

THESE

Présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Préparé au sein de

L'ECOLE DOCTORALE MATERIAUX DE LYON

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

par

Estelle DESSERTENNE

Matériaux solide conducteur thermodurcissable Application aux plaques bipolaires pour pile à combustible

Soutenue le 21 mars 2012 devant la commission d'examen

Jury :

M. M. DUMON , Professeur, Université de Bordeaux I	Rapporteur
Mme E. ESPUCHE , Professeur, Université Claude Bernard Lyon I	Examinateur
Mme J. GALY , Directrice de recherche CNRS, INSA de Lyon	Directeur de thèse
M. J-F. GERARD , Professeur, INSA de Lyon	Directeur de thèse
M. A. TCHARKHTCHI , Professeur, ENSAM Paris	Rapporteur
M. P. TONEGUZZO , Ingénieur de recherche, CEA Le Ripault	Examinateur

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'UMR CNRS 5223 au Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères de l'INSA de Lyon.

Je tiens à remercier tout d'abord mes directeurs de thèse Jocelyne Galy et Jean-François Gérard pour leur accueil au sein du laboratoire, pour leur soutien scientifique et la grande confiance qu'ils m'ont accordée pendant mon travail de thèse. Je tiens à remercier Jocelyne pour sa disponibilité et sa bienveillance.

J'adresse également mes remerciements à Philippe Toneguzzo et Pierrick Buvat (CEA Le Ripault), pour leur implication et leurs conseils pertinents quant à la réalisation de mes travaux de thèse.

Ma reconnaissance va ensuite vers messieurs les Professeurs Michel Dumon et Abbas Tcharkhtchi, mes deux rapporteurs qui ont eu l'aimable obligeance de juger ce travail ainsi que madame la Professeur Eliane Espuche pour la présidence de mon jury de thèse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Grégoire Delacourt (RAIGI), Benjamin Alexandre (CEA Le Ripault), Hervé Berthiaux (CNRS-EMAC), Serge Besse (Helion), Dudu Gosgun (Billon), JY Huot (TIMCAL Ltd), pour les discussions constructives et les remarques pertinentes lors des réunions de travail.

Je souhaite aussi remercier les personnes qui ont contribué à la qualité de ces travaux grâce à leur aide précieuse :

- Pierre Alcouffe, pour son contribution à l'obtention des images MEB
- Gilbert Martignago, pour sa disponibilité et l'assistance technique sur la presse à injecter.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des permanents, doctorants et post-doctorants du laboratoire pour tous les moments passés.

Merci à Sérife pour sa gentillesse, ainsi qu'à Emeline, Chantal, Ying, Sylvain, Gwenaëlle pour ces bons moments passés.

Je voudrai remercier tout particulièrement Eric (mon conjoint) et Gabrielle (ma petite fille chérie), qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont permis de passer des moments si agréables à vivre ! Merci également à mes parents qui m'ont permis d'être ce que je suis aujourd'hui.

*Matériaux solide conducteur thermodurcissable-Application aux plaques bipolaires pour pile à combustible**Résumé :*

Parmi les nouvelles technologies pour l'énergie inscrites dans un contexte de développement durable, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) présentent des aspects séduisants. Toutefois, pour rendre cette technologie compatible avec une application à grande échelle, elle doit répondre à des exigences strictes en termes de coût, performance, et durabilité. Alors que les plaques bipolaires métalliques sont pénalisées par leur résistance à la corrosion et celles en graphite par leurs propriétés mécaniques et leur coût (dû aux phases d'usinage des canaux), les plaques bipolaires composites apparaissent attrayantes en raison de leurs propriétés et performances et de leur coût. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre, en proposant un matériau composite à matrice organique de type époxy et charges conductrices de graphite.

L'objectif de notre étude consiste à mettre au point un matériau thermodurcissable à base d'une formulation époxyde solide (permettant de contrôler sa chimie et plus particulièrement sa réactivité) fortement chargée en graphite. Deux formulations différentes sont étudiées. La première est à base de prépolymère époxy appelé DGEBA et de dicyandiamide (DDA) comme durcisseur. L'autre formulation étudiée est constituée de DGEBA et de durcisseur : le 3,3',4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA).

Ces deux formulations ont la particularité d'être très réactives à haute température (180-200°C) caractérisées par des temps de gel très courts (< 1min) afin d'avoir un temps de cycle de réticulation court pour une industrialisation de la fabrication. De plus, ces mêmes matrices ont montré une bonne stabilité chimique à température ambiante ainsi qu'une bonne stabilité thermique du système réticulé compatible avec la température d'utilisation des piles en fonctionnement. Concernant les réseaux composites résultant de la polymérisation DGEBA/BTDA et DGEBA/DDA, le module au plateau caoutchoutique est dominé par le taux de charge qui est très élevé (85%), celui-ci est ainsi très proche d'un réseau à l'autre et reste supérieur à 1 GPa. Nous constatons une viscosité relativement élevée pour les systèmes fortement chargés, point à prendre en compte lors du procédé de transformation.

Enfin, la dernière partie des travaux réalisés concerne l'étude de mélange constitué de la matrice thermodurcissable (DGEBA/DDA/urée) modifiée par un thermoplastique (PEI). L'originalité et l'intérêt de ce travail résident dans l'incorporation de charges conductrices afin que celles-ci puissent se disperser dans la phase continue ou co-continue époxyde-amine lors de la séparation de phase pour limiter la proportion de charges et ainsi la viscosité des systèmes chargés. L'autre intérêt est d'améliorer les propriétés de résistance à la rupture du réseau époxyde TD final grâce à la présence de la phase thermoplastique séparée.

Abstract:

Among the new technologies for energy for sustainable development, PEM fuel cells offer seducing aspects. However, in order to make this technology fit large scale application requirements, it has to comply with stringent cost, performance, and durability criteria. While metal bipolar plates are penalized by their corrosion resistance and those based on graphite by their mechanical properties and cost (due to machining phases of the channels), the composite bipolar plates appear attractive because of their properties, performance and their cost. In such a frame, the goal of this PhD was to propose a composite material based on an epoxy matrix and graphite conductive fillers.

The aim of our study was to develop a thermosetting material based on a solid epoxy formulation (to control its chemistry and in particular its reactivity) highly filled with graphite. Two different formulations were studied. The first was based on the epoxy prepolymer DGEBA and dicyandiamine (DDA) as a hardener. The other formulation studied was composed of DGEBA and curing agent: 3,3',4,4' benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA).

Both formulations have the particularity to be very reactive at high temperature (180-200 °C) characterized by very short gel time (<1min) to have a short curing cycle for the industrialization of the production. In addition, these matrixes have shown good chemical stability at room temperature and good thermal stability of cross-linked system compatible with the operating temperature of the fuel cell. On composite network resulting from the polymerization DGEBA / BTDA and DGEBA / DDA, the rubbery modulus appears to be dominated by the loading rate, very high (85%), and is above 1 GPa. We see a high viscosity for highly filled systems, point to consider during the process of transformation.

The final part of the work concerned the study of blend of the thermosetting matrix (DGEBA / DDA / urea) modified with a thermoplastic (PEI). The originality and interest of this work is the incorporation of conductive fillers so that they can be dispersed in the continuous or co-continuous structure during the phase separation to limit the proportion of charges and and the viscosity of filled systems. The other interest is to improve the properties of tensile strength of the thermosetting epoxy network with the presence of the thermoplastic phase.

SOMMAIRE

Introduction générale1

CHAPITRE I: INTRODUCTION

I. Pile à combustible : un vecteur d'énergie d'avenir.....	6
I.1. Contexte énergétique mondiale.....	6
I.2. Pile à combustible.....	7
I.2.1. Principe de fonctionnement d'une PAC	7
I.2.2. Différents types de piles à combustible.....	9
I.2.3. Applications.....	11
I.2.3.1. Application portable.....	11
I.2.3.2. Stationnaire.....	11
I.2.3.3. Transport.....	12
I.3. Pile à combustible H ₂ /O ₂ à membrane échangeuse de protons (PEMFC).....	13
I.3.1. Composants et architecture.....	14
II. Objet de l'étude : les plaques bipolaires.....	18
II.1. Cahier des charges.....	19
II.2. Principaux matériaux utilisés pour plaques bipolaires.....	22
II.2.1. Plaques bipolaires métalliques.....	23
II.2.2. Plaque bipolaire à base de graphite.....	24
II.2.3. Feuils de carbone.....	25
II.2.4. Composites carbone/carbone.....	26
II.2.5. Polymères composites à base de carbone.....	27
III. Objectifs de l'étude : Développement des plaques bipolaires composite à matrice thermdurcissable.....	28
III.1. Différentes matrices thermdurcissables pour plaques bipolaires.....	28
III.1.1. Polyépoxy.....	29
III.1.2. Polybenzoxazines.....	33
III.1.3. Vinyl esters.....	34
III.2. Graphite.....	35
IV. Procédés de moulage des plaques bipolaires en polymère composite thermdurcissable chargé en graphite.....	37
IV.1. Injection moulage.....	38
IV.2. Thermo-compression	39
Conclusion.....	43

<i>Références Bibliographiques du chapitre I.....</i>	45
---	-----------

CHAPITRE II – ETUDE DES MATRICES POLYEPOXY

Introduction.....	51
--------------------------	-----------

I. Matrices à base de prépolymère époxyde-bibliographie.....53

I.1. Composition des formulations pour plaques bipolaires à base de composite organique.....	53
I.1.1. Prépolymères époxy.....	53
I.1.2. Durcisseur(s) ou agent(s) de réticulation.....	54
I.1.3. Catalyseurs ou accélérateurs.....	55
I.1.4. Charges.....	56
I.2. Transformations chimiques et structurales lors de la polymérisation d'un système thermodurcissable.....	56
I.3. Réactions époxy – amine.....	59
I.3.1. Généralités.....	59
I.3.2. Spécificité du système réactif DGEBA – DDA.....	61
I.3.3. Catalyseurs urées substituées (urons).....	64
I.3.4. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy DGEBA - DDA.....	66
I.4. Réactions époxy – anhydride.....	69
Conclusion de l'étude bibliographique.....	73

II. Réactivité des systèmes époxy.....74

II.1. Etude de matrices polyépoxy DGEBA-DDA.....	74
II.1.1. Matériaux étudiés et formulation.....	74
II.1.2. Etude de la réactivité par DSC.....	78
II.2. Etude matrices polyépoxy DGEBA-BTDA.....	81
II.2.1. Réactifs utilisés et justification de l'étude sur le choix de la formulation.....	81
II.2.2. Etude de la réactivité par DSC.....	83
II.2.3. Influence de différents cycles de polymérisation.....	88
II.3. Chemiorhéologie des formulations époxy-amine (ou anhydride).....	90
II.3.1. Etude des systèmes DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA.....	91
II.3.2. Influence de la masse molaire du prépolymère époxyde et du taux de catalyseur.....	94

III. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy.....95

III.1. Mise en œuvre des matrices.....	95
III.2. Comportement physique des réseaux DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA non chargés.....	96
III.3. Propriétés mécaniques des matrices polyépoxy.....	97
III.4. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy.....	98

III.4.1.	Mesure du coefficient de dilatation.....	99
III.4.2.	Evolution du retrait au cours de la polymérisation.....	102
IV. Etude des propriétés de surface des matrices – Effets d’additifs		102
IV.1.	Introduction bibliographique.....	102
IV.1.1.	Mécanismes de migration des additifs.....	103
IV.1.2.	Additifs.....	105
IV.2.	Mesure des angles de mouillage.....	106
IV.2.1.	Formulation et mode opératoire.....	106
IV.2.2.	Résultats expérimentaux et discussion.....	107
Conclusion.....		109
<i>Références bibliographiques du chapitre II.....</i>		<i>111</i>

CHAPITRE III: ETUDE DES COMPOSITES A BASE DE MATRICE POLYEPOXY CHARGEE EN GRAPHITE

Introduction.....	119
I. Propriétés chemiorhéologiques des matériaux composites - Influence du taux de graphite.....	120
I.1. Composites étudiés - Nomenclature adoptée.....	120
I.2. Etude de la réactivité par DSC : Influence du taux de charge.....	121
I.3. Temps de gel.....	121
I.4. Viscosité.....	123
II. Comportement thermomécanique des matériaux composites..	125
II.1. Mise en œuvre des matériaux composites.....	125
II.2. Exothermie de réaction.....	125
II.3. Influence du cycle de réticulation sur les propriétés viscoélastiques des matrices à l'état solide.....	126
II.4. Comportement viscoélastique des réseaux DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA fortement chargés en graphite.....	128
II.5. Comportement mécanique statique des matériaux composites.....	130
II.5.1. Influence de la température sur les propriétés mécaniques du matériau composite à base de DDA.....	130
II.5.2. Influence de la structure chimique du durcisseur.....	132
II.6. Mesure du coefficient de dilatation.....	133
II.6.1. Influence du graphite.....	134
II.6.2. Influence de la structure chimique du durcisseur.....	137

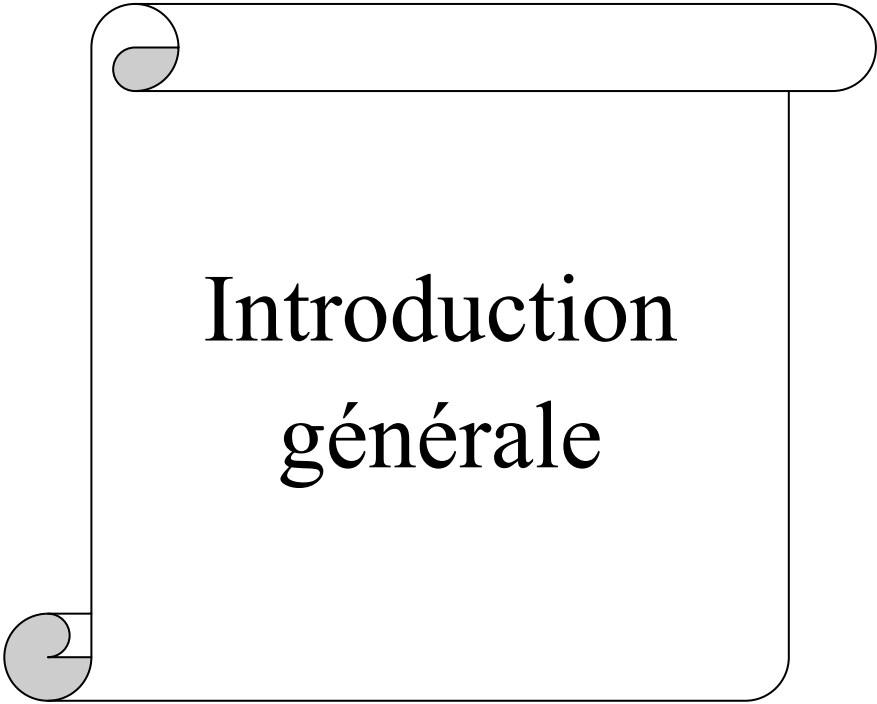
III. Etude des propriétés de surface des plaques composites – influence du graphite.....	137
Conclusion.....	139
<i>Références bibliographiques du chapitre III.....</i>	<i>140</i>

**CHAPITRE IV- ELABORATION D'UNE MATRICE
EPOXY/THERMOPLASTIQUE STRUCTUREE
CONTROLE DES MORPHOLOGIES ET PROPRIETES**

Introduction.....	144
I. Introduction bibliographique – Miscibilité et phénomène de séparation de phase induite par la réaction (RIPS).....	146
I.1. Miscibilité initiale.....	146
I.2. Séparation de phase en cours de réaction et morphologie des mélanges TD/TP.....	149
I.3. Mécanismes de renforcement des systèmes TD modifiés par un TP.....	154
I.4. Incorporation de charges conductrices dans un système thermodurcissable époxyde-amine (TD) modifiée par un thermoplastique (TP).....	160
I.4.1. Contrôle de la nanostructuration.....	160
I.4.2. Influence des charges sur le développement des morphologies.....	164
II. Etude de phénomène de séparation de phase induite par une réaction chimique dans un mélange DGEBA/PEI –Contrôle des morphologies et propriétés.....	165
II.1. Introduction.....	165
II.2. Formulation et mise en œuvre.....	167
II.2.1. Matrices étudiées – Nomenclature adoptée.....	167
II.2.2. Préparation des mélanges pour l'analyse morphologique.....	168
II.2.3. Méthodes expérimentales.....	169
II.3. Résultats et discussion.....	170
II.3.1. Diagramme de phase du mélange DGEBA/PEI.....	170
II.3.2. Observation des morphologies finales par MEB.....	172
II.3.2.1. Influence du taux de PEI.....	178
II.3.2.2. Influence du graphite 140	
II.3.3. Etude des propriétés thermomécaniques par spectrométrie mécanique dynamique.....	180
II.3.4. Etude des propriétés mécaniques en flexion 3 points.....	185
Conclusion.....	188
<i>Références bibliographiques du chapitre IV.....</i>	<i>190</i>

ANNEXES

Annexe n°1.....	199
Annexe n°2.....	202
Annexe n°3.....	204



Introduction générale

Introduction générale

Les besoins en énergie croissants de nos sociétés sont associés à la volonté politique de réduire les émissions polluantes pour l'environnement, notamment l'émission de gaz à effet de serre. Qui plus est, la qualité de l'air est devenue une préoccupation de premier ordre dans les grandes villes. Il est donc intéressant de développer des alternatives viables aux énergies fossiles encore massivement utilisées à l'heure actuelle, d'autant plus que le pétrole trouve une grande utilité dans toutes les applications liées à la physico-chimie des polymères (plasturgie, textiles...).

La pile à combustible (PAC) s'inscrit dans ces préoccupations, à savoir utiliser les énergies renouvelables, augmenter le rendement de conversion des systèmes énergétiques, généraliser l'électricité comme énergie secondaire du fait de la qualité et de la commodité du service qu'elle permet d'atteindre.

Le principe de base d'une pile à combustible a été inventé en 1839 par Sir William Grove. C'est le principe inverse de l'électrolyse : l'hydrogène se combine avec de l'oxygène pour produire de l'eau et simultanément de l'électricité et de la chaleur. La pile à combustible a mis du temps à atteindre sa place dans la recherche et la technologie en raison de problèmes liés aux matériaux et aux techniques de production disponibles. C'est pourquoi son développement fut éclipsé par celui des machines thermiques, comme les moteurs à combustion, et celui des turboalternateurs. Aujourd'hui, grâce à des investissements importants dans différents secteurs tels que l'industrie automobile et la cogénération, et ainsi que les progrès réalisés dans le domaine de la technologie des matériaux, de nouvelles perspectives apparaissent pour la production d'énergie électrique propre grâce à ce moyen.

Parmi les différents types de PAC, la technologie à membrane échangeuse de protons dite PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), sur laquelle est basé ce manuscrit, constitue la technologie la plus flexible et la seule vraiment examinée pour le marché automobile, les marchés de niche moins bien définis et les applications stationnaires de faible puissance. La raison n'est pas nécessairement que c'est la technologie la plus appropriée mais plutôt la plus avancée et la plus facile à acquérir et à des tailles très variables (de quelques Watts à plusieurs centaines de kWatts).

Si cette technologie a déjà bénéficié de nombreux et durables efforts de recherche et développement, elle en fait encore l'objet aujourd'hui, dans le but d'en réduire l'encombrement, le coût, et augmenter la durée de vie pour permettre son développement et sa commercialisation. Parmi les composants d'un empilement de PAC, la plaque bipolaire, chargée de distribuer les gaz et de collecter le courant électrique, constitue un des éléments clés pour lever les verrous de performance, durabilité et coût.

Alors que les plaques bipolaires métalliques sont pénalisées par leur résistance à la corrosion et celles en graphite par leurs propriétés mécaniques et leur coût (dû aux phases d'usinage des canaux), les plaques bipolaires composites apparaissent attrayantes en raison de leurs propriétés et performances et de leur coût. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre, en proposant un matériau composite à matrice organique de type époxy et charges conductrices de graphite.

Ce travail se concentre sur l'étude et l'optimisation des compositions ainsi que les conditions de mise en œuvre et la caractérisation thermo-mécanique afin de pouvoir envisager leur utilisation dans la réalisation de piles à combustible de types PEMFC.

Après un rappel du principe de fonctionnement d'une pile PEMFC, et son positionnement par rapport aux autres types de PAC, nous présenterons un état de l'art sur les plaques bipolaires actuelles et particulièrement les plaques bipolaires en polymère composite à matrice thermodurcissable. Les différents procédés de transformation de ces plaques bipolaires chargées en graphite seront également abordés.

Le second chapitre de cette étude est composé de deux parties. La première partie est consacrée à une introduction bibliographique concernant les systèmes époxy/amine et époxy/anhydride et plus particulièrement les systèmes à base de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) / dicyandiamide (DDA) et (DGEBA) / 3,3',4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA). Dans la deuxième partie, ces deux systèmes seront ensuite comparés en termes de stabilité chimique, de réactivité, de stabilité thermique et mécanique et d'hydrophobicité.

Dans une troisième partie, nous développerons plus particulièrement l'effet de l'ajout de graphite et des conditions de mise en œuvre (cycle de polymérisation, etc.) sur les propriétés chemiorhéologiques (temps de gel, viscosité), physiques (comportement thermique et thermomécanique) et de surface (détermination du caractère hydrophobe).

Enfin, la dernière partie concerne l'étude de mélange constitué de la matrice thermodurcissable (DGEBA/DDA/urée qui reste la matrice de référence) modifiée par un thermoplastique, le polyetherimide (PEI). Un tel système conduit à une morphologie hétérogène. L'idée originale était de déterminer les conditions expérimentales qui permettraient de disperser sélectivement les charges conductrices dans la phase époxy continue ou co-continue. L'intérêt de ce procédé est double : il permet à la fois de limiter la quantité de charges conductrices nécessaires pour avoir percolation et de ce fait limiter l'augmentation de viscosité du mélange, de plus il devrait permettre d'améliorer les propriétés de résistance à la rupture du réseau époxyde TD final grâce à la présence de la phase thermoplastique séparée.



Chapitre I

Introduction

CHAPITRE I: INTRODUCTION

I. PILE A COMBUSTIBLE : UN VECTEUR D'ENERGIE D'AVENIR	6
I.1. Contexte énergétique mondiale	6
I.2. La pile à combustible.....	7
I.2.1. Principe de fonctionnement d'une PAC.....	7
I.2.2. Différents types de piles à combustible.....	9
I.2.3. Applications	11
I.2.3.1. L'application portable.....	11
I.2.3.2. Le stationnaire	11
I.2.3.3. Le transport.....	12
I.3. La pile à combustible H ₂ /O ₂ à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	13
I.3.1. Composants et architecture	14
II. OBJET DE L'ETUDE : LES PLAQUES BIPOLAIRES.....	18
II.1. Cahier des charges	19
II.2. Principaux matériaux utilisés pour plaques bipolaires	22
II.2.1. Plaques bipolaires métalliques	23
II.2.2. Plaque bipolaire à base de graphite	24
II.2.3. Feuils de carbone.....	25
II.2.4. Composites carbone/carbone.....	26
II.2.5. Polymères composites à base de carbone.....	27
III. OBJECTIFS DE L'ETUDE : DEVELOPPEMENT DES PLAQUES BIPOLAIRES COMPOSITE A MATRICE THERMODURCISSABLE	28
III.1. Différentes matrices therm durcissables pour plaques bipolaires	28
III.1.1. Polyépoxy	29
III.1.2. Polybenzoxazines	33
III.1.3. Vinyl esters	34
III.2. Le graphite.....	35
IV. PROCÉDES DE MOULAGE DES PLAQUES BIPOLAIRES EN POLYMERE COMPOSITE THERMODURCISSABLE CHARGE EN GRAPHITE.....	37
IV.1. Injection moulage	38
IV.2. Thermo-compression	39
Conclusion	43
Références Bibliographiques du chapitre I.....	45

I. PILE A COMBUSTIBLE : UN VECTEUR D'ENERGIE D'AVENIR

I.1.Contexte énergétique mondiale

Le domaine des énergies, principalement basé sur les ressources fossiles, est appelé à connaître une forte évolution en raison des problèmes posés par l'exploitation massive de ces combustibles. La dégradation de l'environnement et la baisse des réserves, ainsi que de nouvelles applications autonomes ou portables, incitent au développement de nouvelles technologies de l'énergie. Le génie électrique, composante majeure de cette évolution, se trouve en conséquence en plein renouveau pour apporter des réponses innovantes en termes d'efficacité énergétique et de valorisation de nouvelles sources pour un développement durable.

Ainsi, le développement des énergies renouvelables paraît incontournable à moyen terme compte tenu du potentiel considérable qu'elles offrent et de leurs qualités écologiques intrinsèques. Mais, outre un coût souvent excessif dans les conditions actuelles, ce développement est encore freiné par plusieurs problèmes liés à leur nature, à faible densité énergétique et à production irrégulière. Souvent disponibles en site isolé (éoliennes off shore par exemple), il est nécessaire de prévoir un transport sur les zones de consommation, soit par un réseau électrique, soit au moyen d'un autre vecteur énergétique après stockage.

Combustible de synthèse renouvelable aux qualités énergétiques comparables aux hydrocarbures, l'hydrogène est présenté comme un très bon candidat à cette fonction pour le futur, car sa capacité de stockage de $30\,000\text{ Wh.kg}^{-1}$ est trois fois plus élevée que celle de l'essence et une utilisation bien maîtrisée ne présente que peu de risques. De plus, les progrès de la technologie permettent d'envisager de produire de façon décentralisée de l'électricité à partir de ce vecteur, grâce à la pile à combustible (PAC), composant électrochimique qui convertit directement une énergie chimique en énergie électrique. En effet, les piles à combustible sont très intéressantes, puisqu'elles présentent les caractéristiques suivantes.

- elles sont peu polluantes,
- elles sont silencieuses,

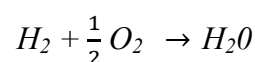
- elles ont un rendement énergétique très élevé (jusqu'à 70% en cogénération, produisant simultanément électricité et chaleur, la chaleur étant issue de la production électrique),
- elles nécessitent peu d'entretien,
- elles peuvent être miniaturisées (sans influencer leur rendement),
- elles utilisent l'hydrogène comme combustible, l'élément le plus abondant sur terre.

I.2. La pile à combustible

I.2.1. Principe de fonctionnement d'une PAC

La pile à combustible est un convertisseur électrochimique qui permet de transformer l'énergie chimique d'un gaz ou d'un liquide combustible en énergie électrique. Le combustible utilisé dans la plupart des piles à combustible est l'hydrogène. Le méthanol peut aussi être utilisé directement dans certaines piles à combustible ^(1;2).

Dans les piles à hydrogène, la conversion d'énergie chimique en énergie électrique, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, est réalisée par une réaction chimique de type redox. L'hydrogène se combine avec l'oxygène pour former de l'eau selon la relation globale suivante :



Le principe de base de la technologie de la pile à combustible repose sur la séparation de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène de celle de réduction de l'oxygène. Pour cela, la cellule de base d'une pile à combustible est constituée de deux électrodes (anode, cathode). Les deux compartiments anodique et cathodique sont séparés par un conducteur ionique, l'**électrolyte** (Figure I-1).

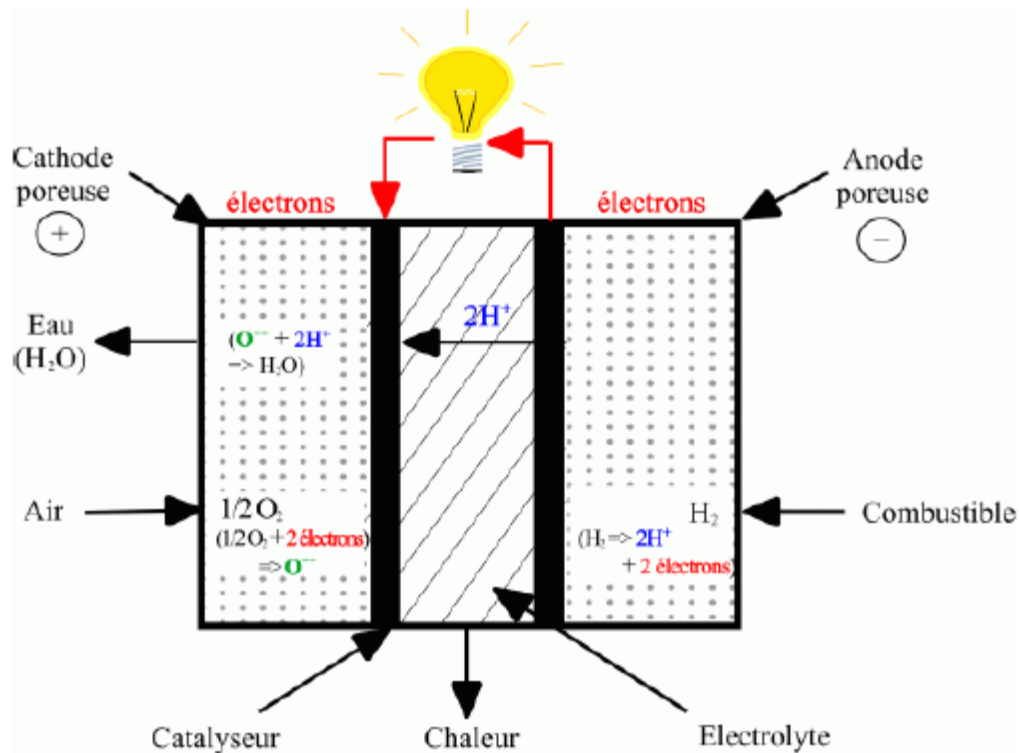


Figure I-1 : Schéma de principe d'une PAC hydrogène/oxygène ⁽³⁾

Selon le type d'électrolyte acide ou basique (alcalin), la réaction chimique qui nécessite un catalyseur conduisant à la production d'électricité et de chaleur diffère. Dans un électrolyte acide, ce sont les protons qui se déplacent de l'anode à la cathode (Figure I-2). L'eau est alors produite à la cathode.

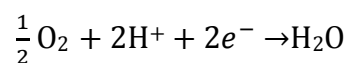


Figure I-2: Réaction à la cathode dans une pile à combustible à électrolyte acide

Par contre, dans un électrolyte basique, ce sont les ions négatifs qui se déplacent de la cathode à l'anode (Figure I-3). L'eau est produite à l'anode, mais de l'eau est aussi nécessaire à la cathode pour créer les ions.

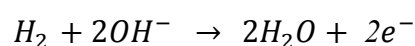


Figure I-3: Réaction à l'anode dans une pile à combustible à électrolyte basique

I.2.2. Différents types de piles à combustible

C'est l'électrolyte utilisé qui différencie les piles à combustible et qui donne leur nom aux grandes familles de piles. La température de fonctionnement est aussi un facteur de différenciation et l'on parle de piles à combustible basse température ou haute température. En pratique plus la température de fonctionnement est basse, plus le système est simple à utiliser, mais en contrepartie plus les catalyseurs sont onéreux et plus le carburant doit être riche en hydrogène.

Les principales caractéristiques et propriétés de ces différentes piles sont rappelées dans le Figure I-4. Chacune présente des avantages et des inconvénients qui lui sont propres⁽⁴⁾ :

- **Pile à combustible de type AFC** : les utilisations d'électrolytes et de catalyseurs à bas coûts sont des points positifs. Néanmoins, la gestion au cours du temps de l'électrolyte est complexe (KOH) d'autant plus que celui-ci est très corrosif et sensible au CO₂ (formation de CO₃²⁻, nécessite des gaz très purs).
- **Pile à combustible de type PEMFC** : elle présente de nombreux intérêts avec son large spectre de puissance et sa rapidité de réponse à basse température. Cependant, le coût des composants en particulier l'utilisation de platine comme catalyseur et les problèmes de gestion de l'eau handicapent cette technologie.
- **Pile à combustible de type DMFC** : elle présente l'avantage supplémentaire à la PEMFC d'utiliser un combustible liquide plus facilement gérable. Toutefois, les faibles rendements, les problèmes de court-circuits avec la diffusion du méthanol dans l'électrolyte ("crossover") et la fabrication de CO₂ restreignent l'utilisation de ce type de pile.
- **Pile à combustible de type PAFC** : c'est une des technologies les plus avancées dans le domaine. De plus, son électrolyte est un produit usuel. Par contre, ce dernier sujet à la cristallisation à faible température (< 42°C), ceci impose des contraintes au niveau du système à l'arrêt.
- **Pile à combustible de type MCFC** : le large choix de combustible, le bas coût des catalyseurs et la possibilité de cogénération caractérisent les avantages de ce type de pile. Par contre, elle nécessite un temps de démarrage conséquent et l'utilisation d'un électrolyte corrosif complexifie la gestion globale du système.

- **Pile à combustible de type SOFC** : cette technologie offre des avantages équivalents à la MCFC. Mais, la tenue nécessaire des composants à haute température induit un coût notable auquel s'ajoute les principaux inconvénients du type précédent

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkaline Fuel Cell	Polymer Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Solution KOH	Membrane polymère conductrice de protons	Membrane polymère conductrice de protons	Acide Phosphorique	Li ₂ CO ₃ et KCO ₃ fondus dans une matrice LiAlO ₂	ZrO ₂ et Y ₂ O ₃
Ions dans l'électrolyte	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ₂ ⁻
Niveau de température	60-80°C	60-100°C	60-100°C	180-220°C	600-660°C	700-1000°C
Combustible	H ₂	H ₂ (pur ou reformé)	Méthanol	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH	H ₂ , CH ₄ (pur ou reformé)	H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH
Oxydant	O ₂ ⁻ (pur)	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobiles, Portable, Cogénération Maritime	Portable	Cogénération	Cogénération, Production centralisée d'électricité	Cogénération, Production centralisée d'électricité, Automobile
Niveau de Développement	Utilisées	Prototypes	Prototypes	Technologie mûre	Prototypes	Prototypes

Figure I-4: Les différents types de piles à combustible et leurs caractéristiques

Si, historiquement, les piles à combustibles de type PAFC et AFC ont fait l'objet de développements conséquents, il apparaît aujourd'hui que les piles de type PEMFC (et DMFC)

et SOFC sont les plus aptes à répondre aux besoins (coût, performance, compacité,...) dans les différents domaines d'applications des piles.

I.2.3. Applications

L'utilisation de piles à combustible a été envisagée ou expérimentée pratiquement dans tous les secteurs économiques⁽⁵⁾. Pourtant, on distingue dans l'avenir (plus ou moins proche) trois grandes applications : portable, stationnaire, transport.

I.2.3.1. L'application portable

Les appareils de type téléphone portable, baladeur mp3, ordinateur portable, caméscope, PDA etc. connaissent une forte croissance de leurs ventes. Néanmoins, leurs batteries possèdent à l'heure actuelle une autonomie assez limitée et les piles usagées ne sont pas des plus écologiques. La pile à combustible peut être une bonne alternative aux batteries au lithium actuelles. En effet, elle permettrait une autonomie de trois fois supérieure par rapport aux piles actuelles.

Ainsi, de très nombreux prototypes de PAC pour baladeurs ou portables (généralement de type PEMFC) ont vu le jour. Récemment, Ballard a développé un système de PAC pour ordinateur portable permettant d'atteindre 20 heures d'autonomie. Pour l'instant, ces prototypes ne sont pas encore assez aboutis (à cause de leurs dimensions notamment) pour être commercialisés, mais il ne fait aucun doute que cela se fera dans un futur proche.

I.2.3.2. Le stationnaire

Les piles à combustible peuvent constituer d'excellentes sources d'énergies délocalisées. On retrouve ainsi des adaptations faites à des centrales de cogénération, pour l'approvisionnement d'électricité, à la génération de vapeur ou de froid etc. Les applications correspondent en fait à la demande du marché, selon :

- Les applications domestiques destinées aux maisons particulières, aux bâtiments spécifiques ou aux résidences collectives, pour répondre aux besoins de base d'une habitation : chauffage, eau chaude, réfrigération.

- Les applications industrielles en moyenne industrie ou pour des PME (électricité, vapeur, eau chaude...).

Ce domaine commença à être exploré très récemment : par exemple en France, c'est seulement en 2000 que EDF a conçu un premier modèle de pile à combustible stationnaire pour alimenter un groupe HLM à Chelles (en Seine-et-Marne), qui fournit électricité et chauffage. Pour le domaine domestique, les PACs peuvent engendrer une économie importante car elle ne présente pas de problèmes d'acheminement de l'électricité et la production de l'énergie n'est pas dépendante des conditions météorologiques.

Les PACs peuvent également être utilisées dans le cadre de l'industrie, notamment par les petites et moyennes entreprises. La vapeur et l'eau chaude produites par les piles peuvent être utilisées pour faire fonctionner certaines machines industrielles. Les piles utilisées sont ici de type SOFC.

1.2.3.3. Le transport

Depuis plusieurs années, le domaine du transport est montré du doigt pour sa contribution aux émanations de gaz à effet de serre due aux moteurs thermiques (environ 20 % de l'émission totale de CO₂). De plus, l'envolée du cours du pétrole encourage l'industrie du transport à développer un véhicule à énergie alternative propre (non polluant), où les véhicules électriques apparaissent comme la voie d'avenir. Le véhicule pourrait être propulsé électriquement par une pile à combustible. C'est la pile de type PEMFC qui a retenu unanimement l'attention des fabricants automobiles grâce à ses caractéristiques et performances. Cependant de nombreux verrous sont encore à lever pour en faire une perspective viable (le stockage de l'hydrogène, les coûts des composants de la pile, la fiabilité, le système, etc...). Ainsi, de gros efforts de recherche sont à mener pour répondre aux problèmes actuels de cette technologie. Le scénario qui se profile dans le domaine du transport, à plus ou moins long terme, est une évolution progressive de cette source d'énergie (moteur thermique → moteur hybride → moteur électrique) laissant ainsi le temps aux industriels de s'adapter⁽⁴⁾.

I.3. La pile à combustible H₂/O₂ à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Parmi les différents types de piles à combustible couramment développées, c'est la filière dite «acide à polymère solide » qui a été retenue par presque tous les acteurs de programmes automobile dans le monde. Généralement appelée PEMFC, elle intéresse également les industriels pour des applications stationnaires (centaines de kW), portables (jusqu'à 100W) et transportables (de l'ordre de 100kW). Cette technologie retient l'attention pour trois raisons essentielles :

Sa température de fonctionnement, relativement basse (<100°C), laisse envisager une technologie simplifiée pour assurer un démarrage rapide et une évacuation aisée de la chaleur produite à température ambiante; ce premier point est essentiel pour l'application automobile. Elle est ensuite insensible à la présence de CO₂ dans l'air, contrairement à la filière alcaline. Enfin, elle est de technologie toute solide et peut donc prétendre à la fois à des durées de vie sensiblement supérieure aux filières à électrolyte liquide, ainsi qu'à une industrialisation plus simple de la filière. Ceci permet d'envisager un coût prospectif compatible avec le marché visé, d'autant qu'elle offre une compacité sensiblement supérieure à celle des autres filières.

La technologie PEMFC concentre actuellement le plus gros effort de recherche et développement dans le monde. Les recherches visent essentiellement à augmenter les performances (en termes de rendement, compacité et masse) et à diminuer le coût (d'un facteur 5 à 100 selon le type d'application).

De plus, il est important de noter qu'un module de pile à combustible, doit pour fonctionner, être associé à des équipements auxiliaires qui assurent l'approvisionnement des réactifs (hydrogène et air), leur conditionnement (pression, débit), la gestion des produits de la réaction (eau, chaleur, électricité). Ces annexes peuvent représenter jusqu'à 60% en masse et en volume du système et une dépense énergétique de l'ordre de 20%. Parmi elles, le stockage du combustible constitue un verrou technologique majeur, car il conditionne pour certaines applications l'autonomie du système.

L'ensemble des recherches a donc pour objectif de réduire le coût des composants critiques, d'augmenter les performances des systèmes complets et d'assurer la sûreté d'utilisation tout en minimisant l'impact sur l'environnement.

I.3.1. Composants et architecture

Le cœur de pile ⁽⁶⁾ ou Assemblage Membrane Electrode (AME) comprend trois éléments essentiels :

- une membrane échangeuse d'ions, qui joue le rôle d'électrolyte solide,
- des électrodes réalisées par dépôt et des couches de diffusion,
- des plaques bipolaires, en contact avec la surface des couches de diffusion, qui relient les cellules électriquement entre elles. Ces dernières, objets de recherche de doctorat, seront détaillées dans la partie suivante.

Le détail de cette structure est illustré sur la Figure I-5.

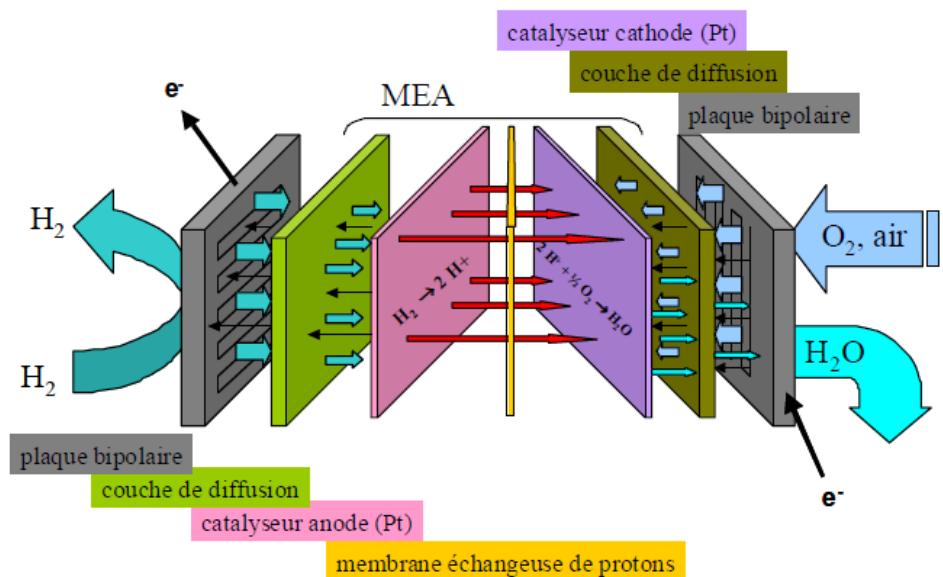


Figure I-5 : Détail de la structure d'une PEMFC

La **membrane** doit présenter une très faible perméabilité aux gaz, un caractère isolant électronique, et bien sûr une conduction ionique. Son épaisseur, généralement comprise entre 20 et 150 μm , résulte d'un compromis entre divers paramètres : comportement mécanique, la conductivité ionique, perméation aux gaz (plus particulièrement à l'hydrogène), capacité

d'hydratation, et coût de fabrication. On utilise aujourd'hui couramment des membranes ioniques à structure fluorée. Le Nafion 117® de DuPont de Nemours était il y a quelques années le matériau le plus couramment considéré ⁽⁷⁾ pour la combinaison de ses bonnes propriétés de conductivité protonique, de stabilité chimique, et thermique. Actuellement, on utilise toujours le Nafion® mais avec des épaisseurs réduites au bénéfice des performances (N111 ou 112, resp. 25µm et 50µm). La structure du Nafion® (Figure I-6) est basée sur un acide sulfonique de perfluorocarbone aliphatique ⁽⁸⁾.

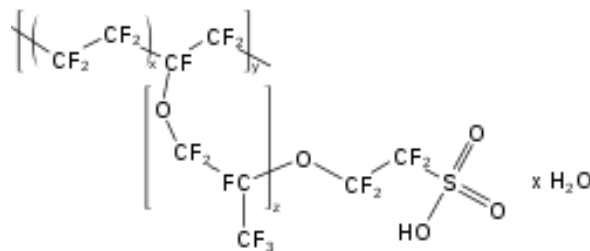


Figure I-6 : Structure chimique du Nafion ⁽⁸⁾

Ces membranes présentent un coût extrêmement élevé et ont les inconvénients de n'avoir une conduction ionique importante que pour des teneurs en eau élevées et de se dégrader avec le temps sous certaines conditions de température et de pression. Les effluents d'acides fluorés alors relargués sont bien sûr néfastes sur le plan de la corrosion des métaux et alliages, ce qui est un frein notable au développement de plaques bipolaires métalliques. Des alternatives au Nafion® ont été développées récemment par Dow Chemical®, W. L. Gore®, Asahi Glass®, Asahi Chemical®, 3M®, et Ballard®, tandis que de récents travaux sur des membranes ne contenant pas de groupements fluorés semblent aussi encourageants ^(8; 9).

Pour ce qui concerne les **électrodes (ou couches actives) /couches de diffusion** (GDL pour Gas Diffusion Layer), elles ont trois rôles :

- supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz et le conducteur ionique (points triples),
- permettre aux espèces protoniques de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit grâce à la présence de polymère ionique,

- évacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et redistribuer ces électrons sur les sites catalytiques cathodiques.

Ces critères sont souvent antagonistes et trouvent leur optimisation dans la réalisation d'électrodes volumiques qui assemblent de manière intime un catalyseur (particules de platine de 2 à 4 nm), le polymère ionique et le matériau conducteur (poudre de carbone).

Ces électrodes sont réalisées par dépôt, sur un tissu ou un feutre de carbone conducteur, d'un mélange de poudre de carbone platiné, de particules de PTFE (polytétrafluoroéthylène), et d'électrolyte polymère. Les électrodes sont assemblées puis collées de part et d'autre de la membrane par pressage à chaud. Les couches actives peuvent aussi être déposées sur la membrane (enduction), on vient ensuite ajouter les couches de diffusion à ce « 3 couches ». A titre indicatif, la teneur en platine, que l'on tend à réduire pour des questions économiques, varie entre 0,3 et 1 mg/cm² d'électrode³. Dans certains cas, on réalise un dépôt microporeux (MPL) à base de carbone et de PTFE sur la GDL aux fonctions multiples. Enfin, l'AME a une épaisseur inférieure au millimètre et est intégré entre deux plaques bipolaires. Une cellule unique (AME + plaques bipolaire ~ 1W/cm²) est insuffisante pour fournir la puissance nécessaire pour la majorité des applications. Pour obtenir la tension souhaitée, plusieurs cellules sont montées en série pour former un assemblage délivrant la puissance voulue. Cet assemblage est appelé « Stack », la Figure I-7 représente un exemple de stack de 14 cellules.

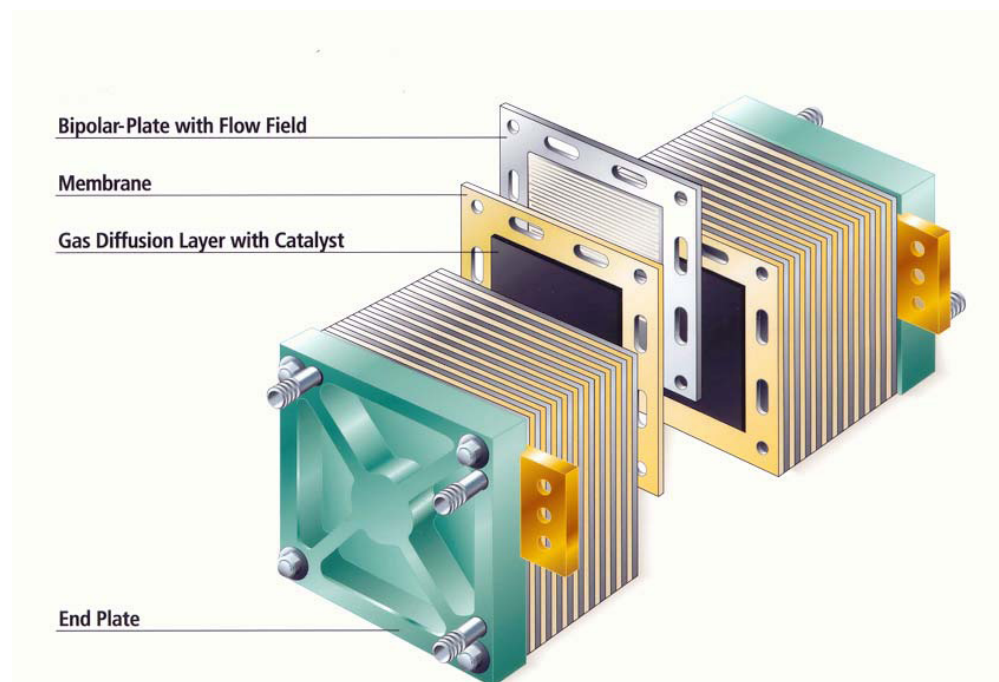


Figure I-7 : Schéma de construction d'un stack ⁽¹⁰⁾

La performance électrique d'une pile à combustible s'observe sur un banc électrochimique au travers d'une courbe de polarisation (tension = f (courant)). La performance des piles illustrée par les courbes de polarisation de la Figure I-8 montre une bonne reproductibilité du comportement électrique par cellule entre trois piles de puissance différente (2, 20 et 80 kW). Cette figure illustre également la modularité qui constitue un des avantages majeurs des piles à combustible.

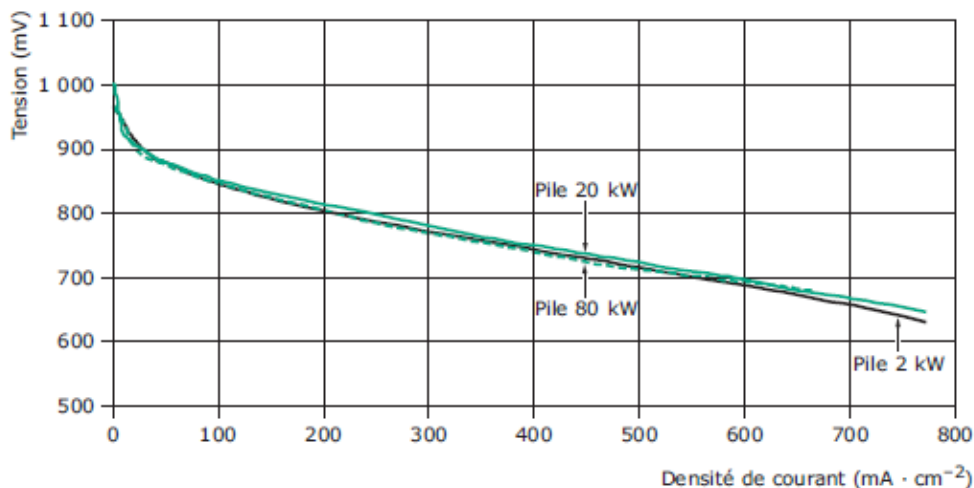


Figure I-8 : Courbes de polarisation normalisées de trois piles de puissance 2, 20 et 80 kW⁽¹¹⁾

L'un des paramètres permettant de vérifier la qualité de la conception d'une pile est l'observation de l'homogénéité des tensions de cellule. Un exemple est présenté Figure I-9.

L'homogénéité des tensions de cellule caractérise :

- l'homogénéité de la distribution en fluide réactifs et en liquide caloporteur ;
- la reproductibilité des AME ;
- l'absence de perforations importantes des AME de noyage ou d'assèchement de cellules ;
- une bonne répartition des efforts dans l'empilement des cellules.

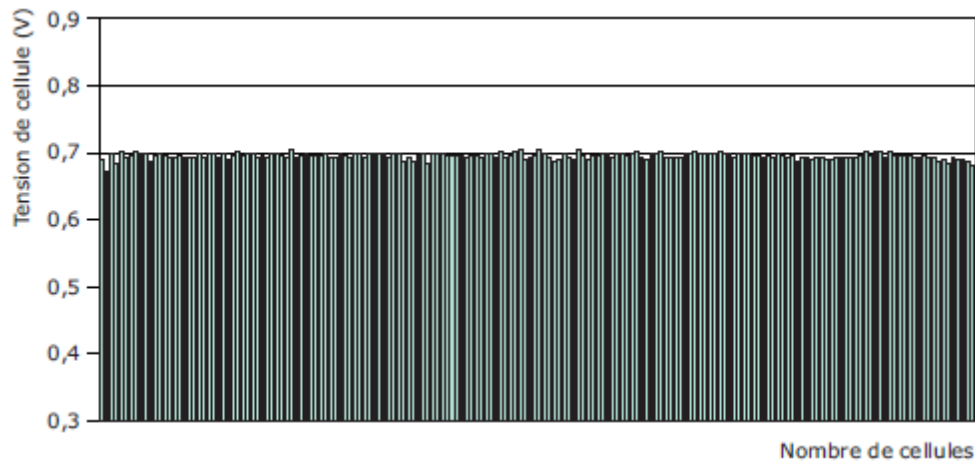


Figure I-9: Répartition des tensions de chaque cellule composant une pile de 20 kW ⁽¹¹⁾

II. OBJET DE L'ETUDE : LES PLAQUES BIPOLAIRES

Aujourd'hui, les freins à l'emploi des PAC comme convertisseur d'énergie sont économiques et techniques. Il reste encore à augmenter la durée de vie des PAC tout en réduisant leurs coûts. Pour répondre à cette problématique, parmi les composants d'une pile, un axe de recherche concerne les plaques bipolaires utilisées pour relier électriquement les électrodes d'une pile. Actuellement en graphite, elles sont coûteuses à la fabrication et fragiles, et on cherche à les remplacer notamment par des matériaux métalliques emboutis. Mais, potentiellement sujets à la corrosion, les métaux employés peuvent provoquer une pollution des membranes qui voient ainsi leurs performances diminuer après seulement quelques heures de fonctionnement suivant les conditions d'utilisation. Actuellement, les coûts majeurs restent liés à la conception des cœurs de pile (Figure I-10), ce qui justifie le grand nombre d'études portant sur de nouveaux catalyseurs et conducteurs ioniques (alternatives au platine et au Nafion), mais le coût des plaques bipolaires n'est pas pour autant négligeable. Les plaques représentent en pratique 10% du coût d'un empilement. Ainsi, un objectif de 15\$/kW pour la pile, soit (11€/kW) en 2015, signifie une part de 1,1€/kW pour les plaques bipolaires.

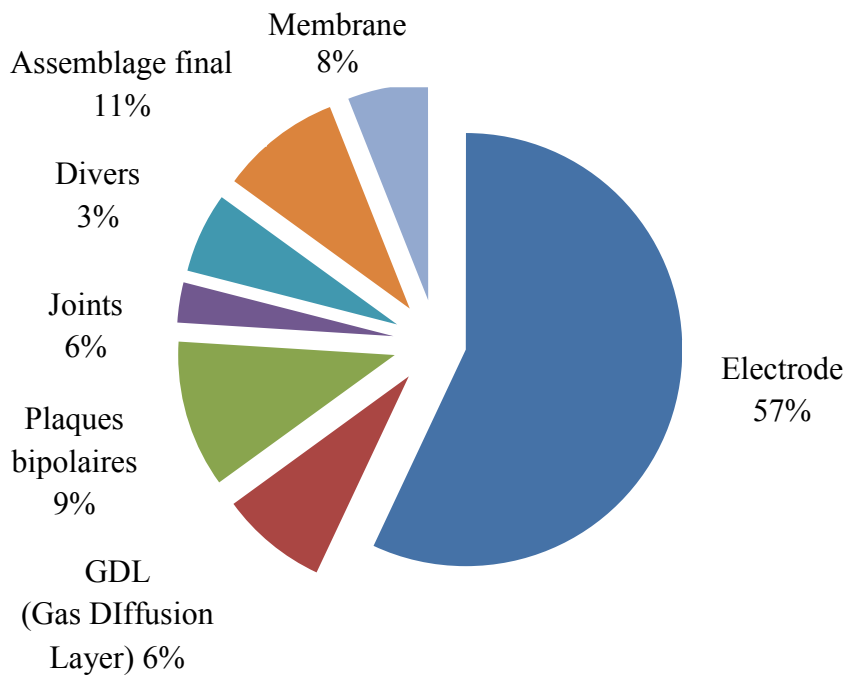


Figure I-10 : Répartition du coût des différents composants (cas d'un empilement PEMFC de 80kW et 31\$/kW) ⁽¹²⁾

En faisant l'hypothèse d'une densité de puissance de 0,5 à 1 W/cm², cela représente une surface active de 1 000 à 2 000 cm² soit 5 à 10 plaques de 200 cm² est nécessaire. Il faut donc envisager des solutions de plaques bipolaires entre 0.15 et 0.30€ (incluant matériau, dépôt éventuel et mise en forme). Cela justifie l'importance de pouvoir s'affranchir d'un maximum de traitements sur un matériau bon marché. Les fortes contraintes économiques poussent à des exigences technologiques très sévères que seule une connaissance approfondie des mécanismes mis en jeu et des propriétés des matériaux envisagés permettra de résoudre.

II.1. Cahier des charges

Des modules dénués de plaques bipolaires existent ^(13; 14), mais une telle configuration n'est envisageable que pour des applications de faible puissance, jusqu'à une centaine de watts. Au delà, un tel composant s'avère indispensable pour des raisons de performances et d'encombrement.

Appelées aussi plaques séparatrices, les plaques bipolaires ont plusieurs fonctions à

assurer⁽¹⁵⁾ :

- Electrique avec le transport du courant collecté et la connexion électrique entre les différentes cellules individuelles. On cherchera donc des résistances de contact faibles et une conductivité élevée.
- Support à la distribution des gaz combustible et oxydant,
- Séparateur étanche entre l'anode et la cathode,
- Evacuation vers l'extérieur de l'eau liquide formée à la cathode,
- Régulation thermique des cellules par le passage en leur sein d'un liquide de refroidissement,
- Support mécanique pour assurer la tenue de la cellule,

Concrètement, ces fonctions se traduisent par des exigences en terme de choix des matériaux préconisés dans l'optique d'une exigence industrielle^(16 - 20) :

- performances électriques : les pertes par effet Joule devant être minimisées, il faut un bon conducteur électrique dans la masse (>100 S/cm plan, > 20 S/cm transversal), mais aussi que la résistance de contact entre plaque bipolaire et couche de diffusion soit faible et peu évolutive (10 m Ω .cm², valeur obtenue avec le graphite, pouvant être considérée comme valeur cible⁽²¹⁾ et chute de la densité de courant inférieure à 10% en 5 000h) et en tout état de cause inférieure à 50 m Ω .cm²⁽²²⁾;
- résistance chimique suffisante, à l'eau, à l'oxygène, à l'hydrogène, aux diverses espèces agressives libérables par la membrane utilisée comme électrolyte (courant = 0,016 mA/cm² - concentration en ions métalliques dans l'AME inférieure à 8.10^{-7} mol/cm² de surface active sur Nafion® 117 après 5000h de fonctionnement⁽²²⁾) et compatibilité chimique ;
- la séparation et la conception globale imposent d'employer un matériau étanche aux liquides et aux gaz (perméabilité $< 2.10^{-6}$ cm³.cm⁻².s⁻¹ à 80°C) ;
- bon compromis résistance mécanique/masse volumique : des contraintes de dimensionnement sont imposées entre autres par la surface des électrodes, et l'effort de serrage exercé sur les montages (résistance à la compression = 22 lb/in², soit 0,15 MPa (pratiquement, les valeurs rencontrées sont proches de 1 MPa), masse volumique la plus faible possible notamment afin d'atteindre les

valeurs cibles de densité de puissance de 1 kW/l et puissance spécifique de 1 kW/kg, voire actuellement 2 kW par l et par kg ;

- conductivité thermique élevée ($> 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) afin que la pile puisse délivrer de fortes puissances sans que l'on ait à intégrer un circuit de refroidissement trop complexe ;
- le dessin de canaux d'alimentation demande, dans la mesure du possible, la compatibilité avec des procédés de mise en forme économiques pour une production à grande échelle : emboutissage par exemple.

En outre, les exigences en termes de performance, le choix des matériaux tient compte des exigences en termes de coûts, à savoir :

- la recyclabilité du matériau à des coûts économiquement viables.
- l'ensemble des coûts matière et mise en forme visé pour les plaques qui n'était déjà que de 10 \$/kW en 2002 ($=0,0045 \text{ US\$/cm}^2$), ce qui correspondrait à un coût global pour la pile de 35 à 50 \$/kW, compatible avec le domaine des transports^(23; 24) est désormais de 3\$/kW selon les exigences 2007 du DOE.

Notons que les indications chiffrées fournies ici ont pour but de fixer des ordres de grandeur et peuvent varier dans le temps et en fonction des objectifs des fabricants ou des utilisateurs. Enfin, au niveau de leur géométrie, les plaques bipolaires connaissent de nombreuses solutions, adaptées à différents modes de fonctionnement. Si l'architecture à canaux est la plus courante (avec des variantes : serpentins, canaux parallèles...), d'autres conceptions existent, notamment à base de mousses ou inspirées du vivant (distributeurs biomimétiques qui s'inspirent de la structure des feuilles des arbres)⁽²⁵⁾. En tout état de cause, les plaques bipolaires comprennent en principe des zones qui favorisent le contact électrique avec l'AME (dents) et d'autres qui permettent la distribution des gaz (canaux), un schéma descriptif est fourni en Figure I-11.

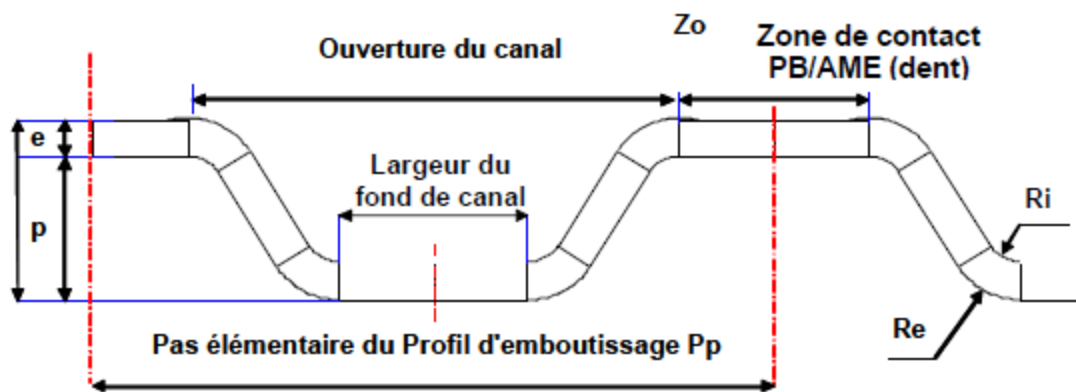


Figure I-11 : Représentation schématique d'un profil d'une portion de la plaque bipolaire ⁽²⁶⁾

Les plaques les plus courantes sont réalisées en graphite et les canaux de distribution des gaz sont obtenus par usinage. Ces plaques, disponibles commercialement, mais à des prix très élevés essentiellement dus à la phase d'usinage, permettent difficilement d'envisager une utilisation industrielle. C'est pourquoi, de nombreux développements sont entrepris, notamment vers de nouveaux concepts de plaques bipolaires.

II.2. Principaux matériaux utilisés pour plaques bipolaires

Même si les solutions les plus originales sont *a priori* possibles (alliage de cuivre avec des fibres de carbone, alliage d'argent + β -SiC, Ag + CdO, Pb + PbO, composites d'aluminium, aluminates de titane, de fer, ou de nickel, alliage nickel – argent...) ⁽²⁷⁾, seules des solutions technico-économiques intéressantes mettant en jeu des matériaux largement disponibles peuvent être proposées de manière pertinente pour le développement de PEMFC à grande échelle. Diverses solutions techniques ont ainsi été abordées de façon avancée, avec chacune ses avantages et inconvénients ⁽¹⁵⁾ :

- plaques bipolaires métalliques
- graphite et feuillets souples de graphite
- composites graphite – polymère et composites graphite/graphite.

Une vue d'ensemble de ces solutions est donnée Figure I-12.

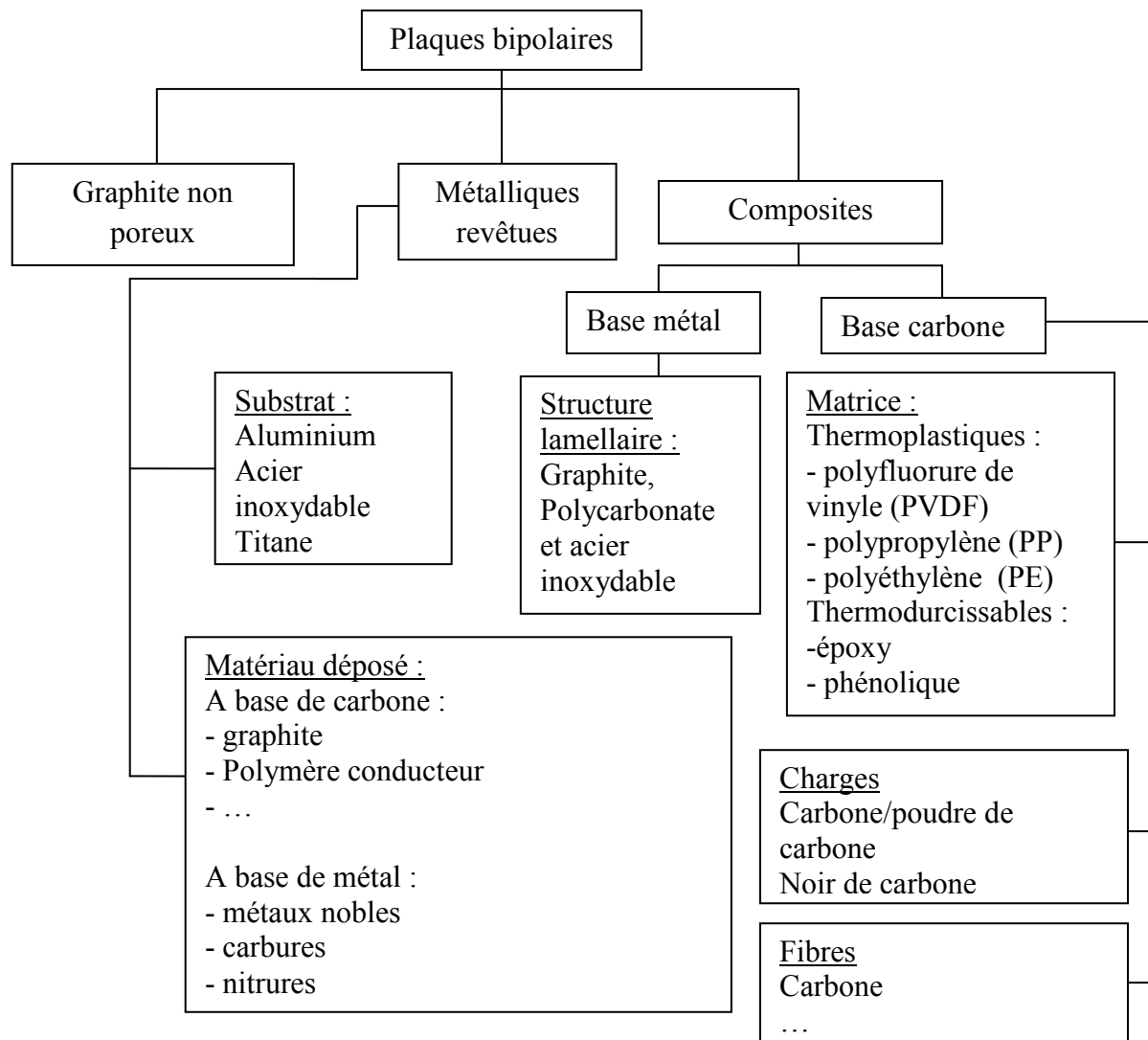


Figure I-12 : Classification des matériaux de plaques bipolaires ⁽²⁰⁾.

II.2.1. Plaques bipolaires métalliques

Les métaux et alliages, et particulièrement les aciers inoxydables, présentent un ensemble de propriétés (tenue mécanique, étanchéité, conductivité électrique, aptitude à la mise en forme par des procédés de production de masse) qui en font des candidats de choix pour la conception et la réalisation de plaques bipolaires compactes, légères et bon marché. Des plaques bipolaires en feuille métallique sont illustrées en Figure I-13. Leur densité élevée impose de les utiliser sous forme de feuilles minces, facilement mises en forme par emboutissage. Dans ces conditions, l'évacuation de la chaleur et le contrôle de la température

du module en fonctionnement peuvent être assurés avec précision par circulation d'un fluide de refroidissement interne.

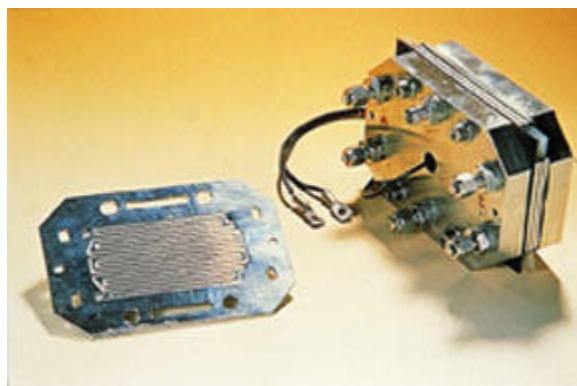


Figure I-13: Plaques bipolaires en feuille métallique. (28)

La tenue des plaques métalliques à la corrosion est également étudiée. En effet, une corrosion excessive des plaques et la formation de cations métalliques peuvent altérer de différentes façons le fonctionnement et les performances d'une pile par réduction de la conductivité ionique de la membrane, voire une perte d'étanchéité ou obstruction des canaux. L'objectif de ces études est d'identifier des alliages permettant un fonctionnement sans dégradation excessive des performances, pour des durées cumulées de fonctionnement de 3 000 à 5 000 heures pour l'application automobile, voire 30 000 à 50 000 heures pour la production stationnaire d'électricité.

II.2.2. Plaque bipolaire à base de graphite

Dès le départ, le graphite a été utilisé, car ce matériau répond aux exigences essentielles au bon fonctionnement de la pile (29). Il présente (19) en effet une excellente résistance à la corrosion, une faible résistivité électrique (~ 680 S/cm pour le graphite Poco®, mais variable selon la qualité, et anisotrope) en surface comme en volume, et une faible densité. Sa fragilité impose d'employer de fortes épaisseurs, et de l'usiner pour dessiner les canaux d'alimentation, ce qui contribue en une augmentation du coût. Cela s'avère rédhibitoire pour la production de masse de systèmes légers, peu volumineux, et bon marché. Au sujet de la réduction du coût, on notera tout de même les efforts de Chen *et al.* (30) qui ont appliqué le

frittage laser (SLS pour Selective Laser Sintering) à du graphite imprégné de résine phénolique, éloigné des procédés conventionnels de mise en forme.⁽³¹⁾

Dans le souci d'intégrer la PAC dans des applications mobiles à grande échelle, il est nécessaire de concevoir des systèmes qui soient non seulement moins coûteux, mais aussi plus légers et moins encombrants. Au sujet du poids, les plaques bipolaires en graphite représentent par exemple plus de 80% d'un empilement type de 33 kW⁽²⁷⁾ et contribuent ainsi à hauteur de 60% au coût d'une telle pile, alors qu'on estime cette part à seulement 10 à 30% avec l'emploi de matériaux composites ou métalliques⁽³²⁾. Bien que le graphite demeure le matériau de référence lors du comparatif de diverses solutions techniques, on cherche donc à le remplacer par des matériaux moins coûteux qui répondent le mieux possible au cahier des charges défini auparavant.

II.2.3. Feuils de carbone

Connu sous le nom de Papiex ou Grafoil^{®(15)} ce matériau conducteur est bon marché et de faible densité, ce qui en fait un candidat de choix pour les applications mobiles. Il est obtenu à partir de graphite par compactage de feuillets⁽⁷⁾. Ses propriétés électriques et thermiques sont satisfaisantes en dépit de leur anisotropie. Mais des points sont à améliorer⁽⁷⁾: sa résistance mécanique, son étanchéité aux gaz, et comme il est souvent obtenu à partir de graphite naturel, il est difficile de garantir la reproductibilité de ses caractéristiques, en particulier sa pureté.

Les essais en monocellule menés par Hentall *et al.*⁽³³⁾ révèlent un potentiel intéressant (sans optimisation, puissance spécifique de 1,5 kW/kg), justifié par la compressibilité élevée de ce matériau, qui améliore le contact entre la plaque bipolaire et la GDL. Yan *et al.*⁽³⁴⁾ ont même démontré que ce matériau offrait de bonnes performances en empilement, avec la réalisation d'empilements de 1 et 10 kW, avec un coût par plaque de 410 cm² évalué à 3 \$ US. On peut se référer aux brevets de Angelo *et al.*⁽³⁵⁾ et Gibb *et al.*⁽³⁶⁾ pour l'élaboration de feuilles de graphite expansé et leur mise en forme pour la réalisation de plaques bipolaires.

II.2.4. Composites carbone/carbone

La technologie pour réaliser des plaques bipolaires en composite carbone/carbone a été développée par l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) ^(37; 38). Les plaques en composite ont été fabriquées à partir de carbone et de liant à base d'un prépolymère phénolique polymérisé puis graphitisé. Le processus de graphitisation a été réalisé par chauffage d'une partie du moule à plus de 2500°C. Néanmoins, le chauffage non-uniforme peut conduire à un gauchissement et la non-uniformité dimensionnelle. Des préformes à base de fibre de carbone et de matrice phénolique ont été moulées. Après filtration et séchage, les préformes sont ensuite moulées par compression dans la forme désirée. Enfin, la matrice est graphitisée par pyrolyse. La matrice phénolique pendant la graphitisation devient alors une structure poreuse et fragile. Un processus d'infiltration chimique en phase vapeur a été utilisée pour déposer une couche de carbone sur la surface des composites pour remplir les porosités et améliorer les propriétés d'étanchéité aux gaz.

Bien que les fibres de carbone soient généralement utilisées comme charge pour les plaques carbone / carbone, le graphite a été utilisé avec une méthode différente ⁽³⁹⁾. Un mélange d'environ 1 : 1 de poudre de graphite et de système phénolique est moulé par compression. La préforme est ensuite carbonisée dans une enceinte étanche où elle est chauffée dans une atmosphère inerte. Lorsque la température atteint environ 1 000°C, le liant s'est presque complètement converti en carbone vitreux. Pour obtenir une protection adéquate contre la corrosion, améliorer la résistivité électrique, la conductivité thermique et réduire la perméabilité à l'hydrogène, la plaque doit être encore chauffée à plus de 2 100°C afin de transformer le carbone en graphite. L'étape finale étant d'usiner les canaux à la surface des plaques.

Cette technologie a été confortée par les technologies de piles à combustible Porvoir ^(38; 29). Les caractéristiques des plaques bipolaires en composite carbone / carbone fabriquées par Fuel Cell Technology Porvoir ont montré une haute conductivité électrique (200-300 S / cm), une faible densité (~ 0.96g/cm³), une bonne résistance à la corrosion, de bonnes performances à haute température, et de bonnes propriétés mécaniques avec une résistance à la flexion bi-axiale de 175 MPa. Bien que les plaques bipolaires en composite carbone /

carbone présentent de nombreux avantages, la procédure de fabrication est compliquée et coûteuse.

II.2.5. Polymères composites à base de carbone

Les plaques bipolaires en composite sont à base d'une matrice organique et de charges conductrices. Ces charges conductrices constituent un réseau percolant au sein de la matrice (thermoplastique ou thermodurcissable) et vont ainsi conférer aux plaques bipolaires la conductivité électrique nécessaire à la collecte du courant, le liant polymère permettant une tenue mécanique nécessaire à l'assemblage des différents éléments. L'intérêt majeur réside d'une part dans le faible coût des matières premières de base et d'autre part dans le fait que les canaux de distribution peuvent être obtenus directement par le moulage du polymère chargé sur une empreinte sans phase ultérieure d'usinage. Une illustration de plaques bipolaires composite graphite-polymère est donnée figure I-14.

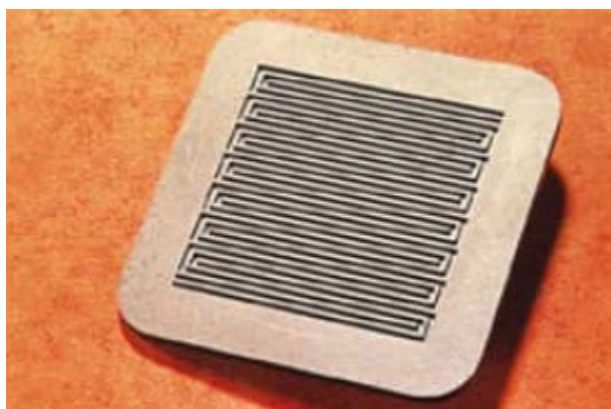


Figure I-14: Plaques bipolaires composite organique obtenue par thermo-compression. ⁽²⁸⁾

De nombreux paramètres tels que la nature et la géométrie des charges, le type de matrice, la fraction volumique de charge et les conditions de formulation et de mise en œuvre permettent de moduler les propriétés du matériau et de répondre aux principales spécifications. Des tests électrochimiques de plaques bipolaires composite organique en configuration piles à combustible ont permis de mettre en évidence un comportement comparable à celui de collecteurs en graphite sur plusieurs centaines d'heures.

Ce concept de plaques bipolaires a fait l'objet de nombreux dépôts de brevets. Les développements actuels visent à optimiser les compositions ainsi que les conditions de mise

en œuvre afin de pouvoir envisager leur utilisation dans la réalisation de piles à combustible de types PEMFC.

III. OBJECTIFS DE L'ETUDE : DEVELOPPEMENT DES PLAQUES BIPOLAIRES COMPOSITE A MATRICE THERMODURCISSABLE

III.1. Différentes matrices thermodurcissables pour plaques bipolaires

Une matrice thermodurcissable est constituée d'un prépolymère, d'un durcisseur ainsi que d'un catalyseur. Différents types de prépolymères thermodurcissables telles que les époxydes, les esters de vinyle ou les phénoliques ont été étudiés comme matériaux pour la fabrication de plaques bipolaires.⁽⁴⁰⁾ Il existe un certain nombre d'avantages dans l'utilisation de matrices thermodurcissables :

- elles ont en particulier, avant réticulation, une faible viscosité et, par conséquent, peuvent être chargées avec des niveaux élevés de charges conductrices ;
- elles ont en général une bonne tenue mécanique nécessaire à l'assemblage des différents éléments dans la pile ;
- les canaux peuvent être moulés directement dans l'empreinte sans phase ultérieure d'usinage ;
- il n'est pas nécessaire d'effectuer de refroidissement ultérieur lors de la mise en œuvre des plaques alors qu'une plaque en matériau thermoplastique nécessite du temps de refroidissement afin de permettre la cristallisation du polymère (PVDF, PE,PP)..

III.1.1. Polyépoxy

Les principales propriétés des matériaux à base de précurseurs époxyde en font un matériau de choix pour la fabrication des plaques bipolaires (faible retrait, faible absorption d'eau, bonnes performances mécaniques (module élevé), résistance aux divers agents chimiques,...).

Jana et al. ⁽⁴¹⁾ ont étudié le développement des plaques bipolaires en matériau composite à base de matrice époxyde liquide (mélange de DGEBA et de DDS (diaminodiphenylsulphone)) chargée en graphite expansé et noir de carbone. Les plaques sont moulées par thermo-compression à 180°C à 28 MPa pendant 4 à 6 heures. Les résultats montrent de très bonnes propriétés mécaniques (module de 20 GPa, une contrainte à rupture de 72 MPa et une résistance au choc de 173 J.m⁻¹), une haute température de transition vitreuse (T_g~180°C) ainsi qu'une conductivité électrique planaire de 200-500 S.cm⁻¹ avec 50% de charges carbone (Figure I-15). La conductivité transversale qui est la plus importante pour l'application des piles à combustible est de 76 S/cm pour un taux massique de 45% en graphite expansé et 5% en noir de carbone et 77 S/cm pour un taux massique 50% en graphite expansé. Cette conductivité pourrait être largement augmentée avec des taux de charge plus élevés et ainsi respecter les exigences fixées par le Department of Energy (DOE). La température de transition vitreuse est également relativement élevée, se situant entre 150 et 200°C. De plus, ces plaques présentent une bonne stabilité chimique contre les acides, l'humidité, ceci à haute température faisant de ce matériau composite une voie prometteuse pour une application de piles à combustibles type PEM.

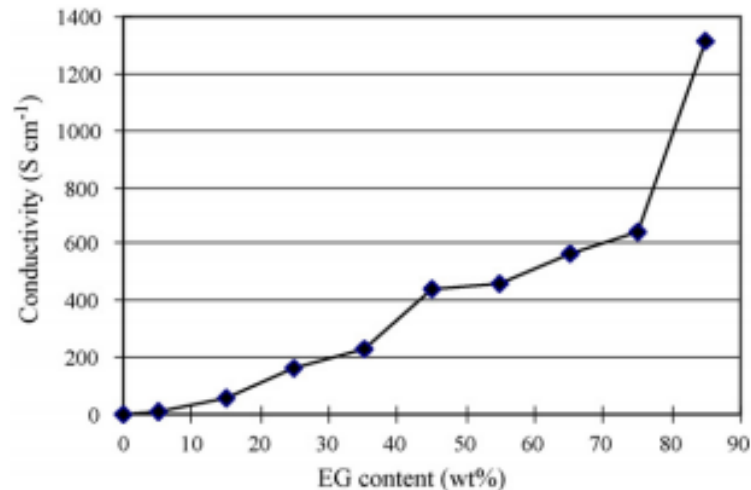


Figure I-15 : Evolution de la conductivité des plaques composites en fonction du taux massique de graphite expansé.⁽⁴¹⁾

Blunk et al.⁽⁴²⁾ a également étudié les plaques bipolaires pour des applications automobiles à base de prépolymère époxyde faiblement chargé en graphite expansé. L'étude vise à obtenir des plaques de haute conductivité électrique avec de faible taux volumique de charges afin d'améliorer la ductilité de celles-ci et ainsi de produire avec des niveaux de rebuts faibles. Les plaques ont été préparées en mélangeant des particules de graphite expansé (200-1000 μ m) dans une matrice à base de prépolymère époxyde liquide, d'anhydride et de benzyldiméthylamine (BDMA) comme catalyseur. Celles-ci ont été moulées par thermo-compression à 155°C pendant 20 minutes. Des mesures de résistances transversales des plaques ont été effectuées pour différents taux volumiques de charge (10 à 35 % vol. de graphite expansé (EG)) et comparés aux plaques composites à base de prépolymère vinyl ester et de 50 % vol. de graphite (HG/PVE) (Figure I-16). Ces données montrent que les échantillons ont des valeurs de résistances transversales similaires à partir de 20% volumique de graphite expansé et sont comparables au composite HG/PVE.

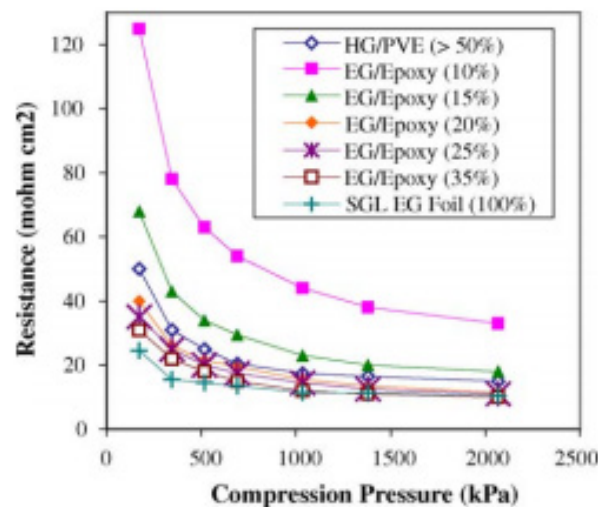


Figure I-16 : L'influence du graphite sur les propriétés électriques des plaques composites⁽⁴²⁾

Les propriétés mécaniques de ces plaques ont été également mesurées en flexion 3 points (force maximale (N), module (MPa), flèche à rupture (μm)). Les valeurs ont été reportées dans la Figure III-17. Ces résultats montrent que la force et la flèche à rupture augmentent lorsque le taux de graphite expansé diminue et que le module diminue avec le taux en graphite expansé. L'échantillon HG/PVE est aussi plus rigide (module plus élevé) mais plus fragile (faible flèche à rupture) que les échantillons à base de graphite expansé. D'après Blunk, les matériaux à base de graphite expansé sont préférables car il préconise la ductilité du matériau (allongement à la rupture plus important) plutôt que sa rigidité.

Flexural properties (ASTM D790)

Sample	Max. load (N)	Strength (MPa)	Modulus (MPa)	Extension at break (μm)
>50% HG/PVE	4.6	54.9	15069	975
25% EG/epoxy	2.6	27.2	5654	1354
20% EG/epoxy	3.9	34.1	5761	1570
15% EG/epoxy	3.9	45.6	5602	2377
10% EG/epoxy (<1000 μm)	4.9	56.7	4944	3256
10% EG/epoxy (>2000 μm)	2.6	27.2	4199	1773
100% epoxy	9.8	106.7	4591	6640

Figure III-17 : Propriétés mécaniques des plaques composites à base de matrice époxyde pour différents taux volumique de graphite expansé (0 à 25%) et HG/PVE (>50%).⁽⁴²⁾

Lee et al. ⁽⁴³⁾ a également développé des plaques bipolaires à base de matrice époxyde et de graphite moulées par thermo-compression. Ces plaques présentent des canaux de

distribution des gaz qui sont directement moulés par thermo-compression. Des mesures de la résistance ont été effectuées pour différents taux de graphites (Figure I-18). Nous constatons que les valeurs de résistance diminuent lorsque le taux de graphite augmente. D'après Lee, ce phénomène est dû à la diminution de la distance entre particules et l'augmentation de la densité des particules de graphite.

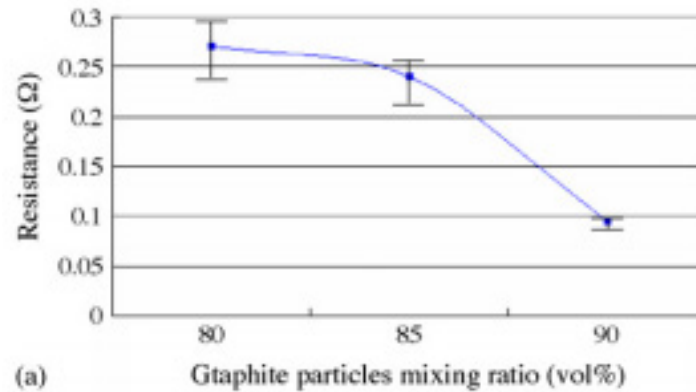


Figure I.18 : Valeurs de résistance (Ω) en fonction du taux volumique de particules de graphite ⁽⁴³⁾

La composite présente d'excellentes propriétés mécaniques avec une contrainte maximale de 57MPa et un module de 30GPa pour 90% de graphite.

Le caractère hydrophobe de la surface du composite a également été étudié en fonction du taux de graphite (Figure I-19) par mesure de l'angle de contact avec l'eau.

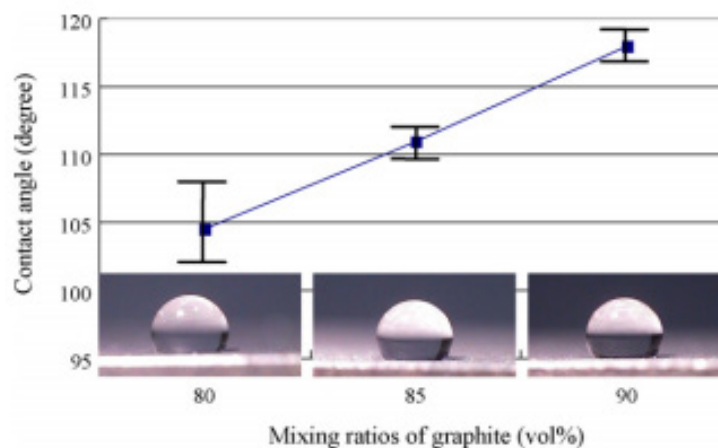


Figure I-19: Valeurs des angles de contact pour différents taux volumiques de graphite (80-85-90 vol%)⁽⁴³⁾

L'augmentation du taux graphite rend la surface du composite plus hydrophobe (100° pour 80% massique de graphite et 120° pour 90% en masse de graphite).

III.1.2. Polybenzoxazines

Huntsman Advanced Materials ^(44; 45) a développé, en partenariat avec GrafTech International Holdings Inc ⁽⁴⁶⁾, un nouveau système répondant aux exigences requises pour la fabrication de plaques bipolaires composites pour piles à combustible.

Cette formulation, développée dans le cadre d'un programme sponsorisé par le Département américain de l'énergie, est associée à du graphite pour la réalisation du composite. Ce système, destiné au secteur automobile, est une matrice à base de benzoxazine dont le mécanisme réactionnel est décrit Figure III-21. Cette formulation est adaptée aux piles PEM travaillant à haute température. La matrice, qui supporte une température continue de 120°C , se compose d'un squelette de type phénolique (Figure III-) qui lui donne de bonnes propriétés ignifuges, une haute température de transition vitreuse (217°C) et d'excellentes propriétés mécaniques. Elle présente en particulier un module très élevé (module de 5GPa), une faible aptitude à l'absorption d'eau et un retrait proche de zéro ainsi que d'excellentes propriétés électriques. Les premiers essais sur le composite ont dépassé les 1 000 heures à 120°C . GrafTech et ses partenaires sont en train d'assembler 10 cellules pour des essais dans des conditions automobiles.

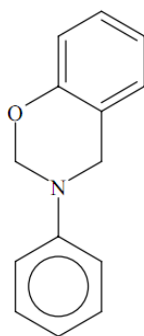


Figure III-20 : Structure chimique du phénol benzoxazine ($M = 211\text{g/mole}$) ⁽⁴⁵⁾

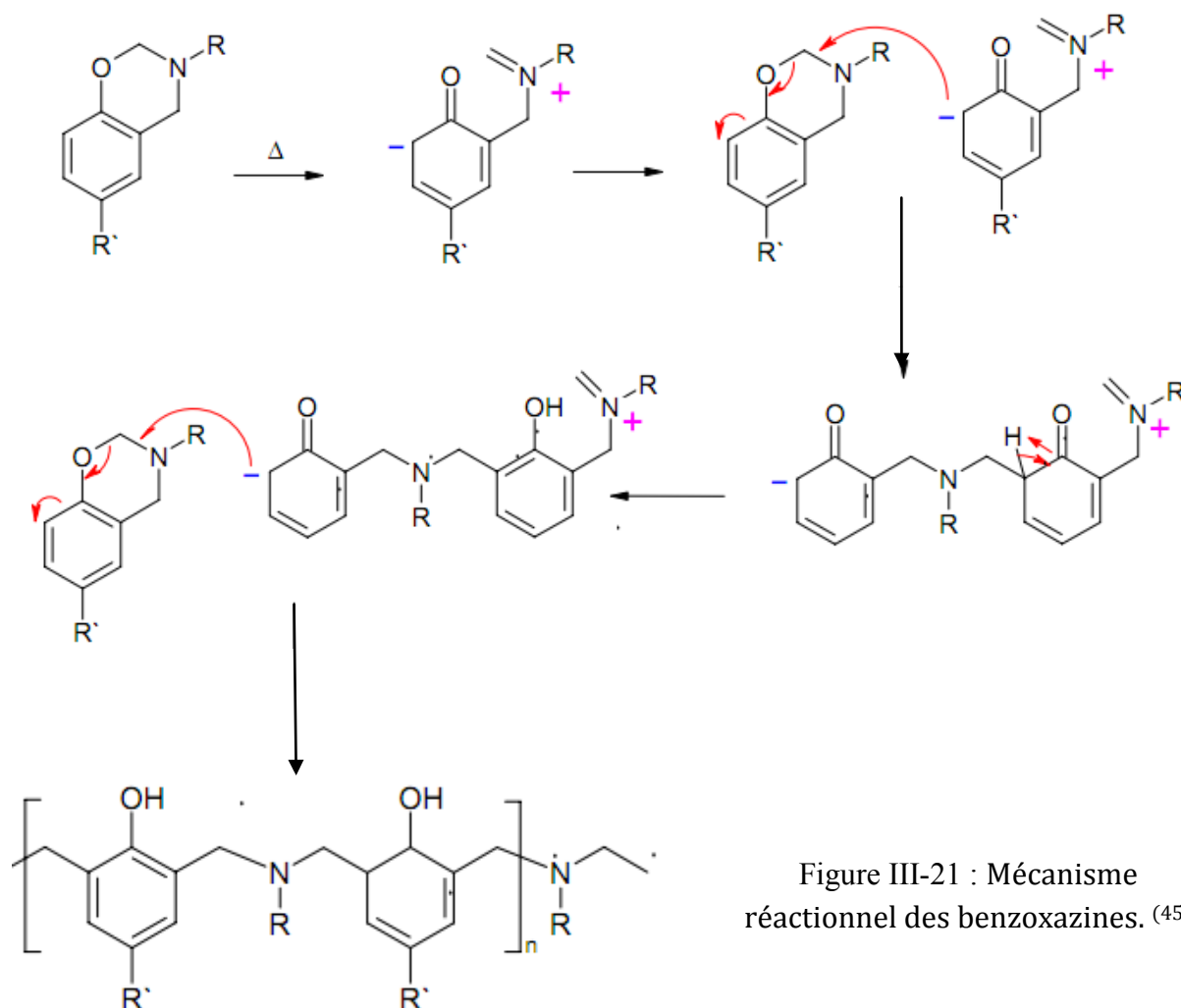


Figure III-21 : Mécanisme réactionnel des benzoxazines. ⁽⁴⁵⁾

III.1.3. Vinyl esters

Les plaques bipolaires mise en œuvre à partir de prépolymère vinyle ester au laboratoire National de Los Alamos ont montré de très bonnes propriétés et une capacité de production très attractive. Les vinyl esters ^(47; 48) sont généralement considérés comme un croisement entre un polyester et un époxy. Les systèmes vinylester sont obtenus par addition d'un acide carboxylique sur un prépolymère époxyde (Figure I-22). En plus d'être bien connus pour une excellente résistance à la corrosion, les esters de vinyle ont une faible densité (entre 1,04 et 1,22 ⁽⁴⁹⁾) de bonnes propriétés mécaniques (module de flexion : 3,7-3,8GPa ⁽⁴⁹⁾) et sont disponibles dans le commerce à bas coût. Les plaques bipolaires sont ainsi composées de charges de graphite dispersées dans une matrice à base de prépolymère vinyle ester. Dans un premier temps, le mélange est formulé en intégrant divers additifs (par exemple, catalyseur, inhibiteur, démoulant, épaississant) dans la matrice et réticulé par polymérisation radicalaire.

Puis du graphite sous forme de poudre est intégré au mélange ainsi que toutes autres fibres de renforcement désirées.

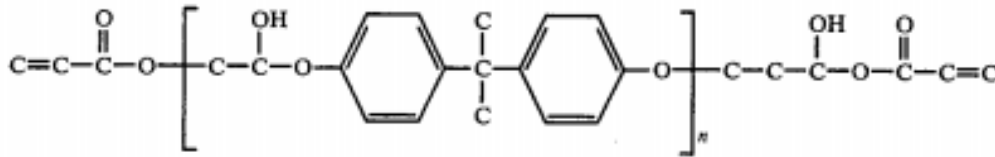


Figure I-22: structure chimique d'un époxyvinylester ⁽⁵⁰⁾

Le mélange est moulé par compression à 100°C entre 7 et 14 MPa. Un temps de moulage de moins de 10 minutes peut être obtenu à cette température. Ce temps est inférieur au temps de moulage appliqué pour réticuler une plaque à base de prépolymère époxyde. De plus, une fois polymérisées, les plaques peuvent être retirées du moule pendant qu'il est chaud, donc potentiellement offrir des temps de cycle plus courts que les thermoplastiques. Les plaques mesurées ont une conductivité de 30 S / cm pour un taux massique de graphite de 68%. Lorsque le niveau de graphite augmente à 75%, la conductivité apparente est de 85 S / cm, tout en conservant une contrainte à rupture en traction et flexion de 25 MPa et 38 MPa, respectivement.

III.2. Le graphite

Le carbone est présent dans la nature dans deux formes allotropiques principales :

- le graphite (Figure I-23) ⁽⁵¹⁾, empilement de structures cristallines hexagonales et monoplanes (graphènes). C'est la forme stable à température et pression ambiante.
- le diamant (Figure I-24) ⁽⁵¹⁾, de structure cristalline tétraédrique (structure type « diamant ») est transparent. C'est la forme stable à haute température et haute pression, métastable à température et pression ambiante. Le diamant est très isolant.

Dans les conditions de pression normales, le carbone est sous la forme graphite, dans laquelle chaque atome est lié à trois autres dans une couche d'anneaux hexagonaux fusionnés, comme ceux des composés aromatiques hydrocarbonés. Grâce à la délocalisation des orbitales

π , le graphite est conducteur. Le graphite est souple, car des liaisons faibles existent entre plans graphitiques. Les couches glissent donc facilement les unes par rapport aux autres.

Le graphite existe en deux polytypes :

- graphite-2H, système cristallin hexagonal, classe cristalline dihexagonale-bipyramidale, groupe d'espace $P 6_3/mmc$, empilement de type ABAB où le plan B est traduit de $a/\sqrt{3}$ par rapport au plan A. Bien que sa structure soit analogue à celle des métaux qui cristallisent avec empilement hexagonal compact, le graphite est un non-métal. Sa résistivité électrique est de $50 \mu\Omega.m$, soit 2 900 fois celle du cuivre.
- graphite-3R, trigonal à réseau rhomboédrique, empilement de type ABCABC. La structure rhomboédrique est instable : elle se produit par moulage et disparaît lors d'un recuit. On ne la trouve jamais comme forme pure, mais seulement comme tendance à l'empilement ABC dans les cristaux hexagonaux primaires

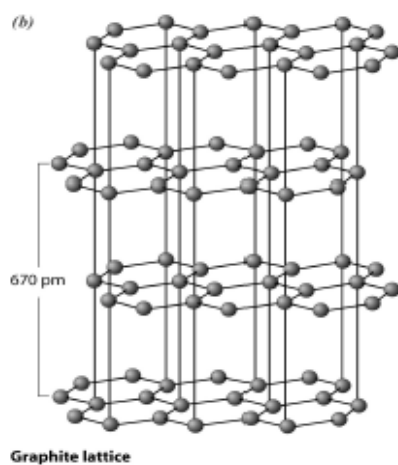


Figure I-23 : graphite

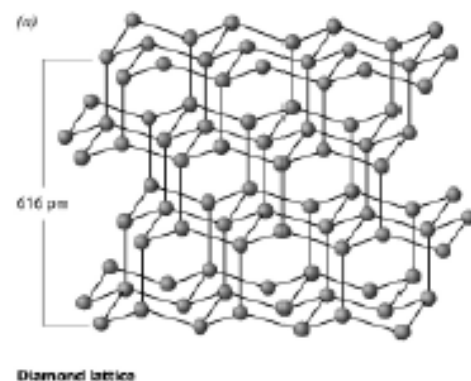


Figure I-24 : diamant

Le graphite est un des quatre allotropes du carbone. Les autres allotropes sont le diamant, les fullerènes et le carbone amorphe (charbon de bois, coke et noir de carbone). Ces allotropes du même élément carbone ont des structures cristallines et des propriétés physiques très différentes. Il y a deux types de graphite : le naturel et le synthétique. Le graphite naturel est de couleur noire et d'éclat métallique, est gras au toucher et tache les doigts. On le trouve surtout dans les roches métamorphiques, le plus souvent dans des schistes, et comme

petits cristaux associés à d'autres minéraux dans les marbres. Il y a trois sortes de graphite synthétique : primaire, secondaire et fibrillaire. Le graphite synthétique primaire a un contenu en carbone très élevé (99,9%) et est fabriqué à grande échelle dans des fours électriques en utilisant le coke de pétrole comme matière première. On s'en sert pour fabriquer des électrodes et des balais pour moteurs électriques. Le graphite secondaire est utilisé dans l'industrie des réfractaires. Les fibres de graphite sont produites à partir de rayonne, de polyacrylonitrile ou de brai de goudron. Ces fibres sont utilisées comme agent de renforcement dans les composites polymères en aérospatiale et dans les articles de sport.

IV. PROCÉDES DE MOULAGE DES PLAQUES BIPOLAIRES EN POLYMERÉ COMPOSITE THERMODURCISSABLE CHARGÉ EN GRAPHITE

Les plaques bipolaires en polymère composite sont moulées soit par injection soit par thermo-compression. Il est ainsi possible ainsi de mouler les canaux d'alimentation directement et en une seule étape, sur les deux faces de la plaque, à partir de techniques maîtrisées de plasturgie. Le challenge réside alors dans l'optimisation des paramètres de mise en œuvre et de moulage afin d'obtenir un produit fini. On élimine ainsi l'étape d'usinage. Les plaques obtenues présentent des propriétés très intéressantes : une conductivité électrique élevée (deux fois supérieure aux 100 S/cm minimum nécessaires), une bonne résistance à la température et aux efforts de serrage lors de l'empilement des plaques dans les stacks. Enfin, contrairement à l'usinage, ces procédés de moulage permettent d'obtenir un design parfait des canaux, sans défaut. Enfin, parce qu'elle élimine cette phase d'usinage, la technologie réduit d'au moins 50% le temps de production des plaques, dont le coût est également diminué d'un facteur dix.

A terme, le CEA ⁽⁵²⁾ espère réaliser des plaques multifonctions en intégrant directement les joints d'étanchéité pendant la phase de mise en forme et en réalisant un post-traitement hydrophobe de la surface pour faciliter l'évacuation d'eau.

IV.1. Injection moulage

Le moulage par injection est appliqué aux matrices thermoplastiques, mais les deux types de matrices (thermodurcissables et thermoplastiques) peuvent subir le moulage par coulée, à condition qu'elles soient suffisamment fluides pour être versées dans le moule. Ce procédé permet d'obtenir des temps de cycles plus courts qu'en compression ; cela nécessite aussi des systèmes catalytiques plus réactifs.

Müller et Al. ⁽⁵³⁾ ont développé différents procédés de moulage pour des plaques bipolaires en polymère composite à base de matrice phénolique et de graphite. Le moulage par injection a été identifié comme la plus prometteuse et la moins coûteuse pour une production en série par plusieurs auteurs ^(20 ; 54-57).

Cependant, le procédé d'injection est un peu plus difficile avec une matrice thermodurcissable qu'avec une matrice thermoplastique car une polymérisation doit intervenir lors de la phase de moulage et une post-réticulation peut être nécessaire pour garantir une bonne stabilité chimique et thermique.

Des plaques ont été moulées avec un taux massique de 80% en graphite. Elles présentent de très bonnes propriétés conductrices (résistivité électrique planaire de $210\mu\Omega\text{m}$ et résistivité électrique transversale de $80\mu\Omega\text{m}$) et de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la flexion de 50MPa). Toutefois, le procédé de moulage par injection de plaques en matrice thermodurcissable reste complexe par rapport au moulage de plaques en matrice thermoplastique (Figure I-25 et Figure I-6). Ce procédé en différentes étapes reste encore trop coûteux pour une industrialisation.

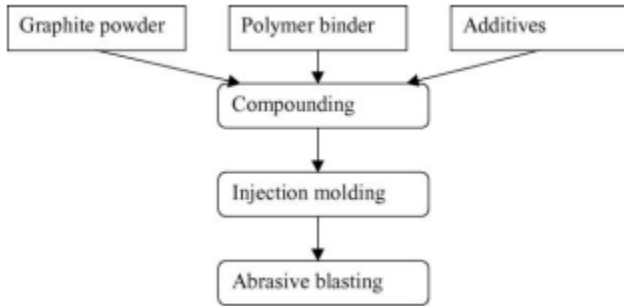


Figure I-25 : Procédé de fabrication de plaques bipolaires en matériaux composite à base de polypropylène et de graphite⁽⁵³⁾.

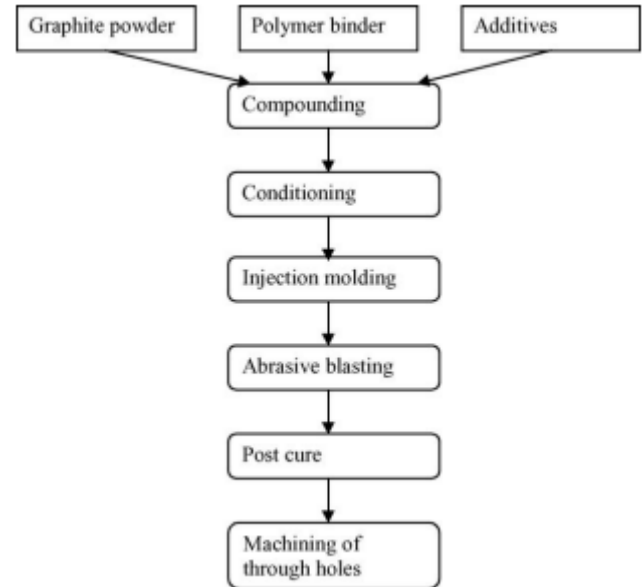


Figure I-26 : Procédé de fabrication de plaques bipolaires en matériaux composite à base de matrice phénolique et de graphite⁽⁵³⁾.

IV.2. Thermo-compression

Le moulage par compression est surtout appliqué aux résines thermodurcissables. La matière à mouler (poudre, granulé ou masse plastique) est introduite dans le moule et fluidifiée sous l'action de la chaleur et d'une forte pression. Elle prend la forme de l'empreinte, cavité comprise entre le poinçon et la matrice, puis durcit sous l'influence des réactions de réticulation. Le moule à couteaux (Figure I-27) doit être chargé avec un excès de matière, ce qui nécessite l'ébavurage de la pièce moulée, tandis que le moule positif, opérant sans excès de matière, donne des pièces de meilleur aspect.

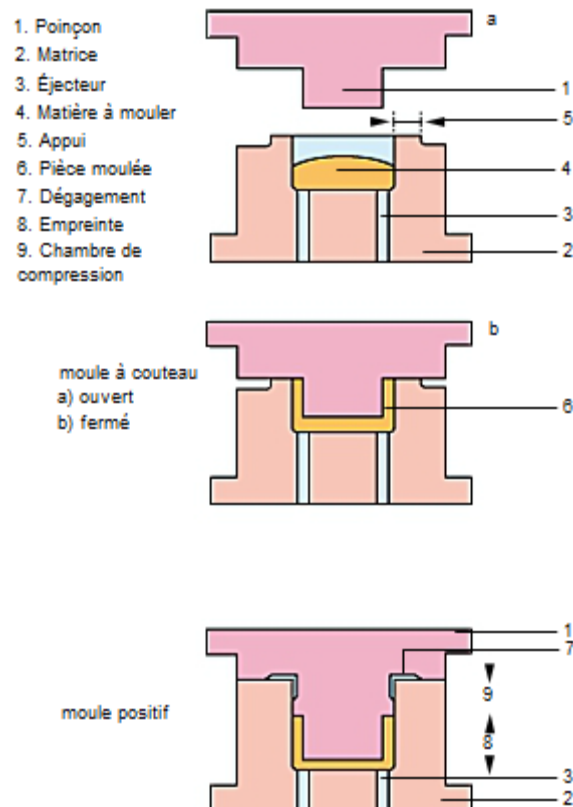


Figure I-27 : Principe de moulage par thermo-compression ⁽⁵⁸⁾

Le moulage par thermo-compression est principalement utilisé pour mettre en œuvre les polymères thermodurcissables ou thermoplastiques qui sont difficiles à mouler avec d'autres procédés. Par exemple, les polymères composites avec des taux de charges élevés ne s'écoulent pas aisément, le moulage par thermo-compression est ainsi un moyen simple et efficace d'obtenir des formes complexes de pièces avec des taux de charges relativement élevés.

Huang et al. ⁽⁵⁹⁾ ont mis en œuvre des plaques bipolaires en polymère composite polyester / graphite / fibre de verre composite par thermo-compression avec une couche conductrice (CTL) sur le dessus de la surface de la plaque. Cette plaque atteint une conductivité électrique supérieure à 200 S / cm pour un taux massique de 65% en graphite. La plaque possède également de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la traction de 36,5MPa et résistance à la flexion de 53MPa). Ils ont donc déduit que ce composite pourrait être approprié pour une application aux plaques bipolaires pour pile à combustible.

Heo et al. ⁽⁶⁰⁾ ont développé des plaques bipolaires en polymère composite à base de matrice phénolique et de graphite expansé par thermo-compression. Une conductivité électrique de 250 S / cm a été atteinte, ainsi qu'une résistance à la flexion de 50 MPa. Les

objectifs du DOE ont ainsi pu être atteints.

Xiao et al. ⁽⁶¹⁾ ont étudié un polymère composite à base de poly (sulfure d'arylène) et de nano-feuilles de graphite connu sous le nom de Nanog. Le mélange sous forme de poudre a été moulé à chaud durant 30 minutes à 200°C. Les résultats ont révélé une conductivité électrique élevée, supérieure à 100 S / cm pour des taux massiques de 50% en graphite (Figure I-28), une résistance de contact assez faible, ainsi qu'une résistance à la flexion de 32 MPa.

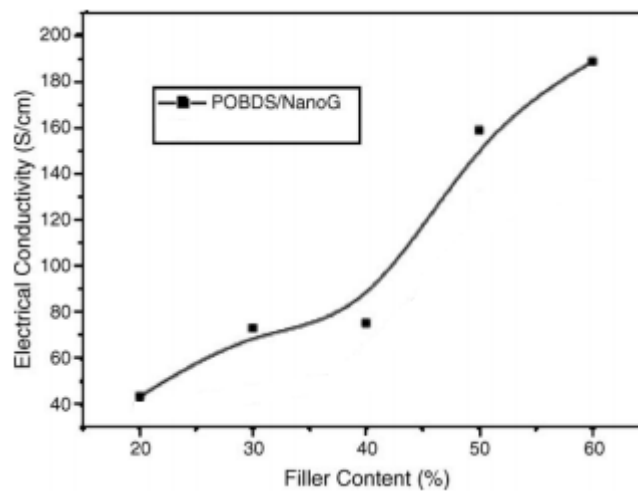


Figure I-28 : Evolution de la conductivité électrique du composite en fonction du taux de Nanog ⁽⁶¹⁾

Barbir et al. ⁽⁶²⁾ dans Energy Partners (EP) ont développé des plaques bipolaires en composites à base de système époxy et de graphite (NG2000) avec une surface active $\sim 300 \text{ cm}^2$. Les conductivités électriques superficielles et transversales ainsi que la résistance de contact ont été mesurées par la méthode à 4 points. Les plaques bipolaires composite époxy / graphite atteignent une conductivité électrique de $\sim 345 \text{ S / cm}$. La résistance de contact est extrêmement faible, environ $0,87 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$. La performance de la cellule est assez bonne. Le coût de fabrication est d'environ 145\$/kW, bien que le coût du matériel soit seulement de 8.5 \$/kW. Ces prix restent relativement élevés sachant que l'objectif en vue d'une industrialisation en masse est de 10\$/kW.

Ces données montrent que les composites polymères à base de graphite expansé sont des candidats prometteurs pour l'application de plaques bipolaires pour piles à combustible PEM. Actuellement, ce type de plaques bipolaires en polymère composite apporte des

avantages considérables sur d'autres types. L'analyse des données de la littérature montre que les composites à base de graphite présentent de bonnes propriétés en conductivité électrique, mécanique et au gaz. Le graphite expansé est facilement disponible dans l'industrie et les techniques de fabrication des plaques telles que le procédé de moulage par injection, procédé de polymérisation *in situ*, et le moulage par compression sont rapides. Ces plaques plus légères, de volume plus faible et à faible coût peuvent être réalisées une fois cette technologie mise à l'échelle d'une production industrielle. Le développement de plaques bipolaires en polymère composite à partir de graphite expansé est vraiment à maturité. Commercialement, les plaques bipolaires en polymère composite à base de graphite expansé commencent à apparaître sur le marché et peuvent être fabriquées en grandes séries dans l'industrie. Toutefois, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer encore les propriétés du matériau, et donc la performance de la cellule, comme sa conductivité thermique, sa stabilité chimique et thermique.

V. Conclusion

Si la planète veut un développement durable pour tous ses habitants, elle doit diminuer le recours aux énergies fossiles au bénéfice des énergies les moins polluantes et dévoreuses de ressources. Que l'on considère l'augmentation de la température du globe dû à l'effet de serre, l'échéance des réserves d'énergies (d'ici 50 ans pour le pétrole) ou l'évolution de la demande mondiale d'énergie, il devient urgent de développer les ressources d'énergies plus respectueuses de l'environnement et économes en ressources naturelles. Excellent convertisseur en électricité de ce vecteur d'énergie essentiel que sera tôt ou tard l'hydrogène, la pile à combustible devrait alors s'imposer.

L'industrie des piles à combustible doit améliorer la qualité des composants et réduire les coûts de production. Les plaques bipolaires représentent un tiers du coût global d'une pile à combustible, il est donc important de développer des matériaux et des procédés plus performants. C'est la clé de la réduction des coûts, donc du développement de cette technologie.

Les plaques les plus courantes sont réalisées en graphite et les canaux de distribution des gaz sont obtenus par usinage. Ces plaques, disponibles commercialement, mais à des prix très élevés, essentiellement due à la phase d'usinage, permettent difficilement d'envisager une utilisation industrielle. C'est pourquoi, de nombreux développements sont entrepris, notamment vers deux nouveaux concepts de plaques bipolaires : les tôles métalliques et les composites organiques.

Le principe des plaques bipolaires à base de matériaux composites organiques repose sur l'utilisation de charges conductrices (carbone, graphite,...) dispersées dans un polymère thermoplastique ou thermodurcissable. Les charges vont conférer aux plaques bipolaires la conductivité électrique nécessaire à la collecte du courant et la matrice polymère leur bonne tenue mécanique nécessaire à l'assemblage des différents éléments. L'intérêt majeur réside d'une part dans le faible coût des matières de base et d'autre part dans le fait que les canaux de distribution peuvent être obtenus directement par le moulage du polymère chargé sur une empreinte sans phase ultérieure d'usinage.

Dans le cas des matrices thermodurcissables, les prépolymères utilisés sont exclusivement liquides (à température ambiante ou par chauffage), de type phénolique, époxyde, polyester ou benzoxazines. L'utilisation des prépolymères liquides (de faibles masses molaires) permet d'accéder à des taux de charges élevés et donc des propriétés intéressantes^(41 ; 43 ; 47-50 ; 53 ; 59-62). Le mélange est alors réalisé par empâtage des charges et leur mise en œuvre est rapide (démoulage à chaud). De plus, le matériau formulé est très réactif et peut atteindre une gélification à température ambiante (stockage à température ambiante très limité voir impossible – « durée de vie en pot » ou « pot-life » faible). Une utilisation industrielle de ce matériau est donc délicate.

En conclusion, les matériaux composites actuellement proposés, appliqués aux plaques bipolaires, permettent de réaliser des petites séries de plaques composites, en général lisses sans canaux, performantes en termes de propriétés physico-chimiques (conductivité, imperméabilité aux gaz, tenue chimique). En revanche, aucune des formulations proposées ne permet d'envisager une industrialisation à grande échelle (compatible avec les considérations technico-économiques de l'application) pour ces matériaux.

Le projet a donc pour objectif de développer un procédé industriel innovant de fabrication de plaques bipolaires composites performantes pour pile à combustible, c'est-à-dire un enjeu en termes de couplage matériau-procédé (développement de matériaux multifonctionnels par association avec un procédé de mise en œuvre pertinent pour un futur développement industriel). Pour cela on s'appuiera sur une nouvelle formulation de matériau composite, à base de prépolymère époxyde solide associé à un durcisseur (comonomère) lui aussi solide et de charges graphitiques, permettant la mise en œuvre à fort taux de graphite et compatible industriellement.

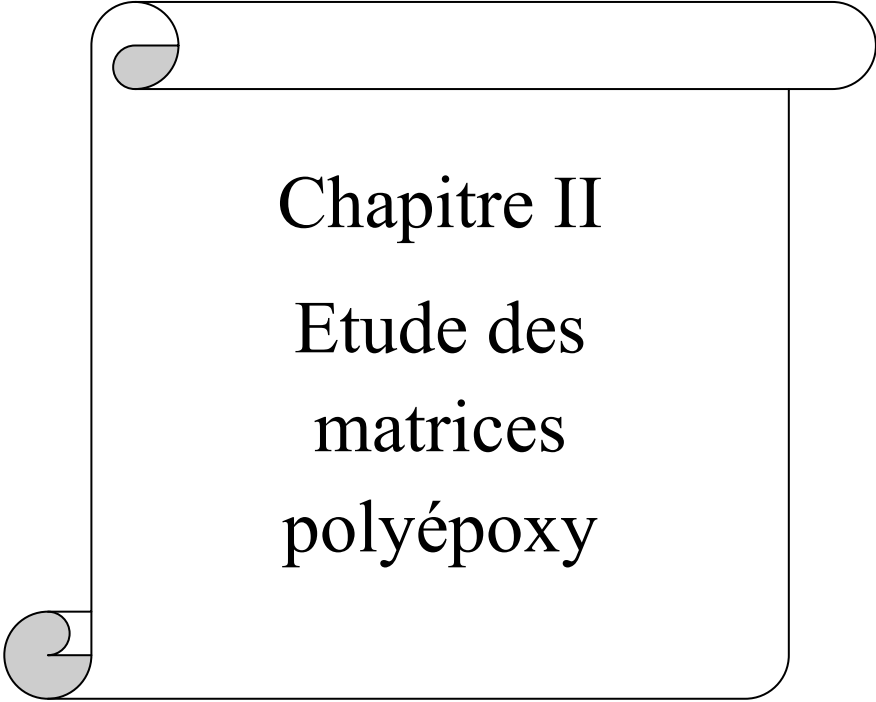
Références Bibliographiques du chapitre I

1. Larminie, J., Dicks, A. *Fuel cell systems explained*, Chichester: Wiley, 2000.
2. *Fuel Cell Handbook*, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia, November 2004.
3. http://www.master-ceder.ens.uvsq.fr/cours/Master_CEDER_PhSchulz_11Oct_final.pdf, 2005.
4. Niepceron, F. *Mémoire de thèse. Conception et élaboration de membranes hybrides nanocomposites pour l'application pile à combustible PEMFC*. Université du Maine, Le Mans, 2008.
5. Wee, J.H. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, (8), 1720-1738, 2007.
6. Stevens, P. *Techniques de l'ingénieur - Traité Génie électrique D 3340-Piles à combustible*.
7. Ballard. *Journal of Power Sources* 29, 239-250, 1990.
8. Vielstich, W., Lamm, A., & Gasteiger, H.A. *Handbook of fuel cell : Fuel cell fundamentals, technology, and applications part 1.*, 2003.
9. Morin, A. *Développement d'un électrolyte solide pour application piles à combustible fonctionnant entre 100°C et 200°C à faible humidité relative : Le composite polyimide / SiO₂-B₂O₃-P₂O₅*, 19-11-2004.
10. CEA. www.cea.fr.
11. http://www.editions-ti.com/templating/webti/pdf/pile_combustible.pdf.
12. Lasher. *Direct Hydrogen PEMFC manufacturing cost estimation for automotive applications*, 2007.
13. www.paxitech.com, 2007.
14. Jiang, R. & Chu, D. *Stack design and performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. *Journal of Power Sources* 93, 25-31, 2007.
15. Middelmann, E., Kout, W., Vogelaar, B., Lenssen, J., de Waal, E. *Bipolar plates for PEM fuel cells*. *Journal of Power Sources* 118, 44-46, 2003.
16. Mosdale, R. *Techniques de l'Ingénieur - traité Génie électrique D5570*.
17. Cooper, J.S. *Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact*. *Journal of Power Sources* 129, 152-169, 2004.
18. Cunningham, B., Baird, D.G. *The development of economical bipolar plates for fuel cells*. *Journal of Materials Chemistry* 16, 4385-4388, 2006.

19. Kumar, A., Reddy, R.G. *PEM fuel cell bipolar plate - material selection, design, and integration. Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion, EDP Congress. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2002.*
20. Mehta, V., Cooper, J.S. *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, journal of Power Sources 114, 32-53, 2003.*
21. Makkus, R.C., Janssen, A.H.H., de Bruijn, F.A., & Mallant, R.K.A.M. *Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC. Journal of Power Sources 86, 274-282, 2000.*
22. De Brijin, F.A. *Advances in Fuel Cells 1., 311-334, 2007.*
23. Davies, D.P., Adcock, P.L., Turpin, M., Rowen, S.J. *Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells. Journal of Power Sources 86, 237-242, 2000.*
24. Davies, D.P., Adcock, P.L., Turpin, M., Rowen, S.J. *Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells. Journal of Applied Electrochemistry 30, 101-105, 2000.*
25. Li, X., Sabir, I. *Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. International Journal of Hydrogen Energy 30, 359-371, 2005.*
26. Landis, L., Tucker, J.L., *in R&D Magazine, 36-38, 2006.*
27. Kumar, A. & Reddy, R.G. *Design and Characterization of Stainless Steel as PEM Fuel Cell Bipolar Plate Material. Annual Meeting. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) . New Orleans, LA., 2001.*
28. Kordesch, K., Simader, G. *Fuels Cells and Their Applications, ed VCH (1996).*
29. Sopian, K., Wan Daud, W.R. *Challenges and future developments in proton exchange.*
30. Chen, S., Bourell, D., Wood, K. *Fabrication of PEM Fuel Cell bipolar plates by selective laser sintering. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) , 51-56, 2005.*
31. Kumar, A. *Materials, design, and modelling for bipolar/end plates in polymer electrolyte membrane fuel cells, A Dissertation, 22, 2004. .*
32. Bar-On, I., Kirchain, R., Roth, R. *Technical cost analysis for PEM fuel cells. Journal of Power Sources 109, 71-75, 2002.*
33. Hentall, P.L., Lakeman, J.B., Mepsted, G.O., Adcock, P.L. & Moore, J.M. *New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors. Journal of Power Sources 80, 235-241, 1999.*
34. Yan, X. *Performance of PEMFC stack using expanded graphite bipolar plates. Journal of Power Sources 160, 252-257, 2006.*

35. Angelo, M.R., Paul, C.J., Lee, W.M. William, W.T. Flexible graphite article and method of manufacture. PCT/US00/09402(WO 0064808), 2000.
36. Gibb, P.R. Fuel cell fluid flow field plate and methods of making fuel cell flow field plates. PCT/CA99/01214(WO 0041260), 1999.
37. Huang, J., Baird, Donald G., McGrath, James E., Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials. *J. Power Sources*, 150, 110-119, 2000.
38. Besmann, T.M., Klett, J.W., Henry Jr., J.J., Lara-Curzio, E., *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4083-4086, 2000.
39. Emanuelson, R.C., Luoma, Warren L., Taylor, William A., US 4,301,222, 1981.
40. Pellegrini, A., Spaziante, Placido M., US 4,197,178, 1980.
41. Du, L., Jana, S.C., Carbon-filled polymer composites bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), *SPE ANTEC 64*, 456-460, 2006.
42. Blunk, R., Hassan Abd Elhamid, M., Lisi, D., Mikhail, Y., Polymeric composite bipolar plates for vehicle applications. *Journal of Power Sources*, 156, p151-157, 2006.
43. Lee, H.S., Kim, H.J., Kim, S.G., Ahn, S.H., Evaluation of graphite composite bipolar plate for PEM (proton exchange membrane) fuel cell: Electrical, mechanical, and molding properties. *Journal of Materials Processing Technology*, 187-188, p425-428, 2007.
44. http://www.huntsman.com/advanced_materials/.
45. http://www.fire.tc.faa.gov/2010Conference/files/Advanced_Material_Research_II/HogeBenzoxazineResin/HogeBenzoxazineResinPres.pdf.
46. <http://www.jeccomposites.com/news/composites-news/advanced-graphite-composite-bipolar-plates-fuel-cells>.
47. Busick, D.N., Wilson, S. Development of Composite Materials for PEFC Bipolar Plates. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 575, 247-251, 2000.
48. Clulow, J.G., Zappitelli, F.E., Carlstrom, C.M., Zemsky, J.I.L., Busick, D.N., Wilson, M.S. Development of Vinyl Ester/Graphite Composite Bipolar Plates. *AICChE Spring National Meeting*, March 10-14, New Orleans, LA., 417-425, 2002.
49. <http://www.cours.polymtl.ca/mec6306/Resines%20vinylesters.pdf>.
50. Miutel et al. Plastics cellular Material and method of making. United States Patent US4482649. 1984
51. S. Yoshimura, R. P. H. Chang, *Supercarbon—Synthesis, Properties and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.

52. <http://www.cea-technologies.com>.
53. Müller, A., Kauranen, P., von Ganski, A., Hell, B. Injection moulding of graphite composite bipolar plates. *Journal of Power Sources*, 154, 467–471, 2006.
54. L. Jorrisen, J. Garche, *f-cell Die Brennstoffzelle. 3. Forum für Produzenten und Anwender, Stuttgart, September 29–30, 200*
55. K.I. Butler, D.G. Thomas, *US Patent 6,365,069, 2002*.
56. J.E. Zabreskie, J.C. Braun, M. Fuchs, J.K. Neutzler, R.C. Gustafson, *US Patent 6,180,275, 2001*.
57. A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig, C. Kreuz, *J. Power Sources 131 (2004) 35–40*
58. http://www.larousse.fr/encyclopedie/image/Moulage_par_compression/1005293.
59. J. Huang, D.G. Baird, J.E. McGrath, *J. Power Sources 150, 110–119, 2005*.
60. S. I. Heo, K. S. Oh, J. C. Yun, S. H. Jung, Y. C. Yang, K. S. Han, *Journal of Power Sources*, 171, 396–403, 2007.
61. Xiao, M., Lu, Y., Wang, S.J., Zhao, Y.F., Meng, Y.Z. *Journal of Power Sources 160, 165–174, 2006*.
62. F. Barbir, J. Braun, J. Neutzler, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2 (1999) 197–200*.



Chapitre II
Etude des
matrices
polyépoxy

CHAPITRE II – ETUDE DES MATRICES POLYEPOXY

Introduction.....	51
I. Matrices à base de prépolymère époxyde - bibliographie.....	53
I.1. Composition des formulations pour plaques bipolaires à base de composite organique.....	53
I.1.1. Prépolymères époxy.....	53
I.1.2. Durcisseur(s) ou agent(s) de réticulation :.....	54
I.1.3. Catalyseurs ou accélérateurs.....	55
I.1.4. Charges.....	56
I.2. Transformations chimiques et structurales lors de la polymérisation d'un système thermodurcissable.....	56
I.3. Réactions époxy - amine.....	59
I.3.1. Généralités.....	59
I.3.2. Spécificité du système réactif DGEBA – DDA.....	61
I.3.3. Catalyseurs urées substituées (urons).....	64
I.3.4. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy DGEBA-DDA.....	66
I.4. Réactions époxy – anhydride.....	69
Conclusion de l'étude bibliographique.....	73
II. Réactivité des systèmes époxy.....	74
II.1. Etude de matrices polyépoxy DGEBA-DDA.....	74
II.1.1. Matériaux étudiés et formulation.....	74
II.1.2. Etude de la réactivité par DSC.....	78
II.2. Etude matrices polyépoxy DGEBA-BTDA.....	81
II.2.1. Réactifs utilisés et justification de l'étude sur le choix de la formulation.....	81
II.2.2. Etude de la réactivité par DSC.....	83
II.2.3. Influence de différents cycles de polymérisation.....	88
II.3. Chemiorhéologie des formulations époxy-amine (ou anhydride).....	90
II.3.1. Etude des systèmes DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA.....	91
II.3.2. Influence de la masse molaire du prépolymère époxyde et du taux de catalyseur.....	94
III. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy.....	95
III.1. Mise en œuvre des matrices.....	95
III.2. Comportement physique des réseaux DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA non chargés.....	96
III.3. Propriétés mécaniques des matrices polyépoxy.....	97
III.4. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy.....	98
III.4.1. Mesure du coefficient de dilatation.....	99
III.4.2. Evolution du retrait au cours de la polymérisation.....	102

IV. Etude des propriétés de surface des matrices – Effets d’additifs ...	102
IV.1. Introduction bibliographique	102
IV.1.1. Mécanismes de migration des additifs.....	103
IV.1.2. Additifs.....	105
IV.2. Mesure des angles de mouillage.....	106
IV.2.1. Formulation et mode opératoire.....	106
IV.2.2. Résultats expérimentaux et discussion	107
Conclusion.....	109
Références bibliographiques du chapitre II.....	111

Introduction

Les réseaux polyépoxy constituent un champ d'investigation important dans divers domaines d'application et en particulier celui des matrices pour matériaux composites.

Les spécificités de ce travail sont multiples par rapport à l'état de l'art dans ce domaine. On peut évoquer par exemple la spécificité du système utilisant le durcisseur latent dicyandiamide qui induit une chimie complexe dépendant des conditions de polymérisation (temps, température) ou encore le fort taux de charges conductrices nécessaire pour avoir les propriétés électriques souhaitées.

De nombreux paramètres tels les conditions de formulation et de mise en œuvre permettent de moduler les propriétés du matériau et de répondre aux principales spécifications.

Les objectifs du projet et les travaux menés pour y parvenir sont de mettre au point et d'étudier des formulations spécifiques conduisant à des polymères thermodurcissables répondant au cahier des charges en terme de :

- stabilité chimique à température ambiante. En effet il est important que cette nouvelle formulation ne soit pas réactive à température ambiante afin d'être conservé plusieurs mois.

- réactivité importante à 180-200°C qui est la température de moulage usuelle des pièces, afin d'avoir un temps de cycle de réticulation court pour une industrialisation de la fabrication.

- stabilité thermique et mécanique du système réticulé compatible avec la température d'utilisation des piles en fonctionnement.

Nous allons ainsi étudier au cours de ce chapitre deux formulations différentes. La première est à base de prépolymère époxy appelé DGEBA et de dicyandiamide (DDA)

comme durcisseur. L'autre formulation étudiée est constituée de DGEBA et de durcisseur : le 3,3', 4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA).

La première partie de ce travail est consacrée à une introduction bibliographique concernant les systèmes époxy/amine et époxy/anhydride et plus particulièrement (DGEBA)/(DDA) et (DGEBA)/(BTDA). Les objectifs de ce premier chapitre se proposent d'exposer l'état des connaissances pour ces matériaux pour comprendre les phénomènes physico-chimiques mais aussi le comportement viscoélastique et plus généralement les relations structure-propriétés physiques.

Ces deux mélanges réactifs seront ensuite comparés au niveau de leur réactivité (enthalpie de réaction et temps de gel), de leurs propriétés mécaniques dynamiques (module au plateau caoutchoutique, température de transition mécanique, ...) et de leurs propriétés mécaniques aux grandes déformations. Nous effectuerons ensuite les une analyse thermo-mécanique des deux réseaux afin de se rendre compte des éventuelles déformations du matériau au cours de la polymérisation et des déformations du matériau réticulé lors des variations de température. Il s'agit de pouvoir s'assurer ainsi du bon dimensionnement du moule pour la fabrication des plaques. Enfin, les propriétés de surface des plaques seront étudiées, par mesure d'angle de contact afin de déterminer le caractère hydrophobe des matrices requis pour l'évacuation des liquides dans les canaux de plaques bipolaires.

I. MATRICES A BASE DE PREPOLYMERE POLYEPOXYDE - BIBLIOGRAPHIE

I.1. Composition des formulations pour plaques bipolaires à base de composite organique

Les plaques bipolaires utilisées dans les piles à combustible peuvent être réalisées à partir de différents matériaux. Dans le cadre de la thèse, ces plaques seront réalisées en matériaux composites à matrice organique de type époxy et charges conductrices de graphite. C'est pourquoi nous présentons ci-dessous les réseaux polyépoxy de façon générale avant de nous focaliser sur les deux formulations particulières étudiées expérimentalement.

I.1.1. Prépolymères époxy

Divers types de prépolymères époxy peuvent être obtenus selon les réactifs utilisés mais le plus employé industriellement est celui qui résulte de la condensation en milieu alcalin d'épichlorhydrine et de bisphénol A suivant le procédé « taffy » à une étape (tableau II-1). Cette réaction conduit à un poly(éther bis-époxy-2,3 propyle) d'isopropylène 4-4' diphenyl) difonctionnel dont l'abréviation communément utilisée est DGEBA (soit diglycidyl éther du bisphénol A). La valeur de l'indice n, est fonction du rapport épichlorhydrine /bisphénol A. Pour des valeurs de n comprises entre 0 et 1, le prépolymère est liquide. Au-delà le prépolymère devient solide à température ambiante.

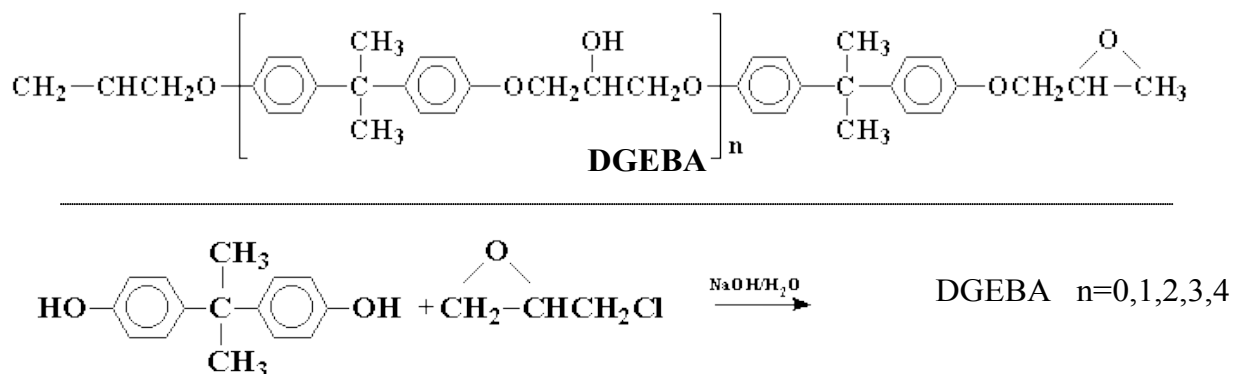


Tableau II-1 : Schéma de synthèse de la DGEBA selon le procédé de « taffy » à une seule étape ⁽¹⁾.

Un réseau polyépoxy est obtenu par réaction d'un prépolymère diépoxy, d'un durcisseur comonomère et éventuellement d'un catalyseur de réaction (souvent des plastifiants, des modificateurs, des diluants, etc...sont ajoutés). Il existe deux grandes classes de durcisseurs sont les amines et les anhydrides d'acides.

En général, les formulations à base de durcisseur anhydride ont une bonne stabilité à la température ambiante. Les températures de réticulation sont situées entre 120 et 180°C. Quelle que soit la nature du durcisseur anhydride, la réaction avec le prépolymère époxy est beaucoup plus lente et moins exothermique que la réaction avec les durcisseurs type amine, ce qui permet la réalisation de pièces massives. Les prépolymères DGEBA peuvent être réticulés à la température ambiante, si le durcisseur est une amine aliphatique alors qu'une température de l'ordre de 120°C-180°C est nécessaire pour les amines aromatiques.

I.1.2. Durcisseur(s) ou agent(s) de réticulation :

Les durcisseurs déterminent les chemins réactionnels impliqués et la densité de réticulation. Ils influent sur la vitesse de réaction, l'exothermie et la température de transition vitreuse finale et par conséquent gouvernent la résistance chimique et les propriétés mécaniques des réseaux. La quantité de durcisseur, c'est-à-dire le rapport stœchiométrique, modifie ces diverses caractéristiques.

Il existe une grande diversité de durcisseurs possibles selon les applications visées. Nous nous intéressons dans un premier temps au DDA (DicyanDiAmide). Le durcisseur dicyandiamide (DDA) a pour formule brute $C_2H_4N_4$. C'est une poudre blanche à température ambiante, de densité 1,403 et de point de fusion 208°C. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde, mais relativement insoluble dans les solvants peu polaires. Par ailleurs et contrairement à la majorité des durcisseurs, le DDA n'est pas soluble dans le prépolymère DGEBA (0,04% à 30°C)⁽²⁾. De ce fait, il reste sous forme de poudre finement dispersée dans le prépolymère, ce qui présente le grand intérêt d'avoir une formulation stable à la température ambiante. Il permet un stockage de la formulation réactive de six mois à 15°C⁽¹⁾. Ce durcisseur ne réagit presque pas à une température inférieure à 100°C (sans catalyseur). C'est pourquoi le dicyandiamide est

l'un des durcisseurs latents les plus utilisés pour les formulations époxy (des adhésifs notamment).

La formule développée peut être décrite de deux façons selon la bibliographie consultée⁽³⁻⁹⁾, mais l'analyse RMN conduit à la formule développée suivante⁽¹⁰⁾:

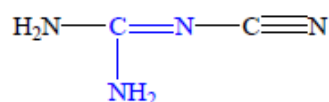


Figure II-1 : Formule développée du dicyandiamide (DDA)⁽¹⁰⁾.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à un autre durcisseur : le BTDA (figure II-2).

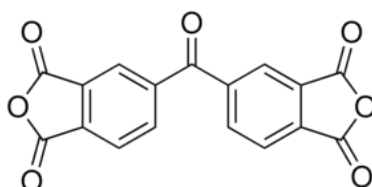


Figure II-2 : 3,3', 4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA).

Plusieurs études ont déjà mis en évidence les bonnes qualités du point de vue résistance à haute température et qualité du réseau tridimensionnel résultant de la réaction entre un prépolymère époxyde du type DGEBA et un durcisseur de type anhydride⁽¹¹⁻¹³⁾ et plus particulièrement le BTDA⁽¹⁴⁻¹⁸⁾.

I.1.3. Catalyseurs ou accélérateurs

Ils sont utilisés pour augmenter la vitesse de réticulation mais peuvent également intervenir sur les mécanismes réactionnels.

Nous détaillerons plus spécifiquement les catalyseurs employés dans les réactions DGEBA/DDA et DGEBA/BTDA aux paragraphes I.3.3 et I.4.

I.1.4. Charges

Les charges peuvent intervenir à des taux très importants, de l'ordre de 85% en masse de la formulation. Elles peuvent avoir différents rôles : elles permettent d'augmenter la viscosité de la formulation non réticulée, ainsi que la tenue thermique, les propriétés mécaniques du réseau réticulé, de réduire le retrait lors de la polymérisation et également de baisser fortement le coût du matériau final.

I.2. Transformations chimiques et structurales lors de la polymérisation d'un système thermodurcissable

La polymérisation d'un prépolymère époxyde au moins difonctionnel et d'un durcisseur au moins trifonctionnel forme une structure tridimensionnelle ou réseau. La structure des réseaux polymères est le reflet des caractéristiques de chacun des réactifs, telles que la masse molaire, la réactivité, la fonctionnalité, la rigidité du squelette, la polarité et les proportions des réactifs. Lors de la formation d'un réseau époxyde deux transformations peuvent avoir lieu : la gélification et la vitrification.

La gélification correspond à la formation d'une macromolécule de dimension infinie et marque le passage de l'état liquide à l'état gel. Pour un système époxy-amine, la gélification apparaît pour un taux de conversion fixe ⁽¹⁹⁾ dépendant de la fonctionnalité des comonomères. Le système réactif reste soluble, fusible et apte à être mis en œuvre tant que le point de gel n'est pas encore atteint.

La vitrification marque le passage d'un état liquide (si la gélification n'est pas intervenue) ou caoutchoutique (si la gélification a eu lieu) à un état de solide vitreux. Elle se produit lorsque la température de transition vitreuse du système devient égale à la température de réaction. Ce qui se traduit par une importante chute de la mobilité moléculaire et, par conséquent, un ralentissement des cinétiques de réaction chimique. Les mécanismes réactionnels deviennent alors gouvernés par la diffusion.

Pour suivre et comprendre le phénomène de réticulation d'un système thermodurcissable en isotherme, Gillham et al. ont proposé un diagramme, temps température - transformation (TTT) ^(20 ; 21) (figure II-3).

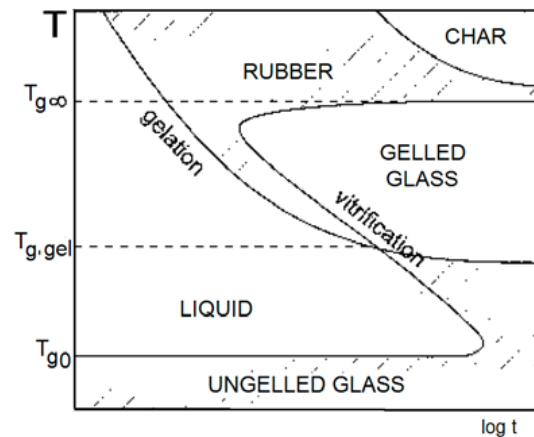


Figure II-3 : Diagramme temps - température- transformation (TTT) ⁽²²⁾.

Sur un diagramme TTT, on peut accéder au temps nécessaire pour atteindre la gélification et la vitrification du système pendant une réaction isotherme, en fonction de la température T. L'état du système peut alors être défini en fonction de trois types de températures : T_{g0}, T_{g,gel} et T_{g∞}.

- Pour $T < T_{g0}$: Etat vitreux
- Pour $T_{g0} < T < T_{g,gel}$: Le mélange vitrifie sans passer par un état de gel, il reste fusible et soluble.
- Pour $T_{g,gel} < T < T_{g∞}$: Le système passe successivement de l'état liquide à l'état caoutchoutique puis à celui de solide vitreux.
- Pour $T > T_{g∞}$: Le système atteint très vite l'état caoutchoutique, la réaction de réticulation est généralement totale. Mais si les températures de réticulation sont trop élevées ou si les temps de réticulation sont trop longs, il peut y avoir compétition entre polymérisation tridimensionnelle et dégradation thermique.

Pascualt et Williams ⁽²²⁾ ont montré que l'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction du degré de conversion peut-être décrite par une équation modifiée de Di Benedetto (II-1) :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g∞} - T_{g0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha} \quad (\text{II-1})$$

Où $\lambda = \frac{\Delta C_{p∞}}{\Delta C_{p0}}$

Avec :

T_{g0} : Température de transition vitreuse du mélange de prépolymères non réagis,

$T_{g\infty}$: Température de transition vitreuse du réseau complètement réticulé,

T_g : Température de transition vitreuse à un degré de conversion donné,

α : Degré de conversion

ΔC_p et ΔC_{p0} : respectivement les capacités calorifiques au passage de T_{g0} et $T_{g\infty}$.

Un autre diagramme de transformation particulièrement important pour suivre une polymérisation non isotherme est le diagramme de conversion - température - transformation (CTT) ⁽²³⁾. Pour une montée en température à vitesse constante, q , la polymérisation du système thermodurcissable peut suivre trois trajectoires différentes (figure II-4). Pour la valeur de q la plus basse, la trajectoire intercepte la courbe de vitrification. Une augmentation de la température permet d'éviter le ralentissement trop important de la cinétique de réaction. Le système continue d'évoluer près de la vitrification jusqu'à atteindre la conversion totale. Pour la valeur intermédiaire de q , le système évolue de l'état liquide à l'état caoutchoutique sans vitrifier. Mais pour la valeur de q la plus élevée, la dégradation se produit avant d'atteindre la conversion totale.

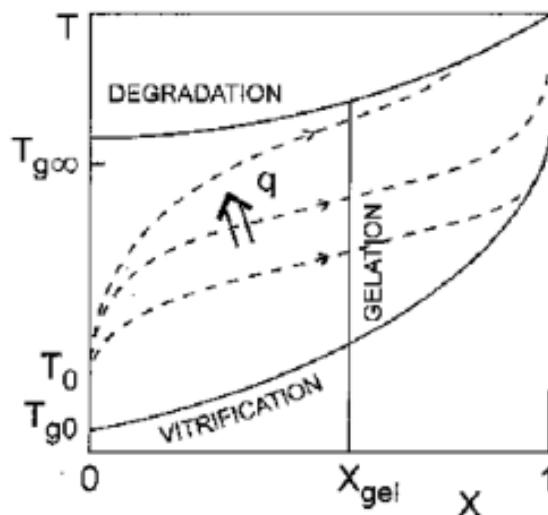


Figure II-4: Diagramme de conversion - température - transformation montrant les différentes trajectoires pour une montée en température constante, q ⁽²³⁾.

Si le cycle de polymérisation atteint un isotherme inférieur à la température de $T_{g\infty}$, la trajectoire devient horizontale et intercepte la courbe de vitrification, la réaction s'arrête.

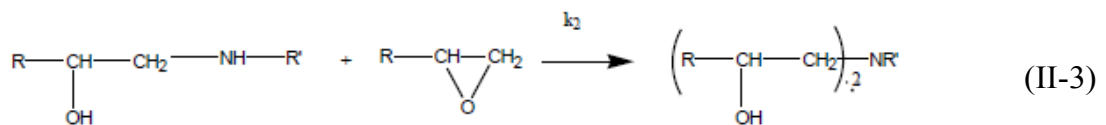
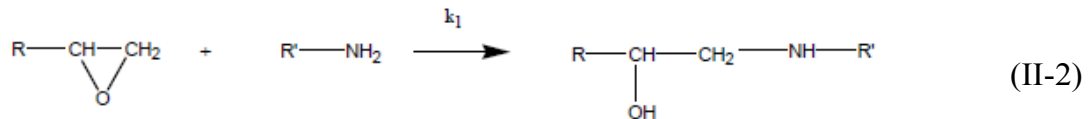
Pour atteindre une polymérisation complète sans dégrader le polymère, il est souvent nécessaire de faire plusieurs isothermes de température de plus en plus élevés, avec un dernier isotherme de température supérieure à la $T_{g\infty}$.

I.3. Réactions époxy - amine

I.3.1. Généralités

Le schéma réactionnel entre une amine primaire ($-NH_2$) et un groupement époxyde (ou oxirane) est le suivant :

- Mécanisme d'addition



Cette réaction d'addition donne lieu à des amines secondaires puis aux nœuds de réticulation (II-3). En général la fonction amine primaire est plus réactive que la fonction amine secondaire $k_2/k_1 < 1$ ^(24 ; 25). La réactivité dépend aussi de la nature du durcisseur ⁽²⁶⁾, de l'encombrement stérique ^(27 ; 28) et de la température ⁽²⁹⁾. Lorsque la réaction suit uniquement un mécanisme d'addition, le maximum de transition vitreuse du réseau ($T_{g\infty}$) est atteint pour la stœchiométrie de 1.

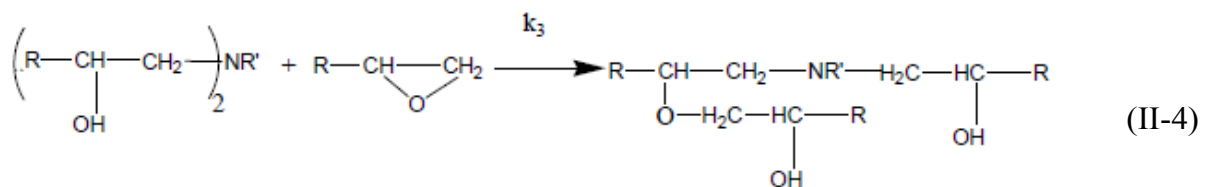
Le rapport stœchiométrique, r , est défini selon :

$$r = \frac{a}{e} = \frac{f_{\text{amine}} \cdot n_{\text{amine}}}{f_{\text{époxy}} \cdot n_{\text{époxy}}}$$

Avec a : nombre de moles de fonction amine
 e : nombre de moles de fonction époxyde
 f : fonctionnalité
 n : nombre de moles

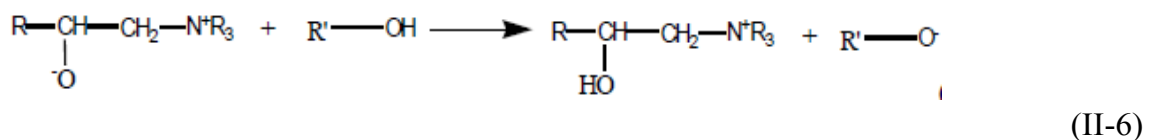
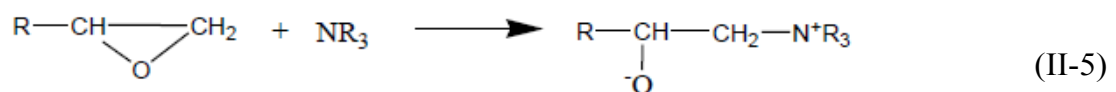
- Mécanisme d'éthérification

La réaction d'éthérification est peu probable en l'absence de catalyseur (II-4). L'alcoolate (II-2) est peu réactif à cause de son encombrement stérique. Cette réaction peut toutefois avoir lieu, lorsque les cycles époxyde sont en excès et lorsque tous les atomes d'hydrogène des groupements amine ont été consommés par les réactions (II-2) et (II-3).



- Mécanisme d'homopolymérisation.

L'homopolymérisation est une polymérisation en chaîne d'ouverture du cycle époxyde en trois étapes, amorçage, propagation et terminaison. L'amorçage dans le cas d'une base peut s'écrire de la façon suivante ⁽³⁰⁾ :



I.3.2. Spécificité du système réactif DGEBA – DDA

Le mécanisme de réaction entre le durcisseur dicyandiamide et les prépolymères époxydes est très particulier et a fait l'objet de nombreuses études ^(10; 31-33). Pour ce système, les mécanismes déjà présentés (addition, étherification) interviennent mais ont la particularité d'être dépendants de la température. Ainsi, Saunders et al. ⁽⁵⁾ ont étudié le système PGE (Phényl glycidyl éther : modèle monofonctionnel DGEBA) - DDA catalysé par la benzyldiméthylamine (BDMA)(Figure II.5) .

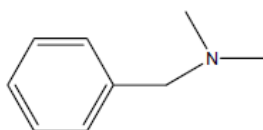


Figure II.5 : la benzyldiméthylamine (BDMA)

Cette étude a permis de mettre en évidence la complexité des réactions chimiques intervenant avec le DDA avec notamment la participation de la fonction nitrile et l'influence de la température de polymérisation.

Une autre contribution importante a été apportée par Zahir ⁽³⁴⁾ qui a repris le même système que Saunders et al. et a effectué une étude comparative de la réaction entre le PGE, BDMA et deux durcisseurs : le DDA et la cyanamide (NH₂-CN). L'auteur en déduit que les produits de réaction sont les mêmes. Dans le milieu réactionnel, il y aurait donc équilibre entre la cyanamide et son dimère le DDA. Il n'y a pas de formation d' α -hydroxy-N-alkylcyanoguanidine mais de 2-imino-oxazolidine et le DDA agirait comme un donneur latent de cyanamide. En effet, la réaction de deux cyanamides régénère le DDA et modifie l'action seule du DDA. La réaction peut se poursuivre par addition des fonctions époxyde sur les hydroxyles lorsque tout le durcisseur est consommé. Zahir remet en cause la fonctionnalité 4 du DDA et propose une valeur d'environ 3 pour le couple DDA et cyanamide. A plus haute température des réarrangements intra-et intermoléculaire peuvent avoir lieu (bande à 1700 cm⁻¹ attribuée à un groupement carbonyle urée en spectroscopie IR).

Les mécanismes réactionnels proposés par Zahir sont différents de ceux de Saunders, ce qui a conduit Galy ⁽³²⁾ à mener une étude complète des réactions

PGE/DDA/BDMA en faisant varier la stœchiométrie, la température de réticulation, avec ou sans catalyseur.

En présence de catalyseur et à basse température (100°C), la réaction d'addition du groupement amine primaire et la réaction d'éthérification sont en compétition quel que soit le rapport stœchiométrique étudié. De plus, la réactivité du groupement amine secondaire est faible. Les principaux produits formés proviennent de la réaction d'addition de l'amine primaire et d'éthérification.

Cela signifie que la réaction d'éthérification a lieu même en présence d'excès de DDA. De façon générale, dans la littérature, cette réaction est observée lorsque tout le durcisseur est consommé et lorsqu'il y a des fonctions époxyde résiduelles. Mais avec le DDA, nous sommes dans un cas particulier. Sachant que la solubilité du DDA à 100°C est faible, on est toujours en excès d'époxyde. Le milieu est composé de deux phases : la phase solide constituée de DDA et la phase liquide homogène composée de l'époxyde, d'une faible partie du DDA dissous et de BDMA. Nous sommes donc dans un cas rare de réticulation en milieu hétérogène.

A plus haute température (140 et 160°C), en présence ou absence de catalyseur, la réaction d'addition est favorisée. L'amine secondaire réagirait au détriment de l'éthérification, l'amine tertiaire formée pouvant avoir un rôle de catalyseur.

L'étude a été poursuivie sur un système thermodurcissable DGEBA/DDA. Pour un tel système non catalysé (et à haute température), le mécanisme réactionnel est dominé par les réactions d'addition, le maximum de la température de transition vitreuse T_g est atteint pour $r = 1$. Par contre pour un système catalysé par BDMA, ce rapport stœchiométrique est de 0,6 (figure II-6).

- Pour $r < 0,6$, les réactions d'éthérification sont favorisées,
- Pour $r > 0,6$, les fonctions époxyde réagissent à la fois par addition et éthérification.

Les réactions d'éthérification et celles avec la fonction nitrile déplacent la

stœchiométrie de 1 à 0,6. Le "meilleur" réseau (estimé en fonction de la valeur de la $T_{g\infty}$, de la masse molaire entre nœuds et du pourcentage de fractions solubles) est obtenu pour un tel rapport stœchiométrique. Ce résultat est tout à fait spécifique du système DGEBA/DDA/catalyseur. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure II-7, les durcisseurs diamines conduisent à des réseaux dont la T_g maximum est obtenue lorsque la stœchiométrie a/e est égale à 1.

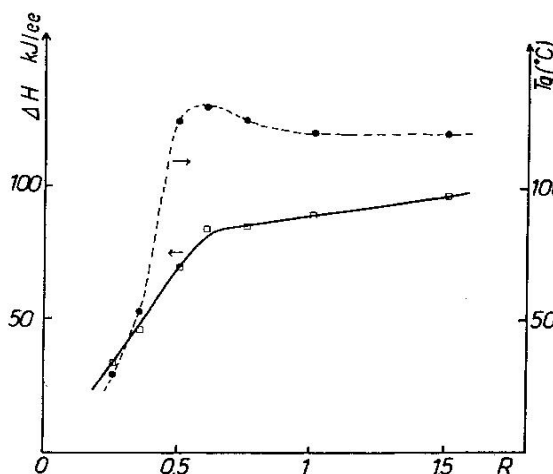


Figure II-6 : ΔH (kJ/ee) et T_g (°C) en fonction de r pour un système DGEBA/DDA/1% BDMA⁽³²⁾.

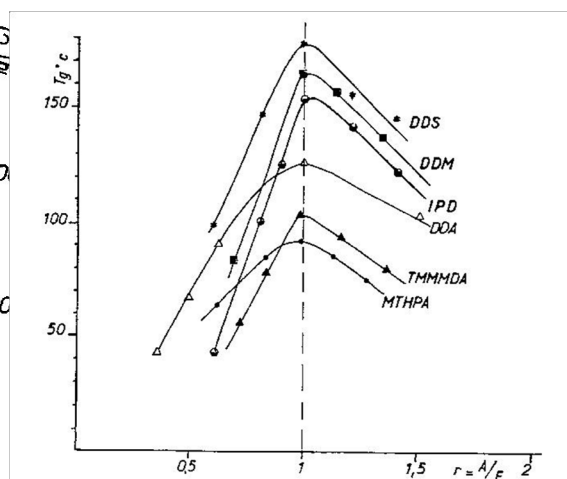
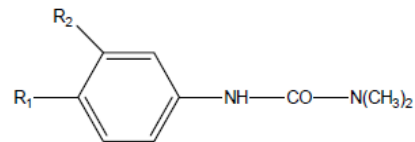


Figure II-7 : Température de transition vitreuse en fonction de r pour un système DGEBA/diamine sans catalyseur et DGEBA/ anhydride⁽³²⁾.

Il y a compétition entre les groupes nitrile et imine du DDA au cours de la réticulation ⁽³¹⁾. A basse température (100°C), le DDA présente le même nombre de fonctions réactives nitrile et imine. A haute température (140 et 160°C), il y a une transformation de groupe nitrile en groupe imine. Ces auteurs précisent que la réaction des groupements nitrile n'a lieu que lorsque les quatre hydrogènes du DDA ont réagi avec des cycles époxyde. A plus haute température (140, 160 et 180°C), les différents composés formés seraient essentiellement des produits d'addition. D'après Lin ⁽³⁵⁾, à haute température, les fonctions imine croissent aux dépens des fonctions nitrile, ce qui rejoint le mécanisme proposé par Zahir⁽³⁴⁾.

I.3.3. Catalyseurs urées substituées (urons)

Ces catalyseurs ont fait l'objet de nombreuses études ^(36; 37). Ce sont des catalyseurs à base d'urées dits 'bloqués' (II-8).



$R_1=H$ et $R_2=H$, (FENURON)

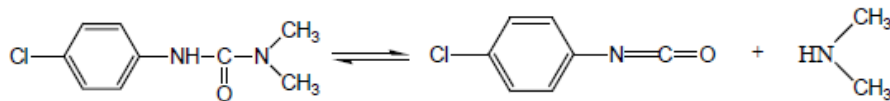
$R_1=Cl$ et $R_2=H$, (MONURON)

$R_1=Cl$ et $R_2= Cl$, (DIURON)

(II-8)

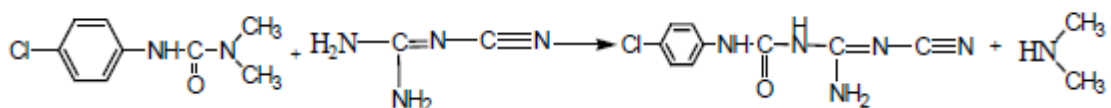
Son et Weber ⁽³⁸⁾, ayant étudié le mélange DGEBA-DDA-MONURON, ont proposé deux dissociations possibles du « monuron », 3-(p-chlorophényl)-1,1-diméthylurée :

- Soit en diméthylamine et en p-chlorophénylisocyanate :



monuron 3-(p-chlorophényl)-1,1-diméthylurée p-chlorophénylisocyanate diméthylamine (II-9)

- Soit le p-chlorophénylisocyanate a réagi avec le DDA en libérant de la diméthylamine :



(II-10)

Figure II-8 : Schéma de Son et Weber sur le mécanisme de réaction entre le monuron (3-(p-chlorophényl)-1,1-diméthylurée) et le DDA ⁽³⁸⁾

Dans les deux cas, la diméthylamine produite réagit avec un cycle époxyde⁽³⁹⁾ pour former l'amine tertiaire NR₃ qui catalyse la réaction époxyde-amine et le deuxième produit s'insère dans le réseau.

Fasce et al.⁽⁴⁰⁾ ont présenté une autre variante de l'équation (II-10), basée sur l'étude du système PGE-DDA avec différentes urées substituées. Il se forme également de la diméthylamine mais contrairement à Son et Weber⁽³⁸⁾, le deuxième produit de la réaction entre l'époxyde et l'isocyanate débloquent est la 2-oxazolidone (II-11).

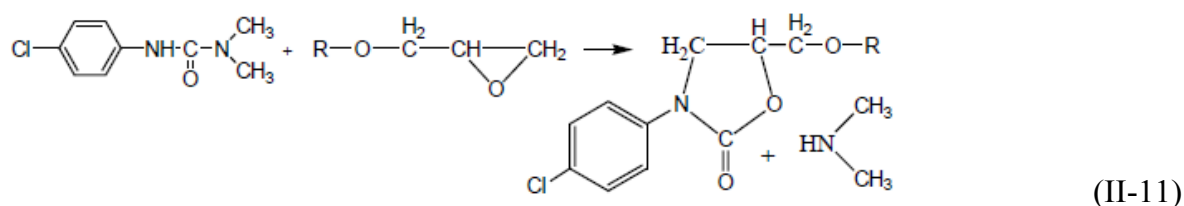


Figure II-9 : Schéma de Fasce et al. sur le mécanisme de réaction entre le monuron (3-(p-chlorophényl)-1,1-diméthylurée) et un groupement époxyde⁽⁴⁰⁾.

Comme précédemment, la diméthylamine forme l'amine tertiaire en réagissant avec un cycle époxyde.

Malgré la différence de produits formés, ces travaux ne sont pas contradictoires. Günther et Hammer⁽³⁶⁾ proposent un schéma (figure II.10) qui résume les réactions possibles :

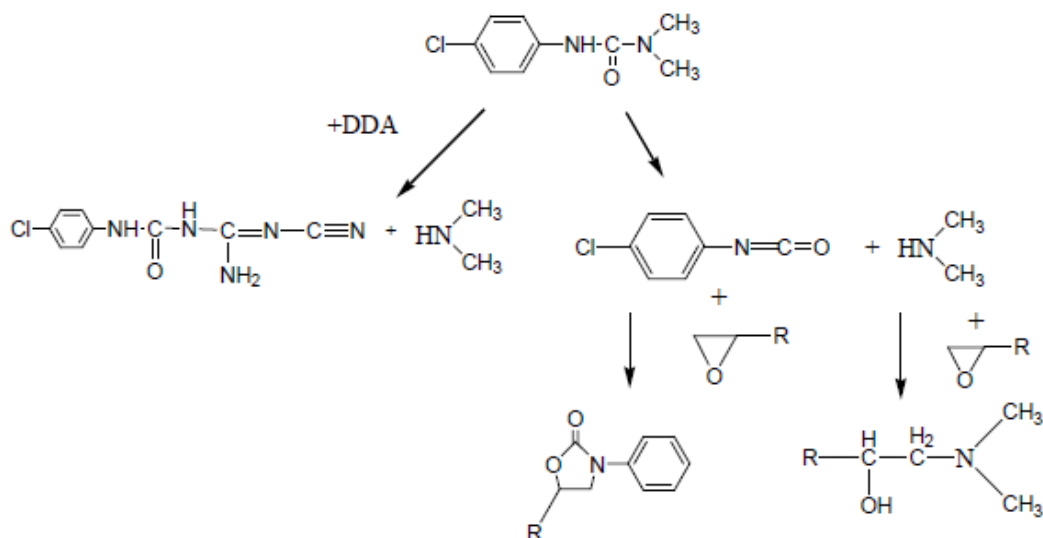


Figure II.10 : Schéma de Guthner sur le mécanisme de réaction entre le Monuron, le DDA et le groupement époxyde⁽³⁶⁾.

Ces réactions ont surtout été étudiées avec un monépoxyde, PGE ou diépoxyde DGEBA. Avec les autres prépolymères type TGPAP (TriGlycidyléther du ParaAminoPhénol) ou TGMDA (TétraGlycidyl éther de la Méthylène DiAniline) les réactions sont encore plus complexes du fait de la présence d'un azote tertiaire sur la molécule et ont été très peu étudiés.

I.3.4. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy DGEBA-DDA

Amdouni ⁽¹⁰⁾ a démontré que le cycle de réticulation avait une incidence directe sur les caractéristiques physico-chimiques du système DGEBA –DDA-BDMA. En effet, il a étudié trois cycles de réticulation (voir tableau II-2) et a ainsi démontré que la température de transition vitreuse variait avec la température du premier palier de polymérisation (figure II-11).

Cycle de réticulation	1 1h à 100°C +1h à 180°C	2 1h à 110°C +1h à 180°C	3 1h à 120°C +1h à 180°C
Nomenclature	M100	M110	M120

Tableau II-2 : Cycles de réticulation étudiés⁽¹⁰⁾

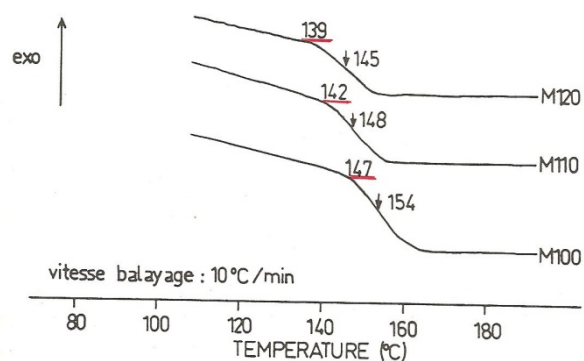


Figure II.11 : Thermogrammes des matrices en fonction du cycle de polymérisation⁽¹⁰⁾.

La température de transition vitreuse la plus élevée (147°C) est obtenue suivant le cycle M100 (1h à 100°C + 1h à 180°C). Cette modification de Tg a été attribuée à un changement de mécanisme réactionnel avec la température de pré-réticulation. Lin ⁽³¹⁾ a lui aussi observé en utilisant la spectroscopie IR-TF, que la pré-réticulation à 100°C

favorise la formation de ponts éther. Ceci conduit à l'apparition de nœuds de réticulation créés par l'éthérisation s'additionnant à ceux créés par addition des cycles époxyde sur les groupements amine. Ces nœuds sont si voisins qu'on peut les considérer comme un seul nœud plus volumineux de fonctionnalité supérieure à 4 qui d'après l'étude de Rietsch ⁽⁴¹⁾ expliquerait une augmentation de la transition vitreuse.

La figure II-12 présente un spectre dynamique thermomécanique caractéristique des réseaux DGEBA-DDA-BDMA, à 10 Hz. Le pic d'amortissement situé à basses températures correspond à la relaxation sous-vitreuse β et celui situé vers les hautes températures correspond à la transition α associée à la transition vitreuse du réseau polyépoxy. Le module de conservation en cisaillement, G' , diminue avec la température, faiblement à basse température (dans le domaine vitreux), mais brutalement (d'environ deux décades) dans la zone de transition α . Il atteint alors une valeur constante appelée plateau caoutchoutique (caractérisé par le module au plateau caoutchoutique G'_c).

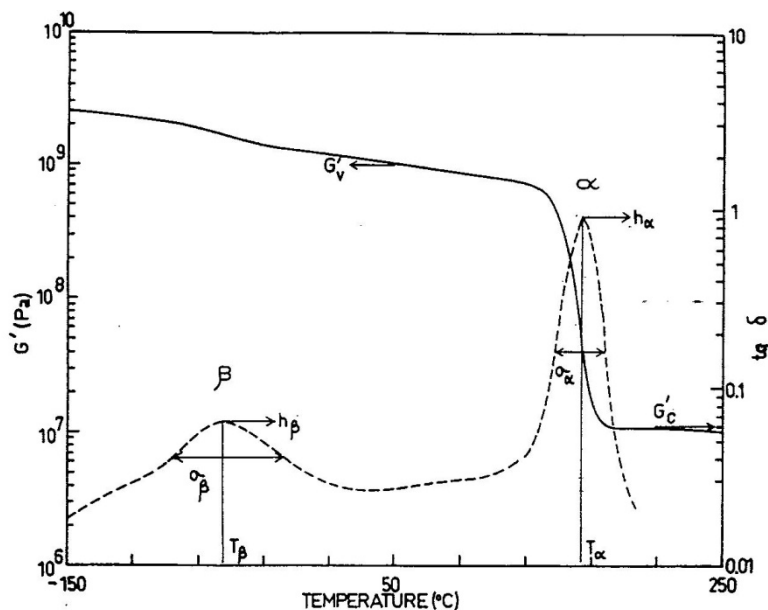


Figure II-12 : Spectre dynamique typique d'un réseau polyépoxy : DGEBA- DDA-BDMA (M120) à 10Hz⁽¹⁾

- Transition α :

La transition α sera caractérisée par la température T_α , au maximum du pic $\text{tan } \delta$, son amplitude h_α et sa largeur à mi-hauteur σ_α . L'état caoutchoutique du réseau sera alors caractérisé par le module au plateau caoutchoutique G'_c , relevé à $T=200^{\circ}\text{C}$ (c'est-à-dire

$T_{\alpha} + 40^{\circ}\text{C}$). Ces différentes caractéristiques pour les trois matrices sont portées sur le tableau V.

MATRICES	T_{α} ($^{\circ}\text{C}$)	h_{α}	σ_{α} ($^{\circ}\text{C}$)	G'_c (MPa)
M100	165	0,89	17	10,7
M110	164	0,97	16	8,4
M120	157	1,01	16,7	7,2

Tableau II-3 : Caractéristiques de la transition des trois matrices⁽¹⁾

La transition α , associée à la transition vitreuse du réseau, donc à des mouvements moléculaires coordonnés de grande amplitude est plus importante pour une polymérisation initiale à basse température (100°C) suivie d'une post-réticulation à 180°C en accord avec les résultats de DSC. La hauteur h_{α} caractérisant l'amplitude des mouvements moléculaires à la transition α diminue avec la température de pré-réticulation. Ce phénomène a été observé par Amdouni⁽¹⁾ et Lin⁽³¹⁾ sur le même système non chargé et confirme le fait que la pré-réticulation à 100°C augmente la densité de réticulation (par formation de pont éther) conduisant à une réduction de la mobilité des segments de chaînes. Le tableau II-3 montre également que h_{α} diminue lorsque G'_c augmente. La largeur σ_{α} , qui caractérise l'homogénéité du réseau n'est pas affectée par le cycle thermique de polymérisation de manière sensible. Lin⁽³¹⁾ a pourtant montré que la pré-réticulation à basse température (100°C) augmente l'hétérogénéité du réseau et la distribution des temps de relaxation.

Le module de cisaillement G'_c au plateau caoutchoutique diminue sensiblement avec la température de pré-réticulation et permet d'accéder grâce à la théorie de l'élasticité caoutchoutique à la masse critique entre nœuds⁽⁴²⁾ :

$$G'_c = \frac{r_0^2}{r_g^2} \frac{\rho RT}{Mc}$$

où ρ : masse volumique à la température T de mesure du module caoutchoutique,

G'_c .

r_0^2 : distance quadratique moyenne entre extrémité des chaînons dans le réseau

r_g^2 : distance quadratique moyenne entre extrémités des chaînons libres (avant réticulation)

R : constante universelle des gaz parfaits

En général pour des réseaux fermés on suppose : $r_0^2 / r_g^2 \sim 1$

$$\text{On a alors : } G'_c = \frac{\rho RT}{M_c}$$

Conformément à ce qui était attendu, la masse molaire entre nœuds diminue lorsque la température de pré-réticulation est la plus faible. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II-4.

MATRICE	G'_v (GPa)	G'_c (MPa)	α_v ($10^{-6} K^{-1}$)	α_c ($10^{-6} K^{-1}$)	ρ (à 19°C) (g/cm ³)	M_c (g.mol ⁻¹)
M100	1,02	10,7	61	193	1,204	419
M110	1,01	8,4	65	213	1,205	529
M120	0,95	7,2	70	237	1,207	643

Tableau II-4 : Module à l'état vitreux (G'_c) et caoutchoutique (G'_v), coefficient linéaire d'expansion thermique à l'état vitreux (α_v) et caoutchoutique (α_c), masse volumique (à 19°C) et masse critique entre nœuds M_c des trois matrices⁽¹⁾.

I.4. Réactions époxy – anhydride

Fisch et Hofmann ⁽⁴³⁾ ont proposé un mécanisme de polycondensation des réseaux polyépoxy/anhydride en absence de catalyseur. Ce processus fait appel aux fonctions hydroxyle présentes sur le prépolymère époxy capables d'amorcer le processus qui est ensuite auto-entretenu.

L'addition d'amine tertiaire ou d'imidazole catalyse fortement l'estérification. La catalyse basique des systèmes époxy/anhydride a en effet été largement étudiée.

En ce qui concerne les amines tertiaires, il nous paraît plus simple de résumer la bibliographie en présentant les deux mécanismes réactionnels les plus fréquemment évoqués :

- Pour Fischer ⁽⁴⁴⁾ ainsi que pour Tanaka et Kakiuchi ^(45 ; 46), le mécanisme est basé sur la formation d'un complexe amine-anhydride capable d'amorcer la réaction.
- Pour Matejka et coll. ⁽⁴⁷⁾, ainsi que Fedke et Dommaratius ⁽⁴⁸⁾, la réaction est amorcée par un complexe amine-époxy. Ce complexe est en fait un zwitterion dont la partie anionique sera active lors de la propagation.

Tous les auteurs s'accordent sur le fait que l'amine tertiaire reste incorporée dans la chaîne polymère.

Les imidazoles sont des catalyseurs d'homopolymérisation des prépolymères époxy. Ils confèrent donc au réseau une résistance élevée à la chaleur et une grande stabilité chimique ⁽⁴⁹⁾. L'essentiel des études cinétiques consacrées aux imidazoles concerne les réactions époxy/imidazole. Le mécanisme réactionnel implique la formation de produits d'addition de la fonction imine de l'imidazole sur la fonction oxirane lors d'une première étape. Ricciardi et coll. ⁽⁵¹⁾ ont mis en évidence la régénération des imidazoles lors de la réticulation, soit par un processus de substitution et la formation d'éther, soit par une β -élimination d'un substituant de chacun des produits d'addition. Jisova ⁽⁵²⁾ a étudié l'effet de la température, de la concentration et de la structure de l'imidazole testé. Le 2-éthyl-4-méthyl imidazole est jugé plus efficace que le 1-méthyl imidazole vis-à-vis de la vitesse de polymérisation. Dearlove ⁽⁵³⁾ obtient néanmoins des propriétés physiques dentiques pour les réseaux obtenus à partir de ces deux imidazoles. Heise et Martin ⁽⁵⁴⁾ confirment ces résultats.

D'autres types de catalyseurs ont également été étudiés tels que des adduit trifluorure-amine, sels de carboxylate ou ions métalliques. Ces catalyseurs ont montré de très bonnes propriétés thermiques du réseau formé notamment avec le système DGEBA/BTDA. D'ailleurs, des auteurs tels que Doone ⁽¹⁴⁾ et Barie ⁽¹⁶⁾ ont étudié l'influence des catalyseurs sur la température de transition vitreuse pour catalyser la

Conclusion de l'étude bibliographique

Dans cette bibliographie, nous avons présenté dans un premier temps des formulations aptes pour la réalisation de plaques bipolaires. Elles sont constituées d'un prépolymère époxyde, telle que la DGEBA, d'un durcisseur et d'un catalyseur et présentant la particularité d'être sous forme de mélange de poudre, non réactive à température ambiante. Leurs formulations doivent également contenir des charges telles que le graphite dans notre cas.

Dans un second temps, nous avons abordé les réactions époxyde-amine et tout particulièrement entre le Dicyandiamide et la DGEBA. La réaction de polymérisation peut se faire suivant plusieurs mécanismes : la réaction d'addition, l'éthérification et l'homopolymérisation. La réaction d'addition est prépondérante et la réaction d'éthérification est peu probable sans catalyseur. Les mécanismes de réaction époxy/DDA sont complexes. L'excès en époxy dû à une faible solubilité du DDA engendre une compétition entre addition et éthérification. A plus haute température, avec ou sans catalyseur, la réaction d'addition est favorisée. Mais sans catalyseur, le mécanisme réactionnel est dominé par la réaction d'addition et le maximum de Tg est atteint pour $r=1$. Par contre en présence de catalyseur, le rapport stœchiométrique optimum est de 0,6. Certains catalyseurs (« urons ») sont des systèmes bloqués ce qui permet de contrôler la température en début de réaction.

Cette étude bibliographique nous permet également de comprendre l'effet de la température de pré-réticulation du système DGEBA-DDA sur le mécanisme réactionnel de ce système et sur les propriétés physico-chimiques et viscoélastiques des matériaux qui en résultent. Le mécanisme réactionnel du système DGEBA-DDA est très particulier et fortement dépendant du cycle thermique de polymérisation. Pour des pré-réticulations à basse température (100°C), la réaction d'éthérification est prépondérante et donc la densification du réseau par introduction de nœuds supplémentaires. Par contre, à des températures plus élevées (120°C), le mécanisme réactionnel suit le schéma proposé par Zahir⁽³⁴⁾. Les propriétés physico-chimiques et viscoélastiques confirment ces hypothèses.

Enfin, nous avons étudié le mécanisme de réaction entre un prépolymère époxyde avec un durcisseur du type anhydride. Dans la majorité des cas, cette réaction nécessite un catalyseur, ces catalyseurs peuvent être des amines tertiaires ou des imidazoles. Toutefois, d'autres études ont montré les propriétés intéressantes des complexes métalliques tels que l'acétylacétonate de zinc. En effet, le ZnAcAc peut jouer le rôle d'accélérateur et augmenter considérablement la réactivité du système DGEBA/BTDA.

Les mécanismes réactionnels entre époxy et anhydride d'acide sont quant à eux relativement complexes. Un point très important est le groupement –OH présent dans le prépolymère époxy, et qui selon certains auteurs, va permettre d'initier la réaction. D'autre part, la présence des groupes carboxyliques (-COOH) joue un rôle important dans la réaction puisque ceux-ci agissent comme accélérateurs.

Nous avons donc fait le choix pour la suite de l'étude d'étudier deux systèmes modèles qui nous paraissent adaptés au domaine d'application des plaques bipolaires composites.

II.Réactivité des systèmes époxy

II.1. Etude de matrices polyépoxy DGEBA-DDA

La technologie poudre thermodurcissable a été sélectionnée, suite à des études préalables réalisées par le CEA et RAIGI. Ainsi, tous les matériaux constitutifs des formulations seront à l'état solide, sous forme de poudre fine, qu'il faudra mélanger de façon la plus intime possible.

II.1.1. Matériaux étudiés et formulation

Monomères

- Le prépolymère époxyde utilisé dans cette étude est un diglycidyl éther de bisphénol A appelé DGEBA (ee = 510 g/ee soit n = 2,4). Ce prépolymère est fourni sous forme de paillettes grossières et a été broyé sous forme de poudre fine pour les besoins du projet (société AFT). Le diagramme de répartition des tailles des particules de DGEBA

est présenté en figure II-14.

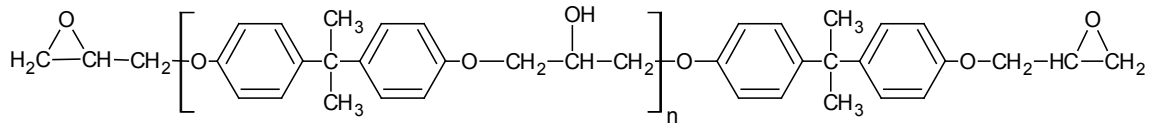


Figure II-13 : Formule chimique de la DGEBA

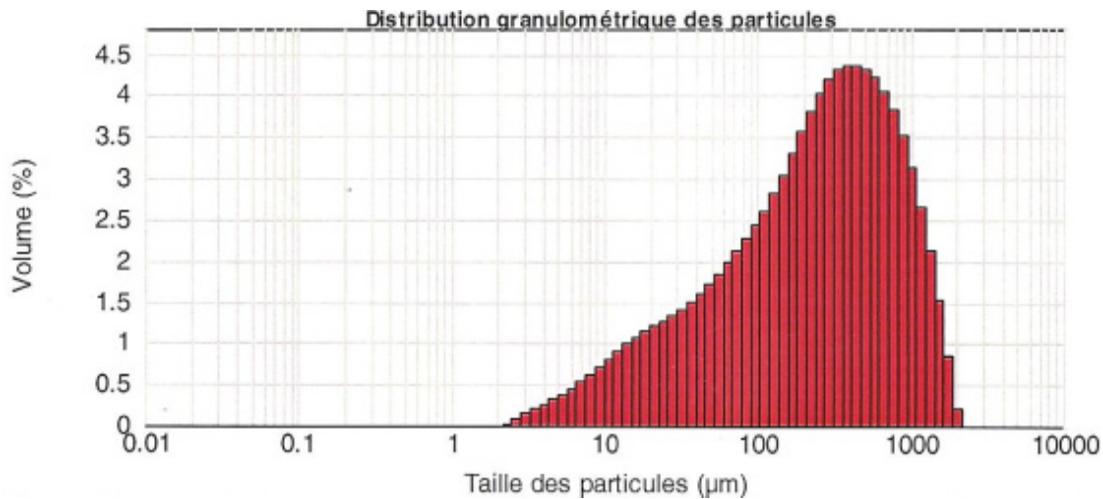


Figure II-14 : Distribution granulométrique des particules de DGEBA

sous forme de poudre. Le diagramme de répartition des tailles des particules de DDA est présenté en figure II-16.

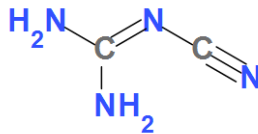


Figure II-15 : Formule chimique du DDA

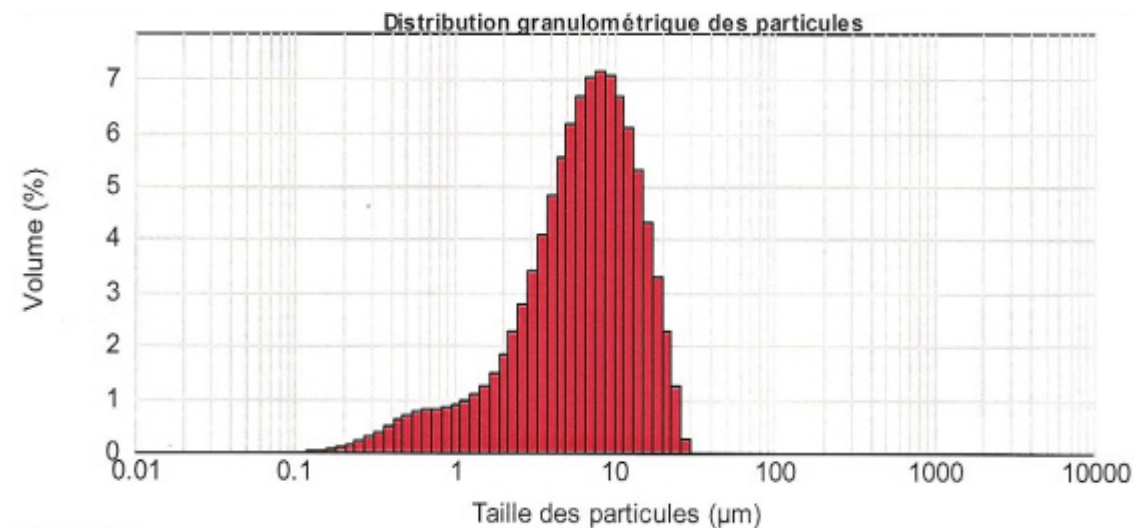


Figure II-16 : Distribution granulométrique des particules de DDA

- La réaction entre ces deux composants est catalysée par une urée substituée (1,1'-(4 méthyl-m-phénylène)bis(3,3 diméthyl urée)) fournie par la société RAIGI.

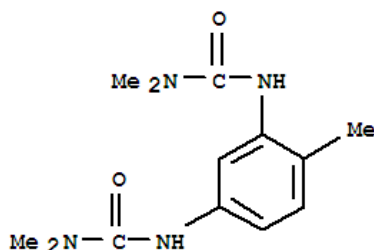


Figure II-17 : Formule chimique du 1,1'-(4 méthyl-m-phénylène)bis(3,3 diméthyl urée)

Charges de graphite

Les charges utilisées sont le graphite (poudre) commercialisé sous la référence TIMREX Syntetic Graphite (densité : 2,08-2,30 g/cm³). Le diagramme de répartition des tailles des particules de graphite est présenté en figure II-18.

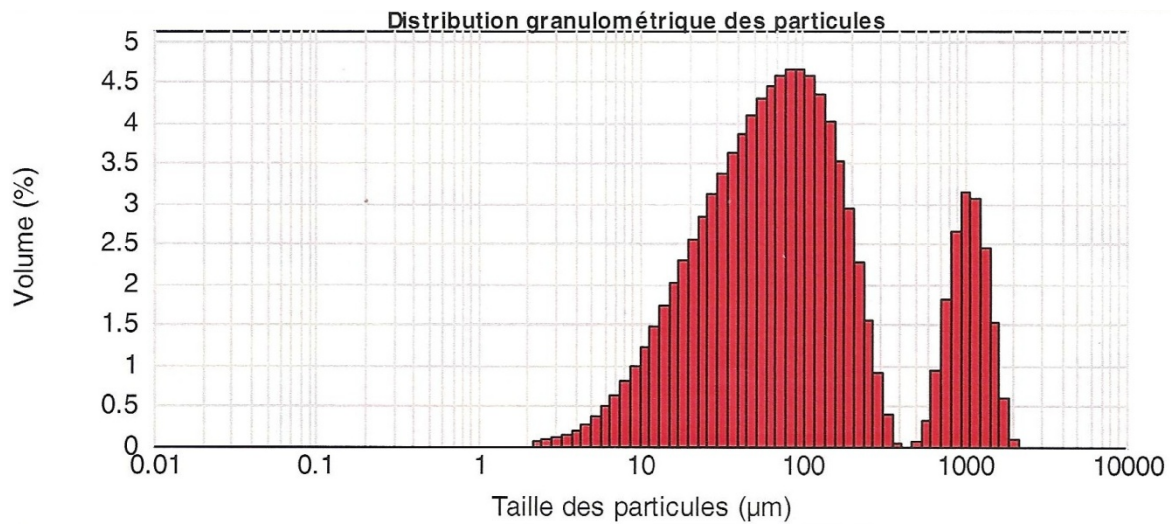


Figure II-18 : Distribution granulométrique des particules de graphite.

Afin de caractériser parfaitement les comonomères DGEBA et DDA, ceux-ci ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Cette technique permet de séparer les différentes molécules d'un mélange selon leurs dimensions en solution (donc selon leur masse molaire). L'analyse a été réalisée en solvant THF (tétrahydrofurane), la séparation est effectuée sur un jeu de trois colonnes Waters HR, le détecteur est un réfractomètre différentiel. Les chromatogrammes caractéristiques des composants DGEBA- DDA sont reportés sur la figure II-19.

On sépare très bien les différents oligomères du prépolymère DGEBA et le comonomère DDA apparaît sous forme d'un pic unique au même volume d'éluion que la molécule DGEBA $n=0$, à $V_e = 24\text{min}$.

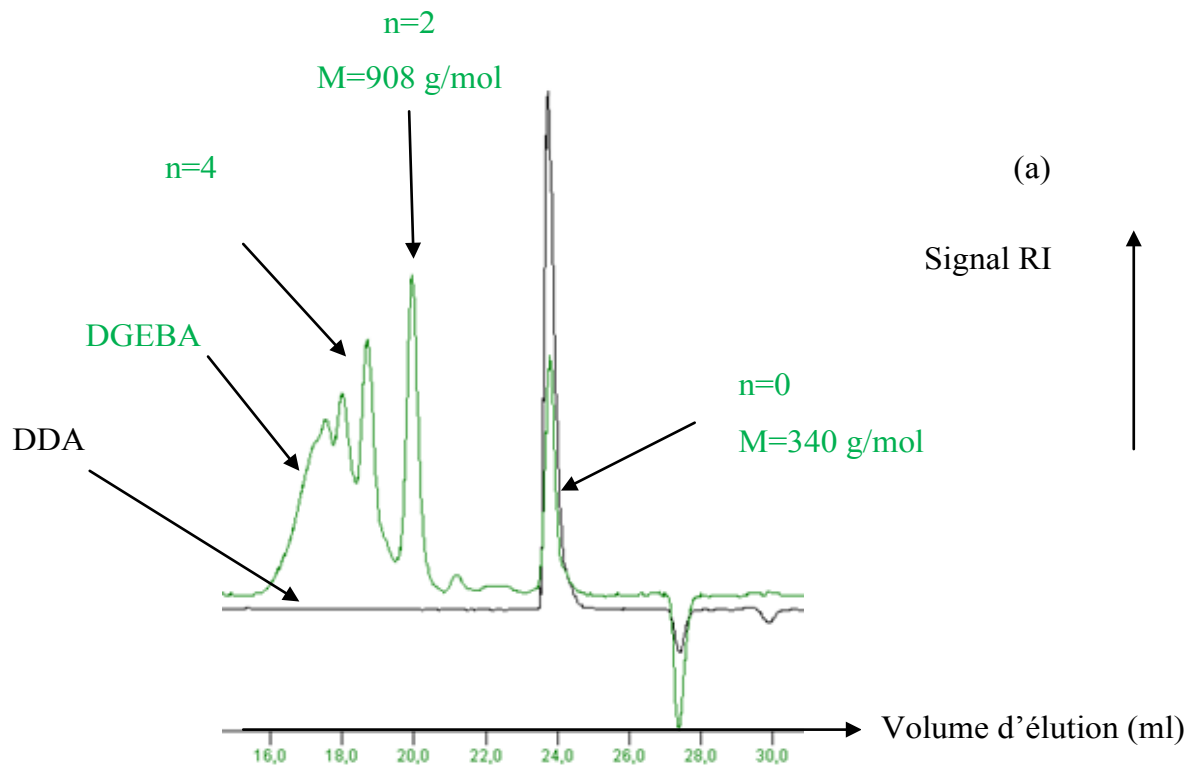


Figure II-19 : Analyse chromatographique : a) superposition des chromatogrammes DGEBA et DDA.

Formulation de la matrice à base de DGEBA/DDA :

On obtient :

$$r = \frac{4 \times A / 84}{2 \times E / 1020}$$

A : masse de DDA (gr)

E : masse de DGEBA (gr)

La formulation proposée par RAIGI est composée de : 100 pcr de DGEBA, 2.55 pcr de DDA et 0.5 pcr de catalyseur. A partir de ces données le rapport stœchiométrique a été calculé. Nous obtenons un rapport stœchiométrique de 0,6 valeur optimale selon les études bibliographiques^(31 ; 55). Nous nommerons ce système D₅₁₀DU. D₅₁₀ se réfère à la DGEBA d'ee égal à 510g/ee, D se réfère au durcisseur DDA et U au catalyseur Uron.

II.1.2. Etude de la réactivité par DSC

Nous avons utilisé les techniques de la microcalorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour la caractérisation physico-chimique des formulations et réseaux polyépoxy

obtenus. L'appareil de mesure utilisé (TA instrument, Q10) enregistre des variations de flux de chaleur de l'échantillon dans un environnement thermique contrôlé (courant d'argon). Nous avons travaillé à une vitesse de montée en température de 10°C/mn, pour le 1^{er} et 2^{ème} cycle de montée en température.

Les thermogrammes de la formulation D₅₁₀DU sont présentés figure II-20. Les valeurs de la température de transition vitreuse, T_{g0} , mesurée lors d'une première montée en température, l'exothermie de la réaction, ΔH , la valeur de la température au maximum du pic, $T_{max\ exo}$ et la température de transition vitreuse, $T_{g\infty}$, mesurée lors d'une seconde montée en température sont reportées dans le tableau II-5. La valeur de T_g est déterminée à la température dite « onset ». Nous constatons que la T_{g0} est de 33 °C, ce qui est trop faible pour avoir une bonne stabilité de la poudre à température ambiante. En effet, celle-ci peut s'agglomérer (effet de mottage) lors du stockage ou lors du broyage. La T_g du système réticulé est de 100°C, ce qui est tout à fait acceptable pour l'application. Nous constatons également un pic endothermique lors de la première montée en température, dû au vieillissement physique du système.

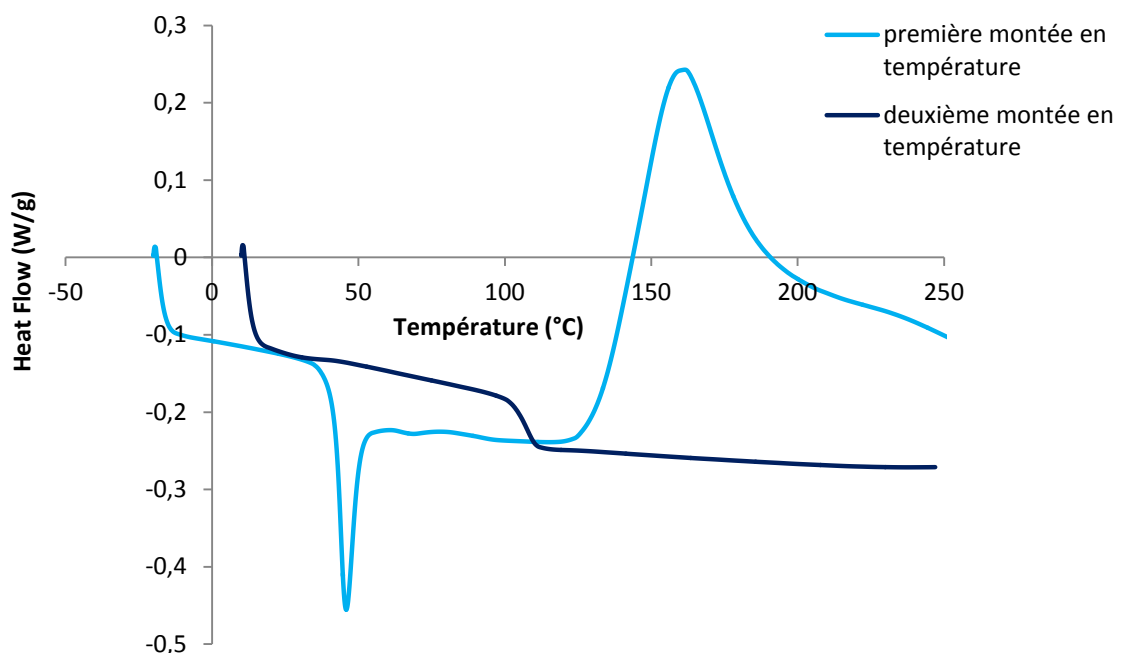


Figure II-20 : Exothermie de réaction du système D₅₁₀DU mesurée lors d'un balayage DSC : première montée en température (—) et T_g mesuré lors d'une deuxième montée en température (—).

MATRICE	T _{g0} (°C)	T _{max exo} (°C)	ΔH (J/g)	T _{g∞} (°C)
D ₅₁₀ DU	33	160	119	100

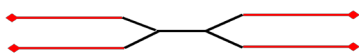
Tableau II-5 : Caractéristiques physico-chimiques des matériaux D₅₁₀DU mesurées lors de deux balayages DSC successifs (10°C/min).

Un des objectifs de cette étude est alors d'augmenter la température de transition vitreuse du système non réticulé, T_{g0}, afin d'éviter les problèmes de mottage tout en conservant la valeur de T_g du système réticulé. Trois voies ont été étudiées.

La première consiste à réaliser un adduit tout en conservant la même matrice. Un adduit est un système partiellement avancé, réalisé à partir des réactions entre un prépolymère époxy et une amine.



L'adduit est ramifié lorsque le prépolymère époxy est en excès



Nous avons donc mélangé un prépolymère DGEBA liquide (DER 332, 340g/mole) avec une diamine conduisant à de haut T_g (l'isophorone diamine (IPD) et la diéthyle toluène diamine (DEDTA)) soit 6 moles de DGEBA avec 1 mole de diamine. Après un temps de réticulation de 24h à 80°C est nécessaire afin que la réaction soit complète, l'adduit est ajouté au système DGEBA/DDA/urée avec un rapport stœchiométrique de 0,6. Les résultats ne sont pas très probants puisque lors de l'analyse DSC, nous obtenons une T_{g0} de 4°C pour le système DGEBA/IPD et -6°C pour le système DGEBA/DEDTA. Ces faibles valeurs sont certainement dues à une proportion résiduelle de DGEBA trop importante. Toutefois, nous obtenons une T_{g∞} de 50°C pour les systèmes DGEBA/IPD/DDA/urée, soit une augmentation de 50°C par rapport au système DGEBA/DDA/urée.

Une deuxième voie est alors étudiée en changeant la formulation époxy.

II.2. Etude matrices polyépoxy DGEBA-BTDA

II.2.1. Réactifs utilisés et justification de l'étude sur le choix de la formulation

Notre choix s'est porté sur le système DGEBA/BTDA catalysé par le ZnAcAc. Une étude réalisée par Doone ⁽¹⁴⁾ sur la température de transition vitreuse de réseaux formés en présence de divers accélérateurs (amines tertiaires, adduit trifluoride-amine, imidazoles, sels de carboxylate, ions métalliques) nous a conduit à sélectionner l'acétyl acétonate de zinc.

Monomères utilisés

- Les prépolymères époxyde utilisés dans cette étude sont des diglycidyl éther de bisphénol A appelés DGEBA de différentes masses molaires (ee=510 g/eq soit $\bar{n}=2,4$; ee=895 g/eq soit $\bar{n}=5,1$ ee=1795 g/eq soit $n=11,4$). Ces prépolymères sont sous forme de poudre.
- Le comonomère durcisseur est le 3,3',4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA) dont la masse molaire est de 322 g/mole et la température de fusion de 219-226°C. Il est également conditionné sous forme de poudre. Ce durcisseur est très réactif à 180-200°C et conduit à un réseau de haute Tg. Il est fréquemment utilisé dans la formulation de peinture poudre époxy.
- Le catalyseur utilisé est l'acétylacétonate de zinc également sous forme de poudre.

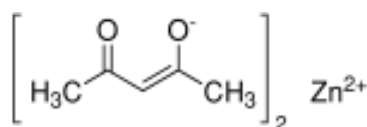


Figure II.21 : Formule chimique de l'acétylacétonate de zinc

Formulation des matrices à base de DGEBA/BTDA :

Pour définir le rapport stœchiométrique, nous utiliserons les fonctions réactives du DGEBA comme étant les groupes oxirane et hydroxyle formés lors de l'ouverture du cycle, soit $f=4$. Pour l'anhydride, la fonctionnalité est de 4. Le mécanisme réactionnel est très différent de celui du système précédent. Dans les formulations époxy/anhydride il est usuel de travailler hors stœchiométrie, $a/e < 1$.

Le rapport stœchiométrique est défini selon :

$$r = a/e = \frac{f_{\text{anhydride}} \cdot n_{\text{anhydride}}}{f_{\text{époxy}} \cdot n_{\text{époxy}}} \quad \text{Avec } f : \text{fonctionnalité} \\ n : \text{nombre de mole}$$

On obtient (ex avec la DGEBA d'ee 1795 g/ee) :

$$r = a/e = \frac{4 \times A/322}{4 \times E/3590} \quad \begin{array}{l} A : \text{masse de BTDA (gr)} \\ E : \text{masse de DGEBA (gr)} \end{array}$$

Nous opterons pour la nomenclature suivante pour les différentes matrices étudiées:

Formulation	a/e	DGEBA eew (g/eq)	Durcisseur		Catalyseur	
			Type	Taux (pcr)	Type	Taux (pcr)
D ₁₇₉₀ B _{6,3} Z ₁	0,7	1790	BTDA	6,3	ZnAcAc	1
D ₁₇₉₀ B _{5,4} Z ₁	0,6			5,4		1
D ₈₉₅ B _{12,6} Z ₁	0,7	895		12,6		1
D ₈₉₅ B _{12,6} Z ₃	0,7			12,6		3
D ₅₁₀ B _{22,1} Z ₁	0,7	510		22,1		1

II.2.2. Etude de la réactivité par DSC

Nous avons utilisé les techniques de microcalorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour la caractérisation physico-chimique des deux formulations ($D_{1790}B_{5,4}Z_1$ et $D_{1790}B_{6,3}Z_1$) à base de prépolymère époxy de masses molaires 3590 g/mole et de BTDA (322 g/mole), de rapport stœchiométrique 0,6 et 0,7 respectivement et catalysé par 1pcr de ZnAcAc.

II.2.2.1. Influence du rapport stœchiométrique

Les valeurs de l'exothermie de la réaction, de la température au maximum du pic d'exothermie et la température de transition vitreuse mesurée lors d'une seconde montée en température sont reportées dans le tableau II-6 pour deux formulations préparées avec des rapports stœchiométriques différents. Nous constatons une légère augmentation de 6°C de la température de transition vitreuse du réseau et de l'enthalpie de réaction pour un rapport stœchiométrique de 0,7, soit en moindre excès de DGEBA, par rapport au réseau préparé avec $a/e=0,6$. Les réseaux formés auront ainsi des masses entre nœuds plus faibles (densité de réticulation plus importante) en accord avec les travaux de Doone et al. ⁽¹⁴⁾. Nous choisirons donc ce rapport stœchiométrique pour la suite de notre étude.

Formulation	a/e	Tg ₀ (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (kJ/eq)	T°max exo (°C)	Tg (°C) (2 ^e passage)
$D_{1790}B_{6,3}Z_1$	0,7	63	41	73.4	189	92
$D_{1790}B_{5,4}Z_1$	0,6	65	37	66.2	196	86

Tableau II-6 : Caractérisations physico-chimiques des matrices DGEBA-BTDA-ZnAcAc de rapport stœchiométrique 0,6 et 0,7.

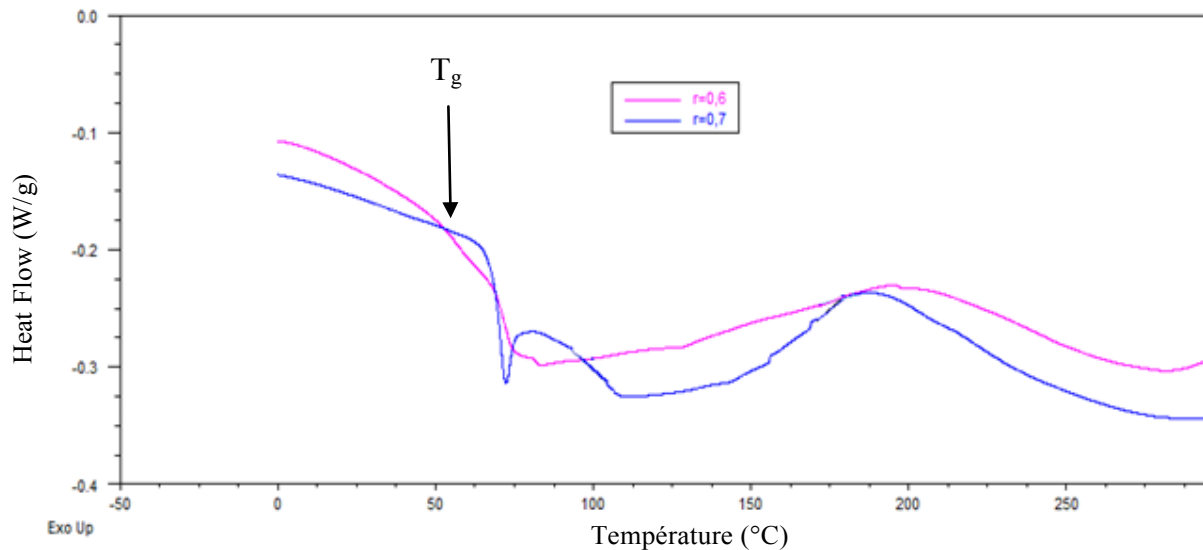


Figure II-22 : Exothermie de réaction des systèmes $D_{1790}B_{5,4}Z_1$ et $D_{1790}B_{6,3}Z_1$ mesurées lors d'un balayage DSC : première montée en température de -20 à 300°C (10°C/min).

II.2.2.2. Influence de la masse molaire du prépolymère époxyde

En adoptant une stœchiométrie de 0,7 comme expliqué précédemment avec un taux de catalyseur de 1 pcr, nous avons fait varier la masse molaire du prépolymère époxyde ($ee=510\text{g/eq}$, $ee=895\text{g/eq}$, $ee=1795\text{g/eq}$) afin d'étudier les relations formulations – propriétés physico-chimiques des réseaux obtenus.

Nous avons représenté l'évolution de Tg_0 , la variation d'enthalpie ainsi que Tg_∞ en fonction de l'équivalent époxy de différents prépolymères DGEBA (figure II-23). Les caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau II-7. Nous constatons que plus la masse molaire du prépolymère est élevée plus la Tg_0 augmente et plus Tg_∞ diminue. Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, une masse molaire du prépolymère plus faible implique une masse entre nœuds dans le réseau plus faible, donc une mobilité des chaînes réduite et en conséquence une Tg_∞ plus haute. De même, Tg_0 augmente car la concentration de bouts de chaînes diminue. En effet, ceux-ci participent grandement au volume libre qui diminue, la structure devenant plus compacte.

Nous avons fait le choix de tester un prépolymère époxyde de masse molaire beaucoup plus élevée que dans la formulation précédente (formulation D₅₁₀DU) afin d'augmenter significativement la température de transition vitreuse du système non réticulé. Nous avons également opté pour un durcisseur conduisant à de haut T_g du système réticulé afin de compenser la baisse de T_{g∞} que peut engendrer une masse molaire du prépolymère trop importante.

Le meilleurs compromis envisagé est d'opter pour la formulation D₈₉₅B_{12,6}Z₁ car celle-ci pourrait répondre au cahier des charges que nous nous sommes fixés. Une T_{g0} de 59°C est largement suffisante pour avoir une stabilité de la poudre époxy à température ambiante. Une T_g au deuxième passage de 108°C est assez importante pour être compatible avec l'application.

Formulation	T _{g0} (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (kJ/ee)	T°max exo (°C)	T _g (°C) (2 ^e passage)
D ₅₁₀ B _{22,1} Z ₁	33	121	61,7	191	137
D ₈₉₅ B _{12,6} Z ₁	59	85	76,0	193	108
D ₁₇₉₀ B _{6,3} Z ₁	65	41	73,4	190	96

Tableau II-7 : Caractéristiques physico-chimiques des systèmes composites DGEBA-BTDA- ZnAcAc, pour des DGEBA de différentes masses molaires (510-895-1790g/eq)

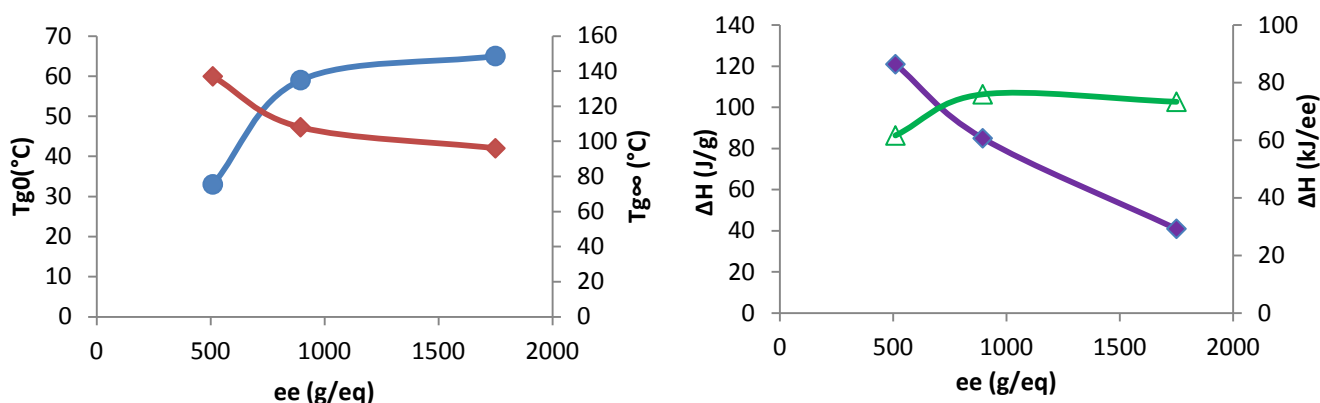


Figure II-23 : Evolution de T_{g0}(°C) (●), de ΔH(J/g) (■), de ΔH(kJ/ee) (Δ) et de T_{g∞}(°C) (◆) en fonction de l'équivalent époxy du prépolymère DGEBA pour les systèmes D₅₁₀B_{22,1}Z₁, D₈₉₅B_{12,6}Z₁ et D₁₇₉₀B_{6,3}Z₁.

II.2.2.3. Influence du taux de catalyseur

Nous avons analysé deux matrices DGEBA–BTDA–ZnAcAc avec un taux de catalyseur différent (1 et 3pcr) et nommées respectivement D₈₉₅B_{12,6}Z₁ et D₈₉₅B_{12,6}Z₃. Les quantités de chaque réactif ainsi que les valeurs physico-chimiques (T_{g0}, ΔH et T_{g∞}) sont reportées dans le tableau II-8.

Les thermogrammes des deux formulations sont représentés dans les figures II-24 et II-25. Nous ne constatons pas de variation de T_{g0}, ce qui est attendu étant donné que le même prépolymère époxy est utilisé dans chacune des formulations. Nous constatons une faible augmentation de 6°C de la T_g au 2^e passage, mais pas de modification significative de l'exothermie lorsque nous augmentons le taux de catalyseur. Nous pouvons donc considérer que le taux de catalyseur ne modifie pas significativement le mécanisme réactionnel, ce qui n'est pas toujours le cas suivant la nature du catalyseur. Par contre, l'acétylacétonate de zinc pourrait très bien jouer le rôle d'accélérateur. C'est ce que nous vérifierons dans le paragraphe suivant.

Formulation	T _{g0} (°C)	T _g (°C) (2 ^e passage)
D ₈₉₅ B _{12,6} Z ₁	58	106
D ₈₉₅ B _{12,6} Z ₃	58	112

Tableau II-8 : Caractéristiques physico-chimiques des matrices DGEBA-BTDA-ZnAcAc pour des taux de catalyseur de 1 et 3pcr.

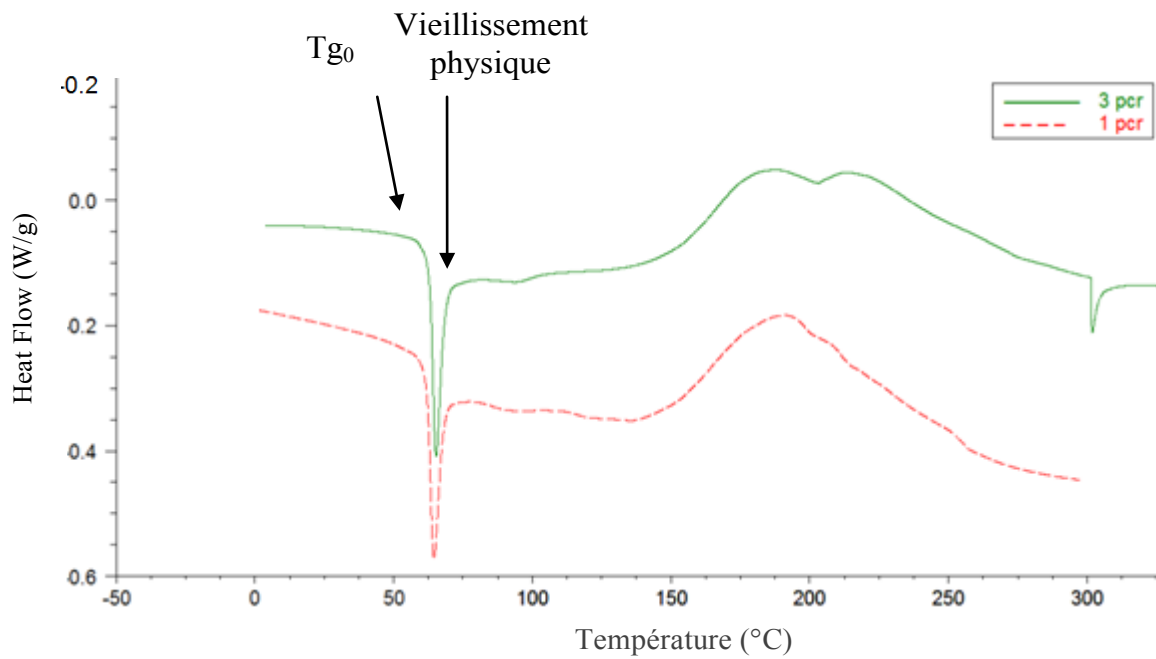


Figure II-24 : 1^{ère} montée en température - mesure de l'exothermie de réaction ΔH des matrices $D_{895}B_{12,6}Z_1$ et $D_{895}B_{12,6}Z_3$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ de -20 à 300°C).

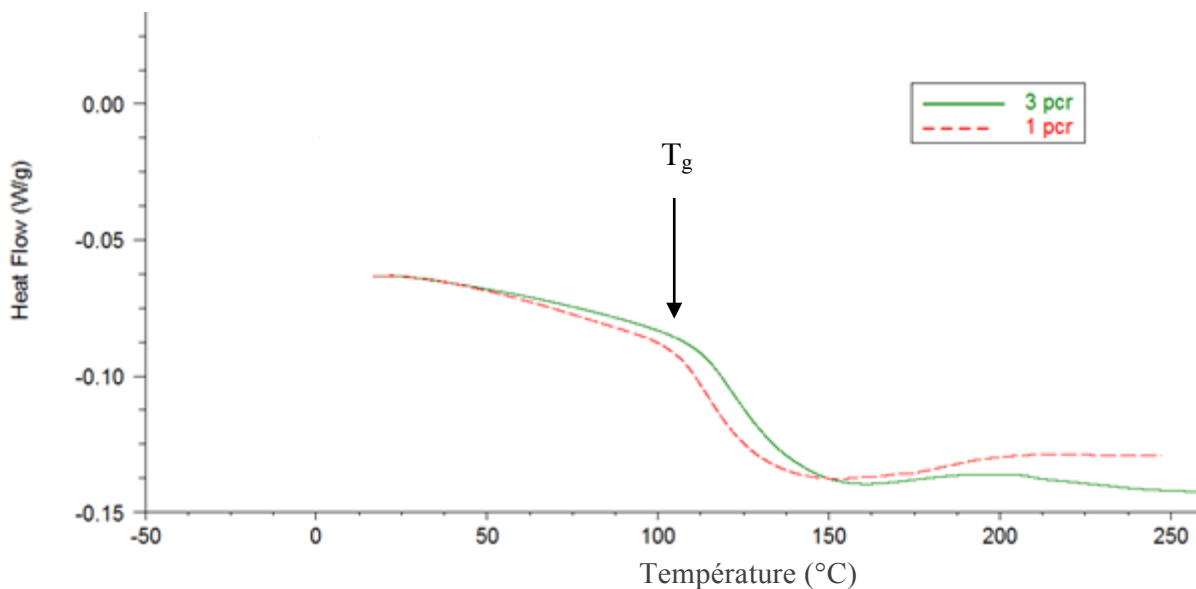


Figure II-25 : 2^e montée en température : mesure de la température de transition vitreuse T_g des matrices $D_{895}B_{12,6}Z_1$ et $D_{895}B_{12,6}Z_3$ ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ de -20 à 250°C).

II.2.3. Influence de différents cycles de polymérisation.

La matrice D₈₉₅B_{12,6}Z₁ a été réticulée en étuve selon différents cycles dans le but de son optimisation. Pour chacun d'eux, les valeurs de T_g à l'issu du cycle (1^{ère} montée en température) ont été reportées dans le tableau II-9 ainsi que le degré d'avancement de la réaction, x, estimé à partir de la chaleur résiduelle de réaction, ΔH_R, suivant la relation :

$$x = 1 - \frac{\Delta H_R}{\Delta H_0} \quad \text{avec } \Delta H_0 = 85 \text{ J/g}$$

Les valeurs de T_g lors d'un deuxième passage ont été également transcrites afin d'évaluer la différence entre ces deux.

Cycle réticulation	T _g °C (1 ^{er} passage)	x(%)	T _g °C (2 ^e passage)
30min180°C	71	84	106
1h180°C	82	100	114
30min200°C	93	100	116
1h 200°C	115	100	118
15min 220°C	51	4,5	111
30min 220°C	104	100	116
1h 220°C	113	100	116

Tableau II-9 : Caractéristiques physico-chimiques de la matrice DGEBA-BTDA-ZnAcAc (D₈₉₅B_{12,6}Z₁) suivant différents cycles de réticulation.

A l'issu du cycle réalisé à 200-220°C, nous obtenons des T_g supérieures à 100°C, avec des valeurs maximales (113/115 °C) pour un cycle de réticulation d'1heure à 200°C ou 1h à 220°C, temps trop important en vue d'une application industrielle. Ces valeurs montrent ainsi qu'une température de 200-220°C est nécessaire pour obtenir une conversion totale. Nous constatons également que la différence entre les T_{g1} et T_{g2} est très faible (3 °C) pour les temps de cycle 1h à 200°C et 1h à 220°C, ce qui est caractéristique d'un système à fort taux de conversion à l'issu du cycle de réticulation. Ces temps de

cycle sont nécessaires pour avoir un matériau suffisamment réticulé mais demeure trop long pour une industrialisation. Au maximum une valeur T_g de 118 °C est atteinte.

Un compromis apparaît donc nécessaire entre les impératifs industriels d'une réaction rapide et la conservation des propriétés du réseau obtenu. Pour essayer de résoudre ce problème, nous avons augmenté le taux de ZnAcAc.

Dans le tableau suivant, nous avons reportés les valeurs de T_{g1} et T_{g2} à différents cycles de réticulations pour la formulation $D_{895}B_{12,6}Z_3$, même formulation que précédemment mais avec un taux de catalyseur de 3 pcr.

Cycle réticulation	T_g °C (1 ^{er} passage)	x (%)	T_g °C (2 ^e passage)
30min 180°C	51	56	105
30min 200°C	107	100	124
15min 220°C	51	53	116
30min 220°C	114	100	119

Tableau II-10 : Caractéristiques physico-chimiques de la matrice DGEBA-BTDA-ZnAcAc ($D_{895}B_{12,6}Z_3$) à différents cycles de réticulation avec 3 pcr de ZnAcAc.

Nous constatons que la post-réticulation (qui a lieu dans la capsule de DSC lors de la première montée en température) ne permet pas d'atteindre la même valeur de T_g finale. Il y a donc une influence de la température de pré-réticulation du réseau. Avec 1 pcr de catalyseur, la T_g finale varie de 106 à 118°C (Tableau II-10), avec 3 pcr de catalyseur, elle varie de 105 à 124°C. Ceci laisse supposer que le réseau ne se construit pas exactement de la même façon.

II.3. Chemiorhéologie des formulations époxy-amine (ou anhydride)

Mesure des temps de gel :

Connaître précisément le temps de gel est essentiel par rapport aux procédés de transformation : en effet la mise en forme des objets (les plaques) doit se faire avant la gélification, au-delà l'échantillon n'est plus transformable.

Deux méthodes ont été utilisées :

- Pour les temps de gel longs (> 5 min) la mesure est faite sur un rhéomètre de type RDA. Le temps de gélification est déterminé par mesure multi-fréquences, en régime isotherme, de G' , G'' et $\tan\delta$ (figure II-18). Les variations de $\tan\delta$ concourent en un point singulier correspondant au point de gel. Le point d'intersection de toutes les courbes de $\tan(\delta)=f(t)$ donne en abscisse le temps de gel (figure II-26).

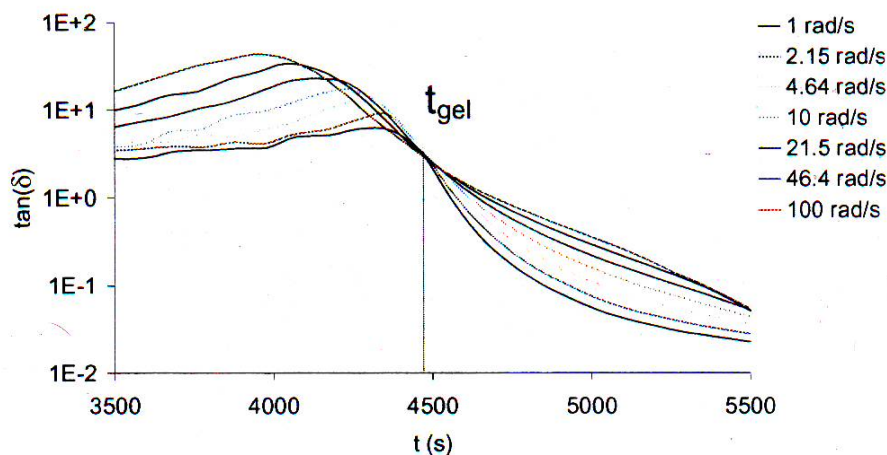


Figure II-26: Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction du temps à différentes fréquences (1 - 2,15 - 4,65 - 10 - 21,5 - 46,4 - 100 rad/s) mesuré à 1Hz ⁽⁵⁶⁾.

Ce critère utilisé pour définir la gélification a été établi par Winter-Chambon⁽⁵⁷⁾. Selon ce critère le temps de gélification est défini par le temps auquel les modules G' et G'' deviennent indépendants de la fréquence de mesure, soit $G', G'' \sim \omega^n$. Cette relation implique que $\tan\delta$ est indépendant de la fréquence au point de gel. Cette méthode s'applique parfaitement bien aux systèmes thermodurcissables non chargés, mais il a été

montré qu'il ne peut être appliqué directement pour les systèmes chargés puisque celles-ci présentent un caractère élastique⁽⁵⁸⁾.

Dans notre cas, il n'est pas possible de déposer la poudre réactive époxy, chargée graphite ou pas, directement sur les plateaux du rhéomètre. En effet il y aurait trop de porosités et les dimensions de l'échantillon seraient mal connues. C'est pourquoi il est nécessaire de mettre en forme les échantillons préalablement. Les échantillons ont été mis en forme sous forme de disque à partir de plaques moulées à 80 °C. A cette température, la réaction ne démarre pas, il y a juste fluage du prépolymère qui passe sa T_g . Les disques ont ensuite été placés entre les plateaux du rhéomètre. Les mesures ont été réalisées à 100, 120 et 140 °C pour des fréquences comprises entre 40 et 100 rad/s.

- A plus haute température, le temps de gel est trop court pour être mesuré par rhéologie. Celui-ci doit alors être mesuré par l'apparition d'insolubles.

La gélification est due à l'apparition de macromolécules de taille infinie et se traduit par l'apparition de composés insolubles. Selon les systèmes considérés les mesures de solubilité ont été réalisées avec le solvant THF ou DMF (diméthylformamide). Pratiquement, des échantillons de poudre réactive (~ 100 mg) sont placés au fond d'un tube à essai, lesquels sont immergés dans un bain d'huile régulé en température. Les tubes sont sortis à intervalles réguliers du bain, trempés dans l'azote liquide pour stopper la réaction, puis le solvant est ajouté. On observe alors visuellement si l'échantillon se dissout ou pas.

II.3.1. Etude des systèmes DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA

Nous avons ainsi déterminé les temps de gel pour les systèmes DGEBA-DDA-urée ($D_{510}DU$) et DGEBA-BTDA-ZnAcAc ($D_{510}B_{22,1}Z_1$) entre 100°C et 170°C.

Les valeurs des temps de gel des deux systèmes non chargés sont récapitulées dans le tableau II-11.

Système $D_{510}DU$							Système $D_{510}B_{22,1}Z_1$					
Isothermes (°C)	100	120	130	140	150	160	100	120	140	150	160	170
Temps de gel (min)	37	12	9	6	4	3	165	38	11	8	4	3

Tableau II-11 : Temps de gel mesurés à différentes températures par chemiorhéologie ou apparition d'insolubles pour les systèmes réactifs $D_{510}DU$ et $D_{510}B_{22,1}Z_1$.

Nous constatons que pour des températures inférieures ou égales à 120°C les temps de gel sont plus faibles pour le système DGEBA / DDA que pour le système DGEBA/BTDA. Cette tendance est inversée pour des températures supérieures à 120°C. Cela démontre que le système $D_{510}DU$ est plus réactif que le système $D_{510}B_{22,1}Z_1$ pour des températures au dessous de 120°C et inversement $D_{510}B_{22,1}Z_1$ est plus réactif que $D_{510}DU$ pour des températures au dessus de 120°C. Pour le système DGEBA/BTDA, les temps de gel sont de 165 minutes à 100°C et 38 minutes à 120°C. Ces temps sont suffisamment longs pour permettre à la matière de convoyer dans une machine de transformation (ex : extrudeuse bi-vis) et éviter ainsi que la matière « prenne en masse ».

Remarque : En situation de moulage des plaques, le temps mis pour atteindre la gélification est différent compte tenu des transferts thermiques et de la quantité matière dans le moule.

Le temps de gel à une température donnée, peut être considéré comme une estimation de la vitesse de réaction, et être traité par une équation d'Arrhénius avec une énergie d'activation associée E_a (kJ/mole) :

$$T_{gel} = K \exp \frac{E_a}{RT}$$

D'où :

$$\ln T_{gel} = Cte + \frac{E_a}{RT}$$

Si le tracé de $\ln T_{gel}$ en fonction de l'inverse de la température absolue est linéaire, la pente va permettre le calcul de l'énergie d'activation E_a . Le tracé est donné figure II-27 pour les formulations $D_{510}B_{22,1}Z_1$ et $D_{510}DU$.

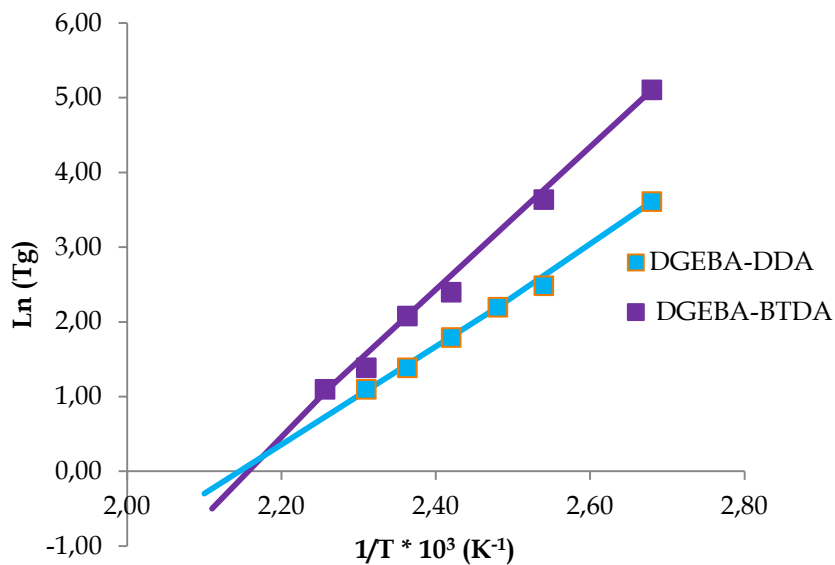


Figure II-27 : Variation de \ln (temps de gel) en fonction de $1/T$.
(T = température de réaction)
Formulation DGEBA/DDA et DGEBA/BTDA.

Formulation	Système $D_{510}DU$	Système $D_{510}B_{22,1}Z_1$
Ea (kJ/mole)	54	80

Tableau II-12 : Valeurs des énergies d'activation (Arrhénius) pour les systèmes $D_{510}DU$ et $D_{510}B_{22,1}Z_1$.

Les points expérimentaux s'alignent bien sur une droite pour chacune des deux formulations dont la pente permet de calculer une énergie d'activation égale à 54 kJ/mole pour la matrice $D_{510}DU$ et 80 kJ/mole pour la matrice $D_{510}B_{22,1}Z_1$ (voir tableau II-12). Ce résultat est différent de ceux parus dans la littérature concernant la formulation $D_{510}DU$.

En effet, des travaux dans la littérature sur différentes formulations à des stœchiométries différentes toutes constituées par DGEBA : (ee = 175 gr/ee), DDA et catalyseur BDMA, ont montré que les énergies d'activation étaient comprises entre 71 et 84 kJ/mole. Les mesures avaient été réalisées à des températures plus faibles (65 à 90°C) par chemiorhéologie.

Comme nous l'avons vu précédemment, le mécanisme réactionnel du système DGEBA-DDA-urée est très particulier et fortement dépendant du cycle thermique de polymérisation. L'excès en époxyde dû à une faible solubilité du DDA à 100°C engendre une compétition entre addition et éthérification. A plus haute température, avec ou sans catalyseur, la réaction d'addition est favorisée. Il est donc tout à fait logique d'observer une évolution du mécanisme de la réaction avec la température qui se traduit par des valeurs d'énergies d'activation différentes.

II.3.2. Influence de la masse molaire du prépolymère époxyde et du taux de catalyseur

Nous avons déterminé le temps de gel pour 4 systèmes réactifs différents : 1) DGEBA-DDA-urée ; 2) DGEBA-BTDA-ZnAcAc en faisant varier la masse molaire du prépolymère époxyde et le taux de catalyseur. Ces temps de gel ont été mesurés à 180°C et 200°C par solubilité. Les mesures ont été réalisées à des températures correspondant à celles utilisées pour la mise en œuvre des plaques bipolaires. Les valeurs sont résumées dans le tableau ci-joint.

Température	$D_{510}DU$	$D_{510}B_{22,1}Z_1$	$D_{895}B_{12,6}Z_1$	$D_{895}B_{12,6}Z_3$
180°C	30s à 45s	<30s	30s à 1min	<30s
200°C	< 30s		< 30s	

Tableau II-13 : Temps de gel mesurés à 180 et 200°C par apparition d'insolubles pour les systèmes réactifs $D_{510}DU$ - $D_{510}B_{22,1}Z_1$ - $D_{895}B_{12,6}Z_1$ - $D_{895}B_{12,6}Z_3$.

A 180°C, le temps de gel est inférieur à 30 secondes pour le système $D_{510}B_{22,1}Z_1$ et 1 minute pour le système $D_{510}DU$. Les deux systèmes sont donc très réactifs à cette température. Or nous savons que le mélange doit être très réactif à haute température afin de garantir un temps de cycle en adéquation avec une production industrielle.

Nous n'observons pas d'influence de la masse molaire du prépolymère et de la concentration de catalyseur sur le temps de gel, étant donné l'incertitude de mesure pour des temps de gel aussi courts.

III. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy

Les variations de G' , G'' et $\tan \delta$ (angle de perte) en fonction de la température ont été enregistrées à la fréquence de 1 Hz, lors d'une sollicitation en torsion. Le balayage en température est effectué à la vitesse de 3 °C /min, entre la température ambiante et 250°C. La déformation appliquée doit être dans le domaine linéaire de réponse et a été fixée à 0,003 %.

III.1. Mise en œuvre des matrices

Le mode opératoire suivi pour préparer les plaques des matrices polyépoxy est le suivant : la même matrice D₅₁₀DU, DGEBA-DDA-urée est considérée avec un rapport stœchiométrique de 0,6. Les réactifs, après avoir été mélangés par agitation, sont disposés dans l'empreinte du moule (figure II-28). Celui-ci est recouvert de tissu adhésif anti-adhérent. Il est évidemment nécessaire de déposer une quantité de poudre correspondant au moins à la masse théorique de la plaque à réaliser, sinon le matériau sera poreux. Celui-ci sera placé dans une presse. Les plaques seront ainsi moulées par thermo-compression (30 minutes à 180°C pour la matrice D₅₁₀DU et 30 minutes à 220°C pour la matrice D₅₁₀B_{22,1}Z₁). Le matériau final démoulé sera ainsi obtenu sous forme de plaques. Nous avons utilisé une empreinte de dimension : 50* 50 * 3 mm³.

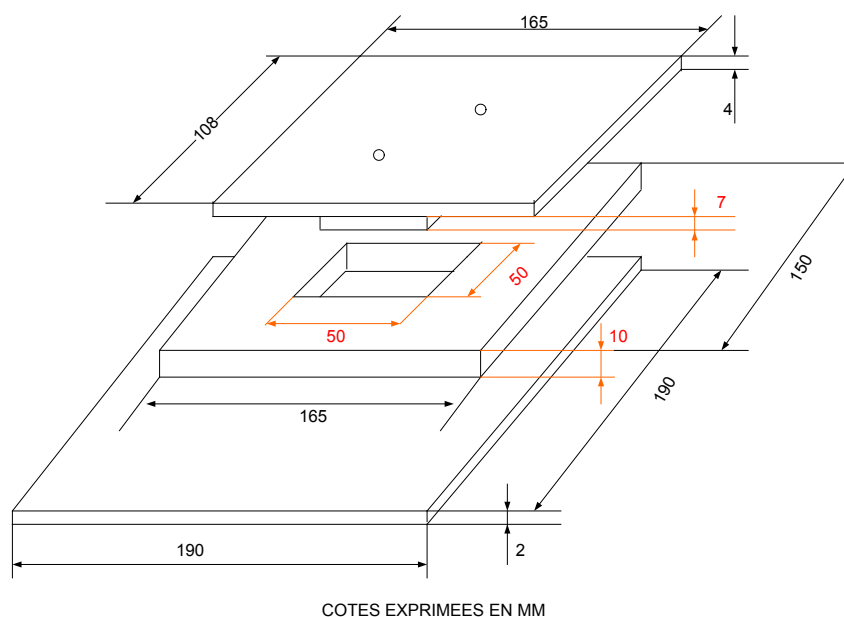


Figure II-28: Moule en aluminium

III.2. Comportement physique des réseaux DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA non chargés

A partir des spectres mécaniques dynamiques des deux matrices : DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA non chargées (figure II-29), les grandeurs caractéristiques ont été reportées dans le tableau II-14.

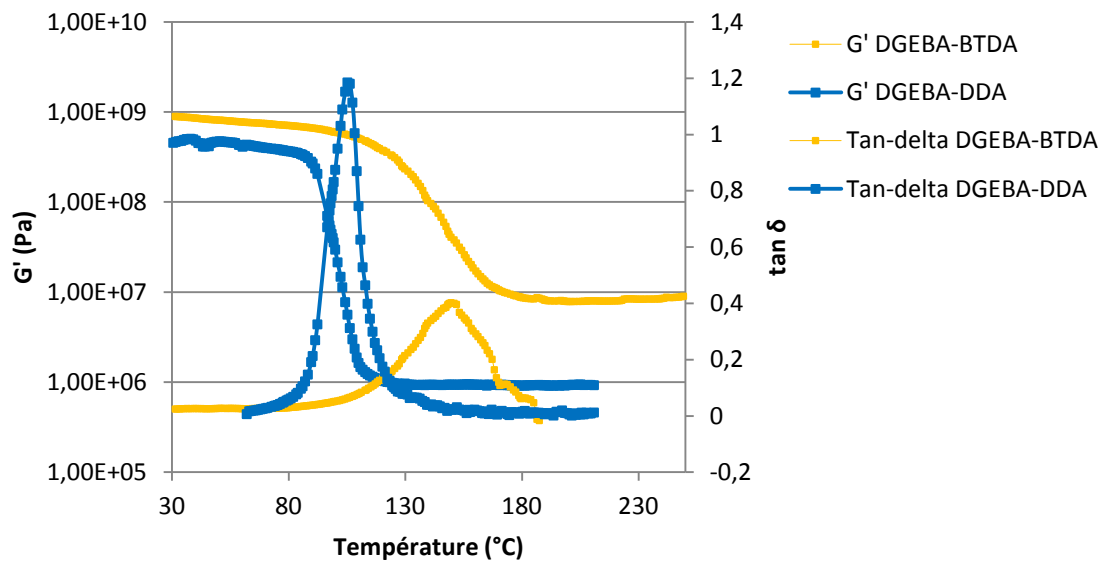


Figure II-29 : Evolution du module G' et de l'amortissement $\tan\delta$ avec la température à 1Hz pour les matrices non chargées $D_{510}DU$ (30 min à 180°C) et $D_{510}B_{22,1}Z_1$ (30min à 220°C).

Cycle de réticulation	Formulation	T_g (°C)	h_g	G'_c (MPa)	G'_v (GPa)
30 min à 180°C	$D_{510}DU$	105	1,18	0,92	0,47
30min à 220°C	$D_{510}B_{22,1}Z_1$	149	0,4	7,86	0,81

Tableau II-14 : Caractéristiques viscoélastiques pour les matrices non chargées $D_{510}DU$ et $D_{510}B_{22,1}Z_1$ à 1Hz.

De fortes différences de comportement apparaissent entre ces deux types de réseaux. Nous constatons une valeur de T_g plus importante de 44°C pour la matrice DGEBA-BTDA. Comme nous l'avons observé, la rigidité de la structure chimique du BTDA conduit à des réseaux de plus haute T_g . Cette valeur est en accord avec les données trouvées dans la littérature ⁽¹⁴⁾. Nous constatons de même que h_g caractérisant

l'amplitude des mouvements moléculaires, est plus faible pour le réseau $D_{510}B_{22,1}Z_1$. Le matériau étant plus rigide (G_c' plus élevé), la mobilité des segments de chaînes est ainsi réduite. On constate une différence de presque une décade entre les valeurs de modules G' au-delà de T_g . Par ailleurs, ils sont constants ce qui signifie que la réticulation est complète, sinon une remontée du module serait observée correspondant à la formation de nœuds supplémentaires.

III.3. Propriétés mécaniques des matrices polyépoxy

Les essais ont été réalisés en mode flexion 3 points. Ce test est décrit en annexe. Les dimensions de l'échantillon sont $64*3*10 \text{ mm}^3$, la distance entre les appuis est 55mm, la vitesse de déformation appliquée est de 2 mm/min. Les mesures ont été réalisées à la température ambiante.

Les courbes force-déformation (flèche) sont enregistrées. On peut alors calculer le module de flexion, la contrainte à rupture et la flèche à rupture, ainsi que l'énergie de rupture (aire sous la courbe).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau II-15.

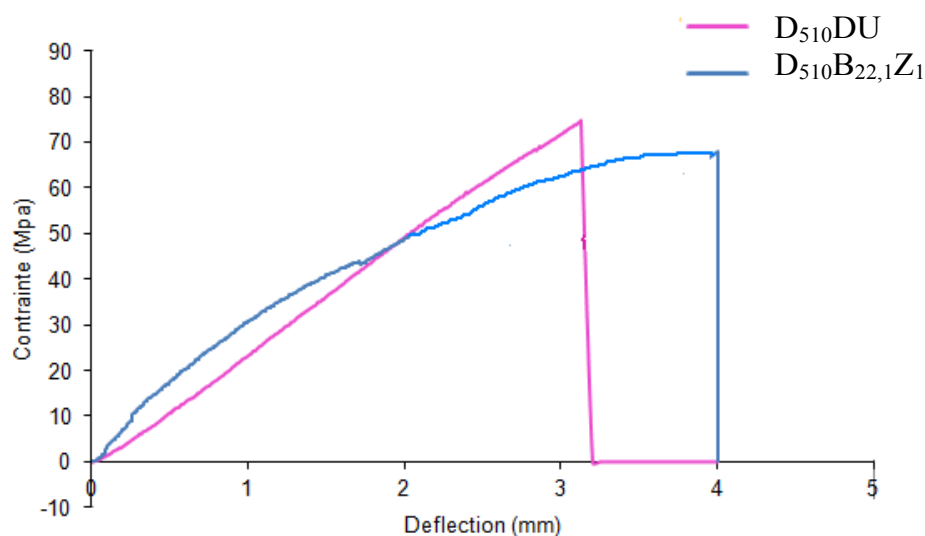


Figure II-30 : Evolution de la contrainte en flexion 3 points en fonction de la flèche à rupture pour les matrices $D_{510}DU$ et $D_{510}B_{22,5}Z_1$ à 25°C.

Caractéristiques	D ₅₁₀ DU	D ₅₁₀ B _{22,1} Z ₁
Energie à rupture (J/cm ²)	0,510 ±0,005	0,6±0,2
Flèche à rupture (mm)	3,7±0,4	4,2±0,4
Contrainte maximale (MPa)	65±2	64±4
Contrainte à rupture (MPa)	65±2	64 ±4
Module (GPa)	2,7±0,1	3,4±0,5

Tableau II-15 : Caractéristiques des différentes matrices D₅₁₀DU et D₅₁₀B_{22,1}Z₁ en flexion 3 points à température ambiante.

Les deux matrices ont un comportement fragile. Nous constatons un module légèrement plus élevé pour la formulation DGEBA/BTDA, ce qui s'explique là-aussi par la rigidité de la structure chimique du BTDA. Nous constatons également une flèche à rupture sensiblement plus importante indiquant une ductilité du réseau DGEBA/BTDA plus importante.

III.4. Comportement thermomécanique des matrices polyépoxy

Deux types de déformation provoquent l'apparition de contraintes internes au cours du cycle de polymérisation des réseaux étudiés : les contraintes dues à la polymérisation ou plutôt au retrait du à la polymérisation et les contraintes thermiques induites par le passage d'une température haute à une température basse au cours du cycle de polymérisation.

Nous avons donc mesuré le coefficient de dilatation des systèmes réticulés D₅₁₀DU et D₅₁₀B_{22,1}Z₁. De même le pourcentage de retrait au cours du cycle de polymérisation a été mesuré en RDA (Rheometrics Dynamic Analyser).

III.4.1. Mesure du coefficient de dilatation

La mesure du coefficient de dilatation des systèmes réticulés $D_{510}DU$ et $D_{510}B_{22,1}Z_1$ a pour objectif de se rendre compte des éventuelles déformations du matériau lors de son fonctionnement en température. En effet, il est connu que les polymères se dilatent plus ou moins selon leur coefficient de dilatation. Dans les plaques bipolaires, pour piles à combustibles, plusieurs plaques sont empilées au sein d'un même stack. De ce fait, l'ensemble serait susceptible d'être trop déformé durant le fonctionnement de la pile. Il est donc important de connaître le coefficient de dilatation de chaque système.

Des plaques de formulation $D_{510}DU$ (DGEBA-DDA-catalyseur) et $D_{510}B_{22,1}Z_1$ de dimension $50*50*3 \text{ mm}^3$ ont été moulées par thermo compression. Le cycle thermique appliqué est 1h à 120°C + 1h à 180°C pour la formulation $D_{510}DU$ et 30min à 220°C pour la formulation $D_{510}B_{22,1}Z_1$.

Les figures II-32 et II-33 présentent des thermogrammes des systèmes $D_{510}DU$ et $D_{510}B_{22,1}Z_1$ suivant l'axe de déformation Y. Le changement de pente correspond à la température de transition vitreuse T_g .

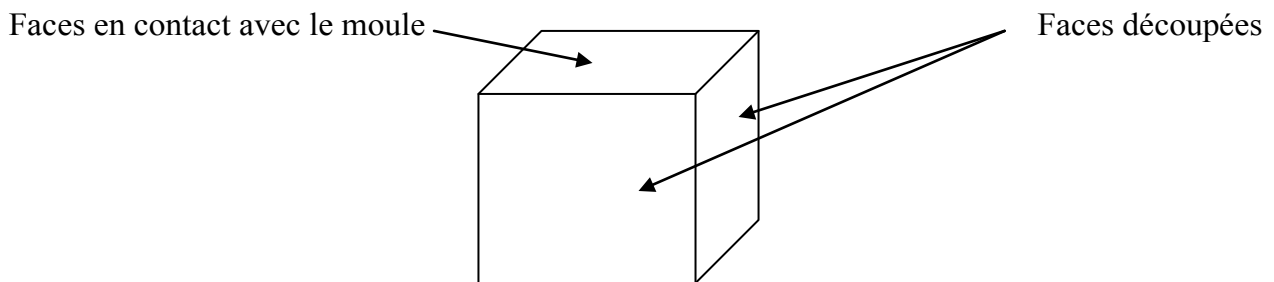


Figure II-31 : échantillon découpé

Afin d'observer la reproductibilité des essais, trois échantillons ont été analysés dans chacun des cas. Ce sont les valeurs moyennes qui sont reportées dans le tableau ci-dessous. Les valeurs des coefficients de dilatation pour les deux matrices $D_{510}DU$ et

$D_{510}B_{22,1}Z_1$ avant et après la température de transition vitreuse suivant les deux directions sont présentées dans le tableau suivant.

$D_{510}DU$				$D_{510}B_{22,1}Z_1$			
$Y(x10^{-6})(^{\circ}C^{-1})$		$X(x10^{-6})(^{\circ}C^{-1})$		$Y(x10^{-6})(^{\circ}C^{-1})$		$X(x10^{-6})(^{\circ}C^{-1})$	
α_v	α_c	α_v	α_c	α_v	α_c	α_v	α_c
78	194	73	194	72	204	71	206

α_v : coefficient de dilatation dans l'état vitreux

α_c : coefficient de dilatation à l'état caoutchoutique

Nous constatons que les coefficients de dilatation mesurés suivant l'axe axial (Y) et transversal (X) sont très proches pour les deux systèmes comme attendu puisque les réseaux sont isotropes et sont en accord avec les valeurs de la littérature sur les réseaux polyépoxyde ^(59; 60; 1). Amdouni a déterminé les coefficients linéaires d'expansion thermique à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique pour des matrices DGEBA-DDA-BDMA à différents cycles de réticulation. Ces valeurs sont comprises entre 61 et 70 ($10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$) pour α_v et 193 et 239 ($10^{-6} \text{ }^{\circ}C^{-1}$) pour α_c suivant le cycle de réticulation appliqué.

Nous constatons également que les valeurs du coefficient d'expansion thermique sont très proches pour les deux formulations. D'après Won ⁽⁶²⁾, le coefficient de dilatation est directement lié à la densité de réticulation, il décroît lorsque la densité de réticulation augmente. Or nous avons vu que la rigidité de la structure chimique du BTDA conduit à des réseaux tridimensionnels fortement réticulés. Nous aurions pu nous attendre à des valeurs de α_c pour la formulation $D_{510}B_{22,1}Z_1$ plus faibles. Cette tendance sera à confirmer pour les matrices chargées de graphite.

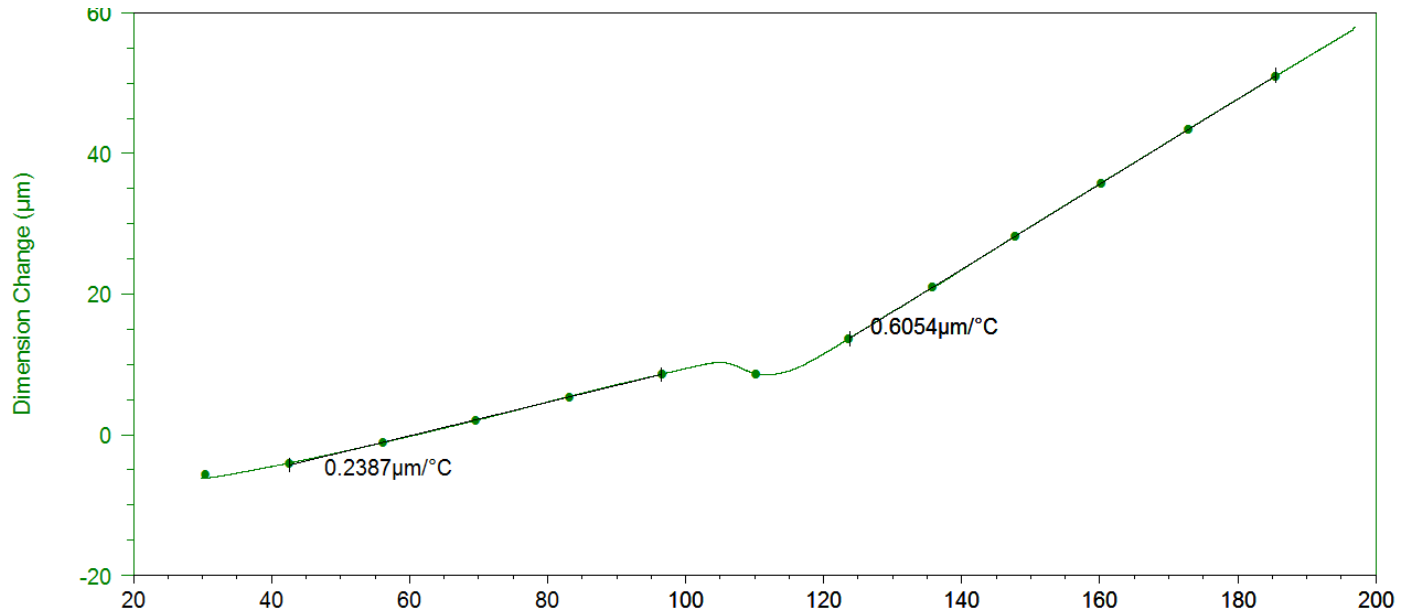


Figure II-32 : Thermogramme du système (DGEBA-DDA-urée) sans graphite. Mesure des coefficients de dilatation α_v et α_c lors d'un balayage en température de 30°C à 200°C (force : 0.02N, vitesse : 3°C/min).

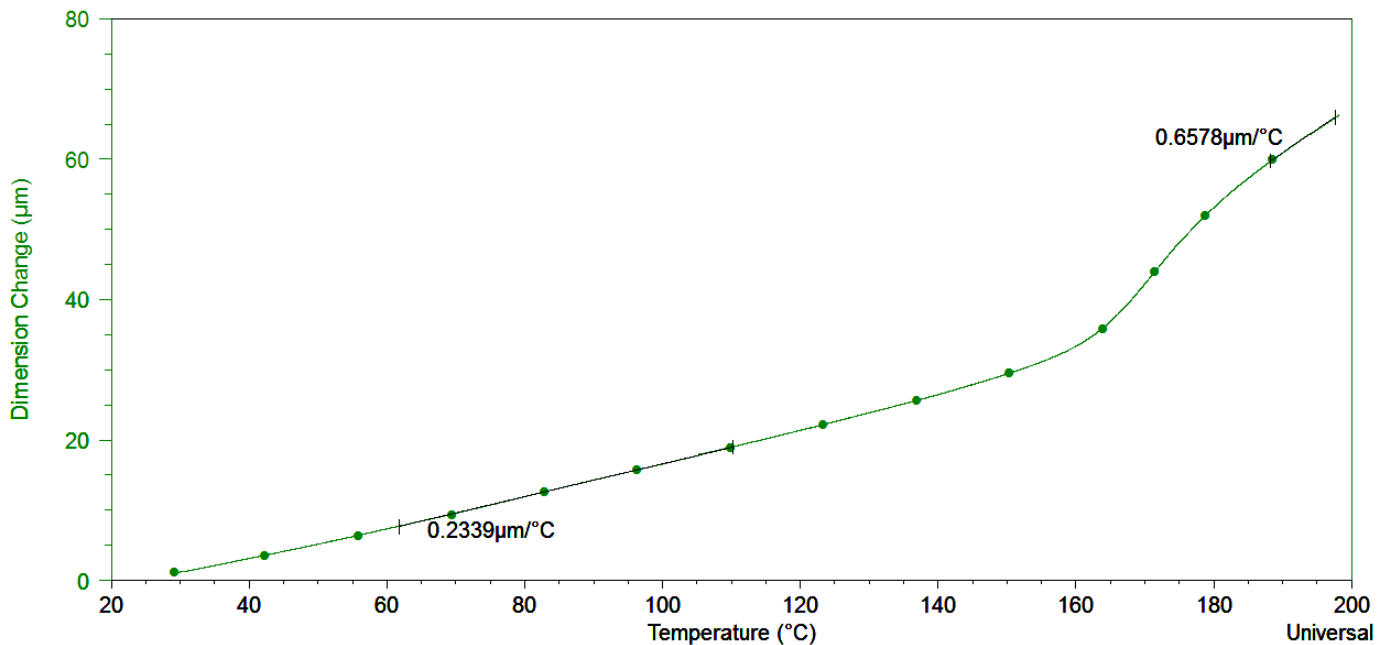


Figure II-33 : Thermogramme du système (DGEBA-BTDA-urée) sans graphite. Mesure des coefficients de dilatation α_v et α_c lors d'un balayage en température de 30°C à 200°C (force : 0.02N, vitesse 3°C/min).

III.4.2. Evolution du retrait au cours de la polymérisation

Nous avons préparé un mélange à base de prépolymère époxy liquide ($M_n = 340 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), de dicyandiamide comme durcisseur et de 1,1'-(4-méthyl-*m*-phénylène)bis(3,3-diméthyl)urée, ceci afin d'obtenir une formulation visqueuse et non pas en poudre en raison des conséquences sur la porosité et donc les mesures ultérieures.

Un rapport stœchiométrique de 0,6 a été calculé.

Soit pour 20g de DGEBA :

- 1,44 g de DDA ;
- 0,1 g de catalyseur.

Nous avons suivi le retrait au cours de la polymérisation. Une isotherme à 100°C a été réalisée pendant 4h30. Nous n'avons observé aucune variation d'épaisseur d'échantillon. Nous avons alors effectué une isotherme à 180°C pendant 1h afin de s'assurer de la complète réticulation du système. Aucune variation dimensionnelle n'a été observée. Ceci implique que le retrait au cours de la polymérisation est si faible que la sensibilité de l'appareil ne permet pas de détecter un éventuel déplacement du plateau.

IV. Etude des propriétés de surface des matrices – Effets d'additifs

IV.1. Introduction bibliographique

L'objectif est de mettre en évidence, par une mesure du mouillage de la surface par l'eau (angles de contact), la présence ou non en surface d'additifs supposés amener un caractère hydrophobe à la surface du matériau afin de la rendre moins adhérente au moule métallique, lors de la mise en œuvre des plaques bipolaires. Ces additifs sont ajoutés initialement dans la formulation.

IV.1.1. Mécanismes de migration des additifs

Lors de la mise en œuvre des matériaux, plusieurs mécanismes rendent compte du comportement des additifs dans un mélange. Les théories de base ^(61 ;63 ;64 ;65) qui vont suivre décrivent les mécanismes possibles de migration des additifs (dans ce cas, particules de cires conventionnellement utilisées avec des systèmes époxy) dans un revêtement.

- Aspect homogène de la cire sur l'application ou bloom effect :

Les additifs sont liquéfiés dans le revêtement et migrent en surface. Cet effet 'bloom' peut être accentué par une incompatibilité de la cire fondue avec le matériau. Il est alors possible pour une cire de former une fine couche qui peut améliorer les propriétés hydrophobiques du matériau.

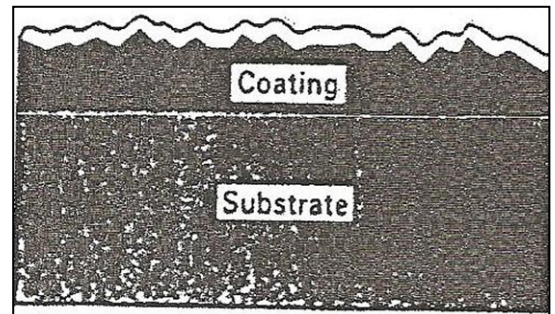


Figure II-34 : Aspect homogène de la cire ⁽⁶⁹⁾

- Aspect en bille de l'application ou ball bearing :

C'est un mécanisme dans lequel les particules de cires jouent un rôle 'd'espaceurs' physiques.

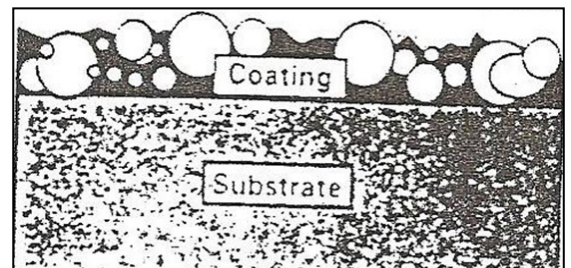


Figure II-35 : Aspect en bille ⁽⁶⁹⁾

- Aspect en bille moins accentué ou soft bearing

Ce dérivé de l'effet bloom est une migration partielle de la cire qui quitte la couche incomplète du revêtement de surface. La plupart des cires migrent en surface mais une viscosité élevée ou une incompatibilité peut gêner la couche incomplète de la surface.

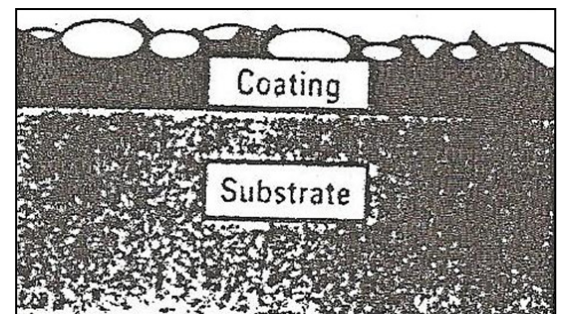


Figure II-36 : Aspect en bille moins accentué ⁽⁶⁹⁾

- Aspect en forme de cône ou cone effect :

Cette théorie s'adapte pour les cires qui possèdent une viscosité élevée ou une affinité chimique au revêtement qui fixe la cire sur place. La cire peut déformer l'application et peut s'étendre plus en surface où la pression externe est plus faible.

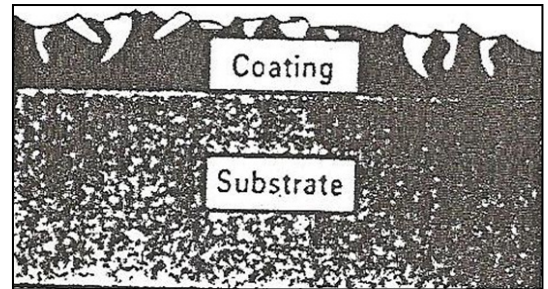


Figure II-37 : Aspect en forme de cône ⁽⁶⁹⁾

Ces phénomènes nécessitent des additifs :

- De faible tension de surface pour migrer en surface ;
- En faible quantité dans la formulation, car ces additifs ont de faibles masses molaires et ne sont en général pas intégrés au réseau thermodurcissable et ainsi nuisent aux propriétés mécaniques de l'ensemble ;
- De faibles masses molaires pour avoir des cinétiques de diffusion migration à la surface libre car le coefficient de diffusion dépend de la masse molaire de l'espèce diffusante.

Analogies avec les revêtements anti-salissures ⁶⁶

Les formulations utilisés dans les revêtements anti-salissures contiennent des cires végétales (carnauba), minérales (paraffine) ou synthétiques (PTFE, PE), on trouve aussi des formulations à base de silicones ou de composés fluorés. Il est donc nécessaire pour ces formulations que l'additif pour modifier la surface migre au travers du matériau déposé sur le revêtement à protéger. On retrouve donc le même phénomène de migration décrit précédemment qui s'appliquait aux additifs pour revêtements alimentaires.

Nous allons ainsi décrire les principaux additifs internes choisis pour cette étude, et qui se divisent en deux groupes :

- Les additifs inertes chimiquement : cires de carnauba
- Les additifs chimiquement réactifs : les additifs fluorés

IV.1.2. Additifs

IV.1.2.1. Cire naturelle (Carnauba)

C'est la plus populaire des cires végétales, elle est extraite de la cire des feuilles de l'arbre de carnauba. Il en existe 3 types suivants la période à laquelle la cire a été récoltée ; cette cire est donc sujette à de fortes variations de caractéristiques d'une année sur l'autre. Cette cire est dure, cassante et apporte un certain lustre, une diminution du coefficient de friction, une facilité au démoulage et une résistance améliorée au frottement et marquage métallique. Nous disposons de deux références de cires, T1 30557 et T1 30558.

IV.1.2.2. Additifs fluorés

Les additifs fluorés permettent d'améliorer le caractère oléophobe et hydrophobe du polymère. Par ailleurs, ce type de produit présente des propriétés imperméabilisantes, une bonne inertie face aux solvants, graisses, huiles et une bonne tenue au vieillissement.

Dans notre cas, nous voulons favoriser une formulation basée sur la chimie des époxy. C'est la raison pour laquelle nous nous focaliserons sur l'époxy fluoré⁽⁶⁷⁾ comme additif chimiquement réactif par la suite de notre étude (figure II-38). Lorsque cet additif est ajouté et copolymérisé avec un prépolymère époxy pour former un revêtement sur un substrat de verre, on constate que la surface libre (en contact avec l'air) devient hydrophobe. L'angle de contact avec l'eau augmente de 72 ° à environ 100° pour un ajout de 0.5 à 1 wt% d'additif et les propriétés en masse (Tg, module...) ne sont pas modifiées. Il y a migration de l'additif vers la surface.

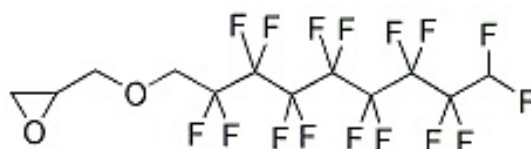


Figure II-38 : Structure d'un prépolymère époxy fluoré : Hexadecafluorononyloxy-1,2-epoxypropane

Certains auteurs tels que Girodet ont également observé ce phénomène. Il a notamment étudié l'influence de l'incorporation dans un réseau polyuréthane d'additifs réactifs fluorés sur les propriétés de surface. Il a ainsi constaté une augmentation de l'angle de contact avec l'eau de plus de 40° sur un PU vitreux pour un ajout de l'additif diol fluoré (DF) de 1wt%.

Höpken ⁽⁶⁸⁾ et Hugues ⁽⁶⁹⁾ ont montré que l'énergie de surface d'un polymère dépendait de la proportion de chaîne fluorée. Pour des copolymères styrène/styrène greffé-C8F17, Höpken obtient un angle de contact avec le dodécane qui varie de 30° pour 2% en moles de monomère fluoré (soit 2,8% en masse de fluor) à 100% de ce monomère. Nous pourrions ainsi avoir des concentrations superficielles en chaîne fluoré différentes suivant l'additif. Girodet ⁽⁷⁰⁾ a constaté que le polyétherdiol fluoré (PEDF) serait mieux dispersé dans la masse grâce à la chaîne polyéther qui jouerait le rôle d'émulsifiant vis-à-vis des chaînes polyester, et serait moins concentré en surface. Girodet ⁽⁷⁰⁾ a également démontré que la longueur et la mobilité de la chaîne fluorée sont les paramètres essentiels gouvernant les propriétés de surface des polyuréthanes. Les caractéristiques de la chaîne portant la partie tensio-active sont également influentes. Toutefois, la proportion d'additif introduite ne lui a pas paru être un critère déterminant pour les propriétés de surface des PU.

IV.2. Mesure des angles de mouillage

Seuls les angles de mouillage et d'hystérésis avec l'eau ont été mesurés (donc l'énergie de surface n'est pas calculée).

IV.2.1. Formulation et mode opératoire

Nous avons testé différents matériaux :

- Le système D₅₁₀B_{22,1}Z₁ pour le comparer au système D₅₁₀DU, qui permet d'apprécier l'influence de la structure du durcisseur sur les valeurs d'angle de contact.

- Les systèmes D₅₁₀DU avec trois additifs différents (T1 30557, T1 30558 et l'additif fluoré : 1g d'additif pour 100g de mélange) pour étudier l'influence de ces additifs sur les propriétés de surface des plaques.

Des plaques de dimension 50*50*3 mm³ ont été moulées par thermo compression. Le cycle thermique appliqué est de 30 minutes à 180°C pour les matrices à base de DDA et 30 minutes à 220°C pour les matrices à base de BTDA.

IV.2.2. Résultats expérimentaux et discussion

Le tableau II-16 rapporte les différentes valeurs des angles de mouillage et d'hystérésis obtenues par la méthode d'Owens-Keable.

De plus, des mesures d'angles de mouillage ont été réalisées sur les additifs seuls (sans matrice de référence) après cycle thermique en étuve durant 5 minutes à 100°C.

	Angle de contact (°C) MOUILLAGE	Angle de contact (°C) HYSTERESIS
Réseau époxy D ₅₁₀ DU sans additif	93±3	68±5
Réseau époxy D ₅₁₀ B _{22,1} Z ₁ sans additif	113±3	82±6
D ₅₁₀ DU + Carnauba T1 30557	93±1	72±8
Additif seul	98±3	83±6
D ₅₁₀ DU + Carnauba T1 30558	103±2	75±7
Additif seul	98±3	77±5
D ₅₁₀ DU + additif fluoré	104±2	73±5
Additif seul	100±3	75±5

Tableau II-16 : Angles de contact par mouillage et hystérésis des matrices D₅₁₀DU et D₅₁₀B_{22,1}Z₁ et additifs organiques.

Tout d'abord, nous observons un écart d'angle de contact de 20° entre la matrice $D_{510}B_{22,1}Z_1$ et $D_{510}DU$, toutes les deux étant sans additif. Cela démontre que les propriétés de surface des deux matrices sont dépendantes du durcisseur utilisé. Le BTDA conduit à des matériaux plus hydrophobes que ceux à base de DDA.

Ensuite, nous constatons que l'additif T1 30557 ne modifie pas la surface des plaques alors que l'additif T1 30558 semble augmenter l'angle de mouillage. Cependant, nous nous attendions à une augmentation de l'angle de mouillage plus importante. D'ailleurs, les angles mesurés sur les additifs seuls sont inférieurs aux angles mesurés sur la matrice.

Toutefois, les travaux effectués par Chao Jiang ⁽⁷¹⁾ ont montré les effets de la cire de carnauba sur les propriétés de surface d'un revêtement à base d'époxy-phénolique. Il a démontré que l'ajout de cire de carnauba améliore nettement les propriétés de surface du revêtement rendant la surface plus hydrophobe.

Renondeau ⁽⁷²⁾ a également observé une modification de la surface d'un vernis en incorporant 0,4% en masse de cire de carnauba à un vernis composé de 32,5% de résine époxy et de 67,5% de solvant. Des films de $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur sont alors réalisés. La mesure des énergie de surface des vernis a été réalisées selon la méthode d'Owens-Keable (méthode de la goutte déposée, eau et diiodométhane).

Enfin, nous observons une augmentation de l'angle de contact de 10° entre la matrice de référence ($D_{510}DU$) et la matrice avec l'additif fluoré. Là aussi, nous nous attendions à une augmentation plus significative. D'autres auteurs tels que Sangermano et Miccio ^(67,73) ont également constaté une nette amélioration des propriétés de surface d'un film à base de prépolymère époxyde en présence d'époxy fluoré (augmentation de l'angle de contact de 70° à 105° pour une film à base de 1,4-cyclohexanedimethanol-diglycidylether et de 89° à 107° pour un film à base de FES3-DGEBA-MCDEA).

Conclusion

L'objectif de notre étude consistait à mettre au point un matériau thermodurcissable à base d'une formulation époxyde solide (permettant de contrôler la chimie et plus particulièrement sa réactivité).

Dans un premier temps, nous avons caractériser la formulation de première génération, à savoir DGEBA-DDA-urée au niveau réactivité afin de se rendre compte de la stabilité chimique à température ambiante pour éviter les problèmes de mottage lors du stockage des poudres ainsi que de sa stabilité thermique à plus haute température (température de fonctionnement des piles).

Nous sommes rendu compte que la température de la transition vitreuse était trop basse pour ce système. Nous avons donc choisi une autre voie, une formulation à base de prépolymère époxyde, un anhydride d'acide et d'un catalyseur.

Ainsi la recherche d'un couple prépolymère époxyde – durcisseur adapté aux besoins de réactivité, de la mise en œuvre industrielle et aux propriétés mécaniques a abouti au système prépolymère époxyde, le 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride et l'acétyacétonate de Zinc.

L'optimisation de cette dernière formulation aussi bien au niveau stœchiométrie, masse molaire du prépolymère époxyde, taux de catalyseur et cycle de réticulation nous a permis de répondre au mieux au cahier des charges en terme de réactivité.

La seconde partie consistait à étudier les deux matrices DGEBA/BTDA et DGEBA/DDA en terme de chemiorhéologie notamment au niveau des temps de gélification, point essentiel par rapport aux procédés de transformation.

Ces deux matrices ont montré une réactivité relativement importante à haute température (180°C-200°C) caractérisé par des temps de gel très court (< 1min). A plus basse température, les temps de gel sont différents pour les deux systèmes. Nous

constatons que le système DGEBA/BTDA est moins réactif, le mécanisme réactionnel étant différent. La masse molaire du prépolymère époxyde ainsi que le taux de catalyseur semblent également avoir une action limitée sur le temps de gélification.

Ces mêmes réseaux ont montré des propriétés physiques comme le module au plateau caoutchoutique, la température de transition T_{α} différentes. Nous constatons ainsi une rigidité plus importante de la part du réseau DGEBA/BTDA qui se caractérise par une température T_{α} plus importante et un module caoutchoutique plus élevé.

Nous avons également étudié les propriétés thermomécaniques des deux réseaux à travers les coefficients de dilatation. Les résultats obtenus sont très proches de la littérature concernant le réseau DGEBA/DDA.

Une analyse des propriétés hydrophobes de ces matrices a été effectuée par mesure des angles de contact avec l'eau, à la surface des plaques. Il s'est avéré que les additifs testés, à base de cire de carnauba et d'époxy fluoré, n'ont pas une influence suffisante sur les propriétés de surface des plaques testées.

Références bibliographiques du chapitre II

1. Bardonnet P., In: *Traité Plastiques et Composites*, vol. AM edited by T. d. l'ingénieur, A 3465,1992.
2. Haugnauer G.L., Dunn D.A., *Dicyandiamide analysis and solubility in epoxy resins*. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 26, p. 1837-1864, 1981.
3. Meath A. R., *Epoxy Resin Adhesives*. Chap.19, In I. Skeist, *Handbook of Adhesives*, 3rd edition: New. York, Van Nostrand.
4. Pagel W. C., *Chemistry, Physical Properties and Durability of Structural Adhesives*. In : *Conférence Journées d'Etudes sur les polymères dans les Adhésifs*, pp. 347-358, 1990.
5. Saunders T. F., Levy M. F., Serino J. F., *Mechanism of the Tertiary Amine - Catalyzed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, Part A-1, 1967,vol. 5, pp. 1609-1617.
6. Levine H.H., *Reaction of Dicyandiamide and Epoxy Resins. I. Preliminary Mechanisms Study*. *Am. Chem. Soc. Div. Of Organic Coatings and Plastics Chemistry Meeting*, 1964, vol. 24, pp. 293-298 .
7. Schneider N. S., Sprouse J. F., Hagnauer, Gillham J. K., *DSC and TBA Studies on the Curing Behavior of Two Dicy-Containing Epoxy Resins*. *Polym. Eng. Sci.*, 1979,vol. 19, n°4, pp. 304-312.
8. Sprouse J. F., Halpin B. M., Sacher R. E., *Cure Analysis of Epoxy Composites using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. *European Space Agency Report n°AMMRC-TR-78-45*, 1978 .
9. Hagnauer G.L., Dunn D.A., *Dicyandiamide Analysis and Solubility in Epoxy Resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, vol. 26, pp. 1837-1846.
10. Amdouni N, *Caractérisation et rôle d'une interface élastomère au sein de matériaux composites polyépoxy/renfort de verre (particulaire ou fibrillaire)*. Thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1989, 335 p.
11. De Moraes Kraus E, *Etude d'un système epoxy-anydride pour l'isolation électrique - application à la qualification de matériaux industriels*, Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, Lyon,1984.
12. Urbaczewski E, *Influence de la nature des prépolymères diépoxydes et comonomères sur la réactivité et les propriétés des réseaux - Application à l'enroulement filamentaire et à la tenue en fatigue*, Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, Lyon,1989.

13. *Lacrampe V, Influence du type d'ensimage sur la nature des zones interfaciales dans les matériaux composites polyépoxy/fibres de verre, Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, Lyon, 1992.*
14. *Doone B, Tait R, Glaze A.P., Functional coating : BTDA The high performance curing agent, Surface Coating International vol. 82, n° 7, p329,348-349, 1999.*
15. *CA117(26) :25866c Powder epoxy resin coating composition Matsuzaki, Kunimitsu; Ono, Kazuya; Iwamoto, Seitaro; Osa, Mikio; Watanabe, Takeshi EP 496618 A2 920729, EP 92-300582 920123, JP 91-25777 910125.*
16. *CA84(16): 106754y Mixed epoxy resin-mixed anhydride adhesive compositions Barie, Walter P., Jr. Gulf Research and Development Co.US 3932343 760113.*
17. *CA94(20): 15032n Thermosetting adhesive Schedlitzki, Dietmar; Fock, Juergen; Wacker, Holer Goldschmidt, Th., A.-G. DE 2926945 810205.*
18. *CA 11910098022: Thermosetting powder coating compositions, curing with quaternary ammonium compounds, and formed articles coated with the cured compositions Bott, Lawrence Lester; Helvey, Max Eugene; Eastman Kodak Co. Pat. PCT Int. Appl., 42 pp. 921210;.*
19. *Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca N.Y., 1953.*
20. *Gillham J.K., Torsional Braid Analysis of Polymer. Chap. Dawkins J. V., Developments in Polymer Characterization-3, ed. Londres, Appl. Sci. 1982.*
21. *Enns J.B. Gillham J.K., Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: modeling the cure behavior of thermosets. Journal of Applied Polymer Science, 1983, vol. 28, n°8, pp. 2567-2591 .*
22. *Pascault J.P., Williams R.J.J., Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. Journal of polymer science. Part B. Polymer physics, 1990, vol. 28, pp.85-95.*
23. *Adabbo H.E., Williams R.J.J., The evolution of thermosetting polymers in a conversion temperature phase diagram. Journal of Applied Polymer Science, 1982, vol. 27, pp. 1327-1334.*
24. *Horie K., Hiura H., Sawada M., Mita I., Kambe H., Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. Journal of Applied Polymer Science, Part A, 1970, vol. 1, n°8, pp. 1357-1372.*
25. *Dusek K., Bleha M., Luaks S., Curing of epoxide resins: model reactions of curing with amines. J. Poly. Sci., Polym. Chem., 1977, vol. 15, pp. 2393-2400 .*

26. Dusek K., Ilavsky M., Lunak S., *Curing of epoxy resins. I- Statistics of curing of diepoxydes with diamines. II-Curing of bisphenol A diglycidyl ether with diamine. J. Poly. Sci., Polym. Symp., 1975, vol. 53, pp. 29-44 .*
27. Riccardi C. C., Adabbo H. E., Williams R. J. J., *Curing reaction of epoxy resins with diamines, Journal of Applied Polymer Science, 1984, vol. 29, pp.2481-2492.*
28. Grillet A.C., Galy J., Pascault J.P., Bardin I., *Effect of the structure of the aromatic curing agent on the cure kinetics of epoxy networks. Polymer, 1991, vol. 32, n° 10, pp. 1885-1891 .*
29. Wang X., Gillham J. K., *Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions:effect on the isothermal time to vitrify. Journal of Applied Polymer Science, 1991, vol. 43, pp. 2267-2277.*
30. Coulaud M., *Rôle des interfaces et interphases dans les assemblages collés. Thèse Doct. D'Etat, INSA de Lyon, 2007, 69 p.*
31. Lin Y. G., Sautereau H., Pascault J.P., *BDMA-catalysed DDA-epoxy resins system temperature and composition effects on curing mechanism. Journal of Applied Polymer Science, 1986, vol. 24, pp. 2171-2184.*
32. J.Galy, Abed Sabra, et J.P Pascault, « *Characterization of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry* , *Polymer Engineering and Science*, 26, 21, 1514-1523, 1986.
33. Stockel R. F., *Dicyandiamide (Cyanoguanidine). J. Chem. Educ.,1969, vol.46, n°6, pp. 391-392.*
34. Zahir S. A., *The mecanism of the cure of epoxyde resins by cyanamide and dicyandiamide. Adv. Org. Coat. Sci.& Technol., 1982, vol. 4, pp. 83-102.*
35. Lin Y. G., *Formation et caractérisation d'un réseau époxyde. Effet renforçant d'une interphase élastomère entre une charge et ce réseau. Thèse Doct. D'Etat, INSA de Lyon, 1985, 217 p. .*
36. Guthner T., Hammer B., *Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones. Journal of Applied Polymer Science, 1993, vol. 50, pp.1453-1459.*
37. Poisson N., *Nouvelles formulations époxy renforcées pour préimprégnation hot-melt reactive, rhéologie, mise en œuvre et propriétés mécaniques, Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, Lyon,1996, 302p.*
38. Son P. N.,Weber C. D., *Some aspects of monouron-accelerated dicyandiamide cure of epoxy résins. Journal of Applied Polymer Science, 1973, vol. 17, n°17, pp. 1305-1313 .*

39. Byrne C. A., Hagnauer G. L., Schneider N. S., *Effects of variation in composition and temperature on the amine cure of an epoxy resin model system. Polym. Comp.*, 1983, vol. 4, pp. 206-213.
40. Fasce D. P., Galante M. J., Williams R. J. J., *Curing of epoxy resins with in situ-generated substituted ureas. Journal of Applied Polymer Science*, 1990, vol. 39, pp. 383-394.
41. Rietsch (F.), Daveloose (D.), Froelich. – *Glass transition temperature of ideal polymeric networks. Polymer* 1976, V. 17, p.859-863.
42. Aklonis J.J, Mac Knight W.J. *Rubber Elasticity. New York : John Wiley*, 1983, p. 102-137.
43. Fisch W., Hofmann W., *reaction mechanisms, chemical structures and changes in properties during the curing of epoxy resins - Plast. Technol.*, August 1961, Vol.8, N°7, p.28-32.
44. Fischer R.F.- *Polyesters from epoxydes and anhydrides - J. Polym. Sci.*, 1960, Vol.44, p.155-172.
45. Tanaka Y., Kakiuchi H.- *Study of epoxy compounds. Part I. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine and alcohols as catalysts -J. Appl.polym. Sci.*, 1968, Vol.7, p. 1063-1081.
46. Tanaka Y., Kakiuchi H., *Tertiary amine catalysed reaction of substituted phenylglycidyl ethers and hexahydrphtalic anhydride. J. Macromol. Chem.*, 1966, Vol. 1, p.307-333.
47. Matejka L., Lovy J., Pokorny S., Boucha K., Dusek K., *Curing epoxy resins with anhydrides model reactions and reaction mechanism. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, Vol. 21, p.2873-2888.
48. Fedtke M., Domaratus K., *Curing of epoxyde resins by anhydrides of carboxylic acids : model reactions. Polym. Bull.*, 1986, Vol.15, p.13-19.
49. Ito M., Hata H., Kamagata K., *Thermal properties of epoxy resin cured with imidazole. J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, Vol.33, p. 1843-1848. .
50. Barton J.M., Shepherd P.M., *The curing reaction of an epoxyde resin with 2-ethyl-4-methylimidazole, a calorimetric study of the kinetics of formation of epoxyde-imidazole adducts, Die Makromol. Chem.*, 1975, Vol. 176, p.919-930.
51. Ricciardi F., Joullie M.M., Romanchick W.A., *Mechanism of imidazole catalysis in the curing of epoxy resins. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1983, Vol. 21, p.1475-1490.

52. Jisova V., *Curing mechanism of epoxydes by imidazoles. J. Appl. Polym. Sci., 1987, Vol.34, p.2547-2558.*
53. Dearlove T.J., *A comparison of some imidazole catalysts as epoxy curing agents. J. Appl. Polym. Sci., 1970, Vol.14, p.1615-1626. .*
54. Heise M.S., Martin G.C, *Mechanism of 2-ethyl-4-methylimidazole in the curing of the diglycidyl ether of bisphenol A., J. Polym. Sci., Part C, Polym. Letters, 1988, Vol.26, p.153-157;.*
55. Galy J., Gulino (D.), Pascault (J.P). – *Study of the mechanism of 1-cyanoguanidine cure of epoxy resins using model compounds. Makromol. Chem., 1987, V. 188, p.7-19.*
56. Bugnicourt Elodie, *Development of sub-micro structured Composites based on an Epoxy matrix and Pyrogenic silica. Thèse Doct. D'Etat, INSA de Lyon, 2005, 203 p.*
57. Winter, Chambon, *Polymer Bulletin 1985, 13, 499.*
58. B. S. Chiou, S. R. Raghavan, S. A. Khan, *Macromolecules 2001, 34, 4526-4533.*
59. Shimbo M, Nishitani N, Takahana T. *Journal of applied Polymer Science, vol. 29, p1709-1721, 1984.*
60. P Perret, J.F Gerard, B Chabert . *A new method to study the fiber-matrix interface in unidirectional composite materials: Application for carbon fiber-epoxy composites. Polymer Testing, Volume 7, Issue 6 , Pages 405-418, 1987.*
61. V.V. Verkholantsev. *Surface conditionners. ECJ, 12, 1999.*
62. Won Yong-Gu. *Influence de la structure de réseaux époxydes modèles sur les propriétés volumétriques, mécaniques et viscoélastiques. Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, 1989, 235p.*
63. Richard M Bradley. *Matte stock abrasion. American Ink Maker, vol 76, n°4, avril 1998.*
64. Richard M Bradley. *Caroll scientific Inc. Matte stock abrasion. Verfkroniek, Juin 1998.*
65. J.R. Carroll, R.M. Bradley, A.I. Kalmikoff. *Using waxes and polymers to improve coatings properties. Eu. Ink Maker, 8, vol 184, 1994.*
66. S. Saïdi, F. Guittard, S. Geribaldi. *Polymère contre graffiti. L'actualité chimique, p3-14, mars 2001.*
67. M. Sangermano, R. Bongiovanni, G. Malucelli, A. Priola, A. Pollicino, A. Recca. *Fluorinated Epoxides as Surface Modifying Agents of UV-Curable Systems. Journal of Applied Science. Vol 89, p1524-1529, 2003.*

68. Höpken J., Möller M., "Low Surface Energy Polystyrene". *Macromolecules*, 1992, Vol. 25, pp. 1461-1467.

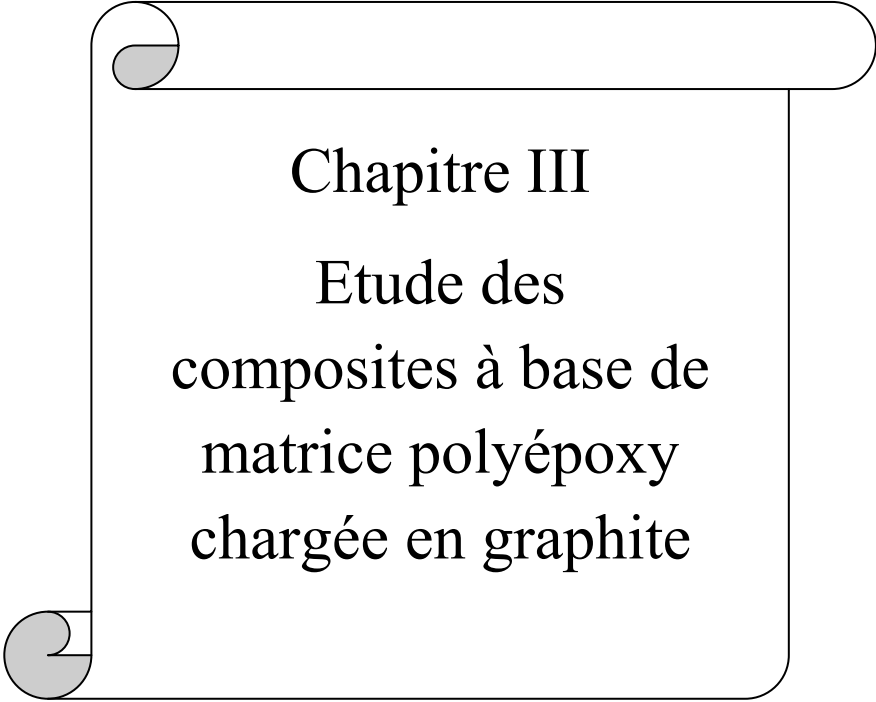
69. Chan R.K.S. "Surface Tension of Fluoropolymers. I-London Dispersion Term". *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, Vol. 32, n°3, pp. 492-498.

70. Girodet L., *Propriétés de surface des polyuréthanes. Contrôle de l'énergie de surface par introduction de tensio-actifs. Thèse de Doctorat de l'INSA de Lyon, Lyon, 1993, 237p.*

71. C. Jiang, P. Oldring, L. Castle, P. Cooke, J.T. Guthrie. *The effect of slip agents on the characteristics and properties of epoxy-phenolic can coating. J. Coat. Technol. Res.*, 6 (1), p99-106, 2009.

72. Renondeau H. *Additifs pour vernis de boites alimentaires en aluminium. DEA de Matériaux Polymères et Composites. Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, Villeurbanne, 46p.*

73. L.A. Miccio, R. Liano, W.H. Schreiner, P.E. Montemartini, P.A. Oyanguren. *Partially fluorinated polymer networks : Surface and tribological properties. Polymer*, 51, p6219-6226, 2010.



Chapitre III

Etude des
composites à base de
matrice polyépoxy
chargée en graphite

CHAPITRE III: ETUDE DES COMPOSITES A BASE DE MATRICE POLYEPOXY CHARGEE EN GRAPHITE

Introduction.....	119
I. Propriétés chemiorhéologiques des matériaux composites -Influence du taux de graphite.....	120
I.1. Composites étudiés - Nomenclature adoptée.....	120
I.2. Etude de la réactivité par DSC : Influence du taux de charge.....	121
I.3. Temps de gel.....	121
I.4. Viscosité	123
II. Comportement thermomécanique des matériaux composites.....	125
II.1. Mise en œuvre des matériaux composites	125
II.2. Exothermie de réaction	125
II.3. Influence du cycle de réticulation sur les propriétés viscoélastiques des matrices à l'état solide	126
II.4. Comportement viscoélastique des réseaux DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA fortement chargés en graphite.....	128
II.5. Comportement mécanique statique des matériaux composites	130
II.5.1. Influence de la température sur les propriétés mécaniques du matériau composite à base de DDA.....	130
II.5.2. Influence de la structure chimique du durcisseur	132
II.6. Mesure du coefficient de dilatation	133
II.6.1. Influence du graphite.....	134
II.6.2. Influence de la structure chimique du durcisseur.....	137
III. Etude des propriétés de surface des plaques composites – influence du graphite	137
Conclusion.....	139
Références bibliographiques du chapitre III.....	140

Introduction

L'objectif de notre étude consiste à mettre au point un matériau thermodurcissable à base de formulation époxyde solide (permettant de contrôler la chimie et plus particulièrement sa réactivité mais aussi son association avec des charges) et de charges graphitiques⁽¹⁻¹⁰⁾, permettant la mise en œuvre à fort taux en graphite et compatible avec une utilisation industrielle pour les plaques bipolaires de pile à combustible.

De nombreux paramètres tels que la nature des charges, la fraction massique de celles-ci et les conditions de formulation et de mise en œuvre permettent de moduler les propriétés du matériau et de répondre aux principales spécifications.

Le choix du projet s'est orienté vers les charges graphitiques notamment pour leurs propriétés de haute conductivité électrique et pour éviter tout problème de corrosion. Afin d'atteindre les niveaux de conductivité électrique requis pour une application plaque bipolaire (de l'ordre de 100 S/cm), des taux de graphite supérieurs à 80% sont nécessaires⁽¹¹⁾.

Dans le chapitre précédent, nous avons effectué une étude comparative de deux matrices époxy non chargées. La première est à base de prépolymère époxy appelé DGEBA et de dicyandiamide (DDA) comme durcisseur. L'autre formulation étudiée est constituée de DGEBA et de durcisseur : le 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA).

Dans ce chapitre, nous étudierons plus particulièrement l'effet de l'ajout de graphite et des conditions de mise en œuvre (cycle de polymérisation, etc.) sur les propriétés chemiorhéologiques (temps de gel, viscosité), physiques (comportement thermique et thermomécanique) et de surface (détermination du caractère hydrophobe).

I. Propriétés chemiorhéologiques des matériaux composites - Influence du taux de graphite

I.1. Composites étudiés - Nomenclature adoptée

Des matériaux composites ayant un taux massique de graphite variable (de 0 à 85%) ont été préparés. Le graphite sous forme de poudre est ajouté au système D₅₁₀DU, D₅₁₀B_{22,5}Z₁ ou R (prépolymère époxy sans durcisseur ni catalyseur) puis mélangé manuellement. Tous les matériaux ont été réalisés à partir du prépolymère DGEBA d'ee égal à 510 g/eq.

Nous opterons pour la nomenclature suivante pour les différentes matrices étudiées :

Formulation	DGEBA EEW (g/eq)	Durcisseur		Catalyseur		Graphite
		Type	Taux (pcr)	Type	Taux (pcr)	% massique
D ₅₁₀ DUG ₀	510	DDA	2,55	urée	1	0
D ₅₁₀ DUG ₁₀						10
D ₅₁₀ DUG ₂₀						20
D ₅₁₀ DUG ₅₀						50
D ₅₁₀ DUG ₈₅						85
D ₅₁₀ G ₀		-	-	-	-	0
D ₅₁₀ G ₆₀		-	-	-	-	60
D ₅₁₀ G ₈₅		-	-	-	-	85
D ₅₁₀ B _{22,5} Z ₁ G ₀		BTDA	22,1	ZnAcAc	1	0
D ₅₁₀ B _{22,5} Z ₁ G ₈₅						85

I.2. Etude de la réactivité par DSC : Influence du taux de charge

Nous avons utilisé les techniques du microcalorimétrie différentiel (DSC) pour la caractérisation physicochimique des réseaux D₅₁₀DUG₀ et D₅₁₀DUG₅₀.

Les valeurs de l'enthalpie de la masse totale de l'échantillon (système + graphite), ΔH_1 , de l'enthalpie rapportée à la masse du système (DGEBA –DDA-urée), ΔH_2 , la valeur de la température au maximum du pic, $T^{\circ}\text{max exo}$, et la température de transition vitreuse, $T_{g_{\infty}}$, mesurée lors d'une seconde montée en température sont reportées dans le tableau III-1. Nous ne constatons pas d'influence du graphite sur les valeurs de ΔH , T_{max} et T_g . On peut donc considérer que c'est une charge inerte⁽¹²⁾ et que le mécanisme réactionnel reste inchangé, quelque soit le taux massique de graphite introduit (jusqu'à 50 %). Ceci n'est pas toujours le cas, certaines charges ont un effet catalytique (par exemple la silice pyrogénée qui porte des motifs silanols à sa surface). L'introduction de taux de graphite élevé (supérieur à 50%) ne nous permet pas d'effectuer une analyse en DSC ; le signal devenant très faible et bruité.

MATRICE	T _{g0} (°C)	T°max exo (°C)	ΔH_1 (J/g)	ΔH_2 (J/g)	T _{g∞} (°C)
D ₅₁₀ DUG ₀	33	160	119	119	100
D ₅₁₀ DUG ₅₀	32	166	68	137	100

Tableau III-1 : Caractéristiques physico-chimiques des matériaux composites D₅₁₀DUG₀ et D₅₁₀DUG₅₀.

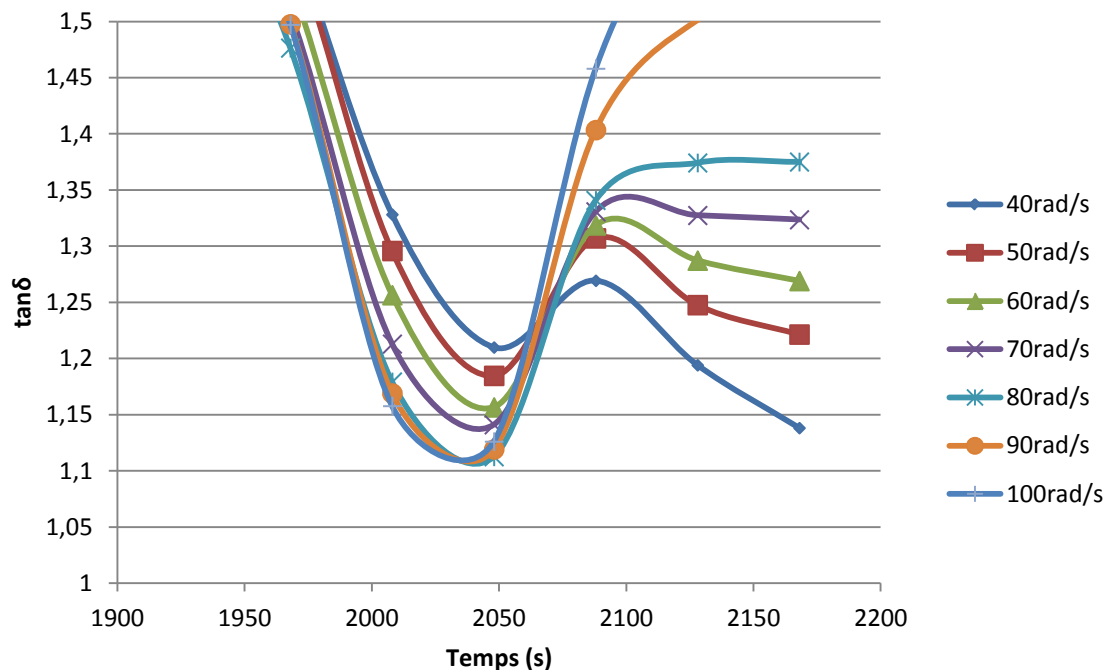
I.3. Temps de gel

Pour étudier le comportement rhéologique des matériaux à l'état fondu, nous avons utilisé un viscosimètre de type Rheometrics Dynamic Analyser (RDA) décrit en annexe. Le protocole pour la mise en œuvre des échantillons et les conditions d'essais sont décrits en II-3 du chapitre II.

Nous avons mesuré les temps de gel à 100°C par un rhéomètre de type RDA pour le système D₅₁₀DU pour différents taux massiques de graphite (0-10-20%). Nous avons ici représenté sur la figure III-1 les variations de $\tan \delta$ en fonction du temps, par mesure multi fréquence, en régime isotherme (100°C) pour le système D₅₁₀DUG₀. Le point d'intersection de toutes les courbes de $\tan(\delta)=f(t)$ donne en abscisse le temps de gel. Ces valeurs pour des taux de charges de 0-10-20% sont de 37-34 et 41 minutes comme indiqué dans le tableau III-2. Nous pouvons considérer que ces valeurs sont similaires étant données les incertitudes liées au temps de mise en place de l'échantillon entre les plateaux du rhéomètre.

Système D ₅₁₀ DU + % graphite	0	10	20
Temps de gel (min)	37	34	41

Tableau III-2 : Temps de gel du système D₅₁₀DU pour différents taux de graphite (0-10-20%) mesurés à 100°C.



Nous n'observons donc pas de variation du temps de gel lors de l'introduction de taux de graphique croissant. Ce n'est pas étonnant, comme nous l'avons observé en DSC, le graphite se comporte comme une charge inerte⁽¹²⁾ quelque soit le taux massique de graphite

introduit.

I.4. Viscosité

Cette technique a l'intérêt de permettre une mesure de la viscosité en dynamique. Le protocole pour la mise en œuvre des échantillons et les conditions d'essais sont décrits en II-3 du chapitre II. Les mesures ont été faites avec une vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} .

L'évolution de la viscosité en fonction du temps a été étudiée pour différentes fractions massiques de graphite introduites dans le prépolymère DGEBA ($ee = 510\text{g/ee}$).

Différentes fractions massiques de graphite ont été introduites (0%, 60%, 85%) et étudiées à plusieurs températures : 80°C , 100°C , 140°C et 180°C . Nous avons suivi ainsi le comportement rhéologique du mélange. La DGEBA est indiquée en référence.

La réalisation de telles mesures n'est pas aisée car le choix de la déformation doit être effectué avec une grande précision. Le domaine linéaire étant très court (lors de l'introduction de charges $>50\%$), il est très important de tester celui-ci par un balayage en déformation afin de choisir une déformation adéquate. La fréquence choisie pour les mesures est de 1 rad/s .

Les résultats sont portés dans le tableau III-3. Nous constatons que l'introduction de charge en quantité importante (60% et 85%) entraîne des viscosités très élevées, qui varient entre 10^6 et 10^7 Pa.s . Ainsi à $T = 100^\circ\text{C}$, la viscosité passe de 10 Pa.s pour la DGEBA à $7.8 \cdot 10^6 \text{ Pa.s}$ lorsque l'on ajoute 60 % de graphite, et à $1.57 \cdot 10^7 \text{ Pa.s}$ lorsque l'on ajoute 85 % de graphite. Rappelons que c'est cette dernière valeur qui conduit aux performances de conductivité nécessaire pour les plaques bipolaires. Ces mesures ont été réalisées sans durcisseur, ni catalyseur. Le système est donc stable chimiquement, ce qui permet de s'affranchir d'une évolution de la viscosité qui serait liée à la réaction chimique de réticulation. Par ailleurs on considère que l'ajout de 2.5 pcr de poudre de DDA et de 0.5 pcr de poudre de catalyseur ne va pas modifier significativement les mesures reportées ci-dessous. Ces mesures sont donc utiles pour savoir quelle va être la viscosité du mélange lors des étapes de mise en œuvre des plaques par thermo-compression mais aussi ultérieurement par injection.

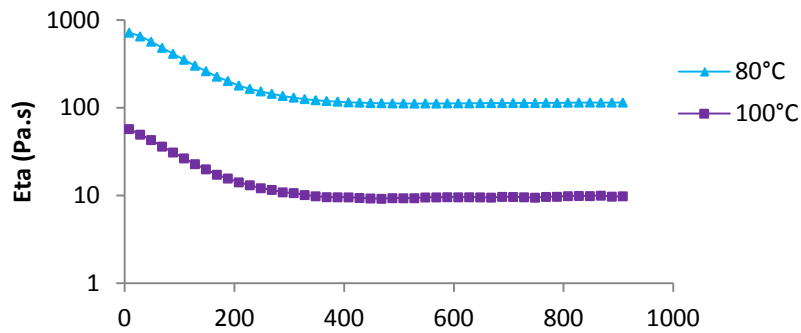


Figure III-2 : Evolution de la viscosité du prépolymère D₅₁₀G₀ en fonction du temps pour différentes températures.

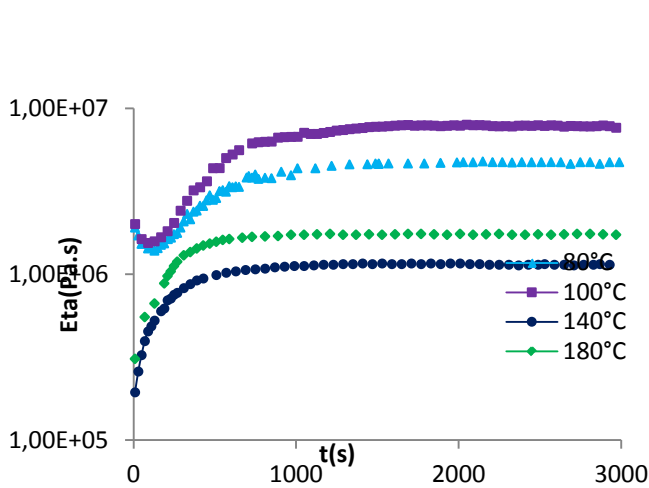


Figure III-3 : Evolution de la viscosité du prépolymère chargé D₅₁₀G₆₀ en fonction du temps pour différentes températures.

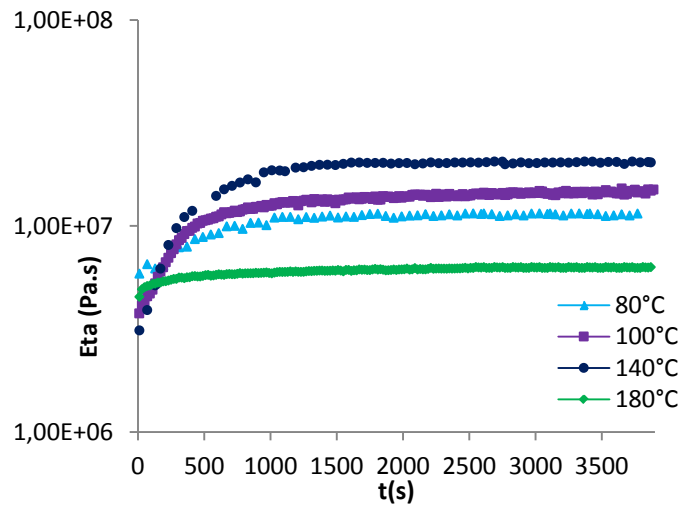


Figure III-4 : Evolution de la viscosité du prépolymère chargé D₅₁₀G₈₅ en fonction du temps pour différentes températures.

Formulation	Shear rate (s ⁻¹)	η (Pa.s) 80°C	η (Pa.s) 100°C	η (Pa.s) 140°C	η (Pa.s) 180°C
D ₅₁₀ G ₀	1	113	10		
D ₅₁₀ G ₆₀		4,7 ^{E6}	7,8 ^{E6}	1,15 ^{E6}	1,75 ^{E6}
D ₅₁₀ G ₈₅		1,15 ^{E7}	1,57 ^{E7}	2,06 ^{E7}	6,3 ^{E6}

Tableau III-3. Caractéristiques viscoélastiques des différents mélanges DGEBA/graphite.

II. Comportement thermomécanique des matériaux composites

II.1. Mise en œuvre des matériaux composites

Le mode opératoire suivi pour préparer les plaques des composites matrices – graphite est le même que précédemment décrit (III-1 du chapitre II). Nous avons étudié les matrices à base de DDA et de BTDA, auxquelles un pourcentage de graphite (jusqu'à 85% massique) a été rajoutée.

II.2. Exothermie de réaction

Nous avons suivi l'évolution de la température au centre du moule au cours de la polymérisation du système D₅₁₀DU, en insérant un thermocouple afin de savoir si la chaleur produite par la réaction époxy-amine conduit à une élévation de température au sein du matériau. En effet, il est connu que les formulations à base de DDA peuvent « s'emballer ». La consigne de température est de 180°C. Nous avons porté figure III-5 l'évolution du maximum de température atteinte dans le moule pour les composites chargés à 0%, 50% et 85% de graphite.

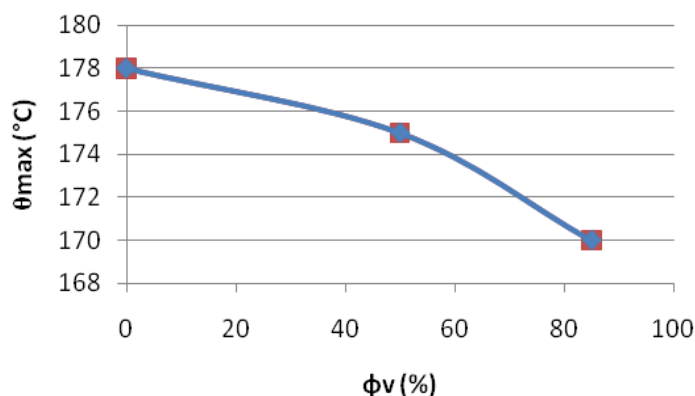


Figure III-5 : Evolution du maximum de la température θ_{max} dans le moule en fonction du taux de graphite ϕ_v .

La présence du graphite affecte légèrement l'exothermie du système DGEBA-DDA. Nous constatons que l'introduction du graphite entraîne une légère diminution de la température θ_{max} . Cet effet peut être attribué d'une part au fait que la masse du système réactif

diminue lorsque le taux massique de graphite augmente. Cette donnée devra être prise en compte pour le choix du cycle de réticulation.

II.3. Influence du cycle de réticulation sur les propriétés viscoélastiques des matrices à l'état solide

Nous avons analysé la matrice D₅₁₀DUG₈₅ réticulée selon différents cycles de réticulation :

- 1 h à 100°C suivie d'une post-réticulation 1h à 180°C
- 1h à 140°C suivie d'une post-réticulation de 1 h à 180 °C
- 30 minutes à 180°C sans post-réticulation (cycle industriel)

Les évolutions de G' et $\tan \delta$ des trois composites avec la température sont portées sur la figure III-6.

La transition α sera caractérisée par la température T_α , au maximum du pic $\tan \delta$ et son amplitude h_α . L'état caoutchoutique du réseau sera alors caractérisé par le module au plateau caoutchoutique G'_c , relevé à $T=200^\circ\text{C}$. Nous avons choisi un relevé à 200°C car celui-ci doit se faire au « plateau caoutchoutique », qui est la zone, à température supérieure à T_g , où le module est stable. L'état vitreux du réseau sera quand à lui caractérisé par le module G'_v à $T=50^\circ\text{C}$. Ces différentes caractéristiques pour les trois matrices sont portées sur le tableau III-4.

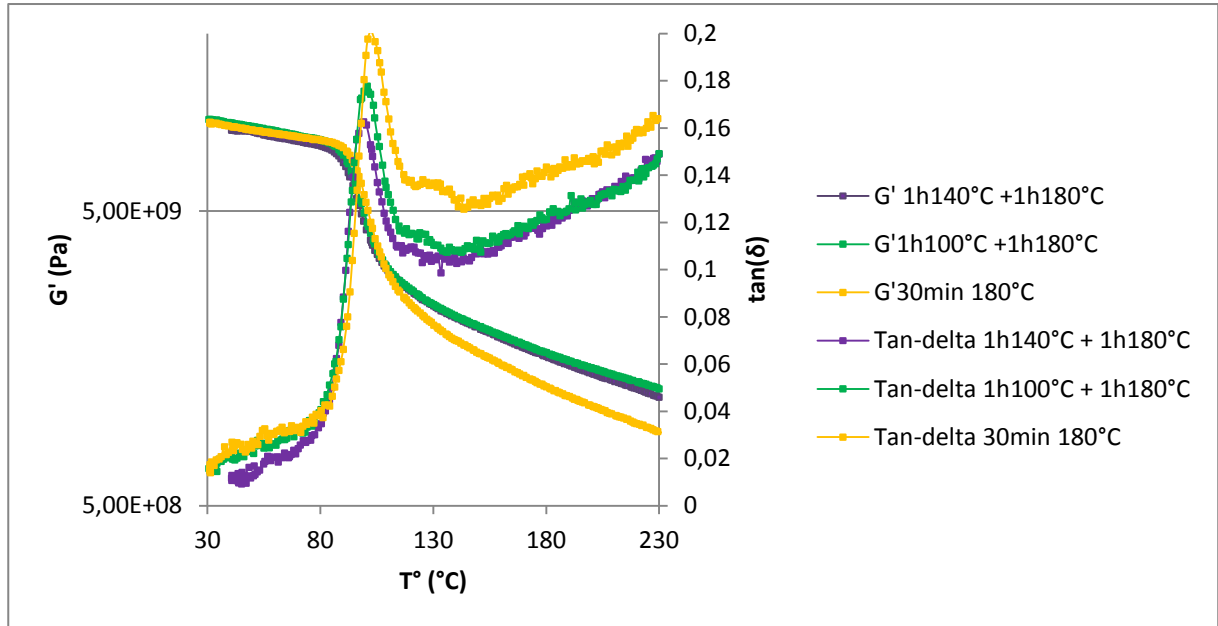


Figure III-6 : Evolution du module G' et de l'amortissement $\tan\delta$ avec la température à 1Hz pour les composites $D_{510}DUG_{85}$ à différents cycles de réticulation.

Formulation	Cycle de réticulation	T_α (°C)	h_α	G'_c (Gpa)	G'_v (Gpa)	Densité (g.cm ⁻³)
$D_{510}DUG_{85}$	30min 180°C	102	0,21	1,09	9,41	1,88
	1h100°C + 1h180°C	101	0,18	1,47	9,65	1,87
	1h140°C + 1h180°C	99	0,16	1,41	9,29	1,88

Tableau III-4 : Caractéristiques des spectres viscoélastiques dans la zone de transition α pour le composite $D_{510}DUG_{85}$ à différents cycles de réticulation.

La transition α est associée à la transition vitreuse du réseau, donc à des mouvements moléculaires coordonnés de grande amplitude.

A la fréquence de 1Hz, nous observons que T_α est équivalent à T_g déterminée en microcalorimétrie différentielle (DSC, onset point). Nous n'observons pas de variation

significative de T_{α} en fonction du cycle de réticulation. Ces résultats sont à priori inattendus. En effet, la spécificité du système DGEBA –DDA est de présenter un mécanisme de polymérisation dépendant du cycle thermique de polymérisation. D'après LIN¹³ pour des pré-réticulations à basse température (100°C), la RMN ¹³C confirme la prépondérance de la réaction d'éthérification et donc la densification du réseau par introduction de nœuds supplémentaires qui devrait se caractériser par la T_{α} la plus élevée. L'effet de la température est ici moins marqué car la présence des charges en quantité importante limite l'effet de l'exothermie de la réaction, c'est ce que nous avons également observé dans l'étude précédente.

Le module de cisaillement ne semble pas être affecté non plus par le cycle de réticulation. Nous pouvons retenir qu'il reste supérieur à 10^9 Pa après la température de transition T_{α} . Cette valeur reste élevée et est dû au taux très élevé de charges, reflet d'un matériau très rigide, caractéristique importante étant donné l'application industrielle visée. C'est également ce qu'ont observé plusieurs auteurs ⁽¹⁴⁻²³⁾ sur des études traitant de composites à charges particulières de différentes natures.

II.4. Comportement viscoélastique des réseaux DGEBA-DDA et DGEBA-BTDA fortement chargés en graphite

La figure III-7 présente l'évolution de G' et $\tan\delta$ en fonction de la température pour les deux systèmes $D_{510}DUG_{85}$ réticulé 30 minutes à 180°C et $D_{510}B_{22,5}Z_1G_{85}$ réticulé 30 minutes à 220°C.

Les différentes caractéristiques de ces spectres sont portées dans le tableau III-5.

Nous constatons une valeur de T_{α} de 149°C pour la matrice $D_{510}B_{22,5}Z_1G_{85}$ et 102°C pour la matrice $D_{510}DUG_{85}$. Cette valeur plus élevée pour le système DGEBA-BTDA-ZnAcAc est liée à la structure chimique du durcisseur qui est beaucoup plus rigide que le DDA.

Nous constatons de même que h_{α} caractérisant l'amplitude des mouvements moléculaires est plus faible pour le réseau $D_{510}B_{22,5}Z_1G_{85}$. Le matériau étant plus rigide (G' plus élevé), la mobilité des segments de chaîne est ainsi réduite. Le tableau III-5 confirme

également cet effet par la valeur de G'_c qui reste supérieure à 1 GPa et est plus élevée pour le système DGEBA-BTDA-ZnAcAc chargé que pour le système $D_{510}DUG_{85}$. Rappelons que cette différence de comportement (T_g et module au plateau caoutchoutique) a déjà été observée sur les matrices non chargées.

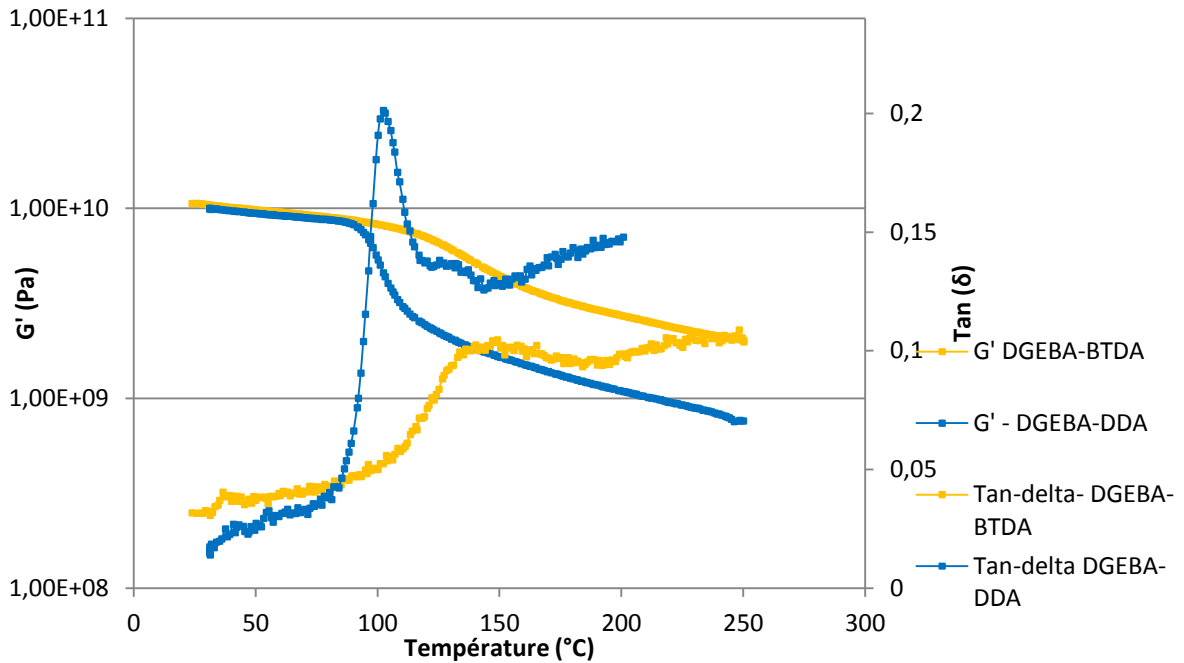


Figure III-7 : Evolution du module G' et de l'amortissement $\tan\delta$ avec la température à 1Hz pour les composites chargés $D_{510}DUG_{85}$ et $D_{510}B_{22,5}Z_1G_{85}$.

Cycle de réticulation	Formulation	$T\alpha$ (°C)	$h\alpha$	G'_c (Mpa)	G'_v (Gpa)	Densité (g.cm ⁻³)
30 min à 180°C	$D_{510}DUG_{85}$	102	0,2	1,09	9,41	1,88
30min à 220°C	$D_{510}B_{22,5}Z_1G_{85}$	149	0,1	2,72	9,84	1,86

Tableau III-5 : Caractéristiques des spectres viscoélastiques pour les composites chargés $D_{510}DUG_{85}$ et $D_{510}B_{22,5}Z_1G_{85}$.

II.5. Comportement mécanique statique des matériaux composites

II.5.1. Influence de la température sur les propriétés mécaniques du matériau composite à base de DDA.

Lors d'un essai de flexion trois points, l'éprouvette est sollicitée en traction-compression selon la norme ISO 178 :2001 (F). Les dimensions de l'échantillon sont $64*3*10 \text{ mm}^3$, la distance entre les appuis est 55 mm, la vitesse de déformation appliquée est de 2 mm/min. Les mesures ont été réalisées à 25°C (température ambiante), à 80°C et 120 °C pour les composites chargés D₅₁₀DUG₈₅. Nous n'avons pas jugé utile d'effectuer les essais avec le composite D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅ à 80 et 120°C. En effet, sa température de transition vitreuse étant de 149°C, son comportement viscoélastique ne sera pas modifié à ces températures.

Les courbes contrainte-déformation (flèche) sont enregistrées (figure III-8). On peut alors calculer le module de flexion, la contrainte à rupture σ_R , la flèche à la rupture et l'énergie de rupture (aire sous la courbe). Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau III-6.

Nous constatons que la flèche à rupture augmente avec la température et notamment lors du passage de 80°C à 120°C, alors que le module et la force à rupture diminuent. Le matériau devient ainsi plus ductile. Rappelons que la T_g mesurée en DSC pour ce polymère est de 100°C. Or, lorsqu'un polymère dépasse sa T_g , les segments moléculaires récupèrent leur mobilité et le réseau réticulé passe à l'état caoutchoutique.

Cette ductilité est souhaitable pour augmenter la ténacité des composites. Toutefois, elle a également tendance à diminuer le module élastique.

Caractéristiques	Températures		
	25°C	80°C	120°C
Energie à rupture (J/mm ²)	0,0008 ±0,0001	0,00096 ±0,00007	0,00077 ±0,00005
Flèche à rupture (mm)	0,6 ±0,1	0,9 ±0,04	1,8 ±0,1
Contrainte à rupture (MPa)	51 ±4	49 ±4	29 ±2
Force à rupture (N)	60 ±3	51 ±2	20±1
Module (GPa)	24 ±1	12±0,4	2±0,1

Tableau III-6 – Caractéristiques en flexion trois points du composite D₅₁₀DUG₈₅ à différentes températures (25°C-80°C-120°C).

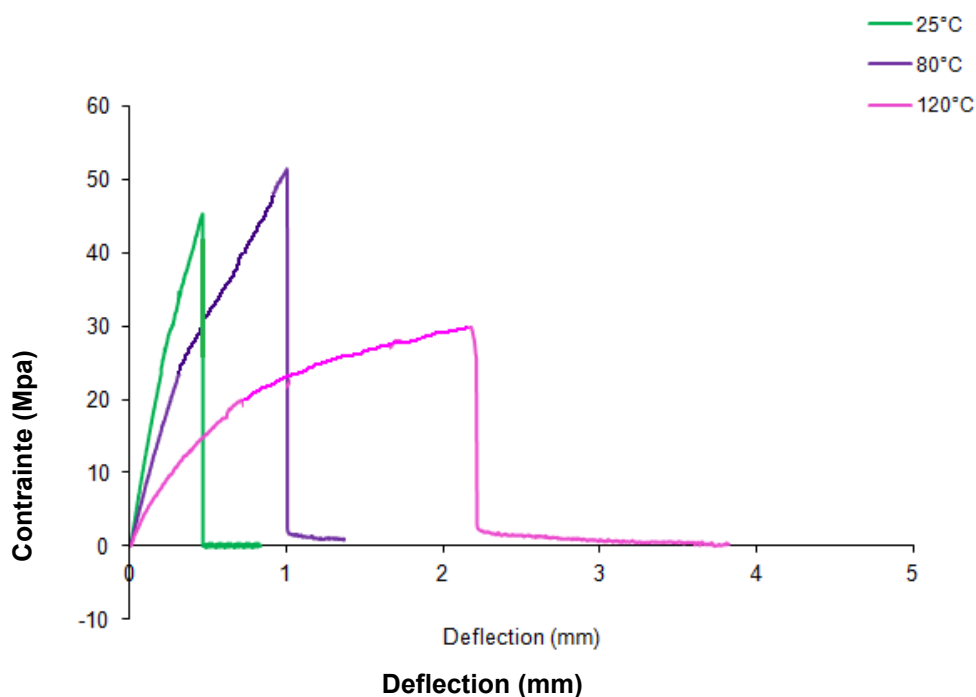


Figure III-8 : Evolution de la contrainte en flexion 3 points en fonction de la flèche à rupture pour le composite D510DUG85 à différentes températures (25°C-80°C-120°C)

II.5.2. Influence de la structure chimique du durcisseur

Des essais en flexion 3 points ont été réalisés sur des échantillons de même dimension que précédemment à 25°C. Les différentes caractéristiques mécaniques des matrices D₅₁₀DU, D₅₁₀B_{22,5}Z₁, D₅₁₀DUG₈₅ et D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅ sont reportées dans le tableau III-7. La figure III-9 présente l'évolution de la contrainte en fonction de la flèche à la rupture pour les deux composites.

Caractéristiques	Matrices sans graphite		Matrices avec 85% massique de graphite	
	D ₅₁₀ DU	D ₅₁₀ B _{22,5} Z ₁	D ₅₁₀ DUG ₈₅	D ₅₁₀ B _{22,5} Z ₁ G ₈₅
Energie à rupture (J/mm ²)	0,00510 ±0,00005	0,006 ±0,002	0,0008 ±0,0001	0,0006 ±0,00003
Flèche à rupture (mm)	3,7±0,4	4,2 ±0,4	0,6 ±0,1	0,6±0,1
Contrainte maximale (MPa)	64,6±2,5	64,1 ±3,7	50,6 ±3,8	43,8 ±1,1
Force à rupture (N)	65,9±2,3	97,8 ±8,4	59,6 ±3,2	53,7 ±1,3
Module (GPa)	2,7±0,05	3,4 ±0,1	24 ±0,9	23 ±2,7

Tableau III-7 – Caractéristiques en flexion trois points des formulations D₅₁₀DU, D₅₁₀B_{22,5}Z₁, D₅₁₀DUG₈₅ et D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅ à 25°C

Nous constatons des valeurs très proches des allongements à la rupture (0,6 mm) ainsi que des modules pour les deux composites (24 GPa pour D₅₁₀DUG₈₅ et 23 GPa pour D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅). Nous aurions pu nous attendre à un module plus élevé pour le composite D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅ étant donné la rigidité de la structure chimique du BTDA par rapport au DDA. Il semblerait que l'effet du graphite domine la réponse viscoélastique apportée par la matrice.

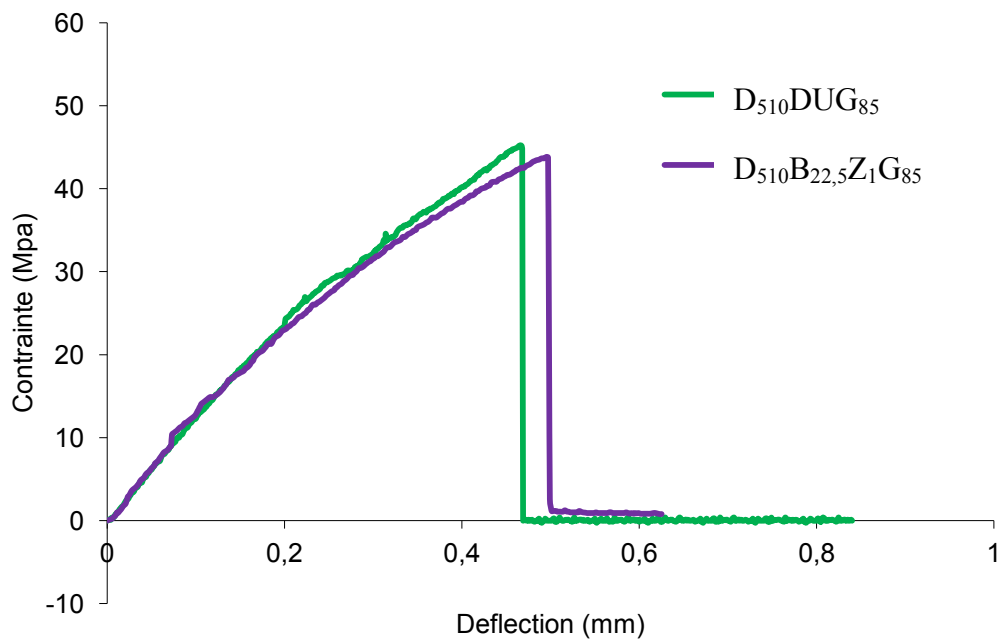


Figure III-9 : Evolution de la contrainte en flexion 3 points en fonction de la flèche à rupture pour le composite D₅₁₀DUG₈₅ et D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅ à 25°C

Nous observons aussi une forte diminution de l'allongement à la rupture entre la matrice D₅₁₀DU sans graphite et avec graphite (diminution de 3,7mm à 0,6mm) ainsi qu'une faible diminution de la force à rupture (tableau III-7). La tendance accentuée pour le réseau D₅₁₀B_{22,5}Z₁ avec une diminution de la force à rupture de 97,8 MPa à 53,7Mpa lorsque le taux de graphite augmente. Ce phénomène a également observé par Xiao, Russameeden et Blunk^{3,9,25}. En effet, ces auteurs ont constaté que l'ajout de charges entraîne une augmentation de la porosité du matériau rendant celui-ci plus fragile. Néanmoins, nous constatons une augmentation du module avec le taux de graphite (2,7 et 24 GPa pour les réseaux D₅₁₀DU, D₅₁₀DUG₈₅ et 3,4 et 23 GPa pour les systèmes D₅₁₀B_{22,5}Z₁, D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅) et par conséquent une augmentation de la rigidité du matériau, comme attendu.

II.6. Mesure du coefficient de dilatation

Nous avons mesuré les coefficients de dilatation des systèmes réticulés sans charge D₅₁₀DU et D₅₁₀B_{22,5}Z₁ (chapitre II) et des systèmes avec 85% de graphite D₅₁₀DUG₈₅ et

$D_{510}B_{22,5}Z_1G_{85}$ afin de se rendre compte de l'effet du graphite sur la variation du coefficient de dilatation et de comparer les deux composites entre eux.

II.6.1. Influence du graphite

Des plaques de dimension $50*50*3 \text{ mm}^3$ ont été moulées par thermo compression. Le cycle thermique appliqué est 1h à 120°C + 1h à 180°C pour la formulation $D_{510}DU$ et de 30 min à 180°C pour la formulation $D_{510}DUG_{85}$. Concernant les matériaux à base de BTDA ($D_{510}B_{22,5}Z_1$, et $D_{510}B_{22,5}Z_1G_{85}$) le cycle de réticulation est de 30 min à 220°C .

La mesure du coefficient de dilatation a été faite dans les mêmes conditions que celles mentionnées en II-4-1 du chapitre II et en annexe.

Les valeurs des coefficients de dilatation pour les différentes formulations avant et après la température de transition vitreuse suivant les deux directions X et Y sont présentés dans le tableau III-8. Les figures III-11 et III-12 présentent les thermogrammes suivant l'axe de déformation Y.

Faces en contact avec le moule

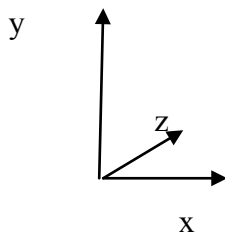
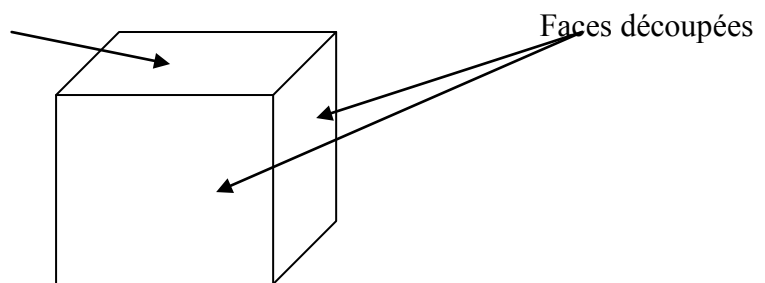


Figure III-10 : échantillon découpé

Formulation	Y ($\times 10^{-6}$) ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)		X ($\times 10^{-6}$) ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	
	α_v	α_c	α_v	α_c
D ₅₁₀ DU	77,67	193,58	72,78	193,98
D ₅₁₀ DUG ₈₅	27,77	171,45	8,42	17,42
D ₅₁₀ B _{22,5} Z ₁	72,09	203,62	71,37	205,8
D ₅₁₀ B _{22,5} Z ₁ G ₈₅	31,59	158,6	6,8	14,3

Tableau III-8 : Valeurs des coefficients de dilatation des matrices chargées à 85% de graphite.

α_v : coefficient de dilatation avant la température de transition vitreuse

α_c : coefficient de dilatation après la température de transition vitreuse

Nous constatons que les coefficients de dilatation mesurés sont plus faibles pour les systèmes chargés ; toutefois nous observons une variation importante de ceux-ci d'une direction à l'autre. En effet, le graphite joue donc un rôle important compte tenu de sa structuration au sein du polymère. Les charges lamellaires qui constituent le graphite auront tendance à s'empiler. Le coefficient de dilatation varie suivant la direction, à savoir si celle-ci est parallèle ou perpendiculaire aux charges. Dans la direction Y, le comportement est représentatif de la matrice époxy avec un changement de α très marqué au passage de T_g ; puisque la valeur à l'état caoutchoutique est d'environ 6 fois plus élevée. En revanche dans la direction X, la valeur obtenue à l'état vitreux est plus faible, et elle augmente peu à l'état caoutchoutique. Ce phénomène a également été observé par Jons et Garden²⁶.

Figure III-11 : Thermogramme du système (DGEBA-DDA-urée) chargé à 85% de graphite D₅₁₀DUG₈₅.

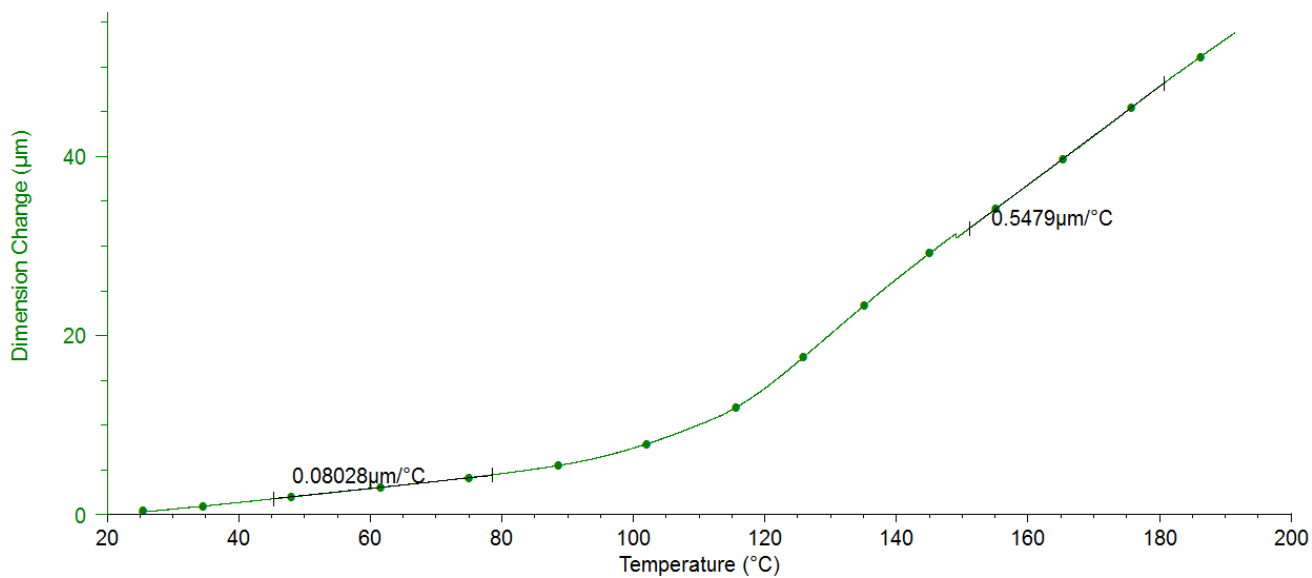
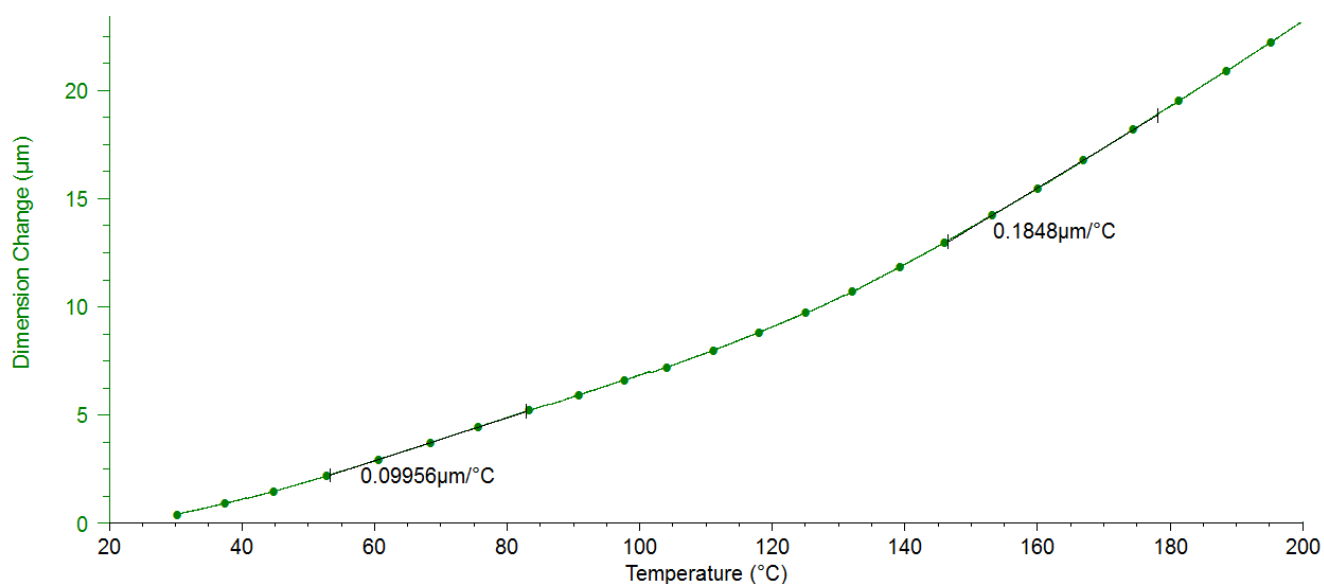


Figure III-12 : Thermogramme du système (DGEBA-BTDA-ZnAcAc) chargé à 85% de graphite D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅.



II.6.2. Influence de la structure chimique du durcisseur

Nous avons ensuite comparé les coefficients de dilatation en fonction de la matrice du durcisseur, D₅₁₀DUG₈₅ et D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅ mesurés suivant l'axe x et y. Les valeurs des coefficients de dilatation de ces deux matrices avant et après la température de transition vitreuse sont reportées dans le tableau II-5.

Nous constatons une valeur plus faible de α_c pour la formulation chargée à base de BTDA. Nous savons que la dilatation thermique des matériaux est inversement proportionnelle à leur rigidité. Or nous avons vu que la rigidité de la structure chimique du BTDA conduit à des réseaux tridimensionnels fortement réticulés. Ceci pourrait expliquer la différence de α_c entre les deux matrices. Toutefois, cette tendance n'est pas vraiment marquée pour les deux systèmes non chargés.

III. Etude des propriétés de surface des plaques composites – influence du graphite

L'objectif est de mettre en évidence l'influence du graphite sur les propriétés hydrophobes du composite afin d'évaluer le degré d'adhérence de la plaque composite vis-à-vis du moule métallique, lors de la mise en œuvre de celles-ci. Cette évaluation sera faite concrètement par une mesure du mouillage de la surface de la plaque composite par l'eau (angle de contact). Les conditions expérimentales ont été décrites précédemment.

Nous avons ainsi testé les différents matériaux : D₅₁₀DU - D₅₁₀DUG₈₅ - D₅₁₀B_{22,5}Z₁ - D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅. Les cycles de réticulation sont les mêmes que ceux appliqués précédemment.

Le tableau III-9 rapporte les différentes valeurs des angles de mouillage et d'hystérésis obtenus par la méthode d'Owens-Keable.

	Angle de contact (°) MOUILLAGE	Angle de contact (°) HYSTERESIS
Réseau époxy D ₅₁₀ DU	93±3	68±5
Composite D ₅₁₀ DUG ₈₅	120±5	89±7
Réseau époxy D ₅₁₀ B _{22,5} Z ₁	113±3	82±6
Composite D ₅₁₀ B _{22,5} Z ₁ G ₈₅	125±5	91±5

Tableau III-9: Angles de contact par mouillage et hystérésis des composites et additifs organiques

Tout d'abord, nous remarquons un écart assez important de l'angle de contact entre la matrice D₅₁₀DU avec et sans graphite, l'angle de mouillage passe de 93 ° à 120 °. Cela signifie que le graphite modifie significativement la surface. Ces résultats sont cohérents avec ceux parus dans la littérature⁽²⁷⁾. Avec un taux volumique de graphite de 90%, dans un système époxy-amine, les auteurs obtiennent un angle de contact avec l'eau de 118°.

Nous observons également un écart de plus de 10° entre les angles de contact des formulations D₅₁₀B_{22,5}Z₁ et D₅₁₀B_{22,5}Z₁G₈₅. L'écart est ici moins marqué que celui observé entre le système DGEBA/DDA avec et sans graphite étant donné que la valeur de l'angle de contact du réseau D₅₁₀B_{22,5}Z₁ est déjà relativement élevée.

Le graphite augmente ainsi de manière significative les propriétés hydrophobes des matrices à base de DGEBA/DDA ou DGEBA/BTDA. Xiao et al.³ a également observé cet effet avec des nano-feuilles de graphite connues sous le nom de Nanog ajoutées à une matrice à base de poly (sulfure d'arylène). Les auteurs ont ainsi constaté une augmentation de l'angle de contact avec l'eau de près de 20° entre un composite chargé à 20% en masse de Nanog et un composite chargé à 60%.

CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre les différents comportements des matériaux composites en fonction du taux massique de graphique et du cycle thermique de polymérisation.

L'étude chemiorhéologique a mis en évidence l'influence du taux de charge sur la viscosité du système. Nous constatons une viscosité élevée pour les systèmes fortement chargés, point à prendre en compte lors du procédé de transformation.

Nous avons étudié dans une deuxième partie les réseaux composites résultant de la polymérisation DGEBA/BTDA et DGEBA/DDA chargés à 85% massique en graphite. Ces mêmes réseaux ont montré des propriétés physiques comme le module au plateau caoutchoutique, la température de transition T_{α} différentes. Nous constatons ainsi une rigidité plus importante de la part du réseau DGEBA/BTDA qui se caractérise par une température T_{α} plus importante. Toutefois, le module au plateau caoutchoutique semble être dominé par le taux de charge qui est très élevé (85%) pour le composite. Celui-ci est ainsi très proche d'un réseau à l'autre pour les réseaux chargés et reste supérieur à 1 GPa jusqu'à 200°C.

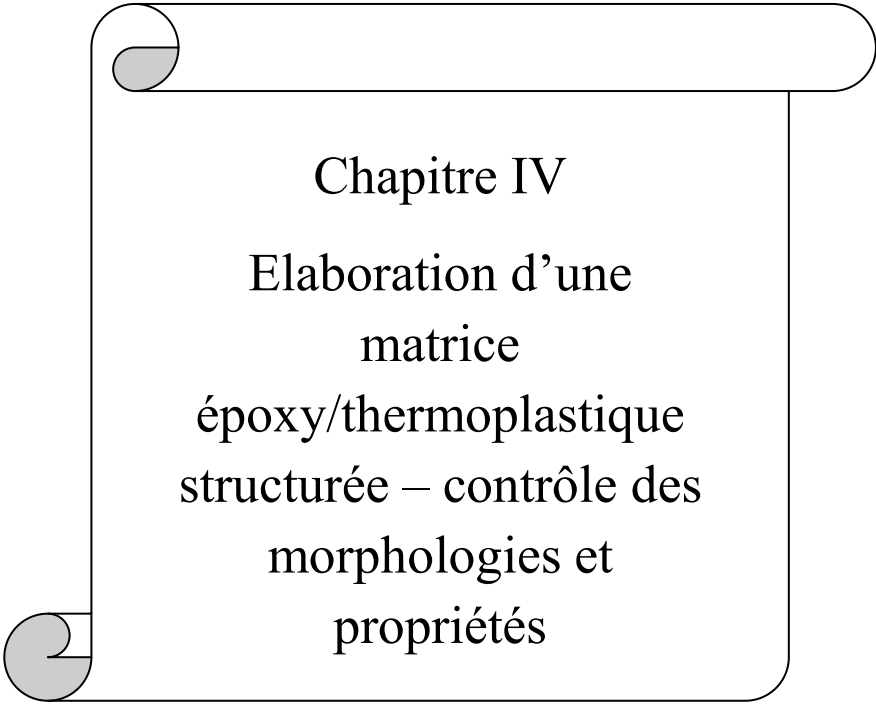
Nous avons également étudié les propriétés thermomécaniques des deux réseaux chargés à travers les coefficients de dilatation. Nous avons étudié ainsi l'influence des charges au sein du composite. Il s'est avéré que le coefficient de dilatation varie suivant la direction, à savoir si celle-ci est parallèle ou perpendiculaire à la direction adoptée par les plans graphitiques.

Une analyse des propriétés hydrophobes de ces matrices a été effectuée par mesure des angles de contact avec l'eau, à la surface des plaques. Il s'est avéré que le graphite a un pouvoir mouillant très important et aura ainsi tendance à augmenter les propriétés hydrophobes du composite.

Références bibliographiques du chapitre III

1. Du, L., Jana, S.C., *Carbon-filled polymer composites bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)*, SPE ANTEC 64, 456-460, 2006.
2. Müller, A., Kauranen, P., von Ganski, A., Hell, B. *Injection moulding of graphite composite bipolar plates*. *Journal of Power Sources*, 154, 467–471, 2006.
3. Xiao, M., Lu, Y., Wang, S.J., Zhao, Y.F., Meng, Y.Z. *Journal of Power Sources* 160, 165-174, 2006.
4. Yan, X. et al. *Performance of PEMFC stack using expanded graphite bipolar plates*. *Journal of Power Sources* 160, 252-257, 2006.
5. J. Huang, D.G. Baird, J.E. McGrath, *J. Power Sources* 150, 110–119, 2005.
6. S. I. Heo, K. S. Oh, J. C. Yun, S. H. Jung, Y. C. Yang, K. S. Han, *Journal of Power Sources*, 171, 396-403, 2007.
7. Hui, C., Hong-bo, L., Li, Y., Jian-xin, L., Li, Y. *Study on the preparation and properties of novolac epoxy/graphite composite bipolar plate for PEMFC*. *International Journal of hydrogen energy*, 35, p3105-3109, 2010.
8. Lee, H.S., Kim H.S., Kim S.G., Ahn S.H. *Evaluation of graphite composite bipolar plate for PEM (proton exchange membrane) fuel cell: Electrical, mechanical, and molding properties*. *Journal of Materials Processing Technology*, 187-188, p425-428, 2007.
9. Russameeden, A., Pumchusak, J. *Preparation of Fiber-Reinforced Electrically Conducting Polypropylene Composites by Wet-Lay Process for Use as Bipolar plates in a proton Exchange Membrane Fuel Cell*. *Journal of metals, Materials and Minerals*, p121-124, 2008.
10. Radhakrishnan, S., Ramanujam, B.T.S., Adhikari, A., Sivaram, S. *High-temperature, polymer-graphite hybrid composites for bipolar plates: Effect of processing conditions on electrical properties*. *Journal of Power Sources*, 163, p702-707, 2007.
11. *Matériaux solide conducteur thermodurcissable - Application aux plaques bipolaires pour pile à combustible*. Programme MatetPro 2008. Agence Nationale de la Recherche, 58p, 2008.
12. http://lecarbhone.com/article.php3?id_article=28
13. Lin Y. G., Sautereau H., Pascault J.P., *BDMA-catalysed DDA-epoxy resins system : temperature and composition effects on curing mechanism*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, vol. 24, pp. 2171-218.

14. Droste D.H., Dibenetto A.T. *The glass transition temperature of filled polymers and its effect on their physical properties. J. Appl. Polym. Sci., vol. 13, p2149-2168, 1969. .*
15. Lewis T.B., Nielson L.E., *Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 14, p1449-1471, 1970.*
16. Galperin I. *Dynamic mechanical properties of a TiO₂. Filled crosslinked epoxy resin from 20-90°. J. Appl. Polym. Sci. , Vol. 11, p1475-1481, 1967.*
17. Migliaresi C. *Viscoelastic Properties of Particulate Reinforced Matrices. The role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composites Materials. p357-368, 1983.*
18. Petrov Z., Stojakovic N. *Study of epoxy resin-filled interaction. Polym. Comp., Vol.9, n°1, p42-50, 1988.*
19. Manson J.A., Chiu E.H., *Permeation of liquid water in a filled epoxy resin. J. Polym. Sci. Symposium, p95-108, 1973. .*
20. Migliaresi C., Nicolais L., Di Benedetto A.T, *Mechanical Properties of glass microsphere-filled composite materials. Polymer Composites, Vol.2, p29-35, 1981.*
21. Howard G.J., Shanks R.A. *Influence of filler particles on the mobility of polymer molecules. Effect of filler type. J. Macromol. Sci. -Phys., p167-176, 1981.*
22. Boluk M.Y., Schreiber P.H., *Interfacial interaction and the properties of filled polymers : I. Dynamic mechanical response. Polym. Compos. p295-301, 1986.*
23. Iisaka K., Shibayama K. *Mechanical Dispersion and interaction in filled polystyrene and polymethylmethacrylate.*
24. Kausch H., Heymans N., Plummer C-J., Decroly P., *propriétés mécaniques et physiques. Presse polytechnique, 2001, vol.14 de traité des matériaux, p.418.*
25. Blunk R., Hassan Abd Elhamid M., Lisi D., Mikhail Y. *Polymeric composite bipolar plates for vehicule applications. Journal of Power Sources, 156, p151-157, 2006.*
26. Jons P-M. Et Garden G-K., *Les propriétés des revêtements lamellaires bitumineux, Institut de recherche en construction du CNRS, 1967.*
27. H.S. Lee , H.J. Kima, S.G. Kima, S.H. Ahn - *Evaluation of graphite composite bipolar plate for PEM (proton exchange membrane) fuel cell : Electrical, mechanical, and molding properties – Journal of materials Processing technology 187–188, 425–428, 2007.*



Chapitre IV
Elaboration d'une
matrice
époxy/thermoplastique
structurée – contrôle des
morphologies et
propriétés

CHAPITRE IV- ELABORATION D'UNE MATRICE EPOXY/THERMOPLASTIQUE STRUCTUREE CONTROLE DES MORPHOLOGIES ET PROPRIETES

Introduction.....	144
I. Introduction bibliographique – Miscibilité et phénomène de séparation de phase induite par la réaction (RIPS).....	146
I.1. Miscibilité initiale.....	146
I.2. Séparation de phase en cours de réaction et morphologie des mélanges TD/TP ...	149
I.3. Mécanismes de renforcement des systèmes TD modifiés par un TP	154
I.4. Incorporation de charges conductrices dans un système thermodurcissable époxyde-amine (TD) modifiée par un thermoplastique (TP).....	160
I.4.1. Contrôle de la nanostructuration	160
I.4.2. Influence des charges sur le développement des morphologies.....	164
II. Etude de phénomène de séparation de phase induite par une réaction chimique dans un mélange DGEBA/PEI –Contrôle des morphologies et propriétés	165
II.1. Introduction	165
II.2. Formulation et mise en œuvre	167
II.2.1. Matrices étudiées – Nomenclature adoptée.....	167
II.2.2. Préparation des mélanges pour l'analyse morphologique.....	168
II.2.3. Méthodes expérimentales	169
II.3. Résultats et discussion	170
II.3.1. Diagramme de phase du mélange DGEBA/PEI.....	170
II.3.2. Observation des morphologies finales par MEB.....	172
II.3.2.1. Influence du taux de PEI	172
II.3.2.2. Influence du graphite	178
II.3.3. Etude des propriétés thermomécaniques par spectrométrie mécanique dynamique.....	180
II.3.4. Etude des propriétés mécaniques en flexion 3 points	185
Conclusion.....	188
Références bibliographiques du chapitre IV.....	190

Introduction

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié deux formulations différentes, toutes les deux à base de prépolymère époxyde. Nous avons constaté qu'elles présentaient de hautes performances pour notre application mais leur fragilité, c'est-à-dire leur mauvaise résistance à la rupture ont conduit à l'incorporation de composés susceptibles d'améliorer ces propriétés à la rupture, si possible sans diminuer les autres propriétés physiques du matériau (température de transition vitreuse, valeur du module). L'amélioration nécessaire des propriétés mécaniques peut être obtenue principalement par l'ajout de polymères formant des nodules au sein de la matrice thermodurcissable.

D'autre part, l'originalité et l'intérêt de ce travail résident dans l'incorporation de charges conductrices afin que celles-ci puissent se disperser dans la phase continue ou co-continue époxyde-amine pour deux raisons :

- limiter la proportion de charges afin d'atteindre la percolation ;
- limiter la viscosité des systèmes chargés (processabilité, porosité, ...).

Les travaux réalisés concernent l'étude de mélange constitué de la matrice thermodurcissable (DGEBA/DDA/urée qui reste la matrice de référence) modifiée par un thermoplastique, le polyetherimide (PEI). Le mélange initial est homogène dans une gamme de température et la séparation de phase a lieu en cours de polymérisation du TD. Différents types de morphologies peuvent alors être obtenues : une phase continue riche thermodurcissable (TD) ou thermoplastique (TP) ou une structure bi-continue^(1; 2). L'intérêt d'un mélange initialement miscible est que l'on peut espérer utiliser la séparation de phase pour contrôler en partie la morphologie. Les différents travaux réalisés nous permettent de déterminer les relations entre les propriétés thermiques et mécaniques du matériau réticulé et le phénomène de démixtion du système DGEBA/DDA/PEI qui se produit dans certaines conditions de température et de composition. L'évolution des propriétés physiques du mélange réticulé en fonction de la quantité de PEI introduite est ainsi mise en évidence. L'ajout de charges dans un mélange TD/TP non réagi est susceptible de perturber les morphologies finales. Par conséquent, l'influence du graphite sur les morphologies finales des

systèmes DGEBA-DDA/PEI est également étudiée.

Avant de caractériser nos mélanges, il nous a semblé utile de donner une bibliographie présentant la miscibilité des systèmes TD/TP et la séparation de phase induite par la réaction ainsi que les différentes morphologies associées. La corrélation entre les morphologies finales et les propriétés mécaniques à la rupture est ainsi développée. L'influence de charges conductrices sur les morphologies des systèmes thermodurcissable époxy-amine modifié par un thermoplastique sont également mise en évidence afin d'étudier les éventuelles possibilités de structuration du composite (localisation des charges pour les charges de petites tailles), les propriétés mécaniques à la rupture et les propriétés de conductivité électrique.

I. Introduction bibliographique – Miscibilité et phénomène de séparation de phase induite par la réaction (RIPS)

I.1. Miscibilité initiale

Un mélange de deux polymères peut être homogène ou hétérogène. Le second principe de la thermodynamique permet d'établir que l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'énergie libre de mélange ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

Avec ΔG_m : variation d'enthalpie libre de mélange,

ΔH_m : variation d'enthalpie de mélange,

ΔS_m : variation d'entropie de mélange.

T : température.

La condition nécessaire mais non suffisante pour que deux composés soient miscibles est $\Delta G_m < 0$. Pour un système TD/TP, l'énergie libre de mélange peut être généralement estimée grâce à la théorie de Flory-Huggins ⁽³⁾ :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = V_r \cdot \left[\rho_1 \cdot \varphi_1 \ln \left[\frac{\varphi_1}{M_1} \right] + \rho_2 \cdot \varphi_2 \ln \left[\frac{\varphi_2}{M_2} \right] \right] + \chi_{12}(T) \cdot \varphi_1 \varphi_2$$

Avec R : constante des gaz parfaits

T : température (°K)

V_r : volumes de référence, pris comme le plus petit volume molaire du mélange

ρ_i : masse volumique de l'espèce i

φ_i : fraction volumique de l'espèce i

M_i : masse molaire de l'espèce i

χ_{12} : paramètre d'interaction entre l'espèce 1 et 2

Cette théorie repose sur les hypothèses suivantes :

- l'iso-molécularité des espèces
- la non variation du volume lors du mélange
- l'évolution de X en $1/T$

Deux types de diagrammes de phase température-composition sont rencontrés dans l'étude de mélanges de polymères non réactifs (figure IV-1). Si la miscibilité des composants augmente avec la température, nous parlerons d'un comportement UCST (*Upper Critical Solution Temperature*). En revanche si la miscibilité diminue avec la température, il s'agit d'un mélange avec un comportement LCST (*Lower Critical Solution Temperature*). La figure suivante montre la représentation schématisée des 2 diagrammes de phase obtenus pour 2 TP de comportement différent dans le monomère DGEBA. Par exemple, le mélange polyetherimide, (PEI) / triglycidyléther du para-aminophénol (TGpAP) ou DGEBA est de type UCST⁽⁴⁾ (figure IV-2), contrairement au mélange polyethersulfone, (PES)/ TGpAP ou DGEBA qui est de type LCST⁽⁵⁾ (figure IV-3).

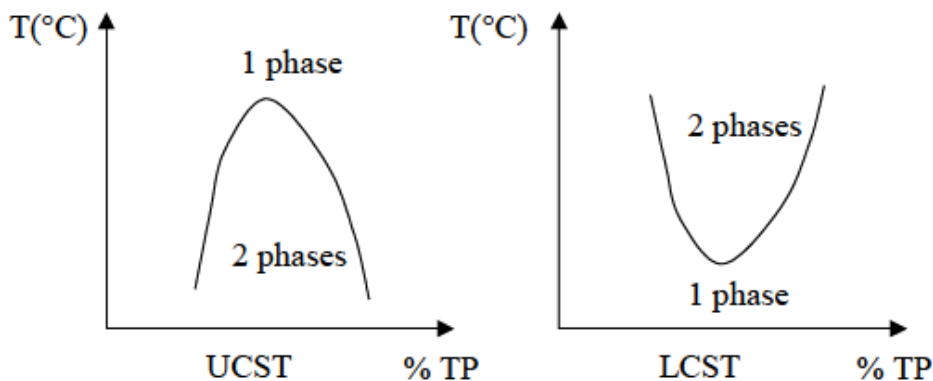


Figure IV-1 : Schéma des comportements UCST (*Upper Critical Solution Temperature*) et LCST (*Lower Critical Solution Temperature*).

La courbe de point trouble (CPC) et courbe de vitrification sont représentées sur ce diagramme.

D'un point de vue expérimental, il est possible de déterminer la courbe de point de trouble qui donne la température de début d'apparition d'une seconde phase pour une composition initiale donnée. Le maximum de la courbe de point de trouble s'appelle seuil de précipitation et sa position dépend de la polymolécularité des constituants. Seule la courbe spinodale conserve la même signification que précédemment.

Riccardi et al⁽⁴⁾ ont établi la courbe de point de trouble (figure IV-2) des mélanges binaires polyetherimide (PEI) et époxy (DGEBA $n=0,03$) en tenant compte dans les calculs de la polydispersité du TP. Ils ont montré qu'il existait une relation simple entre le paramètre d'interaction χ et la température T qui décrivait parfaitement les résultats expérimentaux du mélange PEI/DGEBA. Par ailleurs, leurs travaux montrent l'influence de la masse molaire du polymère TP ajouté : il est nécessaire de chauffer à plus haute température ($\sim +15^\circ\text{C}$) pour solubiliser le PEI de masse 26000g/mole, en comparaison au PEI de masse 9900g/mole.

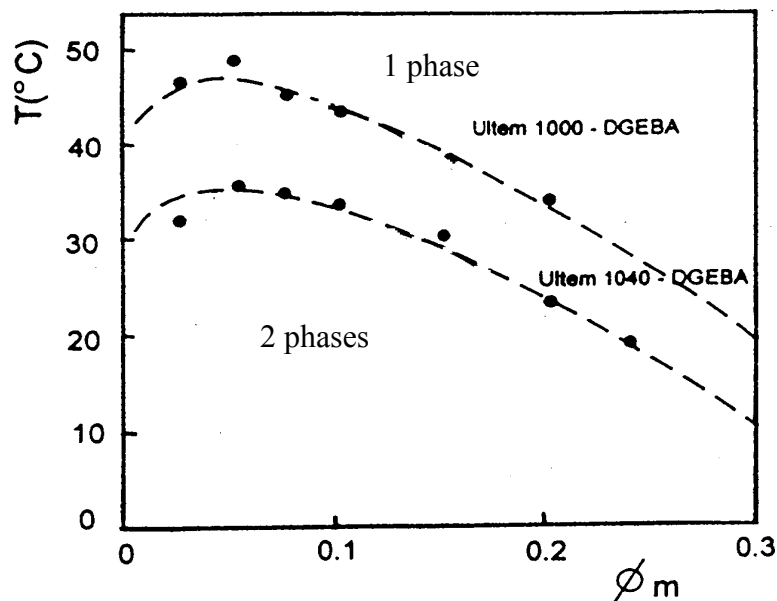


Figure IV-2 : (●) Température de point trouble, T_{cp} en fonction de la fraction massique de PEI des mélanges DGEBA-PEI (PEI ultem 1040 $M_n=9900$ g/mol et PEI ultem 1000 $M_n=26000$ g/mol) ; (-----) CPCs calculées à partir du modèle thermodynamique⁽⁶⁾.

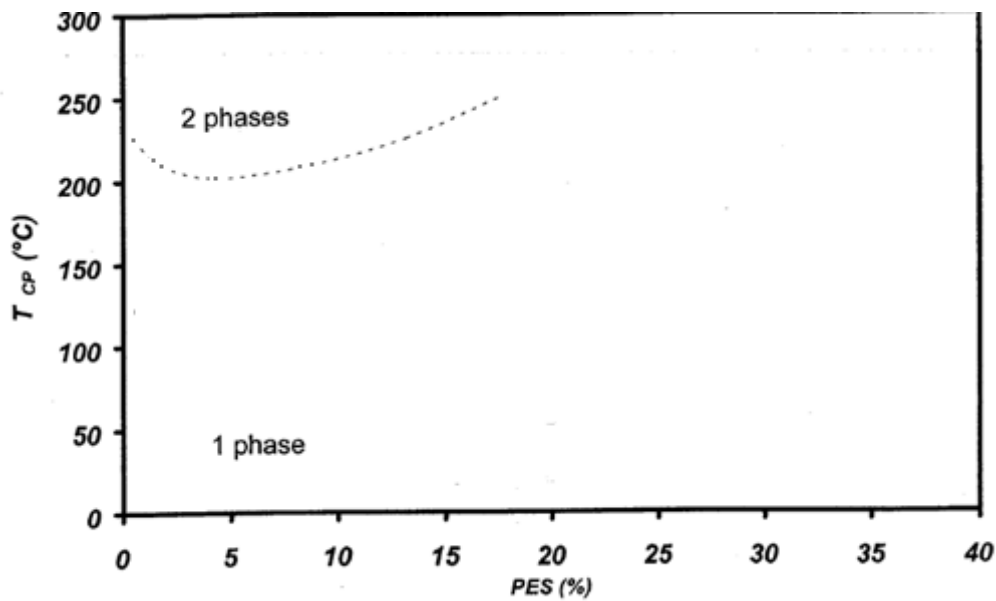


Figure IV-3 : Points de trouble expérimentaux des mélanges non réagis de TGpAP – DGEBA-MCDEA/PES en fonction de la fraction massique de PES⁷.

Le monomère DGEBA, se trouve être un assez bon solvant pour quelques polymères linéaires tels que le polyétherimide (PEI), le poly(2,6-diméthyl-1,4phénylène) (PPE), le poly(éther sulfone) (PES) ainsi que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Après ajout d'amine, la miscibilité du mélange peut varier de manière assez importante sur la solubilité du TP au temps initial. Pour un mélange DGEBA/PEI, l'ajout d'une quantité stœchiométrique de MCDEA favorise la miscibilité initiale du TP alors que pour la DDS ou la MDA, l'effet inverse est observé.

1.2. Séparation de phase en cours de réaction et morphologie des mélanges TD/TP

Dans le cas des formulations époxydes (avec durcisseur) le solvant du thermoplastique est le mélange de monomères à une température donnée. Les mélanges utilisés sont initialement miscibles mais du fait de la réaction, l'entropie du système diminue, entraînant une séparation de phase à une conversion donnée. Lors de la réaction, la fenêtre de miscibilité diminue en rapport avec le changement du facteur entropique (lié principalement à l'augmentation des masses molaires)⁽⁸⁾ (figure IV-4).

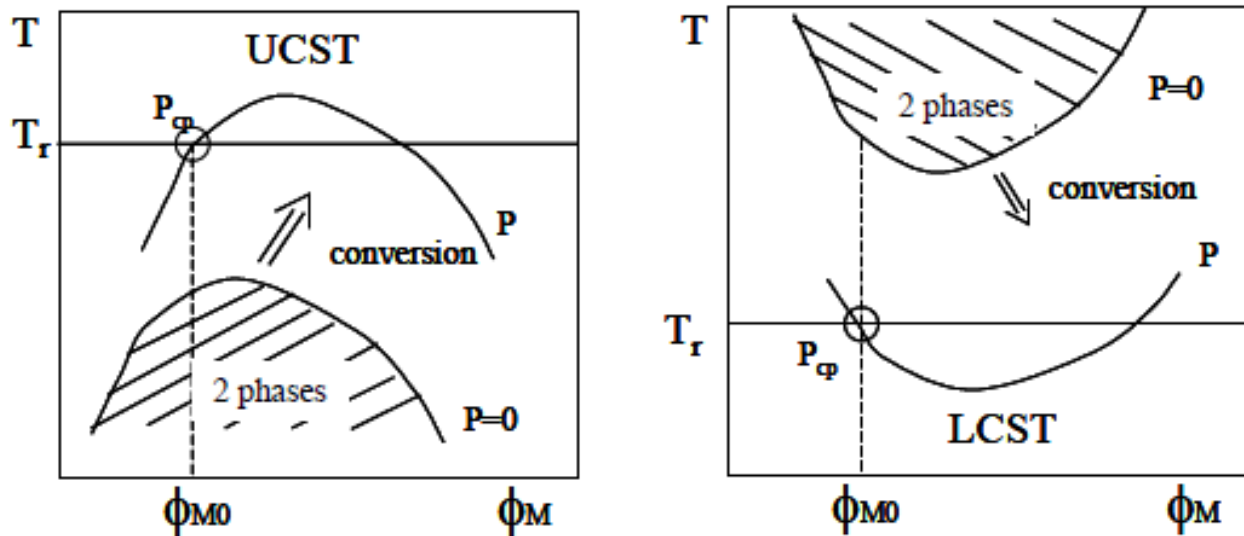


Figure IV-4 : Evolution des diagrammes de phase au cours d'une réaction de polycondensation⁽⁸⁾.

On distingue deux mécanismes de séparation de phase :

- Lorsque la composition est très éloignée du pourcentage critique conduisant à l'inversion de phase, le mélange entre dans le domaine de métastabilité. La séparation de phase se fait alors par nucléation –croissance d'une phase pure (TP ou TD suivant si Φ_{TP} est supérieur ou inférieur à ϕ_{crit}).
- A des compositions proches de l'inversion de phase, les mélanges entrent directement dans le domaine d'instabilité. La séparation de phase aura lieu selon un mécanisme de décomposition spinodale avec la création de deux phases, l'une riche en TD, l'autre riche en TP^(6,9,10).

Sur la figure IV-5, la trajectoire dans le diagramme de phase est définie par la température de réaction et par la compétition entre la cinétique de polymérisation et la cinétique de séparation de phase, qui peut être exprimée par le rapport k ^(11,12) :

$$K = (\text{vitesse de séparation de phase}) / (\text{vitesse de polymérisation})$$

Si $K \rightarrow \infty$, l'équilibre est atteint immédiatement et le système évolue en suivant la courbe binodale (trajectoire aa'). Le système est en équilibre à chaque conversion.

Si $K \rightarrow 0$, aucune séparation de phase ne se produit, jusqu'à ce qu'on atteigne la courbe spinodale. Alors seulement il y a démixtion spinodale car le système entre dans la zone instable (trajectoire c).

Le cas général est un cas intermédiaire où la séparation de phase s'effectue par nucléation et croissance (trajectoire bb', hors équilibre). La vitesse de séparation de phase n'est pas assez élevée pour permettre d'atteindre les conditions d'équilibre vrai et la trajectoire bb' se situe dans la zone de métastabilité.

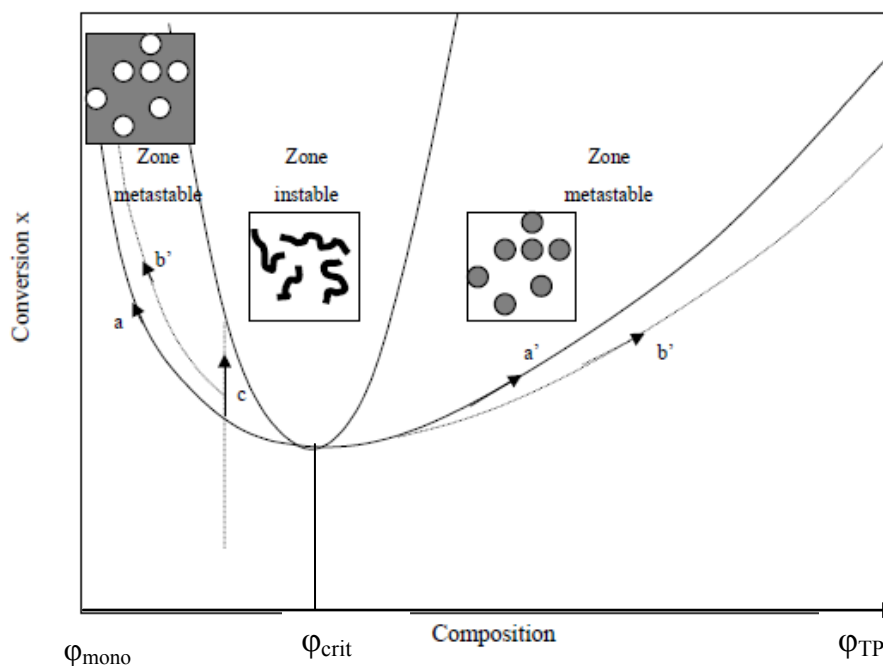


Figure IV-5 : Diagramme conservation en fonction de la composition présentant les transformations intervenant lors de la polymérisation d'un système TP/TD à température constante. Schéma reprenant les différentes morphologies classiquement obtenues dans les mélanges thermoplastique/thermodurcissable (TP/TD). ϕ_{crit} = pourcentage critique d'inversion de phase, (○) TP, (●) TD⁽⁸⁾

Pour un système qui démixe selon un mécanisme de nucléation et croissance, la morphologie finale (après réaction) est de type nodulaire. La structure nodulaire est conservée par l'avancement de la réaction.

En revanche, Girard-Reydet et coll.⁽¹³⁾ a reporté que les structures bicontinues obtenues à partir d'une décomposition spinodale peuvent minimiser leur interface jusqu'à devenir une structure nodulaire. Ce phénomène (coarsening) est directement lié à la viscosité du mélange et à la quantité de phase séparée (figure IV-6).

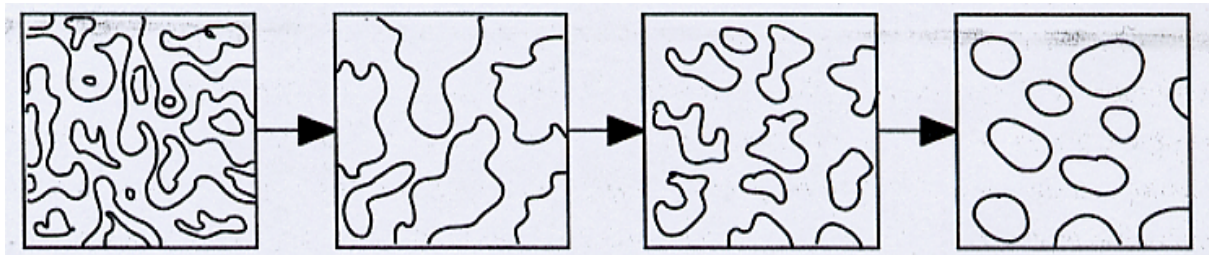


Figure IV-6 : Evolution des structures bi-continues en fonction de l'avancement de la réaction

D'après ce qui vient d'être dit, un facteur important contrôlant le phénomène de séparation de phase et donc les morphologies générées est la localisation de la composition initiale du mélange TD/TP par rapport à la composition critique d'inversion de phase. De plus, la composition critique ne varie que faiblement avec l'avancement de réaction⁽¹⁴⁾.

Plusieurs auteurs dont Antony Bonnet⁽¹⁵⁾ se sont intéressés à la morphologie de la phase dispersée, après réaction complète du copolymère époxyde-amine dans un mélange à base de PEI. L'évolution de la morphologie d'un mélange DGEBA-MCDEA/PEI en fonction de la quantité initiale de thermoplastique est présentée sur la figure IV-7.

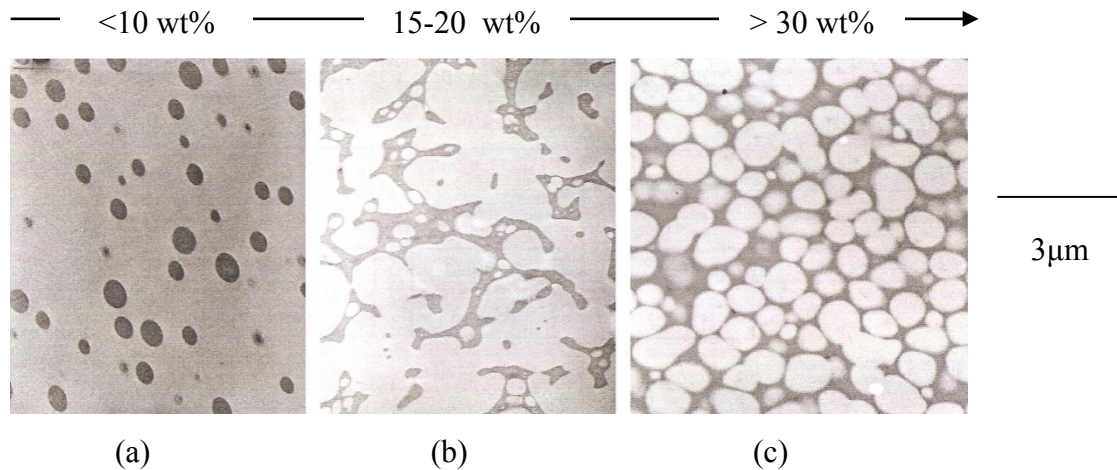


Figure IV-7 : Morphologies après réaction (7 h 135°C + 4 h 220°C) des mélanges DGEBA-MCDEA-PEI en fonction de la composition initiale en thermoplastique, d'après ^(6, 15).

- Si Φ_{TP} est inférieure à ϕ_c , la morphologie finale est constituée de nodules PEI dispersés dans une matrice époxy-amine (figure IV-7-a) et apparaissant en noir sur la photo TEM.
- Si Φ_{TP} est de l'ordre de ϕ_c (figure IV-7-b), la structure obtenue est constituée de zones thermoplastiques et époxy-amine co-continues (morphologie bi-continue).
- Φ_{TP} est supérieure à ϕ_c , la morphologie finale est constituée de nodules époxy-amine (apparaissant en clair sur la photo) dispersés dans une matrice thermoplastique (figure IV-7-c).

Girard-Reydet et al.^(9, 16) ont montré que la température de réaction était déterminante dans la formation de morphologie. Les modifications qui peuvent intervenir lors d'une post-réaction concernent la taille des domaines. En ce qui concerne l'effet de la température de réaction, les résultats de la littérature indiquent parfois des tendances contradictoires : Yamanaka et al.⁽¹⁷⁾ trouvent que la taille des particules de la phase dispersée diminue si la température de réaction augmente. Une vitesse de réaction plus élevée provoque la gélification du système plus rapidement. Au contraire, Verchère et al.⁽¹⁸⁾ trouvent que la taille des particules de la phase dispersée augmente avec la température de réaction. La littérature nous renseigne aussi sur l'effet de la viscosité au point trouble. Une corrélation entre cette viscosité et le diamètre moyen des particules de la phase dispersée a été établie⁽¹⁸⁾. Lorsque la

séparation de phase intervient par nucléation-croissance, une viscosité élevée au point trouble provoque une diminution de la taille des particules car elle diminue la vitesse de diffusion des espèces ^(18,19).

Un autre paramètre important est la masse molaire du thermoplastique. Avant l'inversion de phase, plus la masse molaire est importante, plus la taille des nodules de la phase dispersée est augmentée car la séparation de phase a lieu plus tôt. ^(8, 12, 20).

La fonctionnalisation du TP est aussi importante. En règle générale, quand les fins de chaînes des TP sont réactives, les particules obtenues sont plus petites que pour un TP non réactif. Le TP à fins de chaînes réactives compatibilise les systèmes ⁽²¹⁾.

I.3. Mécanismes de renforcement des systèmes TD modifiés par un TP

Si le mécanisme de renforcement est compris pour les réseaux TD renforcés par un élastomère, il ne l'est pas encore complètement pour les systèmes modifiés avec un TP. Il est incontestable que dans le cas des élastomères, seules les morphologies de type particulières avec l'élastomère comme phase dispersée permettent le renforcement des matrices TD. Les facteurs qui jouent le rôle au niveau du renforcement sont la diminution de la taille des particules d'élastomère, l'augmentation de la fraction volumique de la phase élastomère, l'amélioration de la miscibilité de l'élastomère avec le TD, l'augmentation de la masse molaire de l'élastomère et l'amélioration de l'adhésion entre les deux phases. Plus les réseaux TD sont réticulés, plus ils sont fragiles. Les réseaux de moindre densité de réticulation ont de meilleures aptitudes à absorber l'énergie de rupture. Les élastomères renforcent mieux les systèmes de faible densité de réticulation.

Pour de faibles concentrations de TP (morphologie nodulaire), les mécanismes de renforcement proposés varient. Dans la littérature, différents mécanismes de renforcement ont été proposés, concernant la présence de phase dispersée dans un réseau TD ^(22, 23) (figure IV-8).

L'ancrage du front de fissure (le crack-pinning) suppose que la propagation de la fissure peut être ralentie ou gênée par des particules rigides liées à la matrice qui jouent un rôle d'obstacle. Le front de fissure doit se courber pour franchir la rangée d'obstacles.

Les pontages du front de fissure (le particle bridging) sont des importants consommateurs d'énergie dans le cas de renforcement par des particules ductiles. Ils apparaissent quand les particules renforçantes sont étirables, de taille importante, et qu'une bonne adhésion existe entre les deux phases.

Les arrondissements du front de fissure (crack tip blunting) retardent la propagation de la fissure.

Les déviations de fissure (crack deflection) provoquent des changements de direction de propagation de la fissure. D'autres mécanismes sont la formation de microfissures (microcracking), de bandes de cisaillement (shear yielding), la cavitation.

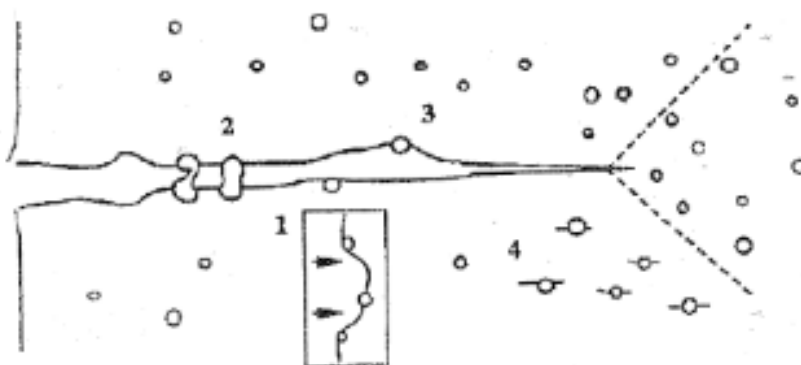


Figure IV-8 : Schéma des mécanismes de renforcement dans les réseaux TD modifiés par une phase dispersée : 1 ancrage du front de fissure ; 2 pontages du front de fissure ; 3 déviations de fissure ; 4 microfissures^(22,23).

Avant inversion de phase, la présence de nodules de TP modifie peu la résistance à la rupture de la matrice époxyde seule.

D'après Girard-Reydet et al. ^(6, 16), le faible niveau de renforcement est lié à l'absence d'adhésion interfaciale entre les nodules de PEI et la matrice époxyde-amine. Avec une faible adhésion interfaciale, les particules rigides riches en TP, ne peuvent pas compenser en se déformant les fortes concentrations de contraintes qui conduisent à la ruine des échantillons.

Les particules agissent comme des objets impénétrables et deviennent le front de fissure. Ce mécanisme est connu pour dissiper peu d'énergie. Les faciès de rupture des matrices DGEBA-MCDEA/PEI témoignent d'une rupture fragile de la matrice et indiquent une décohésion importante des particules riches en PEI. Les nodules rigides de TP ne sont pas consommateurs d'énergie. Leïla Bonnaud observe que pour un système donné, l'ajout de 10% en masse de PEI n'améliore que très faiblement la ténacité du système (augmentation du K_{IC} de 0,18 MPa.m^{1/2} pour le système TGpAP-DDS et 0,08 MPa.m^{1/2} pour le système DGEBA-DDS).

Selon plusieurs auteurs, les particules de TP rigides agissent comme des concentrateurs de contraintes, comme les particules d'élastomères, induisant ainsi du cisaillement dans la matrice avoisinante. Ce mécanisme dissipe de l'énergie par augmentation de la taille de la zone plastique qui précède le front de fissure, émoussant la propagation de la fissure. D'autres auteurs cependant pensent que ce mécanisme est limité à cause de la nature hautement réticulée des réseaux^(24, 25). Ils pensent plutôt que le renforcement par une phase dispersée est dû au mécanisme d'ancrage du front de fissure.

Martuscelli et al.⁽²⁶⁾ pensent quant à eux que c'est par le mécanisme de pontage du front de fissure que la phase PEI retarde la propagation de la fissure du réseau TD.

Pearson et al.⁽²²⁾ ont identifié 3 paramètres importants pour le renforcement des systèmes multiphasés : la taille des particules, l'adhésion entre les particules et la phase continue, la distribution des particules dans la matrice.

L'utilisation de TP greffés par des fonctions réactives avec le TD permet une amélioration significative de la ténacité du TD pour un taux optimum de greffage. En effet une trop grande compatibilisation entre les deux phases est nuisible à l'amélioration de la ténacité du réseau TD⁽²⁵⁾. Tous les auteurs^(24, 25) s'accordent à dire qu'il faut garder une séparation de phase pour avoir un renforcement. Leïla Bonnaud⁽⁷⁾ constate que l'utilisation de 10% en masse de PEI modifié à la place du PEI non greffé entraîne un renforcement significatif (le K_{IC} augmente de 0,3 MPa.m^{1/2}). Par contre un ajout de 20% de PEI greffé n'apporte pas plus de renforcement qu'un ajout de 10%.

Quand l'inversion de phase intervient, certains auteurs pensent que la morphologie bicontinue augmente de façon significative la ténacité du matériau. Akay et al.⁽²⁸⁾ et Girard-Reydet et al.^(6, 16) expliquent cette augmentation par un degré d'interaction élevé entre les phases bicontinues, ce qui d'après ces auteurs permet de rendre la déformation plus homogène dans tout le matériau. Pour les morphologies bicontinues on observe une déformation plastique importante de la phase TP. Leïla Bonnaud constate que le renforcement est important quand la morphologie est bicontinue (augmentation de $0,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) dans le cas du système DGEBA-DDS lors de l'ajout de 20% en masse de PEI. D'autres auteurs ne constatent pas d'amélioration de la ténacité quand l'inversion de phase apparaît. Zheng et al.⁽²⁹⁾ ont étudié le système DGEBA- 4,4'-diaminodiphénylméthane (DDM) / Poly(styrène, acrylonitrile) (SAN) pour différentes compositions en SAN. Avant inversion de phase, ils obtiennent un renforcement important avec une valeur maximum pour 10% de SAN (augmentation du K_{IC} de $0,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Après inversion de phase, ils constatent une diminution du K_{IC} .

La modification du rapport stœchiométrique, $r=a/e$, entraîne des changements dans le renforcement en présence de TP. Andres et al.⁽³⁰⁾ observent que si le durcisseur est en excès, il plastifie la matrice TD et la ténacité est améliorée (figure IV-9). En outre, la morphologie finale des matériaux est différente puisque le taux d'amine modifie la vitesse de réticulation, celle-ci augmentant avec l'augmentation de r .

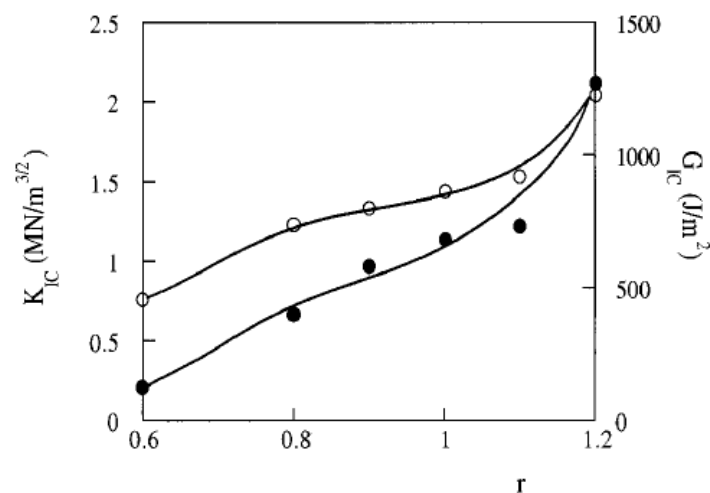


Figure IV-9: Evolution de la ténacité du système DGEBA/DDM/PES (15%) en fonction du rapport stœchiométrique $r=\text{amine}/\text{époxyde}$ (a/e), (●) G_{IC} ; (○) K_{IC} ⁽³⁰⁾.

Ainsi, la réticulation plus rapide favorise la formation d'une morphologie co-continue (le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre de la démixtion n'est pas suffisant) qui est plus favorable à une ténacité élevée^(30, 28, 6, 16). Pour r faible, la réticulation lente permet une séparation de phase complète (à l'équilibre) c'est-à-dire le développement d'une structure constituée de nodules distincts. Cette structure est moins favorable à la ténacité selon certains auteurs^(30, 28, 6, 16).

Lien entre la réticulation et les morphologies résultantes

Mimura et al.⁽³¹⁾ ont étudié le mélange entre un précurseur époxyde de type biphenyle et un PES (le durcisseur ajouté en proportion stoechiométrique est ici un phénol de type novolaque et l'accélérateur est le triphénylphosphine). Le mélange est effectué à 140 et 180°C pendant dix minutes, il est ensuite réticulé à 175°C pendant sept heures trente.

Lors de la réticulation, le diagramme de phase est déplacé vers les basses températures jusqu'à ce que la température de transition vitreuse devienne supérieure à la température de réticulation ; la morphologie est alors figée. Lors de la réticulation, il y a compétition entre l'augmentation de masse molaire du précurseur époxyde qui favorise la démixtion et la formation du réseau qui la ralentit. Par exemple, pour 10 et 20 % massique de PES, à 140°C (points C et D respectivement), le mélange est miscible alors qu'à 180°C (points A et B respectivement), il y a séparation de phase du mélange (figure IV-10).

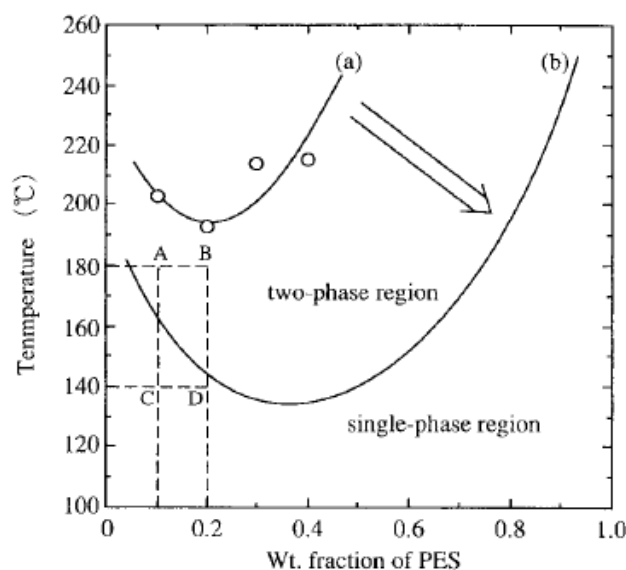


Figure IV-10 : Evolution du diagramme de phase du mélange précurseur époxyde de type biphenyle/PES (des courbes (a) vers (b)), lors de la réticulation thermique⁽³¹⁾.

Ainsi, expérimentalement, lors du mélange à 140°C, la morphologie reste homogène alors qu'une séparation de phase est observée pour un mélange à 180°C. La morphologie des matériaux préparés à 180°C (puis réticulés à 175°C) dépend fortement de la proportion en PES : pour un taux de 10 % en PES, il s'agit de nodules de PES avec des diamètres de l'ordre de 500 nm bien dispersés dans la matrice époxyde ; pour un taux de 20 % en PES, une structure co-continue est observée.

Conséquences sur les propriétés mécaniques associées

Pour ces mêmes systèmes, la valeur du facteur d'intensité de contrainte obtenue en flexion en mode I ainsi que l'allongement à la rupture sont données dans la Figure IV-11.

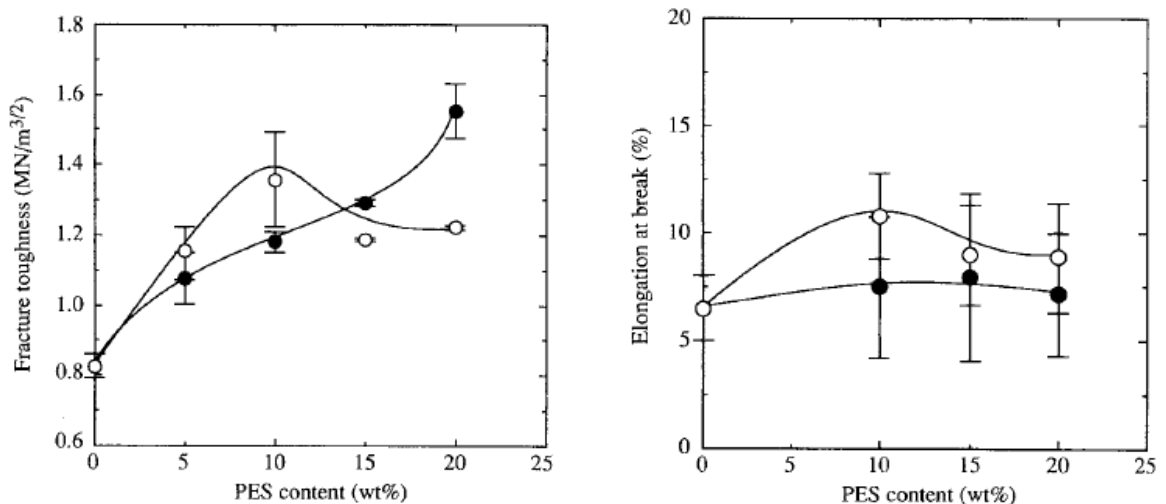


Figure IV-11 : Evolution du facteur d'intensité des contraintes K_{Ic} et de l'élongation à la rupture en fonction de la proportion massique en PES : ● : système préparé à 180°C, ○ : système préparé à 140°C ⁽³¹⁾

- Pour les mélanges initiaux non homogènes (préparés à 180°C), la structure co-continue semble favoriser une meilleure ténacité que les structures nodulaires puisque le K_{Ic} est alors plus élevé. L'allongement à la rupture est relativement constant.

- Pour les mélanges initiaux homogènes (préparés à 140°C), la ténacité passe par un maximum pour un taux de 10 % en PES. L'observation de la structure des mélanges homogènes par MET montre l'apparition d'une morphologie particulière formée de domaines de PES de l'ordre de 50 à 80 nm pour des taux de 10 % en PES, ces nanodomains sont beaucoup plus petits pour un taux en PES de 20 %. Selon Mimura⁽³¹⁾, ces nanodomains très liés à la matrice époxyde expliquent l'évolution de la ténacité dans ce type de matériaux. En outre, il constate que le module de conservation, obtenu par DMA, est légèrement plus élevé pour des températures supérieures à la transition vitreuse du PES, lorsque du PES est présent. Ce résultat est surprenant car, dans un mélange classique, la dilution due à la présence de PES non réactif devrait conduire à une diminution de la densité de réticulation et donc du module résultant. Ceci est justifié, par les auteurs, par la formation d'un réseau semi-interpénétré (semi-IPN) entre le réseau époxyde et le PES linéaire.

I.4. Incorporation de charges conductrices dans un système thermodurcissable époxyde-amine (TD) modifiée par un thermoplastique (TP)

I.4.1. Contrôle de la nanostructuration

Les mélanges entre polymères thermoplastiques (TP) et thermodurcissables (TD) ont été utilisés pour des applications hautes performances des polymères. Comme nous l'avons vu précédemment, l'intérêt principal des mélanges TP/TD est d'améliorer la résistance mécanique du réseau époxyde TD final grâce à la présence de la phase thermoplastique séparée. Cependant il n'y a pas eu beaucoup d'études sur les systèmes TD/TP/en présence de charges.

L'originalité et l'intérêt de ce travail résident dans l'incorporation de charges conductrices afin que celles-ci puissent se disperser dans la phase continue ou co-continue époxyde-amine.

Aussi nous voulons savoir quel type de dispersion il est possible d'obtenir en travaillant toujours en-dessous de la fraction volumique critique afin de disperser la phase thermoplastique dans une matrice époxyde- amine continue. La figure IV-12 illustre les éventuelles possibilités de structuration du composite final: a) les charges migrent dans la phase continue TD ; b) les charges peuvent s'insérer dans les nodules riches en thermoplastique ; c) les charges peuvent être distribuées dans les deux phases ; d) les charges peuvent être localisées aux interfaces.

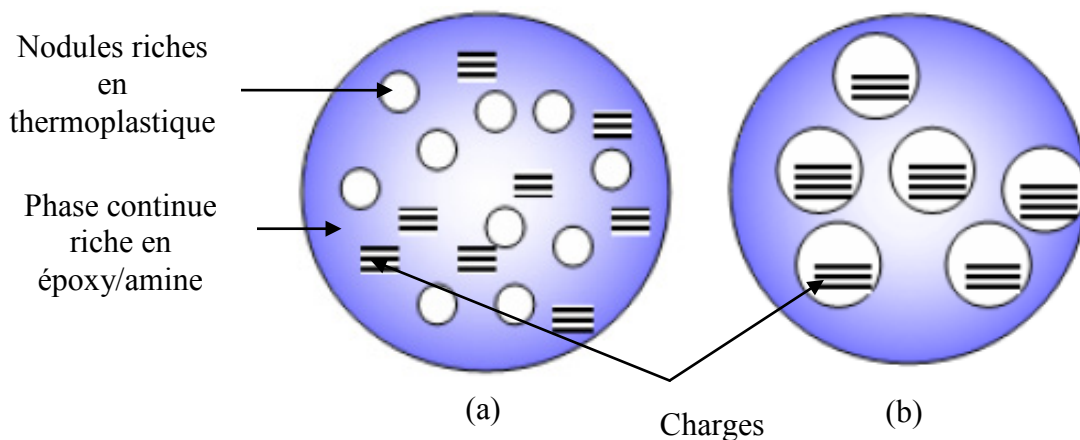


Figure IV-12: Eventuelles possibilités de structuration d'un composite TD/TP/charges dans le cas d'une morphologie particulière (particules de thermoplastique dispersées dans une matrice continue thermodurcissable) ⁽³²⁾.

Etant donné qu'il n'y a pas eu beaucoup d'études sur les systèmes TD/TP/en présence de charges, nous ferons références à des études de mélanges TP/TP chargés.

Yongjin Li et al. ⁽³²⁾ ont étudié la structuration des composites à base de poly(vinylidène fluoride) (PVDF)/polyamide 6 (PA6)/ nanotubes de carbone (CNTs) avec une morphologie cocontinue. Ils étudient ainsi la dispersion des charges au sein du mélange PVDF/PA6 : 50/50 (w/w) pour une vitesse de cisaillement faible (figure IV-15-a) et élevée (figure IV-15-b) et constatent que plus le cisaillement est important plus la quantité de charges présente dans la phase continue riche en PA6 est élevée permettant ainsi d'augmenter la conductivité électrique (figure IV-13). Cette forte concentration en nanotubes de carbone au sein de la

phase PA6 s'explique principalement par la formation de nanodomains de PA6 au sein de la phase riche en PVDF (figure IV-15-b).

A fort cisaillement, la ductilité du composite est également améliorée puisque la déformation est de 50% et 20% pour un faible cisaillement (figure IV-14). Ce procédé à fort taux de cisaillement pourrait permettre ainsi de réduire le taux de charges pour atteindre la percolation électrique tout en améliorant les propriétés mécaniques.

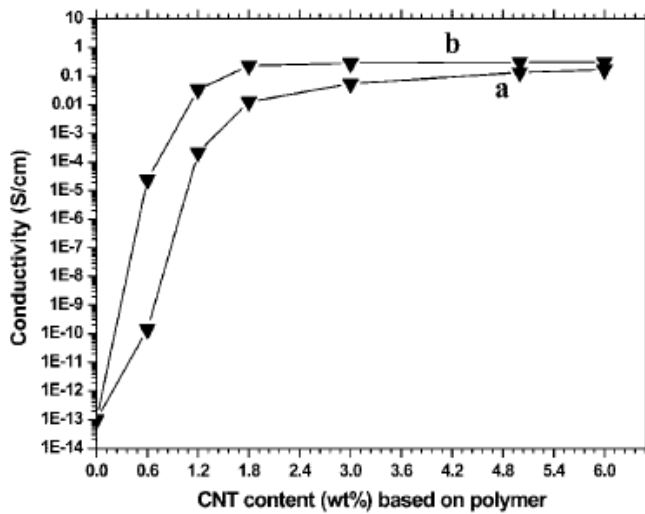


Figure IV-13: conductivité électrique (S/cm) en fonction du taux massique de CNTs dispersés dans un mélange PVDF/PA6 à faible vitesse de cisaillement (a) et à forte vitesse cisaillement (b).

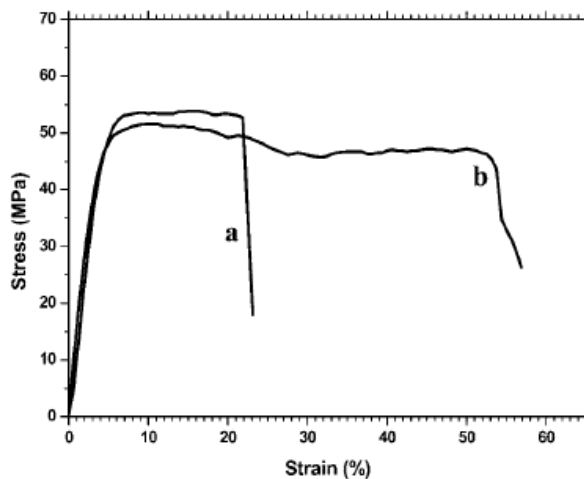


Figure IV-14: courbes contrainte/déformation d'un mélange PVDF/PA6/CNTs à faible cisaillement (a) et fort cisaillement (b).

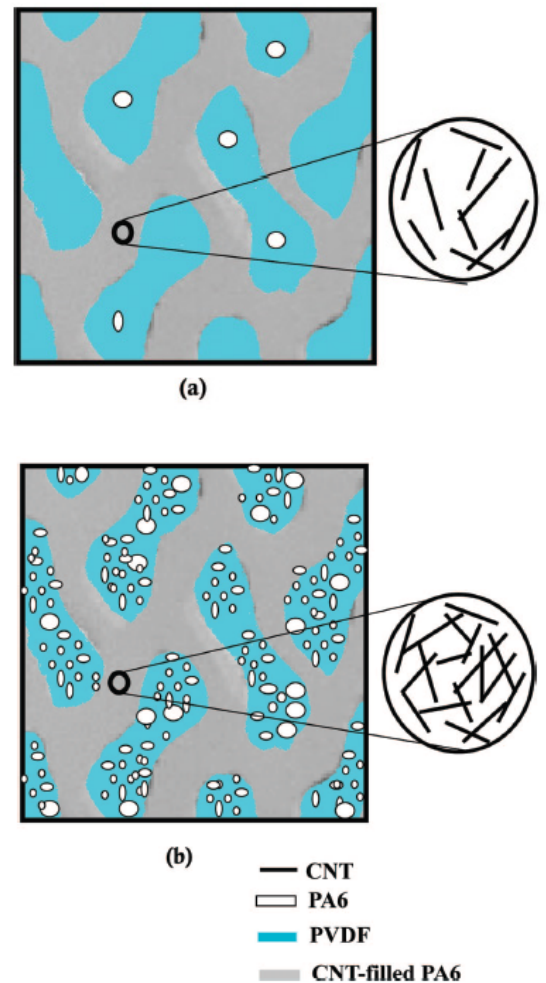


Figure IV-15: Représentation schématique de la morphologie d'un mélange PVDF/PA6/CNTs pour une vitesse de cisaillement faible (a) et une vitesse de

Li Liu et al. ⁽³³⁾ étudient des mélanges à base de polypropylène (PP) /poly(éthylène-co-vinyl acétate) (EVA)/ nanotubes de carbone multiparois fonctionnels (f-MWCNTs). Deux compositions différentes, une présentant une morphologie particulière (PP/EVA=80/20) et une autre une structure cocontinue (PP/EVA=60/40) ont été préparées avec différents taux massique de f-MWCNTs.

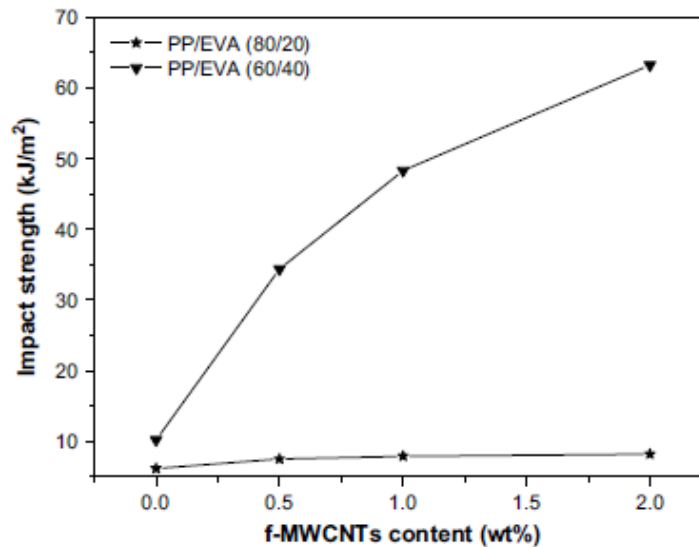


Figure IV-16 : Résistance aux chocs de mélanges PP/EVA pour différents taux de f-MWCNTs

Pour les mélanges PP/EVA=60/40, la structure co-continue semble favoriser une meilleure résistance aux chocs que les structures nodulaires puisque la force à rupture augmente de 10,2 KJ/m² pour un mélange de PP/EVA (60/40) à 63,2kJ/m² pour un mélange PP/EVA (80/20) lors de l'ajout de de 2% en masse de f-MWCNTs (figure IV-16).

Pour le mélange PP/EVA (80/20) avec une faible teneur en f-MWCNTs, les charges ont tendance à former des amas qui sont limités dans la phase d'EVA (figure IV-17-a) ; à haute teneur en f-MWCNTs, des amas migrent dans la phase PP et localement autour des particules d'EVA (figure IV-17-b). Pour des système PP/EVA (60/40), les charges présentent une bonne dispersion dans la phase d'EVA lorsque le taux de f-MWCNTs est faible (IV-17-c). Pour un taux massique de charges plus élevé, les charges sont présentes dans la phase d'EVA formant

‘une structure en réseau’. Par ailleurs, quelques charges tendant à migrer dans la phase PP formant un pont entre les deux phases (figure IV-17-d). Cette structure appelé aussi ‘double structure en réseau’ puisque l'EVA et les charges forment une structure en réseau dans le système. Le concept de ‘double structure en réseau’ est similaire au concept de ‘double percolation’ introduit par Sumita dans l'étude des propriétés électriques des matériaux conducteurs.

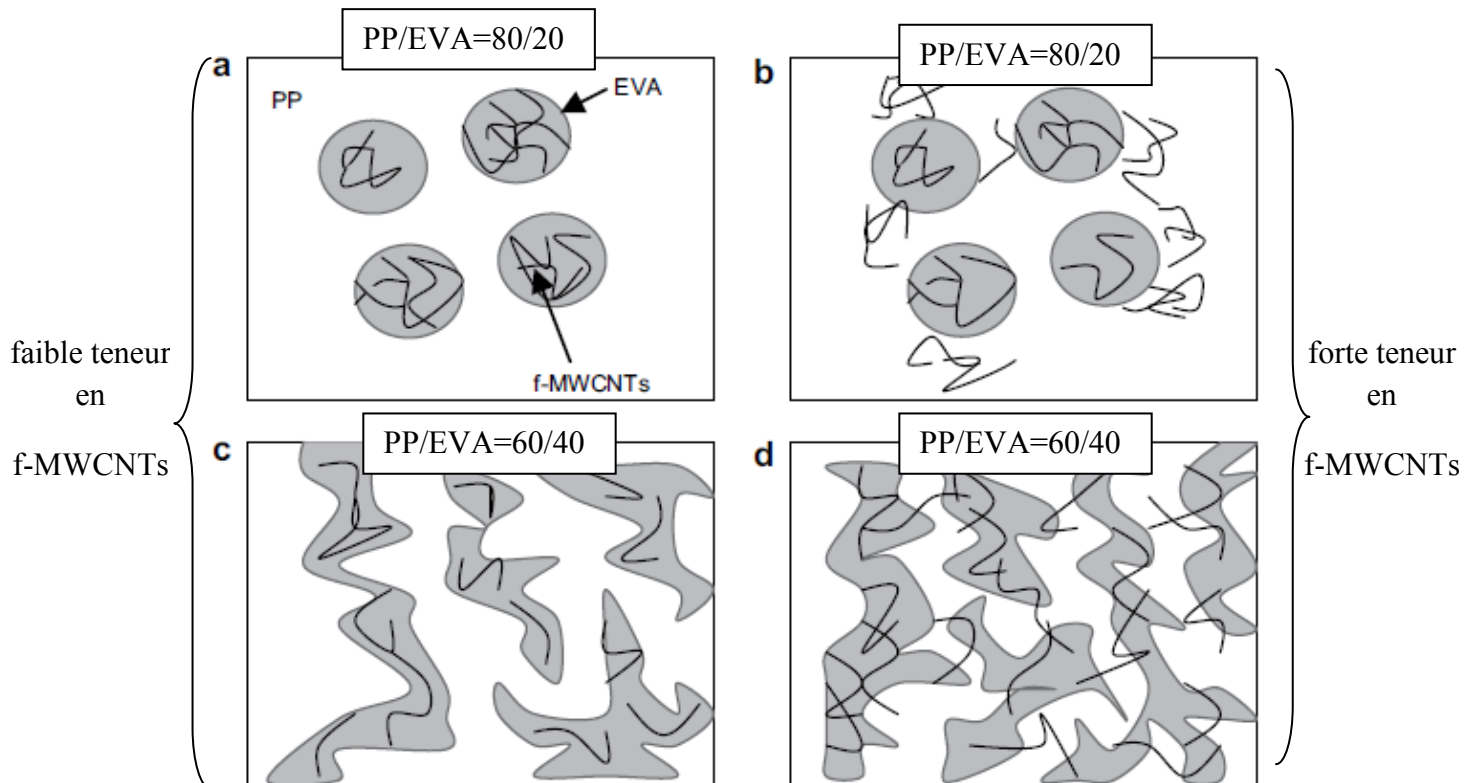


Figure IV-17 : Représentation schématique de la dispersion de f-MWCNTs dans le mélange PP/EVA.

I.4.2. Influence des charges sur le développement des morphologies

Turmel et al.⁽³⁴⁾ ont étudié le mélange DGEBA-DDS/15%PEI en présence de fibre de carbone. Il constate que le développement de la microstructure de la matrice est identique à celui observé en l'absence de fibres, à savoir une phase continue riche en PEI. Cependant, en présence de fibre de verre, à ce même pourcentage de PEI, il observe au microscope optique à

transmission (X1000) une couche d'époxyde autour de la fibre (environ 35 μ m) dès le début de la séparation de phase (figure IV-18).

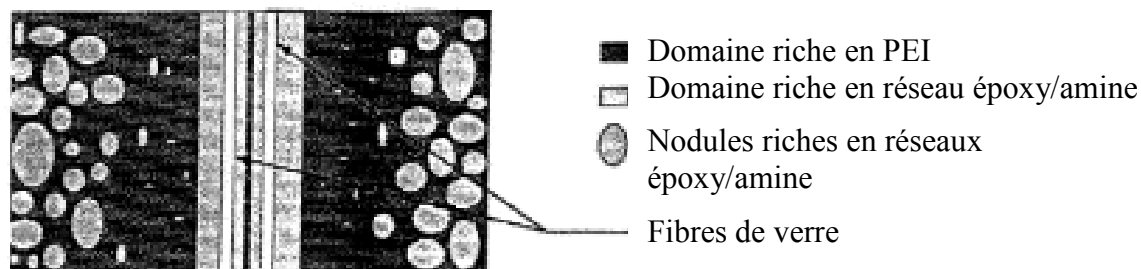


Figure IV-18 : Représentation schématique de la séparation de phase d'une matrice DGEBA/DDS/15%PEI au voisinage de deux fibres de verre ⁽³⁴⁾.

Selon Turmel et Partridge⁽³⁴⁾ la phase époxyde/amine, polaire, vient mouiller la fibre de verre formant ainsi une couche de TD sur la fibre. Les prépolymères époxydes (DGEBA) et amine ont une polarité plus importante que le PEI, par conséquent, les prépolymères TD iront préférentiellement à la surface de la fibre. C'est également ce qui a été observé avec les fibres de carbones traitées, qui sont, de ce fait, légèrement polaires ⁽³⁵⁾. La polarité de la surface de la fibre serait la force motrice de l'accumulation de la phase TD à l'interface fibre/matrice.

II. Etude de phénomène de séparation de phase induite par une réaction chimique dans un mélange DGEBA/PEI – Contrôle des morphologies et propriétés

II.1. Introduction

A l'issu de la première partie de ce chapitre, les différentes transitions et transformations de phase qui interviennent lors de la réaction de réticulation d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable sont maintenant, à priori connues. Pendant cette réaction, la séparation de phase génère une phase dispersée dont la morphologie (taille, distribution, composition...) va évoluer au cours du temps. Dans ce deuxième chapitre, nous proposons de

réaliser une analyse des morphologies finales de cette phase dispersée pour le système DGEBA-DDA modifié avec un PEI en fonction de la composition initiale du mélange.

Nous nous intéresserons dans cette partie à trois compositions différentes (figure IV-19) :

- 1) Mélange contenant 10 % massique de PEI correspond à une morphologie particulière (nodules de PEI dispersés dans une phase riche en DGEBA) ;
- 2) Mélange contenant 15% massique de PEI correspondant à une morphologie proche de la bi-continuité (interconnexion des deux phases) ;
- 3) Mélange contenant 20% massique de PEI correspondant à une morphologie particulière (nodules de DGEBA dans une phase riche en PEI).

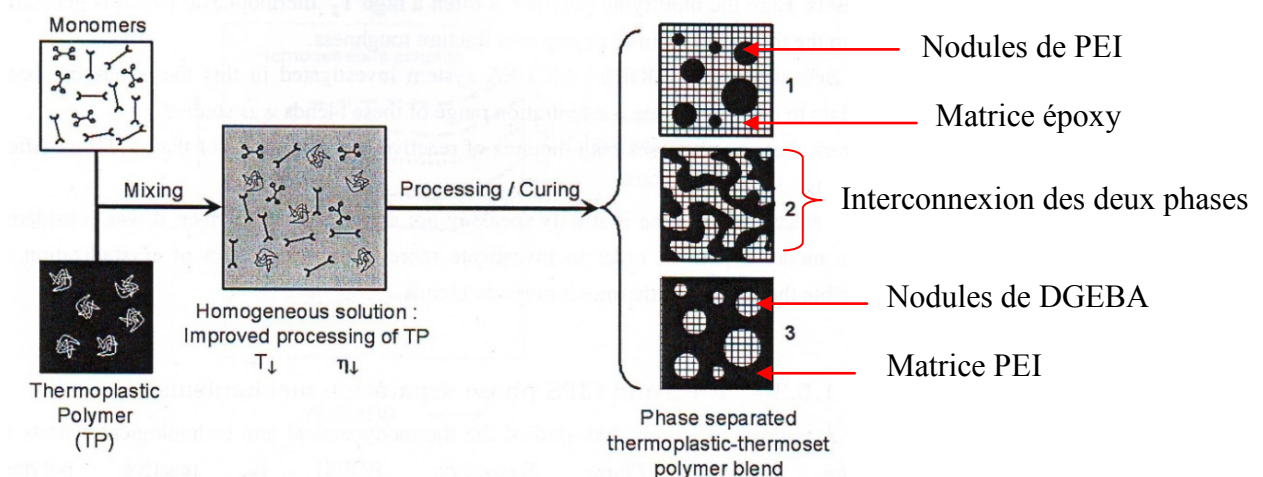


Figure IV-19 : Réticulation d'un système TD/TP – différentes morphologies en fonction de la composition initiale.

Nous allons suivre l'évolution par MEB de la morphologie de ce mélange après réaction complète de la formulation époxy en fonction de la quantité initiale de PEI (10-15-20% massique de PEI). L'analyse microscopique sera ensuite complétée par la caractérisation viscoélastique et mécanique des mélanges après réaction.

II.2. Formulation et mise en œuvre

II.2.1. Matrices étudiées – Nomenclature adoptée

Le prépolymère diépoxyde utilisé est le diglycidyléther du bisphénol A, DGEBA, liquide à température ambiante. Le produit est commercialisé par DOW CHEMICALS ($M_n = 345 \text{ g.mol}^{-1}$) sous la référence DER332. La valeur de l'indice n est fonction du rapport épichlorhydrine sur bisphénol A, $n = 0,03$ correspond à la polymolécularité commercialement accessible la plus faible possible.

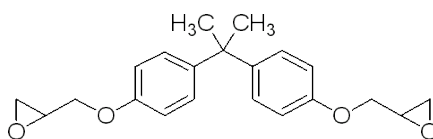


Figure IV-20 : Formule chimique de la DGEBA pour $n=0,03$

Le comonomère durcisseur employé est le dicyandiamide et le catalyseur est le 1,1'-(4-méthyl-m-phénylene)bis(3,3 diméthyl urée), identiques aux produits utilisés lors des études reportées dans le chapitre II et III.

L'additif est un thermoplastique, le polyéther imide, PEI, commercialisé par ALDRICH sous forme de granulés ($M_n = 17\,000 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_w = 30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$). Le PEI est couramment associé aux réseaux époxy dans les applications industrielles, aéronautiques notamment, grâce à ses propriétés mécaniques et son haut T_g (204°C). Il est aussi non réactif vis-à-vis des fonctions chimiques des systèmes réactifs polyépoxyde retenus.

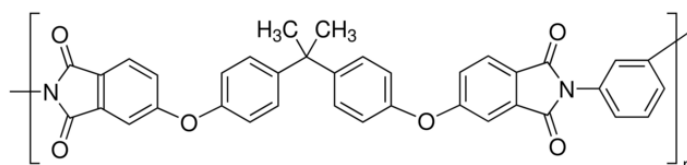


Figure II-21 : Structure chimique du PEI

La formulation pour un mélange contenant 20% massique de PEI (20% en masse par rapport au mélange total) est composée de : 100g de DGEBA, 2.55g de DDA, 0.5g de

catalyseur et 28,8g de PEI. Le rapport stœchiométrique précédemment utilisé est conservé, à savoir $a/e=0,6$.

Pour simplifier la notation, les mélanges contenant Y% de thermoplastique en masse seront notés TPY (par exemple, un mélange contenant 20% de PEI sera noté PEI20).

II.2.2. Préparation des mélanges pour l'analyse morphologique

Les mélanges initiaux avec une quantité faible de thermoplastique ($\leq 20\%$ en masse) ont été préparés par un procédé en plusieurs étapes. Tout d'abord le thermoplastique sous forme initiale de granulés est micronisé par un cryobroyeur. Le PEI se dissoudra plus facilement dans le prépolymère DGEBA s'il est sous forme de poudre. Celui-ci est mélangé à 160°C dans le prépolymère diépoxyde (mélange miscible à cette température) sous vive agitation et sous vide (extraction des bulles d'air) pendant la durée nécessaire à la complète dissolution du PEI soit environ 1 heure ; le tout dans un réacteur en verre plongé dans un bain d'huile thermorégulé. A cette température, la viscosité de la DGEBA est faible. Ensuite, la diamine, le catalyseur et éventuellement le graphite sont additionnés à 90°C (température à laquelle le mélange DGEBA/PEI reste homogène) avec un rapport stœchiométrique de 0,6. Puis, le mélange est coulé dans l'empreinte du moule, placée sous presse à 140°C et laissée ouverte pendant la durée nécessaire à l'étalement de la matière très visqueuse dans l'empreinte du moule. Puis le moule est fermé et la formulation est réticulée 30 minutes à 180°C par thermo-compression. Nous avons utilisé une empreinte de dimension : $80 * 60 * 2 \text{ mm}^3$, épaisseur inférieure à celle de l'empreinte utilisée dans les chapitre II et III. En effet, une épaisseur plus importante entraînait une très forte exothermie de réaction et ainsi une dégradation du réseau formé.

II.2.3. Méthodes expérimentales

- Etude des morphologies finales des systèmes TD/TP

Les morphologies finales ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un appareil HITACHI S800. Dans cette technique, c'est la surface de rupture de l'échantillon qui est observée. Une fissure est amorcée à la lame de rasoir au centre des échantillons que l'on refroidit dans l'azote liquide avant de les casser. L'observation au MEB nécessite une métallisation des échantillons, c'est-à-dire le dépôt d'une couche de 10 nm d'un mélange Au/Pd sur leur surface. Pour une tension d'accélération de 15kV, nous observons un contraste naturel entre les deux phases. Les images prises sont des images en électrons secondaires.

- Viscoélasticité

La spectroscopie mécanique dynamique a été réalisée sur un Rheometrics Dynamic Analyseur. Les variations de G' et $\tan \delta$ (angle de perte) en fonction de la température ont été enregistrées à la fréquence de 1 Hz, lors d'une sollicitation en torsion. Le balayage en température est effectué à la vitesse de 3 °C /min, entre la température ambiante et 280 °C. La déformation appliquée doit être dans le domaine linéaire de réponse et a été déterminée à 0.003 %

- Propriétés mécaniques statiques - flexion trois points

Des tests de rupture en flexion trois points ont été réalisés selon la norme ISO 178 :2001(F) afin de corréler l'ajout de PEI et les caractéristiques mécaniques du matériau final. Les dimensions de l'échantillon sont 60*2*10 mm³, la distance entre les appuis est de 40 mm, la vitesse de déformation appliquée est de 2 mm/min. Les mesures ont été réalisées à 25°C (température ambiante).

II.3. Résultats et discussion

II.3.1. Diagramme de phase du mélange DGEBA/PEI

N'ayant pas approfondi notre étude sur ce sujet, nous avons préféré faire référence aux données présentes dans la littérature. Nous avons donc choisi d'illustrer le diagramme de phase du mélange DGEBA/PEI de GIRARD-REYDET⁽⁶⁾. La figure IV-2 (voir bibliographie) présente les températures de point trouble, T_{cp} des mélanges non réactifs DGEBA-PEI Ultem 1000 de masse molaire ($M_n=26000\text{g.mol}^{-1}$) et DGEBA-PEI Ultem 1040 ($M_n=9900\text{g.mol}^{-1}$). Les deux PEI sont miscibles ou non avec la DGEBA selon la température et le profil CPCs obtenues témoigne d'un comportement de type UCST (la miscibilité augmente avec la température). La masse molaire du PEI a une influence sur la température de démixtion du système binaire, à savoir que celle-ci augmente lorsque la masse molaire est plus élevée. Nous constatons également qu'au dessus de 50°C , le mélange est miscible.

Les compositions critiques calculées par GIRARD-REYDET, exprimées en termes de fraction massique de PEI, sont respectivement :

$$\Phi_{M_{crit.}} = 10,3\% \quad \text{DGEBA-PEI Ultem 1000}$$

$$\Phi_{M_{crit.}} = 14,0\% \quad \text{DGEBA-PEI Ultem 1040}$$

Ces valeurs reflètent bien l'influence des masses molaires sur le point critique. Plus la masse molaire du TP est élevée, plus la composition au point critique est faible.

Dans notre cas, nous pouvons également calculer très précisément la composition critique grâce à l'équation vue précédemment :

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = V_r \cdot \rho_1 \cdot \varphi_1 \ln \frac{\varphi_1}{M_1} + \rho_2 \cdot \varphi_2 \ln \frac{\varphi_2}{M_2} + \chi_{12}(T) \cdot \varphi_1 \varphi_2$$

χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, il dépend de la température et de la composition. Il est supposé indépendant de la composition dans ce cas.

La courbe spinodale est définie par $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial^2 \varphi_2} = 0$. A la température critique T_c , $\frac{\partial^3 \Delta G}{\partial^3 \varphi_2} = 0$, ceci permet de définir la fraction volumique critique $\varphi_{Vcrit.}$, la fraction massique $\varphi_{Mcrit.}$.

$$\varphi_{Vcrit.} = \frac{\sqrt{V(DGEB A)}}{\sqrt{V(DGEB A)} + \sqrt{V(PEI)}}$$

avec $V_{(DGEB A)}$ et $V_{(PEI)}$ les volumes molaires respectifs des polymères DGEB A et PEI, calculés selon la relation :

$V_i = (M_n)_i / \rho_i$ avec V_i le volume molaire de l'espèce i

Pour le calcul de la fraction massique $\varphi_{Mcrit.}$, nous avons utilisé la relation suivante :

$$\varphi_{Mcrit.} = \frac{\rho(PEI)}{\rho_t} \cdot \varphi_{Vcrit.} \text{ avec } \rho_t \text{ la masse volumique du mélange}$$

$$\rho(DGEB A) = 1170 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$M_n(DGEB A) = 340 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho(PEI) = 1270 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$M_n(PEI) = 17\,000 \text{ g.mol}^{-1}$$

On en déduit $\varphi_{Vcrit.} = \mathbf{0,128}$

et $\varphi_{Mcrit.} = \mathbf{0,137}$

Nous retiendrons ces mêmes valeurs pour le système avec DDA. En effet, plusieurs auteurs tels que Girard-Reydet⁽⁶⁾ ont constaté que l'introduction d'une diamine ne modifie que très légèrement les compositions critiques par rapport au système sans diamine. Ceci est d'autant plus vrai dans notre cas³ que le DDA n'est pas soluble dans le mélange DGEB A/PEI.

Rappelons toutefois la spécificité des systèmes à base de DDA. Le dicyandiamide est utilisé comme durcisseur latent et permet ainsi d'avoir des formulations stables à température ambiante, voire ne réagissant presque pas à une température inférieure à 100°C (sans catalyseur). Toutefois, ce durcisseur est aussi employé pour sa très grande réactivité à haute température (180-200°C) dont le temps de gel à cette température pour un système DGEB A-DDA-urée est inférieur à 1 minute. Rappelons également que la séparation de phase d'un système intervient avant sa gélification, la température de réaction est donc un facteur essentiel pour contrôler les morphologies générées et le mécanisme de séparation de phase.

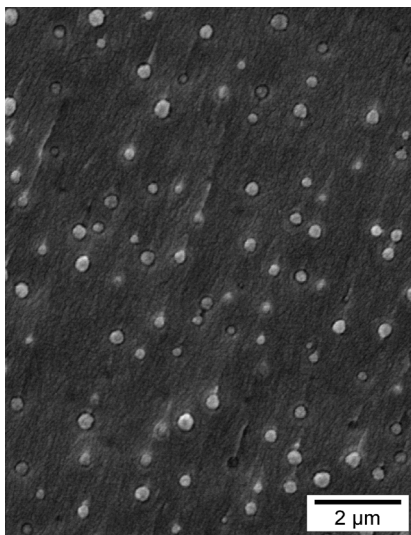
II.3.2. Observation des morphologies finales par MEB

II.3.2.1. Influence du taux de PEI

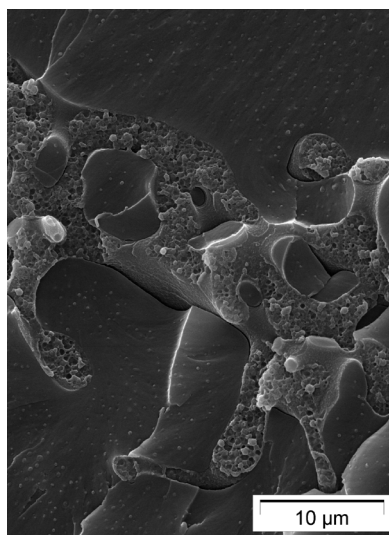
La figure IV-22 montre les morphologies finales des différents mélanges PEI10-PEI15-PEI20. La taille des nodules de PEI et de DGEBA-DDA pour chaque mélange est reportée dans le tableau IV-1.

Taux de PEI (%)	Taille des nodules de PEI (μm)	Taille des nodules de DGEBA (μm)
10	0,44	-
15	0,44	0,78
20	-	1,11 5 20

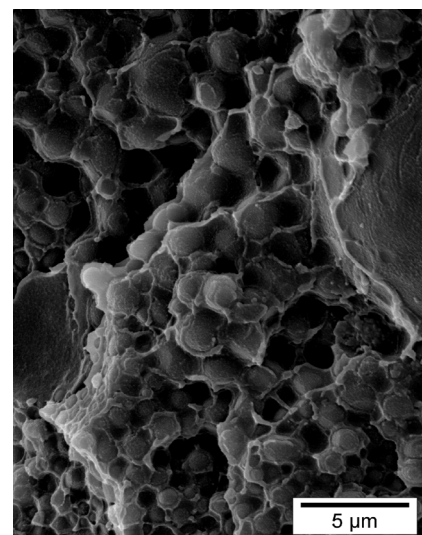
Tableau IV-1 : Taille des nodules de PEI et de DGEBA-DDA (μm) en fonction du pourcentage massique de PEI (%) dans le mélange DGEBA-DDA/PEI



10% de PEI



15% de PEI



20% de PEI

Figure IV-22 : Micrographies MEB des morphologies finales des mélanges DGEBA-DDA/PEI en fonction de la composition massique en thermoplastique.

Les échantillons ont été ensuite observés au MEB après avoir été immergés dans du dichlorométhane afin de dissoudre le PEI et ainsi de s'assurer de sa localisation (figure IV-23). Les différentes phases peuvent ainsi être plus facilement identifiées.

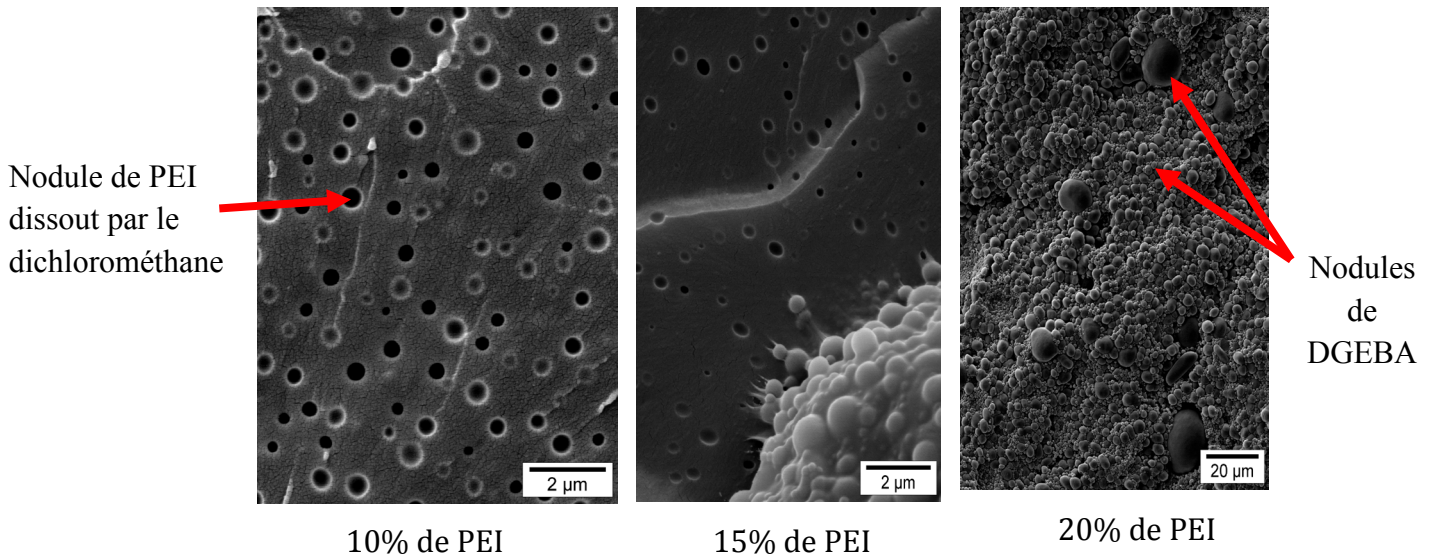


Figure IV-23 : Micrographies MEB des morphologies finales des mélanges DGEBA-DDA/PEI en fonction de la composition massique en thermoplastique après dissolution du PEI dans le dichlorométhane

- Pour un taux de 10% de PEI, la micrographie obtenue après réticulation de la phase époxy-amine (figure IV-24a), montre des particules sphériques de l'ordre de 400 nm riche en PEI (domaines clairs) dispersées au sein d'une matrice riche en système époxy (domaines foncés). Le cliché IV-23 confirme cette morphologie par la présence de cavités correspondantes aux particules de PEI dissoutes. Ce type de morphologie était attendu puisque la composition initiale du mélange est inférieure à la composition critique initiale, $\phi_{\text{Mcrit.}}$. Toutefois, même si la concentration en additif thermoplastique, comparée à la composition critique est un facteur important dans le processus de séparation de phase, un autre paramètre est également déterminant, la température de réaction. Dans notre cas, la température de réaction est élevée (180°C) conduisant à une viscosité faible. Aussi est-il logique d'observer une évolution importante des domaines fragmentés riches en PEI, aboutissant à des particules sphériques de plus grandes tailles.

Les mêmes observations ont été rapportées dans la littérature par différents auteurs ⁽¹⁷⁻¹⁶⁾. En particulier, Girard-Reydet et al. ^(9, 16) ainsi que Yamanaka et al. ⁽¹⁷⁾ ont étudié l'influence de la température de réticulation sur les dimensions caractéristiques des nodules riches en PEI dans des systèmes DGEBA-MCDEA/PEI. Les résultats obtenus indiquent que la taille des particules riches en PEI est plus faible à basse température de réticulation. Ce résultat est logique puisque la viscosité plus élevée à basse température diminue le coefficient de diffusion au début de la séparation de phase et donc la possibilité d'évolution du système vers un état de démixtion maximum (état d'équilibre). Les valeurs de tailles de particules obtenues à 160°C (de l'ordre de 1 µm) sont supérieures à celles que nous avons mesurées dans nos matériaux : le système réticulé à 180°C en présence de 10% de PEI présente des nodules de tailles de l'ordre de 400 nm. En effet, Girard-Reydet utilise un PEI de masse molaire plus faible (9900g.mol⁻¹) et donc de viscosité plus faible ; or plus la viscosité est faible, plus la croissance des particules est rapide par rapport à une vitesse de nucléation au contraire plus lente. D'autre part, la réactivité du durcisseur MCDEA est très faible, donc la gélification intervient beaucoup plus tardivement que dans notre cas, laissant aux nodules la possibilité de croître.

Pour un très fort grossissement (figure IV-24-b), nous ne constatons pas la présence de sous-particules à l'intérieur des nodules de PEI. D'autres auteurs tels que Girard-Reydet ont constaté la présence de sous-particules constituées d'époxy-amine (confirmé par microanalyse du soufre provenant de la diamine DDS) à l'intérieur des domaines dispersés riches en PEI après une post-réaction à 215°C, soit au-delà de la Tg du PEI. Sous l'effet de la température, les réactions se poursuivent, notamment dans les domaines riches en PEI où sont piégées des espèces époxy-amine de faibles masses molaires, et une nouvelle force motrice qui vise à ramener le système vers un nouvel équilibre est générée. Dans notre cas, la température est inférieure à la Tg du PEI, la mobilité moléculaire dans les domaines riches en thermoplastique reste probablement insuffisante et aucune évolution n'est clairement observée à l'intérieur de ces domaines. De plus, à 180°C, le système DGEBA/DDA est très réactif. Le système est donc rapidement réticulé, prédominant sur la cinétique de séparation de phase.

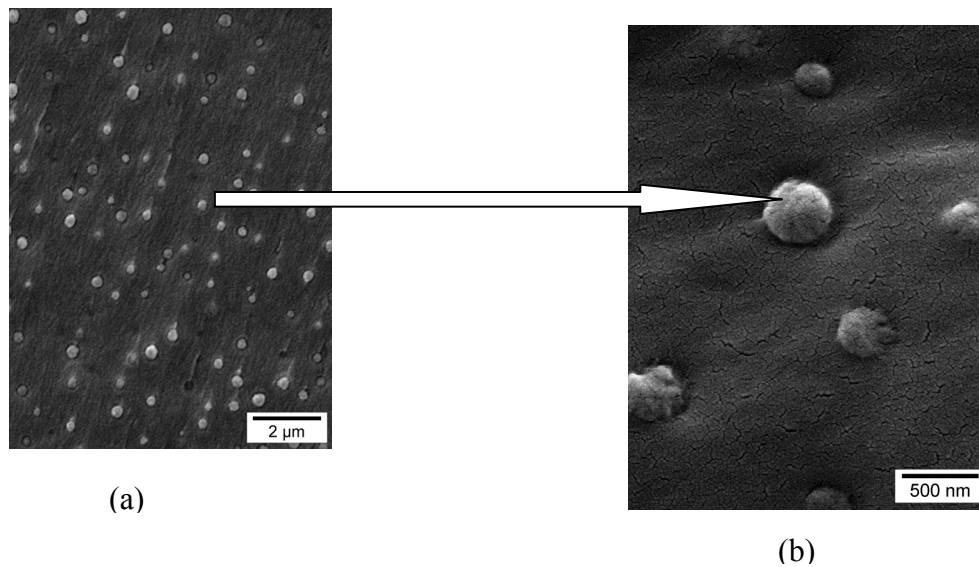


Figure IV-24 : Détail du faciès de rupture DGEBA-DDA + 10%PEI, obtenu par MEB.

Nous constatons également que l'interface nodule/matrice est marquée de façon très nette et laisse même voir une décohésion. Cette constatation est en accord avec le fait que le PEI est un additif inerte chimiquement.

Bonnaud⁽⁷⁾ et Hedreul⁽³⁶⁾ ont également étudié les systèmes époxy-amine/PEI non fonctionnalisés et ont remarqué un manque d'adhésion entre les phases TD et TP. Bonnaud a donc remplacé le PEI non fonctionnalisé par un PEI modifié par greffage de fonctions réactives avec le TD. Elle a ainsi constaté une amélioration de l'adhésion interfaciale qui est un facteur déterminant permettant d'augmenter la ténacité des systèmes TD/TP.

- Le matériau formulé avec 15% de PEI a une structure particulière : deux domaines co-continus sont observables dont l'un (figure IV-25-b) est constitué de nodules de DGEBA-DDA de tailles de l'ordre de 780 nm et l'autre (figure IV-25-a) présente des nodules de PEI de tailles de l'ordre de 440 nm. Ces deux domaines sont confirmés notamment par le cliché IV-23 qui montre clairement les nodules qui ne se sont pas dissouts dans le dichlorométhane (nodules de DGEBA-DDA) qui apparaissent sous forme de billes agglomérées et les nodules dissouts (nodules de PEI) qui apparaissent sous forme de cavité. Il y a certainement un début d'inversion de phase. Ce résultat semble logique, puisque la concentration initiale en PEI est proche de ϕ_{Mcrit} . Le mélange homogène entre directement

dans le domaine d'instabilité et démixte spontanément selon un mécanisme s'apparentant au mécanisme de décomposition spinodale. D'autre part, nous constatons que la taille des nodules riches en PEI n'a pas évolué lorsque nous augmentons le taux de PEI. Comme nous l'avons développé dans l'introduction bibliographique, certains auteurs ^(11, 12, 20) ont constaté que plus la proportion en thermoplastique est élevée, plus la taille des particules augmente. Dans notre cas, la température de réaction est élevée et la réactivité du système DGEBA-DDA est alors importante à cette température, ne favorisant pas la croissance des nodules.

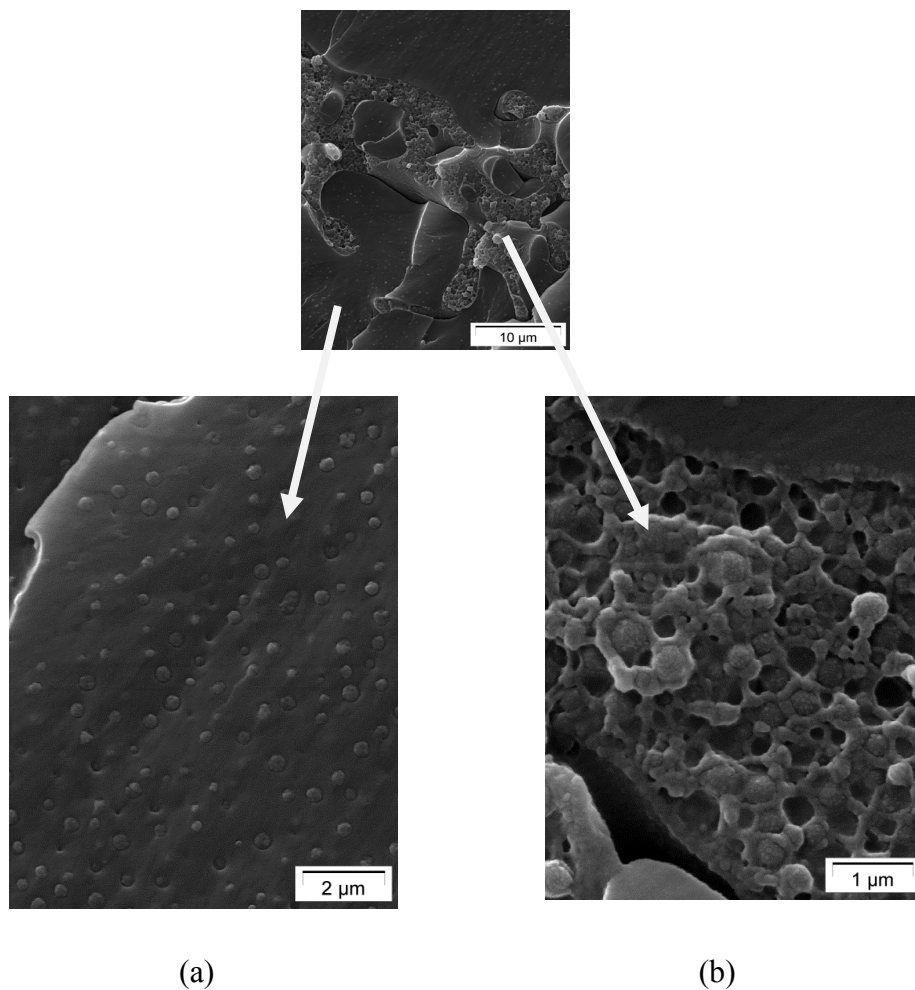


Figure IV-25 : Détail du faciès de rupture DGEBA-DDA + 15%PEI, obtenu par MEB-
Agrandissement des deux phases :

- a) Nodules de PEI dispersés dans une matrice riche en DGEBA-DDA
- b) Nodules de DGEBA-DDA dispersés dans une matrice riche en PEI

époxyde-amine dispersés dans une matrice riche en PEI (figure IV-26). Cette morphologie est

confirmée par le cliché IV-23 montrant des nodules qui ne se sont pas dissouts dans le dichlorométhane, ne pouvant donc pas être des nodules riches en PEI. Nous avons alors une inversion de phase. Nous sommes bien au-dessus de la composition critique, il est donc normal d'avoir ici une inversion de phase. Les nodules riches en DGEBA/DDA de forme sphérique confortent l'implication du mécanisme de NG. Ces nodules ont une taille importante et une distribution en taille assez large avec une répartition binodale (de l'ordre de 1 et 20 μm). Il est également important de remarquer que lors de la dissolution de l'échantillon dans le dichlorométhane, celui-ci ne devrait plus être cohésif si la matrice PEI était complètement dissoute dans le solvant. Dans notre cas, l'échantillon gonfle mais les particules d'époxy ne sont pas extraites de la matrice.

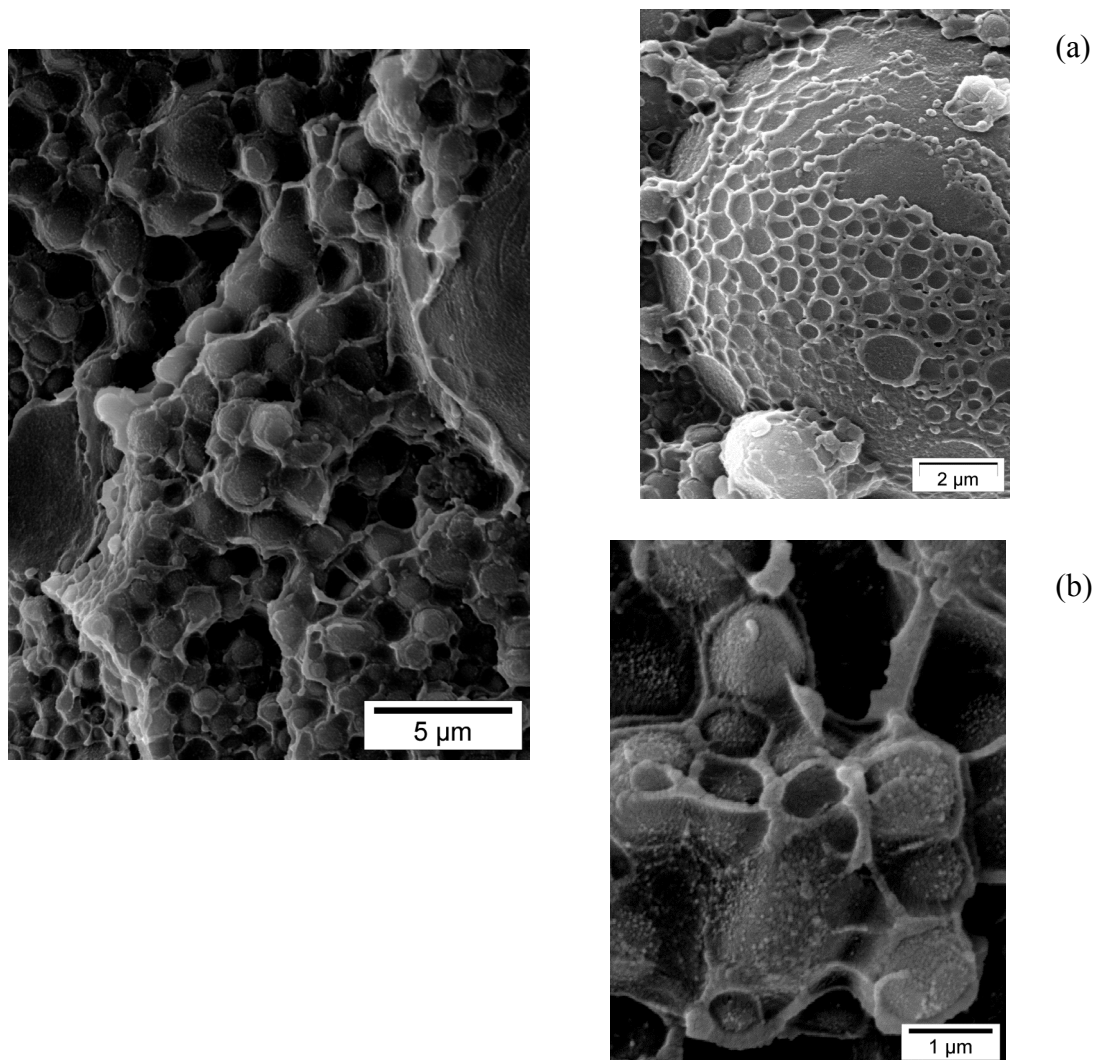


Figure IV-26 : Détail du faciès de rupture DGEBA-DDA + 20%PEI, obtenu par MEB, avant immersion de l'échantillon dans le dichlorométhane

- a) Grossissement d'un nodule de DGEBA-DDA de l'ordre de 20 μm
- b) Grossissement de nodules de DGEBA-DDA de l'ordre de 1 μm

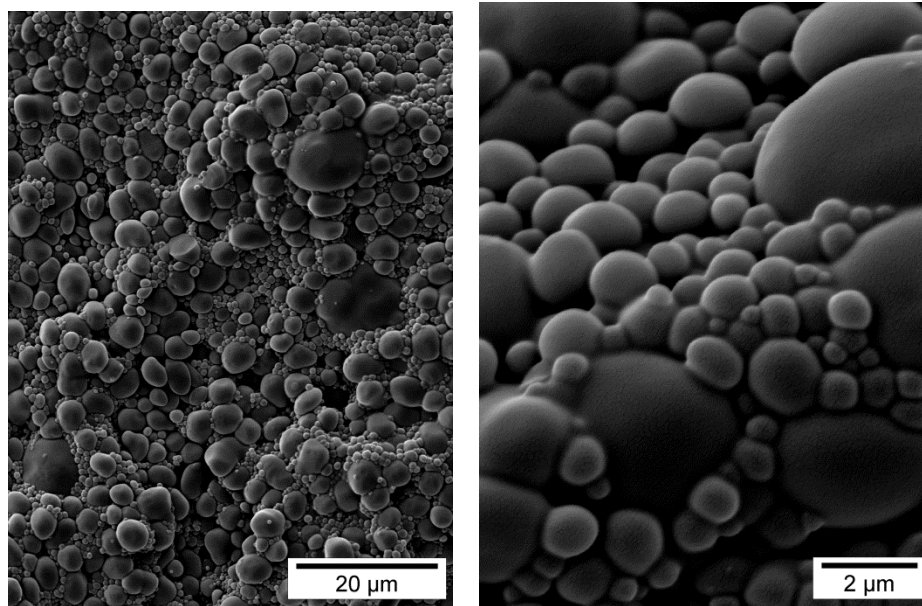


Figure IV-27 : Détail du faciès de rupture DGEBA-DDA + 20%PEI, obtenu par MEB après dissolution du PEI dans le dichlorométhane

On cherche également à savoir si une sous-structure existe à l'intérieur des nodules d'époxy et quel est l'aspect de l'interface nodule-matrice. Nous constatons la présence de particules (aspect granuleux) sur les nodules d'époxy-amine (figure IV-26-b). Ce sont certainement des particules de PEI puisque les nodules d'époxy-amine illustrés sur les clichés de la figure IV-27 présentent une surface parfaitement lisse.

En ce qui concerne l'adhésion entre les nodules et la phase continue, on constate qu'elle est très limitée car nous voyons très clairement une désolidarisation des nodules d'époxy-amine vis-à-vis de la phase continue (clichés a et b de la figure IV-26) qui s'explique là-aussi par la non-réactivité du PEI.

II.3.2.2. Influence du graphite

L'ajout de charge au sein d'une matrice TD/TP n'a été, jusqu'à présent, que très peu abordé d'où le faible nombre de publications. Cependant les propriétés mécaniques des composites sont liées à leur morphologie ; taille des particules, type de la structure

multiphasique, influence des charges, adhésion particules/matrices, matrice/charges, phénomènes de localisation, migration des particules...

La morphologie finale des surfaces de fracture du composite PEI10 chargé à 15% massique de graphite a été observée par MEB (figure IV-28). Nous avons choisi un pourcentage de graphite plus faible, soit 15%, que précédemment (chapitre II et III) afin de visualiser clairement la séparation phase TD/TP et la migration des particules de graphite dans l'une des phases. Toutefois, la taille élevée des particules de graphite (allant de 10 à 1000 μm) nous permettra d'avantage d'observer l'influence de celles-ci sur le développement des morphologies du mélange DGEBA-DDA/PEI plutôt que leur migration dans une des phases.

Nous observons ainsi des feuillets de carbone répartis dans une matrice TD/TP. Nous constatons que la morphologie du composite est semblable à celle observée en l'absence de graphite (présence de nodules de PEI dans une matrice riche en époxy-amine). L'ajout de particules de graphite dans le mélange PEI10 est sans conséquence sur le développement de leur morphologie car elles sont inertes : leur surface n'interagit pas avec les composants de la matrice TD/TP.

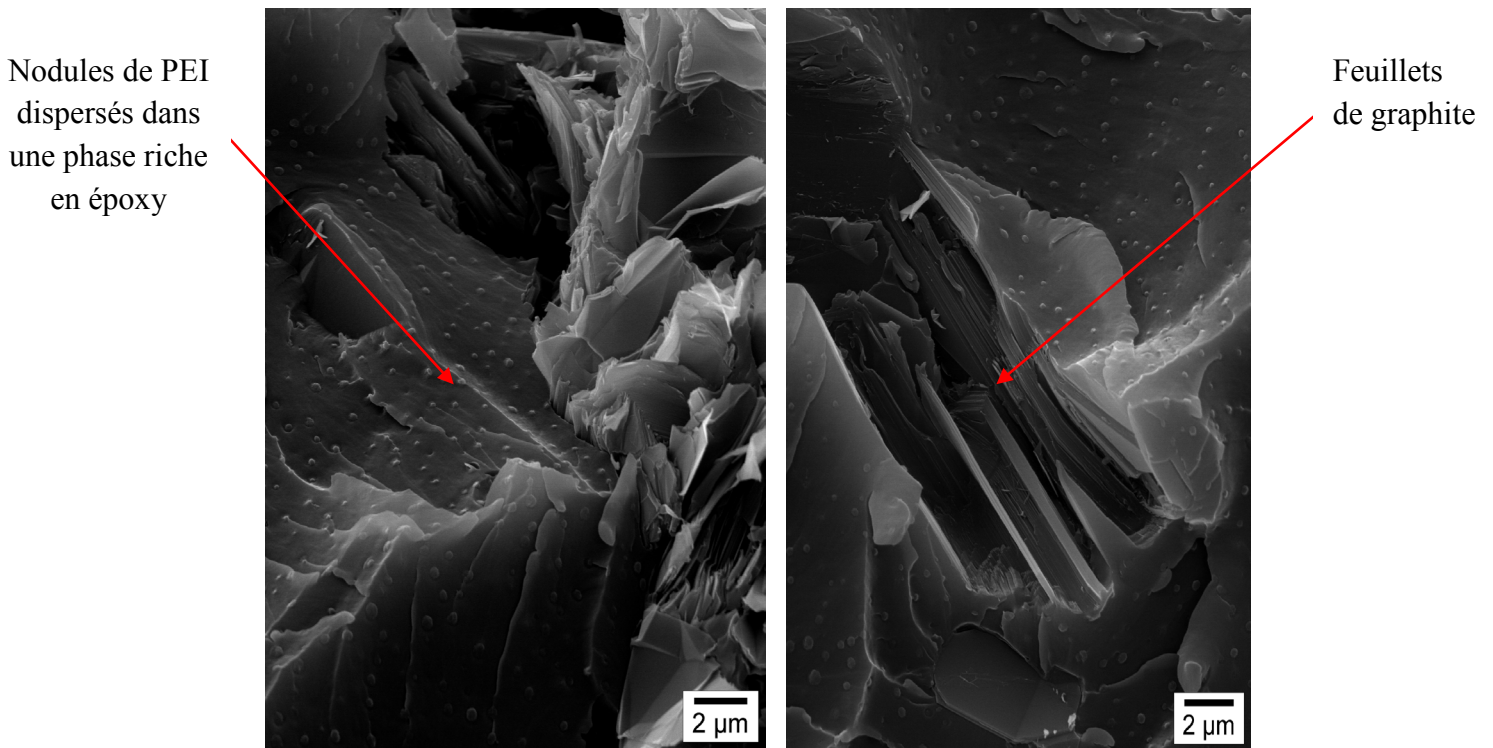


Figure IV-28: Effet du graphite sur la morphologie d'un mélange PEI10 chargé à 15% en graphite. Photo prise par MEB.

II.3.3. Etude des propriétés thermomécaniques par spectrométrie mécanique dynamique

La température de transition vitreuse des différents matériaux (PEI0-PEI10-PEI15-PEI20), préalablement réticulé à 180°C pendant 30 minutes sous presse dans les mêmes conditions que celles décrite en II-2-2, a été mesurée par DSC. Par cette technique, nous obtenons une seule température de transition vitreuse qui évolue avec la proportion de PEI, entre 105°C et 110°C (figure IV-29). Compte tenu de la valeur de Tg, il s'agit de la Tg de la phase époxy. En effet, la Tg du PEI se situe à haute température (204°C). En outre, la valeur de transition vitreuse passe par un maximum pour une proportion massique en PEI de 10%.

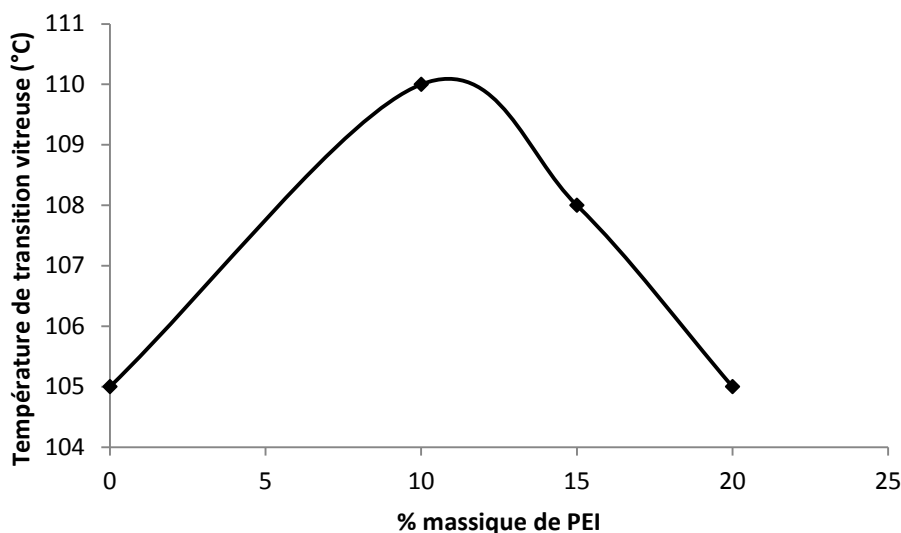


Figure IV-29 : Evolution de la température de transition vitreuse de matériaux réticulés 30 minutes à 180°C, mesurée en DSC

L'augmentation de la température de transition vitreuse de la phase époxy, lorsque 10% de PEI est ajouté dans la formulation initiale, est attribuée à la présence d'une fraction de ce PEI qui reste miscible dans le réseau époxy, alors que la fraction complémentaire se sépare et forme des phases nodulaires. En présence de 15% de PEI, la Tg montre une augmentation plus modérée par rapport à la matrice non modifiée. La fraction de PEI miscible est donc plus faible ; ce cas correspond à la morphologie bicontinue. Enfin, en présence de 20% de PEI, la

Tg obtenue est égale à la Tg du réseau non modifié, ce qui laisse supposer que la séparation de phase est totale, c'est-à-dire qu'il n'y aura plus de PEI dissout dans la phase époxy. Notons cependant que toutes les variations sont faibles, sachant que la détermination de Tg par DSC n'est pas très précise. L'analyse mécanique dynamique permet d'amener des compléments d'informations. Cette technique est plus sensible que la DSC et permet de différencier les températures de transition vitreuse des deux phases en présence : la phase thermodurcissable époxy, et la phase thermoplastique PEI (figure IV-30).

Les caractéristiques de ces deux relaxations, à savoir leurs températures ($T_{\alpha 1}$ et $T_{\alpha 2}$), amplitude ($h_{\alpha 1}$ et $h_{\alpha 2}$), et le taux de PEI dans chacune des phases, sont répertoriés dans le tableau IV-2 pour les différentes compositions étudiées.

Taux de PEI (%) du mélange	$T_{\alpha 1}$ (°C)	Taux de PEI (%) dans la phase 1	$T_{\alpha 2}$ (°C)	Taux de PEI (%) dans la phase 2	$h_{\alpha 1}$	$h_{\alpha 2}$	$\frac{h_{\alpha 2}}{h_{\alpha 1}}$
0	139	-	-	-	0,88	-	-
10	149	21	197	92	0,79	0,06	0,08
15	143	9	188	82	0,47	0,22	0,47
20	144	13	186	79	0,32	0,40	1,25
100	-	-	204	-	-	1,87	-

Tableau IV-2 : Températures ($T_{\alpha 1}$ et $T_{\alpha 2}$), amplitude ($h_{\alpha 1}$ et $h_{\alpha 2}$) et taux massique de PEI dans chacune des phases des relaxations principales des différents systèmes étudiés.

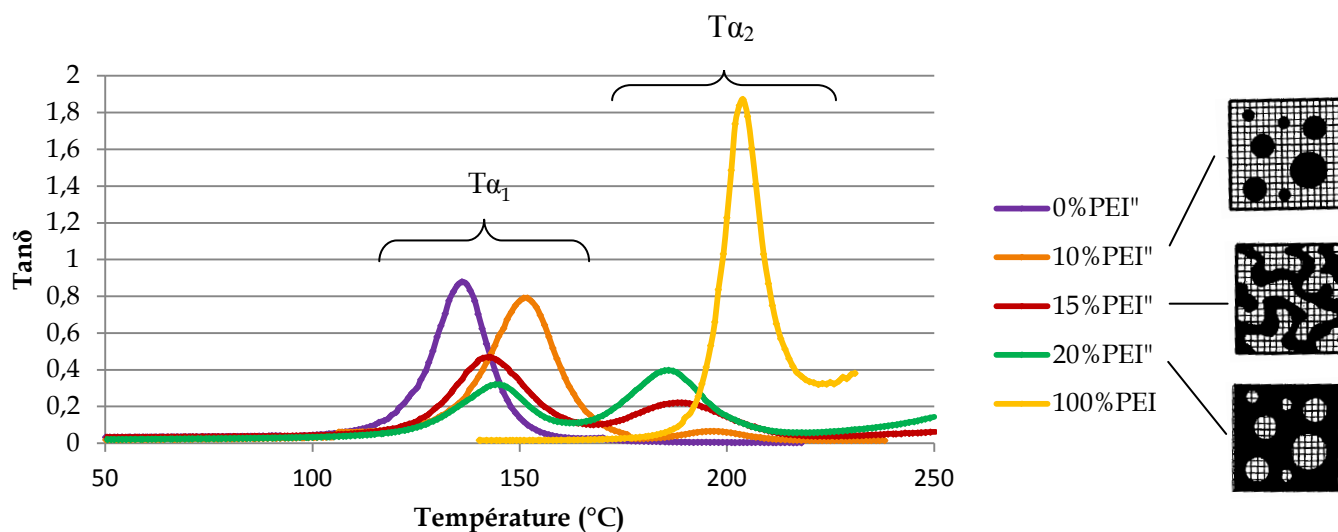


Figure IV-30 : Evolution de l'angle de perte, $\tan\delta$ en fonction de la température à 1Hz pour les différents systèmes étudiés.

La première transition de valeur proche de celle de la température de transition vitreuse de la DGEBA-DDA (vers 140°C) correspond certainement à la phase riche en époxyd-amine ; la deuxième de valeur proche de la T_g du PEI (vers 200°C) correspond à une phase riche en PEI.

Ces résultats sont en accord avec l'étude de Mondragon⁽³⁷⁾.

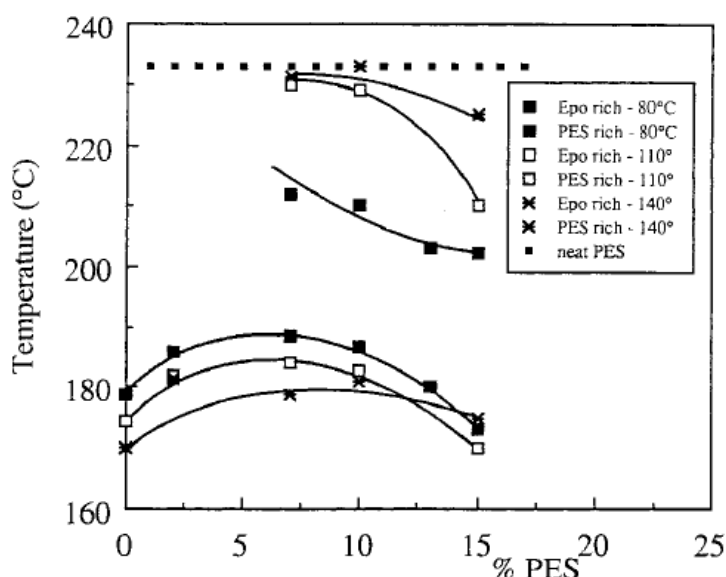


Figure IV-31 : Evolution des $T_g(\tan\delta)$ des matériaux réticulés thermiquement en fonction du taux en PES, pour différents température de réticulation (80, 110 et 140°C). Les DMA sont effectués à 3°C/min, de -80 à 250°C à 10Hz. Le programme en température complet est de 150min à 80°C (dont 50min de dégazage sous vide), 140 min à 110°C, 50 min à 140°C puis 120 min à 200°C⁽³⁷⁾.

Cet auteur a étudié l'évolution des T_g ($\tan\delta$) du système DGEBA-DDM/PES réticulé thermiquement en fonction du taux de PES, pour différentes températures de réticulation (80, 110 et 140°C) (figure IV-31). Il constate l'apparition d'une seconde température de transition vitreuse caractéristique d'une phase riche en PES, à partir d'un taux de 7% en PES. La séparation de phase est d'autant plus marquée que la température de réticulation est élevée puisque lorsque celle-ci augmente, la température de transition vitreuse de la phase riche en PES se rapproche de la valeur de température de transition vitreuse du PES pur (ce qui est le signe d'une moindre proportion en époxyde dans cette phase).

Nous avons également calculé la concentration massique en PEI de chacune des phases grâce à l'équation de Fox :

$$\frac{1}{T\alpha_{\text{du mélange}}} = \frac{\varphi_{\text{PEI}}}{T\alpha_{\text{PEI}}} + \frac{1-\varphi_{\text{PEI}}}{T\alpha_{\text{DGEBA}}}$$

avec $T_{\alpha_{\text{PEI}}} = 204^\circ\text{C}$ ($T\alpha$ de la matrice PEI mesurée par DMA)

$T_{\alpha_{\text{DGEBA}}} = 139^\circ\text{C}$ ($T\alpha$ de la matrice DGEBA-DDA mesurée par DMA)

φ_{PEI} = concentration massique en PEI

Nous constatons une diminution du taux de PEI dans la phase riche en thermoplastique lorsque la concentration initiale de PEI augmente. A priori, la démixtion est d'autant plus marquée que la concentration initiale en PEI est faible, ce qui signifie que la phase riche en thermoplastique contient davantage de PEI. Ce constat peut être attribué à la présence d'espèces époxy-amine dissoutes dans la phase riche en PEI dont la proportion augmente avec le taux initial de PEI, entraînant ainsi une diminution de $T_{\alpha 2}$.

En accord avec nos résultats de DSC, nous constatons que la température de transition vitreuse de la phase époxy passe par un maximum (149°C) pour un taux initial massique de PEI de 10%. Compte tenu des calculs réalisés avec l'équation de Fox, cela correspond à un taux de 21% en masse dissout dans la phase époxy. Ensuite ce taux diminue et atteint environ 10%.

Intéressons-nous maintenant aux amplitudes de ces relaxations et, plus particulièrement, au rapport des amplitudes $\left(\frac{h\alpha_2}{h\alpha_1}\right)$. Ce rapport est non seulement sensible aux fractions volumiques des phases, mais également au type de morphologies générées. De valeurs faibles pour les mélanges de PEI10 (phase continue riche en époxy), nous passons en effet à des valeurs nettement supérieures pour les mélanges PEI20, la distinction étant faite entre les cas de structures inversées et de structures bicontinues.

L'évolution de G' avec la température à 1Hz pour les différents mélanges (la matrice sans PEI, PEI10, PEI15, PEI20 et le PEI seul) est illustrée figure IV-32. Les valeurs de G'_v et G'_c des différentes matrices mesurées respectivement à 50 et 220°C sont regroupées dans le tableau IV-3.

Les modules vitreux sont tous proches de 1 GPa, compte tenu de la sensibilité de la mesure par DMA. A l'exception du PEI, tous les matériaux présentent un plateau caoutchoutique dont la valeur est proche de 6 MPa pour les matériaux modifiés par le PEI. Ceci représente une faible augmentation par rapport à la matrice époxy dont le module au plateau caoutchoutique est proche de 5MPa. Pour les matériaux contenant 15 et 20 % massique de PEI, nous distinguons clairement deux sauts lors de la chute du module, correspondant au passage de la transition vitreuse de chacune des phases, époxy et thermoplastique. De plus, nous observons une diminution du module G'_c après 250°C pour la matrice PEI20 qui correspond à l'écoulement de la phase thermoplastique, ce qui est tout à fait logique puisque pour 20% massique de PEI, nous avons une inversion de phase avec une matrice continue thermoplastique. Nous constatons que l'écoulement se produit autour de 250°C alors que celui-ci pour la matrice PEI100 se produit autour de 200°C. Lipatov⁽³⁸⁾ et Colombini⁽³⁹⁾ parlent d'« influence mutuelle » entre espèces macromoléculaires. La présence d'une phase thermodurcissable retarde l'écoulement de la phase thermoplastique et rend ainsi le matériau plus résistant thermiquement.

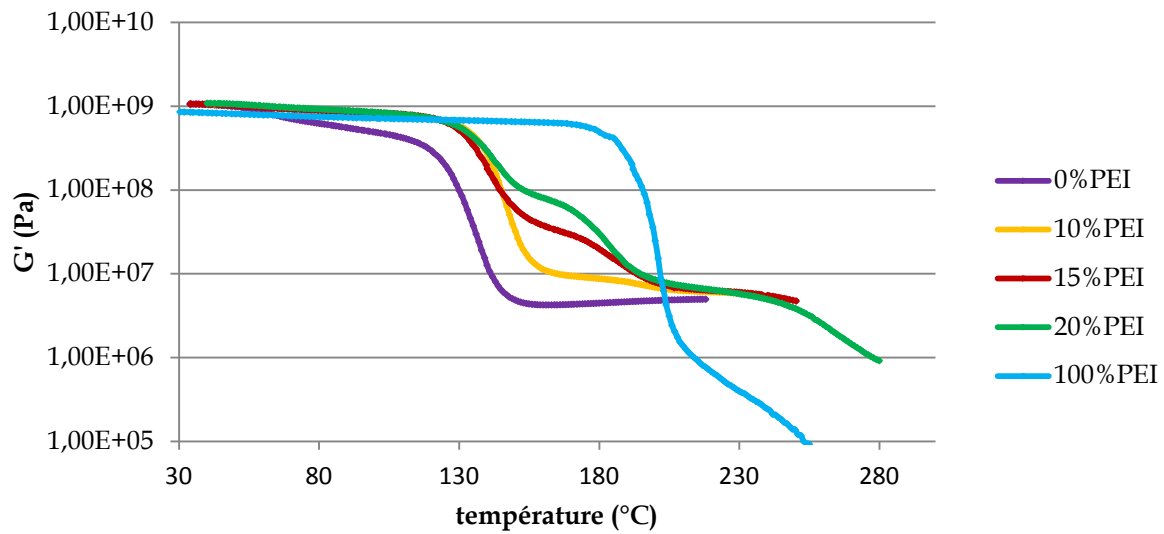


Figure IV-32 : Evolution du module G' avec la température à 1Hz pour les matrices PEI0-PEI10-PEI15-PEI20-PEI100.

Taux de PEI (%)	G'_c (Mpa)	G'_v (Gpa)
0	4,98	0,99
10	6,05	1,04
15	6,29	1,01
20	6,45	1,06
100	-	0,81

Tableau IV-3 : Caractéristiques des spectres viscoélastiques (G'_c et G'_v) pour les matrices PEI0-PEI10-PEI15-PEI20-PEI100.

II.3.4. Etude des propriétés mécaniques en flexion 3 points

Les courbes force-déformation (flèche) sont enregistrées à la température ambiante, un exemple est illustré figure IV-33. On peut alors calculer le module de flexion, la contrainte à rupture σ_R , la flèche à la rupture et l'énergie de rupture (aire sous la courbe). Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau IV-4.

Le PEI a un module de flexion plus élevé ; 3,3 GPa , que la matrice époxy, ainsi que de meilleurs propriétés à rupture. Tous les autres matériaux présentent un comportement fragile, caractérisé par une faible valeur de flèche à la rupture (entre 3,6 et 4,3 mm) pour des contraintes à rupture comprises entre 62 et 72 MPa. Nous constatons une légère augmentation du module de flexion lors de l'ajout de PEI (passage de 2,6 GPa à 3 GPa pour des taux respectifs de 10 et 20% de PEI). Le PEI a tendance à rigidifier le réseau DGEBA-DDA. Les propriétés à rupture du matériau sont également sensiblement améliorées (légère augmentation de l'allongement à la rupture) mais celles-ci restent minimes. Ces faibles variations peuvent s'expliquer par un manque d'adhésion entre les phases TD et TP. C'est ce que nous avons observé sur les clichés a et b de la figure IV-26.

Taux de PEI (%)	0	10	15	20	100
Flèche à rupture (mm)	3,6 ±0,7	3,7 ±0,3	3,9 ±0,2	4,3 ±0,3	16±1*
Contrainte à rupture (Mpa)	61,6 ±2,5	64,1 ±1,8	66,6 ±1,9	72,4 ±2,4	97±6*
Force à rupture (N)	58,9 ±3,2	68,5 ±2,1	78,8 ±2,1	62,3 ±2,5	90±6*
Module (Gpa)	2,6 ±0,05	2,6 ±0,03	2,8 ±0,03	3 ±0,04	3,3±0,06*

* valeurs issues de la ref.⁽⁴⁰⁾

Tableau IV-4 : Caractéristiques en flexion trois points des matrices PEI0-PEI10-PEI15-PEI20-PEI100 à température ambiante.

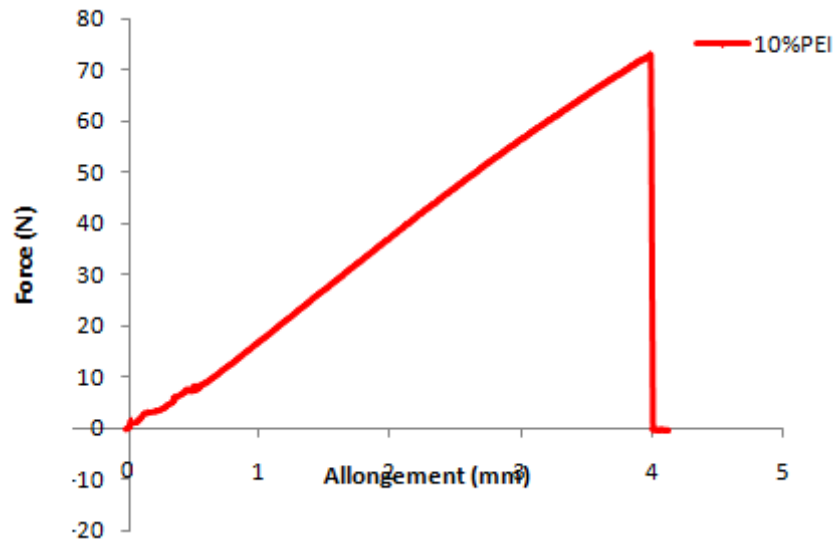


Figure IV-33 : Evolution de la force (N) en flexion 3 points en fonction de la flèche (mm) pour la matrice PEI10 à température ambiante

Plusieurs auteurs^(1 ; 41-43) ne constatent pas d'amélioration de la ténacité, K_{Ic} , en ajoutant un thermoplastique de haute performance tel que le PEI ou le PES, notamment lorsque ce thermoplastique présente une masse molaire peu élevée. D'autres auteurs^(37, 41, 44) ont étudié l'évolution de la ténacité lors de l'incorporation de divers polyéthersulfones présentant différentes masses molaires. Toutes ces études montrent une amélioration de la ténacité avec l'augmentation de la masse molaire de thermoplastique : 15 à 30% de PES d'environ 10 000g/mol donne un K_{Ic} de l'ordre de 1,2 à 1,4 MPa.m^{1/2} alors que 15 à 30% de PES d'environ 30 000g/mol conduit à un K_{Ic} de l'ordre de 1,4 à 2 MPa.m^{1/2}. Notons que les cas cités correspondent à la situation où la matrice est la phase thermoplastique.

Bonnaud⁽⁷⁾ a aussi constaté que l'effet de la morphologie et le passage à des phases bicontinues/inversées est plus important que l'amélioration de l'adhésion interfaciale avec une morphologie nodulaire. Toutefois, elle a observé que lorsque l'on garde une morphologie nodulaire, l'augmentation de la ténacité est liée à la diminution de la taille des nodules et à l'amélioration de l'adhésion interfaciale.

CONCLUSION

Nous savons que les matériaux thermodurcissables hautes performances sont fragiles par nature et leur comportement à la rupture permet de bien appréhender la nécessité de les renforcer. L'augmentation nécessaire de leur ténacité peut être obtenue principalement par l'ajout de polymères formant des nodules au sein de la matrice thermodurcissable. Ces polymères pouvant être un thermoplastique haute performance, c'est effectivement ce que certains auteurs ont pu constater^(7, 37, 44, 30). Néanmoins, les avis sont controversés puisque que la masse molaire du thermoplastique a aussi une incidence, plus celle-ci est importante (autour de 30 000g/mol), plus la ténacité du matériau est améliorée. C'est pour cette raison que d'autres auteurs^(1 ;41-43) n'ont pas constaté d'amélioration des propriétés mécaniques à la rupture avec l'ajout de thermoplastique lorsque la masse molaire du thermoplastique est trop faible. Un autre facteur est également très important, celui de l'adhésion entre les phases.

Nous avons ainsi observé trois types de morphologie en fonction du taux de PEI introduit dans le mélange DGEBA/DDA :

- 10% de PEI : nodules de PEI d'environ 440 nm dispersés dans une matrice riche en époxy ;
- 15% de PEI : début d'inversion de phase, phases cocontinues ;
- 20% de PEI : inversion de phase avec des nodules de DGEBA dispersés dans une matrice riche en PEI.

Notre étude préliminaire a principalement été basée sur l'analyse de la morphologie. Nous avons ainsi étudié la corrélation entre l'évolution de la morphologie et les propriétés mécaniques à la rupture du matériau. Nous avons observé à travers les clichés MEB une décohésion interfaciale entre les phases TP/TP, qui limite ainsi l'amélioration des propriétés mécaniques qu'aurait pu apporter l'ajout d'un thermoplastique.

Mais l'intérêt de cette dernière partie réside avant tout dans l'incorporation de charges conductrices dans une matrice TD/TP. Nous avons constaté que l'ajout de graphite ne modifie

pas le mécanisme de séparation de phase. Toutefois, il serait intéressant d'observer la répartition des charges au sein d'un système TD/TP avec des charges de plus petites tailles telles que des nanocharges. En effet, plusieurs auteurs^(32,33) ont étudiés les phénomènes de migrations de nanocomposites au sein d'un système TD/TP, l'intérêt étant qu'elles se localisent dans la phase continue ou cocontinue époxy/amine.

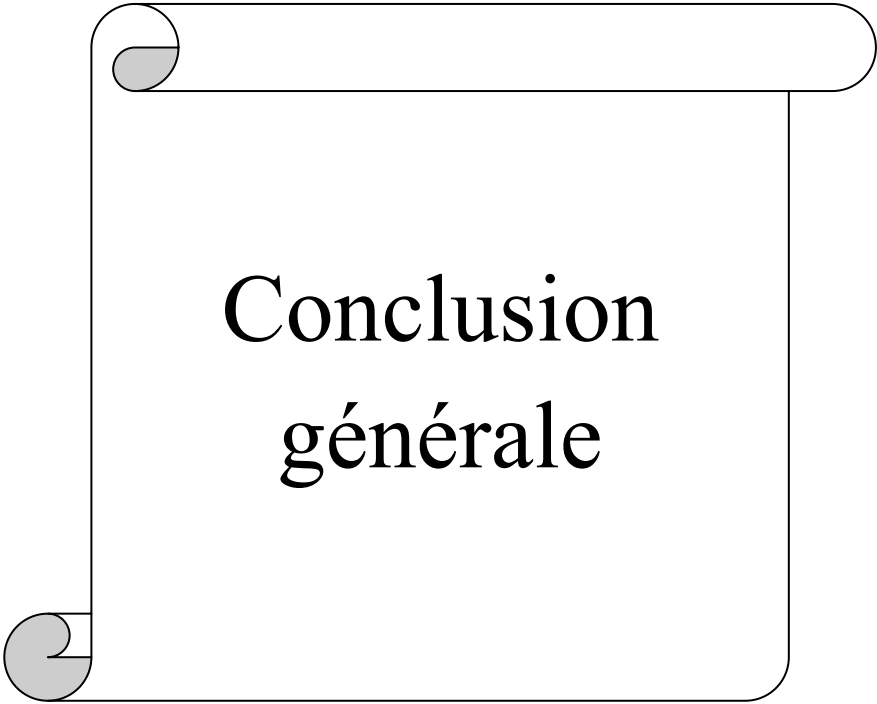
Références bibliographiques du chapitre IV

1. Bucknall C.B., Partridge I.K., *Phase separation in epoxy resins containing polyethersulfone*, *Polymer*, 1983, vol. 24, pp. 639-644.
2. Pearson R.A., Yee A.F., *Sources of toughness in modified epoxies*, *Polym. Mater. Sci. and Eng.*, 1990, vol. 63, pp. 311-314.
3. Flory P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953, p. 672.
4. Riccardi C.C., Williams R.J.J., *A Kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, vol. 32, n°2, pp.3445-3456.
5. Yamanaka K., Inoue T., "Phase separation mechanism of rubber modified epoxy", *J. Mat. Sci.*, 1990, Vol 25, pp. 241-245.
6. Girard-Reydet E., "Phénomène de séparation de phase induit par une réaction chimique dans des mélanges thermoplastiques/polyépoxy. Contrôle des morphologies et propriétés " *Thèse de doctorat, LMM, INSA de Lyon, 1996.*
7. Bonnaud L., "Relations morphologies/Propriétés de matrices organiques modifiées et de leurs composites " *Thèse de doctorat, LMM, INSA de Lyon, 1999.*
8. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P., "Reaction-Induced Phase Separation in Modified Thermosetting Polymers" in *Adv. InPolym. Sci.*, 1997, Vol. 128, pp. 95-156.
9. Mckinnon A.J., Jenkins S.D., Mcgrail P.T., Pethrick R.A. *Dielectric, mechanical and rheological studies of phase separation and cure of a thermoplastic modified epoxy resin: incorporation of reactively terminated polysulfones*. *Polymer*, 1993, pp.3252-3263 .
10. Hourston D.J., Lane J.M. *The toughening of epoxy resins with thermoplastics : 1. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends*. *Polymer*, 1992, Vol.33, pp1379-1383.
11. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P. *Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers*. *Adv. Polym. Sci.*, 1997, Vol. 128, pp97-120.
12. Venderbosch R.W., *Processing of intractable polymers using reactive solvents*, *Thèse, 1995, ISBN 90-386-0176-X. Eindhoven, 155p.*
13. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.P., Keates P., Navard P., Thollet G., Vigier G., "Reaction induced phase separation mechanisms in modified thermosets", *Polymer*, 1998, Vol. 39, pp.2269-2278.

14. Clarke N., Mcleish T.C.B., Jenkins S.D. *Phase behavior of linear/branched polymer blends. Macromolecules, Vol. 28, pp. 4650-4659, 1995.*
15. Bonnet A., “ *Etude de la mise en œuvre par extrusion bi-vis de thermoplastique amorphes à l'aide d'un solvant réactif. Propriétés après réaction*“ *Thèse de doctorat, LMM, INSA de Lyon, 202p., 1999.*
16. Girard-Reydet E., Vicard V., Pascault J.P., Sautereau H., *Polyetherimide-modified epoxy networks : influence of cure conditions on morphology and mechanical properties. J. Appl. Polym. Sci., 1997, Vol. 65, pp. 2433-2445.*
17. Yamanaka K., Inoue T., *Polymer, Vol. 30, p. 662-667 (1989).*
18. Verchère D., Pascault J.P., Sautereau H., Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J. *Rubber-modified epoxies. Influence of the cure schedule and rubber concentration on the generated morphology. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 42, pp. 701-716, 1991.*
19. Kim S.C., Ko M.B., Jo W.H. *The effect of the viscosity of epoxy prepolymer on the generated morphology in rubber toughened epoxy resin. Polymer, Vol. 36, pp. 2189-2196, 1995.*
20. Cui J., Yu Y., Chen W., Li S. *Studies on the phase separation of polyetherimide modified epoxy resin, 2. Effect of molecular weight of PEI on the structure formation. Macromol. Chem. Phys., 1997, Vol. 198, pp. 3267-3276.*
21. Cui J., Chen W., Zhang Z., Li S. *Studies on the phase separation of polyetherimide modified epoxy resin, 1. Effect of curing rate on the phase structure formation. Macromol. Chem. Phys., 1997, Vol. 198, pp. 1865-1872.*
22. Pearson R.A. *Toughening epoxies using rigid thermoplastic particles, in Toughened plastics I : Science and Engineering, C.K. Riew and J.K. Gilham, eds Advances in Chemistry Series 233, Washington, DC : ACS, Ch. 17, pp. 405-425, 1993.*
23. Bucknall C.B., *Fracture Phenomena in polymer blends, Polymer blends edited by D.R. Paul et S. Newman, San Diego : Academic press, inc (Harcoud Brace Jovanovich, Publishers), Vol. 2, pp. 91-127, 1978.*
24. Hodgkin J.H., Simon G.P., Varley R. *Thermoplastic toughening of epoxy resins : a critical review. Polym. Adv. Technol., Vol. 9, pp. 3-10, 1998.*
25. Athanasiou C.D., Farris R.J. *The modification of epoxy/amine resin systems via the solventless incorporation of polyetherimide, ANTEC'95, pp. 2766-2772, 1995.*

26. Martuscelli E., Musto P., Ragosta G., Scarinzi G. *Reactive blending of thermosets :Molecular, morphological and mechanical analysis.*, *Angew. Makromol. Chem.*, Vol 217, pp. 159-190, 1994.
27. Hedrick J.C., Patel N.M., Mcgrath J.E. *Toughening of epoxy resin networks with functionalized engineering thermoplastics*, in *Toughened plastics I : Science and Engineering*, C.K. Riew and J.K. Gilham, eds *Advances in Chemistry Series 233*, Washington, DC: ACS, Ch. 11, pp. 293-304, 1993.
28. Akay M., Cracknell J.G. *Epoxy resin polyethersulfone blends*. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 52, pp. 663-668, 1994.
29. Zheng S., Wang J., Guo Q., Wei J., Li J. *Miscibility, morphology and fracture toughness of epoxy resin/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends*, *Polymer*, Vol. 37, pp. 4667-4673, 1996.
30. Andrès M.A., Garmendia J., Valea A., Eceiza A., Mondragon I., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, p. 183-191, 1998.
31. Mimura K., Ito H., Fujioka H., *Polymer* Vol. 41, p. 4451-4459, 2000.
32. Marcelo HERNANDEZ AVILA. *Etude de mélanges ternaires époxyde / PMMA / Montmorillonite. Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 151p., 2007.*
32. Li Y, Shimizu H. *Conductive PVDF/PA6/CNTs Nanocomposites Fabricated by Dual Formation of Cocontinuous and Nanodispersion Structures*. *Macromolecules*, Vol. 41, pp. 5339-5354, 2008.
33. Liu L., Wang Y., Li Y, Wu J., Zhou Z., Jiang C. *Improved fracture toughness of immiscible polypropylene/ethylene-co-vinyl acetate blends with multiwalled carbon nanotubes*. *Polymer*, Vol. 50, pp. 3072-3078, 2009.
34. Turmel D.J.-P., Partridge I.K. *Heterogeneous phase separation around fibres in epoxy/PEI blends and its effect on composite delamination resistance*. *Comp. Sci. Technol.*, 1997, Vol. 57, pp.1001-1007.
35. Venderbosch. R.W., Meijer H.E.H., Lemstra P.J. *Fibre-reinforced composites with tailored interphases using PPE/epoxy blends as a matrix system*. *Composites*, 1996, Vol. 27, pp. 895-905.
36. Hedreul C., “ *Réticulation par voie micro-ondes de formulations époxyde-amine modifiées par un polymère linéaire/Cinétique de réaction et contrôle de la morphologie.*“ *Thèse de doctorat, LMM, INSA de Lyon, 1998.*

37. Mondragon I., Quintard I., Bucknall C.B., *Plastics, Rubbers and Composites Processing and Applications*, Vol. 23, n° 5, p. 331-338 (1995).
38. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. *Phase-separation interpenetrating polymer networks*. Vol. 208 de *Advances in Polymer Sciences*. Ed. Springer. 234 p. 2007.
39. Colombini Didier. *Apports de la modélisation mécanique à l'étude de matériaux polymères multiphases*. Thèse de doctorat, LMM, INSA de Lyon, 1999.
40. Perez J., "Physique et mécanique des polymères amorphes", Paris : Lavoisier, 384p, 1992.
41. MacKinnon A.J., Jenkins S.D., MacGrail P.T., Pethrick R.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 58, p.2345-2355 (1995).
42. Kishi H., Shi Y.-B., Huang J. Yee A.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 32, p. 761-771 (1997).
43. Raghava R.S., *J. of Polymer Science Part. B*, Vol. 25, p. 1017-1031 (1987).
44. Hedrick J.L., Yilgor I., Jurek M., Hedrick J.C., Wilkes G.L., McGrath J.E., *Polymer*, Vol. 31, n° 11, p. 2020-2032 (1991).



Conclusion générale

Conclusion générale

Le développement d'une pile à combustible de technologie PEMFC destiné à des applications de type véhicule électrique nécessite la mise au point de nouveaux matériaux possédant des performances améliorées à des coûts toujours plus faible, les rendant viables industriellement. Des progrès notables sont particulièrement attendus sur les matériaux constituant le cœur de la pile, avec notamment la nécessité de développer des plaques bipolaires performantes, robustes et à faible coûts. C'est à ce titre que de nombreux développements sont en cours dans le domaine des plaques bipolaires en composite organique.

L'objectif de travail de thèse consistait à mettre au point une nouvelle formulation de matériau composite, à base de prépolymère époxyde solide associé à un durcisseur (comonomère) lui aussi solide et de charges graphitiques, permettant la mise en œuvre à fort taux de graphite et compatible avec une production industrielle, répondant à un cahier des charges strictes en termes de stabilité chimique à température ambiante, de réactivité, de stabilité thermique et mécanique et de conductivité électrique.

L'état de l'art présenté dans le premier chapitre nous a montré que les prépolymères utilisées dans le cas des matrices therm durcissables étaient exclusivement liquides (à température ambiante ou par chauffage), de type phénolique, époxyde, polyester ou benzoxazines permettant ainsi d'accéder à des taux de charges élevés et donc des propriétés intéressantes. Toutefois, le matériau formulé est très réactif et peut atteindre une gélification à température ambiante (stockage à température ambiante très limité voir impossible). En conclusion, peu de formulations proposées dans la littérature ne permettent d'envisager une industrialisation à grande échelle (compatible avec les considérations technico-économiques de l'application) pour ces matériaux.

Dans le deuxième chapitre, deux formulations différentes ont été étudiées. La première est à base de prépolymère époxy appelé DGEBA et de dicyandiamide (DDA) comme durcisseur. L'autre formulation étudiée est constituée de DGEBA et de durcisseur : le 3,3', 4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA). L'optimisation de ces deux formulations nous a permis de répondre au mieux au cahier des charges en termes de stabilité chimique à température ambiante et de stabilité thermique à plus haute température (température de fonctionnement des piles). Ces deux matrices ont montré également une

réactivité relativement importante à haute température (180°C-200°C) caractérisée par des temps de gel très court (< 1 min). Les propriétés hydrophobes des matériaux ont également été étudiées et il s'est avéré que l'ajout d'additifs à base de cire de carnauba et d'époxy fluoré, dans les formulations, n'a pas une influence suffisante sur les propriétés de surface des plaques testées.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié les systèmes DGEBA/BTDA et DGEBA/DDA chargés à 85% massique en graphite. L'étude chemiorhéologique a mis en évidence l'influence du taux de charge sur la viscosité du système. Nous constatons une viscosité élevée pour les systèmes fortement chargés, point à prendre en compte lors du procédé de transformation. Ces mêmes réseaux ont montré des propriétés physiques comme le module au plateau caoutchoutique, la température de transition T_{α} différentes. Nous constatons ainsi une rigidité plus importante de la part du réseau DGEBA/BTDA qui se caractérise par une température T_{α} plus importante. Toutefois, le module au plateau caoutchoutique est dominé par le taux de charge qui est très élevé (85%), celui-ci est ainsi très proche d'un réseau à l'autre et reste supérieur à 1 GPa. Les propriétés mécaniques en flexion 3 points ont également été étudiées et révèlent un comportement fragile des réseaux composites caractérisé par une faible valeur de flèche à la rupture (0,6mm). De plus, les propriétés de surface ont montré un pouvoir mouillant très important du graphite qui aurait ainsi tendance à augmenter les propriétés hydrophobes du composite.

Nous avons constaté ainsi que ces deux formulations présentaient de hautes performances pour notre application mais la fragilité des matériaux composites ainsi que la viscosité trop élevée des systèmes fortement chargés ont conduit à étudier une autre voie.

Le quatrième chapitre concernait l'étude de mélange constitué de la matrice thermodurcissable (DGEBA/DDA/urée qui) modifiée par un thermoplastique, le polyetherimide (PEI). Nous n'avons pas constaté d'amélioration probante concernant les propriétés mécaniques à rupture du matériau pour différents taux de PEI certainement dû à une décohésion interfaciale entre les phases TD/TP. Mais l'intérêt de cette dernière partie réside avant tout dans l'incorporation de charges conductrices dans une matrice TD/TP. Nous avons constaté que l'ajout de graphite ne modifie pas le mécanisme de séparation de phase. Toutefois, l'intérêt de ce travail est d'observer la migration des particules de charge dans la phase continue ou co-continue époxy-amine or la taille élevée des particules de graphite nous

a permis d'avantage d'observer l'influence de celles-ci sur le développement des morphologies du mélange DGEBA-DDA/PEI plutôt que leur migration dans une des phases.

Dans cette optique, des voies d'optimisations importantes peuvent être envisagées.

Optimisation des charges :

- Les particules de cuivre sont utilisées pour leur conductivité électrique élevée. Les particules de cuivre peuvent être de taille nanométrique et ainsi assez petites pour observer la dispersion de celles-ci dans la phase continue ou co-continue TD lors de la séparation de phase d'un mélange TD/TP. De faibles quantités sont nécessaires pour avoir la conductivité électrique élevée et ainsi limiter la viscosité des systèmes chargés.

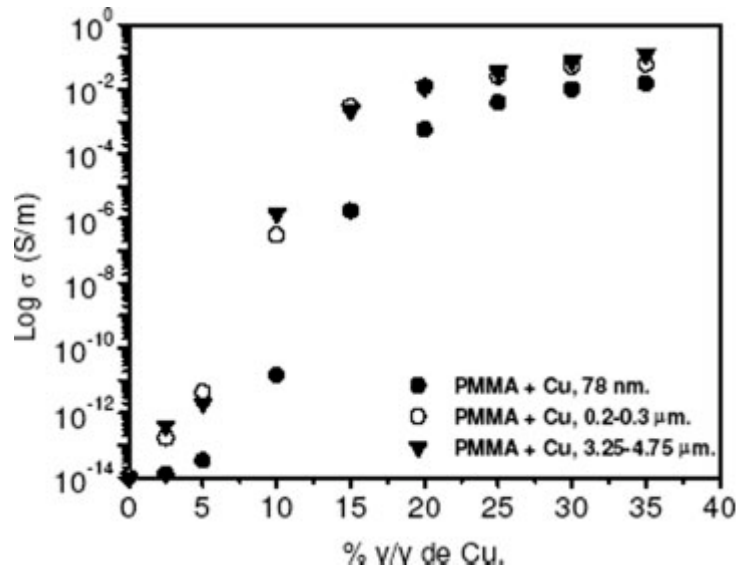


Figure I : Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites Cu-PMMA en fonction de la fraction volumique des particules de cuivre⁽¹⁾.

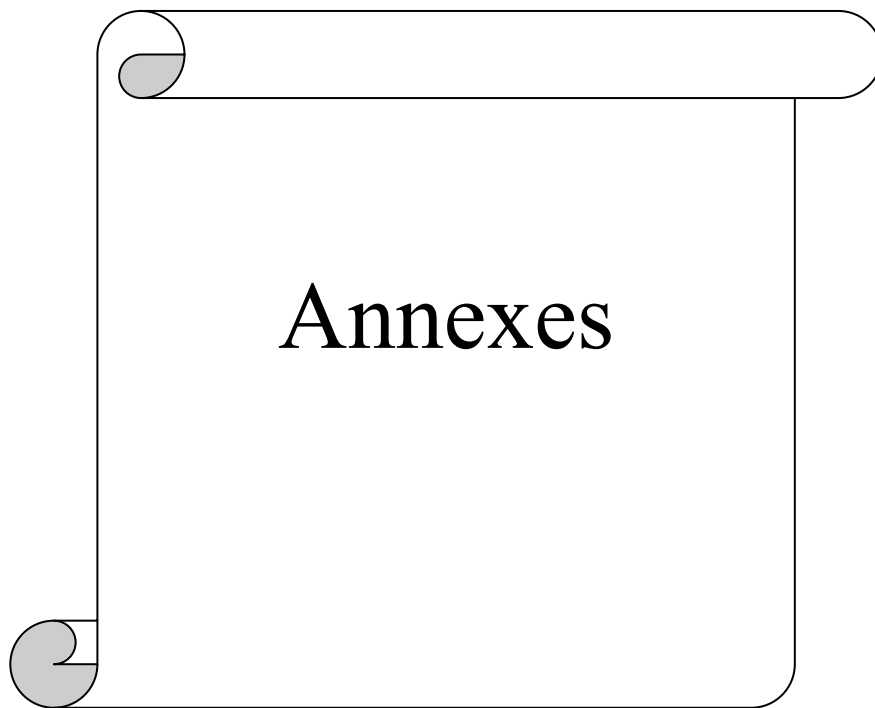
- Les nanotubes de carbone pourraient également être utilisés comme nanocharges, éventuellement en association avec d'autres charges conductrices. Ces types de charges ont surtout été étudiés dans des mélanges TP/TP (paragraphe I.4.1 chapitre IV).

Optimisation du renforcement mécanique :

En règle générale, les systèmes biphasiques (mélanges TP/TP ou TP/TD) souffrent d'une mauvaise adhésion entre les phases, ce qui limite souvent l'amélioration des propriétés mécaniques. Bien que très souvent utilisée dans les mélanges de deux thermoplastiques immiscibles, l'addition de copolymères à blocs dans les mélanges TP/TD reste encore peu étudiée. Il serait intéressant d'étudier la compatibilisation des systèmes réactifs TP/TD par des copolymères. Les travaux récents de Ritzenthaler et al ⁽²⁾ ont montré qu'il était possible de structurer des réseaux époxy-amine avec des copolymères triblocs poly(styrène-bloc-butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle)(SBM).

Références bibliographiques de la conclusion générale

1. V.H. Poblete, M.P. Alvarez, V.M. Conductive copper-PMMA nanocomposites: microstructure, electrical behavior, and percolation threshold as a function of metal filler concentration. *Polymer composite*. 2009.
2. Ritzenthaler S., Court F., David L., Girard-Reydet E., Leibler L., Pascault J.P., ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. Keys to achieve nanostructured thermosets., *Macromolecules*, 35, pp 6245-6254, 2002.



ANNEXES

Annexe n°1.....	199
Annexe n°2.....	202
Annexe n°3.....	204

Annexe n°1 : Aperçu sur les mesures électriques

Une des plus importantes propriétés concernant les plaques bipolaires est la conductivité électrique. La conductivité est directement calculée à partir des mesures de résistances électriques des plaques. Les deux types de mesures de résistance sont superficielle (parallèle à la surface) et transversale (perpendiculaire à la surface). La mesure la plus importante est celle de la résistance transversale car c'est la direction où les électrons se déplacent librement.

L'une des techniques les plus classiques pour les mesures de résistance superficielle est la sonde à quatre points (Figure 1), qui permet une mesure de la résistivité du matériau selon la norme ASTM Standard F76-86. La résistance, R_s est calculée à partir de deux mesures caractérisant les résistances, R_A et R_B selon l'équation de Van der Pauw, (équation 1) ⁽²⁵⁾.

$$\exp(-\pi R_A/R_S) + \exp(-\pi R_B/R_S) = 1 \quad (1)$$

où :

$$R_A = V_{AB}/I_{DC} = V_{DC}/I_{AB} \quad (2)$$

et

$$R_B = V_{BC}/I_{AD} = V_{AD}/I_{BC} \quad (3)$$

où la résistivité est définie par $\rho = R_s d$ (Ω cm) et la conductivité par $\sigma = 1/\rho$ (S/cm). Le paramètre d représente l'épaisseur de la plaque.

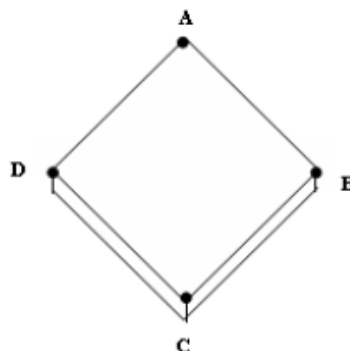


Figure 1 : Emplacement de la sonde pour les mesures de résistance superficielle.

L. Landis et J.L. Tucker ⁽²⁶⁾ propose une méthode de mesures de conductivité transversale qui a par la suite subi quelques modifications. La résistance transversale est mesurée sur une plaque lisse. La procédure utilisée par Huang & co-workers ⁽²⁵⁾ a été de couper un échantillon de 25.4 mm x 25.4 mm et de le placer entre des électrodes en cuivre

plaquées or. Entre les électrodes et les deux surfaces de la plaque, une couche de diffusion en papier carbone a été ajoutée pour aider à améliorer le contact électrique de l'échantillon avec l'électrode. La cellule d'essai a été mise sous pression afin de simuler les conditions similaires d'une pile à combustible. Le système a été initialement préconditionné à 1500 psi pour trois cycles. La résistance de la cellule test a été ensuite mesurée plusieurs fois, afin de calculer la moyenne. L'échantillon a été enlevé, et la résistance de la cellule de test a été mesurée dans les mêmes conditions pour obtenir une résistance de base. La résistance de l'échantillon est calculée en soustrayant la résistance de base de la résistance totale. La résistivité est calculée par l'équation 4.

$$\rho = R_S A / L = (R_T - R_B) A / d \quad (4)$$

où :

ρ – résistivité (Ω cm)

R_T – résistance totale (Ω)

R_B - résistance de base (Ω)

A – section transversale de l'échantillon (cm^2)

d - l'épaisseur de l'échantillon (cm)

Pour mesurer la résistance d'une demi-cellule, un dispositif expérimental similaire à celui utilisé pour mesurer la conductivité transversale a été employé comme indiqué dans la Figure ⁽²⁵⁾. Une seule côté de la plaque bipolaire (plaque monopolaire) de dimensions : 12,1 cm x 14,0 cm x 0,32 cm avec une surface active de 100 cm^2 a été placé entre les électrodes en cuivre plaquées or. Le papier carbone (Toray TGP-H-120) a été placé entre l'échantillon et les électrodes. La taille du papier carbone est de 10 cm x 10 cm du côté des canaux pour ne couvrir que la zone active, tandis qu'une section de 12,1 cm x 14,0 cm a été placée sur le côté plat de la plaque. Un courant continu (typiquement 250 mA) passe par les collecteurs de courant. La chute de potentiel entre les collecteurs a été ainsi mesurée. La résistance de demi-cellule a ensuite été calculée sur la base de la loi d'Ohm. Cette mesure permet de s'assurer de la viabilité de la technique de mesure utilisée et d'évaluer la contribution de la plaque bipolaire pour la mesure de la résistance dans une demi-cellule.

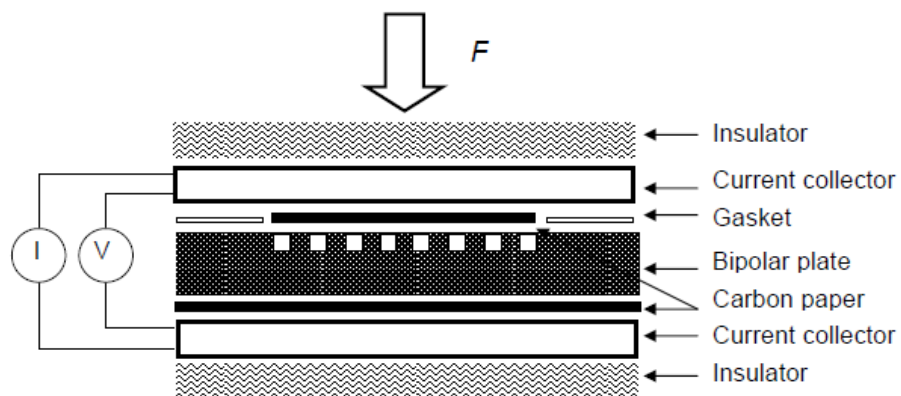


Figure 2 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la résistance d'une demi-cellule avec une plaque monopolaire.

Annexe n°2 : Rappels sur les propriétés chemiorhéologiques des matériaux

Rappels :

La principale caractéristique des polymères est leur caractère viscoélastique. Ils ont un comportement mécanique intermédiaire entre celui du solide (comportement élastique) et celui du liquide (comportement visqueux). Le module ainsi que de nombreux autres caractéristiques des matériaux viscoélastiques est ainsi dépendant non seulement de la température, mais aussi du temps ou de la fréquence de sollicitation.

Le comportement viscoélastique est le plus souvent étudié par des mesures mécaniques dynamiques, où le matériau polymère est soumis à une contrainte ou à une déformation sinusoïdale. Nous rappelons ci-dessous très succinctement quelques définitions de base.

Si l'on impose au matériau une déformation sinusoïdale, soit en notation complexe :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp i\omega t$$

La contrainte transmise est également sinusoïdale et de même fréquence de sollicitation, mais déphasée d'un angle δ :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta)$$

Le module complexe est alors exprimé par :

$$E^* = \sigma^*/\varepsilon^* = E' + i E'' \quad (\text{ou } G^* = G' + iG'')$$

E' (ou G') : module de conservation (caractérise l'énergie stockée (sous forme élastique et récupérable) pendant un cycle).

E'' (ou G'') : module de perte (caractérise l'énergie dissipée pendant un cycle).

Le facteur de perte est défini par :

$$\text{Tan}\delta = E''/E'$$

et caractérise le pouvoir amortissant du matériau.

Ces différents paramètres sont fonction de la température de l'expérience et de la fréquence de sollicitation.

Annexe n°3 : Partie expérimentale (protocoles)

1. CARACTERISATION DES FORMULATIONS

1.1 CHROMATOGRAPHIE SUR GEL PERMEABLE (GPC OU SEC)

Cette technique permet de séparer les différentes molécules d'un mélange en fonction de leurs dimensions en solution. L'appareil utilisé est de marque Shimadzu ; il est composé d'une pompe fonctionnant au débit de 1 ml/min, d'un injecteur manuel, d'un jeu de colonnes en séries (Waters HR0.5 + Hr1 +Hr2), d'un détecteur UV/Vis (gamme de longueur d'onde 170 à 700 nm) et d'un détecteur réfractomètre différentiel. Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane (THF). Le produit à analyser (résine époxy, durcisseur, adduit, etc...) est mis en solution dans le THF à une concentration comprise entre 2 et 5 mg/ml. La solution est filtrée sur une membrane PTFE de porosité 0.45 μm pour éliminer les composés insolubles. Les données sont analysées par le logiciel OMNI SEC de Viscotek. Le calcul des masses molaires, si nécessaire, se fait grâce à la calibration des colonnes par des standards polystyrènes.

1.2 MICROCALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

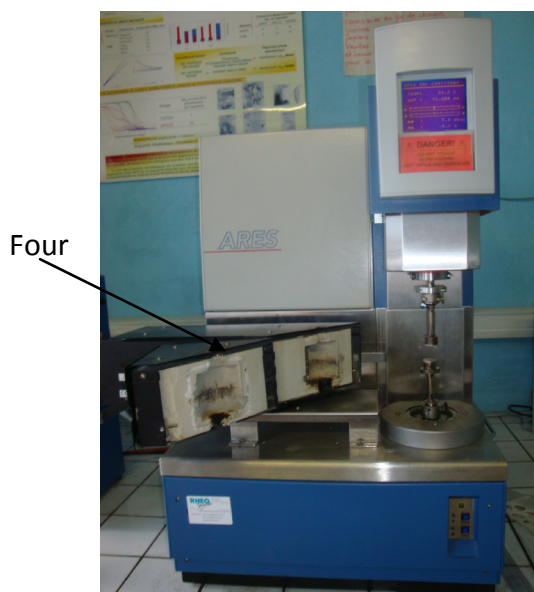
L'appareil utilisé est de marque TA instrument, modèle Q10. Il permet d'enregistrer les variations de flux de chaleur de l'échantillon dans un environnement thermique contrôlé, sous atmosphère inerte (argon). La calibration de l'instrument est réalisée à partir d'indium. L'échantillon, de masse comprise entre 10 et 20 mg, est placé dans une capsule scellée en aluminium, puis la capsule est placée dans le four. Une rampe de température de 10 °C/min est appliquée entre -50 °C et 250 (ou 300 °C selon les cas considérés). Dans le cas d'une formulation époxy, on observera successivement le phénomène de transition vitreuse, T_{g0} (°C), puis un pic exothermique de réaction. La température au maximum de ce pic, T_{max} (°C), et l'enthalpie de réaction (aire sous la courbe) ΔH (J/g ou kJ/ee) permettent d'estimer la réactivité et de comparer alors les systèmes entre eux. Après refroidissement rapide, une deuxième montée en température, également à 10 °C/min, permet d'observer la transition vitreuse du réseau réticulé lors de la première montée en température.

1.3 MESURE DES TEMPS DE GELIFICATION

Deux méthodes ont été utilisées : pour les temps de gel longs (> 5 min) la mesure est faite sur un rhéomètre, pour les temps très courts la mesure est faite par tests de solubilité. Connaître précisément le temps de gel est essentiel par rapport aux procédés de transformation : en effet la mise en forme des objets (les plaques) doit se faire avant la gélification, au-delà l'échantillon n'est plus transformable.

Mesures rhéologiques : nous avons utilisé un rhéomètre de type Rheometrics Dynamic Analyser (RDA). Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Gamme de température exploitée : -150°C à +500°C
- Fréquence disponibles : de 0,01 à 500 rad/s
- Déformation : proportionnelle à l'angle de rotation du moteur, peut être choisie de manière continue.
- Couple maximum : 0,2 N.m



Rhéomètre, type RDA : mesure des temps de gel

La méthode consiste à enregistrer les propriétés rhéologiques telles que le module de conservation, G' , le module de perte, G'' , et $\tan \delta = (G''/G')$ du système réactif au cours de la réticulation, à température isotherme et à différentes fréquences. Le critère établi par Winter-

Chambon¹ est utilisé pour définir la gélification. Selon ce critère le temps de gélification est défini par le temps auquel les modules G' et G'' deviennent indépendants de la fréquence de mesure, soit $G', G'' \sim \omega^n$. Cette relation implique que $\tan \delta$ est indépendant de la fréquence au point de gel. Cette méthode s'applique parfaitement bien aux systèmes thermodurcissables non chargés, mais il a été montré qu'elle devient parfois défailante sur les systèmes chargés².

Dans notre cas, il n'est pas possible de déposer la poudre réactive époxy, chargée graphite ou pas, directement sur les plateaux du rhéomètre. En effet il y aurait trop de porosités et les dimensions de l'échantillon seraient mal connues. C'est pourquoi il est nécessaire de mettre en forme les échantillons préalablement. Les échantillons ont été mis en forme sous forme de disque à partir de plaques moulées à 80 °C (la réaction ne démarrant pas à cette température). Un emporte pièce de diamètre $\phi=25$ mm a ainsi permis la mise en forme. Les disques ont ensuite été placés entre les plateaux du rhéomètre. Les mesures ont été réalisées à 100, 120 et 140 °C pour des fréquences comprises entre 40 rad/s et 100 rad/s.

Mesures de solubilité : la gélification est due à l'apparition de macromolécules de taille infinie et se traduit par l'apparition de composés insolubles. Selon les systèmes considérés les mesures de solubilité ont été réalisées avec le solvant THF ou DMF (diméthylformamide). Pratiquement, des échantillons de poudre réactive (~ 100 mg) sont placés au fond d'un tube à essai, lesquels sont immergés dans un bain d'huile régulé en température. Les tubes sont sortis à intervalles réguliers du bain, trempés dans l'azote liquide pour stopper la réaction, puis le solvant est ajouté. On observe alors visuellement si l'échantillon se dissout ou pas.

1.4 VISCOSIMETRIE

Par rapport aux procédés de transformation, que ce soit la thermo compression ou ultérieurement l'injection, il est très important de connaître la viscosité de la formulation et son évolution dans le temps ou en fonction du cisaillement appliqué, à une température donnée ; le moule doit pouvoir être rempli de façon adéquate et ce avant que la réaction démarre. La mesure peut se faire en régime continu (steady shear test) ou régime dynamique (dynamic shear) car les systèmes chargés ne présentent pas un comportement newtonien.

¹ Winter, Chambon, Polymer Bulletin 1985, 13, 499

² B. S. Chiou, S. R. Raghavan, S. A. Khan, Macromolecules 2001, 34, 4526-4533

Dans un test en cisaillement continu, la viscosité est mesurée en fonction de la vitesse de cisaillement appliquée ($\dot{\gamma}$) à une température donnée. Généralement les vitesses de cisaillement appliquées varient entre 1 s^{-1} et $10\,000 \text{ s}^{-1}$. Pour couvrir cette gamme il est nécessaire d'utiliser deux types d'instrument : rhéomètre capillaire et rhéomètre en configuration cône-plan.

Dans un test dynamique, la viscosité complexe η^* est mesurée à une fréquence d'oscillation donnée, (ω) ou en balayage de fréquence à température constante. Comme le balayage en fréquence est réalisé à une déformation donnée, il est nécessaire de s'assurer que le balayage est conduit dans le domaine viscoélastique linéaire (= réponse indépendante de la déformation). Il est déterminé par une expérience préalable en balayage de déformation (strain sweep).

Nous avons travaillé avec le même rhéomètre que précédemment (RDA), à 80, 100, 140 et 180 °C, à la fréquence de 1 rad/s pour les essais dynamiques, entre 0.001 et 100 s^{-1} pour le balayage en cisaillement ; le gap entre les plateaux est de 1.5 à 2 mm³. Compte tenu de la forte réactivité des systèmes à haute température, il a été décidé dans un premier temps de mesurer la variation de viscosité des systèmes sans durcisseur ni catalyseur (soit juste la poudre époxy + graphite). On considère que l'addition du durcisseur (en poudre, à huit point de fusion) et du catalyseur ne va pas modifier la viscosité tant que la réaction ne démarre pas.

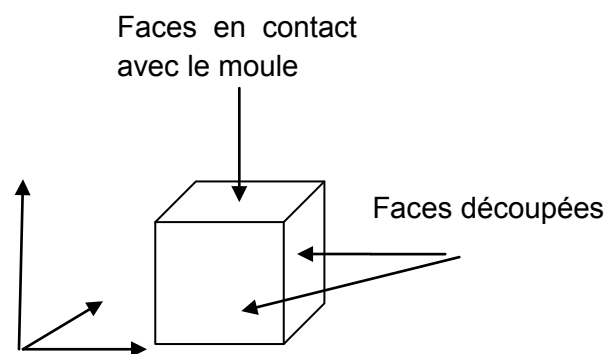
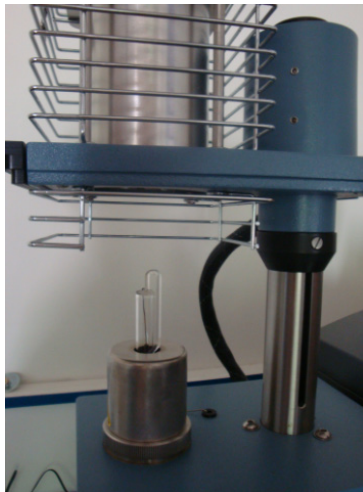
2. CARACTERISATION DES PROPRIETES A L'ETAT SOLIDE

2.1 ANALYSE THERMO-MECANIQUE (TMA)

Le coefficient de dilatation a été mesuré sur un appareil Mettler TA (Q400). Une sonde sous forme de canne est posée sur une face de l'échantillon et permet d'enregistrer les variations dimensionnelles de celui-ci en fonction de la température. Les dimensions de l'échantillon sont d'environ 3*3*3 mm³ et sont mesurées précisément, la vitesse de montée en

³ Il est impossible d'utiliser une configuration cône-plan en raison de la présence des charges

température est de 2 °C/min. Deux balayages successifs sont réalisés. Les mesures ont été réalisées en plaçant la sonde soit sur la face de l'échantillon en contact avec le moule, soit sur la face découpée afin de mettre en évidence l'isotropie ou anisotropie du matériau en présence de charges. Les coefficients de dilatation sont mesurés à l'état vitreux (avant le passage de T_g) et à l'état caoutchoutique (après le passage de T_g) grâce à la mesure de la pente sur le graphe représentant le changement de dimension en fonction de la température.



Appareil d'analyse thermo-mécanique : mesure des coefficients de dilatation

2.2 MESURES MECANIQUES DYNAMIQUES (DMA, PETITES DEFORMATIONS)

La méthode consiste à enregistrer les variations de modules de conservation et de perte, ainsi que l'amortissement, en fonction de la température pour une fréquence de sollicitation donnée, sur un échantillon à l'état solide. Les mesures peuvent être réalisées en sollicitant l'échantillon en traction, torsion, ou flexion selon l'appareil dont on dispose et selon les caractéristiques de l'échantillon.

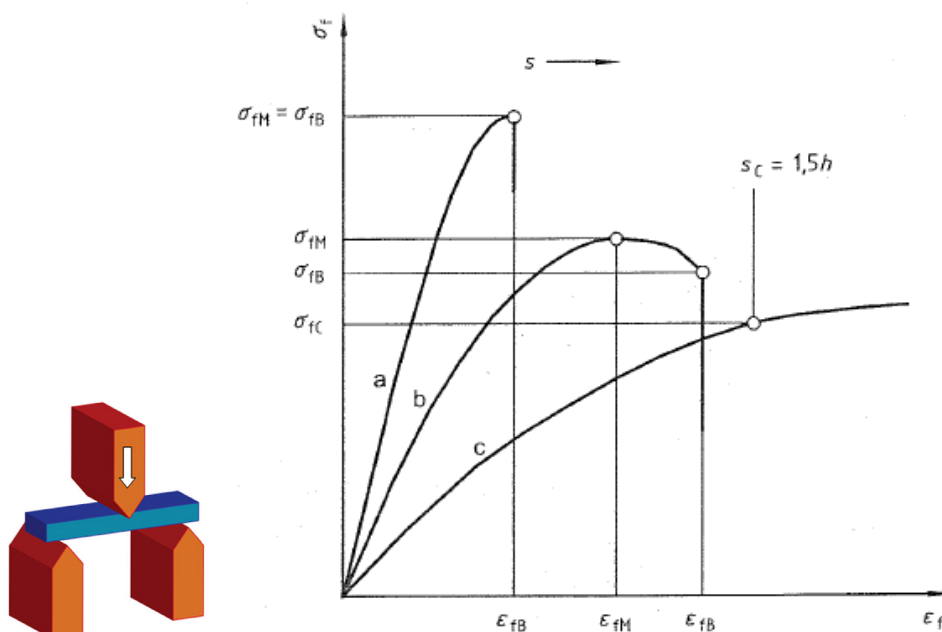
Après différents essais, le choix s'est orienté vers la torsion, l'appareil utilisé est le Rheometrics Dynamic Analyseur (modèle ares). Les dimensions de l'échantillon sont d'environ (3 * 7-8 * 40) mm³. Le balayage en température est effectué à la vitesse de 3 °C /min, entre la température ambiante et 250 °C, à la fréquence de 1 Hz (5.28 rad/s). La déformation appliquée doit être dans le domaine linéaire de réponse et a été fixée à 0.003 %.

Les données d'intérêt obtenues par cette essai sont la température de transition vitreuse (= transition α), caractérisée par la température au maximum du pic d'amortissement et la largeur du pic, ainsi que le module au plateau caoutchoutique (au-delà de T_α). Selon la théorie de l'élasticité caoutchoutique, sur un réseau époxy non chargé, la valeur du module G' au plateau caoutchoutique permet d'estimer la valeur de la masse molaire moyenne (M_c) entre nœuds de réticulation selon : $G'_R = \rho.R.T/M_c$, ρ étant la densité et R la constante des gaz (= 8.314 J/mol.K) et T la température (K).

2.3 MESURES MECANIQUES STATIQUES (GRANDES DEFORMATIONS)

Les essais ont été réalisés en mode flexion trois points, sur une machine d'essai MTS modèle 2/M, équipée d'une chambre d'ambiance permettant de réaliser les essais à différentes températures, selon la norme ISO 178 :2001 (F). Cet essai se caractérise par la simplicité du montage de l'éprouvette et sa géométrie simple (peu ou pas d'usinage). Lors du test, la partie supérieure est en compression et la partie inférieure en traction. Les dimensions de l'échantillon sont $64*3*10 \text{ mm}^3$, la distance entre les appuis est 55 mm, à vitesse de déformation appliquée est de 2 mm/min. Les mesures ont été réalisées à la température ambiante, à 80 et 120 °C.

Les courbes force-déformation (flèche) sont enregistrées. On peut alors calculer le module de flexion, la contrainte à rupture σ_R et la déformation à rupture ε_R , ainsi que l'énergie de rupture (aire sous la courbe).



Courbe a Eprouvette avec rupture avant le seuil d'écoulement

Courbe b Eprouvette présentant un maximum puis une rupture avant la flèche conventionnelle s_c

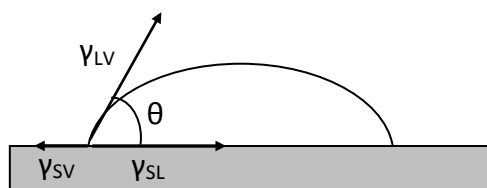
Courbe c Eprouvette ne présentant ni maximum, ni rupture avant la flèche conventionnelle s_c

Courbes types de contrainte en flexion

σ_f en fonction de la déformation ε_f et de la flèche s_c

2.4 MESURE DES ENERGIES DE SURFACE

L'énergie de surface d'un solide peut être déterminée à partir de l'angle de contact entre un liquide de tension superficielle connu et la surface grâce à la relation de Young :



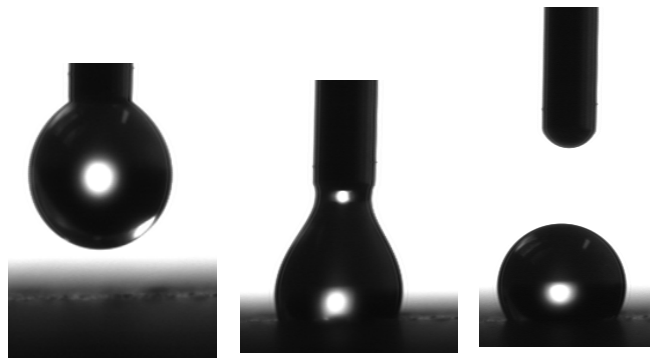
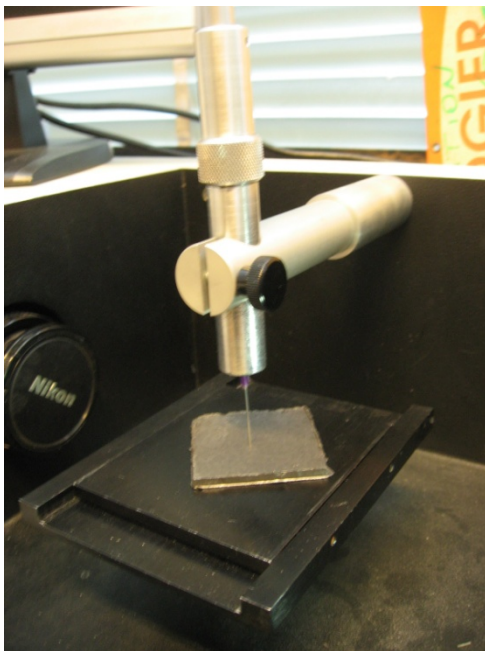
Relation de Young

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

Dans la relation de Young, γ_{LV} représente la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur, γ_{SV} la tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide et γ_{SL} la tension interfaciale entre le solide et le liquide.

Dans le cadre du projet, cette technique a été utilisée afin de mettre en évidence la présence ou non en surface d'additif supposés amener un caractère hydrophobe à la surface du

matériau afin de le rendre moins adhérent au moule métallique, lors de la mise en œuvre des plaques bipolaires. Expérimentalement, seul l'angle de mouillage avec l'eau a été mesuré (donc l'énergie de surface n'est pas calculée) avec un appareil DIGIDROP Contact Angle Meter de GBX Scientific Instruments. La technique consiste à déposer une goutte de liquide à l'aide d'une micro seringue sur la surface d'un film parfaitement horizontal. La goutte déposée est photographiée avec une caméra numérique et ses dimensions sont calculées en traitant l'image numérique obtenue avec le logiciel Windrop. Les angles de contact d'une quinzaine de gouttes sont mesurés. L'angle moyen est alors calculé après avoir retiré les valeurs extrêmes.



Appareil Digidrop GBX : mesure des angles de contact avec l'eau

3. CONCLUSIONS

Les différentes techniques décrites ci-dessus seront appliquées tout au long du projet MASCOTE pour étudier les matrices époxy de différentes générations qui seront développées, ainsi que les matériaux composites associés. Ces techniques sont incontournables mais n'en excluent pas d'autres qui pourraient être utilisées ponctuellement pour des besoins spécifiques.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : DESSERTENNE (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)	DATE de SOUTENANCE : 21/03/2012
Prénoms : Estelle	
TITRE : Matériau solide conducteur thermodurcissable – Application aux plaques bipolaires pour pile à combustible.	
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre : 2012-ISAL-
Ecole doctorale : Matériaux	
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites	
RESUME :	
<p>Parmi les nouvelles technologies pour l'énergie inscrites dans un contexte de développement durable, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) présentent des aspects séduisants. Toutefois, pour rendre cette technologie compatible avec une application à grande échelle, elle doit répondre à des exigences strictes en termes de coût, performance, et durabilité. Alors que les plaques bipolaires métalliques sont pénalisées par leur résistance à la corrosion et celles en graphite par leurs propriétés mécaniques et leur coût (dû aux phases d'usinage des canaux), les plaques bipolaires composites apparaissent attrayantes en raison de leurs propriétés et performances et de leur coût. Cette thèse s'inscrit dans ce cadre, en proposant un matériau composite à matrice organique de type époxy et charges conductrices de graphite.</p> <p>L'objectif de notre étude consiste à mettre au point un matériau thermodurcissable à base d'une formulation époxyde solide (permettant de contrôler sa chimie et plus particulièrement sa réactivité) fortement chargée en graphite. Deux formulations différentes sont étudiées. La première est à base de prépolymère époxy appelé DGEBA et de dicyandiamide (DDA) comme durcisseur. L'autre formulation étudiée est constituée de DGEBA et de durcisseur : le 3,3',4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA).</p> <p>Ces deux formulations ont la particularité d'être très réactives à haute température (180-200°C) caractérisées par des temps de gel très courts (< 1min) afin d'avoir un temps de cycle de réticulation court pour une industrialisation de la fabrication. De plus, ces mêmes matrices ont montré une bonne stabilité chimique à température ambiante ainsi qu'une bonne stabilité thermique du système réticulé compatible avec la température d'utilisation des piles en fonctionnement. Concernant les réseaux composites résultant de la polymérisation DGEBA/BTDA et DGEBA/DDA, le module au plateau caoutchoutique est dominé par le taux de charge qui est très élevé (85%), celui-ci est ainsi très proche d'un réseau à l'autre et reste supérieur à 1 GPa. Nous constatons une viscosité relativement élevée pour les systèmes fortement chargés, point à prendre en compte lors du procédé de transformation.</p> <p>Enfin, la dernière partie des travaux réalisés concerne l'étude de mélange constitué de la matrice thermodurcissable (DGEBA/DDA/urée) modifiée par un thermoplastique (PEI). L'originalité et l'intérêt de ce travail résident dans l'incorporation de charges conductrices afin que celles-ci puissent se disperser dans la phase continue ou co-continue époxyde-amine lors de la séparation de phase pour limiter la proportion de charges et ainsi la viscosité des systèmes chargés. L'autre intérêt est d'améliorer les propriétés de résistance à la rupture du réseau époxyde TD final grâce à la présence de la phase thermoplastique séparée.</p>	
MOTS-CLES : Piles à combustible, plaques bipolaires, système époxy, graphite, fortement chargé, propriétés thermo-mécaniques.	
Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères	
Directeur de thèse: Jocelyne GALY Jean-François GERARD	
Président de jury :	
Composition du jury :	
M. M. DUMON , Professeur, Université de Bordeaux I	Rapporteur
Mme E. ESPUCHE , Professeur, Université Claude Bernard Lyon	Examinateur
Mme J. GALY , Directrice de recherche CNRS, INSA de Lyon	Directeur de thèse
M. J-F. GERARD , Professeur, INSA de Lyon	Directeur de thèse
M. A. TCHARKHTCHI , Professeur, ENSAM Paris	Rapporteur

