





Université Henri-Poincaré Faculté des Sciences et Techniques

### Rapport de stage de Recherche

Composition du jury :

Maître de stage : Professeur Jan-Kristian KRÜGER Tuteur universitaire : Professeur Pascal BOULET Membre : Docteur Ophélie CABALLINA

Étude expérimentale de polymères à base époxyde et nanocomposites :

Introduction de la conversion chimique comme paramètre d'ordre.

**Pierre-Colin GERVAIS** 

# Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Jan-Kristian Krüger de l'unité de recherche en physique et matériaux de l'Université du Luxembourg pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son équipe. Son expérience et ses conseils m'ont permis d'approfondir mes connaissances et de me conforter dans mes objectifs scientifiques.

Merci également au Professeur Pascal Boulet du Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée de Nancy Université. Tout d'abord pour avoir été mon tuteur universitaire au cours de ce stage et ensuite pour m'avoir permis de passer ces années de master dans les meilleurs conditions.

La collaboration avec le laboratoire Adhäsion und Interphasen in Polymeren de l'Université de la Sarre du Pr. Wulff Possart a permis de réaliser l'ensemble des mesures de spectroscopie infrarouge. Je remercie le Dr. Ing. Carsten Wehlack pour le temps qu'il a investi dans mon apprentissage de cette technique et pour ses conseils précieux dans l'exploitation de nos résultats. Merci également à l'ensemble des étudiants-ingénieurs français du laboratoire pour leur disponibilité.

Un grand merci à Martine Philipp, doctorante au Laboratoire de Physique des Matériaux, pour la qualité de ses conseils scientifiques. Sa patience et ses explications très claires ont été grandement utiles dans ma compréhension de ces systèmes complexes et pour la rédaction de ce rapport.

J'aimerais aussi remercier l'ensemble des collaborateurs du LPM et particulièrement Rick Dannert pour son aide aux traductions en allemand et Matthieu Thomassey pour les pauses café agrémentées de discussions sur les problèmes que peuvent connaître les doctorants ...

# Table des matières

Re	emer	ciements	3								
1	Pré	sentation du travail de Recherche	8								
	1.1	Recherche @ Uni.Lu	8								
	1.2	Physics of Condensed Matter and Advanced Materials	8								
	1.3	Travail de recherche du stage	9								
<b>2</b>	Rap	opels théoriques	10								
	2.1	Relations optiques et électriques pour les polymères	10								
		2.1.1 Indice de réfraction	10								
		2.1.2 Permittivité diélectrique et polarisabilité électronique	12								
		2.1.3 Réfractivité spécifique	12								
	2.2	Rappels sur les transitions de phase	13								
		2.2.1 Processus de gélation et réticulation	13								
		2.2.2 Transition vitreuse	13								
3	Méthodes expérimentales 1										
	3.1	Réfractométrie optique haute résolution	14								
		3.1.1 Descriptif	14								
	3.2	Spectroscopie infrarouge	15								
		3.2.1 Définition	15								
		3.2.2 Principe de fonctionnement	15								
		3.2.3 Traitement des spectres	16								
<b>4</b>	Les	époxydes	17								
	4.1 Matériaux utilisés										
		4.1.1 Les résines époxydes	17								
		4.1.2 Les durcisseurs aminés	18								
		4.1.3 Nanoparticules de dioxyde de silice amorphe	19								
	4.2	La réaction de poly-addition	19								
	4.3	Préparation des échantillons	20								
		4.3.1 Échantillons d'époxy	20								
		4.3.2 Échantillons nanocomposites	20								
		4.3.3 Commentaires	21								
	4.4	Détermination de la conversion chimique	21								
<b>5</b>	Rés	ultats pour les époxys purs	23								
	5.1	Évolution temporelle des indices de réfraction	26								
	5.2	Évolution temporelle des degrés de polymérisation	27								
	5.3	Discussion	28								
	5.4	Interprétations physiques	30								

6	Résultats préliminaires sur les nanocomposites 33						
	6.1 Évolution temporelle des degrés de polymérisation	34					
	6.2 Évolution temporelle des indices de réfraction	35					
	6.3 Discussion	36					
7	Conclusion	37					
Bi	Bibliographie						

# Liste des tableaux

2.1	Représentation 2D de la gélation.	13
4.1	Principales propriétés physiques des résines à 22°C	18
4.2	Principales propriétés physiques du DETA à 22°C.	19
4.3	Principales propriétés physiques du Nanopox A410	19
4.4	Zoom sur les bandes oxirane et phényl des spectres calculés à $t = 0$	22
5.1	Calculs de la réfractivité spécifique de la molécule de DGEBA.	30
5.2	Calculs de la réfractivité spécifique de la molécule de DETA	30
5.3	Calculs des indices de réfraction du DGEBA et du DETA selon Lorentz-Lorenz.	31
5.4	Tableau récapitulatif des résultats (1).        .       .       . <td>31</td>	31
5.5	Tableau récapitulatif des résultats (2)	32
6.1	Calculs de la densification des systèmes nanocomposites	35

# Table des figures

2.1	Représentation de la loi de Snell-Descartes	0
2.2		T
3.1	Principe de la mesure de réfractométrie	4
3.2	Photographie de l'appareillage de FTIR	5
3.3	Principe de l'interféromètre de Michelson	6
4.1	Formule développée du DGEBA	7
4.2	Molécule de DGEBA.	8
4.3	Molécule de DETA	8
4.4	Réaction oxirane-amine primaire	9
4.5	Réaction oxirane-amine secondaire	0
4.6	Réaction oxirane-hydroxyle	0
4.7	Décroissance temporelle de la bande oxirane étudiée	2
5.1	Degré de polymérisation en fonction de la concentration de DETA	3
5.2	Évolution temporelle des indices de réfraction	6
5.3	Évolution temporelle du degré de polymérisation.	7
5.4	Évolution temporelle des vitesses de réaction	8
5.5	Évolution de l'indice de réfraction en fonction du degré de polymérisation 28	8
6.1	Spectres en réflectance infrarouge des échantillons nanocomposites	3
6.2	Évolution temporelle des degrés polymérisation.	4
6.3	Évolution temporelle des indices de réfraction	5
6.4	Évolution des indices de réfraction en fonction du degré de polymérisation 30	6

### Chapitre 1

### Présentation du travail de Recherche

### 1.1 Recherche @ Uni.Lu

L'Université du Luxembourg s'appuie sur trois principaux piliers : l'enseignement, la recherche et sa valorisation au niveau international le plus élevé, comme stipulé dans son rapport de mission et dans son plan stratégique. Le modèle de l'Uni.Lu est celui d'une université menée par la recherche. Les cours pour les masters et les doctorats sont soutenus par un environnement de recherche important. Le spectre de la recherche est large pour une jeune université qui a choisi sept secteurs scientifiques prioritaires recevant un appui spécial afin de réaliser un travail d'excellence internationale.

Cinq thèmes sont identifiés par l'Université pour être d'importance stratégique particulière :

au plus haut niveau :

- La sûreté et la fiabilité informatique
- Les polymères et les semi-conducteurs
- La biologie moléculaire

- à un second niveau :
- La géodynamique et la séismologie
- L'énergie et l'environnement

### **1.2** Physics of Condensed Matter and Advanced Materials

L'unité de recherche en physique et en sciences des matériaux repose sur quatre piliers : la géophysique, la science des matériaux, la physique de la matière condensée et des matériaux avancés (LPM) et la physique des radiations.

L'intérêt principal du LPM est concentré sur les propriétés statiques et dynamiques de la matière condensée et plus particulièrement sur les transitions de phase et les transitions vitreuses dans la matière molle. Les matériaux étudiés présentent un grand intérêt à la fois pour la recherche fondamentale et pour des applications techniques variées. Ce sont par exemple :

- les nanocomposites réactifs : études des interactions spécifiques à l'interface matrice-nanoparticules (interphases) modifiant les propriétés physiques
- les gels : matériaux hybrides qui possèdent des propriétés intrinsèques aux liquides et aux solides. Ils montrent une transition de phase, la transition sol-gel thermoréversible
- les formeurs de verre idéaux et surfondus

Les propriétés physiques d'intérêt étudiées au LPM :

- la vitesse et l'atténuation hypersoniques (spectroscopie Brillouin)
- la viscosité et le module élastique (rhéométrie à disques parallèles)
- l'indice de réfraction et la constante diélectrique (réfractométrie, spectroscopie diélectrique)
- la chaleur spécifique et la chaleur latente (TMDSC)

Pour toutes les mesures de ces propriétés, les équipements expérimentaux nécessaires sont disponibles aux LPM. Les techniques expérimentales additionnelles peuvent être fournies par les associés de la grande région comme l'Université de Sarre (cas de la spectroscopie infrarouge), l'Université technique de Kaiserslautern et l'Université Henri Poincaré à Nancy.

### 1.3 Travail de recherche du stage

Les polymères à base époxy sont des matériaux très répandus du fait de leur polyvalence. Ainsi sont-ils employés par toutes les industries comme matériau de structure, adhésif ou comme revêtement de surface. Depuis quelques années, des efforts ont été faits en vue d'améliorer la compréhension de l'aspect structural du mécanisme de polymérisation, pour perfectionner leurs propriétés phénoménologiques et leur caractère adhésif. Une approche très répandue consiste à incorporer des nanocharges dans les polymères réactifs. Il s'agit par exemple de particules amorphes de silice dont le diamètre est compris entre 10 et 100 nm. Les nanocomposites ainsi obtenus présentent des propriétés phénoménologiques (mécaniques, calorifiques, optiques ...) adaptées aux besoins techniques de plus en plus exigeants.

Ce travail de recherche s'inscrit dans la suite des différents travaux entrepris par le Laboratoire de Physique des Matériaux ayant pour objectif une meilleur compréhension des relations entre la structure et les propriétés de polymères à base époxy. Les intérêts du LPM se portent notamment sur la caractérisation de transitions de phase [1], sur l'influence chimique que peuvent avoir des nanoparticules sur ce type de systèmes [2], étude à laquelle j'ai pu participer lors d'un stage précédent. De récents travaux portent sur l'étude de la structure locale au niveau des interphases matrice/nanoparticules. Par interactions, il se forme entre la matrice et les nanoparticules des interphases dont les propriétés diffèrent des propriétés du système entier. L'objectif est de mieux comprendre les mécanismes responsables de la génération des nouvelles propriétés mécaniques et calorifiques de ces nanocomposites [3, 4].

Les paramètres habituels pour étudier les transitions de phases sont la température et la pression. L'originalité de ce rapport réside dans le fait que le paramètre utilisé est la conversion chimique (ou degré de polymérisation) en s'intéressant particulièrement à la polymérisation isotherme de deux systèmes :

- polymères à base époxy en faisant varier la composition résine/durcisseur.
- polymères nanocomposites en faisant varier la charge de nanoparticules de  $SiO_2$  amorphe.

Après un bref rappel des différentes relations optiques et électriques applicables dans le cas de nos systèmes de polymères, en particulier le principe de la réflexion totale et l'équation de Lorentz-Lorenz, un chapitre sera consacré aux méthodes expérimentales utilisées aux cours de ces travaux. On y développera la technique de spectroscopie infrarouge par transformées de Fourier (FTIR<sup>1</sup>) ainsi que la réfractométrie optique haute résolution. Une quatrième partie aura pour objectif de présenter les matériaux utilisés ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques. La présentation des résultats obtenus et les discussions seront faites dans deux chapitres consacrés aux systèmes à base époxy pur et aux nanocomposites. Enfin nous présenterons les conclusions et les perspectives de ce travail.

<sup>1.</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

### Chapitre 2

### Rappels théoriques

### 2.1 Relations optiques et électriques pour les polymères

#### 2.1.1 Indice de réfraction

L'indice de réfraction est une quantité macroscopique observable. Dans le vide, le rayonnement électromagnétique se propage à vitesse constante, quelle que soit sa longueur d'onde. Mais lorsqu'il doit traverser un milieu matériel, il subit des interactions modifiant sa propagation. L'indice de réfraction d'un milieu isotrope est une mesure de la réduction de la vitesse de la lumière à l'intérieur de ce milieu.



FIGURE 2.1 – Représentation de la loi de Snell-Descartes.

La relation liant les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  de chacun des milieux et les angles  $\theta_1$  (incident) et  $\theta_2$  (réfracté) est donnée par la loi de "Snell-Descartes" :

$$n_1 \cdot \sin(\theta_1) = n_2 \cdot \sin(\theta_2) \tag{2.1}$$

#### **Réflexion totale**

Dans le cas où  $n_A > n_B$  (fig. 2.2), la loi de Snell-Descartes permet de montrer qu'il existe un angle d'incidence limite au delà duquel la réfraction est impossible. Sur la figure suivante, l'angle  $\theta_A$  est plus petit que l'angle limite et le rayon incident A est à la fois réfléchi et réfracté. Pour le rayon B, incident selon l'angle  $\theta_B$  supérieur à l'angle critique, il y a réflexion totale :



FIGURE 2.2 – Principe de la réflexion totale.

La valeur de l'angle limite est donnée par la relation :

$$\theta_{lim} = \arcsin\left(\frac{n_B}{n_A}\right) \tag{2.2}$$

La mesure de l'angle limite permet ainsi de connaître le rapport entre les indices de réfraction des deux milieux, et si l'un est connu, de mesurer l'autre. C'est ce principe qui est mis en pratique dans le type de réfractomètre utilisé dans ce travail.

#### Indice de réfraction et permittivité diélectrique

La vitesse de propagation v d'une onde électromagnétique dans un matériau étant directement reliée à la permittivité diélectrique et à la perméabilité magnétique par la relation :

$$v = \sqrt{\frac{1}{\epsilon \cdot \mu}} \tag{2.3}$$

L'indice de réfraction d'un milieu étant égal au rapport de la célérité de la lumière c dans le vide à la vitesse de propagation v d'une onde électromagnétique dans ce milieu :

$$n = \frac{c}{v} \tag{2.4}$$

En notant :

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r \quad ; \quad \frac{\mu}{\mu_0} = \mu_r \quad et \quad \epsilon_0 \cdot \mu_0 = \frac{1}{c^2} \tag{2.5}$$

Où :

$$-\varepsilon_r$$
, la permittivité diélectrique relative dite constante diélectrique,

- $\varepsilon_0$ , la permittivité du vide.  $\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} F.m^{-1}$ ,
- $-\mu_r$ , la perméabilité magnétique relative,
- $\mu_0$ , la perméabilité magnétique.  $\mu_0 = 4\pi . 10^{-7} H.m^{-1}$ ,

on obtient pour un matériau isotrope, non magnétique et aux fréquences optiques de mesure, une relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique :

$$n^2 = \varepsilon_r \tag{2.6}$$

#### 2.1.2 Permittivité diélectrique et polarisabilité électronique

La permittivité diélectrique est une quantité physique qui décrit comment un milieu est affecté par un champ électrique. Elle est déterminée par la capacité d'un matériau à se polariser en réponse au champ et, de ce fait, à réduire le champ électrique à l'intérieur du matériau.

La polarisabilité électronique  $\alpha$  est la tendance relative d'une distribution de charge, comme le nuage électronique d'un atome ou d'une molécule, d'être modifiée de sa forme initiale par un champ électrique externe.

La permittivité est reliée par l'intermédiaire de la constante diélectrique à la polarisabilité par la relation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M_m}{\rho} = \frac{N_A \cdot \alpha}{3 \cdot \varepsilon_0} \tag{2.7}$$

Avec :

- $N_A$ , la constante d'Avogadro.  $N_A = 6,022.10^{23} \ mol^{-1}$ ,
- $-\rho$ , la densité du matériau en  $[kg.m^{-3}]$ ,
- $M_m$ , la masse moléculaire du matériau en  $[kg.mol^{-1}]$ .

#### 2.1.3 Réfractivité spécifique

En injectant la formule (2.6) dans la relation de Clausius-Mosotti (2.7), on obtient finalement une relation basée sur la théorie des champs moyens développée par Clausius-Mosotti et Lorentz-Lorenz [5, 6, 7, 8], l'équation de Lorentz-Lorenz (2.8) reliant l'indice de réfraction d'un milieu à la densité de ce même milieu :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_m}{\rho} = \frac{N_A \cdot \alpha}{3 \cdot \varepsilon_0} \tag{2.8}$$

En introduisant la réfractivité spécifique :

$$r = \frac{N_A \cdot \alpha}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot M_m},\tag{2.9}$$

On a finalement :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = r \cdot \rho \tag{2.10}$$

Aux fréquences de mesures  $(5.10^{14} \text{ Hz})$  la polarisabilité moléculaire est purement d'origine électronique. Pour un système constitué de molécules sans interaction, la réfractivité spécifique est constante. Dans le cas d'une réaction chimique, la constance de r n'est a priori pas donnée. Pour les systèmes réactifs époxys, on discutera de cette question au chapitre 5.3.1 pour montrer que l'évolution de r est négligeable devant celle de l'indice de réfraction. Ainsi l'accroissement temporel de l'indice de réfraction pourra être directement relié à l'accroissement temporel de  $\rho$ et donc à la densification du système.

### 2.2 Rappels sur les transitions de phase

#### 2.2.1 Processus de gélation et réticulation

La gélation est la transformation irréversible d'un liquide en un gel viscoélastique. Pendant cette étape transitoire, une fraction insoluble (fraction gel) et une fraction soluble (fraction sol) coexistent.

La gélation est caractérisée par l'apparition de sous-réseaux macromoléculaires qui vont s'interconnecter au moment de la percolation donnant au matériau sa forme finale.

TABLE 2.1 – Représentation 2D de la gélation.





Produit n'ayant pas encore réagi. Croissance linéaire et branchement des chaînes.



Formation d'un gel.





Produit totalement réticulé.

#### 2.2.2 Transition vitreuse

La transition vitreuse est la transformation réversible d'un liquide visqueux ou d'un gel viscoélastique en un solide vitreux. Habituellement les paramètres utilisés pour caractériser cette anomalie structurelle sont la température et la pression [9], on parle dans ce cas de transition vitreuse thermique.

Dans ce travail, nous avons changé de paramètre et opté pour le degré de polymérisation avec pour objectif de visualiser des anomalies lors de la course à la polymérisation isotherme des systèmes à base époxy. On observe alors une transition vitreuse chimique, conséquence de la diminution de mobilité des chaînes moléculaires et liée à l'augmentation de la masse molaire. Dans ce cas, la vitesse de réaction devient très lente, mais elle n'est pas nulle, du moment qu'il reste des groupes réactifs. La cinétique n'est plus contrôlée seulement par la chimie du système mais par la diffusion et les mouvements de convection.

### Chapitre 3

### Méthodes expérimentales

### 3.1 Réfractométrie optique haute résolution

### 3.1.1 Descriptif

Les mesures d'indice de réfraction ont été effectuées en utilisant un réfractomètre modifié de haute performance Abbemat (Anton Paar  $^{TM}$ , Autriche) dont les mesures sont extrêmement précises et reproductibles. La résolution est de  $10^{-6}$ , l'exactitude absolue d'environ  $10^{-5}$  [10]. La valeur de l'indice de réfraction est déduite de l'angle limite de réfraction à l'interface de deux milieux. La connaissance de l'indice d'un milieu (celui du prisme en YAG) nous permet de déterminer l'indice de réfraction des échantillons (cf. § 2.1.1).

La valeur de l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde du rayon lumineux utilisé. Les valeurs doivent donc se rapporter à un rayonnement monochromatique précis : nous utilisons dans ce cas-ci la raie D du sodium ( $\lambda = 587, 6 nm$ ). Le logiciel d'acquisition (Abbemat Messsoftware © U. Müller, LPM-Université du Luxembourg) nous permet de visualiser directement la valeur de l'indice de réfraction en fonction du temps ou de la température. Mais il permet également de chauffer ou de refroidir le matériel pendant l'expérience grâce au pilotage d'un module Peltier.



FIGURE 3.1 – Principe de la mesure de réfractométrie.

fiche technique :

- prisme en Grenat d'Yttrium et d'Aluminium ou YAG,  $(Y_3^{3+}Al_5^{3+}O_{12}^{2-})$
- indice de réfraction  $n_D = 1,83$

### 3.2 Spectroscopie infrarouge

### 3.2.1 Définition

La spectroscopie infrarouge est l'étude des interactions d'un rayonnement infrarouge avec la matière. Ce rayonnement peut être absorbé par la matière du fait des vibrations moléculaires des atomes la constituant. Un groupe fonctionnel, subdivision organisée chimiquement de la molécule, peut avoir tendance à absorber un rayonnement infrarouge dans la même gamme de fréquence (nombre d'onde). Cela signifie qu'il existe une corrélation entre le nombre d'onde et la structure moléculaire; cette relation permet donc de déterminer la structure de molécules inconnues ainsi que l'évolution temporelle d'un système réactif.

### 3.2.2 Principe de fonctionnement

Le matériel utilisé est un spectromètre infrarouge de Bio-Rad  $^{TM}$ . La technique de mesure repose sur la Réflexion Totale Atténuée (ATR). L'ATR est une technique de caractérisation où le spectre est obtenu après rebondissement (réflexion totale) du faisceau infrarouge sur l'échantillon. Le rayonnement infrarouge empiète sur le prisme, transparent aux infrarouges et d'indice de réfraction élevé. Lors de la réflexion totale, le rayonnement infrarouge provoque une onde évanescente qui pénètre sur une petite distance (dans la gamme de la longueur d'onde) au-dessous de la surface en cristal. Les échantillons mis en contact avec la surface absorbent partiellement l'onde évanescente. La différence entre l'intensité émise et celle réfléchie provoque le spectre infrarouge [11].

L'onde évanescente a une amplitude décroissante exponentiellement lorsqu'elle s'éloigne du dioptre et est indépendante du temps. La réflexion totale n'est pas immédiate, car l'onde évanescente pénètre sur une petite distance dans le milieu avant d'être réfléchie. Le retard induit par cette réflexion dépend de la polarisation de la lumière.

fiche technique :

- prisme en Selenium de Zinc (ZnSe)
- indice de réfraction  $n_D = 2,43$
- angle d'incidence du rayon : 60° (bien au-dessus de l'angle de la réflexion critique)
- polarisation s pour obtenir une profondeur de pénétration de quelques microns



FIGURE 3.2 – Photographie de l'appareillage de FTIR.

#### Interféromètre de Michelson et photo-détecteur

Un rayon lumineux est émis par la source infra-rouge d'intensité I. Il est divisé en deux rayons d'intensité I/2 grâce à une lame séparatrice. La présence d'un miroir mobile permet la création d'une différence de marche ( $\delta$ , le retard optique).

Le photo-détecteur mesure la variation de l'intensité lumineuse en fonction du retard optique. On obtient un interférogramme (réponse du photo-détecteur infra-rouge versus  $\delta$ ) qui, après traitement par transformées de Fourier donne un spectre infra-rouge (intensité infra-rouge mesurée versus  $\bar{\nu}$ , le nombre d'onde). Lors des mesures, un "scan" correspond à une translation du miroir mobile dans les deux sens. On suppose que l'échantillon ne modifie pas ses propriétés optiques pendant la durée d'un "scan" (1,4 minute).



FIGURE 3.3 – Principe de l'interféromètre de Michelson.

#### 3.2.3 Traitement des spectres

Les spectres infrarouge obtenus sont exploités à l'aide du logiciel OPUS (Bruker Optics  $^{TM}$ , Allemagne). Il permet dans un premier temps d'affecter à chaque spectre sa propriété d'absorption et dans un second temps d'effectuer les calculs préliminaires pour la détermination du degré de polymérisation. En effet, une macro-définition développée par C. Wehlack (LAIP-Université de Sarre) permet de définir une ligne de base aux pics concernés et ainsi de pouvoir évaluer leur diminution temporelle (cf. § 4.4).

### Chapitre 4

### Les époxydes

### 4.1 Matériaux utilisés

### 4.1.1 Les résines époxydes

Les résines époxydes sont des prépolymères thermodurcissables largement utilisées dans l'industrie depuis le début de leur production de masse en 1946 [12]. Notons, entre autres applications, leur utilisation comme base de polymères applicables en couches de protection des emballages alimentaires (inertie chimique après polymérisation) ou comme matériaux d'encapsulation pour les composants électroniques. Ainsi, chaque année, environ 830000 tonnes sont utilisées à travers le monde [13].

Leur utilisation comme matériau de structure ou comme matrice de matériaux composites fait appel aux propriétés particulières de ces résines comme leur faible densité, la résistance à la corrosion ou le caractère adhésif [14].

Dans le cadre de ce travail, la résine époxyde liquide utilisée est le diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) fourni par Dow Chemical  $^{TM}$ , USA. Elle est formée à partir d'épichlorhydrine et de bisphénol A, chauffés en présence de NaOH. La figure 4.1 présente la structure chimique de ce prépolymère où n est le degré de polymérisation.



FIGURE 4.1 – Formule développée du DGEBA.

La figure 4.2 représente un monomère de DGEBA (n = 0). On peut y distinguer :

- 2 groupes (ou anneaux) oxirane de part et d'autre, qui sont les sites de réticulation, communément appelés fonctions époxy.
- 2 groupes p-phenylène associés à un groupe isopropyle,
- 2 liaisons éther et 2 groupes méthylène.



FIGURE 4.2 – Molécule de DGEBA.

Le tableau 4.1 résume les propriétés des deux types de DGEBA qui ont été utilisés [15] :

Résine	$\bar{n}$	$\rho \ [g.cm^{-3}]$	$n_D$	Poids équivalent époxy $[g/ép]$
DER 332	0	1,157	$1,5701 \pm 10^{-4}$	172-176
DGEBA distillé	0	1,157	$1,5708 \pm 10^{-4}$	170

TABLE 4.1 – Principales propriétés physiques des résines à 22°C.

Les degrés de polymérisation moyens indiquent qu'il s'agit essentiellement de monomères de DGEBA. Il est important de noter que le DGEBA peut devenir partiellement cristallin  $(Tc = 32^{\circ}C)$  lors du stockage à température ambiante. Le fabricant recommande de l'échauffer jusqu'à  $50 - 60^{\circ}C$  avant utilisation pour fondre les cristallites, qui ne participent pas à la réaction de polymérisation. Après cette procédure, lors du refroidissement à température ambiante, le DGEBA subit une surfusion, ce qui retarde la reformation de cristallites.

### 4.1.2 Les durcisseurs aminés

Les prépolymères époxy ont la particularité de pouvoir réagir avec de nombreux groupements fonctionnels (amine, anhydre, phénol ...), néanmoins les réactions avec les amines sont les plus couramment utilisées. Pour la réalisation de nos échantillons, le durcisseur aminé utilisé est une polyamine aliphatique, le diéthylène triamine (DETA) fourni par Fluka Chemie  $^{TM}$ , Suisse. Sur la figure 4.3, on voit que cette molécule contient trois groupements amine (deux groupements amine primaire aux extrémités et un groupement amine secondaire au milieu) qui sont capables de réagir avec les groupements époxyde du DGEBA.



FIGURE 4.3 – Molécule de DETA.

Le tableau suivant regroupe les principales propriétés du DETA [16] :

$\rho \ [g.cm^{-3}]$	$n_D$	Poids équivalent $H_{reactif} [g/H]$
0,948	$1,4828 \pm 2.10^{-4}$	20,64

TABLE 4.2 – Principales propriétés physiques du DETA à 22°C.

Le DETA est polaire et de nature très corrosif, sa manipulation demande donc une grande vigilance. Il est également très sensible à l'eau et à la lumière d'où son stockage dans une armoire opaque à température et pression constantes.

### 4.1.3 Nanoparticules de dioxyde de silice amorphe

Les échantillons nanocomposites sont réalisés à base de Nanopox A410 fourni par Hanse Chemie  $^{TM}$ , Allemagne. Cette résine contient déjà 40% en masse de nanoparticules de  $SiO_2$ . Les nanoparticules sont synthétisées directement dans la résine DGEBA distillée par un processus sol-gel. Ces particules sont pourvues d'un traitement de surface (silanisation<sup>1</sup>) qui les rend hydrophobes et qui permet d'éviter la formation d'agrégats. Les diamètres des particules de  $SiO_2$ dans le Nanopox A410 sont étroitement distribués autour d'une valeur moyenne de 20 nm. Ceci est confirmé par des images de microscopie électronique en transmission [17]. Le tableau suivant regroupe les principales propriétés du Nanopox A410 [18] :

TABLE 4.3 – Principales propriétés physiques du Nanopox A410.

$\bar{n}$	$\rho \ [g.cm^{-3}]$	$n_D$
0	1,4	$1,5432 \pm 10^{-4}$

### 4.2 La réaction de poly-addition

La polymérisation est un procédé d'assemblage des monomères par une série de mécanismes de réaction pour former des chaînes plus longues appelées polymères. La réaction époxy-amine est une poly-addition irréversible. Dans le cas de la réticulation du DGEBA par le DETA, trois réactions interdépendantes sont impliquées dans la formation du réseau époxy tridimensionnel [19] :

<u>Réaction 1</u> : ouverture du groupement époxyde par un groupement amine primaire :



FIGURE 4.4 – Réaction oxirane-amine primaire.

Le doublet électronique libre de l'atome d'azote ouvre le groupement époxyde du DGEBA par une attaque nucléophile sur un des atomes de carbone du groupement époxyde (pour des raisons

<sup>1.</sup> fixation chimique d'une molécule sur une surface constituée d'un support de silice.

d'encombrement stérique, il est plus probable que le carbone situé à l'extrémité de la molécule de DGEBA soit attaqué). Lors de cette réaction, un groupement hydroxyle et un groupement amine secondaire sont formés. Ce dernier est capable de réagir avec un autre groupement époxyde (réaction décrite ci-dessous).

<u>Réaction 2</u> : ouverture du groupement époxyde par un groupement amine secondaire :



FIGURE 4.5 – Réaction oxirane-amine secondaire.

Deux types de groupements amine secondaire sont présents dans le milieu réactionnel : les groupements initialement contenus dans les molécules de DETA et ceux qui sont générés lors de la réaction 1.

<u>Réaction 3</u> : ouverture du groupement époxyde par un groupement hydroxyle :



FIGURE 4.6 – Réaction oxirane-hydroxyle.

Les groupements hydroxyle formés lors des réactions 1 et 2 peuvent également réagir avec les groupes époxyde restants pour former des fonctions éther. Ce dernier type de réaction dépend fortement de la température. Nous montrerons qu'à température ambiante, il ne joue pas un rôle significatif.

### 4.3 Préparation des échantillons

#### 4.3.1 Échantillons d'époxy

Pour ces études, douze concentrations différentes sont préparées (ratios de masse DGEBA/ DETA : 100/01 à 100/100). Pour commencer la polymérisation, le DETA est ajouté à la résine alors que l'échantillon est sur un agitateur magnétique chauffant ( $600 \text{ tr/min}, 55^{\circ}\text{C}$ ); le temps de mélange est de 5 minutes, puis le processus est suspendu par un choc thermique en refroidissant l'échantillon pendant une minute dans un bécher rempli d'eau à température ambiante. La masse totale d'un échantillon varie de 2 à 4 grammes pour éviter un effet trop important de chauffage induit par l'exothermie de la réaction.

#### 4.3.2 Échantillons nanocomposites

Pour ces études, trois concentrations différentes sont préparées à température ambiante (ratios de masse DGEBA/ $SiO_2$  : 100/11, 100/25 et 100/67 - dilution obtenue avec mélange Nanopox/DGEBA distillé). Pour commencer la polymérisation, le DETA est ajouté à la résine

avec un ratio de masse DGEBA/DETA : 100/14,2. Un échantillon d'époxy sans nanoparticules (DGEBA/DETA/ $SiO_2$  : 100/14,2/0) est étudié également comme référence. La masse totale d'un échantillon est toujours proche de 3 grammes. Les échantillons sont ensuite mélangés à la main pendant 5 minutes pour obtenir la meilleure homogénéité possible étant donné la viscosité importante de ces échantillons.

#### 4.3.3 Commentaires

- Toutes les expériences ont lieu à  $22^{\circ}C \pm 0, 5^{\circ}C$ . Le temps t = 0 est choisi comme le moment où de DETA est injecté dans l'échantillon.
- Les expérimentations de réfractométrie et de FTIR sont réalisées parallèlement grâce au même échantillon pour être sûr de pouvoir relier les deux résultats. De plus, plusieurs séries de mesure ont été effectuées pour vérifier, de manière concluante, la reproductibilité des résultats.
- Plusieurs études [20, 21] ont montré que la concentration DGEBA/DETA : 100/14,2, légèrement sur-stœchiométrique (la stœchiométrie correspondant à la concentration 100/12,1), disposait de la résistance au cisaillement la plus élevée pendant les essais mécaniques de rupture.
- La procédure de mélange des échantillons d'époxy pur à 55°C a été établie afin d'obtenir des échantillons vierges de cristallites. Son utilisation permettra de pouvoir comparer les résultats obtenus avec d'autres études [20, 21].

### 4.4 Détermination de la conversion chimique

La conversion mesurée est parfois appelée conversion spectroscopique du fait de l'influence du chemin optique de la lumière infrarouge sur la mesure. Néanmoins, il est commun de l'apparenter à la conversion chimique ; l'erreur induite par l'optique elle-même n'étant pas significative [22].

La conversion chimique est déterminée par la décroissance temporelle d'une bande caractéristique du groupe fonctionnel oxirane de la molécule de DGEBA impliqué dans le processus de réaction. Cette bande, située à 915  $cm^{-1}$ , a été choisie du fait de sa bonne lisibilité [22]. Pour atténuer les influences externes sur les mesures (température, atmosphère de la chambre de mesure), la hauteur de cette bande est normalisée par celle du groupe phényl située à 1510  $cm^{-1}$ . L'avantage de la bande phényl est que son intensité ne varie pas pendant la réaction [22].

Le calcul de la décroissance temporelle d'une bande est soumise au placement judicieux de lignes de base qui servent de socle à la mesure de la hauteur de bande. Elles ont été déterminées pour la concentration 100/14 [22]. Dans l'objectif de simplification des calculs, les bornes de ces lignes de base sont fixes pour tous les échantillons :

- Entre 949  $cm^{-1}$  et 892  $cm^{-1}$  pour la bande oxirane.
- Entre 1549  $cm^{-1}$  et 1400  $cm^{-1}$  pour la bande phényl.

La largeur de ces bornes s'explique par la volonté d'atténuer l'influence d'autres bandes pouvant se superposer par dessus celles qui nous intéressent. Il subsiste néanmoins une erreur pour les échantillons dont les concentrations sont éloignées de 100/14 [22].

La figure ci-dessous représente quatre spectres, correspondants à quatre moments de la réaction de polymérisation d'un échantillon 100/14. On peut y observer la décroissance temporelle de la hauteur de la bande oxirane. Concrètement, c'est la variation de cette hauteur qui permet de déterminer que des groupes époxy sont consommés pour former des liaisons avec des groupements amines.



FIGURE 4.7 – Décroissance temporelle de la bande oxirane étudiée.

La table 4.4 ci-dessous présente un zoom sur les spectres en réflectance infrarouge calculés au temps t = 0 pour les 12 échantillons d'époxy pur (la concentration de DETA varie de 1 à 100 en masse pour 100 DGEBA). Pour la partie oxirane (à gauche), on remarque que plus la concentration en DGEBA est élevée, plus la hauteur de la bande est importante. On observe néanmoins qu'elle est perturbée par la superposition avec une bande due à la présence de DETA.

TABLE 4.4 – Zoom sur les bandes oxirane et phényl des spectres calculés à t = 0.



Pour la détermination du degré de conversion chimique au temps t, il est nécessaire de normaliser la hauteur de la bande d'oxirane à t avec la valeur de cette même bande à t = 0. Pour les échantillons nanocomposites, une extrapolation linéaire est faite à partir des données obtenues expérimentalement.

Pour les échantillons d'époxy pur, la réaction progresse considérablement pendant les 5 minutes à 55°C. De plus, on commence la mesure après environ 10 minutes de réaction et à 22°C, ce qui rend l'extrapolation impossible. Cependant, C. Wehlack a calculé, à partir des spectres infrarouge du DGEBA et du DETA et d'une règle de mélange linéaire, la valeurs des spectres à t = 0 pour une distribution homogène des différentes concentrations (figures 4.4) [22].

### Chapitre 5

# Résultats pour les époxys purs

Les mesures de réfractométrie et de FTIR ont été réalisées sur une large gamme de concentration en durcisseur. Un certain nombre de points reste à éclaircir dans le processus de polymérisation. Des recherches sont en cours pour caractériser les effets du démixage et de la ségrégation [23], pour mieux comprendre les effets de l'évaporation du DETA ou pour expliquer les différences topologiques des réseaux en formation [24]. Afin d'introduire les résultats expérimentaux pour les échantillons d'époxy, on présente sur la figure suivante l'évolution des degrés de polymérisation finaux des échantillons polymérisés de façon isotherme et post-polymérisés, en fonction de la concentration en DETA.

La post-polymérisation est un processus associant une polymérisation classique pendant trois jours sous atmosphère d'argon à un post-traitement par cuisson à 120°C pendant une heure. Ces données permettent de connaître la valeur du degré de polymérisation de fin de réaction.

Cette représentation permet d'observer distinctement 3 régimes différents selon la concentration en DETA.



FIGURE 5.1 – Degré de polymérisation en fonction de la concentration de DETA.

La première partie de ce graphique concerne les échantillons fortement sous-stœchiométriques (de 100/01 à 100/05). Leur comportement réactif semble identique. En effet, la droite rouge matérialise la valeur d'un degré de polymérisation calculé si toutes les amines, mais seulement les amines, réagissent, en fonction du pourcentage massique de DETA. Cette courbe est calculée à partir des relations suivantes :

- Poids équivalent d'hydrogène réactif dans le DETA :

poids eq. 
$$H = \frac{M_{DETA}}{nb. H} = \frac{103}{5} = 20, 6$$
 (5.1)

- Poids équivalent d'époxy réactif dans le DGEBA :

poids eq. 
$$Ep. = \frac{M_{DGEBA}}{nb. Ep.} = \frac{340}{2} = 170$$
 (5.2)

Pour que 100% des amines réagissent avec 100% des groupes époxy (stœchiométrie = 1), le pourcentage massique de DETA a pour valeur :

$$\% \ m_{DETA} = 100 \cdot \frac{poids \ eq. \ H}{poids \ eq. \ Ep.} = 100 \times \frac{20, 6}{170} = 12,11\%$$
(5.3)

En supposant la relation entre le degré de polymérisation et la quantité d'agent liant linéaire, on obtient :

$$u = \frac{100}{12,11} \times \% \ m_{DETA} \tag{5.4}$$

On remarque donc que les valeurs finales de u pour les échantillons sous-stœchiométriques correspondent aux valeurs calculées avec la relation (5.4). Ce régime concorde avec les calculs théoriques du degré de polymérisation avec une erreur inférieure à 9%, de même que pour les échantillons post-polymérisés. Cela confirme que la réaction impliquant les groupes hydroxyles (processus OH) ne joue pas un rôle majeur dans la réaction, même à long terme (la réaction se faisant sur une échelle de temps assez longue pour ces concentrations de durcisseur), alors que les amines sont en défaut dans les échantillons.

La seconde partie de ce graphique concerne les échantillons au voisinage de la stœchiométrie (entre 100/07 à 100/30). Les valeurs finales du degré de polymérisation pour ces échantillons sont largement inférieures aux valeurs calculées avec la relation (5.4), alors qu'autour de la stœchiométrie, chacune des amines devrait pouvoir réagir avec un groupe époxy.

On remarque une influence linéaire de la concentration du durcisseur sur la conversion chimique; l'aspect linéaire reste à éclaircir mais on peut néanmoins montrer qu'il existe pour ces concentrations, un processus qui bloque la suite de la formation du réseau. L'étude des échantillons post-polymérisés permet de conclure que ce processus peut être inversé en élevant la température des échantillons pendant une heure à  $120^{\circ}C$ . Expérimentalement, on observe que les échantillons correspondant à ces concentrations ont un aspect vitreux, ils subissent une transition de phase bloquant la mobilité des chaînes moléculaire [25]. Ce blocage des chaînes à température ambiante après polymérisation, réversible par cuisson des échantillons, et responsable de la suite de la réaction chimique, a les caractéristiques physiques d'une vitrification.

Le dernier régime observé concerne les échantillons sur-stœchiométriques (entre 100/40 et 100/100). Au delà de 40% de DETA, notre première idée était que les degrés de polymérisation devaient être de 100%; la technique reposant sur la diminution temporelle des groupes oxirane largement en défaut, nous pensions qu'ils trouveraient tous une amine comme partenaire réactif. La déviation obtenue avec les échantillons post-polymérisés, supérieure à 10% pour l'échantillon 100/100, est significative du fait que contrairement aux échantillons sous-stœchiométriques, l'erreur sur la quantité de durcisseur a un impact moindre sur l'acceptabilité du résultat.

Il apparaîtrait un processus supplémentaire inhibiteur de la polymérisation. Si on suppose que le DGEBA ne peut pas s'évaporer, il reste donc dans l'échantillon des groupes oxirane mais non disponibles pour les groupes réactifs du DETA. On sait grâce aux échantillons post-polymérisés que la température a une influence sur ce processus inhibiteur.

L'hypothèse de travail avancée s'appuie sur un démixage du DGEBA et du DETA à ces fortes concentrations.

### 5.1 Évolution temporelle des indices de réfraction

La mesure de l'évolution de l'indice de réfraction rend compte des variations morphologiques du système à l'échelle moléculaire, la valeur est moyennée à l'échelle macroscopique. Le graphique suivant représente l'évolution temporelle isotherme des indices de réfraction pour 10 échantillons.



FIGURE 5.2 – Évolution temporelle des indices de réfraction.

On observe une certaine similarité entre les comportements de ces différentes courbes. Si l'on considère l'indice de réfraction du DETA ( $n_{D_{DETA}}=1,4828$ ) faible par rapport à celui du DGEBA ( $n_{D_{DGEBA}}=1,5701$ ), et la possibilité d'appliquer une règle de mélange simple entre le DGEBA et le DETA au temps t = 0, il semble raisonnable que plus l'échantillon est concentré en durcisseur, plus la valeur initiale de l'indice de réfraction est faible.

On remarque également qu'il n'y a pas de relation entre l'indice final et la quantité de DETA initiale. La différence entre la valeur initiale et finale de l'indice de réfraction est la plus importante pour l'échantillon 100/30 et la valeur finale maximale pour la concentration 100/07. On explique ces disparités par les deux influences concurrentes de la quantité de DETA dans l'échantillon ; cette quantité a tendance à diminuer la valeur initiale de l'indice de réfraction mais elle permet une croissance plus rapide (pente à l'origine plus élevée).

La seconde partie des courbes correspond à une phase de saturation. On peut expliquer cette attitude par la non disponibilité d'au moins un des deux partenaires réactifs par déplacement de ce type de molécules ou par blocage des groupes réactifs.

### 5.2 Évolution temporelle des degrés de polymérisation

Le graphique 5.3 suivant représente l'évolution temporelle isotherme des degrés de polymérisation calculés grâce aux mesures expérimentales de FTIR pour 10 échantillons.



FIGURE 5.3 – Évolution temporelle du degré de polymérisation.

On remarque en premier lieu que la valeur initiale de la conversion chimique n'est pas nulle. Ce décalage est dû à la procédure de préparation des échantillons (mélange de 5 minutes à  $55^{\circ}C$ ) et peut atteindre jusque 28% pour les échantillons fortement sur-stœchiométriques. Globalement, elle varie entre 5 et 12% pour les autres concentrations.

Comme pour les courbes d'indices de réfraction, on observe 2 régimes. Une partie "réactive" correspondante à la formation des liaisons époxy-amine au cours du temps et une partie de saturation. On peut relier le degré de polymérisation à la vitesse de réaction grâce à la dérivée première  $\Delta u/\Delta t$  (cf. Fig. 5.4).

La phase réactive dure de 4 à 10 heures et la valeur de la vitesse de réaction peut atteindre plus de  $53\%.h^{-1}$  pour l'échantillon le plus concentré en durcisseur. Lors de la partie saturation,  $\Delta u/\Delta t$  converge vers 0.

La saturation est un comportement intrinsèque du système, en cas de transition vitreuse, le profil de cette saturation est modifié par l'inhibition de la continuation de la polymérisation. Les échantillons fortement sous-stœchiométriques, de part la concentration molaire de DETA ne peuvent pas avoir une structure moléculaire de type réseau et arrivent à saturation sur des échelles de temps extrêmement importantes.

Les échantillons fortement sur-stœchiométriques montrent une certaine disparité au niveau des vitesses de réaction; l'augmentation de la vitesse initiale de réaction est de moins de moins en moins prononcée : différence de  $13\%.h^{-1}$  entre 100/61 et 100/100 contre  $12\%.h^{-1}$  entre 100/40 et 100/61. Cette observation va dans le sens de l'hypothèse d'agrégats de DGEBA, alors de moins

en moins disponible pour la réaction.



FIGURE 5.4 – Évolution temporelle des vitesses de réaction.

### 5.3 Discussion

Le graphique 5.5 suivant représente l'évolution isotherme des indices de réfraction en fonction des degrés de polymérisation. Cela semble être une meilleure représentation pour la visualisation d'anomalies du fait des allures plus prononcées.



FIGURE 5.5 – Évolution de l'indice de réfraction en fonction du degré de polymérisation.

On peut distinguer 3 régimes :

- Un premier régime où l'indice de réfraction varie de manière linéaire avec le nombre de liaisons formées. On remarque que la pente de cette partie linéaire  $(\Delta n/\Delta u)$  diminue avec la quantité de DETA.
- Un second régime où l'on peut observer l'accroissement plus fort de l'indice de réfraction qui pourrait être dû à l'influence de la gélation sur l'indice de réfraction puisque l'on observe ce comportement pour les échantillons qui forment un réseau.
- Un dernier régime de saturation.

Pour les concentrations sous-stœchiométriques, l'évolution de l'indice de réfraction par taux de conversion ne semble pas être modifiée au cours de la polymérisation.  $\Delta n/\Delta u$  est constant ; ainsi l'augmentation de l'indice de réfraction est purement attribué à la réaction de polymérisation en accord avec les résultats du graphique 5.1.

Pour les concentrations au voisinage de la stechiométrie (entre 100/07 à 100/18), on observe une légère augmentation de  $\Delta n/\Delta u$  et au final une évolution quasi horizontale de l'indice de réfraction. Cette allure met en évidence que la transition vitreuse prend le pas sur le processus de gélation et bloque la formation du réseau.

Les échantillons sur-stœchiométriques montrent un comportement différent, contrairement aux autres concentrations, l'allure finale montre une augmentation significative de  $\Delta n/\Delta u$ , avec au final une évolution quasi verticale de l'indice de réfraction sur une petite gamme de taux de conversion. Ce comportement met en évidence le rôle prépondérant de la gélation. L'augmentation significative de l'indice de réfraction peut être attribuée à un effet dû à la formation des dernières liaisons. Cette hypothèse est à relier avec le modèle des agrégats vésiculaires de DGEBA, qui, après avoir eu un comportement individuel, ajoutent leur contribution en terme d'indice de réfraction sous l'effet des dernières liaisons formées.

L'échantillon 100/30 semble montrer un comportement intermédiaire où le processus de gélation semble en premier lieu influencer la réaction (augmentation importante de  $\Delta n/\Delta u$ ) avant d'être freiné par la transition vitreuse.

### 5.4 Interprétations physiques

Cette section du rapport a pour objectif le calcul de la réfractivité molaire spécifique  $(r_{LL})$  de nos échantillons selon le modèle de Lorentz-Lorenz. La connaissance de cette propriété physique permettra de montrer que son rôle est négligeable devant la densification du système.

La réfractivité molaire  $(R_{LL})$  peut se calculer de la manière suivante :

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$
(5.5)

Les tableaux 5.1 et 5.2 regroupent les calculs des réfractivités molaires pour les molécules de DGEBA et de DETA à partir des valeurs de la contribution des groupes moléculaires [26].

Groupes Sous – groupes		$R_{SG} \ [cm^3.mol^{-1}]$	$R_G \ [cm^3.mol^{-1}]$
	$CH_2$	4,649	
$2 \times \text{oxirane}$	CH	3,616	19,790
	-0-	1,630	
	p-phénylène $\times 2$	25,030	
1 × bisphénol	carbone quaternaire	2,290	63 706
	$CH_3 \times 2$	$5,\!644$	05,100
	isopropyl constitué	0,068	
2	$\times$ éther	1,770	3,540
$2 \times$	méthylène	4,649	9,298
	96,334		

TABLE 5.1 – Calculs de la réfractivité spécifique de la molécule de DGEBA.

TABLE 5.2 – Calculs de la réfractivité spécifique de la molécule de DETA.

Groupes	$R_G \ [cm^3.mol^{-1}]$	$R_{Tot} \ [cm^3.mol^{-1}]$		
amine primaire $\times 2$	4,355	8,710		
amine secondaire	$3,\!585$	3,585		
méthylène $\times 4$	4,649	$18,\!596$		
Total pour	30,891			

Ces calculs permettent d'une part d'évaluer grâce à la relation (5.5) une valeur de l'indice de réfraction  $n_{D_{LL}}$  pour les composants, à comparer avec les valeurs mesurées pour se rendre compte que le modèle est satisfaisant avec une erreur inférieure à 0,2% (voir Tableau 5.3).

D'autre part, cela va permettre d'estimer les réfractivités spécifiques molaire finales  $r_{LL_f}$  des mélanges réactifs afin de montrer que la variation de r et largement négligeable devant celle de l'indice de réfraction.

	$R_{LL} \ [cm^3.mol^{-1}]$	$M [g.mol^{-1}]$	$r [g.mol^{-1}]$	$\rho \ [g.cm^{-3}]$	$n_D$	$n_{D_{LL}}$	$\Delta n/n[\%]$
DGEBA	96,334	340	0,2833	1,157	1,5701	1,5694	0,04
DETA	30,891	103	0,2999	0,948	1,4828	1,4805	$0,\!15$

TABLE 5.3 – Calculs des indices de réfraction du DGEBA et du DETA selon Lorentz-Lorenz.

M. Philipp (LPM-Université du Luxembourg) a montré dans son manuscrit de thèse [24] que la détermination de la réfractivité molaire finale des mélanges se calculait de la manière suivante :

pour les échantillons 100/01 à 100/18 :

$$R_{LL_f} = R_{LL_0} + \Delta R_1 \cdot \frac{n_{Amine\ I}}{n_{Tot}} + \Delta R_2 \cdot \frac{n_{Amine\ I} - n_{Oxirane}}{n_{Tot}}$$
(5.6)

pour les échantillons 100/30 à 100/100 :

$$R_{LL_f} = R_{LL_0} + \Delta R_1 \cdot \frac{n_{Oxirane}}{n_{Tot}} \quad ; \tag{5.7}$$

La valeur des coefficients a été calculée à partir des réfractivités molaires mises en jeu dans les deux réactions oxirane-amine :

 $\begin{array}{l} \text{Oxirane + Amine primaire} \rightarrow \text{Produit de la réaction + Amine secondaire} \\ & (\Delta R_1 = 0,058 \ cm^3.mol^{-1}) \\ \text{Oxirane + Amine secondaire} \rightarrow \text{Produit de la réaction + Amine tertiaire} \\ & (\Delta R_2 = 0,046 \ cm^3.mol^{-1}) \end{array}$ 

La connaissance des quantités de matière contenue dans les échantillons permet de calculer la valeur de  $R_{LL_f}$  (voir Tableau 5.4).

Deta	%molaire DGEBA	n <sub>Oxirane</sub>	n <sub>Amine I</sub>	$R_{LL_0} \ [cm^3.mol^{-1}]$	$R_{LL_f} \ [cm^3.mol^{-1}]$
1	96,80	0,01032	0,00302	94,2428	94,2434
3	90,99	0,02042	0,00905	90,4372	$90,\!4388$
5	85,83	0,03289	0,01508	87,0629	87,0655
7	81,23	0,04012	0,02111	84,0505	84,0539
10	75,18	0,04314	0,03016	80,0927	80,0972
12	71,63	0,04629	0,03620	77,7660	77,7712
14	68,39	0,04817	0,04223	$75,\!6495$	$75,\!6552$
18	62,73	0,05297	0,05429	71,9423	71,9491
30	50,24	0,06589	0,09049	63,7721	63,7786
40	43,10	0,06911	0,12065	59,0945	59,1003
61	33,18	0,06731	0,18399	$52,\!6069$	52,6113
100	23,25	0,06445	0,30163	46,1069	46,1098

TABLE 5.4 – Tableau récapitulatif des résultats (1).

À partir des mesures d'indice de réfraction  $(n_{D_f})$  et de l'extrapolation de ces courbes au temps t = 0 pour déterminer  $n_{D_0}$ , on peut calculer la valeur de l'évolution de l'indice de réfraction. Cette valeur est à comparer à celle de  $\Delta r/r$  pour se rendre compte qu'elle est en moyenne 350 fois supérieure.

On peut ainsi confirmer l'hypothèse que la relation de Lorentz-Lorenz permet d'estimer la densification du réseau à partir de l'évolution temporelle de  $n_D$ . On calcule donc  $\Delta \rho / \rho$  à partir de la dérivée de l'équation 2.10 :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{6.n_D^2}{n_D^4 + n_D^2 - 2} \cdot \frac{\Delta n_D}{n_D} + \frac{\Delta r_{LL}}{r_{LL}}$$
(5.8)

Deta	$n_{D_0}$	$n_{D_f}$	$\Delta n/n[\%]$	$r_{LL_0} \ [cm^3.g^{-1}]$	$r_{LL_f} \ [cm^3.g^{-1}]$	$\Delta r/r[\%]$	$\Delta  ho /  ho [\%]$
1	1,569	1,574	0,32	0,28350	0,28350	$6,46.10^{-4}$	0,7
3	1,567	1,580	0,82	0,28382	0,28382	$1,83.10^{-3}$	1,8
5	1,565	1,588	1,44	0,28412	$0,\!28413$	$2,96.10^{-3}$	3,2
7	1,562	1,589	1,70	0,28442	$0,\!28443$	$4,05.10^{-3}$	3,8
10	1,561	1,588	1,70	0,28484	0,28486	$5,61.10^{-3}$	3,8
12	1,559	1,587	1,76	0,28511	0,28513	$6,60.10^{-3}$	3,9
14	1,558	1,587	1,83	0,28537	0,28539	$7,55.10^{-3}$	4,1
18	1,554	1,586	2,02	0,28586	0,28589	$9,35.10^{-3}$	4,5
30	1,546	1,584	2,40	0,28716	0,28719	$1,02.10^{-2}$	5,4
40	1,542	1,579	2,34	0,28807	0,28810	$9,94.10^{-3}$	5,3
61	1,535	1,566	1,98	0,28962	0,28964	$8,37.10^{-3}$	4,6
100	1,524	1,542	1,17	0,29164	0,29162	$6,41.10^{-3}$	2,8

TABLE 5.5 – Tableau récapitulatif des résultats (2).

Ces valeurs de taux de densification concordent avec les résultats attendus, de l'ordre de 4% pour l'échantillon 100/14 [2]. Les échantillons sous-stœchiométriques montrent des valeurs faibles, confirmant leur incapacité à former un réseau macromoléculaire percolé. On remarque une inversion de tendance vers la diminution de  $\Delta \rho / \rho$  pour les échantillons supérieurs à 100/30; ce comportement appuie l'hypothèse selon laquelle un démixage provoquerait la non-disponibilité des molécules de DGEBA.

### Chapitre 6

# Résultats préliminaires sur les nanocomposites

La figure 6.1 présente les spectres infrarouge pour les échantillons nanocomposites et l'échantillon de référence.



FIGURE 6.1 – Spectres en réflectance infrarouge des échantillons nanocomposites.

Ce graphique est présenté pour mettre en évidence que l'ajout de nanoparticules influence l'allure des spectres infrarouges. Néanmoins, on peut observer que la présence de bandes résultantes des nanoparticules ne joue pas d'effet significatif sur les bandes oxirane et phényl. L'exploitation des résultats, *a priori* non évidente, a donc été possible sans changer la méthode détaillée dans le chapitre 4.4.

### 6.1 Évolution temporelle des degrés de polymérisation

Le graphique 6.2 représente l'évolution temporelle isotherme des degrés de polymérisation calculés grâce aux mesures expérimentales de FTIR pour les 3 échantillons nanocomposites et l'échantillon de référence.



FIGURE 6.2 – Évolution temporelle des degrés polymérisation.

L'observation principale sur l'allure générale de ces courbes met en évidence que les nanoparticules n'ont pas d'influence, mesurable dans la marge d'erreur, sur le degré de conversion. La déviation visible pour la courbe contenant le plus de nanoparticules est attribuée à une erreur méthodique qui ne perturbe ni l'exploitation des résultats, ni les interprétations suivantes.

### 6.2 Évolution temporelle des indices de réfraction

Le graphique 6.3 suivant représente l'évolution temporelle isotherme des indices de réfraction mesurés expérimentalement pour les 3 échantillons nanocomposites et l'échantillon de référence.



FIGURE 6.3 – Évolution temporelle des indices de réfraction.

L'influence des nanoparticules sur l'indice de réfraction des nanocomposites est significative sur le décalage de la valeur absolue. Si l'on considère l'indice de réfraction des nanoparticules faible par rapport à celui du polymère de composition massique DGEBA/DETA 100/14,2  $(n_{D_{SiO_2}}=1, 46)$ , et la possibilité d'appliquer une règle de mélange au temps t = 0, il semble raisonnable que plus l'échantillon est concentré en nanoparticules, plus la valeur initiale de l'indice de réfraction est faible.

Concernant l'évolution temporelle, on peut montrer qu'une simple loi de mélange n'est pas applicable pendant le processus de polymérisation. On observe un décalage du temps de saturation vers un degré de polymérisation plus faible ainsi qu'une densification moins importante. Le tableau suivant confirme cette observation avec le calcul de  $\Delta \rho / \rho$ .

$\% SiO_2$	$n_{Di}$	$n_{Df}$	$\Delta n/n[\%]$	$\Delta \rho / \rho [\%]$
0	1,5565	1,5870	1,959	4,31
11	1,5524	1,5809	1,836	4,08
25	1,5489	1,5744	1,646	3,70
67	1,5381	1,5573	1,248	2,88

TABLE 6.1 – Calculs de la densification des systèmes nanocomposites.

<u>Commentaire</u> : Suite aux résultats du chapitre précédent, la réfractivité molaire spécifique a été considérée comme négligeable par rapport à l'évolution de l'indice de réfraction dans le calcul de la densification des systèmes. Néanmoins, ces résultats sont une première interprétation quantitative car la relation de Lorentz-Lorenz n'est théoriquement applicable que dans le cas de petites molécules sans interaction.

### 6.3 Discussion

Le graphique 6.4 représente l'évolution isotherme des indices de réfraction mesurée grâce à la technique expérimentale de réfractométrie en fonction des degrés de polymérisation.



FIGURE 6.4 – Évolution des indices de réfraction en fonction du degré de polymérisation.

D'un point de vue descriptif, on observe une image consistante de l'évolution de l'indice de réfraction en fonction du degré de polymérisation avec les résultats du chapitre précèdent. La vitrification a lieu pour tous les échantillons sans influence chimique des nanoparticules entre 60% et 65%  $(u_{g_f})$ . On observe pour chaque concentration une pente à l'origine identique. Lo-giquement, cette pente initiale correspond à un état peu polymérisé. On remarque que plus la charge de  $SiO_2$  est importante, plus ce comportement perdure.

Le second point concerne les degrés de polymérisation finaux  $(u_{g_f})$ : ils sont identiques pour les quatre échantillons. Si l'on se base sur un système composé de petites molécules, un tel degré de conversion n'est pas possible. Ainsi pour les fortes concentrations de nanoparticules, il faut un mécanisme qui explique en même temps le fort degré de polymérisation (comparé à celui sans nanoparticules) et le comportement des macromolécules à faible masse moléculaire.

L'hypothèse de travail est que les nanoparticules provoquent un effet de contrainte sur la topologie du réseau formé. Ces contraintes impliquent des dimensions de réseau restreintes (voir une réticulation en deux dimensions) et interrompent la mobilité des segments de chaînes; la longueur de ces segments libres est donc fortement réduite par rapport à la taille des chaînes macromoléculaires. En conséquence, le polymère se trouve enfermé dans des cages formées par les nanoparticules et se comporte du point de vue indice de réfraction, plutôt comme des oligomères que comme un polymère.

En conséquence, la transmission de l'information interne au réseau est freinée et une percolation macroscopique n'est pas observée par l'indice de réfraction parce que les indices de réfraction des différentes cages sont découplés (comportement indépendant les uns vis à vis des autres).

### Chapitre 7

### Conclusion

Le point de départ de ce stage de recherche concorde avec un constat clair au sein de l'équipe du Laboratoire de Physique des Matériaux : le temps n'est pas le paramètre approprié pour caractériser l'état physique des systèmes polymères étudiés et notamment dans le cas de transition de phase. Il semblait inévitable d'utiliser le taux de conversion chimique, ou degré de polymérisation, car ce paramètre rend mieux compte de la formation de la structure du polymère. Il améliorerait la compréhension de la polymérisation comme phénomène de non-équilibre et permettrait de mettre en valeur la gélation et la transition vitreuse.

Deux méthodes expérimentales étaient accessibles pour la mesure du degré de polymérisation :

- une méthode calorimétrique, la TMDSC<sup>1</sup>, présente au LPM, qui donne accès à une conversion calorimétrique, mais qui prend en compte l'intégralité des échanges de chaleur entre l'échantillon et la référence. Ainsi les mesures calorimétriques ne peuvent pas discriminer les différentes contributions calorifiques et déterminer celle due à la polymérisation.
- une méthode optique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR<sup>2</sup>), bien développée au sein du laboratoire Adhäsion und Interphasen in Polymeren (Université de la Sarre) par des spécialistes de systèmes polymères. Cette méthode permet de mesurer la consommation des oxiranes contenus dans la résine DGEBA, qui est un des deux composants des adhésifs à base époxy. Ces groupes oxiranes sont les sites de réticulation du polymère et leur diminution temporelle permet de déterminer le nombre de liaisons formées et par conséquent le taux de conversion chimique.

Le choix s'est porté vers la FTIR, moins contraignante et plus rapide. En parallèle, les mesures de l'évolution temporelle de l'indice de réfraction est réalisée grâce à un réfractomètre haute résolution transportée à l'Université de Sarre. L'intérêt est d'effectuer les deux mesures sur le même échantillon afin de relier ses variations morphologiques à l'échelle moléculaire - moyennées à l'échelle macroscopique - avec le taux de formation de la structure du polymère. Les résultats obtenus donnent des informations inattendues d'un point de vue systématique et au niveau des avancées sur la compréhension de la formation des structures.

La comparaison des résultats d'une large gamme d'échantillons d'époxy polymérisés à température ambiante avec ceux issus d'un processus de post-polymérisation permet de mettre en évidence trois régimes selon la concentration en durcisseur :

 - un premier régime, pour les concentrations sous-stœchiométriques, où l'on observe une concordance avec les calculs théoriques de degré de polymérisation,

<sup>1.</sup> Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry

<sup>2.</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

- un second régime, au voisinage de la concentration stœchiométrique, où l'on a mis en évidence une influence linéaire de la quantité de durcisseur sur la conversion chimique, induite par la transition vitreuse,
- un dernier régime, pour les échantillons avec une concentration fortement sur-stœchiométrique, où, contre toutes prévisions, une déviation significative entre les valeurs des conversions chimiques des échantillons post-polymérisés et polymérisés à température ambiante est observée. L'hypothèse de travail développée s'appuie sur un effet de démixage où les molécules de DGEBA formeraient de petites vésicules rendant les groupes oxiranes de moins en moins disponibles pour les molécules du durcisseur DETA.

Concernant les résultats basés sur les exploitations des indices de réfraction en fonction de la conversion chimique, deux transitions de phase étaient attendues, mais non visibles sur les représentations temporelles : la gélation et la transition vitreuse. Cette dernière est indiquée par le freinage de la polymérisation mesurée par la conversion chimique.

- On remarque qu'au voisinage de la stœchiométrie, l'influence de la transition vitreuse domine celle de la gélation.
- L'échantillon 100/30 semble être à une concentration charnière où les deux processus jouent un rôle concourant.
- Pour les concentrations élevées en durcisseur, on observe que la gélation joue un rôle prépondérant lors de la polymérisation.

Le troisième point essentiel de ce rapport concerne les systèmes nanocomposites à matrice époxy remplie de nanoparticules amorphes de dioxyde de silice. L'exploitation des spectres infrarouge n'était pas évidente du fait de la présence des bandes résultantes des nanoparticules de  $SiO_2$ . Néanmoins, l'observation de ces spectres a montré que les bandes oxirane et phényl n'étaient pas influencées de manière significative.

Les résultats observés ont été supérieurs aux espérances. En plus de visualiser la gélation et la transition vitreuse, il semble en effet qu'à forte concentration de nanoparticules, le comportement de l'indice de réfraction soit le même qu'à faible taux de conversion et ceci presque tout au long du processus de polymérisation. Cette attitude se distingue du comportement classique du polymère pour s'apparenter à celle d'oligomères.

En conclusion, ce travail très enrichissant autant au niveau des techniques expérimentales utilisées que des aspects théoriques qu'il requiert a été très apprécié par l'équipe du laboratoire en terme de perspectives scientifiques. Deux publications sont en effet en cours de préparation. Au niveau personnel, le caractère international des collaborations nécessaires à la réalisation des mesures m'a permis une vision globale des différentes approches scientifiques de nos voisins luxembourgeois et allemands.

# Bibliographie

- M. Philipp, U. Müller, R.J. Jiménez Riobóo, J. Baller, R. Sanctuary, W. Possart, and J.K. Krüger. Interphases, gelation, vitrification, porous glasses and the general cauchy relation : epoxy/silica nanocomposites. *New Journal of Physics*, 11, 2009.
- [2] M. Philipp, P. C. Gervais, R. Sanctuary, U. Müller, J. Baller, B. Wetzel, and J. K. Krüger. Effect of mixing sequence on the curing of amine-hardened epoxy/alumina nanocomposites as assessed by optical refractometry. *eXPRESS Polymer Letters*, 2(8) :546–552, 2008.
- [3] J. Baller, N. Becker, M. Ziehmer, M. Thomassey, B. Zielinski, U. Müller, and R. Sanctuary. Interactions between silica nanoparticles and an epoxy resin before and during network formation. *Submitted to New Journal of Physics*.
- [4] R. Sanctuary, J. Baller, J.K. Krüger, D. Schaefer, R. Bactavatchalou, B. Wetzel, W. Possart, and P. Alnot. Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems. *Thermochimica Acta*, 445 :111–115, 2006.
- [5] H. A. Lorentz. Über die beziehung zwischen der fortpflanzungsgeschwindigkeit des lichtes und der körperdichte. Annalen der Physik und Chemie, 9:641–665, 1880.
- [6] L. Lorenz. Über die refractionsconstante. Annalen der Physik und Chemie, 11:70–103, 1880.
- [7] T. Blythe and D. Bloor. *Electrical properties of polymers*. Cambridge University Press, 1979.
- [8] Theory of electric polarization, vol 1 : Dielectrics in static fields. Elsevier, 1973.
- [9] J.K. Krüger et al. About the nature of the structural glass transition : An experimental approach. W. Possart.
- [10] Technical document Abbemat, automatic refractometers. Anton Paar, 2009.
- [11] Brian C. Smith. Fundamentals of fourrier transform infrared spectroscopy. CRC Press, 1996.
- [12] B. Ellis, W.R. Ashcroft, S.J. Shaw, W.J. Cantwell, H.H. Kausch, G.P. Johari, F.R. Jones, and X.M. Chen. *Chemistry and technology of epoxy resins*. 1993.
- [13] Jules Houtmeyers, editor. Livre blanc du chlore. BelgoChlor c/o Fedichem, 2006.
- [14] Dekker, editor. Epoxy resins : Chemistry and Technology. C. A. May, 1988.
- [15] Dow liquid epoxy resin. Dow Chemical, 1999.
- [16] Technical document Diethylenetriamine. Sigma-Aldrich.
- [17] N. Becker. Étude calorimétrique et rhéologique de nanocomposites. Master's thesis, École de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, 2008.
- [18] Technical data sheet Nanopox A 410. Hanse Chemie, 2004.
- [19] C. Barrère and F. Dal Maso. Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 52(3), 1997.
- [20] C. Wehlack, W. Possart, J.K. Krüger, and U. Müller. Epoxy and polyurethane networks in thin film on metals - formation, structure and properties. *Soft Materials*, 5(2 & 3):87–134, 2007.
- [21] W. Possart. Adhesion, current research and applications. Wiley, 2005.

- [22] C. Wehlack. Chemische Strucktur und ihre Entstehung in dünen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2008.
- [23] U. Müller, R. Bactavatchalou, J. Baller, M. Philipp, R. Sanctuary, B. Zielinski, P. Alnot, W. Possart, and J.K. Krüger. Acoustic profilometry of interphases in epoxy due to segregation and diffusion using brillouin microscopy. *New Journal of Physics*, 10, 2008.
- [24] M. Philipp. Nichtgleichgewichtsphänomene, Strukturbildung und Grenzflächeneinflüsse in netzwerkbildenden Systemen aus optischer und akustischer Sicht. PhD thesis, Université du Luxembourg, 2009.
- [25] T. Britz. Struktur- und Glassbildung in Epoxiden und ihren Edukten. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2003.
- [26] D.W. Van Krevelen. Properties of polymers Correlations with chemical structure. Elsevier, 1972.