. Cependant, les films de matrice n'ont pas eu de conditionnement particulier avant les essais gravimétriques. L'évaporation d'autres





Les équations différentielles (Eqs. 105 à 108) dépendent maintenant de deux variables : le temps  $t$  et l'abscisse  $z$  dans la profondeur de l'échantillon. Leur intégration nécessite la connaissance de conditions aux limites (en surface de l'échantillon).

Ainsi, on différencie la diffusion d'un produit formé au cœur ( $-L < z < +L$ ) qui va devoir diffuser à travers toute l'épaisseur, de l'évaporation après traversée de l'interface matrice époxy/air d'un produit formé près de la surface ( $z = \pm L$ ) de la plaque. Ces deux situations sont distinguées sur le Schéma 28.



**Schéma 28. Schématisation de la diffusion d'un COV à travers l'épaisseur et de son évaporation sur la surface d'une plaque de matrice pure.**

On s'attachera à modéliser les courbes de perte de masse et l'amorçage de la cavitation des plaques. Cette dernière se produit lorsque la concentration en eau devient supérieure à son seuil de solubilité dans la matrice époxy. On ne s'intéressera pas à la fissuration qui survient après cavitation.

Lorsque  $-L < z < +L$ , on utilisera la 2<sup>nd</sup>e loi de Fick pour décrire le processus de diffusion. En choisissant un algorithme de type différence finie centrée, il vient :

$$\frac{\partial^2 [cov_j]_i}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial [cov_j]_i}{\partial z} \right) \quad \text{avec } j = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad \text{Eq. 111}$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2 [cov_j]_i}{\partial z^2} = \frac{1}{\Delta z} \left( \frac{[cov_j]_{i+1} - [cov_j]_i}{\Delta z} - \frac{[cov_j]_i - [cov_j]_{i-1}}{\Delta z} \right) \quad \text{Eq. 112}$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2 [cov_j]_i}{\partial z^2} = \frac{[cov_j]_{i+1} - 2[cov_j]_i + [cov_j]_{i-1}}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 113}$$

Par contre, lorsque  $z = \pm L$ , la diffusion ne se produit que dans un sens (Schéma 28) et est remplacée par la traversée de l'interface matrice époxy/air dans l'autre sens. Ainsi, il vient :

$$\frac{\partial^2 [\text{COV}_j]_i}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial [\text{COV}_j]_i}{\partial z} \right) \quad \text{avec } j = 1, 2 \text{ ou } 3 \quad \text{Eq. 114}$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2 [\text{COV}_j]_i}{\partial z^2} = \frac{1}{\Delta z} \left( -\beta_j \Delta z [\text{COV}_j]_i - \frac{[\text{COV}_j]_i - [\text{COV}_j]_{i-1}}{\Delta z} \right) \quad \text{Eq. 115}$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2 [\text{COV}_j]_i}{\partial z^2} = -\beta_j [\text{COV}_j]_i - \frac{[\text{COV}_j]_i - [\text{COV}_j]_{i-1}}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 116}$$

où  $\beta_j$  est le coefficient de traversée de l'interface matrice époxy/air c'est-à-dire le coefficient d'évaporation du COV considéré.

Les données expérimentales dont nous disposons dans cette étude (pertes de masse, épaisseur de couche superficielle non poreuse) sont suffisamment nombreuses pour déterminer les ordres de grandeur des coefficients de diffusion  $D_j$ , mais pas assez pour déterminer en plus les coefficients d'évaporation  $\beta_j$ . Pour simplifier cette étude, nous avons alors supposé que l'évaporation des fragments organiques était quasi-instantanée. Dans ce cas, en supposant que les produits volatils sont complètement dilués lorsqu'ils se retrouvent dans l'environnement de vieillissement, l'Eq. 115 peut être réécrite :

$$\frac{\partial^2 [\text{COV}_j]_i}{\partial z^2} = \frac{1}{\Delta z} \left[ -\frac{[\text{COV}_j]_i}{\Delta z} - \frac{[\text{COV}_j]_i - [\text{COV}_j]_{i-1}}{\Delta z} \right] \quad \text{Eq. 117}$$

$$\rightarrow \frac{\partial^2 [\text{COV}_j]_i}{\partial z^2} = \frac{-2[\text{COV}_j]_i + [\text{COV}_j]_{i-1}}{\Delta z^2} \quad \text{Eq. 118}$$

On s'intéresse ici à la modélisation des pertes de masse et de l'amorçage de la cavitation pour des températures supérieures à 170°C. En effet, comme cela a été vu précédemment, ce sont à ces températures que la thermolyse de la matrice époxy devient significative.

Rappelons que la cavitation apparaît lorsque la concentration en eau dans la matrice devient supérieure à sa concentration critique  $C_\infty$  qui dépend de trois paramètres : S, HR et  $p_v^{sat}$  :

$$C_\infty = S \times \frac{HR}{100} \times p_v^{sat} \quad \text{Eq. 119}$$

$p_v^{sat}$  obéit à une loi d'Arrhenius (Eq. 64) entre 5 et 100°C. Au-delà de 100°C,  $p_v^{sat}$  reste constante quelque soit la température ( $p_v^{sat} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).

Rappelons aussi que les matériaux composites sont vieillis dans une étuve ventilée contenant un volume d'air initialement prélevé à température ambiante (25°C) et contenant 50% d'humidité relative. Dans ces conditions environnementales, on a :

$$p_v^{sat} = 10^{11} \times \exp\left(\frac{-42000}{8,32 \times 298}\right) \quad \rightarrow \quad p_v^{sat} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ Pa} \quad \text{Eq. 120}$$

d'où :

$$p_v = \frac{50}{100} \times p_v^{sat} \quad \rightarrow \quad p_v = 2,2 \cdot 10^3 Pa \quad \text{Eq. 121}$$

Rappelons que  $p_v$  est le produit de la fraction molaire d'eau par la pression totale ( $10^5$  Pa) dans l'environnement d'exposition. Lorsque la température augmente pour atteindre  $100^\circ\text{C}$ , l'humidité relative diminue (l'air s'assèche en apparence) car la pression de vapeur saturante  $p_v^{sat}$  suit une loi d'Arrhenius. A  $100^\circ\text{C}$ , l'humidité relative dans l'étuve est donc :

$$\frac{HR}{100} = \frac{p_v}{p_v^{sat}} = 2,2\% \quad \text{Eq. 122}$$

Au-delà de  $100^\circ\text{C}$ ,  $p_v^{sat}$  reste constante ( $10^5$  Pa) donc l'humidité relative reste fixée à 2,2%. A partir de ce raisonnement, on peut maintenant calculer  $C_\infty$  aux températures de vieillissement étudiées, à partir de la loi suivante :

$$C_\infty = 3,6 \cdot 10^{-7} \times \frac{2,2}{100} \times \exp\left(\frac{46000}{RT}\right) \quad \text{Eq. 123}$$

Les valeurs de  $C_\infty$  calculées entre 160 et  $240^\circ\text{C}$  sont données au Tableau 55.

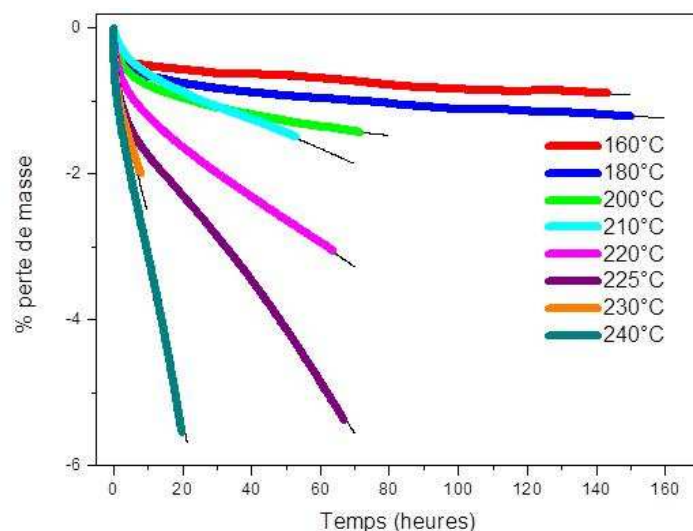
Température [ $^\circ\text{C}$ ]	$C_\infty$ [mol.L <sup>-1</sup> ]
160	$2,34 \cdot 10^{-3}$
180	$1,34 \cdot 10^{-3}$
200	$8,08 \cdot 10^{-4}$
210	$6,37 \cdot 10^{-4}$
220	$5,07 \cdot 10^{-4}$
230	$4,07 \cdot 10^{-4}$
240	$3,30 \cdot 10^{-4}$

**Tableau 55. Concentrations d'eau à l'équilibre dans 2,2% d'humidité relative entre 160 et  $240^\circ\text{C}$ .**

Dès lors, on dispose d'un critère de cavitation des joncs composites pendant leur vieillissement thermique. La cavitation apparaîtra lorsque la concentration en eau sera supérieure à la concentration à l'équilibre  $C_\infty$  à la température considérée.

## ii. Modélisation cinétique de la thermolyse des plaques épaisses

Les constantes de vitesse  $k_{0a}$ ,  $k_{0b}$  et  $k_{0c}$  ont été identifiées grâce aux pertes de masse des films minces de matrice NE29 pure sous azote. Le coefficient de diffusion de l'eau  $D_{H_2O}$  a été déterminé par des essais de sorption d'eau. On s'attachera donc ici à déterminer les valeurs des trois autres coefficients de diffusion  $D_{COVa}$ ,  $D_{COVb}$  et  $D_{COVc}$  des trois COVs : le MCP, le MA et le MNA. La Figure 99 présente quelques exemples de modélisation des pertes de masse de plaques épaisses de matrice NE29 pure sous azote entre 160 et  $240^\circ\text{C}$ .



**Figure 99. Courbes expérimentales (traits épais en couleur) et modélisées (traits fins noirs) des pertes de masse de plaques de matrice NE29 pure de 1 mm d'épaisseur sous azote entre 160 et 240°C.**

Le modèle cinétique permet donc d'identifier les coefficients de diffusion des trois COVs (MCP, MA et MNA). A titre d'exemple, à 200°C, les valeurs de ces coefficients sont :

$$D_{\text{COVa}} = 6,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{COVb}} = 9,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{et } D_{\text{COVc}} = 2,7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

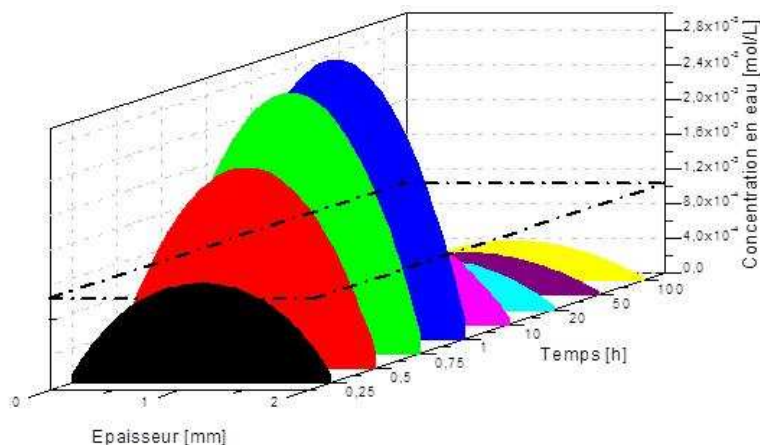
On voit que ces coefficients se classent dans l'ordre inverse de la masse (c'est-à-dire de la taille) des COVs. Ainsi, plus le COV est volumineux, plus sa diffusion dans la matrice époxy est difficile. Les paramètres d'Arrhenius des coefficients de diffusion sont reportés dans le Tableau 56.

	$E_a$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	$D_0$ [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$D_{\text{COVa}}$	5,9	$3,0 \cdot 10^{-10}$
$D_{\text{COVb}}$	87,8	$4,6 \cdot 10^{-3}$
$D_{\text{COVc}}$	178,1	$1,2 \cdot 10^6$

**Tableau 56. Paramètres d'Arrhenius des coefficients de diffusion du MCP, MA et MNA entre 160 et 240°C.**

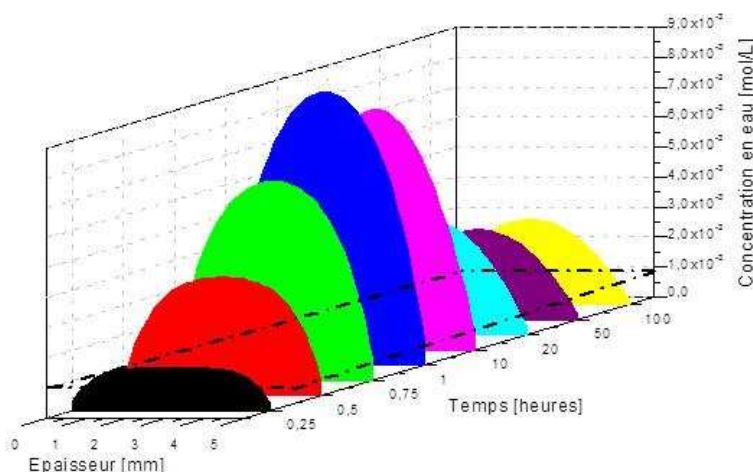
Rappelons que la diffusion de certains produits volatils (en particulier du MA) ne semble pas obéir à la loi de Fick (Chapitre IV). Mais les essais de sorption de MA ont été réalisés en immergeant les films minces de matrice NE29 pure dans des solutions pures de MA, c'est-à-dire à de très fortes concentrations. Cependant, ces derniers sont formés avec des faibles concentrations de MA générées par thermolyse de la matrice époxy. En effet, aux plus faibles concentrations de MA, la plastification du réseau époxy par le MA devrait disparaître.

A titre d'exemple, les Figures 100 à 102 présentent les profils de concentration dans l'épaisseur des fragments organiques formés au cours de la thermolyse à 200°C pour différentes épaisseurs de plaques de matrice NE29 pure. La Figure 100 présente les profils de concentration d'eau dans l'épaisseur d'une plaque de 2 mm d'épaisseur. Au cours du temps, la concentration augmente et dépasse l'épaisseur critique  $C_{\infty}$  au centre de la plaque, impliquant la formation de microcavités. Après environ une heure, celle-ci décroît pour repasser en dessous de la concentration critique, impliquant l'arrêt de la cavitation.



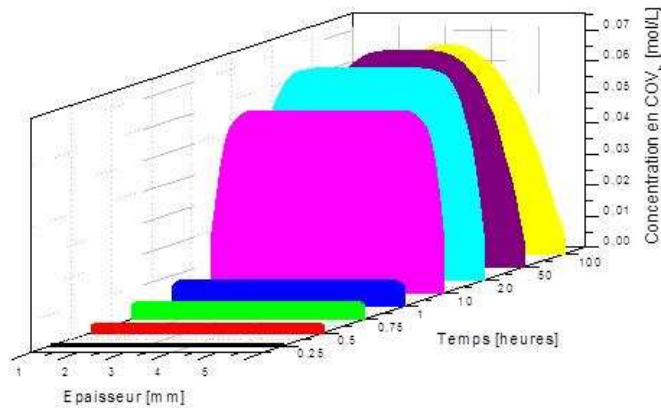
**Figure 100.** Evolution du profil de concentration d'eau dans une plaque de matrice NE29 pure de 2 mm d'épaisseur sous azote à 200°C. Les lignes en pointillés représentent la concentration critique  $C_{\infty}$  en eau ( $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à 200°C).

La Figure 101 présente les mêmes profils, mais pour une épaisseur de plaque de 5 mm. A cette épaisseur, quelque soit le temps, la concentration critique en eau est dépassée, les microcavités se forment donc pendant toute la durée du vieillissement (100 heures).



**Figure 101.** Evolution du profil de concentration d'eau dans une plaque de matrice NE29 pure de 5 mm d'épaisseur sous azote à 200°C. Les lignes en pointillés représentent la concentration critique  $C_{\infty}$  en eau ( $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à 200°C).

La Figure 102 présente les profils de concentration de MA dans une plaque de 5 mm d'épaisseur.

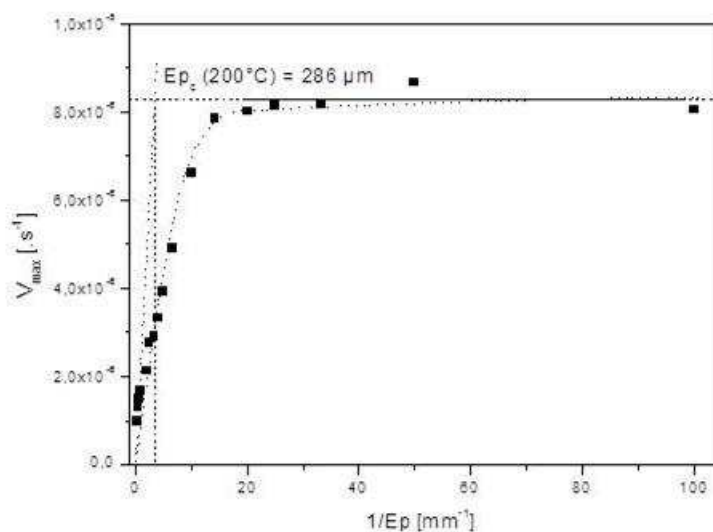


**Figure 102. Evolution du profil de concentration de MA (acide maléique) dans une plaque de matrice NE29 pure de 5 mm d'épaisseur sous azote à 200°C.**

On remarque que la concentration en MA est plus homogène au centre de la plaque que celle de l'eau. Au cours du temps, celle-ci augmente et devient plus importante au centre qu'aux extrémités : les profils de MA se creusent. Ce comportement provient du fait que la diffusion du MA est beaucoup plus lente que celle de l'eau dans la matrice époxy.

### iii. Epaisseur de couche non poreuse

Les vitesses maximales de perte de masse sous azote de films et plaques de matrice NE29 pure de différentes épaisseurs ont été déterminées graphiquement et tracées en fonction de l'inverse de l'épaisseur. La Figure 103 présente ces résultats à 200°C.



**Figure 103. Vitesse maximale de perte de masse en fonction de l'inverse de l'épaisseur de films et plaques de matrice NE29 pure sous azote à 200°C. Détermination de l'épaisseur critique  $E_{p_c}$ .**

L'épaisseur critique  $E_{p_c}$  peut être déterminée à partir de cette courbe. Elle correspond au point d'intersection entre la droite à l'origine et l'asymptote horizontale. Elle est d'environ 286  $\mu\text{m}$  à 200°C. En dessous de cette épaisseur critique  $E_{p_c}$ , la vitesse de perte de masse est maximale : les produits volatils formés s'évacuent rapidement du fait de la faible distance à parcourir pour atteindre la surface du film de matrice. Cependant, au-delà de  $E_{p_c}$ , la vitesse chute quand l'épaisseur augmente : les produits volatils formés ne traversent plus la totalité de l'épaisseur qui est devenue bien trop importante : ils restent piégés au centre de l'échantillon où ils conduisent à la cavitation.

Cette épaisseur calculée est bien inférieure à celle mesurée expérimentalement sur les échantillons de matrice NE29 pure de différentes épaisseurs en autoclave sous azote à la même température. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces différences. En autoclave, la pression imposée (comprise entre 1 et 5 bars) peut être supérieure à la pression atmosphérique que l'on retrouve dans le four de l'ATG. Cette pression peut agir sur la formation des microcavités et l'empêcher, ou du moins la freiner, d'où une cavitation plus tardive (ce qui peut être le cas du composite NE42 pendant sa mise en œuvre par pultrusion), ou apparaissant pour de plus grandes épaisseurs critiques. De plus, la mesure de l'épaisseur des films après vieillissement (pour déterminer les variations d'épaisseur dues à la cavitation) peut être parfois faussée. En effet, une épaisseur constante ne signifie pas forcément que la cavitation n'a pas commencé. Celle-ci peut avoir débuté mais sans pour autant entraîner le gonflement du film de résine, s'il s'agit du début de la cavitation. A ce propos, rappelons que lorsque la matrice époxy n'est pas complètement réticulée, un retrait chimique (de post-réticulation) intervient. Il est donc difficile de déterminer précisément le début de la cavitation à partir de simples mesures d'épaisseur. Pour conclure, l'expérience donne accès à une épaisseur critique dans le cas le plus pénalisant.

### 3. Thermolyse du matériau composite

Le modèle cinétique de thermolyse mis au point pour la matrice époxy pure va maintenant pouvoir être complexifié pour être appliqué au matériau composite. Toutes les équations différentielles précédentes (Eqs. 105 à 108) restent valides. Toutes les valeurs précédentes des paramètres cinétiques sont aussi valides excepté celles des coefficients de diffusion des COVs qui dépendent maintenant de l'orientation et de la fraction volumique des fibres de carbone. L'expression de Kondo [73] (Eq. 53) permettant de calculer le coefficient de diffusion d'un COV donné dans la direction transverse du matériau composite, connaissant sa valeur dans la matrice époxy pure, a été intégrée au modèle cinétique. :



On rappelle que pour le composite NE29, on a :

$$D_M^{NE29} = 6,7 \times D_c \quad \text{Eq. 124}$$

A partir du Tableau 56 et de l'Eq. 123, les coefficients de diffusion dans le composite NE29 ont été déterminés. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 57.

Température [°C]	$D_{COVa}$ [ $m^2.s^{-1}$ ]	$D_{COVb}$ [ $m^2.s^{-1}$ ]	$D_{COVc}$ [ $m^2.s^{-1}$ ]	$D_{H_2O}$ [ $m^2.s^{-1}$ ]
160	$8,7.10^{-12}$	$1,8.10^{-14}$	$6,0.10^{-17}$	$2,9.10^{-11}$
180	$9,3.10^{-12}$	$5,2.10^{-14}$	$5,4.10^{-16}$	$5,0.10^{-11}$
200	$1,0.10^{-11}$	$1,4.10^{-13}$	$4,0.10^{-15}$	$8,3.10^{-11}$
220	$1,1.10^{-11}$	$3,5.10^{-13}$	$2,5.10^{-14}$	$1,3.10^{-10}$

**Tableau 57. Coefficients de diffusion des COVs dans le composite NE29 entre 160 et 220°C.**

Les épaisseurs critiques ont ensuite été déterminées. A titre d'exemple, à 200°C, l' $E_{pc}$  du composite est de 80  $\mu m$ , c'est-à-dire bien inférieure à celle déterminée sur la matrice pure. Comme cela a été démontré au Chapitre IV, les coefficients de diffusion dans la matrice pure et dans le composite sont différents : ceux du composite sont largement plus faibles. Les produits volatils vont donc diffuser plus lentement vers l'extérieur et ainsi diminuer sensiblement la valeur de l'épaisseur de couche superficielle non poreuse du composite.

Dans le cas du composite (comme dans celui de la matrice pure), l'épaisseur critique calculée est inférieure à celle mesurée expérimentalement sur les micrographies des joncs vieillis. Là encore, la mesure expérimentale peut sembler approximative puisque les micrographies ne montrent qu'une section droite donnée dans la longueur du jonc et certaines cavités ne peuvent être observées par les techniques microscopiques courantes du fait de leur trop petite taille. Il apparaît donc plus judicieux de considérer l'épaisseur déterminée par le calcul comme se rapprochant de la réalité.

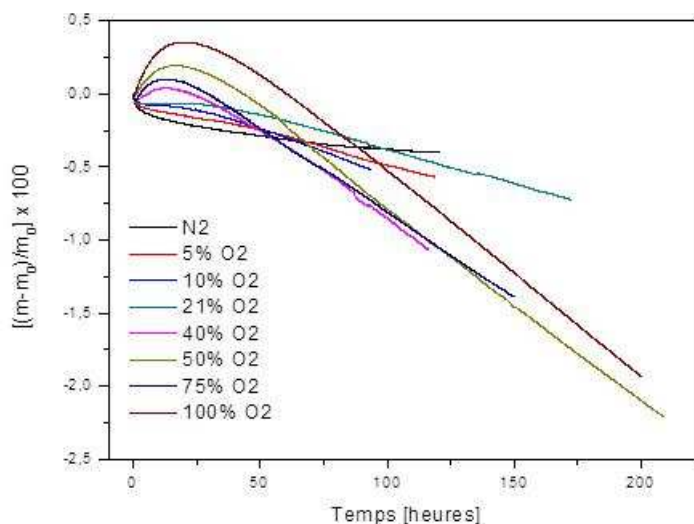
La thermolyse de la matrice est le mode de dégradation principal du composite NE29 pour des températures supérieures à 170°C. Cependant, il a été vu qu'au cours de son vieillissement thermique dans l'air, le composite NE42 subit une oxydation se manifestant par la formation d'une couche superficielle oxydée sur toute la périphérie du jonc et la pénétration de l'oxygène jusqu'au cœur du jonc par l'intermédiaire d'un réseau de fissures débouchantes. Il apparaît donc intéressant d'approfondir aussi ce mode de dégradation.

## 4. Thermo-oxydation de la matrice pure

### a. Pertes de masse des films minces sous différentes pressions partielles d'oxygène

Intéressons nous à présent à l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les vitesses de perte de masse. Pour cela, des essais gravimétriques ont été réalisés sous différentes pressions partielles d'oxygène comprises entre 0 et 100% de la pression atmosphérique entre 120 et 240°C.

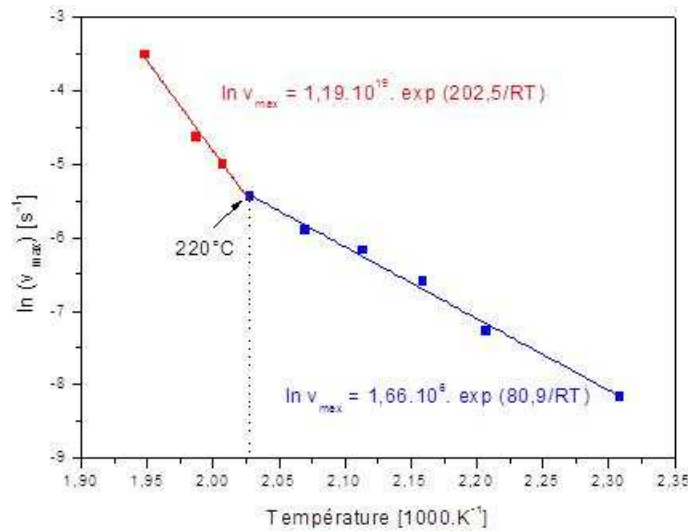
Afin de mettre clairement en évidence les effets de la pression d'oxygène sans interférer avec les effets de la température, des essais ont d'abord été réalisés à une température où la thermolyse est négligeable : 160°C. Les courbes gravimétriques obtenues à cette température sont présentées sur la Figure 104.



**Figure 104. Courbes cinétiques de perte de masse de films de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur à 160°C sous différentes pressions partielles d'oxygène comprises entre 0 et 100% de la pression atmosphérique.**

Les films de matrice NE29 pure subissent d'abord une prise de masse initiale dont la vitesse maximale est une fonction croissante de la pression d'oxygène. Cette prise de masse peut s'expliquer par l'incorporation de l'oxygène sur les chaînes macromoléculaires entraînant la formation de divers produits d'oxydation (carbonylés et hydroxylés). Mais, à terme, la génération de produits organiques volatils (sans doute par décomposition des hydroperoxydes) devient prépondérante et entraîne finalement une perte de masse. La vitesse maximale de perte de masse est aussi une fonction croissante de la pression d'oxygène.

Le graphe d'Arrhenius de la vitesse maximale de perte de masse de la matrice NE29 pure déterminée graphiquement entre 120 et 240°C dans l'air est présenté sur la Figure 105.

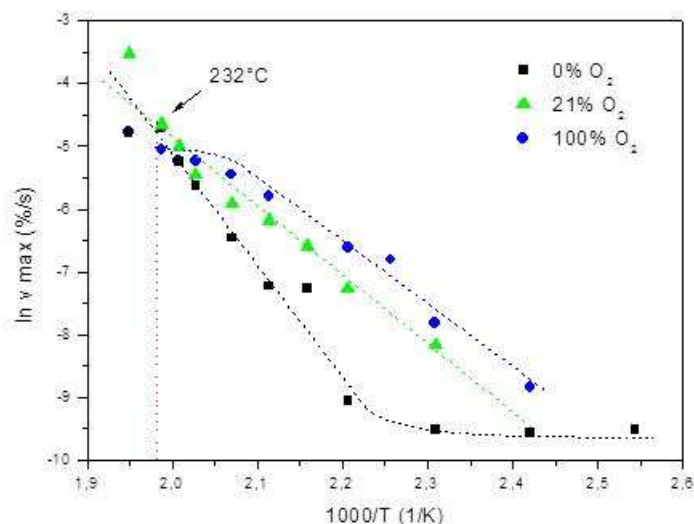


**Figure 105. Graphes d'Arrhenius de la vitesse maximale de perte de masse de films de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur dans l'air entre 140 et 240°C.**

Ce graphe se compose de deux droites de pentes différentes : l'une à basse température d'énergie d'activation de 81 kJ.mol<sup>-1</sup>, et l'autre à haute température d'énergie d'activation de 203 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ces deux régimes cinétiques sont séparés par une zone de transition relativement étroite centrée vers 220°C.

Les graphes d'Arrhenius de la vitesse maximale de perte de masse entre 120 et 240°C sous les pressions partielles de 0 et 100% de la pression atmosphérique ont été tracés sur la Figure 106.

On met ainsi en évidence que la droite à haute température est indépendante de la pression partielle d'oxygène et correspond au régime cinétique contrôlé par la thermolyse de la matrice époxy. Par déduction, la droite à basse température (dont la pente est différente en absence et en présence d'oxygène) correspond au régime cinétique contrôlé par la thermo-oxydation.



**Figure 106. Graphes d'Arrhenius de la vitesse maximale de perte de masse de films de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur sous 0%, 21% et 100% de la pression atmosphérique entre 140 et 240°C.**

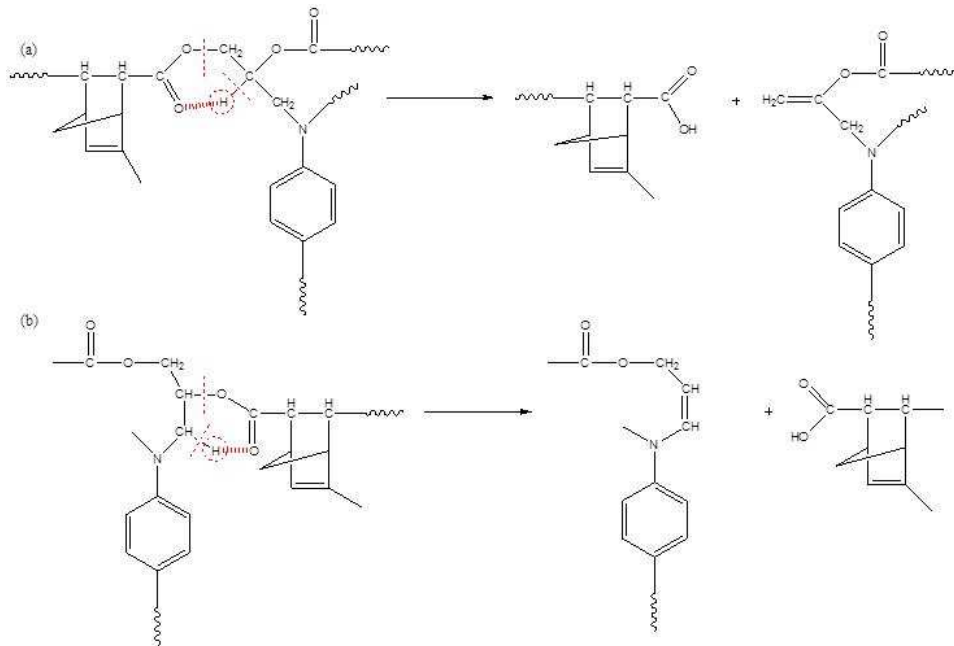
Les pentes (donc les énergies d'activation) sous air et oxygène pur sont quasi égales. Le Tableau 58 rassemble les valeurs des paramètres d'Arrhenius déterminés graphiquement.

Atmosphère	$E_v$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	$v_0$ [L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Azote pur (entre 180 et 240°C)	122	$5,4.10^{10}$
Air (entre 160 et 220°C)	84	$6,4.10^6$
Oxygène pur (entre 160 et 220°C)	83	$7,9.10^6$

**Tableau 58. Paramètres d'Arrhenius (énergie d'activation et facteur pré-exponentiel) de la vitesse maximale de perte de masse.**

L'énergie d'activation de la thermolyse ( $\sim 120$  kJ.mol<sup>-1</sup>) est supérieure à celle de la thermo-oxydation ( $\sim 80$  kJ.mol<sup>-1</sup>). On remarque qu'à forte pression partielle d'oxygène (100% de la pression atmosphérique), la zone de transition entre les deux régimes cinétiques est plus large et s'étale sur 20°C (typiquement entre 190 et 210°C).

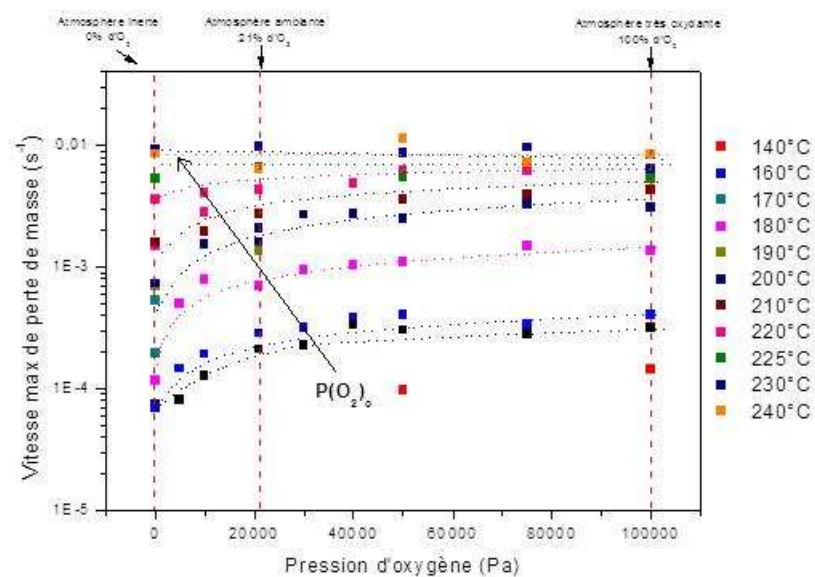
Nous avons expliqué précédemment que la décomposition des esters est amorcée vers 200°C. Or, en présence d'oxygène, certains groupes sont oxydables, notamment les groupes CH en position  $\alpha$  des esters. La thermolyse entraîne la décomposition des groupes esters donc la suppression de certains groupes oxydables (Schéma 29).



**Schéma 29. Décomposition du groupe ester et formation d'extrémités de chaîne acide. Cette décomposition peut se produire en deux positions (a) et (b) de la chaîne élastiquement active et entraîne la disparition de deux groupes CH facilement oxydables.**

Ainsi, la thermolyse freine la thermo-oxydation. Il s'agit d'un effet antagoniste de la thermolyse, qui « inhibe » la thermo-oxydation. On s'attend à ce que cet effet soit plus marqué à plus forte pression partielle d'oxygène. Il serait ainsi responsable de l'élargissement de la zone de transition entre les deux régimes cinétiques vers 200°C.

La Figure 107 présente l'effet de la pression partielle d'oxygène sur la vitesse maximale de perte de masse à différentes températures.



**Figure 107. Influence de la pression partielle d'oxygène et de la température sur la vitesse maximale de perte de masse de films de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur.**

A partir de ces courbes, on remarque que la vitesse de dégradation est une fonction croissante de la température et de la pression partielle d'oxygène. Les courbes ont une allure hyperbolique et semblent tendre vers une valeur asymptotique lorsque la pression d'oxygène dépasse une valeur critique  $P_{(O_2)c}$  correspondant au régime cinétique en excès d'oxygène.

On va s'intéresser à présent uniquement au processus de thermo-oxydation. Afin de s'affranchir des effets de la thermolyse, on va retrancher la contribution de la thermolyse sur les courbes de perte de masse obtenues sous différentes pressions partielles d'oxygène. Pour ce faire, on va se placer en dessous de la zone de transition entre les deux régimes cinétiques de thermolyse et de thermo-oxydation ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) et considérer que les effets de la thermolyse et de la thermo-oxydation sont simplement additifs :

$$\left| \frac{\Delta m}{m_0} \right|_G = \left| \frac{\Delta m}{m_0} \right|_{\text{thermolyse}} + \left| \frac{\Delta m}{m_0} \right|_{\text{oxydation}} \quad \rightarrow \quad \left| \frac{\Delta m}{m_0} \right|_{\text{oxydation}} = \left| \frac{\Delta m}{m_0} \right|_G - \left| \frac{\Delta m}{m_0} \right|_{\text{thermolyse}} \quad \text{Eq. 125}$$

Cette hypothèse se justifie par le fait que la thermolyse de la matrice époxy n'est pas un processus radicalaire.

Ainsi il vient,

$$\left| \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \right|_{\text{oxydation}} = \left| \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \right|_G - \left| \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \right|_{\text{thermolyse}} \quad \text{Eq. 126}$$

La Figure 108 présente la variation de la vitesse maximale de perte de masse (due aux seuls effets de la thermo-oxydation) en fonction de la pression partielle d'oxygène entre 160 et 200°C.

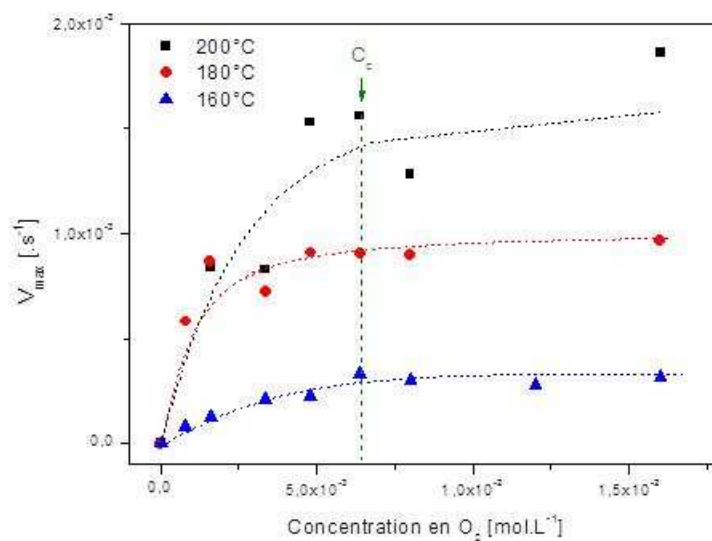


Figure 108. Influence de la pression partielle d'oxygène et de la température sur la vitesse maximale de perte de masse de films de matrice NE29 pure de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La contribution de la thermolyse a été supprimée comme indiqué dans l'Eq. 126.

On remarque que la vitesse maximale de perte de masse sous azote est bien nulle. Entre 160 et 200°C, l'excès d'oxygène est atteint vers  $P_{(O_2)_c} \sim 4 \cdot 10^4$  Pa, c'est-à-dire vers  $C_c \sim 6,4 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

### b. Effet de la température sur la vitesse de perte de masse

Les courbes gravimétriques de films minces de matrice NE29 pure dans l'air entre 140 et 220°C sont présentées sur la Figure 109. A 160°C, la vitesse maximale de perte de masse est quasi-nulle, mais celle-ci augmente rapidement avec la température.

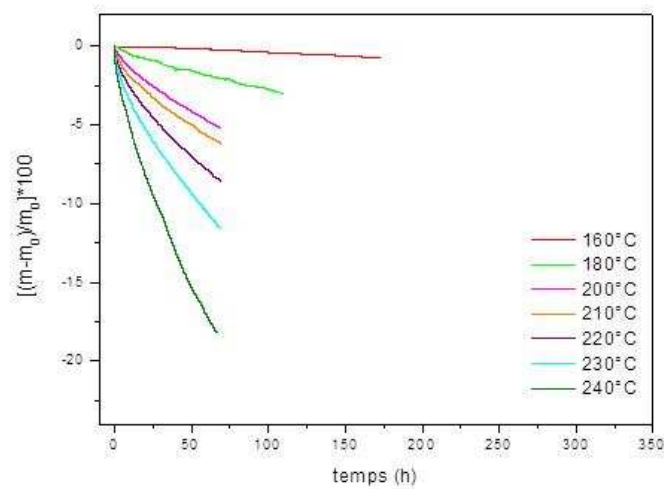


Figure 109. Courbes cinétiques de perte de masse de films de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur dans l'air entre 160 et 240°C.

Sous oxygène pur, on observe d'abord une prise de masse avant une perte de masse (Figure 110).

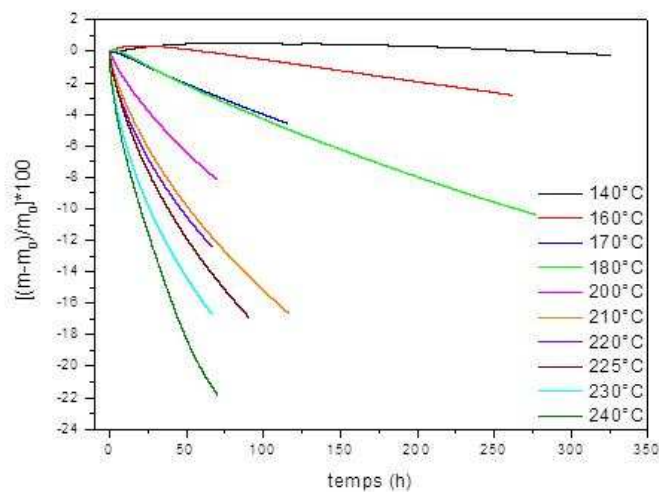


Figure 110. Courbes cinétiques de perte de masse de films de matrice NE29 pure de 200 µm d'épaisseur dans l'oxygène pur entre 140 et 240°C.

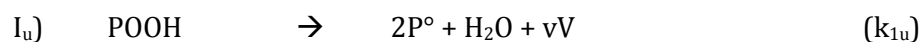
Cette prise de masse correspond à l'incorporation de l'oxygène sur les chaînes macromoléculaires. Elle est favorisée à basse température où la vitesse de décomposition des hydroperoxydes (qui est la principale source de produits volatils) est très faible. Rappelons que la décomposition des hydroperoxydes est thermo-activée : d'énergie d'activation de la constante de vitesse correspondante est comprise entre 80 (décomposition bimoléculaire) et 140 kJ.mol<sup>-1</sup> (décomposition unimoléculaire). Ainsi, à haute température, la décomposition des hydroperoxydes sera beaucoup plus importante et elle favorisera la perte de masse.

### c. Modélisation cinétique de la thermo-oxydation

De manière générale, les essais gravimétriques montrent que de petites espèces volatiles sont formées pendant le vieillissement thermique des matériaux polymères, et que cette perte de masse l'emporte largement sur la prise de masse (par incorporation d'oxygène) à plus ou moins long terme. L'hypothèse la plus réaliste consiste à considérer que ces petites molécules V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> ... de masses molaires respectives M<sub>V1</sub>, M<sub>V2</sub>, M<sub>V3</sub> ... sont formées avec des rendements respectifs v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>, v<sub>3</sub> ... par coupure β des radicaux alkoxyles (PO°) dans les étapes d'amorçage. On peut les assimiler, en première approximation, à une « molécule moyenne » de masse molaire M<sub>V</sub>, formée avec un rendement v, telle que :

$$vM_V = \sum_i v_i M_{v_i} \quad \text{et} \quad v = \sum_i v_i \quad \text{Eq. 127}$$

Dans ce cas, les réactions d'amorçage (décomposition des hydroperoxydes) peuvent être écrites :



D'une manière générale, pour les polymères hydrocarbonés le principal mécanisme d'amorçage à des températures inférieures à 250°C est la décomposition bimoléculaire des POOH (Ib) [26, 28, 43, 44, 142]. Dans ce cas, la vitesse d'oxydation à l'état stationnaire s'écrit [143] :

$$r_{O_2} = 2r_0 \frac{\beta C}{1+\beta C} \left( 1 - \frac{\beta C}{2(1+\beta C)} \right) \quad \text{Eq. 128}$$

avec r<sub>0</sub> la vitesse maximale d'oxydation (en excès d'oxygène) telle que  $r_0 = \frac{k_3^2 [PH]^2}{4k_6}$ , β un paramètre cinétique tel que :  $\beta = \frac{k_6 k_2}{k_5 k_3 [PH]}$  et C la concentration d'oxygène.

Les vitesses d'émission des produits volatils s'écrivent :



$$\frac{d[V]}{dt} = \nu k_1 [POOH]^2 \quad \text{Eq. 129}$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 [POOH]^2 \quad \text{Eq. 130}$$

Or, on sait par ailleurs que, à l'état stationnaire :

$$[POOH] = \frac{k_3 [PH]^{1/2} \left( \frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^{1/2}}{2(k_6 k_{1b})^{1/2}} \quad \text{Eq. 131}$$

Il vient donc :

$$\frac{d[V]}{dt} = \frac{\nu k_3^2 [PH]^2}{4k_6} \frac{\beta C}{1+\beta C} = \nu r_0 \frac{\beta C}{1+\beta C} \quad \text{Eq. 132}$$

Et :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = r_0 \frac{\beta C}{1+\beta C} \quad \text{Eq. 133}$$

La variation de masse totale du polymère s'exprime alors comme un simple bilan entre la prise de masse par incorporation d'oxygène et la perte de masse par émission des différentes espèces volatiles, c'est-à-dire :

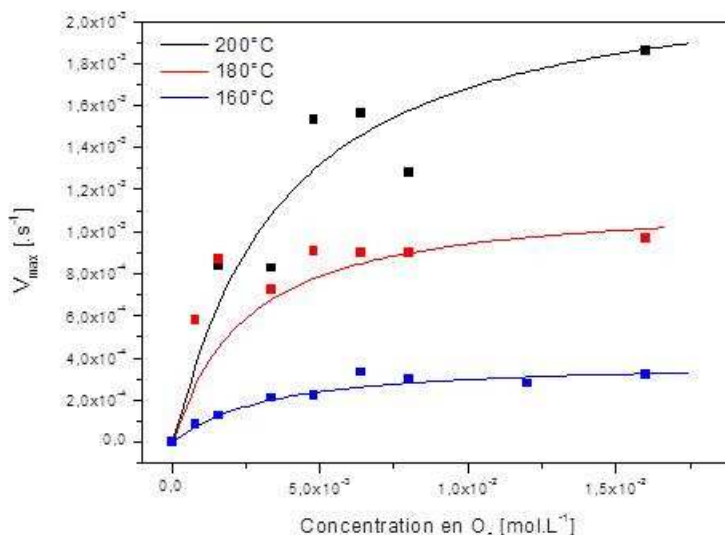
$$V_m = \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = \frac{32}{\rho_0} r_{O_2} - \frac{M_v}{\rho_0} \frac{d[V]}{dt} - \frac{18}{\rho_0} \frac{d[H_2O]}{dt} \quad \text{Eq. 134}$$

$$\rightarrow V_m = \frac{r_0}{\rho_0} \left\{ (46 - \nu M_v) \frac{\beta C}{1+\beta C} - 32 \left( \frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^2 \right\} \quad \text{Eq. 135}$$

$$\rightarrow V_m = \frac{r_0}{\rho_0} \left\{ \frac{\beta C}{1+\beta C} \left[ 46 - \nu M_v - 32 \left( \frac{\beta C}{1+\beta C} \right) \right] \right\} \quad \text{Eq. 136}$$

On peut tracer la vitesse maximale de perte de masse (en valeur absolue) en fonction de la concentration en oxygène. Rappelons que cette dernière est calculée en utilisant la loi de Henry (Eq. 20 page 30) et les valeurs du coefficient de solubilité d'oxygène issues de la littérature [1]. Les points expérimentaux et calculés à partir de l'Eq. 136 sont présentés sur la Figure 111.

Le paramètre lié au produit volatil formé  $\nu M_v$  a été fixé à 70 g.mol<sup>-1</sup> (une valeur courante pour les matrices époxy) quelque soit la température. Les valeurs des paramètres  $r_0$  et  $\beta$  ont été déterminées entre 160 et 200°C par une méthode d'optimisation basée sur les moindres carrés. Elles sont rapportées dans le Tableau 59.



**Figure 111.** Courbes expérimentales (points) et modélisées (traits) de la vitesse de perte de masse de films minces de matrice NE29 pure de 200  $\mu\text{m}$  en fonction de la concentration en oxygène entre 160 et 200°C. Les effets de la thermolyse ont été supprimés comme indiqué dans l'Eq. 125.

Température [°C]	$r_0$ [mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L.mol <sup>-1</sup> ]
160	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^2$
180	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^2$
200	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^2$

**Tableau 59.** Vitesse maximale d'oxydation  $r_0$  (en excès d'oxygène) et paramètre cinétique  $\beta$  calculés pour la matrice NE29 pure entre 160 et 200°C.

Elles peuvent être discutées et comparées avec les valeurs rapportées pour d'autres polymères hydrocarbonés dans la littérature (Tableau 60).  $r_0$  est la vitesse maximale d'oxydation (en excès d'oxygène). Celle-ci augmente avec la température.

Polymère	$r_0$ [mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	$\beta$ [L.mol <sup>-1</sup> ]	Référence bibliographique
Polyéthylène	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^2$	Khelidj et al. [42]
Polyamide 6-6	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^3$	El Mazry et al. [144]
Epoxy-diamine	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^2$	Colin [1]

**Tableau 60.** Vitesse maximale d'oxydation  $r_0$  (en excès d'oxygène) et paramètre cinétique  $\beta$  à 180°C de quelques polymères hydrocarbonés.

Entre 160 et 200°C, on aurait le classement suivant pour  $r_0$  :

Epoxy-anhydride > Polyéthylène > Polyamide 6-6 > Epoxy-diamine

Ainsi, en excès d'oxygène, la matrice époxy-anhydride s'oxyde largement plus vite que la résine époxy-diamine. Entre ces deux extrêmes, on retrouve le PE et le PA 6-6, qui sont tous les deux moins oxydables que l'époxy-anhydride, mais plus oxydables que l'époxy-diamine. Le paramètre cinétique  $\beta$  ne dépend pas (ou peu) de la température. La connaissance de ce

paramètre nous permet de calculer la concentration critique d'oxygène au-delà de laquelle se situe l'excès d'oxygène. Elle s'exprime par la relation suivante [143] :

$$[O_2]_c \sim \frac{3}{\beta} \quad \text{Eq. 137}$$

$$\rightarrow [O_2]_c \sim 3 \frac{k_5 k_3 [PH]}{k_6 k_2} \quad \text{Eq. 138}$$

Enfin, la pression critique d'oxygène  $P_{O_{2c}}$  s'exprime par :

$$P_{O_{2c}} = \frac{[O_2]_c}{S_{O_2}} \quad \text{Eq. 139}$$

avec  $S_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  pour la matrice époxy [1].

Les valeurs de la concentration critique en oxygène calculées dans cette étude sont reportées dans le Tableau 61 et sont comparées aux valeurs déterminées pour d'autres polymères hydrocarbonés dans la littérature dans le Tableau 62.

Température [°C]	$[O_2]_c$ [mol. L <sup>-1</sup> ]	$P_{O_{2c}}$ [bar]
160	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$
180	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$
200	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$

Tableau 61. Concentration et pression critique d'oxygène pour la matrice NE29 pure entre 160 et 200°C.

Polymère	$[O_2]_c$ [mol.L <sup>-1</sup> ]	$P_{O_{2c}}$ [bar]	Référence bibliographique
Polyéthylène	$2,3 \cdot 10^{-2}$	12,5	Khelidj et al. [42]
Polyamide 6-6	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,0	El Mazry et al. [144]
Epoxy-diamine	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,1	Colin [1]

Tableau 62. Concentration et pression critique d'oxygène à 180°C de quelques polymères hydrocarbonés.

Entre 160 et 200°C, on aurait le classement suivant pour  $P_{O_{2c}}$  :

$$\text{Epoxy-anhydride} < \text{Polyamide 6-6} < \text{Epoxy-diamine} < \text{Polyéthylène}$$

Ainsi, la matrice époxy-anhydride atteint le régime cinétique en excès d'oxygène à une pression d'oxygène largement inférieure à celle du polyéthylène. Entre ces deux extrêmes, on retrouve le PA 6-6 et l'époxy-diamine.

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle cinétique numérique, constitué de plusieurs équations différentielles, a été présenté et appliqué au vieillissement thermique de la matrice NE29

sous azote entre 160 et 240°C. Il a été utilisé pour prédire les pertes de masse de films et de plaques de matrice pure de différentes épaisseurs. Ces prédictions ont permis d'accéder aux épaisseurs critiques au delà de laquelle la cavitation apparaît. Il donne également accès au profil de concentration des produits volatils (dont de l'eau) dans l'épaisseur de l'échantillon. La prise en compte de la tortuosité des fibres a permis de déterminer l'épaisseur critique dans le jonc composite. Il s'agit de résultats originaux que l'on ne trouve pas dans la littérature. Malheureusement, si ce modèle donne accès à l'amorçage de la cavitation, il ne permet pas de déterminer l'avancement de la cavitation (en particulier le taux de porosités) dans le jonc composite.

Certains auteurs ont démontré que la formation des microcavités est due à un scénario très complexe [145-147] couplant des processus chimiques, physiques et mécaniques. Ainsi, il ne peut pas être modélisé avec un modèle purement chimique.

Un modèle cinétique analytique a également été présenté et appliqué au vieillissement thermo-oxydant de la matrice NE29 sous différentes pressions partielles d'oxygène entre 160 et 200°C. Il prédit la vitesse maximale d'oxydation (en excès d'oxygène) et les concentration et pression critiques d'oxygène.

L'analyse de l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement thermique du jonc composite fera l'objet du Chapitre VI.

# Chapitre VI. Conséquences de la thermolyse sur les propriétés mécaniques. Relations structure - propriétés

---

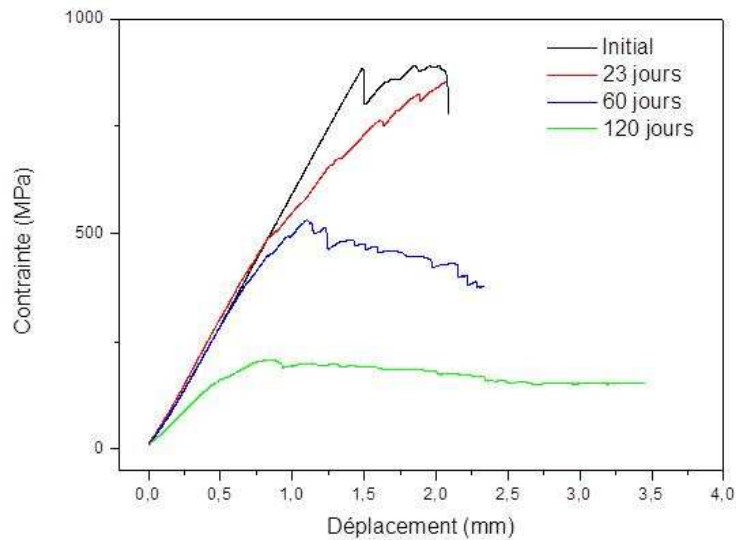
## 1. Introduction

Après avoir mis en évidence l'endommagement et modélisé la cinétique de vieillissement thermique de la matrice époxy, ce dernier chapitre est consacré à l'étude des conséquences de l'endommagement sur les propriétés mécaniques des joncs composites. Dans une première partie, nous nous intéresserons aux conséquences de la cavitation de la matrice NE29 sur les propriétés élastiques et à rupture des joncs composites. Nous établirons des relations structure/propriétés. Nous tenterons de définir un critère d'endommagement critique qui sera intégré au modèle cinétique déjà construit pour prédire la durée de vie du composite NE29. Cet « étage mécanique » sera ajouté à l' « étage chimique » déjà réalisé dans le chapitre précédent en vue de constituer un modèle général de prédiction de la durée de vie. Dans une seconde partie, nous regarderons dans quelle mesure cette approche, développée pour le composite NE29, est applicable au composite NE42.

## 2. Propriétés mécaniques du composite NE29

Des exemples de courbes contrainte-déplacement du composite NE29, déterminées par flexion trois points avant et après vieillissement dans l'air à 220°C, sont présentées sur la Figure 112. On constate que, dans tous les cas, le jonc présente un comportement de type fragile, c'est à-dire qu'il rompt sans aucune déformation plastique apparente. De plus, on note que la thermolyse entraîne une diminution des propriétés élastiques et à rupture du jonc.

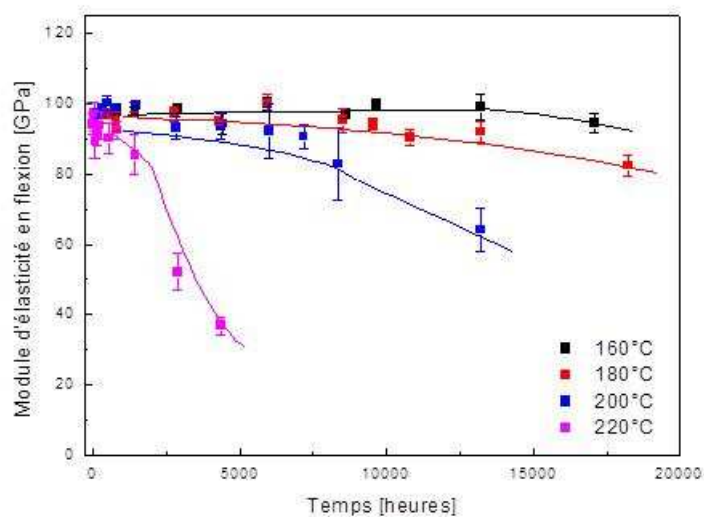
Par la suite, une attention particulière a été portée à l'évolution de deux grandeurs mécaniques avec le temps d'exposition : le module d'élasticité  $E$  et la contrainte à rupture en flexion  $\sigma_R$ .



**Figure 112. Exemples de courbes contrainte-déplacement en flexion 3 points avant et après 23, 60 et 120 jours de vieillissement du composite NE29 dans l'air à 220°C.**

**a. Evolution du module d'élasticité en flexion  $E$**

La Figure 113 présente l'évolution du module d'élasticité en flexion du composite NE29 au cours du vieillissement thermique entre 160 et 220°C dans l'air. Celui-ci présente une période d'induction qui diminue avec la température. A 220°C, le module chute dès les tous premiers temps de vieillissement pour atteindre moins de 40 GPa après 5000 heures (208 jours). A 160°C, la chute est beaucoup plus lente : après 17000 heures (708 jours) le module est d'environ 90 MPa. La chute de module est donc thermiquement activée.



**Figure 113. Evolution du module en flexion du composite NE29 dans l'air entre 160 et 220°C.**

Les valeurs du temps d'induction et de la vitesse maximale de chute du module en sont rapportées dans le Tableau 63.

Température [°C]	Temps d'induction [h]	$V_{max}$ [MPa.h <sup>-1</sup> ]
160	7170	-1,2
180	4000	-1,89
200	2000	-3,84
220	200	-23,1

Tableau 63. Période d'induction  $t_i$  et la vitesse maximale  $V_{max}$  de chute du module de flexion dans l'air entre 160 et 220°C.

### b. Evolution de la contrainte à la rupture $\sigma_R$

Les courbes d'évolution de la contrainte à la rupture présentent une allure différente de celle observée pour le module (Figure 114).

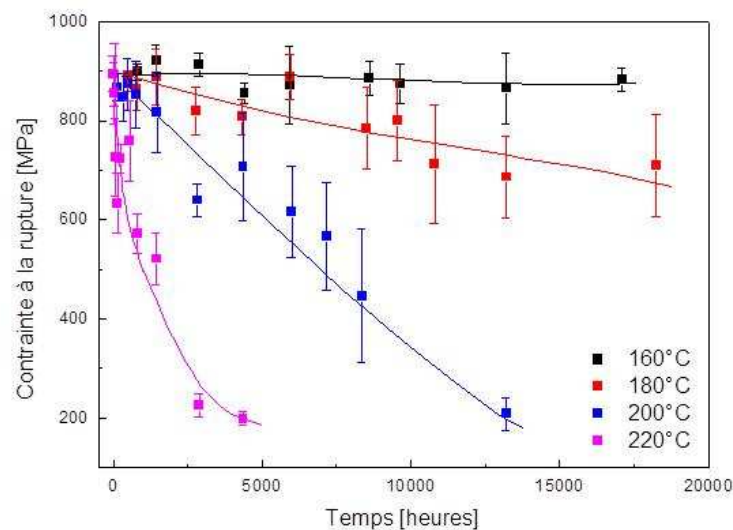


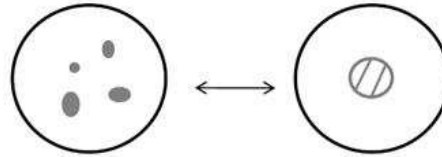
Figure 114. Evolution de la contrainte à la rupture du composite NE29 dans l'air entre 160 et 220°C.

La contrainte ne semble pas présenter de période d'induction, mais plutôt une chute continue au cours du temps. Cette chute est plus rapide à haute température. Elle est donc, elle, aussi, thermiquement activée. A 220°C la contrainte est de 200 MPa après 5000 heures (208 jours) de vieillissement. A 160°C on n'observe pas de diminution nette de celle-ci.

### c. Influence de la taille de l'endommagement sur les propriétés mécaniques

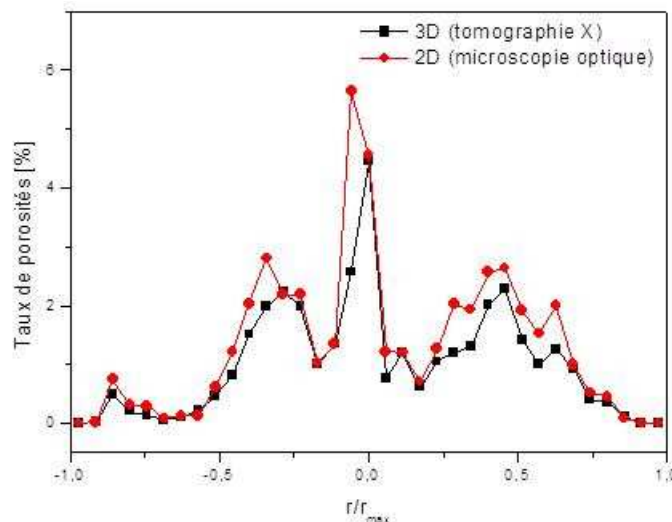
Afin d'établir une relation entre l'endommagement généré par thermolyse dans le cœur du jonc et ces deux propriétés (contrainte à la rupture et module de flexion), on s'est efforcé de rechercher des critères d'endommagement qui restent relativement simples d'emploi, mais aussi faciles d'accès par l'expérience. Pour faciliter cette recherche, deux hypothèses ont été émises :

1) On a supposé que l'ensemble des microcavités et des larges fissures apparentes pouvait être concentré en un disque au centre du jonc, de façon à constituer un endommagement unique et équivalent (Schéma 30).



**Schéma 30. Schématisation d'une coupe radiale du composite NE29 après vieillissement. Définition d'un endommagement unique et équivalent au centre du jonc.**

Cette hypothèse a été confirmée par les analyses de clichés de tomographie X et de microscopie optique réalisés sur le composite NE29 avant et après vieillissement thermique (Chapitre IV, Figure 51). Ces analyses ont permis de tracer la variation du profil du taux de porosités dans le diamètre (Figure 115). Les porosités sont principalement situées au centre du jonc.



**Figure 115. Distribution du taux de porosités dans le diamètre du composite NE29 non vieilli. Comparaison entre deux méthodes d'analyse de l'endommagement: tomographie X et microscopie optique.**

Remarquons tout d'abord que les deux méthodes conduisent au même profil du taux de porosités, justifiant l'utilisation de la microscopie optique tout au long de cette étude plutôt que la tomographie X, méthode plus lourde à mettre en œuvre et plus onéreuse, mais non destructive (donc non susceptible de modifier l'état d'endommagement du matériau) que la microscopie optique. De plus, on remarque que le taux de porosités est maximum au centre de l'échantillon et décroît vers la périphérie. On peut donc assimiler l'ensemble des porosités



en une porosité unique localisée au centre du jonc dont la surface présente une aire équivalente.

2) De plus, la tomographie X a révélé que les microcavités forment de longs microcanaux parallèles aux fibres (Chapitre IV). On a donc choisi, comme endommagement équivalent, un trou cylindrique continu sur toute la longueur du jonc. Autrement dit, on a supposé que le jonc vieilli est équivalent à un tube creux de diamètre intérieur  $r_p$  et de diamètre extérieur  $r$ .

En partant de ces deux hypothèses on a pu relier la taille  $r_p$  de l'endommagement équivalent au taux de porosité  $X_p$ . En effet, on sait que les aires de la surface totale  $S$  et la surface endommagée  $S_p$  de la coupe radiale du jonc s'écrivent respectivement :

$$S = \pi r^2 \quad \text{et} \quad S_p = \pi r_p^2 \quad \text{Eq. 140}$$

Sachant aussi que  $X_p$  s'écrit :

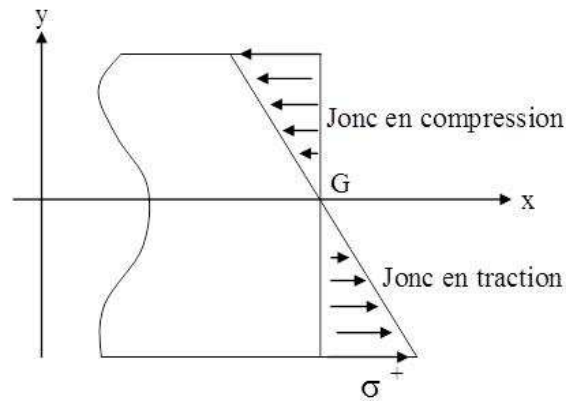
$$X_p = \frac{S_p}{S} = \left(\frac{r_p}{r}\right)^2 \quad \text{Eq. 141}$$

il vient finalement :

$$r_p = r \times X_p^{1/2} \quad \text{Eq. 142}$$

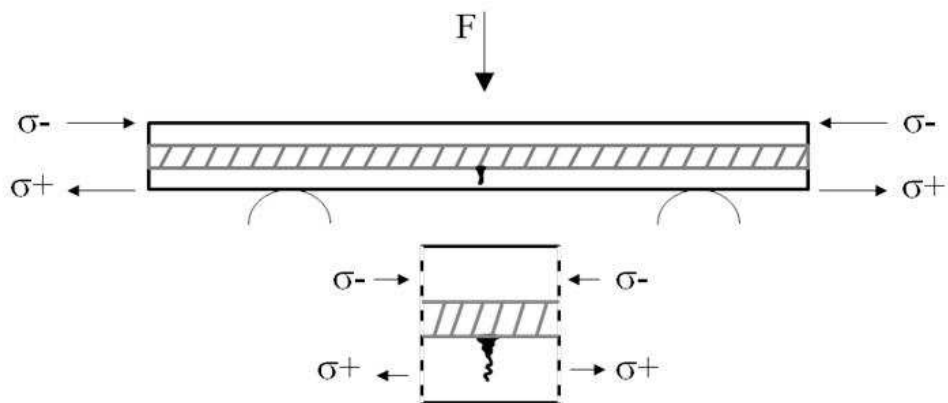
Pour établir une relation entre le taux de porosités  $X_p$  et les propriétés mécaniques du jonc, une dernière hypothèse a été émise :

3) On a considéré que le jonc composite était un milieu homogène et isotrope transverse. Ainsi, dans le cas d'une flexion plane simple, les contraintes se réduisent essentiellement à des contraintes normales  $\sigma_x$  puisque les contraintes de cisaillement  $\tau_{xy}$  sont négligeables. Les contraintes sont nulles au niveau de la fibre neutre et maximales dans les couches superficielles du jonc. De plus, le matériau possède les mêmes propriétés élastiques en traction et en compression, donc la loi de Hooke s'applique (Schéma 31). Ce type de simplifications est tout à fait courant, dans le cas des matériaux composites unidirectionnels [148].



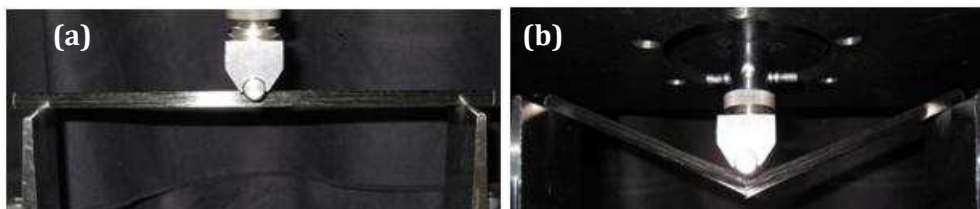
**Schéma 31. Contrainte normale  $\sigma_x$  en un point de la section droite du jonc.**

Dans ces conditions, on s'attend à ce que les fissures s'amorcent (sur la surface interne) et se propagent dans la paroi inférieure sollicitée en traction pour entraîner la rupture du jonc, comme schématisé sur le Schéma 32.



**Schéma 32. Schématisation de la propagation des fissures dans la paroi inférieure du composite NE29 vieilli lors d'un essai de flexion 3 points.**

C'est bien ce que l'on observe expérimentalement (Figure 116).



**Figure 116. Composite NE29 au début (a) et en fin d'un essai de flexion 3 points (b).**

Pendant l'essai de flexion, les fissures s'amorcent dans la partie inférieure du jonc sollicitée en traction, probablement dans les régions les plus peuplées en microcavités (qui constituent alors des zones de concentration de contraintes). Ces fissures se propagent ensuite dans la matrice et les interfaces fibre/matrice dans la direction transverse aux fibres, désolidarisant

localement ces dernières les unes des autres. En fin d'essai, les fibres se plient sans se rompre sous l'effet du chargement mécanique (Figure 116(b)).

Pour relier le module d'élasticité  $E$  au taux de porosités  $X_p$ , on est donc parti de la loi de Hooke. Suite à l'hypothèse (3), elle s'écrit :

$$\sigma_x = E \varepsilon_x = \frac{E y}{\rho} \quad \text{Eq. 143}$$

où  $\sigma_x$  est la contrainte normale en un point de la section droite considérée,  $y$  est la distance entre ce point et le plan moyen passant par G (Schéma 31), et  $\rho$  est une rotation unitaire de la section droite.

La contrainte globale  $\sigma$  produite par le moment fléchissant  $M$  s'obtient en faisant la somme des moments par rapport à l'axe neutre de la section droite, d'où :

$$M = \int_S (\sigma_x dS) dy = \frac{E}{\rho} \int_S y^2 dS = \frac{E I_{Gz}}{\rho} \quad \text{Eq. 144}$$

où  $I_{Gz}$  est le moment quadratique de la section droite par rapport à l'axe (Gz) :

$$I_{Gz} = \int_S y^2 dS \quad \text{Eq. 145}$$

Si le jonc était exempt de toute microcavité ( $X_p = 0$ ), il présenterait un module d'élasticité  $E_0$  et les moments quadratique et fléchissant s'écriraient respectivement :

$$I_{Gz} = \frac{\pi r^4}{4} \quad \text{Eq. 146}$$

et

$$M = \frac{E \pi r^4}{4 \rho} \quad \text{Eq. 147}$$

Malheureusement, le jonc est déjà endommagé en sortie de fabrication et cet endommagement ne cesse d'augmenter au cours du vieillissement thermique. Le module d'élasticité apparent du jonc  $E$  est donc une fonction décroissante de la taille  $r_p$  de l'endommagement.

Les moments quadratique et fléchissant s'écrivent donc :

$$I_{Gz} = \frac{\pi(r^4 - r_p^4)}{4} \quad \text{Eq. 148}$$

et

$$M = \frac{E_0 \pi (r^4 - r_p^4)}{4\rho} \quad \text{Eq. 149}$$

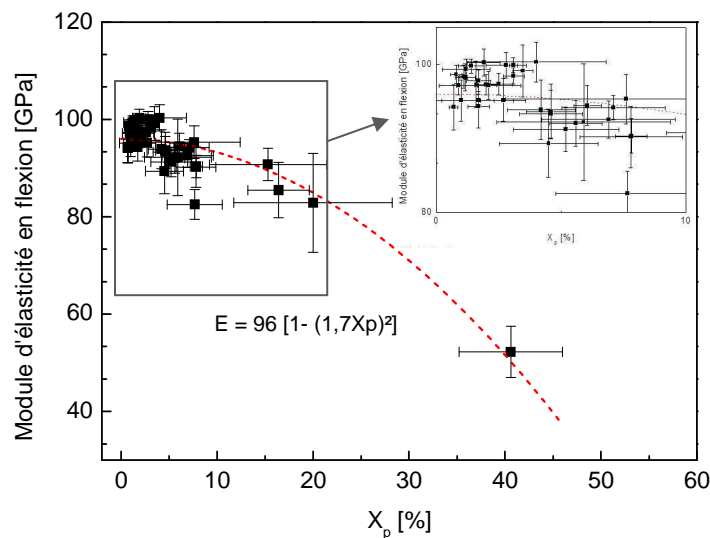
En égalisant les Eqs. 147 et 149, il vient :

$$E = E_0 \frac{r^4 - r_p^4}{r^4} \quad \text{Eq. 150}$$

d'où

$$E = E_0 (1 - X_p^2) \quad \text{Eq. 151}$$

D'après cette dernière équation, si le module local  $E_0$  n'est pas affecté par la thermolyse (c'est-à-dire qu'il reste constant pendant toute la durée de l'exposition), le module global  $E$  est une fonction linéaire et décroissante de  $X_p^2$  de pente -1. C'est bien ce qui est observé expérimentalement. Les valeurs de  $E$  déterminées après différentes durées d'exposition du jonc dans l'air entre 160 et 220°C ont été portées en fonction de  $X_p$  sur la Figure 117.



**Figure 117. Variation du module d'élasticité en flexion avec le taux de porosité  $X_p$  pendant le vieillissement thermique du composite NE29 dans l'air entre 160 et 220°C.**

L'ensemble des données expérimentales se placent effectivement autour d'une courbe maîtresse parabolique. La pente ou l'ordonnée à l'origine de cette parabole donne accès au module d'élasticité  $E_0$  du jonc non endommagé :  $E_0 = 96,0 \pm 4,0$  GPa.

Pour relier la contrainte à la rupture  $\sigma_R$  au taux de porosités  $X_p$ , on a utilisé les concepts de la mécanique linéaire de la rupture. D'après la théorie de Griffith [149], quand un matériau présente un comportement de type fragile, il existe une relation entre la contrainte à la rupture  $\sigma_R$ , l'énergie  $\gamma$  nécessaire pour l'ouverture d'une fissure en mode I et la taille  $r_p$  de l'endommagement tel que :

$$\sigma_R = \left( \frac{2\gamma E_0}{\pi r_p} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 152}$$

Cette équation prédit que, pour une énergie d'ouverture  $\gamma$  donnée,  $\sigma_R$  va diminuer dès qu'un endommagement de taille supérieure à une valeur critique  $r_{pC}$  apparaîtra au centre du jonc.

Si  $\gamma$  n'est pas affectée par la thermolyse (c'est-à-dire si elle reste constante pendant toute la durée de l'exposition), l'Eq. 152 peut alors être réécrite sous la forme simplifiée suivante :

$$\sigma_R = K r_p^{-1/2} \quad \text{Eq. 153}$$

où  $K$  est une grandeur intrinsèque au matériau qui peut s'écrire :

$$K = \left( \frac{E\gamma E_0}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 154}$$

L'introduction de l'Eq. 142 dans l'Eq. 153 conduit finalement à :

$$\sigma_R = K r^{-1/2} X_p^{-1/4} \quad \text{Eq. 155}$$

A ce stade, il est important de signaler que les Eqs. 152, 153 et 155 ne sont valides que pour des endommagements de petite taille (devant le rayon du jonc), i.e. pour de très faibles taux de porosité. A titre indicatif, un domaine de validité raisonnable serait :  $0 < r_p < 0,2 \times r$ . Il correspondrait à :  $0 < X_p < 4\%$ .

D'après l'Eq. 155,  $\sigma_R$  est une fonction linéaire croissante de  $X_p^{-1/4}$  de pente  $-(K \times r^{-1/2})$  lorsque le taux de porosité est supérieur à une valeur critique  $X_{pC}$  liée à  $r_{pC}$  par l'Eq. 142. C'est bien ce qui est observé expérimentalement. Les valeurs de  $\sigma_R$  déterminées après différentes durées d'exposition du jonc dans l'air entre 160 et 220°C ont été portées en fonction de  $X_p^{-1/4}$  sur la Figure 118.

Lorsque  $X_p$  est supérieur à une valeur critique  $X_{pC} = 3,6 \pm 0,9\%$ , l'ensemble des données expérimentales se placent effectivement autour d'une droite maîtresse passant par l'origine. La pente de cette droite donne accès à l'énergie d'ouverture de fissure  $\gamma$  dans le domaine de validité de l'Eq. 155 :  $\gamma = 720 \text{ J.m}^{-2}$ .

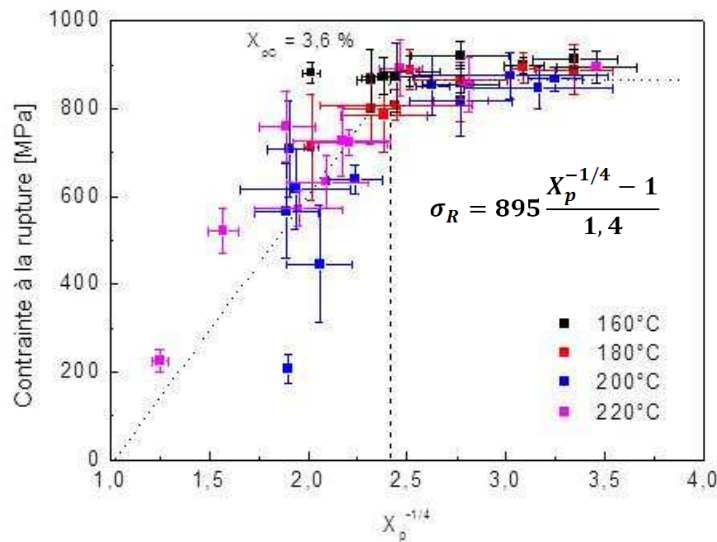


Figure 118. Variation de la contrainte à rupture en flexion en fonction de la racine quadratique du taux de porosités  $X_p^{-1/4}$  pendant le vieillissement thermique du composite NE29 dans l'air entre 160 et 220°C.

Cette valeur est environ dix fois plus grande que celle d'une matrice époxy non renforcée [83, 150] utilisée en aéronautique ou dans le domaine de l'isolation électrique. Ce résultat n'est pas étonnant car les fibres constituent de nombreux obstacles à la propagation des fissures dans la direction transverse. Néanmoins, il doit être confirmé expérimentalement.

A ce stade des investigations, on peut proposer une relation linéaire entre  $\sigma_R$  et  $X_p^{-1/4}$  plus générale que l'Eq. 155. Cette relation peut s'écrire :

$$\sigma_R = a + bX_p^{-1/4} \quad \text{Eq. 156}$$

où a et b sont deux constantes à déterminer graphiquement sur la Figure 14.

Les constantes a et b doivent vérifier les conditions aux limites suivantes :

$$\sigma_R = 0 \text{ quand } X_p^{-1/4} = 1 \quad \text{et} \quad \sigma_R = \sigma_{R0} \text{ quand } X_p < X_{pC} \quad \text{Eq. 157}$$

c'est-à-dire :

$$a = -b \quad \text{et} \quad a = \frac{\sigma_{R0}}{1 - X_{pC}^{-1/4}} \quad \text{Eq. 158}$$

L'introduction de l'Eq. 158 dans l'Eq. 156 conduit finalement à la relation générale suivante :

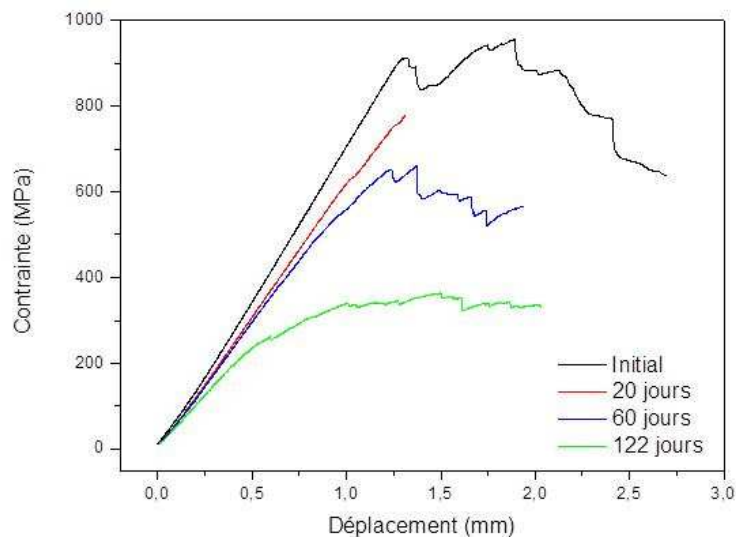
$$\sigma_R = \sigma_{R0} \frac{X_p^{-1/4} - 1}{X_{pC}^{-1/4} - 1} \quad \text{Eq. 159}$$

A partir de cette équation et des valeurs de la contrainte à la rupture, on peut déterminer le taux de porosité critique  $X_{pc}$  à partir duquel la contrainte va chuter.

On va maintenant s'intéresser aux propriétés mécaniques du composite NE42 et tenter de déterminer leurs évolutions à partir d'une taille de défaut critique. Il ne s'agira pas du taux de porosités, puisque nous avons vu précédemment que celles-ci ne sont pas observées sur les micrographies du NE42 mais, d'une manière générale, d'un taux de matière endommagée (fissures, oxydation, etc.).

### 3. Propriétés mécaniques du composite NE42

La Figure 119 présente des exemples de courbes contrainte-déplacement du composite NE42 déterminées par flexion trois points avant et après vieillissement dans l'air à 220°C.



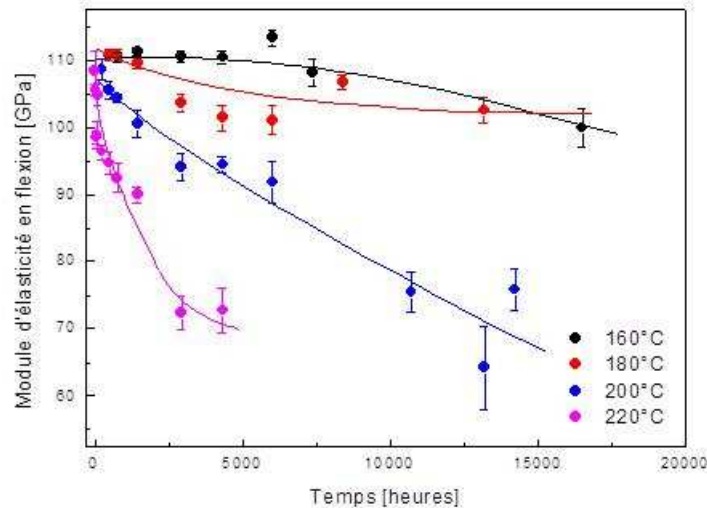
**Figure 119. Exemples de courbes contrainte-déplacement en flexion 3 points avant et après 20, 60 et 122 jours de vieillissement du composite NE42 dans l'air à 220°C.**

Comme pour le composite NE29, on constate que ce jonc présente dans tous les cas un comportement de type fragile. De plus, on note que la fissuration suivie de l'oxydation entraîne, elle aussi, une diminution des propriétés élastiques et à rupture du jonc. Ainsi, une attention particulière a été portée à l'évolution de deux grandeurs mécaniques avec le temps d'exposition : le module d'élasticité  $E$  et la contrainte à la rupture en flexion  $\sigma_R$ .

Comme le composite NE42 s'endommage d'une manière différente (fissuration et oxydation) du composite NE29 (cavitation), on peut s'attendre à une évolution différente de ces propriétés mécaniques et une définition d'un critère d'endommagement différent.

### a. Evolution du module d'élasticité en flexion $E$

La Figure 120 présente l'évolution du module d'élasticité en flexion du composite NE42 au cours de son vieillissement thermique entre 160 et 220°C dans l'air.



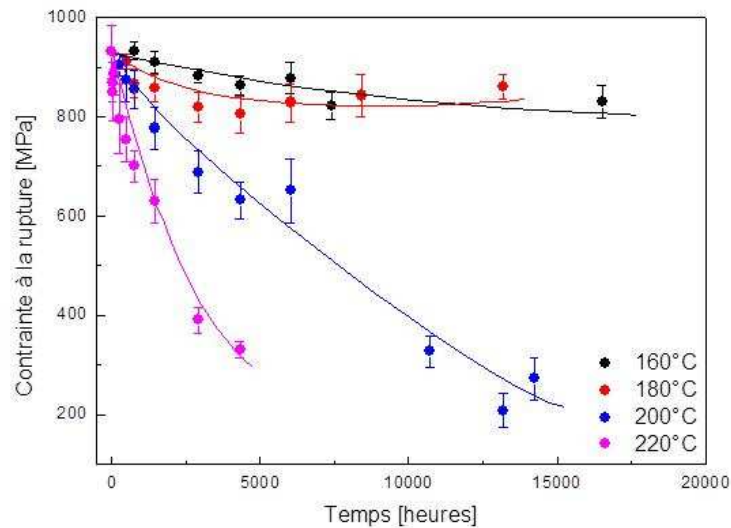
**Figure 120. Evolution du module en flexion du composite NE42 dans l'air entre 160 et 220°C.**

A l'inverse du composite NE29, celui-ci ne présente pas de période d'induction, même aux températures les plus basses. La chute du module est une fonction croissante de la température d'exposition. Cependant, cette diminution semble ralentir après 5000 heures (208 jours) à 220°C pour atteindre une valeur asymptotique de l'ordre de 70 GPa, tandis que, dans les mêmes conditions, le module de composite NE29 continuait de chuter (sa valeur initiale est divisée par 2 après 5000 heures à 220°C). On confirme ainsi que le mécanisme d'endommagement à l'origine de la chute des propriétés mécaniques est différent pour les deux joncs.

### b. Evolution de la contrainte à la rupture $\sigma_R$

Les courbes d'évolution de la contrainte à la rupture du composite E42 présentent une allure similaire de celle du module (Figure 121). La contrainte subit une chute continue au cours du temps. Cette chute est plus rapide à haute température. Elle est donc thermiquement activée. La contrainte à la rupture du composite NE42 est de 300 MPa après 5000 heures à 220°C. Dans les mêmes conditions, la contrainte à la rupture du composite NE29 était de l'ordre de 200 MPa. Ces observations semblent démontrer que la résistance du composite NE42 face au vieillissement thermique est meilleure que celle du composite NE29, en termes de propriétés mécaniques résiduelles (aussi bien élastiques qu'à la rupture). La fissuration suivie de l'oxydation semble donc moins impacter les propriétés mécaniques du composite NE42 que la cavitation dans le composite NE29.



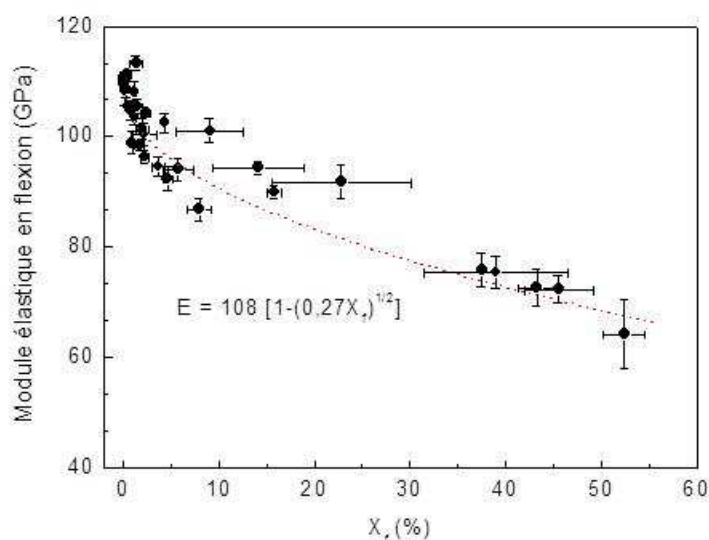


**Figure 121.** Evolution de la contrainte à la rupture du composite NE42 dans l'air entre 160 et 220°C.

Nous allons maintenant tenter de relier la taille de cet endommagement avec l'évolution des propriétés mécaniques du composite NE42.

### c. Influence de la taille de l'endommagement sur les propriétés mécaniques

Le critère d'endommagement choisi pour le composite NE29 était le taux de porosités  $X_p$ . Pour le composite NE42, on parlera plutôt de taux de matière endommagée,  $X_f$ , puisque ce sont des fissures qui apparaissent et s'élargissent ensuite sous l'effet de l'oxydation. On a donc tenté de relier le module élastique de flexion avec le taux de matière endommagée  $X_f$ . La courbe est présentée sur la Figure 122.



**Figure 122.** Evolution du module d'élasticité en flexion E avec le taux de matière endommagée  $X_f$  dans l'air entre 160 et 220°C.

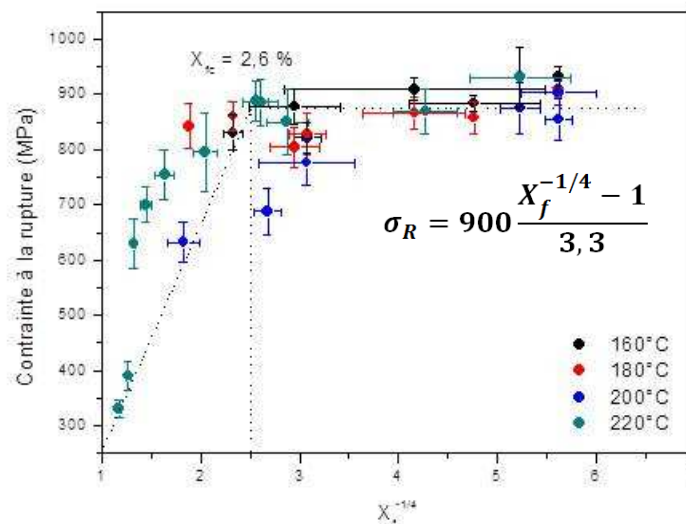
Contrairement au composite NE29, pour lequel une courbe maîtresse parabolique avait été mise en évidence, ici, on observe plutôt une courbe maîtresse en racine carré du temps. Cette forme mathématique reste à justifier dans le cas du composite NE42.

La pente ou l'ordonnée à l'origine de cette courbe donne accès au module d'élasticité  $E_0$  du jonc non endommagé :  $E_0 = 108 \pm 3$  GPa.

Pour relier la contrainte à la rupture  $\sigma_R$  au taux de matière endommagée, les concepts de la mécanique de la rupture ont également été utilisés dans le cas du NE42. En appliquant un raisonnement identique au composite NE29, on obtiendrait donc la relation suivante :

$$\sigma_R = Kr^{-1/2} X_f^{-1/4} \quad \text{Eq. 160}$$

C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement. Les valeurs de  $\sigma_R$  déterminées après différentes durées d'exposition du jonc NE42 dans l'air entre 160 et 220°C ont été portées en fonction de  $X_f^{-1/4}$  sur la Figure 123.



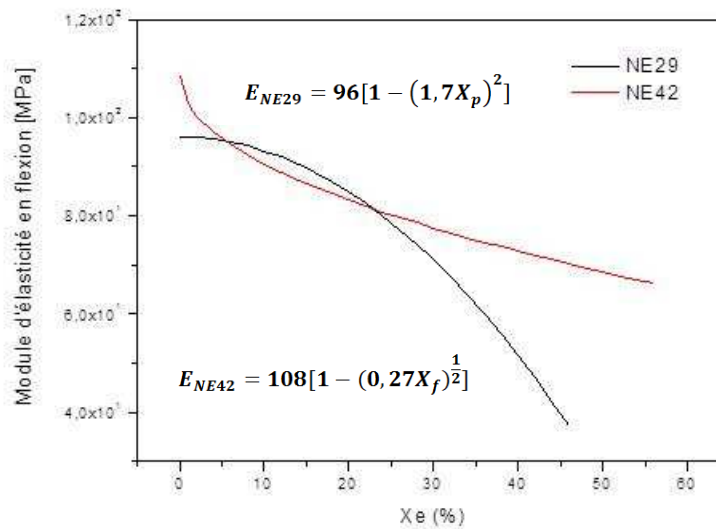
**Figure 123. Evolution de la contrainte à la rupture en flexion en fonction de la racine quadratique du taux de matière endommagée  $X_f^{-1/4}$  dans l'air entre 160 et 220°C.**

Malgré une forte dispersion des résultats, on voit que lorsque  $X_f$  est supérieur à une valeur critique  $X_{fc} = 2,6 \pm 0,6 \%$ , l'ensemble des données expérimentales se placent autour d'une droite maîtresse passant par l'origine. En reprenant le raisonnement appliqué sur le composite NE29, on peut proposer la relation générale suivante dans le cas du NE42 :

$$\sigma_R = \sigma_{R0} \frac{X_f^{-1/4} - 1}{X_{fc}^{-1/4} - 1} \quad \text{Eq. 161}$$

avec :  $\sigma_{R0} = 900 \pm 50$  MPa

A titre de comparaison, sur la Figure 124, on a superposé les évolutions du module d'élasticité en flexion des deux composites NE29 et NE42 dans l'air entre 160 et 220°C.



**Figure 124.** Comparaison des évolutions du module d'élasticité en flexion des composites NE29 et NE42 avec le taux de matière endommagée  $X_e$  (taux de porosités  $X_p$  pour le composite NE29 et taux de matière fissurée  $X_f$  pour le composite NE42) dans l'air entre 160 et 220°C.

Comparons les allures des deux courbes et essayons de les relier à l'état de cuisson et à la structure des deux matériaux. Comme cela a été expliqué précédemment, la matrice NE29 est mieux réticulée que la matrice NE42, d'où une matrice NE42 plus fragile. Qui dit matrice plus fragile, dit fissuration quasi-spontanée au cours du vieillissement. Le NE29 quant à lui, voit des microcavités se former en son cœur, qui se multiplient et coalescent au cours du temps. Ce n'est que lorsque le taux de porosités devient suffisamment élevé ( $X_p = 7,5\%$  environ) que le module a chuté significativement. Quant au NE42, la fissuration plus précoce se répercute sur le module élastique dès les premiers instants de vieillissement, même si les fissures sont très fines. Une fois les fissures créées, leur élargissement (dû à l'oxydation) au cours du vieillissement, observé précédemment, n'impacte pas vraiment la valeur du module puisque ce dernier décroît de manière auto-ralentie.

#### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, il a été montré que les microcavités présentes dans le composite NE29 conduisent à une chute progressive du module d'élasticité en flexion et, quand le taux de porosités atteint une valeur critique  $X_{pc}$  de 3,6 %, à une chute catastrophique de la contrainte à rupture en flexion. En posant plusieurs hypothèses simplificatrices, il a été possible d'établir des relations relativement simples entre ces deux propriétés mécaniques et

des critères d'endommagement dérivés du taux de porosités. La validité de ces relations a été vérifiée avec succès expérimentalement.

Dans le cas du NE42, les propriétés à rupture commencent à chuter lorsque le taux de matière endommagée dépasse la valeur critique  $X_{fc}$  de 2,6%. Il semblerait donc que les fissures impactent moins les propriétés à rupture du composite NE42 que les porosités dans le composite NE29.

Par la suite, ces relations microstructures/propriétés mécaniques et de fragilisation seront introduites dans le modèle cinétique pour prédire la durée de vie du jonc, connaissant le comportement physico-chimique de la matrice époxy face au vieillissement thermique. Cet étage « mécanique » viendra se superposer à l'étage « chimique » pour constituer un modèle général de prédiction de durée de vie.

A ce stade des investigations, plusieurs interrogations subsistent. Elles sont liées aux hypothèses faites précédemment pour relier le comportement mécanique des composites NE29 et NE42 à leur endommagement. A titre d'exemple, il est apparu judicieux de considérer le composite NE29 comme un milieu homogène et isotrope transverse. Comment justifier ce choix ? Ensuite, il est apparu judicieux de concentrer l'ensemble des porosités au centre de ce jonc composite de manière à constituer un endommagement unique et équivalent. Comment justifier la forme géométrique de l'endommagement ? La forme cylindrique est-elle vraiment la mieux adaptée ? Enfin, il est apparu pertinent de choisir le taux de porosités comme critère d'endommagement. Mais, s'agit-il vraiment d'une grandeur intrinsèque du matériau ? Ne dépend-il pas du rayon du jonc comme le suggère l'Eq. 142 ? Pour répondre à l'ensemble de ces questions, des campagnes d'essais complémentaires sont à envisager sur le composite NE29. Elles seront présentées en perspectives de ce mémoire. Une fois que son choix aura été complètement justifié, le critère de fin de vie pourra être introduit dans un modèle de comportement mécanique des structures composites pour prédire la durée de vie du composite NE29 en conditions de service. Les mêmes questions se posent dans le cas du NE42.

---

## Conclusions

---

Les objectifs de cette thèse, en partenariat avec NEXANS, étaient multiples. L'étude du comportement à long terme lors du vieillissement thermique d'un jonc pultrudé en matériau composite utilisé comme raidisseur dans les lignes électriques aériennes haute tension était l'objectif principal. Les autres objectifs, qui en découlent, étaient la modélisation de l'évolution de la structure chimique en utilisant des modèles cinétiques avec comme double ambition : la modélisation de la dégradation de la structure chimique jusqu'aux évolutions de propriétés fonctionnelles et la prédiction de la durée de vie des joncs composites. Cette application, rappelons-le, nécessite une tenue en température dite 'de fonctionnement' à long terme (à 150°C pendant 50 ans), ainsi qu'une tenue en température dite 'de pic' c'est-à-dire de courte durée (à 220°C pendant 800 heures). La durabilité de ce matériau composite a donc été étudiée.

Deux types de vieillissement chimiques étaient susceptibles de se produire et d'affecter sensiblement la tenue en service de ce matériau : la thermolyse et la thermo-oxydation. Les fibres de carbone, renfort du matériau composite, sont stables aux températures de vieillissement considérées dans cette étude (inférieures à 250°C). C'est donc sur la matrice organique qui est, avec l'interface fibre/matrice, le maillon faible, que s'est concentrée notre étude.

A travers l'étude bibliographique, les réactions de réticulation des systèmes époxy-anhydride ont été présentées. Comme attendu, nous avons vu que la matrice qui en résulte est susceptible de se dégrader selon deux principaux types de vieillissement : la thermolyse et la thermo-oxydation. Tous les deux conduisent à des pertes en masse dues à la formation de nombreux fragments organiques. Ces fragments résultent de la décomposition des groupes chimiques instables du réseau macromoléculaire pouvant impliquer des coupures de chaînes et donc entraîner à termes des chutes de propriétés mécaniques. Nous avons vu que peu de modèles existent aujourd'hui pour simuler les pertes de masse et qu'ils reposent presque tous sur des bases empiriques. Seule l'approche mécanistique semble être en mesure aujourd'hui de fournir des informations capitales sur les mécanismes de dégradation en vue d'une prédiction non empirique de la durabilité des composites en environnement thermo-oxydant.

Afin de caractériser la structure des deux systèmes époxy-anhydride à l'étude, avant et après réticulation, et d'élucider leur cinétique de vieillissement thermique, diverses

techniques expérimentales complémentaires ont été utilisées, de l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique, en passant par les échelles macromoléculaire et microstructurale. L'analyse infrarouge in situ a permis de suivre la cinétique de réticulation en temps réel et de quantifier les espèces chimiques consommées et formées au cours de cette réaction. Les conditions de mise en œuvre ont également été étudiées et ont révélé que les deux matrices époxy présentent des états structuraux différents. La matrice NE29 est presque totalement réticulée ( $T_g = 240^\circ\text{C}$ ), tandis que la matrice NE42 est largement sous-réticulée ( $T_g = 150^\circ\text{C}$ ). Dans ces deux matrices, la concentration des groupements ester formés est inférieure à celle attendue en théorie. Il a été montré que cet écart s'explique principalement par la différence importante entre les conditions de pultrusion des deux matériaux composites. Le composite NE29 est réticulé 'en four' avec une rampe de température de 25 à 215°C suivie d'un palier de 10 minutes à 215°C, alors que le composite NE42 est réticulé 'en filière' avec une rampe en température de 25 à 150°C. De plus, nous avons observé que lorsque les paliers à hautes températures sont maintenus un certain temps au cours de la cuisson, une partie des esters se dégradent pour former des fragments organiques qui conduisent à des microcavités de gaz.

Nous avons montré que le principal mode de dégradation du composite NE29 est la thermolyse de la matrice, qui conduit à la formation de microcavités. La thermolyse consiste en de la coupure des liaisons chimiques les plus faibles du réseau macromoléculaire. Parmi ces instabilités, on retrouve le cycle norbornène. Celui-ci est éliminé à haute température (à partir de 150°C) et conduit à la formation de méthyle cyclopentadiène et de groupements ester insaturés dans les chaînes élastiquement actives. Ces derniers sont moins stables que les esters saturés et se décomposent rapidement pour former de l'anhydride maléique, de l'eau et des extrémités de chaînes acide. C'est l'eau qui est responsable de la cavitation. En effet, lorsque sa concentration devient supérieure à son seuil de solubilité dans la matrice époxy, les premières microcavités apparaissent. Nous avons vu que la thermolyse devient significative à partir de 170°C Cette limite de température correspondrait à la température de transition secondaire  $T_\beta$  (vers 165°C) attribuée à des mouvements localisés du réseau macromoléculaire, qui favoriseraient l'élimination du cycle norbornène à l'état solide (vitreux).

Nous avons vu que les premières microcavités se forment dès les dernières étapes de fabrication du jonc à 215 °C (le taux de porosités est d'environ 1%). L'intégralité des fragments moléculaires formés près de la surface du jonc migrent rapidement (dès leur formation) jusqu'à la surface où ils s'évacuent par évaporation. Loin de la surface du jonc, les fragments moléculaires s'accumulent dans le cœur du jonc et conduisent à la formation des

microcavités de gaz. Une couche superficielle non poreuse de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  est ainsi mise en évidence par microscopie optique et tomographie X. Les microcavités sont sous forme de microcanaux parallèles aux fibres dans les régions les plus riches en matrice au cœur du jonc. Après une pseudo-période d'induction, pendant laquelle le nombre et la taille de ces microcavités évoluent très lentement, elles se multiplient et coalescent dans la direction transverse aux fibres pour former de larges fissures apparentes. A plus long terme, une couche superficielle oxydée apparaît clairement sur toute la périphérie du jonc, mais reste confinée dans la couche non poreuse et n'interfère donc pas avec l'endommagement généré par thermolyse, n'altérant donc pratiquement pas les propriétés mécaniques du matériau composite.

Le composite NE42, comme le composite NE29, est sensible à la thermolyse, mais il est plus sensible à la fissuration qui survient dès les tous premiers instants de vieillissement sous l'effet d'un retrait chimique généré par post-réticulation. Ces fissures, lorsqu'elles sont débouchantes, permettent à l'oxygène de s'engouffrer jusqu'au cœur du matériau, accélérant ainsi sa dégradation par thermo-oxydation. A terme, les fissures s'élargissent sous l'effet de l'oxydation. A ce stade des investigations, on ne peut pas exclure la formation de cavités de gaz qui seraient responsables de la fissuration prématurée de ce matériau composite mais seraient trop petites pour pouvoir être détectées par les techniques microscopiques courantes.

Ainsi, ces deux matériaux composites, bien que leurs matrices aient la même formulation de départ (mêmes monomères et même rapport molaire  $r = 0,59$ ), conduisent à deux modes de dégradation très différents. On peut alors mesurer toute l'influence que peuvent avoir les conditions de mise en œuvre et les cinétiques de réticulation sur les mécanismes de vieillissements.

Les conséquences de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques des matériaux composites ont été présentées dans le dernier chapitre. Nous avons mis en évidence que la thermolyse provoque une chute importante des propriétés mécaniques du composite NE29. Une attention particulière a été portée à l'évolution du module d'élasticité et de la contrainte à rupture en flexion. En posant plusieurs hypothèses simplificatrices, il a été possible d'établir des relations relativement simples entre ces deux propriétés mécaniques et des critères d'endommagement dérivés du taux de porosités. Ainsi, il a été montré que les microcavités conduisent à une chute progressive du module d'élasticité, mais aussi à une chute catastrophique de la contrainte à rupture en flexion quand le taux de porosités atteint une valeur critique de l'ordre de 3,6 %. Ces travaux ont permis de montrer

que cette valeur critique pouvait être utilisée comme critère de fin de vie microstructural pour le composite NE29. En revanche, pour le composite le NE42, celui-ci présente une sensibilité à la fissuration, sans formation de microcavités au préalable, suivie d'une oxydation. Là aussi, la fissuration conduit à une chute progressive, mais auto-ralentie, du module d'élasticité, mais aussi à une chute de la contrainte à la rupture en flexion lorsque le taux de matière endommagée (fissurée et oxydée) atteint une valeur critique de 2,6 %.

Afin d'aborder la modélisation et la prédiction de la durée de vie de ces deux composites, les réactions chimiques responsables de la dégradation chimique de la matrice ont été présentées. On a, dans un premier temps, proposé un modèle de dégradation thermolytique de la matrice époxy. Ce modèle a été validé entre 160 et 240°C à partir des pertes de masses de films minces (de 200 µm d'épaisseur) et de plaques épaisses (de 1 mm d'épaisseur) de matrice NE29, en prenant en compte la diffusion des différents produits volatils formés au cours de la thermolyse, mais aussi les épaisseurs de couche non poreuse. Ce modèle a ensuite été étendu au composite NE29 en prenant en compte la tortuosité des fibres dans le calcul du coefficient de diffusion des produits volatils dans la direction transverse aux fibres.

Au stade de ces investigations, le modèle cinétique prédit la cavitation (le temps d'apparition des premières cavités lorsque la concentration en eau dans la matrice époxy est supérieure à sa concentration d'équilibre) et l'épaisseur de la couche non poreuse, mais pas la taille et la répartition des cavités dans le cœur du jonc composite et encore moins leur coalescence.

On a, dans un second temps, proposé un modèle de dégradation thermo-oxydante de la matrice époxy dérivé du mécanisme d'oxydation du polyéthylène. Ce modèle a été validé entre 160 et 200°C sur les vitesses maximales de perte de masse de films minces de matrice NE29 pure à différentes pressions partielles d'oxygène (entre 0 et 100% de la pression atmosphérique). Il donne accès à la vitesse maximale d'oxydation et à la pression critique au-delà de laquelle l'oxygène se trouve en excès dans la matrice. Ces résultats ont été comparés avec ceux déterminés pour d'autres polymères hydrocarbonés usuels, ce qui a permis de situer leur niveau d'oxydabilité. Enfin, nous avons montré que, à partir de 200°C, la thermolyse pouvait « inhiber » la thermo-oxydation car la décomposition des groupements ester supprime des liaisons CH fortement oxydables.



## Perspectives

---

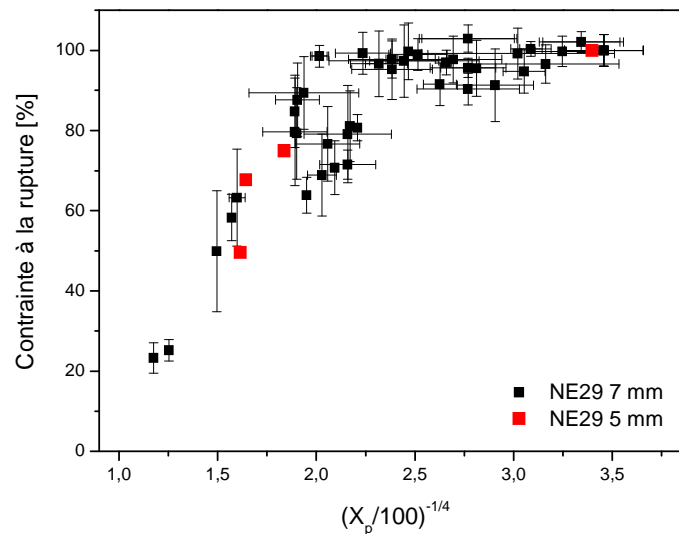
Au cours de cette thèse, des réponses ont été apportées aux nombreuses questions posées sur la durabilité à long terme des composites NE29 et NE42. Cependant, certaines questions subsistent toujours et ainsi, ouvrent de nouvelles perspectives de recherches.

L'étude expérimentale a confirmé que le MNA est un monomère instable en raison de la présence du cycle norbornène dans sa structure. L'élimination du cycle norbornène conduit à la formation de méthyle cyclopentadiène et de groupements ester insaturé instables dans les chaînes élastiquement actives qui vont à leur tour se décomposer et donner lieu à des coupures de chaînes. Pour améliorer la durabilité, il serait donc souhaitable de remplacer le MNA par un anhydride plus stable. Il en existe plusieurs parmi lesquels on peut citer : l'anhydride méthyle tétra hydrophthalique (MTHPA) (qui a une structure très proche du MNA sans cycle norbornène), ou encore l'anhydride méthyle hexa hydrophthalique (MHHPA) qui ne contient ni de norbornène, ni de double liaison dans sa structure. Signalons que des premières études réalisées dans le cadre de cette thèse ont révélé que le MHHPA a une température de réticulation très proche de celle du MNA ( $133\pm 4^\circ\text{C}$  contre  $135\pm 2^\circ\text{C}$ ). Un mélange TGMDA/MHHPA a été réalisé avec un  $r = 0,59$  et la  $T_g$  de la matrice, cuite dans les mêmes conditions que la matrice NE29, a été mesurée par DSC. Elle est proche de celle de la matrice NE29,  $240\pm 3^\circ\text{C}$  contre  $247\pm 5^\circ\text{C}$ , respectivement. Bien sûr, il ne s'agit ici que de tests préliminaires, les recherches doivent être poursuivies dans cette direction afin de remplacer éventuellement le monomère MNA par le MHHPA. Il s'agira de vérifier que cet anhydride présente une meilleure stabilité thermique que le MNA et permet donc d'améliorer la durabilité de la matrice époxy.

Au Chapitre V, on a montré que la matrice NE29 présentait une sous transition  $\beta$ , vers  $170^\circ\text{C}$ , associée à des mouvements moléculaires localisés de faible amplitude. C'est à partir de cette température que la thermolyse de la matrice NE29 devient significative. Il serait intéressant de jouer sur l'état de réticulation de la matrice époxy afin de décaler cette transition  $\beta$  vers de plus hautes températures et ainsi, d'augmenter la durabilité de la matrice époxy.

Il est apparu pertinent de choisir le taux de porosité comme critère d'endommagement. Mais, s'agit-il vraiment d'une grandeur intrinsèque au matériau ? Ne dépend-elle pas du rayon du jonc comme le suggère l'Eq. 142 ? Pour répondre à cette question, des essais de flexions 3 points ont été réalisés sur des composites NE29 de diamètre

inférieur (5 mm). Rappelons que ces derniers ont été usinés à partir de joncs initiaux de 7 mm de diamètre. Les résultats sont présentés sur la Figure 118.



**Figure 125. Evolution de la contrainte à rupture en flexion  $\sigma_R$  en fonction de la racine quadratique du taux de porosité  $X_p^{-1/4}$  dans l'air entre 160 et 220°C. Les points en noir correspondent aux joncs de 7 mm de diamètre. Les points en rouge aux joncs de 5 mm de diamètre.**

On remarque que les résultats obtenus se placent sur la courbe maîtresse déterminée précédemment (Figure 118) pour les joncs initiaux de 7 mm de diamètre. Au vue de ces résultats, il semblerait donc que le choix du taux de porosités soit pertinent mais pour pouvoir conclure définitivement, il serait souhaitable de disposer de davantage de données, notamment entre 1 et 9% de porosités.

Afin de vérifier la fiabilité du critère de fin de vie et des relations structure/propriétés, il serait intéressant d'analyser des matériaux endommagés « modèles ». En effet, l'étude sur matériau endommagé après vieillissement thermique donne des résultats avec une dispersion importante. Il serait intéressant de pouvoir générer un endommagement de forme et de taille parfaitement contrôlés (c'est-à-dire reproductible) au centre du jonc. De récentes études ont montré l'efficacité du choc laser [151]. Cette technique consiste à générer un choc induit par laser pulsé, qui conduit à la formation d'un impact localisé avec une vitesse de déformation très rapide. On génère ainsi une fissure, ou du moins un endommagement au cœur du matériau. Cette technique a été utilisée Elise Gay dans sa thèse [152] pour générer une fissure dans un composite 4 plis.

D'après la théorie de Griffith (Eq. 152), la contrainte à la rupture a deux contributions : la taille du défaut (dans notre cas la porosité) et la ténacité. Dans cette étude, nous avons supposé que la ténacité de la matrice époxy restait constante pendant son

vieillesse thermique et donc que, la contrainte à la rupture variait uniquement avec le taux de porosités (i.e. la taille du défaut). Cependant, la ténacité diminue aussi probablement. L'étude sur les matériaux endommagés « modèles » donnerait accès à la chute de la contrainte à la rupture due uniquement à la taille du défaut. En effet, dans ce cas, la matrice serait vierge de vieillissement. La différence entre les contraintes à la rupture des matériaux endommagés « modèles » et ceux endommagés après vieillissement thermique, de même taille de défaut, correspondrait à la chute de la contrainte à la rupture due uniquement à la chute de la ténacité.

Le modèle cinétique développé au cours de cette étude permet de prédire les pertes de masse de films minces et plaquettes épaisses de matrice et du jonc composite NE29 au cours de leur thermolyse. Cependant, il ne peut pas encore être interfacé avec les relations endommagement/propriétés mécaniques, déterminées expérimentalement, pour prédire la durée de vie du jonc lorsque le critère de fin de vie est atteint, car il ne donne pas accès au taux de porosités. En effet, pour calculer cette grandeur, il est nécessaire de résoudre un problème de couplage chimie/physique/mécanique non trivial. Ce problème, s'il est résolu, permettra de répondre aux questions suivantes : Quel est la taille des premières microcavités ? Comment grandissent et coalescent les microcavités ?

A ce propos, signalons que de nombreuses recherches ont porté sur la nucléation et la croissance de porosités dans des matrices pures. Boisot et al. [153] se sont intéressés au polyamide 11 sous chargement mécanique. Ces auteurs ont montré que la force responsable de la croissance des porosités est reliée au taux de triaxialité des contraintes qui est lui-même lié à la pression hydrostatique. Un modèle basé sur la mécanique des milieux poreux de Gurson-Tvergaard-Needleman a été utilisé [154-156].

Castagnet et al. [157] se sont intéressés au polyfluorure de vinylidène (PVDF) sous déformation. La formation de microcavités se traduit à l'échelle macroscopique par un fort blanchiment de l'échantillon et une diffusion centrale en rayons X aux petits angles, tous deux très marqués à température ambiante. Elle peut être vue comme un mécanisme relais lorsque l'écoulement de la phase amorphe ne suffit plus à accommoder la déformation.

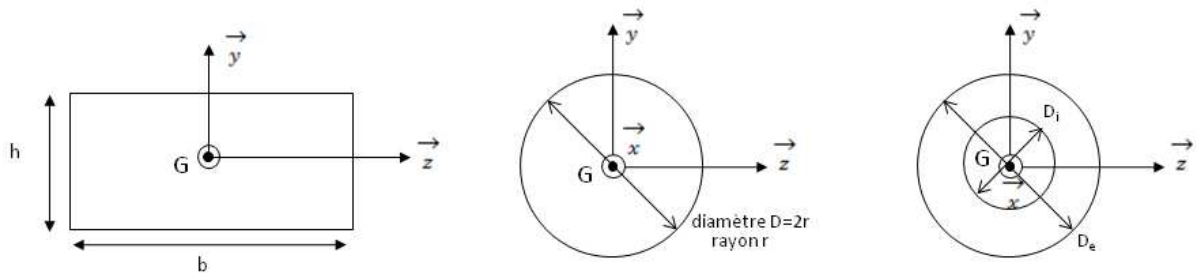
Dans notre cas, le mécanisme de formation des microcavités est différent puisqu'il résulte du vieillissement thermique de la matrice époxy. La thermolyse entraîne la formation de fragments moléculaires qui, lorsqu'ils atteignent leur seuil de solubilité dans la matrice époxy, provoque une séparation de phase se traduisant par la formation de microcavités de gaz. Il semblerait qu'un seul auteur propose un scénario proche de celui-ci. Cheng [147] a étudié la formation de porosités dans des époxy initialement humides portées rapidement à

haute température (supérieure à 100°C). Ce phénomène est appelé « pop-corning » par l'auteur. Cet auteur propose un modèle mécanique de croissance des cavités mais il part de l'hypothèse de l'existence d'une porosité initiale.

Bien que les mécanismes à l'origine de la formation des microcavités soient purement chimiques, il existe indéniablement un lien avec la mécanique. L'interfaçage du modèle cinétique développé dans cette thèse avec les modèles mécaniques proposés dans la littérature pourraient sans doute permettre d'accéder à l'évolution de la forme et de la taille des microcavités au cours du temps et donc d'accéder à l'évolution du taux de porosités.

# Annexe 1

## Détermination des caractéristiques mécaniques pour des sections parallélépipédique et circulaire en flexion 3 points



**Schéma 33. Paramètres géométriques des sections parallélépipédique (à gauche) et circulaire (à droite).**

La contrainte normale se calcule à l'aide de :

$$\sigma = -\frac{M_{fz}}{I_{Gz}} y \quad \text{Eq. 162}$$

où  $y$  est la distance à la fibre neutre,  $M_{fz}$  le moment fléchissant selon l'axe  $z$  tel que :

$$M_{fz} = \frac{E}{R} \iint_S y^2 dS \quad \text{Eq. 163}$$

et  $I_{Gz}$  tel que :

$$I_{Gz} = \iint_S y^2 dS \quad \text{Eq. 164}$$

Dans le cas d'une section rectangulaire (éprouvette parallélépipédique) on a :

$$I_{Gz} = \iint_S y^2 dS = \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} y^2 dy dz = b \left[ \frac{y^3}{3} \right]_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} = \frac{bh^3}{12} \quad \text{Eq. 165}$$

avec  $h$  l'épaisseur de l'éprouvette (mm) et  $b$  la largeur de l'éprouvette (mm).

De plus :

$$\sigma_{max} = \frac{E h}{R^2} \quad \text{Eq. 166}$$

avec  $E$  le module d'élasticité (MPa) et  $R$  le rayon de courbure (mm).

Et :

$$M_f^{max} = \frac{E}{R} I_{G_z} = \frac{FL}{4} \quad \text{Eq. 167}$$

avec F la charge (N) et L la distance entre appuis (mm).

D'où

$$\sigma_{max} = \frac{M_f^{max}}{I_{G_z}} \frac{h}{2} \rightarrow \sigma_{max} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \text{Eq. 168}$$

De plus, le module d'élasticité s'écrit :

$$E = \frac{\Delta FL^3}{4bh^3 \Delta s} \quad \text{Eq. 169}$$

avec  $\Delta F$  la variation de charge (N) dans le domaine élastique et  $\Delta s$  la variation de la flèche (mm) dans le domaine élastique.

Dans le cas d'une section circulaire (éprouvette cylindrique pleine) :

$$I_{G_z} = \int_S y^2 dS \quad \text{Eq. 170}$$

$$I_{G_y} = \int_S z^2 dS = I_{G_z} \quad \text{Eq. 171}$$

$$I_G = I_{G_y} + I_{G_z} = 2I_{G_z} = \int_S (y^2 + z^2) dS \quad \text{Eq. 172}$$

$$I_G = \int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{r=0}^R r^2 (r dr d\theta) = 2\pi \left[ \frac{r^4}{4} \right]_0^R = \frac{\pi D^4}{32} \rightarrow I_{G_z} = \frac{\pi D^4}{64} \quad \text{Eq. 173}$$

De plus :

$$\sigma_{max} = \frac{E D}{R 2} \quad \text{et} \quad M_f^{max} = \frac{E}{R} I_{G_z} = \frac{FL}{4} \quad \text{Eq. 174}$$

D'où

$$\sigma_{max} = \frac{M_f^{max}}{I_{G_z}} \frac{D}{2} \rightarrow \sigma_{max} = \frac{8FL}{\pi D^3} \quad \text{Eq. 175}$$

De plus, le module élastique s'écrit :

$$E = \frac{4\Delta FL^3}{3\pi D^4 \Delta s} \quad \text{Eq. 176}$$

Si l'on considère à présent le cas d'un cylindre creux, donc de diamètre extérieur  $D_e$  et intérieur  $D_i$ , la contrainte à la rupture et le module élastique s'écrivent :

$$\sigma_{max} = \frac{8FL}{\pi(D_e^3 - D_i^3)} \quad \text{et} \quad E = \frac{4\Delta FL^3}{3\pi(D_e^4 - D_i^4) \Delta s} \quad \text{Eq. 177}$$

## Annexe 2

### Détermination des caractéristiques mécaniques (essais de ténacité) pour des éprouvettes parallélépipédiques entaillées en flexion 3 points sur (Norme ISO 13586 :2000(F))

Le taux de restitution d'énergie critique s'exprime par :

$$G_{IC} = \frac{W_B}{h \times w \times \phi\left(\frac{a}{w}\right)} \quad \text{Eq. 178}$$

avec  $W_B$  l'énergie à la rupture,  $h$  l'épaisseur de l'éprouvette,  $w$  la largeur de l'éprouvette,  $(a/w)$  le facteur d'étalonnage du taux de restitution d'énergie, fonction de la longueur de fissure (les valeurs sont données dans la norme).

La ténacité correspond au facteur d'intensité de contrainte critique  $K_{IC}$ . Il s'exprime par :

$$K_{IC} = f\left(\frac{a}{w}\right) \frac{F_Q}{h \times \sqrt{w}} \quad \text{Eq. 179}$$

avec  $F_Q$  la charge au début de la propagation de la fissure,  $f(a/w)$  le facteur d'étalonnage lié à la géométrie, fonction de la fissure  $a$  (les valeurs sont données dans la norme).





## Annexe 3

### Détermination des masses de monomères pour l'obtention du réseau époxy-anhydride de l'étude de rapport molaire $r = 0.59$

Pour le réseau TGMDA/MNA étudié, le rapport molaire  $r$ , définit dans l'Eq. 37, s'écrit :

$$r = \frac{1}{4} \times \frac{n_A^{\text{monomère}}}{n_E^{\text{monomère}}} \quad \text{Eq. 180}$$

On rappelle que dans le cas d'un mélange stœchiométrique ( $r = 1$ ), 4 monomères anhydride sont en présence d'un monomère époxy, soit :

$$n_A^{\text{monomère}} = 4n_E^{\text{monomère}} \quad \text{Eq. 181}$$

Ainsi, connaissant la valeur de  $r$ , il est possible de déterminer les quantités (en grammes ou en moles) de monomères anhydride et époxy à mélanger pour fabriquer le réseau souhaité. On rappelle les expressions des nombres de moles de :

- Monomère anhydride:

$$n_A^{\text{monomère}} = \frac{m_A}{M_A} \quad \text{Eq. 182}$$

- Monomère époxy:

$$n_E^{\text{monomère}} = \frac{m_E}{M_E} \quad \text{Eq. 183}$$

$M_A$ ,  $m_A$ ,  $M_E$  et  $m_E$  étant respectivement les masses molaires et les masses à peser des monomères anhydride et époxy.

Ainsi, il vient :

$$r = \frac{1}{4} \times \frac{m_A}{M_A} \times \frac{M_E}{m_E} \quad \text{Eq. 184}$$

On sait que  $M_A = 178 \text{ g.mol.L}^{-1}$  et  $M_E = 422 \text{ g.mol.L}^{-1}$ . Donc,

$$r = 0,59 \times \frac{m_A}{m_E} \quad \text{Eq. 185}$$

D'après les données de NEXANS, le réseau industriel aurait un rapport stœchiométrique :  $r = 0,59$ . ( $n_A = 2,36n_E$  : on a 2,36 monomères anhydride pour un monomère époxy). D'où :

$$0,59 = 0,59 \times \frac{m_A}{m_E} \quad \text{Eq. 186}$$

Donc,

$$\frac{m_A}{m_E} = 1 \quad \text{Eq. 187}$$

## Références bibliographiques

1. Colin, X., *Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux composites à hautes performances thermomécaniques*, in *Ecole Nationale Supérieurs d'Arts et Métiers*. 2000: Paris.
2. Colin, X., G. Teyssèdre, M.E. Fois, *Aging and degradation of multiphase polymer systems*, in *Handbook of multiphases polymer systems*, EDS, Editor. 2011, Wiley: New York.
3. Colin, X., Verdu, J., *Thermooxidative and thermohydrolytic aging of organic composite matrices in Resin Composites: Properties, Production and Applications*, S. D.B., Editor. 2011, Nova Science Publishers: New York. p. 255-298.
4. Fisch, W., Hofmann W., *J. Polym. Sci.*, 1954. **12**: p. 497.
5. Fisch, W., Hofmann, W., and Koskikallio, J., *Chem. Ind.*, 1956: p. 756.
6. Stevens, G.C., *Cure kinetics of a high epoxide/hydroxyl group-ratio bisphenol a epoxy resin - anhydride system by infrared absorption spectroscopy*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981. **26**(12): p. 4279-4297.
7. Mauri, A.N., Galego, N., Riccardi, C. C., Williams, R. J. J., *Kinetic Model for Gelation in the Diepoxide-Cyclic Anhydride Copolymerization Initiated by Tertiary Amines*. *Macromolecules*, 1997. **30**(6): p. 1616-1620.
8. Potter, W.G., *Epoxide resins*, ed. Springer. 1970, New York.
9. Fisch, W. and W. Hofmann, *Plastics Technology*, 1961. **28**(8): p. 29.
10. Fisch, W., W. Hofmann, and J. Koskikallio, *The curing mechanism of epoxy resins*. *Journal of Applied Chemistry*, 1956. **6**(10): p. 429-441.
11. Foix, D., Yu, Y., Serra, A., Ramis, X., Salla, J., *Study on the chemical modification of epoxy/anhydride thermosets using a hydroxyl terminated hyperbranched polymer*. *European Polymer Journal*, 2009. **45**(5): p. 1454-1466.
12. Mauri, A.N. and C.C. Riccardi, *The effect of epoxy excess on the kinetics of an epoxy-anhydride system*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. **85**(11): p. 2342-2349.
13. May, C., *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. 1988, New York.
14. Riccardi, C.C., J. Dupuy, and R.J.J. Williams, *A simple model to explain the complex kinetic behavior of epoxy/anhydride systems*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1999. **37**(19): p. 2799-2805.
15. Antoon, M.K. and J.L. Koenig, *Crosslinking mechanism of an anhydride-cured epoxy resin as studied by fourier transform infrared spectroscopy*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1981. **19**(2): p. 549-570.
16. Cherdoud-Chihani, A., M. Mouzali, and M.J.M. Abadie, *Study of crosslinking AMS/DGEBA system by FTIR*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. **69**(6): p. 1167-1178.
17. Fischer, R.F., *Polyesters from epoxides and anhydrides*. *Journal of Polymer Science*, 1960. **44**(143): p. 155-172.
18. Musto, P., Martuscelli, E., Ragosta, G., Mascia, L., *Cure kinetics and ultimate properties of a tetrafunctional epoxy resin toughened by a perfluoro-ether oligomer*. *Polymer*, 2001. **42**(12): p. 5189-5198.
19. Tanaka, Y. and H. Kakiuchi, *Study of epoxy compounds. Part I. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine and alcohol as catalyst*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1963. **7**(3): p. 1063-1081.
20. Matějka, L., Lövy, J., Pokorný, S., Bouchal, K., Dušek, K., *Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1983. **21**(10): p. 2873-2885.
21. Park, W.H., J.K. Lee, and K.J. Kwon, *Cure Behavior of an Epoxy-Anhydride-Imidazole System*. *Polymer Journal*, 1996. **28**(5): p. 407-411.

22. Dušek, K., *Network formation in curing of epoxy resins, Epoxy Resins and Composites III*. 1986, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-59.
23. Steinmann, B., *Investigations on the curing of epoxy resins with hexahydrophthalic anhydride*. Journal of Applied Polymer Science, 1989. **37**(7): p. 1753-1776.
24. Colin, X., C. Marais, and J. Verdu, *Thermal oxidation kinetics for a poly(bismaleimide)*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(14): p. 3418-3430.
25. Colin, X., G. Teyssedre, and M. Fois, *Ageing and Degradation of Multiphase Polymer Systems*, in *Handbook of Multiphase Polymer Systems*. 2011, John Wiley & Sons, Ltd. p. 797-841.
26. Assadi, R., X. Colin, and J. Verdu, *Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion*. Polymer, 2004. **45**(13): p. 4403-4412.
27. Pohl, H.A., *The Thermal Degradation of Polyesters*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(12): p. 5660-5661.
28. Nait-Ali, L.K., X. Colin, and A. Bergeret, *Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **96**(2): p. 236-246.
29. Diels, O.a.A., K., Ber., 1929. **62**: p. 554.
30. Onischenko, A.S., *Diene Synthesis*, ed. I. Daniel Davey & Co. 1964, New York.
31. Wassermann, A., *Diels-Alder reactions*. 1965, New York: Elsevier Publishing Co.
32. Sauer, J., *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 1966. **5**: p. 211.
33. Sauer, J., *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 1967. **6**: p. 16.
34. Riemschneider, R.a.B.E., *Monatsh. Chem.*, 1960. **91**: p. 148.
35. Craig, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1951(73): p. 4889.
36. Wong, A.C., A.N. Garroway, and W.M. Ritchey, *Nuclear magnetic resonance study of norbornene end-capped polyimides. 2. Solution and solid-state carbon-13 study of 2NE/MDA and PMR polymerization*. Macromolecules, 1981. **14**(3): p. 832-836.
37. Hilaire, B., *Etude du vieillissement thermique d'une résine polyimide thermostable: L'IP 960*. 1991, ENSAM: Paris.
38. Bolland, J.L., Gee, G., *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials, Parts II and III*. Trans. Faraday Soc., 1946. **42**: p. 236-252.
39. Trotignon, J.P., J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud, ed. *Précis des matières plastiques*. ed. E. Nathan. 1996: Paris.
40. Mercier, J.P., Maréchal, E., *Traité des matériaux 13*, in *Chimie des Polymères. Synthèses, réactions, dégradations*, PPUR, Editor. 1996.
41. Korcek, S., Chenier, J. H. B., Howard, J. A., Ingold, K. U., *Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon-Hydrogen Bond Strengths*. Canadian Journal of Chemistry, 1972. **50**(14): p. 2285-2297.
42. Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1598-1605.
43. Sarrabi, S., X. Colin, and A. Tcharkhtchi, *Isothermal oxidation kinetics of unstabilized polypropylene in the molten state*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **110**(4): p. 2030-2040.
44. El Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O., Colin, X., *Thermal oxidation kinetics of additive free PA 6-6*. Polymer Degradation and Stability, in press.
45. El Mazry, C., *Durabilité de produits innovants de robinetterie en matériaux polymères*, in *Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers*. 2012: Paris.
46. Le Huy, M., V. Bellenger, M. Paris, J. Verdu, *Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. Part I*. Polym. Degrad. Stab., 1992. **35**: p. 77-86.
47. Leveque, D., Schieffer, A., Mavel, A., Maire, J-F., *Analysis of how thermal aging affects the long-term mechanical behavior and strength of polymer-matrix composites*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(3-4): p. 395-401.

48. Barjasteh, E., Bosze, E. J., Tsai, Y. I., Nutt, S. R., *Thermal aging of fiberglass/carbon-fiber hybrid composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. **40**(12): p. 2038-2045.
49. Barjasteh, E., N. Kar, and S.R. Nutt, *Effect of filler on thermal aging of composites for next-generation power lines*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(12): p. 1873-1882.
50. Tsai, Y.I., Bosze, E. J., Barjasteh, E., Nutt, S. R., *Influence of hygrothermal environment on thermal and mechanical properties of carbon fiber/fiberglass hybrid composites*. Composites Science and Technology, 2009. **69**(3-4): p. 432-437.
51. Tsotsis, T., Keller, K., Bardis, S., Bish, J., *Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites*. Vol. 64. 1999, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier.
52. Marais, C., Leveque, D., Schieffer, A., Colin, X., *Multidisciplinary effects of aging factors on damage in structural composites*. Vol. a.2003, no.101. 2003, Chatillon, FRANCE: Office national d'etudes et de recherches aérospatiales. 10.
53. Tsotsis, T.K., *Long-Term Thermo-Oxidative Aging in Composite Materials: Experimental Methods*. Journal of Composite Materials, 1998. **32**(11): p. 1115-1135.
54. Marais, C., Mavel, A., *Ténacité des composites vieilliss - Effet du vieillissement thermique sur la résistance en compression de composites carbone/BMI*. Revue des Composites et Matériaux Avancés. 2002.
55. Colin, et al., *Kinetic modelling of weight changes during the isothermal oxidative ageing of bismaleimide matrix*. 1999, Chatillon, FRANCE: Office national d'études et de recherches aérospatiales.
56. Luyckx, J., *Fibres de carbone*, in *Techniques de l'ingénieur*.
57. McManus, H.L., Cunningham, R.A., *Materials and mechanics analyses of durability tests for high-temperature polymer matrix composites*, in *ASTM STP 1302*, T.S.G.A.-H. Zureick, Editor. 1997.
58. Wolfrum, J., S. Eibl, and L. Lietch, *Rapid evaluation of long-term thermal degradation of carbon fibre epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2009. **69**(3-4): p. 523-530.
59. Jochum, C. and J.C. Grandidier, *Microbuckling elastic modelling approach of a single carbon fibre embedded in an epoxy matrix*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(16): p. 2441-2449.
60. Semenov, N.M., *Chemical kinetics and chain reactions*. Oxford University Press, 1935.
61. Colin, X., J. Verdu, *Mechanisms and kinetics of organic matrix thermooxidation*. in press.
62. Bolland, J.L., *Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. I. The Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1946. **186**(1005): p. 218-236.
63. Bolland, J.L. and G. Gee, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins*. Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**(0): p. 236-243.
64. Bolland, J.L. and G. Gee, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation*. Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**(0): p. 244-252.
65. Abdeljaoued, K., *Etude de l'oxydation thermique de la matrice dans les composites fibres de carbone /PMR-15*, in *Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers*. 1999: Paris.
66. Tsotsis, T.K. and S.M. Lee, *Long-term thermo-oxidative aging in composite materials: Failure mechanisms*. Composites Science and Technology, 1998. **58**(3-4): p. 355-368.
67. Colin, X., C. Marais, and J. Verdu, *Kinetic modelling of the stabilizing effect of carbon fibres on thermal ageing of thermoset matrix composites*. Composites Science and Technology, 2005. **65**(1): p. 117-127.
68. Bowles, K.J., Meyers, A.E., . in *National SAMPE Symposium and exhibition*. 1986. Covina.

69. Bowles, K.J. and G. Nowak, *Thermo-Oxidative Stability Studies of Celion 6000/PMR-15 Unidirectional Composites, PMR-15, and Celion 6000 Fiber*. Journal of Composite Materials, 1988. **22**(10): p. 966-985.
70. Alston, W.B., *Resin/fiber thermo-oxidative interactions in pmr polyimide/graphite composites*. Polymer Composites, 1980. **1**(2): p. 66-70.
71. Scola, D.A., *Thermo-oxidative stability and moisture absorption of glass and graphite fiber-reinforced PMR-polyimide composite*. 1977, United Technologies Research Center: East Hartford.
72. Pochiraju, K., G. Tandon, and G. Schoeppner, *Evolution of stress and deformations in high-temperature polymer matrix composites during thermo-oxidative aging*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2008. **12**(1): p. 45-68.
73. Kondo, K. and T. Taki, *Moisture Diffusivity of Unidirectional Composites*. Journal of Composite Materials, 1982. **16**(2): p. 82-93.
74. Whitcomb, John, and T. Xiaodong, *Micromechanics of moisture diffusion in composites with impermeable fibers*. Vol. 36. 2002, London, ROYAUME-UNI: Sage Publications.
75. Woo, M., Piggott, M. R., *Water absorption of resins and composites. IV: Water transport in fiber reinforced plastics*. Vol. 10. 1988, Philadelphia, PA, ETATS-UNIS: American Society for Testing and Materials.
76. Colin, X., Mavel, A., Marais, C., Verdu, J., *Interaction between cracking and oxidation in organic matrix composites*. Vol. 39. 2005, London, ROYAUME-UNI: Sage. 19.
77. Roy, S., Singh, S., *Analytical modeling of orthotropic diffusivities in a fiber reinforced composite with discontinuities using homogenization*. Vol. 69. 2009, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 6.
78. Nam, J.D., J.C. Seferis *Anisotropic thermo-oxidative stability of carbon fiber reinforced polymeric composites*, in *SAMPE Quart.* 1992. p. 10.
79. Schoeppner, G.A., G.P. Tandon, and E.R. Ripberger, *Anisotropic oxidation and weight loss in PMR-15 composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(3): p. 890-904.
80. Le Huy, M., V. Bellenger, M. Paris, J. Verdu, *Thermal oxidation of anhydride cured epoxies. Part III*. Polym. Degrad. Stab., 1993. **41**(2): p. 149-156.
81. Lafarie-Frenot, M.C.G., J. C., Gigliotti, M., Olivier, L., Colin, X., Verdu, J., Cinquin, J., *Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(6): p. 965-974.
82. Bosze, E.J., Alawar, A., Bertschger, O., Tsai, Yun- I., Nutt, S. R., *High-temperature strength and storage modulus in unidirectional hybrid composites*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(13): p. 1963-1969.
83. Kinloch, A., *Mechanics and mechanisms of fracture of thermosetting epoxy polymers Epoxy Resins and Composites I*. 1985, Springer Berlin / Heidelberg. p. 45-67.
84. Williams, M., R. Landel, and J. Ferry, *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(14): p. 3701-3707.
85. Audouin, L., Colin, X., Fayolle, B., Verdu, J., *Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères*. Mater. Tech., 2007. **95**(3): p. 167-177.
86. Hilaire, B., J. Verdu, *Thermohydrolytic aging of the polynadimide IP960*. Polym. & Polym. Comp., 1995. **3**(5): p. 323.
87. Le Huy, H.M., *Vieillessement d'un réseau époxy-anhydride*, in *ENSAM*. 1990: Paris.
88. Nelson, J.B. *Thermal ageing of graphite/polyimide composites, in Long-term behaviour of composites*. in *ASTM STP-813*. 1983. Philadelphia.
89. Bowles, K.J., G. Nowak *Thermo-oxidative stability studies of Celion 6000/PMR-15 unidirectional composites, PMR-15 and Celion 6000 fiber* J. of Comp. Mat., 1988. **22**(6): p. 966.

90. K.J. Bowles, M.A., *Specimen geometry effects on graphite/PMR-15 composites during thermo-oxidative aging* in *31st Int. SAMPE Symp., SAMPE J.*, J.L.B.R. Dunaetz, Editor. 1986. p. 1285.
91. Salin, I.M., Seferis, J.C. , *Anisotropic effects in thermogravimetry of polymeric composites* J. Polym. Sci., 1993. **31**: p. 1019.
92. Audouin, L., 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., 1994. **29**: p. 569.
93. Cunliffe, A.V. and A. Davis, *Photo-oxidation of thick polymer samples-Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins*. Polymer Degradation and Stability, 1982. **4**(1): p. 17-37.
94. Gillen, K.T., R.L. Clough *Techniques for monitoring heterogeneous oxidation of polymers*, in *Handbook of polymer science and technology* M. Dekker, Editor. 1989: New-York. p. 167.
95. Seguchi, T., Hashimoto, S., Arakawa, K., Hayakawa, N., Kawakami, W., Kuriyama, I., *Radiation induced oxidative degradation of polymers-I: Oxidation region in polymer films irradiated in oxygen under pressure*. Radiation Physics and Chemistry (1977), 1981. **17**(4): p. 195-201.
96. Salin, I. and J.C. Seferis, *Mass transfer effects in degradation of bismaleimide matrix composite*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **62**(7): p. 1023-1027.
97. Cunningham, R.A., McManus, H.L. *Coupled diffusion-reaction models for predicting the distribution of degradation in polymer matrix composites*. in *ASME Aerospace Division*. 1996.
98. Audouin, L., Langlois, V., Verdu, J., Bruijn, J. C. M., *Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(3): p. 569-583.
99. Furneaux, G.C., 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., 1981. **3**: p. 431.
100. Barjasteh, E., E.J. Bosze, Y.I. Tsai, S.R. Nutt, *Thermal aging of fiberglass/carbon fiber hybrid composites*. Composites Part A, 2009. **40**: p. 2038-2045.
101. Tandon, G.P., *Heterogeneous thermo-oxidative behavior of multidirectional laminated composites*. J. of Comp. Mat., 2009.
102. Guerrero, P., De la Caba, K., Valea, A., Corcuera, M. A., Mondragon, I., *Influence of cure schedule and stoichiometry on the dynamic mechanical behaviour of tetrafunctional epoxy resins cured with anhydrides*. Polymer, 1996. **37**(11): p. 2195-2200.
103. Kolar, F., Svitilova, J., *Kinetics and mechanism of curing epoxy/anhydride systems*. Acta Geodyn. Geomater., 2007. **4**(3): p. 85-92.
104. Nielsen, J.A., S.J. Chen, and D.C. Timm, *Intermolecular reaction kinetics for the PGE/NMA/BDMA anhydride-cured epoxy*. Macromolecules, 1993. **26**(6): p. 1369-1375.
105. Fisch, W., W. Hofmann, and R. Schmid, *Chemistry of epoxide resins. XVII. Influence of structure and curing conditions on the density, degree of cure, and glass transition temperature during the curing of epoxide resins*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(2): p. 295-308.
106. Bellenger, V., Verdu, J., Francillette, J., Hoarau, P., *Photo-oxidation of epoxy model compounds*. Vol. 27. 1986, Guildford, ROYAUME-UNI: Butterworth.
107. Matyshak, V.A., Kurman, P. V., et al., *Surface Compounds Formed Upon Catalytic Selective Oxidation of Propylene and Isobutylene*. KHIMICHESKAYA FIZIKA, 1984. **8**.
108. Matyshak, V.A. and O.V. Krylov, *Problems of Quantitative Spectroscopic Measurements in Heterogeneous Catalysis: Molar Absorption Coefficients of Vibrations in Adsorbed Substances*. Kinetics and Catalysis, 2002. **43**(3): p. 391-407.
109. Norris, A.R. and H.F. Shurvell, *Infrared studies of the 1,3,5-trinitrobenzene - cyanide ion complex*. Canadian Journal of Chemistry, 1969. **47**(22): p. 4267-4273.
110. Gay, L., *Etude physico-chimique et caractérisation mécanique du vieillissement photochimique d'une résine époxy*. 1984, Ecole Nationale des Arts et Métiers: Paris.

111. Rivaton, A., S. Cambon, and J.L. Gardette, *Radiochemical aging of ethylene-propylene-diene monomer elastomers. I. Mechanism of degradation under inert atmosphere*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(5): p. 1239-1248.
112. McMurry, H.L. and V. Thornton, *Correlation of Infrared Spectra*. Analytical Chemistry, 1952. **24**(2): p. 318-334.
113. Tabankia, M.H., J.-L. Philippart, and J.-L. Gardette, *Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers*. Polymer Degradation and Stability, 1985. **12**(4): p. 349-362.
114. Gugumus, F., *Formation of ester functional groups in oxidizing polymers*. Polymer Degradation and Stability, 1999. **65**(1): p. 5-13.
115. Sarrabi, S., Colin, X., Tcharkhtchi, A., Heninger, M., Leprovost, J., Mestdagh, H., *Real Time Analysis of Volatile Organic Compounds from Polypropylene Thermal Oxidation Using Chemical Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 2009. **81**(15): p. 6013-6020.
116. Chevalier, L., *Mécanique des systèmes et des milieux déformables : licences, maîtrises de mécanique et technologie mécanique*. 1995, Paris: Ellipses.
117. Verdu, J., X. Colin, *Structures macromoléculaires tridimensionnelles*, in *Techniques de l'Ingénieur*. 2008. p. AM 345v2.
118. Fedtke, M. and F. Domaratus, *Curing of epoxide resins by anhydrides of dicarboxylic acids: model reactions*. Polymer Bulletin, 1986. **15**(1): p. 13-19.
119. Etienne, S., David, L., *Introduction à la physique des polymères*, ed. Dunod. 2002, Paris.
120. Cole, et al., *Comparison of infrared spectroscopic methods for the quantitative analysis of epoxy resins used in carbon-epoxy composite materials*. Vol. 42. 1988, Frederick, MD, ETATS-UNIS: Society for Applied Spectroscopy.
121. Mertz, E., J. Koenig, and K. Dušek, *Application of FT-IR and NMR to epoxy resins, Epoxy Resins and Composites II*. 1986, Springer Berlin / Heidelberg. p. 73-112.
122. Morgan R.J., J.A.H.a.E.T.M. in *28 th National SAMPE Symp.* . 1983.
123. Liu, W.-L., E.M. Pearce, and T.K. Kwei, *The synthesis and properties of tetrafunctional epoxy resins*. Journal of Applied Polymer Science, 1985. **30**(7): p. 2907-2920.
124. Corcuera, M.A., et al., *Polymer networks derived from the anhydride curing of tetraepoxides*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **64**(1): p. 157-166.
125. Rocks, et al., *The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy*. Vol. 45. 2004, Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier. 13.
126. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., *Environmental organic chemistry*. 1993, New York: John Wiley and sons.
127. Pochiraju, K.V., Tandon, G.P., Schoeppner, G.A., Colin, X., Verdu, J., *Mechanisms and Kinetics of Organic Matrix Thermal Oxidation*, in *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*. in press, Springer US. p. 311-344.
128. Hahn, H.T., *Hygrothermal Damage in Graphite/Epoxy Laminates*. Journal of Engineering Materials and Technology, 1987. **109**(1): p. 3-11.
129. Van Krevelen, D.W., *Properties of polymers, 4th Edition*, ed. E. Science. 2009, Amsterdam.
130. Destouches, L., *Pultrusion*. Techniques de l'ingénieur Plasturgie : procédés spécifiques aux composites.
131. Vu, D.Q., *Endommagements induits par la thermo-oxydation dans les composites carbone-epoxy unidirectionnels et stratifiés*. 2011, ENSMA: Poitiers.
132. Rasoldier, N., X. Colin, J. Verdu, M. Bocquet, L. Olivier, L. Chocinski-Arnault, and M.-C. Lafarie-Frenot, *Model systems for thermo-oxidized composites matrices*. Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008. **39**: p. 1522-1529.
133. Gautier, L., Mortaigne, B., Bellenger, V., Verdu, J., *Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix*. Polymer, 2000. **41**(7): p. 2481-2490.
134. Small, P.A., *Some factors affecting the solubility of polymers*. Journal of Applied Chemistry, 1953. **3**(2): p. 71-80.



135. Fedors, R.F., *Method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids*. Polymer Engineering and Science, 1974. **14**(2): p. 147-154.
136. Barrer, R.M. and E.K. Rideal, *Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers*. Transactions of the Faraday Society, 1939. **35**: p. 628-643.
137. Corcuera, M., De La Caba, K., Gabilondo, N., Marieta, C., Kortaberria, G., Eceiza, A., *Rheokinetic and Dynamic Mechanical Analysis of Tetrafunctional Epoxy/anhydride Mixtures. Influence of Stoichiometry and Cure Conditions*. High Performance Polymers, 2006. **18**(1): p. 17-30.
138. Patrick, G.L., *Chimie pharmaceutique*. De boeck ed. 2002.
139. Kiefer, J.H., S.S. Kumaran, and S. Sundaram, *Vibrational relaxation, dissociation, and dissociation incubation times in norbornene*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **99**(5): p. 3531-3541.
140. John, R.B. and D.K. Keith, *Vibrational energy transfer in shock-heated norbornene*. The Journal of Chemical Physics, 1995. **103**(12): p. 4953-4966.
141. Wedlake, M.D. and P.A. Kohl, *Thermal Decomposition Kinetics of Functionalized Polynorbornene*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(03): p. 632-640.
142. Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical initiation*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1593-1597.
143. Colin, X., L. Audouin, and J. Verdu, *Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(2): p. 309-321.
144. El Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O., Colin, X., *Thermal oxidation kinetics of additive free PA 6-6*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**.
145. Gutfleisch, F. and L. Niemeyer, *Measurement and simulation of PD in epoxy voids*. Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, 1995. **2**(5): p. 729-743.
146. Niemeyer, L., *A generalized approach to partial discharge modeling*. Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on, 1995. **2**(4): p. 510-528.
147. Cheng, L. and T.F. Guo, *Vapor Pressure Assisted Void Growth and Cracking of Polymeric Films and Interfaces*. Interface Science, 2003. **11**(3): p. 277-290.
148. Deriquehem, B., *Pratique des plastiques et composites*. 1998-2009, Dunod: Paris.
149. Griffith, A.A., *The Phenomena of Rupture and Flow in Solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character, 1921. **221**: p. 163-198.
150. Trabelsi, W., *Vieillessement de matériaux composites carbone/époxy pour applications aéronautiques*. 2006, ENSAM: Paris.
151. Gay, E., Berthe, L., Boustie, M., Arrigoni, M. Mercier, P., Benier, J., *Etude expérimentale de l'endommagement de composites sous choc LASER*. Vol. 100. 2011, Les Ulis, FRANCE: EDP Sciences. 10.
152. Gay, E., *Comportement de composites sous choc induit par laser : développement de l'essai d'adhérence par choc des assemblages de composites collés* 2011, ENSAM: Paris.
153. Boisot, G., Laiarinandrasana, L., Besson, J., Fond, C., Hochstetter, G., *Experimental investigations and modeling of volume change induced by void growth in polyamide 11*. International Journal of Solids and Structures, 2011. **48**(19): p. 2642-2654.
154. Gurson, A.L., *Continuum Theory of Ductile Rupture by Void Nucleation and Growth: Part I: Yield Criteria and Flow Rules for Porous Ductile Media*. Journal of Engineering Materials and Technology, 1977. **99**(1): p. 2-15.
155. Tvergaard, V., *Influence of void nucleation on ductile shear fracture at a free surface*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1982. **30**(6): p. 399-425.
156. Tvergaard, V. and A. Needleman, *Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar*. Acta Metallurgica, 1984. **32**(1): p. 157-169.

157. Castagnet, S., Girault, S., Gacougnolle, J. L., Dang, P., *Cavitation in strained polyvinylidene fluoride: mechanical and X-ray experimental studies*. *Polymer*, 2000. **41**(20): p. 7523-7530.
158. Barjasteh, E. and S.R. Nutt, *Moisture absorption of unidirectional hybrid composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012. **43**(1): p. 158-164.
159. Kar, N.K., Barjasteh, E., Hu, Y., Nutt, S. R., *Bending fatigue of hybrid composite rods*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011. **42**(3): p. 328-336.
160. Kar, N.K., Hu, Y., Barjasteh, E., Nutt, S. R., *Tension-tension fatigue of hybrid composite rods*. *Composites Part B: Engineering*, 2012. **43**(5): p. 2115-2124.



## ETUDE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE D'UN JONC PLUTRUDE EN MATERIAU COMPOSITE

**RESUME :** L'objectif de cette thèse est d'étudier le vieillissement thermique et prédire la durée de vie d'un jonc composite utilisé comme raidisseur de câbles électriques aériens. En effet, en conditions normales de fonctionnement, la température des câbles est de l'ordre de 80-90°C et, pendant les opérations de maintenance, des pics jusqu'à des températures de l'ordre de 220°C peuvent aussi être enregistrés. L'analyse microstructurale des coupes radiales du jonc après vieillissement dans l'air entre 160 et 220°C met en évidence son endommagement. Lorsque la matrice époxy n'est pas bien réticulée, l'endommagement consiste en une fissuration spontanée (sous l'effet de contraintes induites par le retrait chimique de la matrice) suivie de la thermo-oxydation du cœur du jonc. En revanche, lorsque la matrice est bien réticulée, cet endommagement est remplacé par la formation et l'accumulation de microcavités de gaz dans le cœur du jonc, résultant de la thermolyse de la matrice. A terme, ces microcavités coalescent pour former de larges fissures apparentes. Cette dégradation provoque la baisse progressive du module élastique et, au-delà d'un taux d'endommagement (porosités, fissures) critique, la chute catastrophique des propriétés à la rupture. Sur la base de ces résultats, des relations microstructure/propriétés mécaniques sont établies. Des tests complémentaires par thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse haute résolution sont réalisés sur des films de matrice pure entre 160 et 240°C sous atmosphère inerte, afin d'élucider le mécanisme de thermolyse et l'origine de la cavitation. La décomposition des liaisons instables du réseau époxy conduit à la formation de trois principaux composés organiques volatils dont de l'eau. Lorsque la concentration de ce dernier dépasse son seuil de solubilité dans la matrice, les premières cavités apparaissent. Sur la base de ces résultats, un schéma mécanistique et un modèle cinétique de thermolyse sont proposés et vérifiés avec succès par gravimétrie.

**Mots clés:** matrice époxy-anhydride, thermolyse, composés organiques volatils, cavitation, fissuration, modélisation cinétique.

### THERMAL AGEING OF A PLUTRUDED COMPOSITE ROD

**ABSTRACT :** This thesis is devoted to the study of thermal ageing and lifetime prediction of a composite rod used to stiffen electrical overhead power lines. The operating temperature of the wire is usually ranged between 80 and 90°C and, during main tenance, temperature can rise up to 220°C for short durations. Microstructural analysis of radial composite cross-sections after ageing between 160 and 220°C in air evidences its damage. When the epoxy matrix is under-crosslinked, the damage consists in a spontaneous cracking (due to stresses induced by the chemical shrinkage of the matrix) followed by the thermal oxidation of the rod core. However, when the matrix is better crosslinked, this damage is replaced by the formation and accumulation of microcavities of gases in the rod core, resulting from the matrix thermolysis. Eventually, these microcavities get connected to form wide apparent cracks. This degradation leads to the progressive decrease of the elastic modulus and, beyond a critical damage (porosities, cracks) fraction, a catastrophic fall of fracture properties. Based on these results, microstructure/properties relationships are established. Complementary tests by thermogravimetry coupled with high resolution mass spectrometry are carried on neat matrix films between 160 and 240°C under inert atmosphere to elucidate the thermolysis mechanism and the origin of the cavitation. The decomposition of unstable linkages in the epoxy network leads to the formation of three major volatile organic compounds including water. When the concentration of this later exceeds its solubility threshold in the matrix, the first microcavities appear. Based on these results, a mechanistic scheme and a kinetic model of thermolysis are proposed and successfully checked by gravimetry.

**Keywords :** epoxy-anhydride matrix, thermolysis, volatile organic compounds, cavitation, cracking, kinetic modeling.