



**HAL**  
open science

## Étude de l'adhésion fibre/matrice d'un matériau composite expansé lors du moussage

Camille Gillet, Valérie Nassiet, Bouchra Hassoune, Tiphaine Mérian,  
Amandine Abadie

### ► To cite this version:

Camille Gillet, Valérie Nassiet, Bouchra Hassoune, Tiphaine Mérian, Amandine Abadie. Étude de l'adhésion fibre/matrice d'un matériau composite expansé lors du moussage. Journées d'études sur l'adhésion - JADH 2019, Dec 2019, Annecy, France. 2019. hal-03120207

**HAL Id: hal-03120207**

**<https://hal.science/hal-03120207>**

Submitted on 31 Jan 2021

**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.



## Open Archive Toulouse Archive Ouverte

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

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/27200>

### To cite this version:

Gillet, Camille<sup>ORCID</sup> and Nassiet, Valérie<sup>ORCID</sup> and Hassoune, Bouchra<sup>ORCID</sup> and Mérian, Tiphaine<sup>ORCID</sup> and Abadie, Amandine<sup>ORCID</sup> *Étude de l'adhésion fibre/matrice d'un matériau composite expansé lors du moussage*. (2019) In: Journées d'études sur l'adhésion - JADH 2019, 1 December 2019 - 6 December 2019 (Annecy, France). (Unpublished)

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

# Étude de l'adhésion fibre/matrice d'un matériau composite expansé lors du moutage

## Introduction

Dans une optique d'allègement des structures, les polymères et matériaux composites à matrice organique expansés font leur apparition dans l'industrie. Cependant, leur optimisation est plus complexe que celle de leurs homologues denses, car il faut obtenir une adéquation entre les réactions de polymérisation du polymère et de moutage de l'agent gonflant. De plus, une bonne adhésion fibre/matrice est nécessaire pour obtenir des structures homogènes en termes de répartition et de diamètre de porosités. Une mauvaise adhésion des fibres peut être responsable d'une nucléation hétérogène du polymère, avec l'apparition de grosses porosités, responsables d'une diminution des propriétés mécaniques du matériau [1], [2].

Cette étude porte sur l'adhésion fibre/matrice de matériaux composites expansés renforcés de fibres de basalte, en fonction des constituants et des réactions qui en découlent.

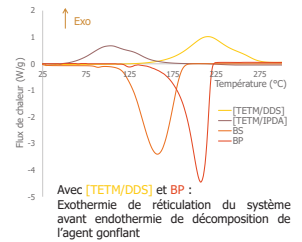
Les systèmes mis en œuvre sont :

- Epoxy TETM / Durcisseur DDS + Agent gonflant bicarbonate de sodium ;
- Epoxy TETM / Durcisseur IPDA + Agent gonflant bicarbonate de sodium ;
- Epoxy TETM / Durcisseur DDS + Agent gonflant bicarbonate de potassium ;

L'objectif est de comparer l'ordre des réactions de réticulation des systèmes et de moutage des agents gonflants sur l'adhésion fibre/matrice.

**Mots clés :** adhésion, composite expansé, mousse, époxy, agent gonflant.

Avec [TETM/IPDA] et BS :  
Exothermie de réticulation du système avant endothermie de décomposition de l'agent gonflant [3]



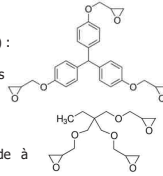
Avec [TETM/DDS] et BS :  
Exothermie de réticulation du système après endothermie de décomposition de l'agent gonflant [3]

## Matériaux

### 1) Les résines époxy :

**TETM** (Triglycidyléther de tris(4hydroxyphényl)méthane) :

- Pré-polymère époxy aromatique novolaque
- Viscosité et température de transition vitreuse élevées
- Respectueux de la réglementation REACH



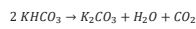
**TGTMP** (Triglycidyléther de triméthylolpropane) :

- Pré-polymère époxy aliphatique
- Utilisée pour les essais de la partie 1 car fluide à température ambiante (faisabilité)

### 3) Les agents gonflants :

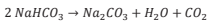
**BS** (Bicarbonate de sodium) – NaHCO<sub>3</sub> :

- Agent gonflant chimique
- Dégradation endothermique



**BP** (Bicarbonate de potassium) – KHCO<sub>3</sub> :

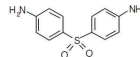
- Agent gonflant chimique
- Dégradation endothermique à plus haute température que le BS



### 2) Les agents de réticulation :

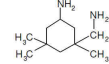
**DDS** (Diaminodiphénylsulfone) :

- Poly-amine aromatique
- Réactivité et caractère nucléophile faibles
- Permet l'obtention de matériaux à haute tenue thermique
- Respectueuse de la réglementation REACH



**IPDA** (Isophorone diamine) :

- Poly-amine cycloaliphatique
- Réactivité et caractère nucléophile moyens
- Permet l'obtention de matériaux à bonne tenue thermique



### 4) Les fibres :

**Basalte** :

- Fibres courtes ensimées
- Utilisé pour la fabrication des composites expansés

**Verre** :

- Fibres longues ensimées et non ensimées
- Utilisé pour l'étude de l'adhésion des bulles

## Aspect fondamental du moutage

### 3 grandes étapes [3] :

1. Création d'une cellule de gaz : nucléation homogène (dans la résine) ou hétérogène (au contact d'une seconde phase).
2. Expansion des bulles : par diffusion plus grâce à la surpression à l'intérieur de la bulle par rapport au milieu extérieur – loi de Laplace-Young :  $\Delta P = 2\gamma/r$ .

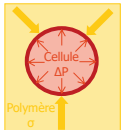
Contrainte exercée par la résine – loi de Newton :  $\sigma = \eta \times \dot{\gamma}$ .

Moutage optimal quand :  $\Delta P = \sigma$

Viscosité trop importante, polymérisation de la matière.

Paramètres influençant le moutage [1], [4]–[6] :

- Viscosité ;
- Température et temps de réticulation ;
- Vitesse de chauffe ;
- Choix et pourcentage d'agent gonflant ;



## 1- Suivi cinétique du bullage

Placement des bulles provoqués par la décomposition d'agent gonflant dans la résine à proximité de fibres :

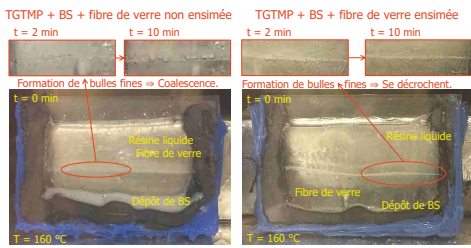
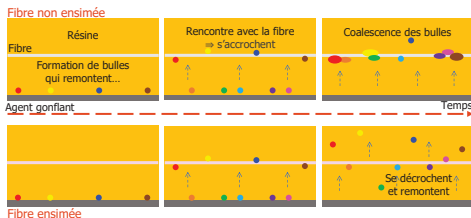


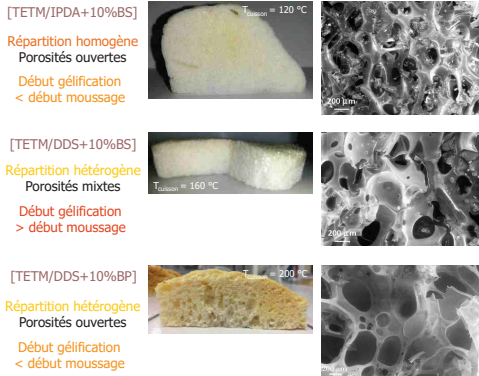
Figure : Comparaison du placement des bulles sur une fibre ensimée et une fibre non ensimée en fonction du temps. Cuves d'observation dans lesquelles sont fixées des fibres.



Ensimage  $\Rightarrow$  Empêche la formation de grosses bulles à l'interface fibre/matrice. Augmentation de la mouillabilité de la fibre. Améliore l'adhésion fibre/matrice.

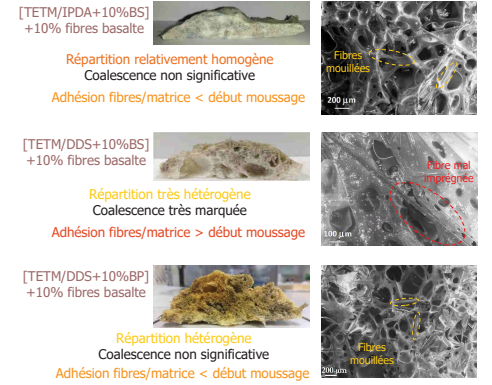
## 2- Mise en œuvre des mousses

Morphologie des polymères expansés :



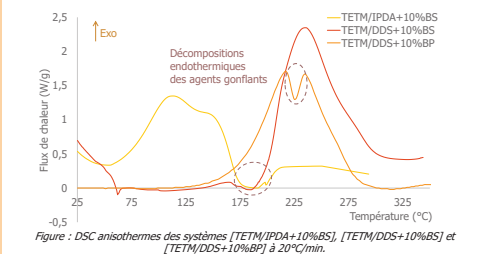
L'ordre des réactions n'est pas une donnée fondamentale. Pour [TETM/DDS+BP] : Même si début gélification < début moutage  $\Rightarrow$  Structure hétérogène. Ajout de fibres  $\Rightarrow$  Agents nucléants  $\Rightarrow$  Diminution de la taille moyenne des pores. Fibres non mouillées  $\Rightarrow$  Agents de coalescence  $\Rightarrow$  Formation de grosses bulles.

Morphologie des composites expansés :



## 4- Comportements thermiques

Interactions entre les réactions de réticulation des systèmes et de dégradation des agents gonflants :



- [TETM/IPDA+10%BS] : Décomposition du BS débute après Réticulation système  $\Rightarrow$  Résine gélifiée lors du moutage.
- [TETM/DDS+10%BS] : Décomposition du BS débute avant Réticulation système  $\Rightarrow$  Résine fluide lors du moutage.
- [TETM/DDS+10%BP] : Décomposition du BP et Réticulation système débutent en même temps  $\Rightarrow$  Résine qui a commencé à gélifier lors du moutage. Mais répartition des bulles hétérogènes dans la mousse...

Comment expliquer cette hétérogénéité ?  
 $\Rightarrow$  Étude de l'influence de la viscosité des systèmes.

## 5- Cinétique de gélification

Étude et comparaison des gélifications de [TETM/DDS] et [TETM/IPDA] :

Détermination des temps de gel : essais de viscosité en fonction du temps  $\eta = f(t)$  pour plusieurs isothermes, à l'aide d'un rhéomètre avec plateaux parallèles.

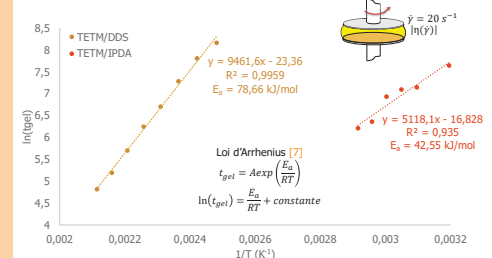


Figure : Évolution de  $\ln(t_{gel})$  en fonction de  $1/T$  pour les systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPDA].

[TETM/DDS] gélifie plus rapidement que [TETM/IPDA].

Évolution viscoélastique de [TETM/IPDA] durant la formation du réseau étant plus lente  $\Rightarrow$  + grande homogénéité de la structure moussée.

## 3- Temps de moutage et de gel

Corrélations des temps de décomposition du BS et des temps de gel des systèmes époxy :

Mesures réalisées sur les systèmes [TETM/DDS] et [TETM/IPA] + sur les agents gonflants BS et BP. Exemple de corrélation pour [TETM/DDS] et BP :

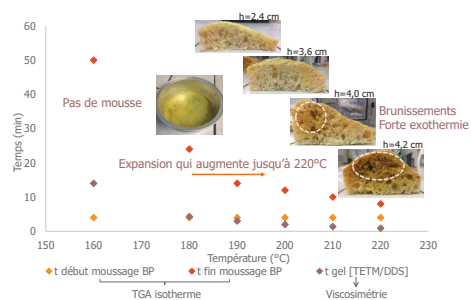


Figure : Durées de moutage du BP et temps de gel du système [TETM/DDS] en fonction de la température. Photos de mousses [TETM/DDS+10%BP] en fonction de la température.

- Conclusion sur les 3 configurations :
- [TETM/IPDA] et BS : à toute température de dégradation du BS, le système semble gélifié avant début moutage ;
  - [TETM/DDS] et BS : durée du moutage et t gel coïncident à 160°C ;
  - [TETM/DDS] et BP : à partir de 190°C (formation de mousse), le système semble gélifié avant début moutage ;

$\Rightarrow$  DSC sur le mélange pour comprendre comment les phénomènes agissent l'un sur l'autre.

## Conclusions

- L'ordre des réactions influence sur la qualité du moutage. Une meilleure adhésion fibre/matrice observée lorsque la gélification précède le moutage.
- Quand la gélification a commencé  $\Rightarrow$  La résine agit comme une barrière entre bulles et fibres  $\Rightarrow$  meilleure adhésion.
- Quand le moutage commence en 1<sup>er</sup>  $\Rightarrow$  La résine est trop fluide, les bulles ne se fixent pas, et la fibre agit comme agent de coalescence pour celles-ci.
- Gélification plus rapide  $\Rightarrow$  Moins stable, moutage plus hétérogène.
- Ajout de fibres  $\Rightarrow$  Elles jouent un rôle d'agent de nucléation  $\Rightarrow$  Porosités plus nombreuses.
- Augmentation de la mouillabilité de la fibre  $\Rightarrow$  Réduit la coalescence.

## Références

[1] S. El Gazzari, V. Nassiet, J.-P. Habas, C. Freyßer et A. Hillestein, « High temperature epoxy foam : Optimization of process parameters », *Polymers*, vol. 8, no. 6, pp. 1-19, 2016.  
[2] M. V. Alonso, M. L. Auld and S. R. Nutt, « Short-fiber-reinforced epoxy foams », *Composites Part A : Applied science and manufacturing*, vol. 37, no. 11, pp. 1952-1959, 2005.  
[3] S. El Gazzari, « De la définition à la mise en forme de feutres imprégnés expansés à base de formules résineuses répondant aux exigences de REACH », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2016.  
[4] L. Wang, X. Yang, T. Jiang, C. Zhang et L. He, « Cell morphology, bubbles migration and flexural properties of non-uniform epoxy foams using chemical foaming agent », *Journal of Applied Polymer science*, vol. 131, n° 123, 2014.  
[5] F. Quadri et E. A. Squeo, « Solid-state foaming of epoxy resin », *Journal of cellular plastics*, vol. 44, n° 12, pp. 161-173, 2008.  
[6] S. Quirin, « Chemical blowing agents: providing production, economic and physical improvements to a wide range of polymers », *Plastics, Additives and Compounding*, vol. 3, n° 15, pp. 16-21, 2001.  
[7] P. Audébert et F. Mornand, « Procédé sol-gel de polymérisation », *Techniques de l'ingénieur*, pp. 1-11, 2005.