



HAL
open science

Evolution de la microstructure et influence de la pollution atmosphérique lors de la mise en oeuvre d'une résine thermodurcissable

Johann Pancrace, Pascal Lamesle, Élisabeth Rodier, Fabrice Schmidt,
Yannick Le Maout, Florentin Berthet

► To cite this version:

Johann Pancrace, Pascal Lamesle, Élisabeth Rodier, Fabrice Schmidt, Yannick Le Maout, et al.. Evolution de la microstructure et influence de la pollution atmosphérique lors de la mise en oeuvre d'une résine thermodurcissable. Matériaux 2010, Oct 2010, Nantes, France. 9 p. hal-01768699

HAL Id: hal-01768699

<https://hal.science/hal-01768699>

Submitted on 5 Mar 2019

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.

Evolution de la microstructure et influence de la pollution atmosphérique lors de la mise en œuvre d'une résine thermodurcissable

J. Pancrace^a, P. Lamesle^a, E. Rodier^b, F. Schmidt^a, Y. LeMaout^a, F. Berthet^a

^a Université de Toulouse ; INSA, UPS, Mines Albi, ISAE ; ICA (Institut Clément Ader); Campus Jarlard, F-81013 Albi cedex 09, France
Ecole des Mines Albi, Campus Jarlard, F-81013 Albi, France, jpancrac@mines-albi.fr

^b Ecoles des Mines d'Albi Carmaux, Laboratoire de Génie des Procédés des Solides Divisés, Campus Jarlard, F-81013 Albi cedex 09, France, rodier@mines-albi.fr

RESUME:

L'industrie des transports est de plus en plus consommatrice de matériaux composites dans un but de diminution des coûts de fonctionnement. En effet, ils présentent des propriétés de service satisfaisantes tout en restant plus léger que leurs homologues métalliques. Ce constat est particulièrement adapté à l'industrie aéronautique. On s'intéresse à une résine (RTM6) utilisée dans ce domaine comme matrice de composites à grandes propriétés mécaniques. Notre but est d'étudier deux facteurs importants affectant ces propriétés lors de la mise en forme de ces matériaux. Premièrement, on identifie l'évolution de la microstructure garante du caractère exceptionnel d'un tel produit et la lie à l'évolution du flux de chaleur. Deuxièmement, lors de la phase de production, la RTM6 peut être polluée par l'humidité atmosphérique. On montre le comportement de la résine face à l'humidité ambiante et on étudie la conséquence de cette prise de masse en eau sur l'exothermie dégagée lors de la mise en forme. Cette dernière nécessite une étape de chauffage dont la température est influencée par la chaleur libérée. Nous tentons de quantifier l'évolution de cette libération de chaleur suite à une pollution humide.

MOTS-CLES : *Résine époxy-amine, Microstructure, Pollution atmosphérique, Exothermie, RTM6*

Introduction

La résine RTM6 est utilisée comme matrice dans les composites à hautes propriétés mécaniques dans l'industrie aéronautique. La fiabilité des pièces produites est un point essentiel de ce type de produits. C'est une résine époxy-amine thermodurcissable qui nécessite une cuisson à hautes températures pour initier la formation d'un réseau 3D dense. Une fois la réticulation induite, la transformation devient autocatalytique et dégage de la chaleur. Généralement, les renforts du composites sont noyés dans de la résine à l'intérieur d'un moule sous pression: comme par exemple dans les procédés RTM ou LRI.

Le but de ce travail est d'étudier deux paramètres qui influent sur les propriétés mécaniques de la résine. Le premier concerne l'identification de la microstructure lors de la réticulation de la résine. L'agencement du réseau permanent formé de part la réaction entre les fonctions époxy et amines est le garant des propriétés exceptionnelles de ce type de matrice. Le flux de chaleur dégagée suit lui aussi une évolution.

Le second est d'étudier l'impact de l'hygrométrie. L'importance de l'hygrométrie vis à vis des propriétés mécaniques à l'état vitreux a été reconnu à un stade précoce du développement des résines époxy comme matériaux structuraux dans les industries de pointe [1]. En effet, si l'absorption d'eau se produit à températures élevées ou sur de longues périodes, des dommages permanents de la microstructure peuvent s'ensuivre et ainsi mener à la formation de microfissures résultant dans des défaillances [2]. Enfin, la chaleur dégagée durant la cuisson de la résine est affectée par la prise de masse en eau. Comme la plupart des productions industrielles se font souvent à l'aide d'un moule chauffé, la température à cœur n'est pas directement mesurable et ainsi un changement dans l'exothermie produite peut mener à une mauvaise estimation de la température et à des défaillances.

1) Matériels et modes opératoires

Nous utilisons une résine HexFlow RTM6 de Hexcel. Cette résine est composée d'un type d'époxy et de deux d'amines. L'époxy présente se nomme 4,4' - méthylènebis(N,N-diglycidylaniline) ou TDDGM. Lors de la mesure en gravimétrie d'adsorption de l'époxy seule, nous utilisons un produit pur à 99% de la société ALDRICH

Trois appareils différents sont utilisés pour effectuer les analyses.

La caractérisation microstructurale est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX) PHILIPS X'PERT PRO.

Ce dernier est équipé d'une anticathode en cuivre (longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha}(\text{Cu}) = 1,54184 \text{ \AA}$, tension 45kV et intensité 40mA), d'un monochromateur et d'un détecteur X'Celerator. La zone analysée est délimitée par des fentes avant fixant une surface de 10mmx10mm.

Afin de connaître les flux de chaleur impliqués et l'évolution des propriétés thermiques impliqués pendant la mise en forme de la résine, nous utilisons une TG-DSC 111 de SETARAM. L'étalonnage est réalisé sur le pic de fusion de l'indium et l'écart obtenu par rapport à la valeur théorique est de l'ordre de 1%. Chaque mesure est faite dans des creusets aluminiums non sertis jetables.

On utilise un appareil de mesure gravimétrique d'isotherme de sorption de vapeur d'eau (DVS), SMS, Londres, afin d'obtenir l'évolution de la teneur en eau de la résine et de l'époxy en fonction du temps, ainsi que la valeur à l'équilibre, pour une humidité relative environnante fixée. Cet appareillage est constitué d'une microbalance de type Cahn placée dans une enceinte régulée thermiquement. La plage de températures possibles va de T_{ambiante} à 45°C. Sur un côté de la balance, on place une référence, de l'autre on place l'échantillon à analyser. Les références et les échantillons sont placés sur des plateaux de quartz. Les deux côtés de la balance sont balayés par un flux de gaz constitué par le mélange d'un flux de gaz sec (ici de l'azote) et d'un flux d'une vapeur d'eau saturée dans les proportions souhaitées, obtenus et régulés à l'aide de fluxmètres de précision.

Des sondes combinées d'humidité et de température Rotronic sont situées juste en dessous des nacelles contenant l'échantillon et la référence, afin de permettre une vérification de l'humidité relative et de la température.

Le déroulement d'une manipulation est le suivant :

1. Vérification de la ligne de base
2. Définition des paliers d'humidités relatives que l'on veut analyser, en adsorption et/ou en désorption. On définit également les critères d'équilibre : la valeur dm/dt en dessous de laquelle on estime être à l'équilibre, le temps minimal et le temps maximal passé sur un palier à tester la valeur dm/dt . La valeur dm/dt est ajustée pour être toujours au moins égale à la sensibilité de la balance qui est de 5 μg .
3. Introduction de l'échantillon. Côté référence, on laisse la nacelle vide.
4. Maintien de l'échantillon à une humidité relative de 0% (soit azote sec) jusqu'à stabilisation de la masse. Ceci permet de connaître la masse du produit sec.
5. Mesure de l'évolution de la masse du produit en fonction du temps pour chaque palier d'humidité relative fixée.

2) Evolution de la microstructure lors d'un cycle de cuisson isotherme

La réticulation est un processus exothermique dans lequel les fonctions époxy réagissent avec les fonctions amines afin de former un réseau dense et infusible. On distingue deux processus dans la formation du réseau: la gélification et la vitrification. Le premier est la transformation d'un liquide visqueux à température ambiante en un gel lors du chauffage, le second est la transformation de ce gel en un solide vitreux à des niveaux de réticulation avancés.

Le comportement de la RTM6 est représenté à l'aide du diagramme TTT suivant [3]:

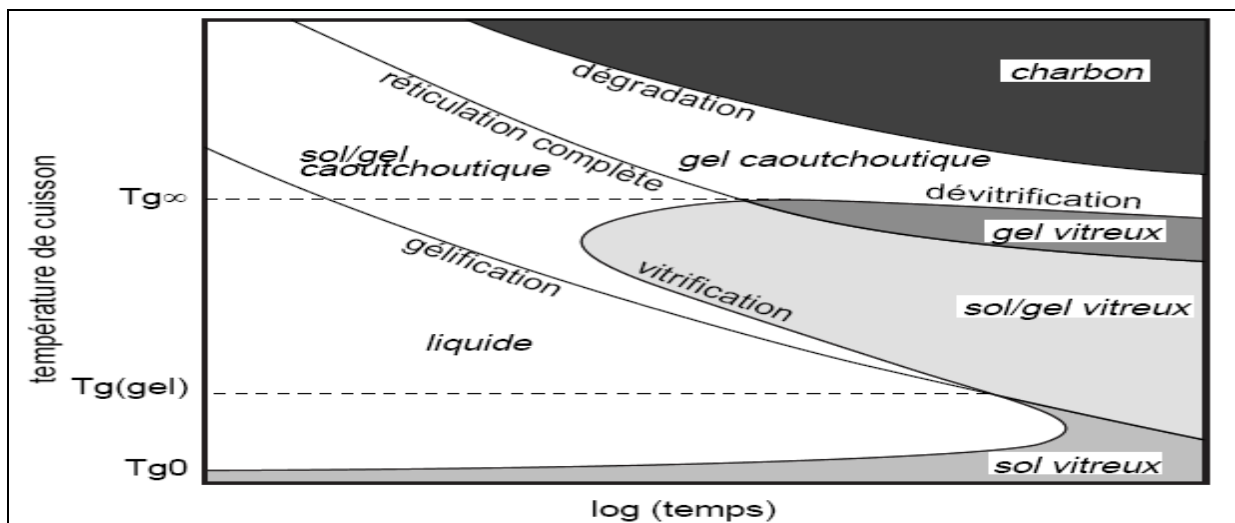


Figure 1: Diagramme TTT d'une cuisson d'une résine thermodurcissable

La gélification est un procédé irréversible contrairement à la vitrification qui est réversible. En effet, si nous cuissons complètement un échantillon à une certaine température, l'état de gel peut être de nouveau atteint en réchauffant la résine à une température plus haute pour franchir la Température de transition vitreuse. Ce traitement peut être reproduit jusqu'à une température notée $T_{g\infty}$. A cette température le degré de conversion ou conversion de la résine est maximal et ne peut plus évoluer. Ce comportement liant conversion et température de transition vitreuse est décrit par la loi de DiBenetto [4].

Les deux processus présents dans une cuisson montrent des différences fondamentales. Nous nous attendons à les voir formés par des enthalpies différentes et à promouvoir des microstructures différentes. On s'intéresse à la microstructure formée en comparant son évolution sur le DRX et l'évolution du flux de chaleur sur la TG-DSC. Nous avons choisi une cuisson isotherme à 170°C. Afin d'être certain que la réaction ne commence pas durant la rampe en température de 20°C/min qui permet de passer de la température ambiante à la température de cuisson, nous effectuons une réticulation complète à 20°C/min.

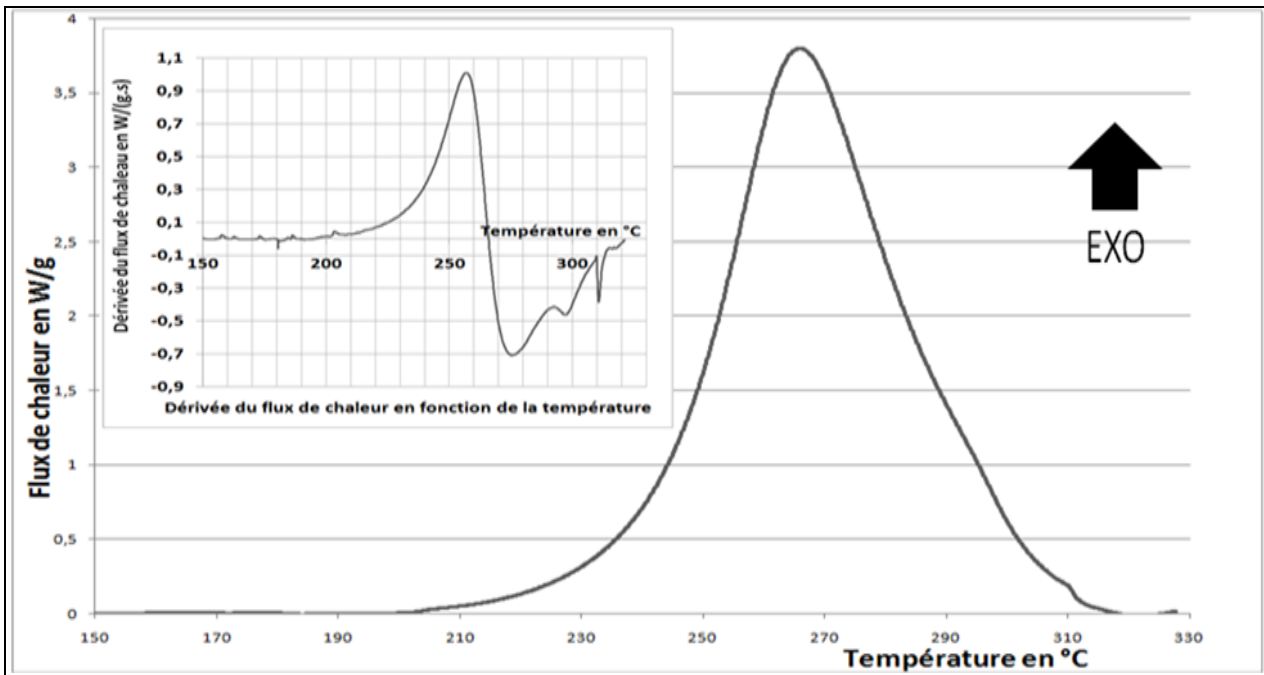


Figure 2 : Flux de chaleur d'une cuisson à 20°C/min

Le flux obtenu est celui d'une résine préalablement séché par un flux d'azote sec. Les détails d'une telle cuisson sont décrits dans la suite du papier. Comme représenté Figure 2 la réaction selon cette vitesse de chauffage ne se produit qu'à partir de 195°C. Il y a donc une marge de sécurité de plus de 20°C pour notre cuisson isotherme, on peut donc affirmer qu'il ne se produit aucune réaction durant la période de chauffage.

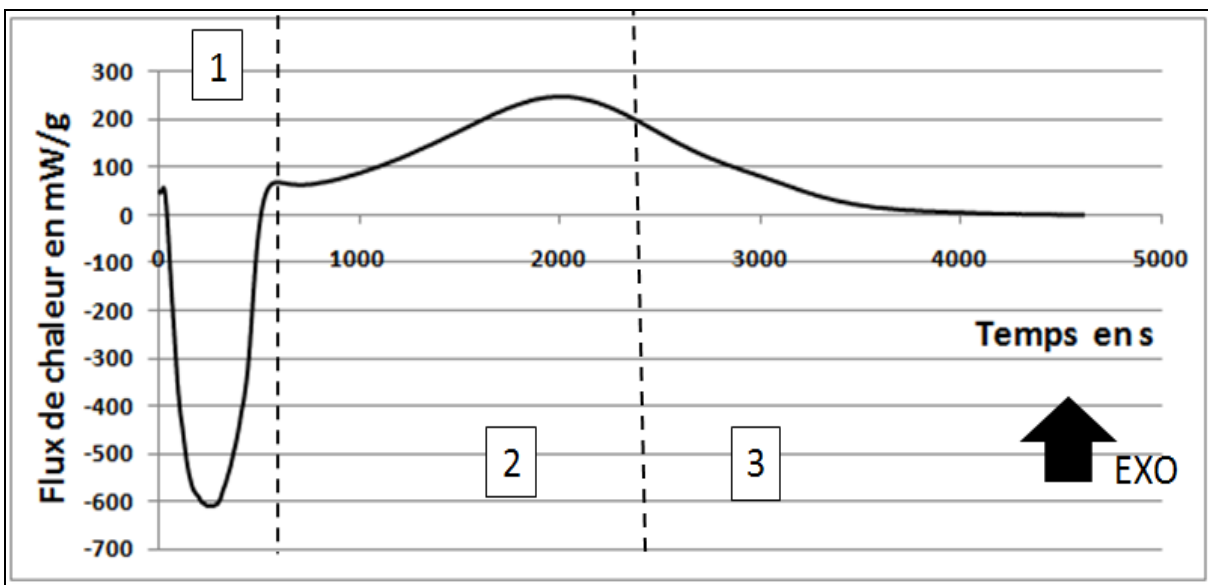


Figure 3 : Flux de chaleur d'une cuisson isotherme à 170°C

Sur la figure 3 on observe tout d'abord une endothermie propre au chauffage de la résine (zone 1) puis une fois l'équilibre thermique atteint, l'exothermie de la réaction (zone 2 et 3). En termes de microstructure, on traite les trois zones. Le chauffage de la résine durant laquelle la microstructure n'évolue pas (zone 1) et reste celle de la résine non réticulée. Ensuite pendant la cuisson, l'agencement de la résine se forme comme la résine réticule (zone 2). Une fois une certaine conversion atteinte, l'architecture du réseau produit change (zone 3)

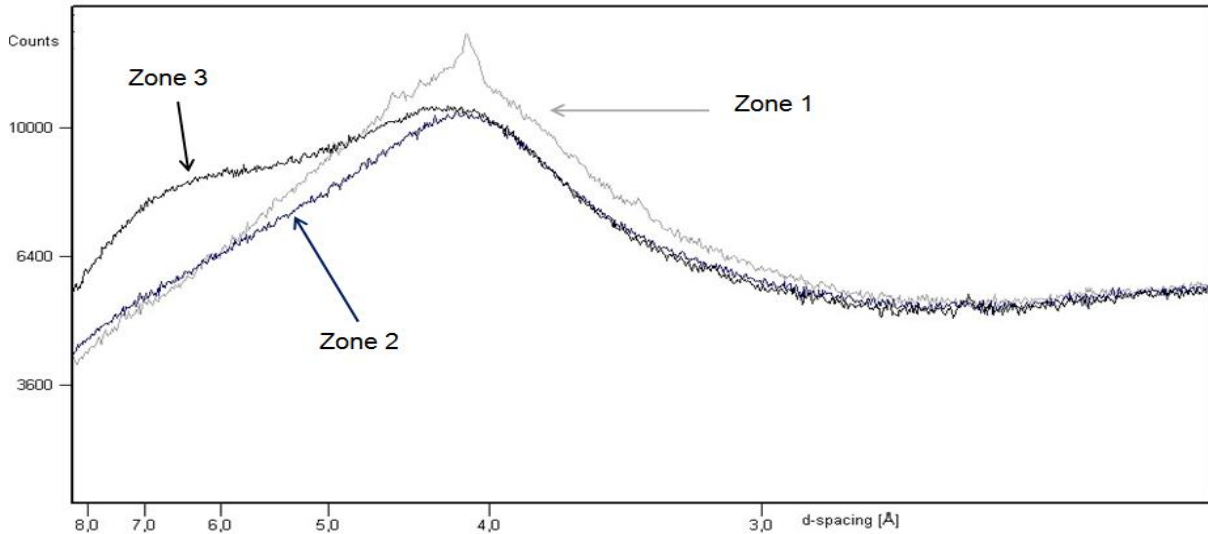


Figure 4 : Evolution de la microstructure durant une cuisson à 170°C

Le DRX est sensible à la répétition de l'agencement des molécules constituant la microstructure.

Sur la figure 4 on observe un pic représentant un seul arrangement amorphe dans les zones 1 et 2. Lors du début de la réaction la structure est agencée de la même manière que la résine non cuite bien que d'une intensité moindre. La répétition de l'agencement est centrée sur 4,14 Å.

On constate qu'il y a création d'un second pic amorphe lors de la zone 3, la distance de répétition est centrée sur 6,55 Å. On recherche alors le changement correspondant dans l'évolution du flux de chaleur.

En effet, la création de deux microstructures différentes à partir d'un même matériau implique deux processus énergétiques différents et donc deux enthalpies différentes.

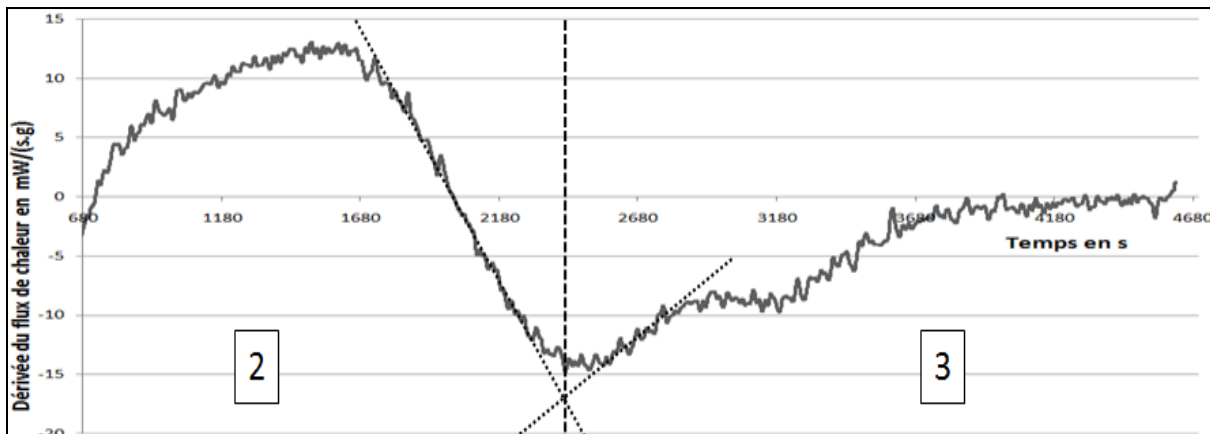


Figure 5 : Evolution du flux de chaleur d'une cuisson isotherme à 170°C

Lors de la réaction, on observe que l'évolution du flux de chaleur présente trois modifications. Un seul de ces changements est responsable par un changement de microstructure entre les zones 2 et 3. On définit la séparation des zones comme ci-dessus en utilisant les tangentes de part et d'autre du point étudié.

On observe sur la figure 5 que le changement de structure formé correspond à un point distinctif de la dérivée du flux de chaleur. Afin d'établir si ce phénomène est du à la gélification, nous calculons la conversion en ce point en utilisant la loi suivante [5]:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\text{total}}} \quad (1)$$

$Q(t)$ est l'enthalpie dégagée du début de la réaction jusqu'à l'instant t

Q_{total} est l'enthalpie totale dégagée lors d'une cuisson complète de la résine, dans le cas présent on utilise l'enthalpie dégagée lors d'une rampe de 20°C/min

On peut ainsi en déduire une conversion de 0,66. Cette valeur est incluse dans l'intervalle (0,55;0,8) généralement admis comme celui d'un phénomène de gélification [6]. Il semble que lors de la transformation du fluide visqueux en un gel, la résine perde sa capacité de construire un agencement centré à 4,14 Å et se voit contrainte de produire un agencement différent centrée à 6,55 Å.

3) Prise de masse en eau et son impact sur la chaleur dégagée lors de la cuisson

Parmi les méthodes de gravimétrie, celles à base de sels sont les plus employées. Cependant, plusieurs jours voire des semaines peuvent être nécessaire pour atteindre la saturation en eau particulièrement pour des expositions à hautes humidité relative (%HR). Les mesures en DVS consistent à augmenter palier par palier une fois la saturation atteinte le pourcentage d'humidité relative de 0% à 95% par 5/10% à chaque incrément. De ce fait, pour chaque pourcentage d'humidité relative, nous n'avons pas à partir d'échantillons secs, nous pouvons effectuer toutes les mesures avec un seul échantillon. Cette méthode est dite dynamique. Nous obtenons alors l'évolution de la masse durant le cycle complet d'adsorption. La désorption est faite en diminuant le taux d'humidité de 95% à 0%. Dans les deux cycles, la méthode dynamique montre une bonne concordance avec la méthode statique à base de sels [7].

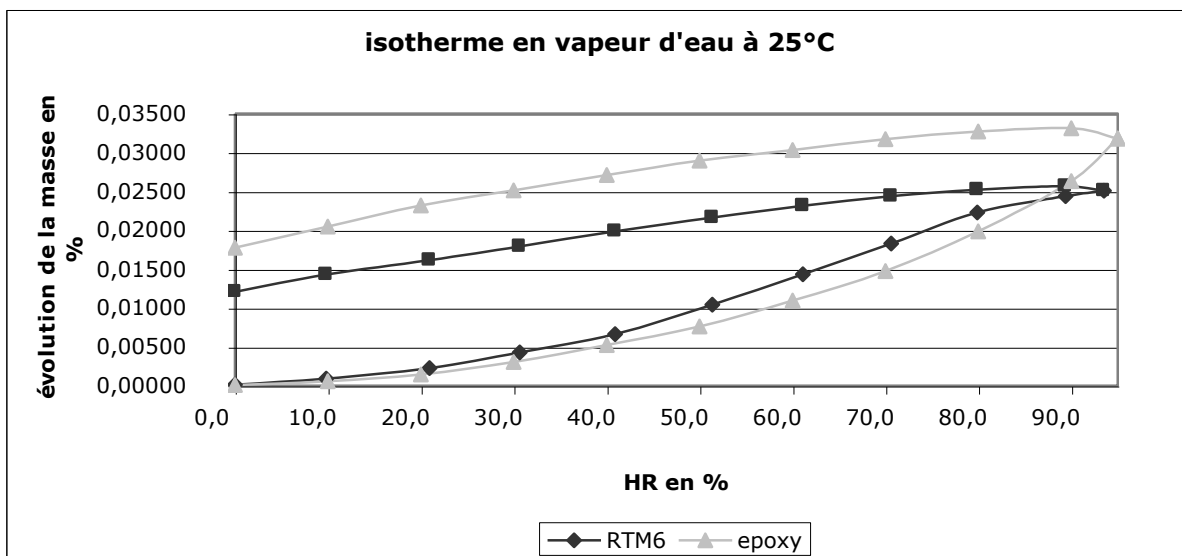


Figure 6 : Prise de masse de l'époxy et de la RTM6

Comme nous pouvons le voir, les cycles de la RTM6 et de l'époxy seule sont semblables même si l'hystérèse du dernier est plus importante. Les deux échantillons absorbent de l'eau durant le cycle d'adsorption qui ne peut être enlevée par un cycle de désorption, cette eau fait alors partie intégrante des deux. Les amines ne semblent pas influencer la prise de masse qu'aux hautes hygrométries.

Les variations peuvent sembler faibles et sans influence sur les propriétés finales du composites. Il faut cependant noter que la prise de masse correspond à l'ajout d'un composé dont la masse molaire est très faible ($M_{eau} = 18 \text{ g/mol}$) comparée à une résine de masse molaire très élevée (proche de 400 g/mol) et de fait diminue la valeur de la prise de masse en %. Il a été montré que l'influence en termes de température de transition vitreuse (T_g) est importante. En effet, la température de transition vitreuse d'une résine époxy évolue inversement et proportionnellement à l'évolution du %HR de l'atmosphère polluante [8].

L'eau résiduelle dans les résines époxy est familière, comme Zou et al. l'ont reporté [9], l'eau absorbée ne peut pas être totalement enlevée. Marsh et al. [10] ont montré que dans un état vitreux, l'eau résiduelle ne peut pas être enlevée par traitement thermique. Ceci peut provoquer des problèmes sachant que la T_g d'une résine totalement réticulée atteint 206°C (T_{g^∞}). Chauffer la RTM6 à cette température et la maintenir induit un coût industriel certain, mène à des dommages irréversibles dans le réseau époxy, et de ce fait diminue la fiabilité du composite final.

En effet, La dégradation thermique peut empêcher la réticulation complète (Fig. 1). Il existe deux types de dégradations : la dévitrification puis la re-vitrification. La première permet la formation d'un gel caoutchouteux : il y a diminution de la densité de réticulation (réaction de coupures de chaînes) et/ou formation de plastifiants. Ainsi la Tg diminue et passe en dessous de la température de cuisson. La re-vitrification, quant à elle, augmente la Tg par évaporation de plastifiant et entraîne la formation de charbon [3].

Dans le cas où l'exothermie est surestimée, la température de cuisson est plus faible que prévue. Comme la réticulation est induite thermiquement, la réaction n'est pas cinétiquement favorisée comme prévue. Il en résulte alors une conversion plus faible et donc des propriétés mécaniques moindres. La RTM6 est habituellement cuite à travers le processus RTM. Les renforts du composite sont imprégnés de résine et l'ensemble est cuit dans un moule à hautes températures. Une modification du caractère exothermique de la réticulation peut mener à une mauvaise estimation de la température de cuisson à prévoir. On s'intéresse à la modification de la chaleur dégagée durant la cuisson afin d'éviter d'anticiper une dégradation thermique et/ou des cuissons incomplètes.

La résine RTM6 est conditionnée en pot de 10 kg. Afin de la stocker pour de longue période et donc de l'empêcher de réagir, elle est réfrigérée en-dessous de la Tg, soit -11°C.

Nous décongelons deux échantillons de résine d'un même lot dans un récipient ouvert et soumis à l'air ambiant.

Le premier échantillon est alors cuit directement à 20°C/min, le second subit un traitement de séchage sous azote sec (2L/H) pendant 20 minutes avant la cuisson. Le but est de comparée la chaleur exothermique obtenue dans les deux cas.

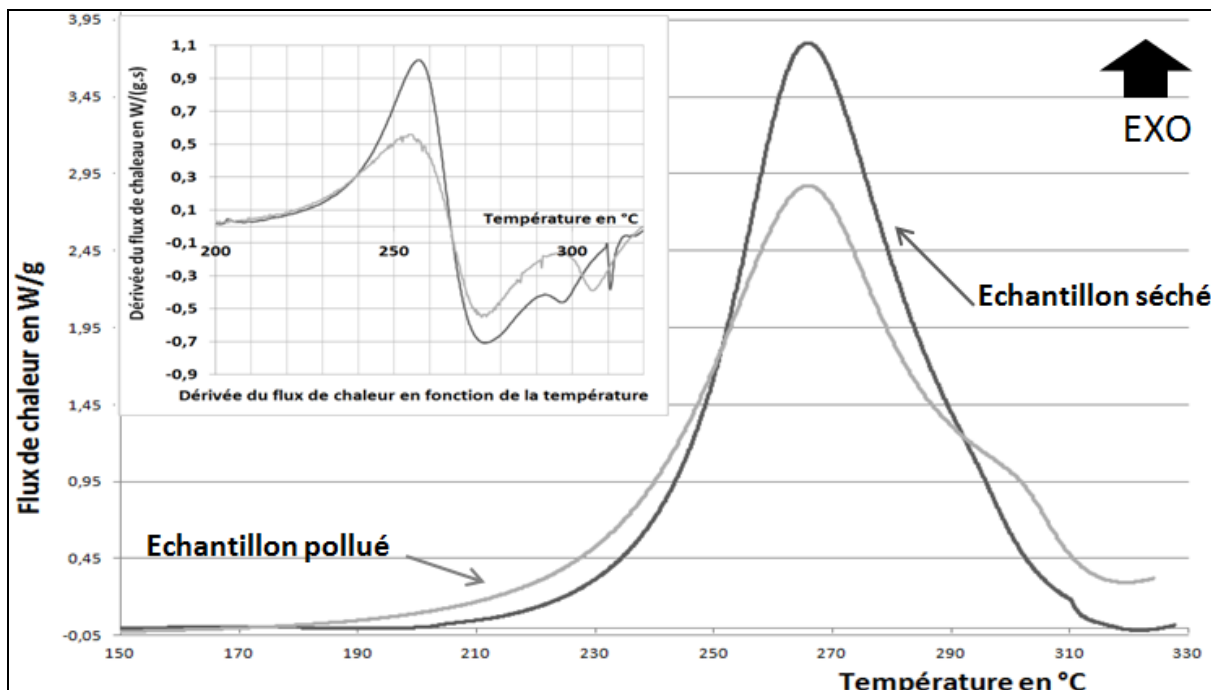


Figure 4 : Cuisson dynamique à 20°C/min des échantillons séché et pollué

Sur la figure 4, on obtient que l'enthalpie dégagée durant la cuisson du composé séché est de 470 ± 5 J/g ce qui est supérieure à la valeur énoncée dans la littérature de 440 J/g [11]. Au contraire, l'enthalpie dégagée par l'échantillon non séché présente une exothermie nettement plus faible de 344 ± 4 J/g. Ces différences peuvent apparaître faibles, mais prennent toutes leurs importances dans des pièces de grande masse: l'enthalpie présentée est massique.

Il est intéressant de noter l'évolution de la forme du flux de chaleur lors de la fin de la réticulation correspondant à l'étape de vitrification.

L'évolution du flux de chaleur dans l'échantillon séché comporte deux changements alors qu'il n'y en a qu'un lors de la cuisson de l'échantillon pollué. L'intensité de ce dernier est manifestement très importante comparée aux deux autres. Deux explications peuvent être proposées à partir de la littérature. Premièrement l'eau absorbée modifie la T_g [12]; deuxièmement, la prise de masse en eau favorise les réactions parasites. En effet, il a été reporté que l'absorption d'eau augmente la présence d'éthers [13]. Ceux-ci sont responsables d'un affaiblissement de la structure du réseau et d'une modification des propriétés mécaniques.

Conclusion

Nous avons identifié un changement de la microstructure produite pendant la cuisson de la RTM6 et l'avons relié à un changement dans l'évolution du flux de chaleur. Le comportement peut être celui de la gélification même si de nouvelles études sont nécessaires pour affirmer que la gélification en est bien la cause notamment par des mesures de viscosité.

Nous avons aussi montré que l'époxy est principalement responsable de la prise de masse en eau due à l'exposition de la RTM6 à une atmosphère humide.

De plus, l'influence d'une telle pollution sur la chaleur dégagée lors de la réticulation a été étudiée. Un échantillon totalement séché dégage plus d'énergie que prévue; contrairement à un échantillon pollué qui en dégage moins. Celui-ci provoque donc une conversion moindre du fait d'une température à cœur moins importante que prévue. Enfin, la présence d'eau modifie le flux de chaleur lors de la vitrification et semble accentuer les réactions parasites. Des mesures par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permettraient de le confirmer.

Références:

- [1] J. A. Barrie, P. S. Sagoo, P. Johncock, The sorption and diffusion of water in epoxy resins, *Journal of membrane science*, 18, 194-210, 1984
- [2] P. MUSTO, L. MASCIA, G. Ragota, G. Scarinzi, P. Villano, The transport of water in a tetrafunctional epoxy resin by near-infrared Fourier transform spectroscopy, *Polymer*, 41, 565-574, 2000
- [3] C. Barrère, F. Dal Maso, Résines époxy réticulées par des polyamines : structures et propriétés, *Revue de l'institut français du pétrole*, Vol. 52, N°3, MAI-JUIN 1997
- [4] P. I. Karkanis, I. K. Partridge, Modelling the Cure of a Commercial Epoxy Resin for Applications in Resin Transfer Moulding, *Polymer International*, 41, 183-191, 1996
- [5] R. M. Vinnik, V. A. Roznyatovsky, Kinetic method by using calorimetry to mechanism of epoxy-amine cure reaction Part I. Mangelsdorf's approach, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 73, 807-817, 2003
- [6] F. Berthet, Comparaison des cinétiques de réaction de la résine RTM6 au travers des diagrammes TTT, *Revue des composites et des matériaux avancés*, Vol. 20, N°1, 25-40, 2010
- [7] P. Arlabosse, E. Rodier, J. H. Ferrasse, S. Chavez, D. Lecomte, Comparison Between Static and Dynamic Methods for Sorption Isotherm Measurements, *DRYING TECHNOLOGY*, Vol. 21, N°3, 479-497, 2003
- [8] J. Zhou, J. P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II : variation of glass transition temperature, *Polymer*, 40, 5513-5522, 1999
- [9] J. Zhou, J. P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I. : the nature of water in epoxy, *Polymer*, 40, 5505-5512, 1999
- [10] LL Marsh, R. Lasky, DP Seraphim, GS Springer, Environmental effects on composite materials, 3, 51, 1988.

- [11] I. P. Karkanis, I. K. Partridge, Cure Modelling and Monitoring of Epoxy/amine Resin Systems I. Cure Kinetics Modeling, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, 1419-1431, 2000
- [12] F. X. Perrin, Minh Hanh Nguyen, J. L. Vernet, Water transport in epoxy-aliphatic amine networks - Influence of curing cycles, *European Polymer Journal*, 45, 1524-1534, 2009
- [13] F. J. Chu, R. E. Robertson, The effect of adherents on the curing of an epoxy adhesive, *The Journal of Adhesion*, Vol. 52, N°1-4, 149-166, 1995