

INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELABORATION (AVEC OU SANS SOLVANT) SUR LES INTERACTIONS DE L'EAU AVEC UN COMPOSITE POLYPOXYDE/CARBONE

A. VIGIER, G. LACHENAL, M. ESCOUBES et B. CHABERT

Laboratoire des Matériaux Plastiques et Biomatériaux, CNRS UA 507, Université Claude Bernard,
Lyon I, 43 Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(Reçu le 18 avril 1989)

Résumé—Des films de polyépoxyde DGEBA-DDM et des composites unidirectionnels polyépoxyde/fibres de carbone ont été préparés en l'absence et en présence de solvant (méthyl éthyl cétone). La plastification du réseau polyépoxyde par l'eau, suivie par analyse thermomécanique et viscoélastique, est toujours plus rapide et plus importante en présence d'un renfort fibreux. En l'absence de solvant lors de la mise en œuvre, les effets de plastification sont directement reliés à la quantité d'eau et sont thermiquement réversibles. Si la mise en œuvre est réalisée en présence de solvant, les effets de plastification sont plus importants pour le composite que pour la matrice seule alors que la quantité d'eau sorbée est plus faible, et, la thermoréversibilité n'est plus totalement satisfaite. Des hypothèses sont formulées pour expliquer ces phénomènes.

INTRODUCTION

La préparation de matériaux composites époxy-carbone par enroulement filamentaire met en jeu dans un premier temps l'imprégnation du renfort fibreux par le mélange réactionnel: prépolymère époxyde + agent réticulant. Dans de nombreux cas le mélange d'imprégnation est dissout dans un solvant non réactif de façon à diminuer la viscosité et faciliter la pénétration interfilamentaire. L'élimination du solvant est effectuée avant l'enroulement par passage des mèches imprégnées dans un four [1-3]. Cependant du solvant résiduel peut rester présent dans le composite, entraînant des modifications au niveau de la plastification du réseau polyépoxyde en environnement humide et au niveau du comportement mécanique du composite final [4].

La méthyl éthyl cétone (MEC) est un solvant très couramment utilisé dans les systèmes réactionnels diépoxyde + diamine. Les cétones en tant qu'accepteurs de protons ralentiraient le processus de polycondensation époxy-amine [5, 6] et donneraient lieu à des réactions spécifiques avec certains groupements fonctionnels tels les amines [7, 8]. Il apparaît donc que le mélange diépoxyde-diamine-MEC peut conduire à un réseau polyépoxyde différent de celui obtenu en l'absence du solvant.

Le but de ce travail est de préciser l'influence des conditions d'élaboration (avec ou sans solvant) sur les propriétés physicochimiques telle la diffusion d'eau et viscoélastiques de ce réseau polyépoxyde, seul ou en présence de fibres carbone.

MATERIAUX

Les fibres de carbone utilisées pour le composite sont des fibres HR ex PAN oxydées. Elles sont commercialisées par la Société Hercules et se présentent sous formes de mèches de 12 000 monofilaments de diamètre moyen 7 μm .

Le réseau polyépoxyde est formé par polycondensation d'un prépolymère diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et du 4,4' diamino diphenyl méthane (DDM) dans des

proportions stoéchiométriques [6]. Le mélange des deux constituants est réalisé soit en masse, sans solvant, à 80°, soit en solution dans la MEC à température ambiante. Le cycle de cuisson est toujours de 4 hr à 90° et 4 hr à 170°.

La matrice seule est obtenue sous forme de films à l'aide d'un cadre de téflon de 1 mm d'épaisseur placé entre deux feuilles de papier silicone. En présence de solvant, celui-ci est éliminé par pompage sous vide prolongé avant cuisson.

Le composite est obtenu sous forme de plaques à partir d'un enroulement filamentaire des fibres de carbone imprégnées du mélange réactionnel. En présence de solvant celui-ci est éliminé avant l'enroulement par passage rapide des fibres imprégnées dans une étuve ventilée et chauffée à 95° [9].

ANALYSE THERMOMECHANIQUE

L'analyse thermomécanique est effectuée avec un ensemble Mettler TA 3000 équipé de la cellule de mesure TMA 40. On mesure la déformation sous charge en fonction de la température. Pour cela l'échantillon est placé en situation de flexion 3 points sur un support de quartz selon la technique dite "TMA dynamique" [10]. La valeur de la force d'application change toutes les 6 sec (1 et 3 g). Cette force d'application alternative donne lieu à des battements dont l'amplitude ΔY est fonction du module d'élasticité en flexion. L'évolution de ΔY avec la température (5°/min) s'est avérée très sensible aux transitions mécaniques du matériau.

L'étude a été réalisée sur les films de matrice seule, préparés avec et sans solvant. On analyse dans chaque cas l'effet du vieillissement à l'atmosphère ambiante pendant plusieurs mois et l'effet de l'immersion dans l'eau à 37° pendant 150 jours. Le processus d'analyse consiste à effectuer 3 courbes TMA successives:

- une première pour déterminer la différence de transition mécanique T_M par rapport à celle du produit initial (171°);
- une deuxième pour analyser l'effet d'une 1ère montée en température à 210°;

- une troisième pour analyser l'effet d'un traitement 3 hr à 210°.

Vieillissement à l'air ambiant plusieurs mois

En absence de solvant lors de l'élaboration de la matrice (Fig. 1), la transition mécanique T_M reste inchangée par rapport au produit fraîchement préparé. Par contre la courbe TMA (a) commence à augmenter lentement à plus basse température que la courbe du produit fraîchement préparé. Cette courbe est parfaitement retrouvée au cours de la 2ème montée en température (b) il y aurait donc à l'air ambiant une légère plastification caractérisée par la zone hachurée sur la Fig. 1. Cette plastification disparaît au chauffage à 210°. Un post traitement de 3 hr à 210° déplace l'ensemble de la courbe vers les hautes températures (c): T_M passe de 171 à 174° ce qui peut être attribué à une fin de polycondensation.

En présence de solvant lors de l'élaboration de la matrice, le vieillissement à l'air ambiant produit exactement les mêmes effets avec toutefois en plus une légère manifestation au niveau de T_M qui diminue de 171 à 169°.

Immersion dans l'eau à 37° pendant 150 jours

Pour la matrice préparée sans solvant (Fig. 2) la première courbe TMA (a) confirme le phénomène d'augmentation lente des battements ΔY à partir d'une température relativement basse (120°). La zone hachurée est plus importante que sur la Fig. 1 ce qui laisse supposer une plastification plus importante que précédemment. De plus la transition mécanique est abaissée à 154°. La zone hachurée n'apparaît plus au cours de la 2ème montée en température (b) mais il faut un post traitement 3 hr à 210° pour retrouver la transition mécanique à 171° avec superposition parfaite de la courbe TMA avec celle du produit initial.

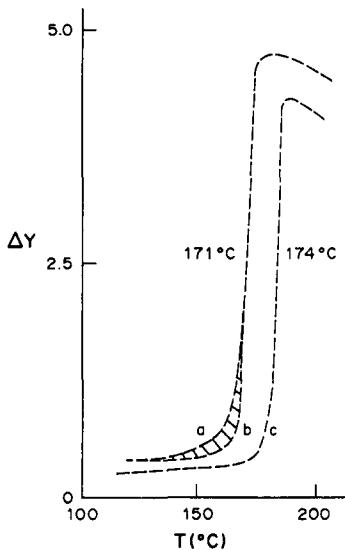


Fig. 1. Polyépoxyde DGEBA-DDM réalisé avec ou sans solvant (MEC) vieilli à l'air. (a) 1ère montée en température à 210°. (b) 2ème montée en température (confondue avec la courbe avant vieillissement à l'air). (c) Montée en température après recuit de 3 hr à 210°.

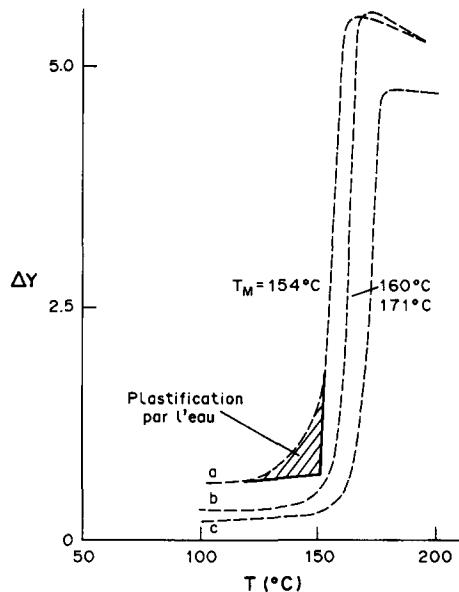


Fig. 2. Matrice DGEBA-DDM préparée sans solvant après immersion dans l'eau à 37°. (a) 1ère montée en température. (b) 2ème montée en température. (c) 2ème montée en température après traitement thermique (3 hr à 210°) (superposition avec la courbe du matériau initial).

Pour la matrice préparée avec solvant (Fig. 3) les effets de l'immersion sont amplifiés: lors de la 1ère courbe TMA (a) la zone hachurée est plus grande, la transition mécanique plus basse (134°). Après chauffage à 210° un effet plastifiant persiste très nettement ($T_M = 140^\circ$). Même après un post traitement 3 hr à 210° il n'y a pas superposition de la courbe TMA avec celle du produit initial (courbe C).

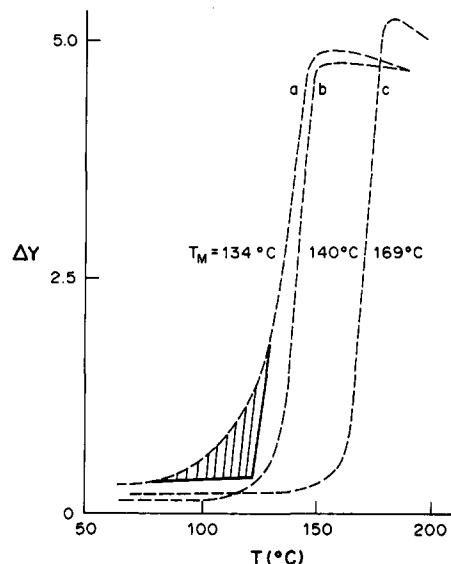


Fig. 3. Matrice DGEBA-DDM préparée avec solvant après immersion dans l'eau. (a) 1ère montée en température. (b) 2ème montée en température. (c) Courbe initiale avant immersion.

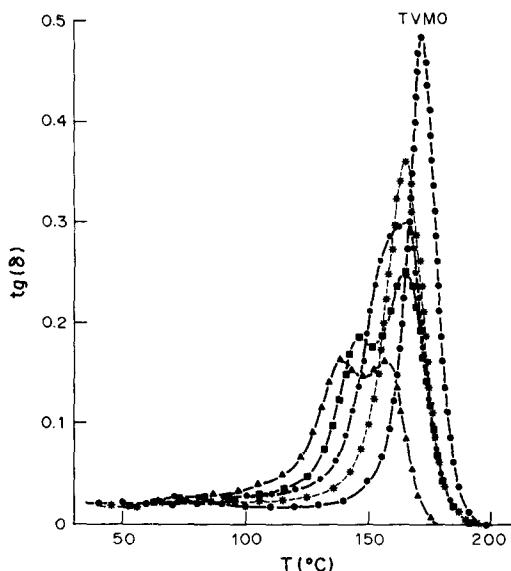


Fig. 4. Comportement viscoélastique en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 37° des réseaux polyépoxydes DGEBA-DDM sans solvant. (●) $t = 0$; (*) $t = 7\text{ j}$; (●) $t = 14\text{ j}$; (■) $t = 28\text{ j}$; (▲) $t = 2\text{ ans}$.

En conclusion, l'analyse thermomécanique de la matrice polyépoxyde indique que les effets de plastification sont plus importants par immersion que par vieillissement à l'air. La présence de solvant lors de l'élaboration amplifie les effets et limite la réversibilité.

ANALYSE VISCOELASTIQUE

L'appareil utilisé est un PL-DTMA commercialisé par la société "Polymer Laboratories" [11]. Les éprouvettes unidirectionnelles ou films de polyépoxyde sont positionnés sur la cellule de mesure dans les conditions de sollicitation en flexion de poutre simple "cantilever". La fréquence de sollicitation est de 3 Hz et la vitesse de montée en température est de 3°/min entre 30 et 210°.

L'analyse est basée sur le suivi des pics de relaxation $\text{tg}(\delta)$. Elle a pour but de suivre l'influence du temps d'immersion des échantillons dans l'eau déminéralisée à 37°.

Matrice seule préparée sans solvant (Fig. 4)

En fonction du temps d'immersion, le pic $\text{tg}(\delta)$, initialement à 172°, s'élargit; son amplitude diminue et il se dédouble en 2 pics. Ces deux pics se stabilisent vers 145 et 160° après un mois d'immersion. Un état de quasi équilibre est donc atteint assez rapidement puisque pour des temps d'immersion entre 1 mois et 2 ans on ne constate plus d'évolution notable.

Le pic basse température représenterait la partie du réseau qui reste fortement plastifiée par l'eau au cours de la montée en température et le pic haute température représenterait la partie en cours de déplastification. La première partie est minoritaire.

Les effets de plastification sont réversibles au chauffage à 210°. Au cours d'une deuxième montée en température on retrouve sensiblement le pic unique à 172° observé avant immersion.

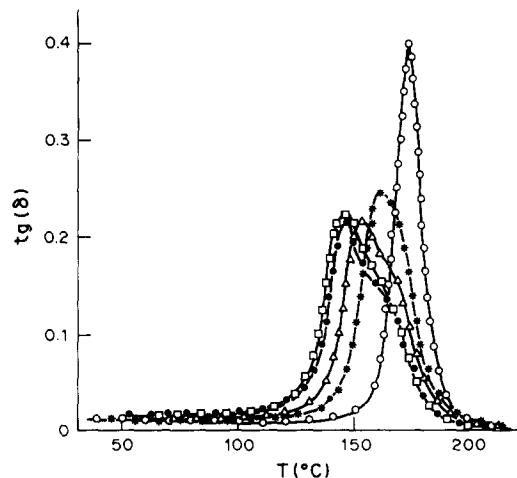


Fig. 5. Comportement viscoélastique en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 37°C des composites DGEBA/DDM/fibres de carbone (○) $t = 0$; (*) $t = 7\text{ j}$; (△) $t = 14\text{ j}$; (●) $t = 28\text{ j}$; (□) $t = 3\text{ mois}$.

Composite préparé sans solvant (Fig. 5)

Le comportement après immersion dans l'eau est semblable à celui de la matrice seule: apparition de 2 pics, stabilisation de ces pics au bout d'un mois d'immersion, et réversibilité des effets de plastification par chauffage à 210°. Par contre, l'importance relative des 2 pics est inversée, ce qui semble indiquer que la partie du réseau qui reste perturbée par l'eau au cours de la montée en température est largement majoritaire contrairement à la matrice seule.

Composite préparé avec solvant (Fig. 6)

Les effets de plastification sont accentués: le pic basse température est tout à fait prépondérant. Il descend régulièrement en température (112° après une semaine d'immersion, 98° après 2 ans) alors que le pic haute température se stabilise en 1 semaine à 150°. Enfin, la réversibilité est tout à fait partielle: après chauffage à 210°, le pic basse température diminue d'amplitude, remonte à 123° mais ne disparaît pas.

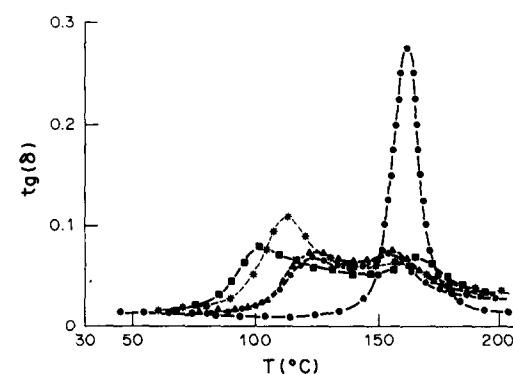


Fig. 6. Comportement viscoélastique en fonction du temps d'immersion dans l'eau à 37° des composites DGEBA/DDM/fibres de carbone préparés avec MEC. (●) $t = 0$; (*) $t = 7\text{ j}$ (1ère montée); (▲) $t = 2\text{ ans}$ (1ère montée); (●) $t = 7\text{ j}$ (2ème montée); (■) $t = 2\text{ ans}$ (2ème montée).

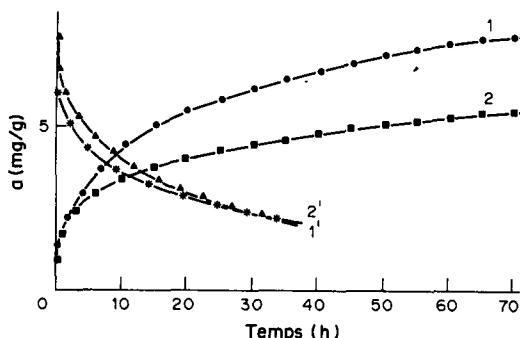


Fig. 7. Variation des prises de poids a en mg/g due à la sorption et la désorption d'eau en fonction du temps pour différents types d'échantillons. Polyépoxyde préparé avec solvant: 1, sorption; 1', désorption. Polyépoxyde préparé sans solvant: 2, sorption; 2', désorption.

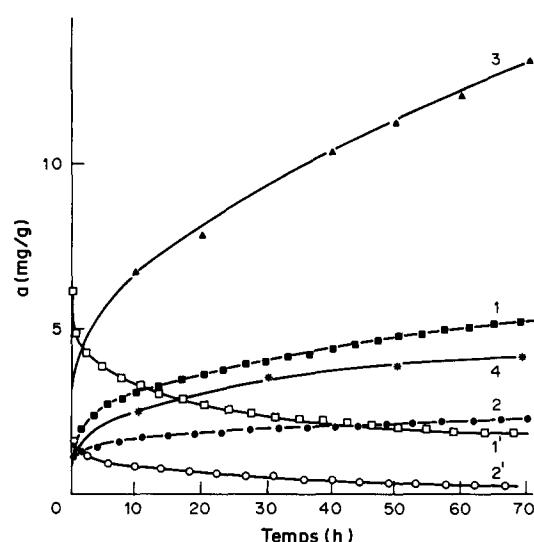


Fig. 8. Variation des prises de poids a en mg/g due à la sorption et la désorption d'eau en fonction du temps pour différents types d'échantillons. Composite préparé sans solvant: 1, sorption; 1', désorption; 3, sorption ramenée à 100% de polyépoxyde. Composite préparé avec solvant: 2, sorption; 2', désorption; 4, sorption ramenée à 100% de polyépoxyde.

ANALYSE PONDERALE ET ENTHALPIMETRIQUE

Le système expérimental utilisé est un couplage microbalance (MTB de la Société Setaram)/microcalorimètre (BCP de la Société Arion) dans un montage classique de sorption phase vapeur [9, 12]. Il permet de suivre *in situ* la diffusion de l'eau vapeur à différentes pressions partielles, en particulier à pression saturante. Ce dernier cas peut être comparé théoriquement à l'immersion dans l'eau.

La technique nécessite une désorption préalable de l'appareillage sous vide 10^{-4} Torr (≈ 3 jours). On part donc d'un échantillon plus déshydraté que dans l'immersion ou même le vieillissement à l'atmosphère ambiante, et, bien sûr, il n'est pas possible de suivre *in situ* la diffusion d'eau pendant des semaines et des mois. On se limite volontairement à 70 hr. On n'étudie donc pas tout à fait la même "tranche" de sorption d'eau que celle qui était responsable des effets thermomécaniques et viscoélastiques.

L'analyse est basée sur le suivi de 3 paramètres:

- la cinétique de sorption de l'eau au cours des 70 hr (éventuellement celle de désorption ultérieure sous vide dynamique);
- la valeur de la prise en eau en 70 hr, l'énergie mise en jeu par cette fraction d'eau sorbée: le rapport énergie en Joules/prise en eau en mol g donne la chaleur moyenne d'interaction en kJ/mol d'eau.

Cas de la matrice seule préparée avec et sans solvant (Fig. 7, Tableau 1)

Pour la matrice seule réalisée sans MEC la valeur de l'énergie d'interaction est très proche de la valeur de liquéfaction de la vapeur (44 kJ/mol). On peut en déduire qu'on a , entre la matrice polyépoxyde et l'eau, une interaction de type "dissolution".

Pour la matrice réalisée avec MEC, la cinétique au delà de la 1^{re} heure est plus rapide que dans le cas précédent, la prise de poids en 70 hr est donc plus importante. Par contre, l'énergie d'interaction est sensiblement plus faible. Tout se passe comme si la présence de solvant au cours de la préparation de la matrice, favorisait ultérieurement les possibilités de diffusion d'eau à faible interaction. On peut parler de réalisation d'un "réseau plus lâche" dans ces conditions. L'amplification et l'accélération de la sorption d'eau sont tout à fait en accord avec l'augmentation des effets de plastification de la matrice observés en mesures thermomécaniques lorsque le mélange DGEBA-DDM est réalisé en présence de solvant.

Cas du composite unidirectionnel préparé avec et sans solvant (Fig. 8, Tableau 2)

Le composite comporte 66% de fibres de carbone en poids. La sorption d'eau sur les fibres seules a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales. A pression saturante elle est égale à 1,2 mg/g de fibres. La part d'adsorption d'eau par les fibres dans le composite peut donc correspondre au mieux à 0,8 mg/g de composite. Après cette déduction, la sorption d'eau peut être ramenée à 100% de matrice. Il faut donc considérer les courbes 3 et 4 Fig. 8 et la ligne 3 du Tableau 2 pour connaître le comportement

Tableau 1. Prise de poids (a) et chaleur d'interaction (E) de l'eau dans le cas de la matrice polyépoxyde seule

Echantillons	Matrice polyépoxyde préparée sans MEC		Matrice polyépoxyde préparée avec MEC
	a (mg/g)	en 70 hr	
		5,5	8
	E (kJ/mol)	38	25

Tableau 2. Prise de poids (α) et chaleur d'interaction (E) de l'eau dans le cas de composite polyépoxyde/carbone

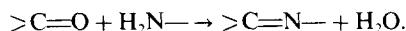
Echantillons	Composite préparé sans MEC	Composite préparé avec MEC
α mg/g de composite	5.3	2.15
α' mg/g de matrice	12.9	3.9
E (kJ/mol)	34	35

propre de la matrice dans le composite et le comparer à la matrice seule.

Pour le composite préparé sans solvant, la sorption d'eau par le matrice en 70 hr est près de 3 fois plus importante qu'en absence de fibres. L'énergie moyenne d'interaction est la même. On peut donc penser que le réseau polyépoxyde n'est pas sensiblement modifié par la présence des fibres de carbone. Par contre tout se passe comme si les fibres créent un état de division de la matrice et constituent des voies de diffusion privilégiées pour l'eau. Ces deux effets s'additionnent pour accélérer et augmenter la sorption d'eau par les "feuilllets" de matrice de plus faible épaisseur (distance interfibres).

Pour le composite préparé avec solvant, les résultats sont tout à fait surprenants: la matrice sorbe en 70 hr 2 fois moins d'eau qu'en absence de fibres et 3 fois moins qu'en absence de MEC, lors de la préparation. On n'observe donc ni l'effet de "division-accessibilité" de la matrice par les fibres, ni l'effet de "réseau plus lâche" attribué à la présence de MEC lors du mélange initial. De plus cette diminution de la sorption d'eau est à première vue tout à fait opposée à l'accentuation très nette des effets de plastification allant jusqu'à une irréversibilité partielle.

Une interprétation possible est basée sur le comportement de la MEC en présence des amines du durcisseur au cours de la préparation: d'après la littérature [7, 8] il pourrait y avoir des réactions chimiques réversibles du type:



La formation des fonctions cétamines serait plus importante dans le cas du composite où la préparation implique avant cuison un traitement thermique à 95° au lieu d'une désorption sous vide à l'ambiente dans le cas de la matrice seule. Au contact de l'eau, les réactions inverses d'hydrolyse des cétamines sont envisageables: l'hydrolyse conduirait à la reformation de fonctions amines qui devraient, au chauffage, donner lieu à des fins de polycondensation avec une T_g du composite après traitement thermique plus élevée que la T_g initiale. Ceci a été observé dans le cas du composite fibres de verre/polyépoxyde mais dans le cas présent ce n'est pas ce qui ressort des données viscoélastiques au deuxième passage, même après deux ans d'immersion. De plus on observe en calorimétrie la même énergie d'interaction avec l'eau, que le composite soit préparé avec ou sans MEC, c'est à dire qu'il soit susceptible de comporter ou non des fonctions cétamines. Il faut donc penser dans notre cas que la MEC ou les produits des réactions de la MEC tendent plutôt à gêner la diffusion d'eau, peut être par leur position préférentielle aux interfaces

fibres-matrice. Par contre, le réseau polyépoxyde formé en présence de ce solvant présenterait des modifications morphologiques suffisantes pour que les effets de plastification pour une même quantité d'eau sorbée ultérieurement soit plus importants et plus difficilement réversibles.

CONCLUSION

La diffusion de l'eau dans le réseau polyépoxyde a été étudiée en mesures pondérales, calorimétriques et viscoélastiques. Elle a permis de mettre en évidence les différences de comportement de ce réseau lorsqu'il est réalisé en présence ou non de fibres de carbone (matrice seule ou composite) et lorsqu'il est préparé en présence ou non de solvant: MEC.

La présence de fibres entraînerait essentiellement la formation d'un état de division de la matrice polyépoxyde avec des voies de diffusion privilégiées pour l'eau (interfaces) avec comme conséquence des perturbations plus rapides et plus complètes du réseau (plastification).

La présence d'un solvant (MEC) lors de la phase de synthèse du réseau polyépoxyde conduit à des résultats différents suivant que la matrice est préparée seule (élimination du solvant sous vide à 20°) ou en présence de fibres de carbone (élimination du solvant par chauffage du composite à 95°). Dans le premier cas, la préparation du polyépoxyde en présence de solvant conduit à un réseau plus accessible à l'eau avec des effets de plastification importants directement reliés à la quantité d'eau sorbée. La plastification apparaît totalement réversible après un simple traitement thermique. Dans le deuxième cas, la préparation du composite en présence de solvant conduit à un réseau polyépoxyde beaucoup moins accessible à l'eau mais cependant très sensible aux effets de plastification suivis en analyse viscoélastique et thermomécanique. La plastification n'est plus totalement réversible par traitement thermique. L'hypothèse de la formation de fonctions cétamines au cours de la préparation en présence de MEC et de l'hydrolyse de ces fonctions par immersion dans l'eau a été envisagée. Elle ne répond pas à l'ensemble des observations.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Lubin (Ed.). *Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites*. Polymer Technology Series of the SPE. Van Nostrand Reinhold, New York (1969).
2. J. G. Mohr, S. S. Oleesky, G. D. Shook et L. S. Meyer. *SPI Handbook of Technology and Engineering of Reinforced Plastics/Composites* (Edited by R. E. Krieger), 2nd Edn. Huntington, New York (1981).

3. *Guide des Matériaux Composites*, 3 Vol. CETIM Quest, Nantes (1983).
4. J. Chauchard, B. Chabert, G. Nemoz et P. Jeanne. *Eur. Polym. J.* **23**, 353 (1987).
5. S. Lunak, K. Dusek et M. Ilavsky. *J. Polym. Sci.* **73**, 29 (1975).
6. H. L. Tighzert, Ph. Berticat, B. Chabert, J. Chauchard, J. P. Soulier, G. Nemoz et H. Cheradame. *Eur. Polym. J.* **17**, 1061 (1981).
7. M. Lee and K. Neville. *Handbook of Epoxy Resins*. McGraw-Hill, New York (1967).
8. H. Royt. *J. Paint Technol.* **39**, No. 509, 385 (1967).
9. P. Hoffman. Thèse de doctorat, Lyon (1985).
10. B. Chabert, J. Chauchard, G. Lachenal et J. P. Soulier. *Thermochimica acta* **74**, 63 (1984).
11. J. Chauchard, B. Charbert, G. Nemoz et P. Jeanne. *Eur. Polym. J.* **23**, 353 (1987).
12. M. Escoubes, M. Pinieri, E. Eisenberg et S. Gauthier. *J. appl. Polym. Sci.* **29**, 1249 (1984).

Abstract—Polyepoxide type DGEBA-DDM films and unidirectional glass fibre/polyepoxide composites have been prepared either with methyl ethyl ketone as solvent or without solvent. The matrix plasticization during water immersion has been studied from viscoelastic thermomechanical analysis: it is faster and more significant in the presence of the fibres. When the samples are prepared without any solvent, the plasticization effects are directly connected with the water absorption and they are reversible on heating. On the other hand, when the samples are prepared in the presence of a solvent, the plasticization effects are more important for the composite than for the matrix alone while the water absorption is lower; these effects are not easily reversible on heating. Some possible explanations of these phenomena are discussed.