

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

# THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Industrielle



Par

M<sup>r</sup>. Rabah KSOURI

---

***Modélisation et caractérisation des polymères (bismaléimide et époxyde) renforcés par des fibres de carbone***

---

*Soutenue : le 10 mai 2018 publiquement devant le Jury composé de :*

Abed Mohamed AFFOUNE	<i>Prof.</i>	<i>U. Guelma</i>	<i>Président</i>
Rachid MERDES	<i>Prof.</i>	<i>U. Guelma</i>	<i>Rapporteur</i>
Michelle SALVIA	<i>M.C.</i>	<i>E.C. Lyon</i>	<i>Co-rapporteur</i>
Messaoud BENOUNIS	<i>Prof.</i>	<i>U. Khenechela</i>	<i>Examineur</i>
Messaoud LIACHA	<i>Prof.</i>	<i>U. Annaba</i>	<i>Examineur</i>
Abdel Hak GHEID	<i>Prof.</i>	<i>U. Souk Ahras</i>	<i>Examineur</i>

## **Remerciements**

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire de tribologie et dynamique des systèmes à l'école centrale à Lyon. Elle est intitulée ' Modélisation et caractérisation des polymères (bismaléimide et époxyde) renforcés par des fibres de carbone '.

Je tiens à remercier Mme Salvia Michelle, Maitre de conférences de m'avoir accueilli et co-dirigé le travail de recherche que j'ai effectué au sein du laboratoire LTDS de l'école centrale de Lyon.

Je voudrais exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse Rachid Merdes, Professeur à l'Université de Guelma pour son soutien durant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement le Professeur Abed Mohamed Affoune d'avoir accepté de présider le jury de soutenance et les Professeurs Messaoud Liacha, Abdel Hak Gheid et Messaoud Benounis, qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse.

Mes chaleureux remerciements à ma famille, mes amis et à tous ceux qui ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

**A ma Famille**

## SOMMAIRE

Liste des abréviations .....	i
Liste des figures .....	ii
Liste des tableaux .....	vi

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

### Chapitre 1 Etude bibliographique

Matériaux composites à matrice organique.....	7
Introduction.....	7
1 La Matrice.....	7
1.1 Résine thermoplastique.....	8
1.2 Résine thermodurcissable.....	8
1.2.1 Résine Bismaleimide.....	9
1.2.2 Résine époxyde.....	10
2 Les renforts.....	12
2.1 Les fibres de carbone.....	12
2.2 Procédé de fabrication des fibres de carbone.....	13
3 Elaboration des matériaux composites.....	15
3.1 La gélification.....	16
3.2 La vitrification.....	17
3.3 Diagramme temps-température-transformation (TTT).....	17
3.4 Procédé RTM.....	19
4 Modélisation.....	20
4.1 Modèles mécanistiques.....	20
4.1.1 Modèles élémentaires.....	20
4.1.2 Modèles autocatalytique.....	21
4.2 Modèles empiriques.....	22
4.2.1 Modèles d'ordre n.....	22
4.2.1.1 Méthode de Brochardt et Daniels.....	22
4.2.1.2 Méthode de Kissinger.....	23
4.2.1.3 Méthode d'Ozawa.....	23
4.2.2 Modèles de Kamal et Sourour.....	24
4.3 Modèles sans cinétique (Model free kinetics).....	24
4.3.1 Méthode de Vyazovkin.....	25
4.3.2 Méthode de Friedman.....	26
4.3.3 Méthode d'Ozawa Flynn et Wall.....	26
4.3.4 Méthode de Kissinger Akahira Sunose.....	26
4.3.5 Méthode Isoconversional.....	27
4.4 Modèle de Bailleul.....	27

## Chapitre 2 Techniques expérimentales et Matériaux étudiés

2.1 Calorimétrie différentielle à balayage DSC.....	31
2.1 .1 Calorimétrie différentielle à balayage modulée par température.....	33
2.1 .2 Méthode TOPEM.....	35
2.2 Spectrométrie dynamique DMA.....	37
2.3 Spectroscopie d'Impédance IS.....	39
2.4 Matériaux étudiés et dispositifs expérimentaux.....	40
2.4.1 Matériaux étudiés.....	40
2.4.1.1 Résine RTM6.....	40
2.4.1.2 Matériau imprégnée-RTM6.....	40
2.4.1.3 CFRP-Hextool M61.....	41
2.4.2 Dispositifs expérimentaux.....	41
2.4.2 .1 Expérience A.....	41
2.4.2 .2 Expérience B.....	43
2.4.2 .3 Expérience C.....	45
2.4.3 Préparation des éprouvettes pour la mesure électrique.....	46
2.4.4 Préparation des éprouvettes pour la mesure par spectroscopie Mécanique.....	47

## Chapitre 3 Résultats et discussions

3.1 Calorimétrie différentielle à balayage.....	50
3.1.1 Suivi de la cinétique en mode dynamique pour l'Hextool M61....	50
3.1.2 Cinétique de réticulation en mode dynamique de la résine RTM6.....	57
3.1.2 .1 Cinétique d'ordre n – résine RTM6.....	60
3.1.2 .1 .1 Modèle de Kissinger et Modèle d'Ozawa.....	60
3.1.2 .1 .2 Modèle de Brochardt et Daniels.....	61
3.1.2.2 Cinétique sans modèle (MFK) de la résine RTM6.....	63
3.1.2.2.1 Modèle Ozawa- Flynn-Wall.....	64
3.1.2.2.2 Modèle de Vyazovkin.....	65
3.1.2.2.3 Modèle de Friedman.....	66
3.1.2.2.4 Modèle isoconversional.....	67
3.1.3 Suivi de la cinétique en conditions isothermes de la résine RTM6.....	71
3.1.4 Modèle de Bailleul pour la résine RTM6.....	73
3.1.5 Equation de Dibeneditto.....	77
3.1.6 Cinétique de réticulation en mode dynamique du préimprégné-RTM6.....	79
3.1.6.1 Cinétique sans modèle (MFK) du préimprégné-RTM6....	81
3.1.7 Cinétique de réticulation par TMDSC.....	83
3.1.7.1 TOPEM pour la résine RTM6.....	83
3.1.7.2 TOPEM du préimprégné-RTM6.....	85
3.1.7.3 TOPEM (Cp complexe du préimprégné-RTM6).....	88
3.2 Analyse mécanique dynamique de l'Hextool M61.....	91

3.3 Couplage de l'analyse spectroscopique mécanique et d'impédance en même temps - Hextool M61 .....	92
3.4 Caractérisation des matériaux par impédance spectroscopique et validation des résultats par la spectroscopie mécanique.....	94
3.4.1 Matériau Hextool M61 .....	94
3.4.1.1 Effet de la Température.....	94
3.4.2 Matériau Tissu de fibre de carbone à base de résine RTM6.....	96
3.4.2 .1 Effet de la Température.....	96
3.4.2 .2 Effet de la fréquence.....	98
3.5 Couplage de l'analyse spectroscopique mécanique et d'impédance en même temps (expérience B) .....	99
3.5.1 Préimpégné- RTM6.....	99
3.5.1.1 Effet de la vitesse de chauffe.....	99
3.5.2 Hextool M61.....	100
3.5.2.1 Effet de la vitesse de chauffe.....	100
Conclusions.....	102
Références.....	105
Annexes.....	112
Résumé.....	115

## Liste des abréviations

$\alpha$	Conversion
q	Vitesse de chauffe ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
$T_p$	Température maximale exothermique
$T_i$	Température du début de réticulation
$T_{\text{fin}}$	Température de fin de réticulation
$E'$	Module de conservation (GPa)
$Z'$	Impédance réelle (Ohm)
$C_{p0}$	Capacité calorifique quasi statique
$T_g$	Température de transition vitreuse
$E_a$	Energie d'activation
$E_{\alpha}$	Energie d'activation pour chaque conversion

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b>	Unité constitutive de répétition d'une résine bismaléimide.....	9
<b>Figure 1.2</b>	Monomères époxydiques.....	11
<b>Figure 1.3</b>	Durcisseurs amines aromatiques.....	11
<b>Figure 1.4</b>	Structure de graphite.....	12
<b>Figure 1.5</b>	Structure moléculaire du polyacrylonitrile.....	13
<b>Figure 1.6</b>	Structure du PAN stabilisée.....	14
<b>Figure 1.7</b>	Procédé de fabrication des fibres de carbone.....	14
<b>Figure 1.8</b>	Digramme temps-température-transformation d'une résine époxy .....	18
<b>Figure 1.9</b>	Etapes principales des procédés LCM.....	19
<b>Figure 2.1</b>	Evaluation de la conversion à partir d'une courbe de DSC.....	32
<b>Figure 2.2</b>	Calorimétrie différentielle à balayage DSC.....	33
<b>Figure 2.3</b>	Exemple d'impulsions possible de la Méthode TOPEM.....	35
<b>Figure 2.4</b>	Profil typique de température (gauche) et flux de chaleur correspondant (à droite) pour une mesure TOPEM.....	36
<b>Figure 2.5</b>	DMA50 .....	37
<b>Figure 2.6</b>	contrainte appliquée et mesurée en fonction du temps.....	38
<b>Figure 2.7</b>	Spectroscopie d'impédance.....	39
<b>Figure 2.8</b>	Matériau imprégnée-RTM6.....	41
<b>Figure 2.9</b>	Hextool M61.....	41
<b>Figure 2.10</b>	Dispositif expérimental - expérience A.....	42
<b>Figure 2.11</b>	Photo de l'expérience A.....	43
<b>Figure 2.12</b>	Dispositif expérimental - expérience B.....	44
<b>Figure 2.13</b>	Photo de l'expérience B.....	44
<b>Figure 2.14</b>	Dispositif expérimental - expérience C.....	45
<b>Figure 2.15</b>	Photo de l'expérience C.....	46
<b>Figure 3.1</b>	Flux de chaleur en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffes du préimprégné Hextool M61 .....	50
<b>Figure 3.2</b>	Degré de conversion en fonction de la température du préimprégné Hextool M61 .....	51
<b>Figure 3.3</b>	Vitesse de la réaction de réticulation en mode dynamique aux différentes vitesses de chauffes du préimprégné Hextool M61..	51
<b>Figure 3.4</b>	Vitesse de chauffe en fonction de $1/T_p$ d'après l'équation de Kissinger pour le préimprégné Hextool M61 .....	53
<b>Figure 3.5</b>	Vitesse de chauffe en fonction de $1/T_p$ d'après l'équation de Ozawa pour le préimprégné Hextool M61 .....	54
<b>Figure 3.6</b>	Relation entre $\ln(q)$ et $1/T$ pour le préimprégné Hextool M61	55
<b>Figure 3.7</b>	Relation entre $\ln(da/dt)$ et $1/T$ selon le modèle de Friedman pour le préimprégné Hextool M61 .....	55

<b>Figure 3.8</b> Relation entre $\ln(q/T^2)$ et $1/T$ selon le modèle de Vyazovkin pour le préimprégné Hextool M61 .....	56
<b>Figure 3.9</b> Comparaison des énergies d'activation en fonction de la conversion du préimprégné Hextool M61 pour les modèles : Isoconversionnelle (I), Friedman (F), Ozawa-Flynn-Wall (O) et Vyazovkin (V).....	57
<b>Figure 3.10</b> Flux de chaleur en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffe de la résine RTM6.....	58
<b>Figure 3.11</b> Vitesse de réaction lors de la réticulation en balayage dynamique aux différentes vitesses de chauffe de la résine RTM6.....	59
<b>Figure 3.12</b> Conversion lors de la réticulation en balayage dynamique à différents vitesses de chauffe de la résine RTM6.....	59
<b>Figure 3.13</b> Vitesse de chauffe en fonction de $1/T_p$ d'après l'équation de Kissinger pour la résine RTM6.....	60
<b>Figure 3.14</b> Vitesse de chauffe en fonction de $1/T_p$ d'après l'équation de Ozawa pour la résine RTM6.....	61
<b>Figure 3.15</b> Relation entre $\ln(d\alpha/dt)$ et $1/T$ selon le modèle de Brochard & Daniels pour la résine RTM6.....	62
<b>Figure 3.16</b> Vitesse de réaction en fonction de la température des données expérimentales et du modèle Brochards er Daniels de la résine RTM6 aux différentes vitesses de chauffe.....	63
<b>Figure 3.17</b> $\ln q$ en fonction de $1/T$ selon le modèle Ozawa- Flynn-Wall pour la résine RTM6.....	64
<b>Figure 3.18</b> Relation entre $\ln\left(\frac{q}{T^2}\right)$ et $1/T$ selon le modèle Vyazovkin pour la résine RTM6.....	65
<b>Figure 3.19</b> Relation entre $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ et $1/T$ selon le modèle de Friedmann pour la résine RTM6.....	66
<b>Figure 3.20</b> Relation entre $\ln q$ et $1/T$ selon le modèle isoconversional pour la résine RTM6.....	67
<b>Figure 3.21</b> Energie d'activation de la résine RTM6 selon les modèles MFK, Frideman, Vyazovkin et Ozawa-Flynn-Wall.....	68
<b>Figure 3.22</b> Comparaison des flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales au modèle d'ordre n de la résine RTM6 à différentes vitesses de chauffe.....	69
<b>Figure 3.23</b> Flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales et du modèle MFK pour la résine RTM6 à différentes vitesses.....	70
<b>Figure 3.24</b> Comparaison de la conversion en fonction du temps des données expérimentales et du modèle MFK pour la résine RTM6 à différentes températures.....	70
<b>Figure 3.25</b> Vitesse de réaction lors de la réticulation en fonction du temps à différentes températures de la résine RTM6.....	71

<b>Figure 3.26</b>	Conversion pendant la réticulation isotherme à différents températures de la résine RTM6.....	72
<b>Figure 3. 27</b>	Courbe simulée d'Isoconversion temps en fonction de la température de la résine RTM6.....	72
<b>Figure 3.28</b>	Vitesse de réaction en fonction de $\alpha$ pour différentes isothermes de la résine RTM6.....	73
<b>Figure 3.29</b>	$\ln K(T)$ en fonction de $\left(\frac{T_{Réf}}{T} - 1\right)$ : modèle de Bailleul.....	74
<b>Figure 3.30</b>	$G(\alpha)$ en fonction de $\alpha$ : modèle de Bailleul.....	75
<b>Figure 3.31</b>	Comparaison du modèle de Bailleul aux données expérimentales de la résine RTM6.....	76
<b>Figure 3.32</b>	Lissage de l'équation de Dibenedetto sur les données Expérimentales.....	78
<b>Figure 3.33</b>	Flux de chaleur en fonction de la température du préimprégné-RTM6 aux différentes vitesses de chauffes.....	79
<b>Figure 3.34</b>	Conversion lors de la réticulation du préimprégné-RTM6 en balayage dynamique à différents vitesses de chauffe.....	80
<b>Figure 3.35</b>	Flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales et du modèle MFK pour le préimprégné-RTM6 à différentes vitesses.....	81
<b>Figure 3.36</b>	Energie d'activation selon les modèles MFK pour la résine RTM6 et le préimprégné-RTM6.....	82
<b>Figure 3.37</b>	Flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température (1 <sup>ème</sup> passage).....	84
<b>Figure 3.38</b>	Flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température (2 <sup>ème</sup> passage).....	84
<b>Figure 3.39</b>	Comparaison entre la capacité thermique ( $C_{p0}$ ) du premier et deuxième passage en fonction de la température.....	85
<b>Figure 3.40</b>	Flux de chaleur en fonction de la température du préimprégné lors du 1 <sup>er</sup> passage.....	86
<b>Figure 3.41</b>	Flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température (1 <sup>ème</sup> passage) du préimprégné.....	86
<b>Figure 3.42</b>	Flux de chaleur en fonction de la température du préimprégné au 2 <sup>ème</sup> passage.....	87
<b>Figure 3.43</b>	Flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température du préimprégné au 2 <sup>ème</sup> passage.....	87
<b>Figure 3.44</b>	Comparaison entre la capacité thermique ( $C_{p0}$ ) du premier et deuxième passage du préimprégné en fonction de la température.....	88
<b>Figure 3.45</b>	Flux de chaleur, capacité thermique complexe, $C_{p0}$ du préimprégné-RTM6 en fonction de la température.....	89
<b>Figure 3.46</b>	Capacité thermique complexe et la phase du préimprégné-RTM6 en fonction de la température.....	90
<b>Figure 3.47</b>	Module de Conservation $E'$ et $\tan \delta$ en fonction du temps lors de la réticulation à 0,5 °C/min.....	91

<b>Figure 3.48</b> Module de conservation $E'$ et impédance réelle $Z'$ en fonction du temps à 0,5 °C/min.....	93
<b>Figure 3.49</b> Module de conservation $E'$ et impédance réelle $Z'$ en fonction du temps à 1 °C/min.....	94
<b>Figure 3.50</b> Impédance réelle $Z'$ en fonction du temps à différentes températures pour (Hextool M61) et une vitesse de chauffe de 1,5°C/min.....	95
<b>Figure 3.51</b> Module de conservation $E'$ et impédance réelle $Z'$ en fonction du temps de l'Hextool M61 pour vitesse de chauffe de 1,5°C/min et pendant un isotherme à 190°C.....	96
<b>Figure 3.52</b> Impédance réelle $Z'$ en fonction du temps à différentes températures pour le préimprégné (tissu Composite RTM6) et une vitesse de chauffe de 1,5°C/min.....	97
<b>Figure 3.53</b> Module de conservation $E'$ et impédance réelle $Z'$ en fonction du temps du préimprégné (tissu Composite RTM6) pour vitesse de chauffe de 1,5°C/min et pendant un isotherme à 160°C.....	98
<b>Figure 3.54</b> Impédance réelle $Z'$ en fonction du temps à différentes fréquences pour le préimprégné tissu Composite RTM6 pendant un isotherme à 180 °C.....	99
<b>Figure 3.55</b> Module de conservation $E'$ et impédance réelle $Z'$ en fonction du temps pour différentes vitesses de chauffe du tissu composite RTM6.....	100
<b>Figure 3.56</b> Module de Conservation $E'$ et impédance réelle $Z'$ en fonction du temps et pour différentes vitesses de chauffe du préimprégné Hextool M61.....	101

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> Caractéristiques des résines thermoplastiques et Thermodurcissables.....	8
<b>Tableau 3.1</b> Caractéristiques de la réticulation du préimprégné Hextool M61.....	52
<b>Tableau 3.2</b> Paramètres Cinétiques du préimprégné Hextool M61 (Brochardt & Daniels).....	52
<b>Tableau 3.3</b> Paramètres Cinétiques du préimprégné Hextool M61 (Kissinger & Ozawa).....	54
<b>Tableau 3.4</b> Energies d'activation selon les modèles sans cinétiques (MFK).....	54
<b>Tableau 3.5</b> Caractéristiques de la réticulation de la résine RTM6 évaluées à partir des courbes de DSC.....	58
<b>Tableau 3.6</b> Paramètres Cinétiques de la résine RTM6 selon les modèles de Kissinger & Ozawa.....	60
<b>Tableau 3.7</b> Energie d'activation selon le modèle de Brochardt et Daniels pour la résine RTM6.....	62
<b>Tableau 3.8</b> Energie d'activation selon le modèle Ozawa- Flynn-Wall de la résine RTM6.....	64
<b>Tableau 3.9</b> Energie d'activation selon le modèle Vyazovkin de la résine RTM6.....	65
<b>Tableau 3.10</b> Energie d'activation selon le modèle de Friedmann de la résine RTM6.....	66
<b>Tableau 3.11</b> Energie d'activation selon le modèle isoconversional pour la résine RTM6.....	67
<b>Tableau 3.12</b> Paramètres de la fonction $K(T)$ : modèle de Bailleul.....	74
<b>Tableau 3.13</b> Coefficients du polynôme d'ordre 3.....	75
<b>Tableau 3.14</b> Paramètres calculés de $T_g$ : modèle de Dibenedetto.....	78
<b>Tableau 3.15</b> Caractéristiques de la réticulation du préimprégné-RTM6 évaluées à partir des courbes de DSC.....	80
<b>Tableau 3.16</b> Chaleur de réaction et énergie d'activation de la résine RTM6 et du préimprégné-RTM6.....	82

# **Introduction générale**

Les composites sont des matériaux composés par au moins deux matériaux non miscibles ayant une bonne adhésion entre eux. Le composite est constitué d'une phase continue appelée matrice et d'une phase discontinue appelée renfort. Généralement la matrice est un polymère thermoplastique ou thermodurcissable, elle protège les renforts et assure la redistribution des contraintes entre fibres. Le renfort est soit fibre de verre, soit de carbone, soit de kevlar, soit de fibres naturelles et soit de céramique ou d'un polymère, son rôle est d'assurer la résistance en traction.

Le matériau composite est très utilisé dans le domaine de transport aérien, ferroviaire, le bâtiment ainsi que les sports et les loisirs. Il est plus avantageux du point de vue de leur faible masse volumique comparée à celle de l'acier.

Dans le milieu industriel, on distingue les composites à grande diffusion et les composites à haute performance.

Les composites à grande diffusion sont les plus utilisés dans le milieu industriel. En générale, ils se composent par des fibres de verre et une matrice thermodurcissables.

Les composites à haute performances sont très utilisés dans les domaines qui ont besoin de propriétés mécaniques élevées surtout la bonne résistance et la bonne rigidité comme dans le domaine d'aéronautique et d'aérospatiale. [1-3]

Les matrices bismaléimides et époxydes sont très appréciées dans le domaine de la haute performance pour leurs comportements thermomécaniques et leurs faibles densités [4]. Les systèmes (bismaléimides / époxydes) traités forment par une réaction de polyaddition des réseaux macromoléculaires tridimensionnels.

La qualité de ces polymères thermodurcissables dépend des conditions de formation du réseau tridimensionnel et, par conséquent, des conditions de cuisson : temps et température [5,6].

La cuisson de la résine conduit à des variations importantes de la viscosité et des propriétés élastiques. Deux phénomènes peuvent apparaître au cours de la réaction de polymérisation en fonction de la température de cuisson: gélification et / ou vitrification.

La gélification correspond à la formation d'un réseau infini de molécules réticulées. L'approche du gel se caractérise par une augmentation très importante de la viscosité.

La vitrification correspond au passage de l'état liquide ou caoutchouteux à l'état solide [7]. La détermination de la gélification, de la transition vitreuse et du degré d'avancement de la réaction du matériau (résine /préimprégné) permet de caractériser et situer les différents états de ce dernier [3].

La fabrication des matériaux composites est faite principalement par le procédé de Moulage par Transfert de Résine (Resin transfer Molding : RTM). Cette technique consiste à fabriquer des pièces en matériaux composites en injectant une résine thermodurcissable dans un moule fermé à l'intérieur duquel un renfort fibreux a été préalablement disposé [8,9].

Une meilleure compréhension de l'évolution du processus de réticulation, ainsi que les propriétés finales des pièces composites thermodurcissables sont très utiles pour l'optimisation du procédé de fabrication [10,11].

Le processus de réticulation du matériau fibreux préimprégné d'une résine particulière nécessite des techniques précises de caractérisations. Plusieurs techniques sont utilisées pour étudier la réaction de polymérisation des polymères thermodurcissable [12,13], telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et l'analyse électrique dynamique (DEA) [14,15].

L'objectif de cette étude en premier lieu est de modéliser la cinétique de la réaction de polymérisation des matériaux industriels à base de résine thermodurcissables époxyde et bismaléimide en utilisant la technique de calorimétrie différentielle à balayage, deuxièmement suivre la réaction de réticulation des matériaux étudiés par impédance spectroscopique et par analyse mécanique dynamique.

Et enfin le suivi in situ de la cuisson des matériaux en combinant les deux techniques en même temps à savoir la spectroscopie mécanique (DMA) et l'impédance spectroscopique (IMS).

Le travail de recherche effectué dans cette thèse se divise en trois chapitres :

Le premier chapitre traite une mise au point bibliographique sur les matériaux composites à matrice organique et leurs constituants à savoir les matrices thermoplastiques, thermodurcissables (bismaléimide et époxyde) et les renforts (fibres de carbone) ; l'élaboration des matériaux composites (la gélification, la vitrification et le procédé RTM). Nous exposons par la suite succinctement les différents modèles cinétiques mécanistiques et empiriques.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour le suivi de la réticulation de nos matériaux. Nous commencerons par la technique classique qui est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la calorimétrie différentielle à balayage à température modulé (TMDSC), la spectroscopie mécanique et l'impédance spectroscopique. Nous exposerons par la suite les différents types de matériaux étudiés, ainsi que les trois dispositifs expérimentaux permettant la caractérisation de nos échantillons. Le troisième chapitre débute par les résultats expérimentaux pour la modélisation cinétique et la caractérisation des matériaux objet de l'étude, ainsi que la discussion des résultats obtenus.

# **Chapitre 1 Etude bibliographique**

Matériaux composites à matrice organique.....	7
Introduction.....	7
1 La Matrice.....	7
1.1 Résine thermoplastique.....	8
1.2 Résine thermodurcissable.....	8
1.2.1 Résine Bismaleimide.....	9
1.2.2 Résine époxyde.....	10
2 Les renforts.....	12
2.1 Les fibres de carbone.....	12
2.2 Procédé de fabrication des fibres de carbone.....	13
3 Elaboration des matériaux composites.....	15
3.1 La gélification.....	16
3.2 La vitrification.....	17
3.3 Diagramme temps-température-transformation (TTT).....	17
3.4 Procédé RTM.....	19
4 Modélisation.....	20
4.1 Modèles mécanistiques.....	20
4.1.1 Modèles élémentaires.....	20
4.1.2 Modèles autocatalytique.....	21
4.2 Modèles empiriques.....	22
4.2.1 Modèles d'ordre n.....	22
4.2.1.1 Méthode de Brochardt et Daniels.....	22
4.2.1.2 Méthode de Kissinger.....	23
4.2.1.3 Méthode d'Ozawa.....	23
4.2.2 Modèles de Kamal et Sourour.....	24
4.3 Modèles sans cinétique (Model free kinetics).....	24
4.3.1 Méthode de Vyazovkin.....	25
4.3.2 Méthode de Friedman.....	26
4.3.3 Méthode d'Ozawa Flynn et Wall.....	26
4.3.4 Méthode de Kissinger Akahira Sunose.....	26
4.3.5 Méthode Isoconversional.....	27
4.4 Modèle de Bailleul.....	27

# **Matériaux composites à matrice organique**

## **Introduction**

Les matériaux composites sont des arrangements de deux phases distinctes : l'une dispersée et constituée d'un matériau résistant appelée renfort ; tandis que l'autre qui contient le renfort, est caractérisé par une résistance mécanique plus faible et est appelée matrice.

Les matériaux composites sont classés, selon leur nature, en trois gammes.

- a- Les composites à matrice métallique.
- b- Les composites à matrice céramique.
- c- Les composites à matrice organique.

Les matériaux composites à matrice organique sont composés de renforts rigides incorporés dans une matrice polymère. Ils présentent à la fois un poids faible et une rigidité élevée donc des caractéristiques spécifiques intéressantes. Les propriétés du matériau sont gouvernées par les propriétés de ses constituants, leurs fractions volumiques et la morphologie des renforts.

## **1 La Matrice**

La matrice entoure les fibres et les protège des attaques chimiques et environnementales. Elle sert également à la transmission de la charge entre les fibres et assure une flexibilité pour les matériaux composites.

Deux types de matrices sont principalement utilisés pour les composites à matrice polymère, les thermoplastiques et les thermodurcissables. Les caractéristiques des résines thermoplastiques et les résines thermodurcissables sont résumées dans le tableau 1.

<b>Critères</b>	<b>Résine thermoplastique</b>	<b>Résine thermodurcissable</b>
Etat de base	Solide prêt à emploi : polymérisé)	Liquide visqueux à polymériser
Stockage de la matière de base	illimité	Temps réduit (précaution à prendre)
Mouillabilité des renforts	Difficile	Aisée
Moulage	Chauffage (fusion plus refroidissement de fixation)	Chauffage continu
cycle	Plus long (refroidissement)	Court
Tenue en choc	Assez bonne	Limité
Tenue thermique	Réduite	Meilleure
Chute et déchets	recyclables	Perdus

**Tableau 1.1 :** Caractéristiques des résines thermoplastiques et thermodurcissables

### **1.1 Résine thermoplastique**

Ce sont des résines qu'on appelle communément les plastiques, fréquemment utilisées sans renfort et qui possèdent la propriété de pouvoir être mises en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement dans un intervalle de température spécifique au polymère étudié. De plus, elles présentent une aptitude à l'état liquide à se mouler facilement par plasticité. Leur mise en œuvre se fait en général par injection à haute pression. Les principales résines thermoplastiques sont à base de polyamide, polyéthylène, polycarbonate et polychlorure de vinyle.

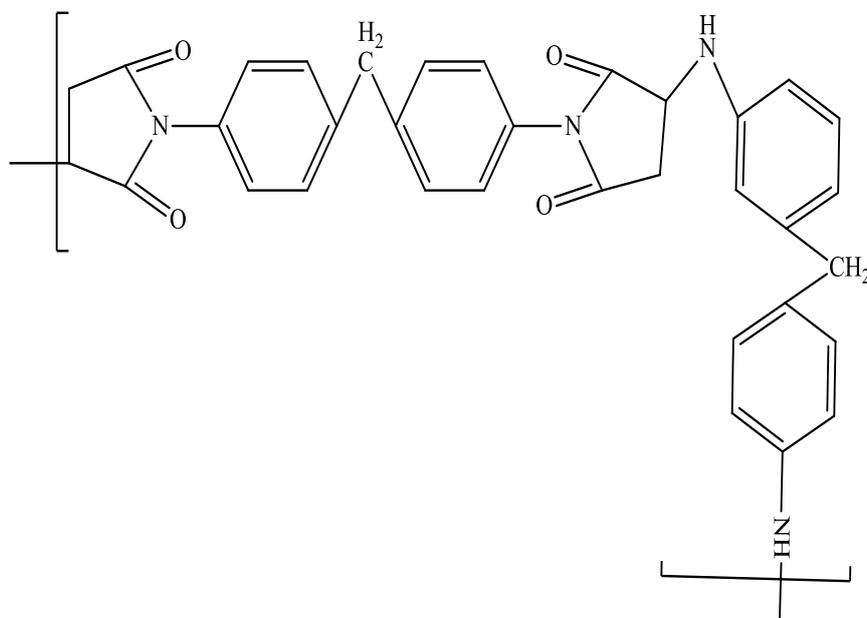
### **1.2 Résine thermodurcissable**

Ce sont des polymères, qui après traitement thermique se transforment en des produits essentiellement infusibles et insolubles. Ces résines ont la

particularité de n'être mises en forme qu'une seule fois (processus irréversible). Ces résines sont exceptionnellement utilisées sans renfort du fait de leur fragilité. Aussi leurs caractéristiques thermomécaniques élevées font qu'elles sont les plus employées actuellement. Les principales résines thermodurcissables utilisées sont : les polyesters insaturés (polyester condensé, vinylesters, etc.....), les résines de condensation (phénoliques, aminoplastes, furanique, etc....) et les résines époxydes.

### 1.2.1 Résine Bismaléimide

Les résines bismaléimides sont obtenues en deux étapes. La première a pour but de synthétiser un monomère bismaléimide. Celui-ci est le produit de la réaction entre l'anhydride maléique et une diamine aromatique. Dans la deuxième étape, sous l'action de la chaleur, en présence d'un excès de diamine aromatique, une réaction se produit entre les doubles liaisons du monomère et les fonctions amines qui s'additionnent pour former un réseau fortement réticulé. L'unité constitutive de répétition d'une résine bismaléimide est présentée dans la figure 1.1.



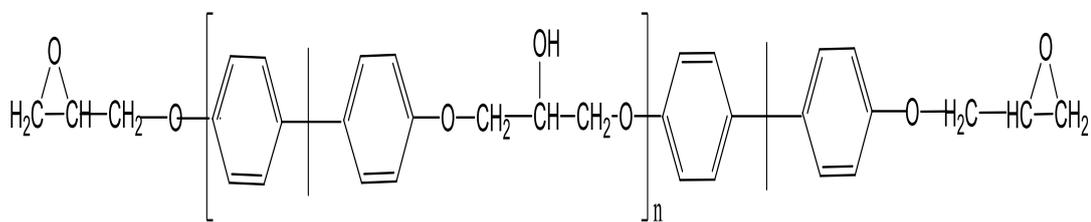
**Figure 1.1** Unité constitutive de répétition d'une résine bismaléimide

Ces résines sont reconnues comme parmi les plus résistantes thermiquement et aux radiations grâce à leur concentration très élevée en noyaux aromatiques. Leur taux massique d'aromaticité pour 100 g est de 54,6. Celui-ci procure des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les résines bismaléimides offrent également une bonne résistance aux agressions chimiques. L'inconvénient de ces matériaux réside dans leur difficulté de mise en œuvre. Néanmoins, leurs excellentes propriétés thermomécaniques en font des candidats intéressants.

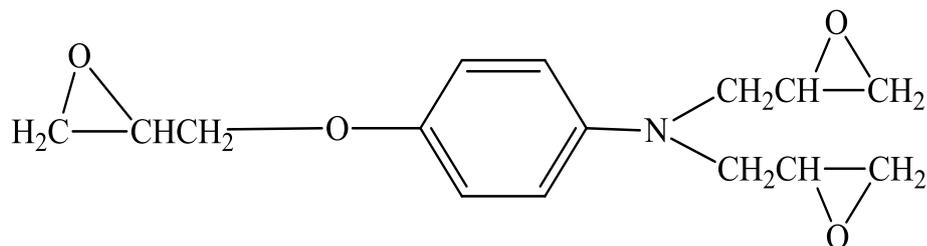
### 1.2.2 Résine époxyde

Les résines époxydes résultent d'une réaction de polyaddition entre un monomère époxyde et un durcisseur de type anhydride d'acide ou amine. Les monomères époxydiques commerciaux les plus aromatiques sont présentés dans la figure 1.2.

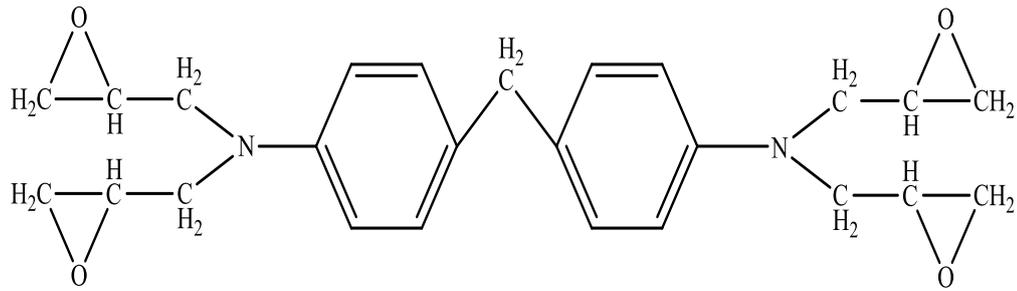
Les résines novolaques sont constituées de noyaux phénoliques reliés par des ponts méthylènes, chaque noyau portant également un groupement époxy. La réticulation fait intervenir un durcisseur anhydride ou amine. Les formules chimiques des durcisseurs amines aromatiques les plus courantes sont présentées dans la figure 1.3.



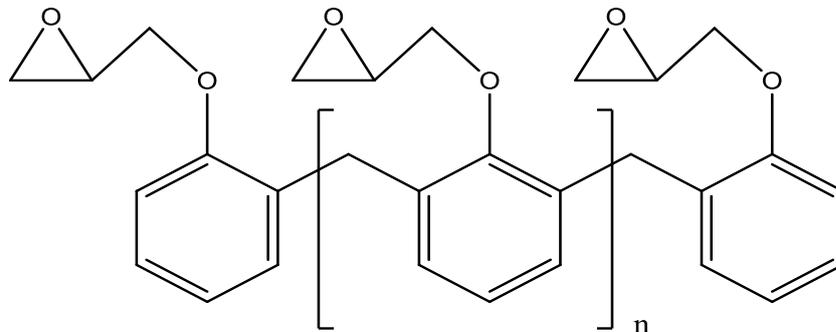
Diglycidyle éther de bisphénol A (DGEBA)



Triglycidyle p-amino phénol (TGAP)

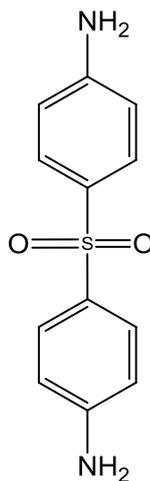


Tétraglycidyle éther de 4,4' diamino diphényle méthane (TGDDM)

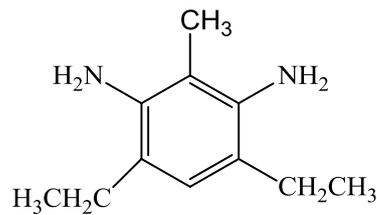


Novolaque

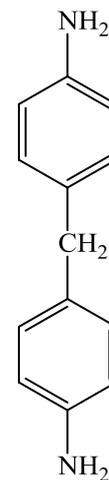
**Figure 1.2** Monomères époxydiques



Diamino diphenyle sulfone (DDS)



Diéthyle toluène diamine (DETDA)



Diamino diphenyle méthane (DDM)

**Figure 1.3** Durcisseurs amines aromatiques

Le système époxyde qui a suscité un intérêt considérable est basé sur la résine époxyde Triglycidyle p-amino phénol (TGAP), qui peut être polymérisé avec soit du diamino diphenyle sulfone (DDS) ou du diéthyle toluène diamine (DETDA) [16].

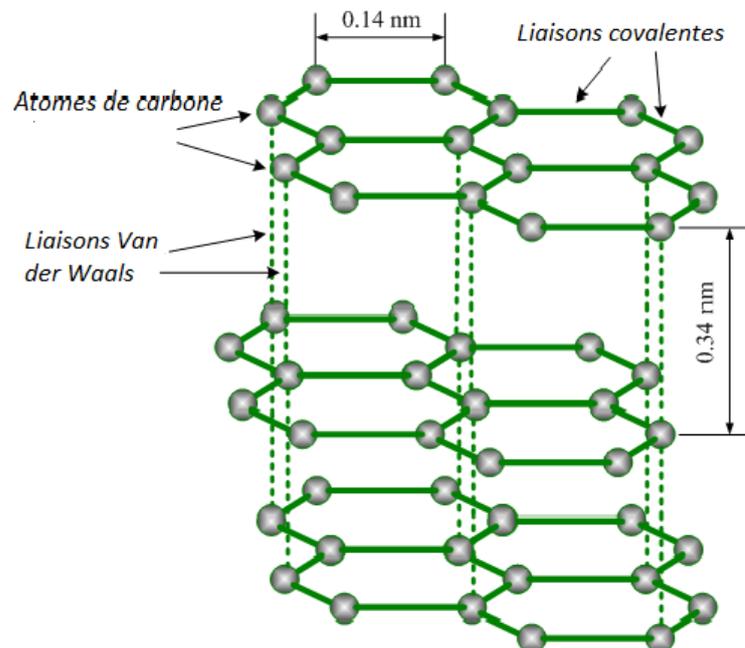
## 2 Les Renforts

Les renforts confèrent au matériau composite ses propriétés mécaniques et sa rigidité élevées. Les renforts les plus utilisés sont des fibres de carbone, les fibres de verre et les fibres d'aramide. Les fibres de verre sont caractérisées par une bonne isolation électrique et leur faible coût, mais leur densité est élevée et leur rigidité est faible. Par comparaison, les fibres de carbone ont une rigidité élevée et une densité faible. Les fibres d'aramide ont le rapport (rigidité/poids) le plus élevé, mais leur inconvénient majeur est la difficulté de coupe et d'usinage.

Nos matériaux sont renforcés par des fibres de carbone, donc nous détaillons ce type de renfort.

### 2.1 Les fibres de carbone

Les fibres de carbone utilisées comme renfort dans les polymères se présentent sous forme de graphite. La structure cristallographique du graphite est montrée dans la figure suivante :



**Figure 1.4** Structure de graphite (substech.com)

Elle est constituée de feuilles parallèles, chaque feuille étant formée par un réseau continu d'hexagones, à base d'atomes de carbone en liaison covalente avec trois autres. La liaison entre feuilles est de type Van der Waals lui confèrent sa fragilité

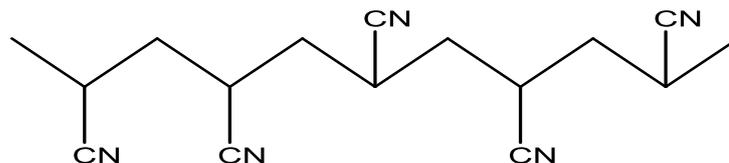
Les fibres de carbone utilisées comme renfort sont produites à partir d'un précurseur organique (matériau d'origine) que l'on convertit en carbone. Elles sont généralement fabriquées sous forme de filaments très fins, dont le diamètre est voisin de 10µm, et de très grande longueur. Ces filaments sont associés en fils, mèche, tissus, mats....ces fibres sont utilisées comme renfort dans les matériaux composites sous forme de fibre continues ou discontinues, en raison de leur propriétés mécaniques, et en particulier leur haute résistance à la traction.

## 2.2 Procédé de fabrication des fibres de carbone

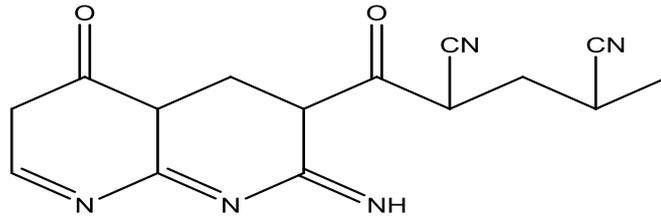
Voici les trois étapes de fabrication des fibres de carbone pour le précurseur polyacrylonitrile (PAN). Les différentes étapes de fabrication sont :

- a- La stabilisation : c'est un traitement thermique entre 200°C et 300°C, dans une atmosphère riche en carbone. Ce traitement fait que le squelette polymère du précurseur subit une série de réactions chimiques qui engendrent la polynaphthyridine, une substance à structure préférentielle pour la formation du graphite.

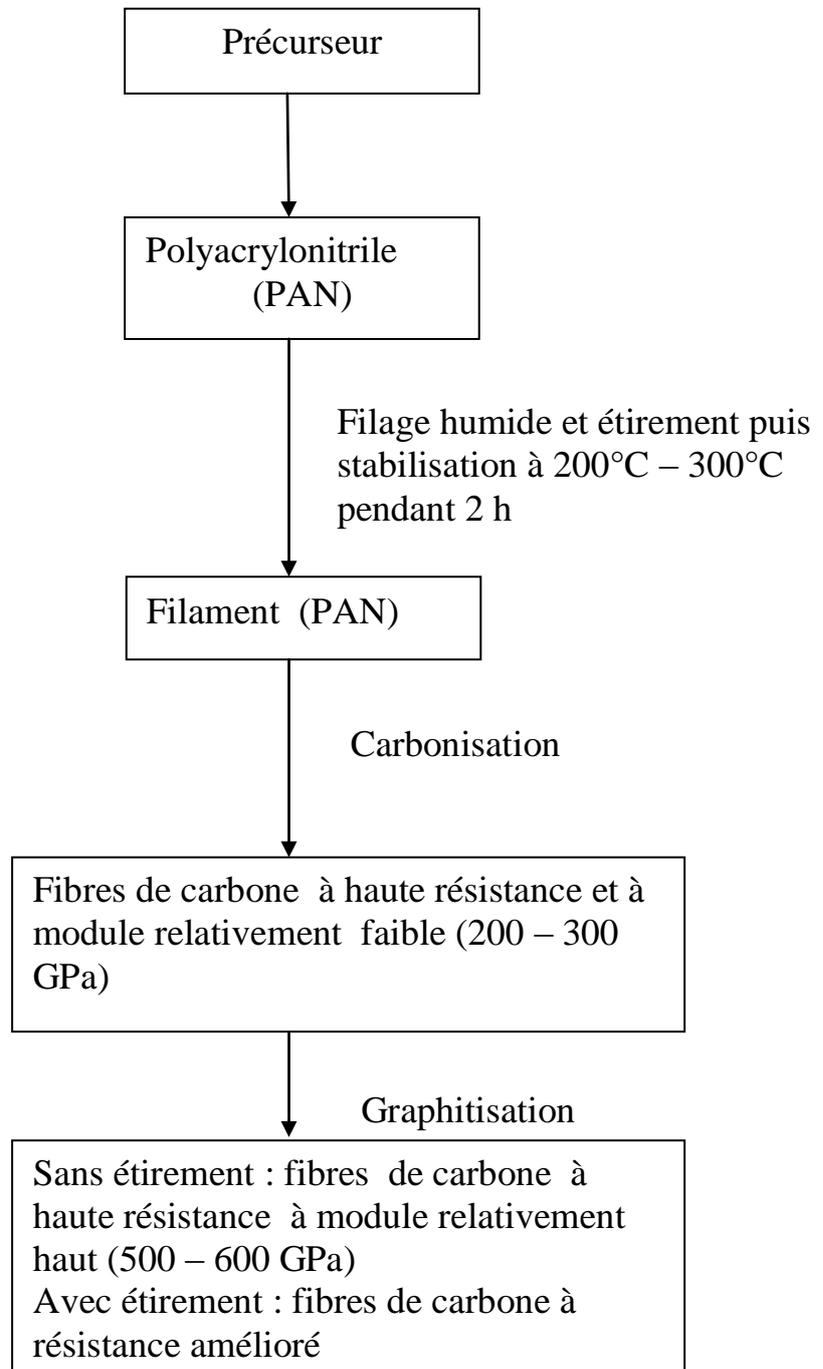
La figure 1.5 montre la structure moléculaire du PAN. La stabilisation permettra de combiner les groupements CN se trouvant en face à face sur les différentes chaînes, pour former une structure en échelle qui soit plus stable et plus rigide figure 1.6.



**Figure 1.5** Structure moléculaire du polyacrylonitrile



**Figure 1.6** Structure du PAN stabilisée



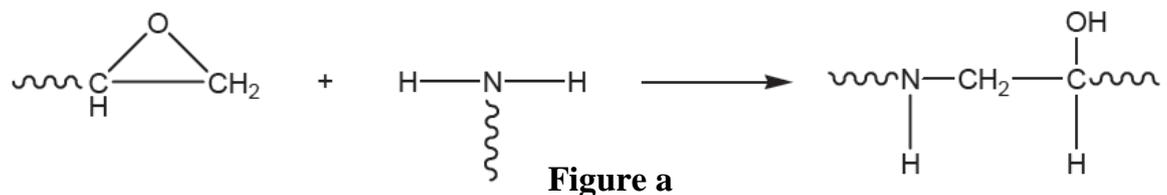
**Figure 1.7** Procédé de fabrication des fibres de carbone [17]

- a- La carbonisation : elle consiste à chauffer le précurseur stabilisé jusqu'à 1000°C, dans un gaz inerte ou une atmosphère modérément oxydante. Cette étape dure quelques minutes à quelques heures. Afin d'augmenter la ductilité des fibres, les fibres subissent un recuit entre 1300°C et 1800°C. Au terme de cette étape, le réseau hexagonal est établi. Les feuilles sont orientées par rapport à l'axe de la fibre de 20° environ.
- b- La graphitisation est la phase finale, où les fibres carbonisées sont chauffées à une température qui peut atteindre 3000°C, dans une atmosphère inerte, durant 1 à 20 minutes. Afin d'améliorer les performances mécaniques des fibres une contrainte de traction peut être appliquée aux fibres, l'objectif étant de mieux orienter les feuilles de graphite parallèlement à l'axe des fibres [17].

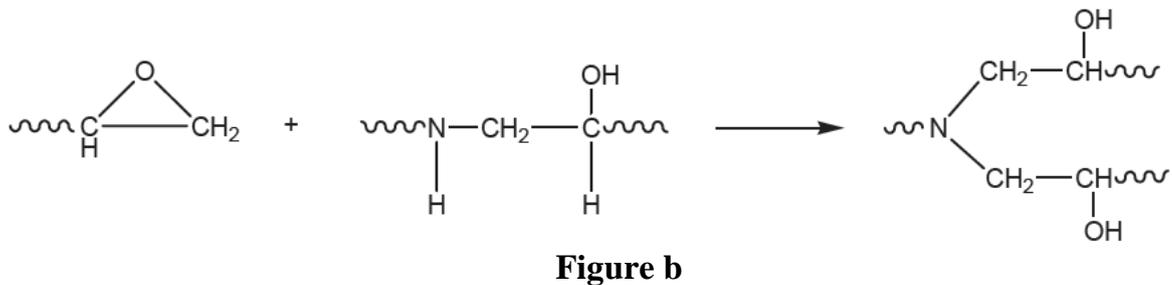
### 3 Elaboration des matériaux composites

La réaction de réticulation d'une résine époxyde et un durcisseur de type amine forme un réseau tridimensionnel dont dépend les propriétés physiques et mécaniques du matériau. La réaction passe principalement par trois étapes :

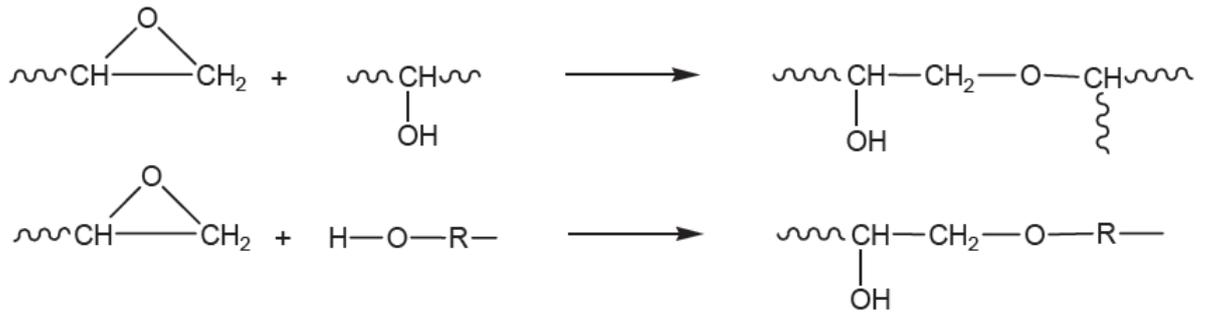
**Etape 1 (Figure a) :** L'amine primaire produit une amine secondaire et un alcool



**Etape 2 (Figure b) :** L'amine secondaire produit une amine tertiaire et un alcool



**Etape 3 (Figure c) :** La réaction d'éthérification est catalysée par des groupements hydroxyles et par des amines tertiaires



**Figure c**

Durant la réaction de réticulation, le mélange résine/durcisseur, initialement à l'état liquide, est transformé en un réseau réticulé, solide en fin de réticulation. Les étapes critiques de la réaction sont la gélification et la vitrification [6, 18].

### 3.1 La gélification

La gélification correspond à la formation d'un réseau infini de molécules réticulées. Elle définit le temps pendant lequel la résine est utilisable pour la mise en forme. Le système est alors constitué d'une phase solide dispersée dans une phase liquide. Pour les résine thermodurcissables, le gel est chimique et donc irréversible.

L'approche du gel se caractérise par une augmentation très importante de la viscosité. Le temps de gélification  $t_g$ , est une donnée essentielle dans la mise en œuvre des composites puisqu'il définit le temps pendant lequel le mélange reste utilisable pour l'imprégnation.

Le point de gel survient à un degré fixe de conversion qui dépend du rapport de réactivité des amines primaires et secondaires.

La spectroscopie mécanique est utilisée pour détecter ce phénomène. Le facteur de perte  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$  est indépendant de la fréquence de mesure. Le temps de gel peut être déterminé par le croisement des courbes de  $\tan \delta$  mesurées à plusieurs fréquences [6].

### 3.2 La vitrification

La vitrification correspond au passage réversible de l'état liquide ou caoutchouteux à l'état solide. La température de transition vitreuse  $T_g$  du système augmente au cours de la réaction avec l'accroissement de la masse moléculaire et la densité de réticulation. Quand,  $T_g$  atteint la température de cuisson  $T_g = T_{\text{Cuisson}}$  le système vitrifie. Contrairement à la gélification, la vitrification conduit à un ralentissement de la réaction. Les mouvements moléculaires sont alors réduits, on passe d'une cinétique chimique à une cinétique diffusionnelle. Si cette transition ne s'effectue pas dans de bonnes conditions de température, l'arrêt de la réaction n'indique pas forcément que le degré d'avancement est optimal. Une exposition de ce système à une température supérieure, pourra conduire à une post-réaction de la résine. Le degré de réticulation final est un paramètre d'une importance capitale car il conditionne directement la température de transition vitreuse de la résine et donc ses propriétés thermomécaniques. L'analyse mécanique dynamique est la technique la plus classique pour déterminer cette transition [6].

### 3.3 Diagramme temps-température-transformation (TTT)

Tous les phénomènes ayant lieu au cours d'une cuisson à température constante d'une résine thermodurcissable sont illustrés par un diagramme TTT (Time Temperature Transformation- figure 1.8). Ce dernier est très utile pour le choix des conditions optimales de cuisson pour une résine thermodurcissable. Le contrôle du procédé industriel peut être simplifié en utilisant le diagramme (TTT). Sa construction nécessite la connaissance de la vitesse et du degré de conversion, ainsi que le temps pour atteindre la gélification et la vitrification à chaque isotherme.

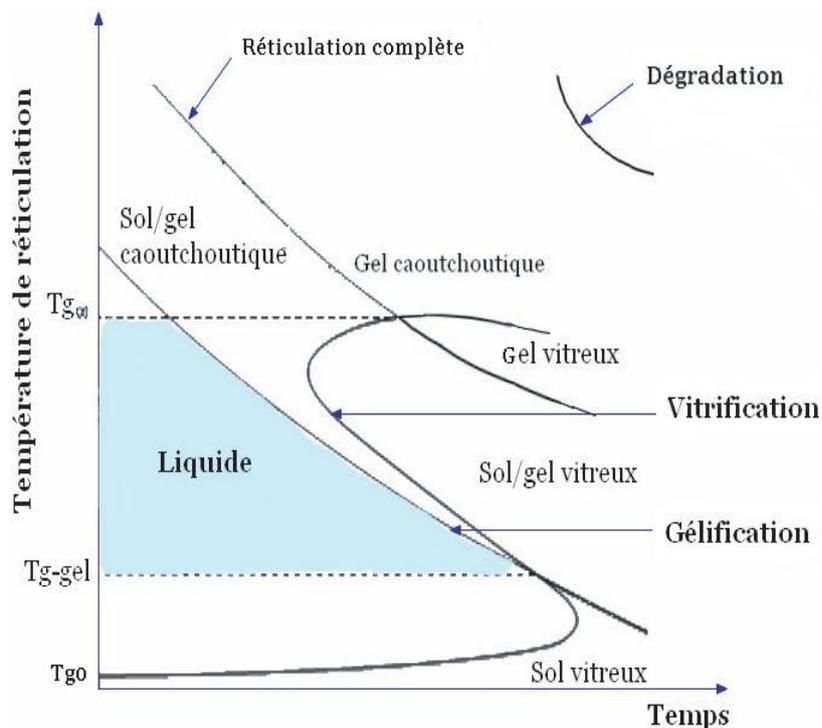
Les temps d'apparition des différents phénomènes sont mesurés pour différentes températures de cuisson isothermes. Le diagramme comporte Trois températures critiques sont ainsi définies :  $T_{g0}$ ,  $T_g(\text{gel})$  et  $T_{g\infty}$  :

- $T_{g0}$  est la température de transition vitreuse du mélange initial, c'est-à-dire la température de transition vitreuse des composants n'ayant pas réagi ;
- $T_g(gel)$  est la température de réaction pour laquelle on a simultanément gélification et vitrification ;
- $T_{g\infty}$  est la température de transition vitreuse du système réticulé à 100%.

Lorsque la température de cuisson  $T_c$  est plus élevée que la température de transition vitreuse du mélange initial  $T_{g0}$ , la vitesse de réticulation est contrôlée par la cinétique chimique. Au point critique (temps de gel), la température  $T_g$  atteint une valeur critique notée  $T_g(gel)$ .

Si la température de cuisson  $T_c$  est faible ( $T_{g0} < T_c < T_g(gel)$ ) la vitrification se produit avant la gélification. Entre  $T_g(gel)$  et  $T_{g\infty}$  la gélification précède la vitrification.

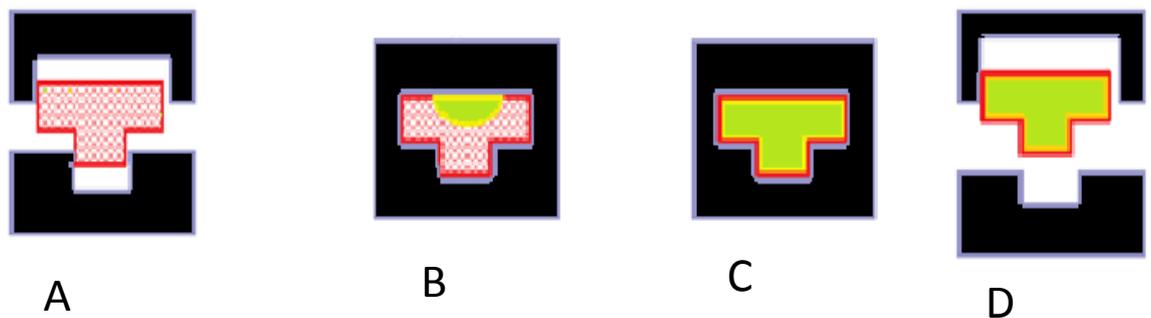
Si  $T_c$  est élevée ( $T_c > T_{g\infty}$ ), la dégradation thermique peut empêcher la réticulation complète. La réaction s'effectue dans de bonnes conditions, c'est-à-dire que la gélification précède la vitrification, quand la température de cuisson se situe entre  $T_g(gel)$  et  $T_{g\infty}$  [6, 18-20].



**Figure 1.8** Digramme temps-température-transformation d'une résine époxy [18]

### 3.4 Procédé RTM

Au procédé de Moulage par Transfert de Résine (Resin Transfer Molding : RTM), on associe généralement un concept de moulage de pièces en matériau composite à l'origine d'un certain nombre de procédés industriels actuels regroupés sous le nom de Liquid Composite Molding (LCM) ou encore procédés d'injection sur renfort. Il peut être décomposé en quatre étapes principales (A, B, C et D) illustrées par la figure 1.9.



**Figure 1.9 :** Etapes principales des procédés LCM

A : Introduction et mise en forme du renfort ;

B : Injection du thermodurcissable liquide ;

C : Réaction de réticulation ;

D : Démoulage de la pièce.

Le renfort fibreux sec qui va constituer l'armature de la pièce composite finale est initialement introduit dans un moule et mis en forme, cette tâche pouvant aussi être effectuée avant l'introduction du renfort, on parle alors de préforme fibreuse. Après fermeture du moule et compression du renfort, un polymère thermodurcissable liquide est injecté dans le moule, imprégnant ainsi le renfort. Une fois le moule rempli, la réaction de réticulation est initiée. Finalement, le démoulage intervient lorsque la pièce a atteint un niveau de réticulation suffisant. Cette dernière étape du procédé peut éventuellement être suivie d'une post-réaction [21,22].

Pour augmenter la vitesse de transformation des matériaux polymères il faut élever leur température sachant qu'un polymère est caractérisé par sa faible conductivité thermique et sa forte thermodégradabilité qui limitent l'élévation de la température souhaitée.

## 4 Modélisation

La modélisation permet la prédiction du comportement d'un matériau à l'aide d'une loi simple reliant les différentes grandeurs de mise en œuvre. Il existe deux types de modèles : les modèles empiriques et les modèles mécanistiques. Ces derniers sont obtenus après une étude des diverses réactions chimiques. Les modèles empiriques sont applicables à de nombreux schémas réactionnels et n'apportent pas d'information sur le mécanisme cinétique.

### 4.1 Modèles mécanistiques

#### 4.1.1 Modèles élémentaires

La réaction la plus simple  $A \rightarrow B$  est la réaction d'ordre 1 où un réactif  $A$  conduit au produit  $B$ , avec une constante de vitesse  $k$ . La vitesse de réaction correspond à la vitesse de disparition de  $A$  ou d'apparition de  $B$ .

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A] = k[B] \quad (1)$$

La constante de vitesse  $k$ , permet de prendre en compte l'influence de la température sur la vitesse de la réaction chimique via une loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

Le facteur préexponentiel  $A$  est indépendant de la température. Il correspond à la fréquence de collision entre espèces chimiques réactives.

L'énergie d'activation  $E_a$  est l'énergie nécessaire à la formation d'un complexe activé à partir des réactifs (ou produits). La conversion  $\alpha$ , définie

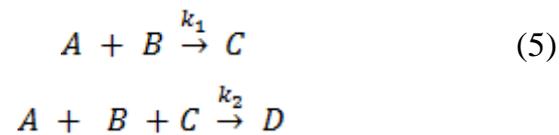
comme le rapport des espèces consommées au temps  $t$  sur les espèces présentes au départ, est obtenue à partir de l'équation (1). Nous en déduisons alors le taux d'avancement  $d\alpha/dt$  :

$$\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - e^{(-kt)} \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (4)$$

#### 4.1.2 Modèles autocatalytique

Un modèle est proposé pour des époxydes présentant le phénomène de l'effet autocatalytique. Le schéma réactionnel est le suivant :



La disparition du réactif  $A$  s'écrit de la façon suivante :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] + k_2[B][C] \quad (6)$$

La conversion et le taux d'avancement s'écrivent en stœchiométrie :

$$\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{[C]}{[A]_0} \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1[A]_0(1 - \alpha)^2 + k_2[A]_0^2\alpha(1 - \alpha)^2 \quad (8)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha)(1 - \alpha)^2 \quad (9)$$

avec  $K_1 = k_1[A]_0$  et  $K_2 = k_2[A]_0^2$ .

L'effet autocatalytique de la réaction, représenté par  $K_2\alpha$ , se traduit par un maximum à des temps supérieurs à zéros, ce maximum est souvent observé en 20 et 40% de conversion sur des systèmes époxydes [18,23].

## 4.2 Modèles empiriques

Les mécanismes des réactions ne sont pas toujours bien connus. Les auteurs préfèrent utiliser des modèles dits phénoménologiques qui n'ont pas un réel sens physique mais qui présentent l'avantage d'avoir des paramètres ajustables.

L'ajustement des paramètres se fait sur des courbes expérimentales obtenues sous certaines conditions, si bien qu'il est dangereux d'utiliser ces modèles en dehors de ces conditions. Enfin, les paramètres ajustés pour une formulation ne seront pas les mêmes pour une autre formulation.

### 4.2.1 Modèles d'ordre n

La plupart des méthodes existantes ont été développées en supposant une réaction d'ordre n. Le modèle d'ordre n relie le taux d'avancement à la conversion en utilisant un ordre de réaction ajustable [24,25].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (10)$$

$d\alpha/dt$  : vitesse de réaction ;

$\alpha$  : Conversion

$k$  : Constante de vitesse à T

n : Ordre de la réaction

#### 4.2.1.1 Méthode de Borchardt et Daniels

L'approche de Borchardt et Daniels repose sur l'idée que la réaction suit une cinétique d'ordre n et obéit à l'équation générale (10) [26]:

En remplaçant (2) dans (10), on arrange et on prend le logarithme, nous obtenons :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (11)$$

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln(1 - \alpha) \quad (12)$$

Le taux d'avancement de la réaction et la conversion sont déterminées expérimentalement par calorimétrie différentielle à balayage.

#### 4.2.1.2 Méthode de Kissinger

Kissinger [27] a pris la dérivée de l'équation (2) et suppose que la vitesse de la réaction ( $d\alpha/dt$ ) atteint un maximum de température à  $T_p$  (pic de la courbe de DSC). C'est-à-dire que l'équation (13) s'obtient comme suit:

$$\frac{d(d\alpha/dt)}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left(\frac{E_a}{RT^2}\right) (1 - \alpha)^n \frac{dT}{dt} - n(1 - \alpha)^{(n-1)} A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) d\alpha/dt = 0$$

En supposant que  $n(1 - \alpha)^{(n-1)}$  proche de l'unité et la vitesse de chauffe  $q = dT/dt$  constante, Kissinger a obtenu :

$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (14)$$

Pour la méthode de Kissinger, différentes  $T_p$  sont obtenues des courbes de DSC à différentes vitesses de chauffes. On trace  $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$  en fonction de  $1/T_p$  pour obtenir l'énergie d'activation et le facteur de fréquence.

#### 4.2.1.3 Méthode d'Ozawa

Ozawa [26] a fait l'hypothèse que la conversion de la réaction est une valeur constante indépendante de la vitesse de chauffe lorsqu'une courbe DSC atteint son maximum, et donne l'équation suivante:

$$\ln(q) = \text{const} - 1.052 \frac{E_a}{RT_p} \quad (15)$$

En traçant  $\ln(q)$  en fonction  $\frac{1}{T_p}$ , nous obtenons le tracé d'Ozawa. L'énergie d'activation peut être déterminée à partir de la pente du tracé d'Ozawa.

#### 4.2.2 Modèle de Kamal et Sourour

Le modèle de Kamal et Sourour utilise l'équation (16). Il ajoute deux paramètres ( $m + n$ ) supplémentaires, donnant beaucoup plus de souplesse à l'ajustement des courbes expérimentales. Ce modèle se résout numériquement, par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4 [28,29].

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (16)$$

#### 4.3 Modèles sans cinétique (Model free kinetics) MFK

L'analyse isoconversionnelle est une méthode indépendante du choix du modèle cinétique et livre de précieuses informations sur les énergies d'activation. En supposant l'indépendance des variables température et conversion, le comportement cinétique est décrit de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_\alpha \cdot e^{\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (17)$$

$f(\alpha)$  est une fonction cinétique. Sa forme mathématique traduit le mécanisme réactionnel.  $A_\alpha$  et  $E_\alpha$  sont les paramètres d'Arrhenius qui varient avec la conversion  $\alpha$ .

L'analyse isoconversionnelle décrit l'évolution de  $E_\alpha$  avec  $\alpha$  sans faire d'hypothèse sur  $A_\alpha$  et  $f(\alpha)$  [30-33].

### 4.3.1 Méthode de Vyazovkin

L'idée de Vyazovkin [32-35] repose sur les deux considérations suivantes :

- 1- L'énergie d'activation n'est pas une constante ; elle est seulement constante pour un certain taux de conversion  $\alpha$ .
- 2- L'équation d'Arrhenius, donnant la vitesse de réaction reste valable.

Dans les conditions dynamiques, quand la température varie au cours du temps avec une vitesse de chauffe  $q = dT/dt$ , l'équation (17) est modifiée comme suit :

$$q \frac{d\alpha}{dT} = A_{\alpha} \cdot e^{\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (18)$$

La forme intégrale de  $f(\alpha)$  est notée  $g(\alpha)$  :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A_{\alpha}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) dT \quad (19)$$

Quand  $E/RT \gg 1$ , la température intégrale peut être approximé par :

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right) dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (20)$$

Substituons la température intégrale dans (18) et prenons le logarithme, nous obtenons :

$$\ln \frac{q}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[ \frac{RA_{\alpha}}{E_{\alpha}g(\alpha)} \right] - \left( \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \right) \quad (21)$$

L'application de la méthode, nécessite aux moins trois mesures dynamiques à différentes vitesses de chauffes pour pouvoir calculer pour chaque taux de réaction l'énergie d'activation correspondante [36].

### 4.3.2 Méthode de Friedman

En prenant le logarithme de l'équation 17, nous pouvons réécrire :

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = \ln [A_{\alpha} f(\alpha)] - \left( \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \right) \quad (22)$$

Cette méthode nécessite de connaître le taux d'avancement et la température pour chaque conversion  $\alpha$ . Ainsi, pour une série d'expériences dynamiques, la pente de la droite obtenue en traçant le terme de gauche de l'équation (22) en fonction de l'inverse de la température donne la valeur de l'énergie d'activation pour chaque conversion [37,38].

### 4.3.3 Méthode d'Ozawa Flynn et Wall

Elle fait partie des méthodes intégrales linéaires et elle est donnée par l'approximation suivante :

$$\ln q \cong \ln \left( \frac{A_{\alpha} E_{\alpha}}{R} \right) - \ln g(\alpha) - 5.3305 + 1.052 \left( \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \right) \quad (23)$$

En traçant le logarithme de  $q$  en fonction de l'inverse de la température pour une conversion et en répétant cette opération pour chaque conversion, nous obtenons la dépendance de  $E_{\alpha}$  avec  $\alpha$  [25,39].

### 4.3.4 Méthode de Kissinger Akahira Sunose

L'équation de Kissinger Akahira et Sunose [39] est donné par l'approximation suivante :

$$\ln \left( \frac{q}{T_{\alpha}^2} \right) \cong \ln \left( \frac{A_{\alpha} R}{E_{\alpha}} \right) - \ln g(\alpha) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (24)$$

Cette méthode est une extension de la méthode de Kissinger qui calcule l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température du maximum du pic exothermique  $T_m$  en fonction de  $q$ .

#### 4.3.5 Méthode Isoconversional

Les énergies d'activation selon le modèle isoconversional sont obtenues en traçant  $\ln q$  en fonction  $1/T$  [30] en utilisant l'équation suivante :

$$E_{\alpha,\alpha} = -R \left[ \frac{d(\ln(q)_\alpha)}{d(1/T_\alpha)} \right] \quad (25)$$

#### 4.4 Modèle de Bailleul

Il se base sur le fait que la vitesse de réaction est fonction de la température et du degré d'avancement.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot G(\alpha)$$

Pour chaque isotherme, les courbes passent par un extremum qui correspond globalement toujours à une même valeur du degré d'avancement ( $\alpha = \alpha^*$ ). En posant  $G(\alpha^*) = 1$ , on suppose que le membre dépendant de la température suit une loi de type Arrhenius.

$$\left[ \frac{d\alpha}{dt} \right]_{\alpha=\alpha^*} = K(T) = k_{ref} \exp \left[ -A \left( \frac{T_{ref}}{T} - 1 \right) \right]$$

Les coefficients sont déterminés par régression linéaire des données expérimentales, et une température de référence,  $T_{ref}$ , est choisie dans le domaine de température d'étude. La dépendance cinétique vis-à-vis du degré d'avancement devient ensuite plus aisée une fois que les valeurs de  $K(T)$  ont été trouvées. En divisant les données expérimentales de vitesse par  $K(T)$ , il est facile

d'atteindre les valeurs de  $G(\alpha)$ . Bailleul approxime ensuite les valeurs de  $G(\alpha)$  par les valeurs d'un polynôme.

$$G(\alpha) = \sum_{i=0}^n a_i \alpha^i$$

Soit l'expression générale :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{ref} \cdot \exp\left(-A \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right) \cdot \sum_{i=0}^7 a_i \alpha^i$$

Son avantage est de permettre la description d'un nombre de réaction, néanmoins sa plage de faisabilité sera limitée à des températures voisines de la température de référence choisie [40].

## **Chapitre 2 Techniques expérimentales et Matériaux étudiés**

2.1 Calorimétrie différentielle à balayage DSC.....	31
2.1 .1 Calorimétrie différentielle à balayage modulée par température.	33
2.1 .2 Méthode TOPEM.....	35
2.2 Spectrométrie dynamique DMA.....	37
2.3 Spectroscopie d'Impédance IS.....	39
2.4 Matériaux étudiés et dispositifs expérimentaux.....	40
2.4.1 Matériaux étudiés.....	40
2.4.1.1 Résine RTM6.....	40
2.4.1.2 Matériau imprégnée-RTM6.....	40
2.4.1.3 CFRP-Hextool M61.....	41
2.4.2 Dispositifs expérimentaux.....	41
2.4.2 .1 Expérience A.....	41
2.4.2 .2 Expérience B.....	43
2.4.2 .3 Expérience C.....	45
2.4.3 Préparation des éprouvettes pour la mesure électrique.....	46
2.4.4 Préparation des éprouvettes pour la mesure par spectroscopie Mécanique.....	47

## 2.1 Calorimétrie différentielle à balayage DSC

La calorimétrie différentielle à balayage est le plus souvent utilisée pour l'étude de la cinétique des processus qui se produisent sans aucun changement de masse tel que la cristallisation, la fusion, la gélification et la polymérisation. Cette méthode thermique permet la détermination d'enthalpies de transformations de phases, la mesure de température de transition vitreuse et les capacités calorifiques. Elle est basée sur la mesure du flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement [41].

La mesure différentielle du flux thermique est réalisée par deux capteurs thermiques plans montés en opposition. Les détecteurs sont des thermocouples.

La DSC a été largement utilisée pour étudier la cinétique de réticulation de systèmes thermodurcissables. Pour un thermodurcissable, le signal obtenu  $W$  (en watts/gramme de matrice) est théoriquement égal à [8]:

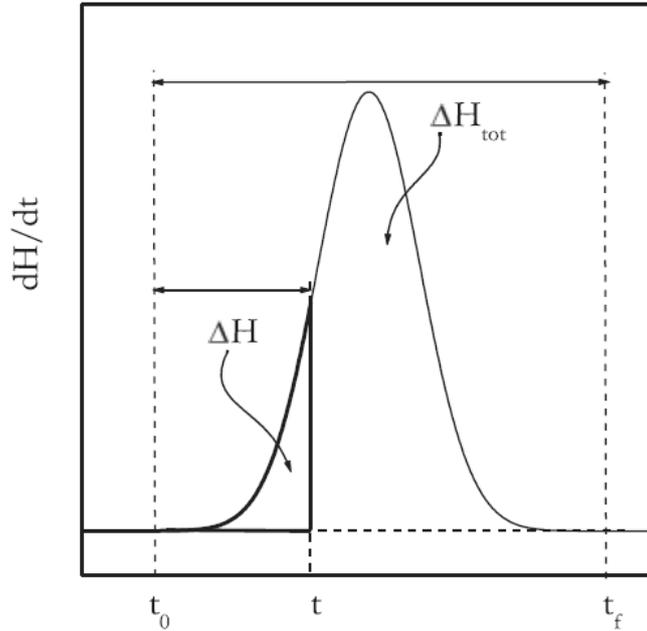
$$w = C_p(\alpha, T) \cdot \frac{dT}{dt} - \Delta H_r(T) \frac{d\alpha}{dt}$$

La conversion  $\alpha$  est évaluée par le rapport de la variation d'enthalpie actuelle et la chaleur totale libérée,  $\Delta H_{tot}$  au cours du processus:

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t (dH/dt) dt}{\int_{t_0}^{t_f} (dH/dt) dt} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{Tot}}$$

$\frac{dH}{dt}$  [w/g] est le flux thermique mesuré ;

$\Delta H_{Tot}$  [J/g] est l'enthalpie totale de réticulation réalisée en balayage dynamique.



**Figure 2.1** Evaluation de la conversion à partir d'une courbe de DSC

La conversion  $\alpha$  à un instant  $t$  peut être déterminée par intégration du signal du flux thermique entre l'instant 0 et l'instant  $t$  :

$$\alpha_t = \frac{1}{\Delta H_{Tot}} \int_0^t \frac{dH}{dt} dt$$

Les études par calorimétrie différentielle à balayage peuvent être effectuées en conditions isothermes ou non isothermes.

En condition isotherme,  $\alpha_t$  peut être également déterminé par mesure de l'enthalpie résiduelle  $\Delta H_r$  lors d'un balayage en températures effectué après un temps  $t$  de réaction. Le taux de conversion est alors calculé selon :

$$\alpha_t = 1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_{Tot}}$$

Cette méthode permet de suivre simultanément la Tg et la conversion en fonction du temps. En mode non isotherme, la vitesse de réaction est réécrite comme une fonction de la conversion, de la température et de vitesse de chauffe

$$q = \frac{dT}{dt} :$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT}$$



**Figure 2.2** Calorimétrie différentielle à balayage DSC

### 2.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage modulée par température

En DSC classique, l'échantillon subit un programme de température linéaire. Le programme de température est donné par l'équation suivante :

$$T = T_0 + qt$$

$q$  est la vitesse de chauffe.

La valeur de sortie est la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence.

En calorimétrie différentielle à balayage modulée par température (TMDSC), une modulation de température est superposée au programme linéaire de température. Une fonction ( $f(t)$ ) dépendant du temps est ajoutée à la dernière équation.

$$T = T_0 + qt + f(t)$$

La fonction  $f(t)$  décrit la modulation de température. La méthode est dite TOPEM s'il s'agit d'une modulation stochastique [42]. La modulation de température permet de séparer le flux de chaleur en deux composants, le flux de chaleur réversible et le flux de chaleur non-réversible. Cette séparation peut être utile lorsque des effets superposés se produisent ou que des événements thermiques ne peuvent pas être clairement identifiés par la calorimétrie différentielle à balayage classique.

Le flux de chaleur réversible est le flux de chaleur sensible. Ce sont les processus qui se produisent à proximité d'un état métastable local. Quand un processus est réversible, la courbe mesurée doit être reproductible après avoir refroidi l'échantillon et le réchauffé.

Le flux de chaleur non-réversible est le flux de chaleur latente. Il est associé avec des processus irréversibles. Ces processus commencent dans un état de non équilibre et se terminent dans un état d'équilibre. Ils dépendent du temps. La chaleur à l'entrée ne change pas la température, car la chaleur est utilisée pour les changements dans l'échantillon. Ces changements prennent toute la chaleur et donc aucune chaleur n'est laissée pour une augmentation de température. Exemples: réactions chimiques non réversibles, fusion, et cristallisation.

Pour la mesure de la variation de la capacité calorifique avec le temps où la température, les changements de température de l'échantillon sont mesurés. En raison de cette différence de température il y a une variation d'enthalpie, donnée par :

$$\Delta H = mC_p\Delta T \quad (1)$$

m : masse de l'échantillon

$\Delta H$  : enthalpie (J)

$C_p$  : chaleur spécifique (J/kg.K)

T : température (K)

À côté du flux de chaleur résultant de la capacité calorifique, il existe d'autres variations d'énergie dûs aux réactions chimiques ou à des transitions physiques.

L'équation (1) devient :

$$\phi = \phi_s + \phi_I$$

$$\phi_s = mC_p q \phi_b$$

$$\phi_I = \phi_r + \phi_t$$

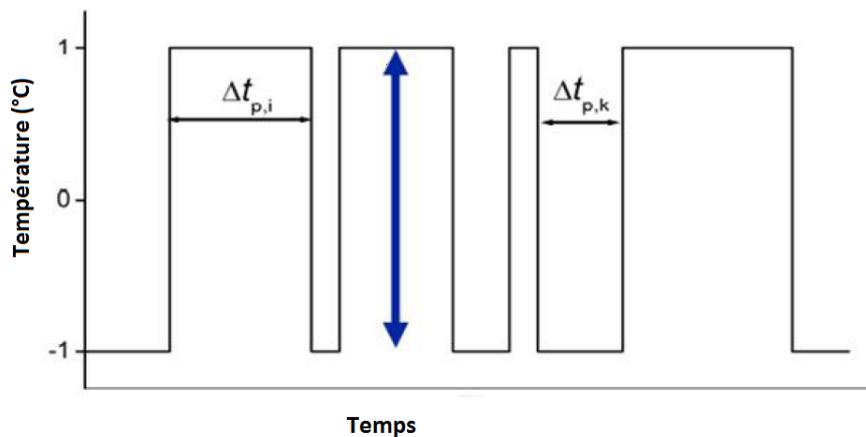
$\phi$  : flux de chaleur (w) ;

$\phi_s$  : flux de chaleur réversible (w)

- $\phi_I$  : flux de chaleur non-réversible (w)
- $\phi_r$  : flux de chaleur de la réaction chimique (w) ;
- $\phi_t$  : flux de chaleur de la transition physique (w) ;
- $\phi_b$  : déviation de la mesure (w).

### 2.1.2 Méthode TOPEM

Le programme de température est une variation d'impulsion stochastique. Cela signifie que les largeurs d'impulsion varient au hasard entre un choix d'un minimum et maximum. La hauteur d'impulsion doit également être choisie. La figure suivante montre un exemple d'impulsions possible dans TOPEM.



**Figure 2.3** Exemple d'impulsions possible de la Méthode TOPEM [43]

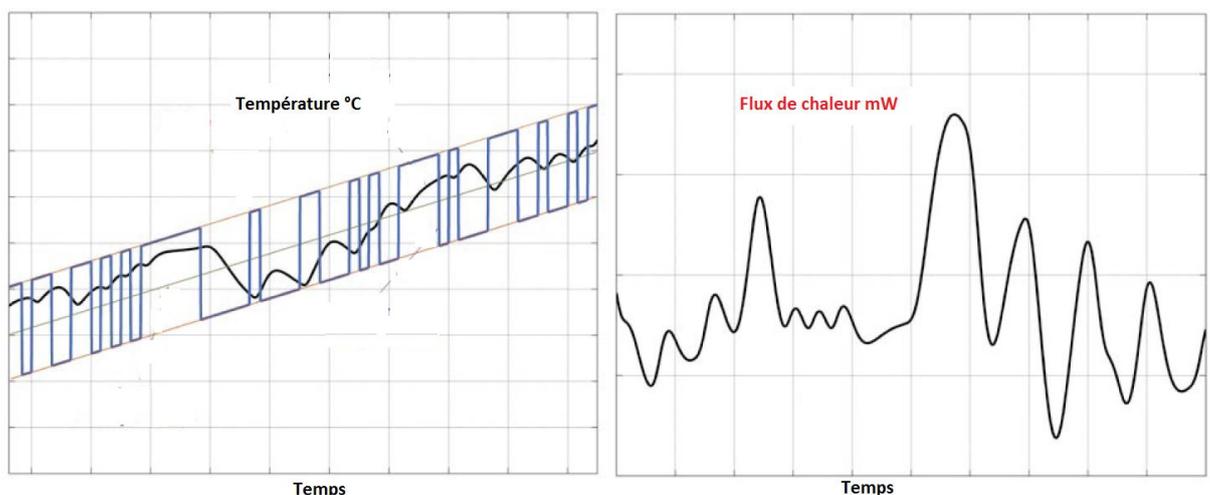
Les impulsions stochastiques contiennent de nombreuses fréquences différentes. Après la mesure, la capacité calorifique est calculée. Cette courbe est ensuite utilisée pour l'évaluation de fréquence. Pour une certaine fréquence, en dehors de la courbe de la capacité calorifique une nouvelle courbe de capacité calorifique est calculée, ce que l'on appelle la capacité calorifique complexe. Plusieurs fréquences peuvent être choisies, idéales pour l'analyse des effets dépendants de la fréquence. La capacité calorifique est déterminée dans des

conditions quasi-statiques. Le flux de chaleur calculé est la somme du flux de chaleur sensible et latente.

Le programme de température choisi définit le signal d'entrée. Le signal de sortie est le flux de chaleur mesuré. Une procédure mathématique calcule la corrélation entre l'entrée (vitesse chauffage) et le signal de sortie (flux de chaleur).

Le programme de température est défini par la vitesse de chauffe, le temps de commutation et la hauteur d'impulsion. La vitesse de chauffe ne peut pas être trop élevée afin d'obtenir suffisamment des points de données. Le temps de commutation de la largeur d'impulsion est réglé entre 15 et 30 secondes. Pour les mesures à basse fréquence, un temps de commutation élevé est nécessaire et vis-versa. Des temps de commutation trop courts ou trop élevés entraînent des résultats bruyants. La hauteur d'impulsion est déterminée par le comportement de l'échantillon.

Un échantillon est capable de suivre une petite hauteur d'impulsion mieux qu'une hauteur d'impulsion élevée, car il a besoin de moins de temps pour s'équilibrer. D'un autre côté, plus d'informations sont obtenues avec des hauteurs d'impulsions plus élevées, car l'échantillon est chauffé pendant une période plus longue. Cela signifie qu'un compromis doit être trouvé entre les hauteurs d'impulsions supérieures et inférieures [43-47].



**Figure 2.4** Profil typique de température (gauche) et flux de chaleur correspondant (à droite) pour une mesure TOPEM

## 2.2 Spectrométrie dynamique (DMA)

La spectrométrie dynamique permet la caractérisation du comportement viscoélastique d'un matériau. Elle donne accès à l'évolution des modules réels ( $E'$  ou  $G'$  suivant le mode de sollicitation), et imaginaire ( $E''$  ou  $G''$ ), et à la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$  ou  $\frac{G''}{G'}$ ) représentative de l'énergie dissipée par frottement (donc de la mobilité moléculaire) en fonction de la température et/ou de la fréquence et permet l'étude des phénomènes de relaxations moléculaires (associés aux transitions vitreuses et sous-vitreuses. L'exploitation de ces courbes permet d'accéder à des informations primordiales à une bonne compréhension des relations structure/propriétés, donc du comportement macroscopique d'un matériau.

C'est une des méthodes qui permet de décrire le mieux les différentes étapes de la polymérisation d'un système réactif. Elle permet de déterminer à la fois la gélification et la vitrification. Elle fournit également des informations sur les principales transitions secondaires et tertiaires qui ne sont pas identifiables par d'autres méthodes [48].

La vitrification correspond au moment où le temps de relaxation atteint la période d'observation ( $\omega\tau = 1$ ). On observe alors un maximum de  $\tan \delta$  qui apparaîtra d'autant plus tôt pendant la polymérisation que la fréquence de mesure sera élevée.

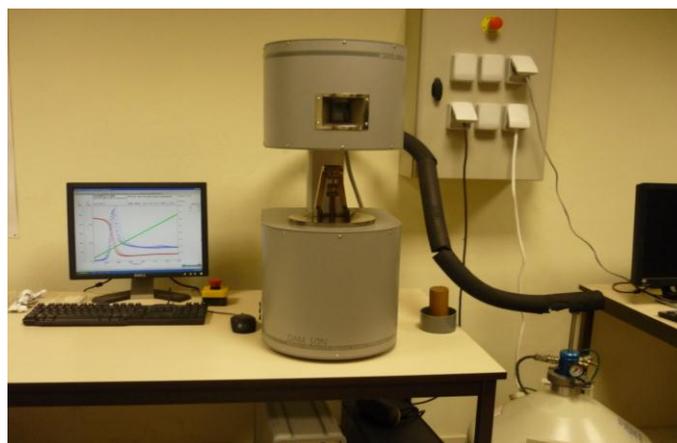


Figure 2.5 DMA50

L'appareil utilisé est le DMA50 commercialisé par la société 01dB METRAVIB.

L'échantillon peut être sollicité sous différents mode (traction, cisaillement, etc.). La sollicitation est de type sinusoïdal, et on mesure la réponse. Lors d'une mesure par spectrométrie mécanique, une contrainte sinusoïdale est appliquée à une fréquence  $f$ . Le signal de contrainte peut s'écrire :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$$

$\sigma_0$  : Amplitude du cycle de contrainte

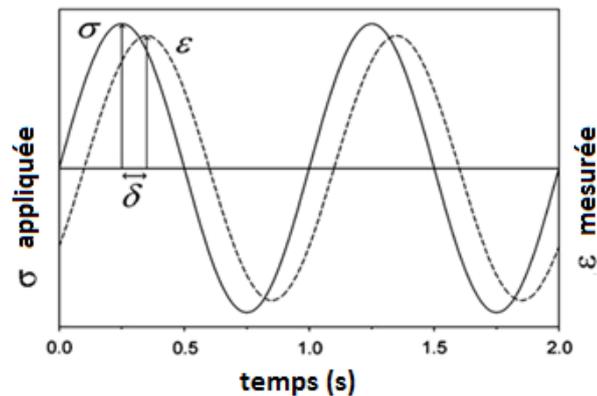
$t$  : le temps

$\omega = 2\pi f$  : la pulsation

Le signal de réponse en déformation d'un matériau viscoélastique est déphasé (car ce dernier dissipe une partie de l'énergie en se déformant), soit :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$\varepsilon_0$  : Amplitude du cycle de déformation et  $\delta$  la phase.



**Figure 2.6** contrainte appliquée et mesurée en fonction du temps

Un petit angle de phase indique une grande élasticité tandis qu'une grande valeur d'angle de phase est associée à des propriétés très visqueuses [49].

La raideur d'un échantillon  $K$  est définie comme étant le rapport entre l'amplitude de la réponse et l'amplitude de la sollicitation. La raideur est représentative de l'échantillon, elle dépend de sa géométrie et de ses dimensions.

Le module complexe  $M^*$  du matériau est alors calculé à partir de la raideur mesurée de l'échantillon et de la géométrie et des dimensions de l'échantillon :

$$M^* = f \cdot K^* = M' + iM''$$

où  $f$  est le facteur de forme de l'échantillon

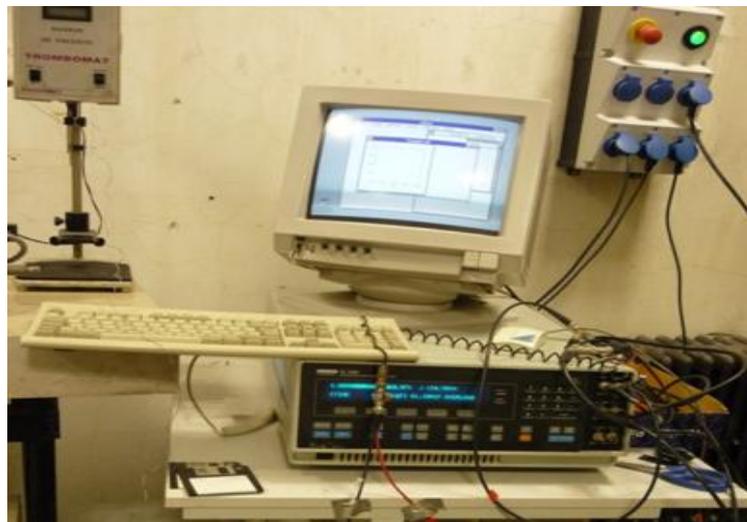
$M'$  : partie réelle du module

$M''$  partie imaginaire du module avec  $\tan \delta = \frac{M''}{M'}$

Pour une excitation en traction,  $M^*$  est le module d'Young :  $E^*$ . Pour une excitation en cisaillement,  $M^*$  est le module de cisaillement :  $G^*$ . La partie réelle ( $E'$  ou  $G'$ ) appelée module de conservation qui est le module en phase, représente la composante élastique. La partie imaginaire ( $E''$  ou  $G''$ ) appelée module de perte représente la composante visqueuse. Avec :  $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$  ou  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ .  $\tan \delta$  est appelée facteur de perte de frottement interne ou amortissement.

### 2.3 Spectroscopie d'impédance (IMS)

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherches, tel que l'étude des matériaux et l'électrochimie appliquée. La méthode est beaucoup appréciée pour la caractérisation du comportement électrique des matériaux [50].



**Figure 2.7** Spectroscopie d'impédance

Elle consiste en l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon, et puis la mesure de la réponse permet d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage de deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliquée. Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques de matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires composés de résistances, condensateurs et des inductances traduisant le caractère résistif, capacitif du matériau [17,50].

## **2.4 Matériaux étudiés et dispositifs expérimentaux**

### **2.4.1 Matériaux étudiés**

#### **2.4.1.1 Résine RTM6**

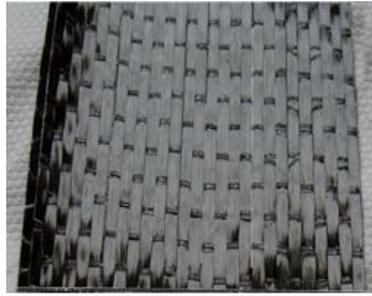
RTM6 est un système époxy pré-mélangé, utilisé pour des températures allant de -60°C jusqu'à 180°C. A température ambiante, RTM6 est une pâte translucide brune. Sa viscosité diminue rapidement avec l'augmentation de la température.

RTM6 est une résine mono - composant déjà dégazé, développé spécifiquement par Hexcel, pour répondre aux exigences des industries aéronautique et spatiale dans le processus de moulage par transfert de résine (RTM). Ce dernier est reconnu comme étant un procédé de fabrication des pièces de haute performance.

#### **2.4.1.2 Matériau imprégnée-RTM6 : Tissu (de fibre de carbone) imprégnée par la résine RTM6**

Le matériau étudié est préparé au laboratoire, la résine est étalée sur la première couche de tissu de carbone (G0926D1304TCT INJE01) à l'aide d'un rouleau, une deuxième couche de tissu est superposée, puis on étale encore de la résine sur le tissu. Le système préparé (tissu et résine) est soumis à une charge,

un certain moment pendant l'imprégnation puis il sera conservé dans le congélateur sous basse température.



**Figure 2.8** Matériau imprégné-RTM6

#### **2.4.1.3 CFRP-Hextool M61**

Le matériau Hextool M61 est fabriqué à partir de la résine BMI de Hexcel. Il se présente sous forme d'un mat isotropique, consolidé sous forme de rouleau et composé de mèches de carbone imprégnées.



**Figure 2.9** Hextool M61

### **2.4.2 Dispositifs expérimentaux**

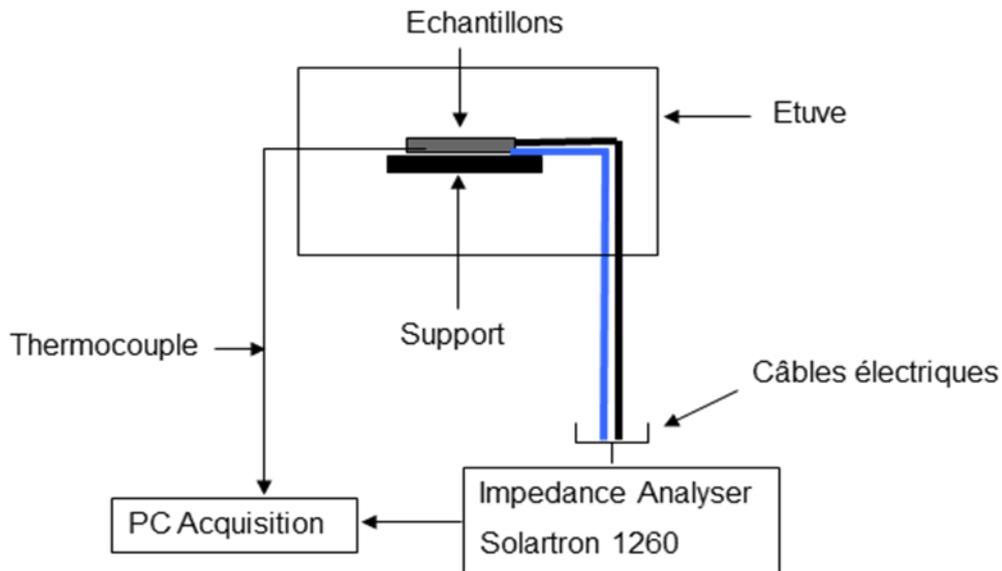
Pour nos mesures expérimentales, Trois types d'expérience ont été faite pour la caractérisation électrique de nos échantillons.

#### **2.4.2 .1 Expérience A**

Pour cette première expérience, le suivie électrique de la réaction de polymérisation de nos échantillons s'effectue dans une étuve, pour les deux matériaux suivants :

- Préimprégnée Hextool M61
- Tissu (G0926D1304TCT INJE01) de fibre de carbone imprégné par de la résine RTM6.

La figure 2.10 présente le dispositif expérimental de cette première expérience.



**Figure 2.10 :** Dispositif expérimental - expérience A

La validation des résultats obtenus de cette expérimentation est faite par la technique de caractérisation appelée spectroscopie mécanique ou analyse dynamique mécanique (DMA). Pour cette dernière on utilise d'autres échantillons ayant les mêmes dimensions. On a étudié l'effet de la température (190 et 200°C) sur l'impédance réelle à fréquence constante sur la cuisson du composite Hextool M61 et à vitesse de chauffe de 1,5°C/min.

Pour le préimprégné-RTM6, on a étudié :

- L'effet de la température sur l'impédance réelle  $Z'$  à fréquence constante lors de la réticulation et à vitesse de chauffe de 1,5°C/min.
- L'effet de la fréquence sur  $Z'$  en fonction de la température.

La validation des résultats obtenus est faite par la technique d'analyse dynamique mécanique.

La photo de la figure 2.11 est celle de l'expérience A.

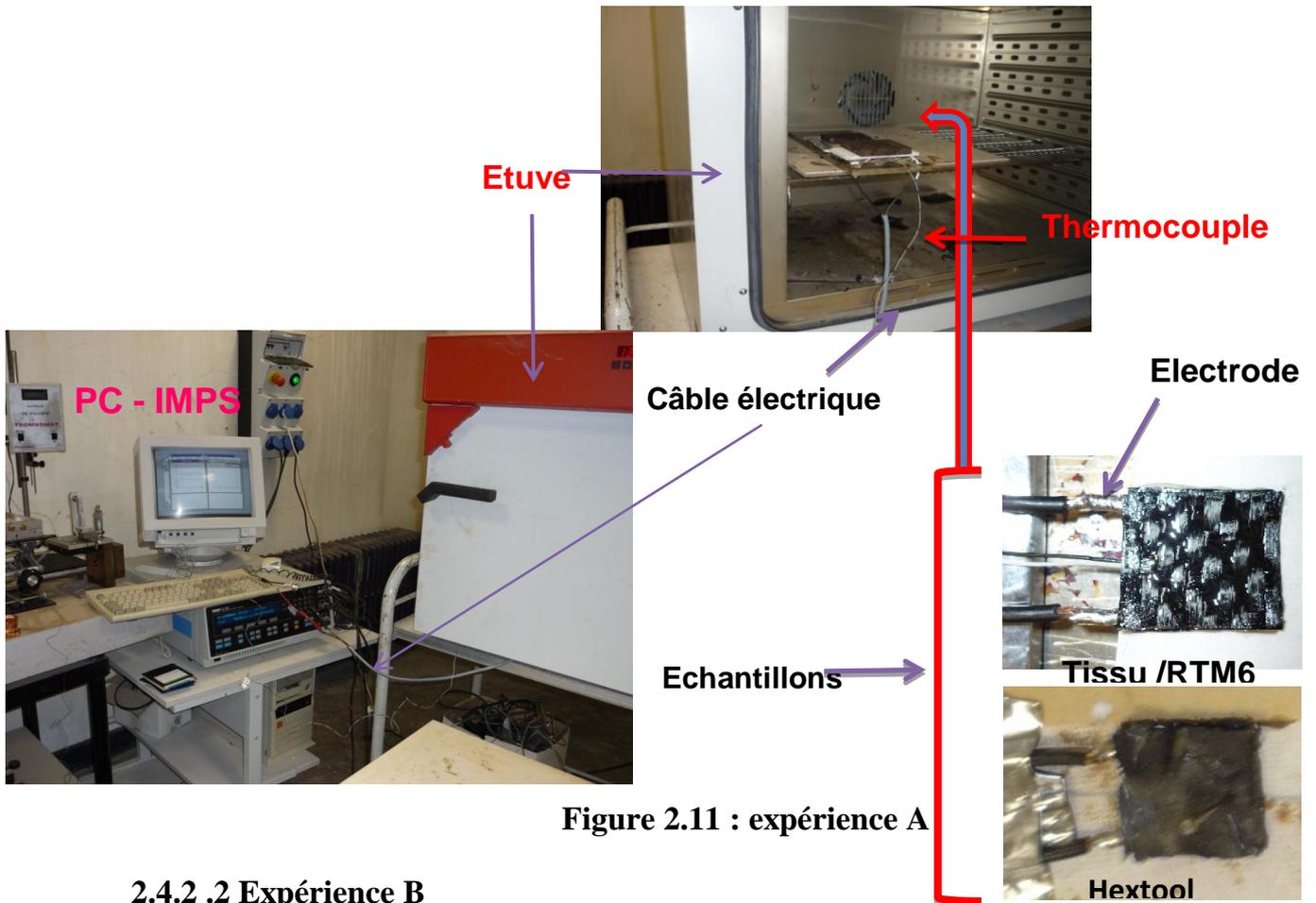


Figure 2.11 : expérience A

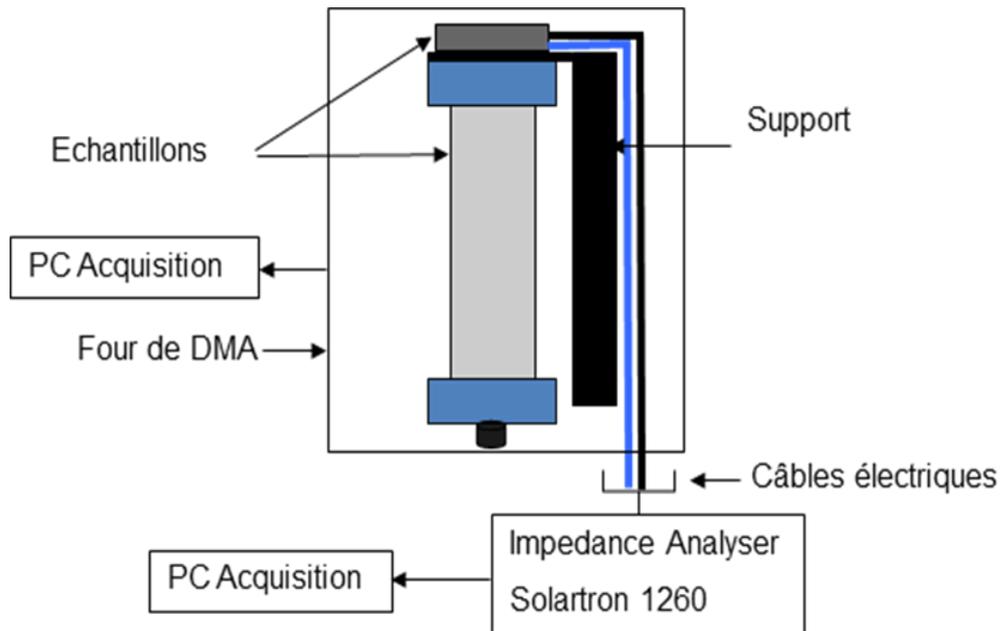
#### 2.4.2 .2 Expérience B

Pour la deuxième expérience l'étude a été faite sur les deux matériaux suivants :

- Un tissu (G0926D1304TCT INJE01) de fibre de carbone imprégné par la résine RTM6.
- Hextool M61

La mesure a été effectuée en introduisant pour chaque essai deux éprouvettes dans le four de DMA, l'une spécialement pour la mesure électrique et l'autre pour la mesure thermomécanique (DMA). Le dispositif expérimental de cette manipulation est représenté sur la figure 2.12. Pour cette expérimentation, le suivi électrique de nos éprouvettes et la caractérisation par

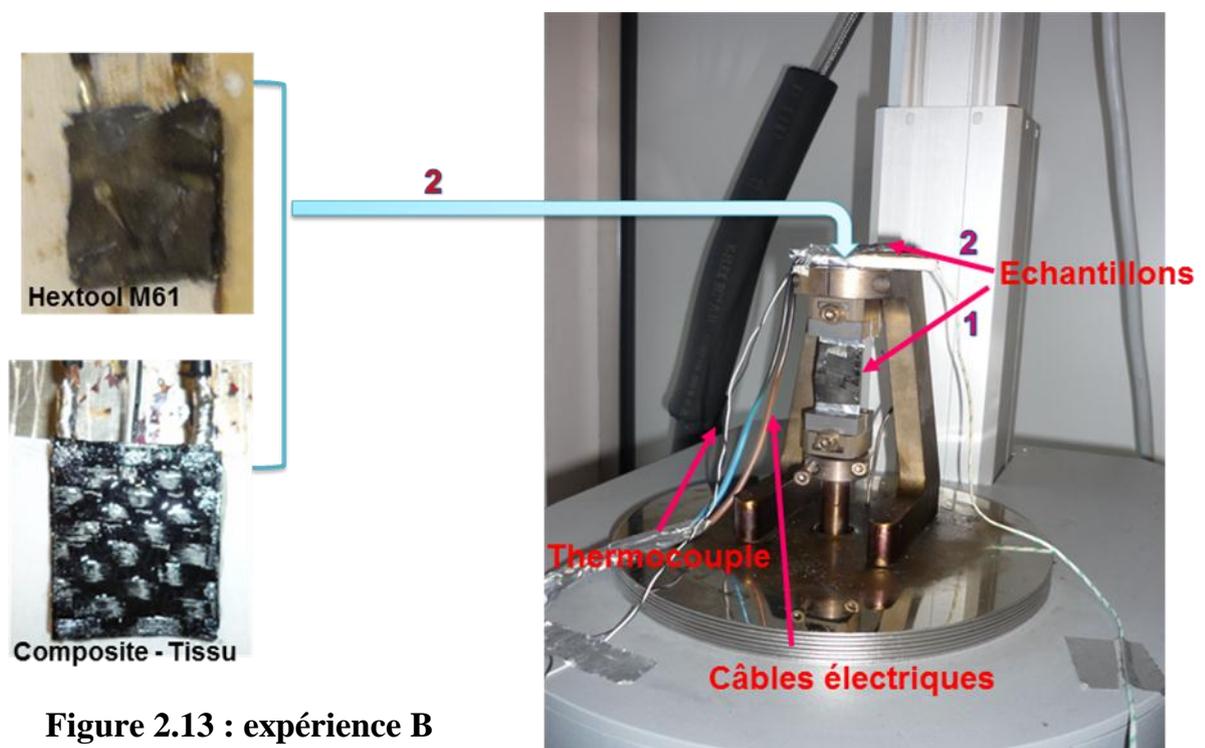
spectroscopie mécanique se font en même temps, sauf qu'on a utilisé deux éprouvettes pour les mesures.



**Figure 2.12 :** Dispositif expérimental - expérience B

Nous avons étudié l'effet de la vitesse de chauffe 1 et 1.5°C/min.

Pour l'Hextool M61, l'étude est portée sur l'effet de la vitesse de chauffe 0,5 ; 1 et 1,5°C/min. Ci-dessous la figure 2.13 de l'expérience B.



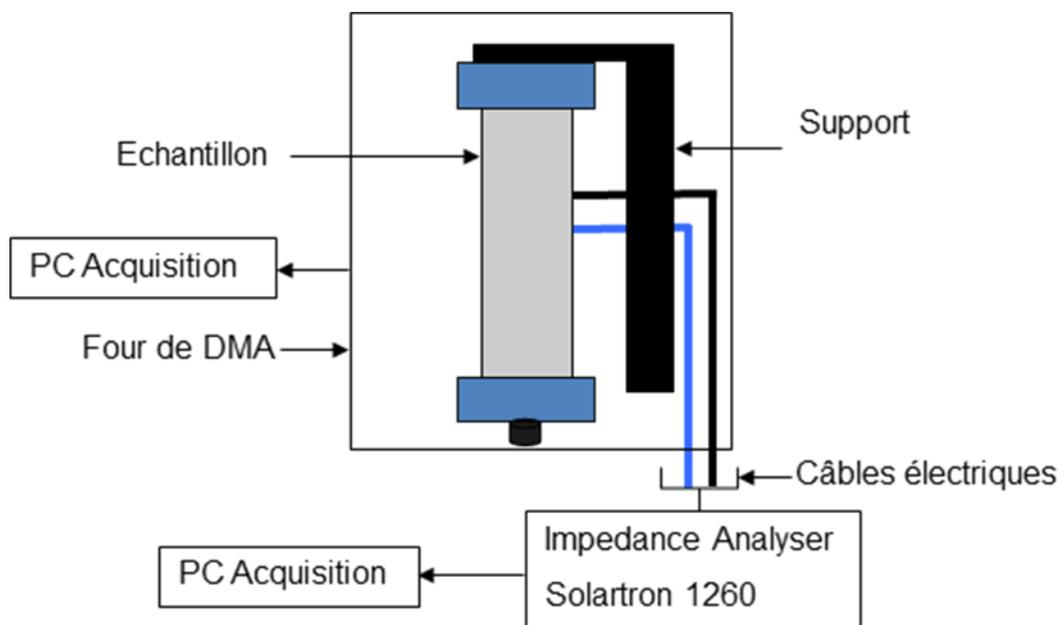
**Figure 2.13 :** expérience B

### 2.4.2 .3 Expérience C

La troisième expérience consiste en la caractérisation in-situ par spectroscopie d'impédance (IS) et par DMA des éprouvettes. Pour chaque mesure, on utilise une seule éprouvette. Pour cette expérience et afin de pouvoir fixer convenablement les fils électriques à l'intérieur du four de DMA nous avons établi une modification pour ça. Le dispositif expérimental de cette expérience est représenté dans la figure 2.14.

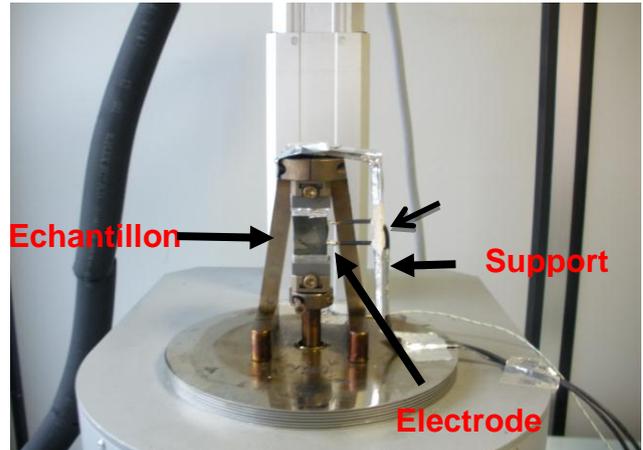
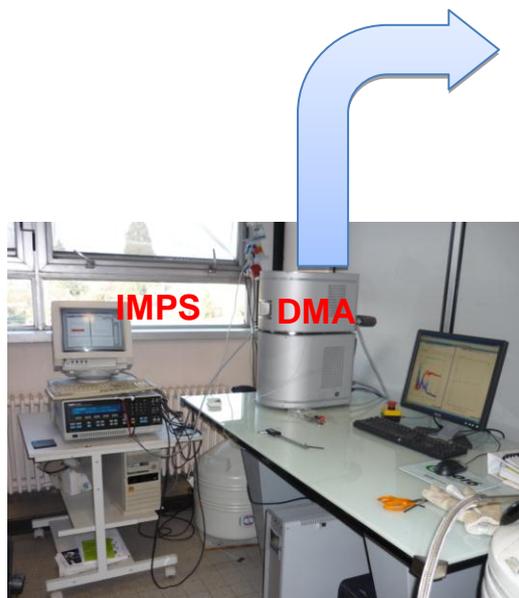
Nous avons étudié :

- L'effet de la vitesse de chauffe (0,5 et 1°C) sur la cuisson de l'Hextool M61 de la température ambiante à 190°C et pendant un isotherme de quatre heures à 190°C.



**Figure 2.14 :** Dispositif expérimental - expérience C

La figure 2.15 regroupe tous les constituants de l'expérience C.



**Figure 2.15 : expérience C**

### **2.4.3 Préparation des éprouvettes pour la mesure électrique**

Le suivi de la cuisson de nos éprouvettes par la mesure électrique s'effectue en utilisant une seule éprouvette pour l'expérience A et C et deux éprouvettes pour l'expérience B.

L'éprouvette a une dimension de  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ . Pour chaque mesure deux électrodes sont introduites entre les deux couches (comme montré dans les photos 1 et 2). Les deux électrodes sont distantes de 16 mm. Elles sont soudées soigneusement aux câbles électriques (Type YY 1.50 mm Core). Les autres extrémités des câbles électriques sont bien attachées par des pinces aux câbles de l'impédance pour ne pas perturber la mesure. La composition chimique de l'électrode est obtenue par EDX et elle est représentée dans l'annexe 4.

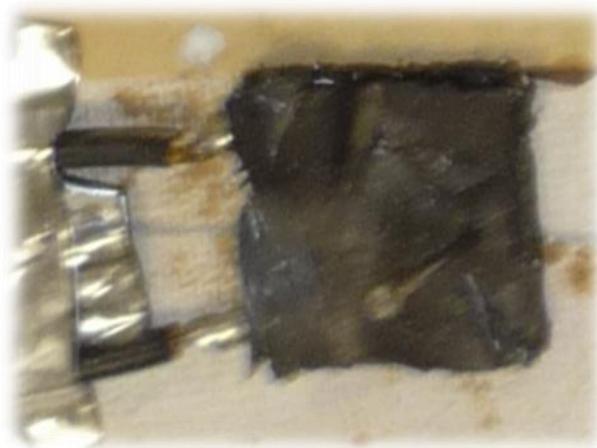
La mesure électrique est menée à l'aide d'une impédance mètre SOLARTRON Instruments SI 1260. Ce dispositif nous permet d'effectuer des balayages en tension (de 0 à 3V) à fréquence fixe, ou bien des balayages en fréquence (de  $10 \mu\text{Hz}$  à 32MHz) à tension imposé.

#### **2.4.4 Préparation des éprouvettes pour la mesure par spectroscopie mécanique**

Les dimensions de l'éprouvette pour la mesure de DMA sont les suivantes :  $55\pm 2 \times 16\pm 2 \times 2\pm 0.2 \text{ mm}^3$ . Pour la mesure on fait le choix de la méthode, calibrage de l'éprouvette, choix de la température et de la vitesse de chauffe. Le couvercle du four de DMA sera par la suite fermé et la mesure est lancée. Pour les mesures à basse température, le four du DMA est refroidi à  $-100^\circ\text{C}$ . Une fois la température est atteinte la mesure par DMA sera lancée.



**Photo 1 : Tissu -RTM6**



**Photo 2 : Hextool M61**

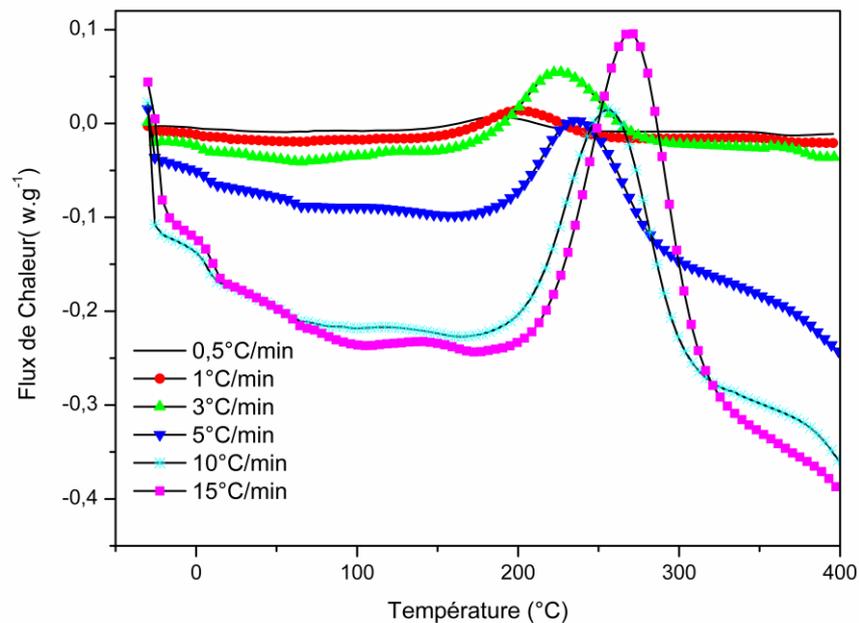
## **Chapitre 3 Résultats et discussions**

3.1 Calorimétrie différentielle à balayage.....	50
3.1.1 Suivi de la cinétique en mode dynamique pour l'Hextool M61....	50
3.1.2 Cinétique de réticulation en mode dynamique de la résine RTM6.	57
3.1.2 .1 Cinétique d'ordre n – résine RTM6.....	60
3.1.2 .1 .1 Modèle de Kissinger et Modèle d'Ozawa.....	60
3.1.2 .1 .2 Modèle de Brochardt et Daniels.....	61
3.1.2.2 Cinétique sans modèle (MFK) de la résine RTM6.....	63
3.1.2.2.1 Modèle Ozawa- Flynn-Wall.....	64
3.1.2.2.2 Modèle de Vyazovkin.....	65
3.1.2.2.3 Modèle de Friedman.....	66
3.1.2.2.4 Modèle isoconversional.....	67
3.1.3 Suivi de la cinétique en conditions isothermes de la résine RTM6.....	71
3.1.4 Modèle de Bailleul pour la résine RTM6.....	73
3.1.5 Equation de Dibeneditto.....	77
3.1.6 Cinétique de réticulation en mode dynamique du préimprégné- RTM6.....	79
3.1.6.1 Cinétique sans modèle (MFK) du préimprégné-RTM6...	81
3.1.7 Cinétique de réticulation par TMDSC.....	83
3.1.7.1 TOPEM pour la résine RTM6.....	83
3.1.7.2 TOPEM du préimprégné-RTM6.....	85
3.1.7.3 TOPEM (Cp complexe du préimprégné-RTM6).....	88
3.2 Analyse mécanique dynamique de l'Hextool M61.....	91
3.3 Couplage de l'analyse spectroscopique mécanique et d'impédance en même temps - Hextool M61.....	92
3.4 Caractérisation des matériaux par impédance spectroscopique et validation des résultats par la spectroscopie mécanique.....	94
3.4.1 Matériau Hextool M61.....	94
3.4.1.1 Effet de la Température.....	94
3.4.2 Matériau Tissu de fibre de carbone à base de résine RTM6.....	96
3.4.2 .1 Effet de la Température.....	96
3.4.2 .2 Effet de la fréquence.....	98
3.5 Couplage de l'analyse spectroscopique mécanique et d'impédance en même temps (expérience B).....	99
3.5.1 Préimprégné- RTM6.....	99
3.5.1.1 Effet de la vitesse de chauffe.....	99
3.5.2 Hextool M61.....	100
3.5.2.1 Effet de la vitesse de chauffe.....	100

### 3.1 Calorimétrie différentielle à balayage

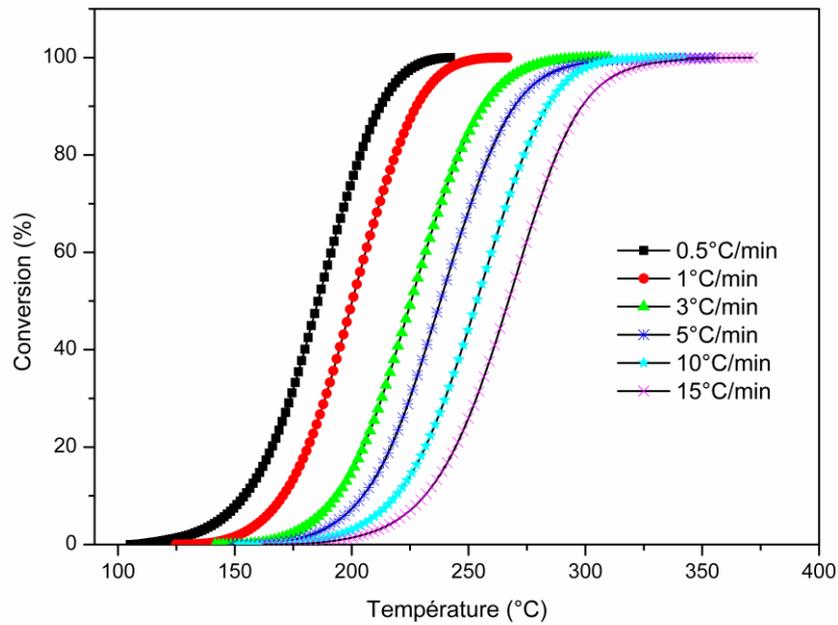
#### 3.1.1 Suivi de la cinétique en mode dynamique pour l'Hextool M61

Deux creusets en aluminium avec des couvercles sont utilisés pour l'analyse différentielle calorimétrique, le couvercle du creuset dans lequel se trouve l'échantillon (environ 22 mg) à analyser est percé. L'autre creuset est vide. La figure 3.1 montre les courbes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) enregistrées pour une série de balayages en température est réalisée dans l'air de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $400^{\circ}\text{C}$  avec différentes vitesses d'échauffement : 0,5, 1, 3, 5, 10 et  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Toutes les courbes DSC montrent un seul pic. La température du début de réticulation,  $T_i$ , la température maximale exothermique,  $T_p$ , la conversion,  $\alpha_p$  et la température de la fin de réticulation,  $T_{fin}$ , ont été calculées à partir des courbes DSC. La chaleur de réaction a été estimée en traçant une ligne 'spline' reliant la ligne de base avant et après le pic exothermique et en intégrant la zone fermée. La chaleur de réaction,  $\Delta H_r$ , varie entre 95 et  $103\text{ J/g}$  avec une valeur moyenne de  $98,33\text{ J/g}$  pour le préimprégné Hextool M61. Le tableau 3.1 résume les caractéristiques de la réaction de réticulation de l'Hextool M61.

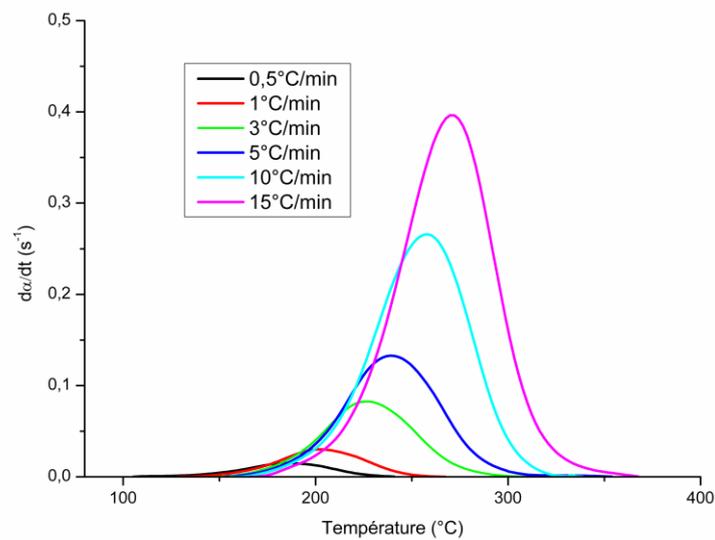


**Figure 3.1** Flux de chaleur en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffes du préimprégné Hextool M61

La figure 3.2 montre la conversion pour un traitement en mode dynamique à différentes vitesses de chauffe.



**Figure 3.2** Degré de conversion en fonction de la température du préimprégné Hextool M61



**Figure 3.3** Vitesse de la réaction de réticulation en mode dynamique aux différentes vitesses de chauffes du préimprégné Hextool M61

Le tableau 3.1 regroupe les caractéristiques de la réaction de réticulation du préimprégné Hextool M61. Elles sont évaluées à partir des courbes de DSC.

<b>q</b> (°C/min)	<b>ΔH<sub>r</sub></b> (J/g)	<b>T<sub>p</sub></b> (°C)	<b>α<sub>p</sub></b>	<b>T<sub>i</sub></b> (°C)	<b>T<sub>Fin</sub></b> (°C)
0.5	103 ± 2	186.2 ± 1	51.3 %	105.3 ± 1	243.2 ± 1
1	97 ± 2	199.6 ± 1	48.9 %	124.8 ± 1	267.0 ± 1
3	97 ± 2	224.7 ± 1	48.7 %	141.5 ± 1	310.0 ± 1
5	95 ± 2	238.0 ± 1	51.1 %	148.9 ± 1	356.8 ± 1
10	101 ± 2	256.5 ± 1	54.7 %	151.5 ± 1	341.7 ± 1
15	97 ± 2	270.6 ± 1	55.5 %	161.9 ± 1	371.6 ± 1

**Tableau 3.1:** Caractéristiques de la réticulation du préimprégné Hextool M61

A fin d'obtenir les paramètres A, Ea et n, on a utilisé le logiciel MATLAB pour résoudre l'équation de Brochardt et Daniels, qui est un système d'équations multilinéaire avec comme variables  $\ln(d\alpha/dt)$ ,  $1/T$  and  $\ln(1-\alpha)$ . Les résultats sont représentés dans le tableau 3.2.

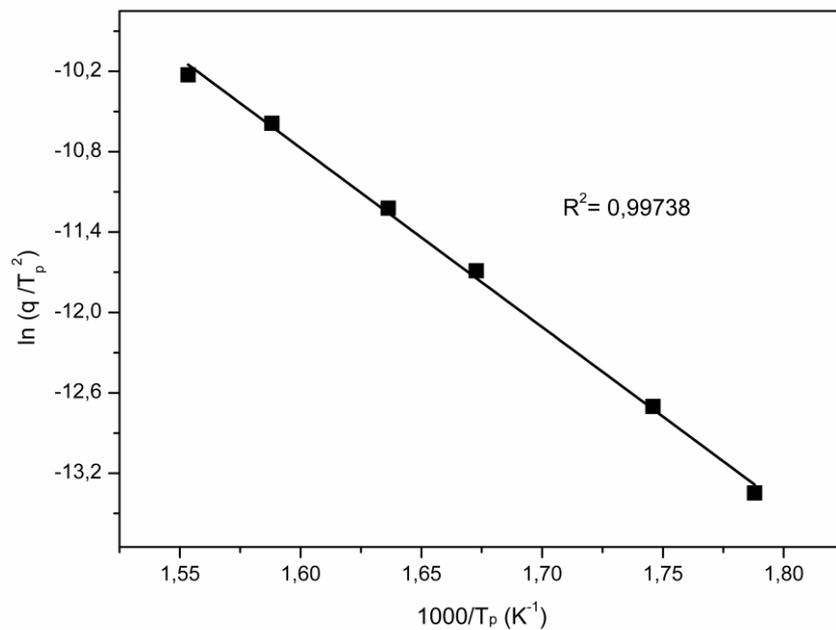
<b>q</b> (°C/min)	<b>Ea</b> (kJ/mol)	<b>ln A</b> (s <sup>-1</sup> )	<b>n</b>
0,5	73,48 ± 3,45	15,35 ± 0,98	0,82 ± 0,04
1	105,90 ± 3,23	24,03 ± 0,88	1,12 ± 0,03
3	100,64 ± 8,63	21,92 ± 2,23	0,98 ± 0,08
5	96,90 ± 8,51	21,15 ± 2,16	1,25 ± 0,08
10	146,39 ± 7,60	33,26 ± 1,90	1,42 ± 0,07
15	131,82 ± 6,32	29,36 ± 1,54	1,43 ± 0,06

**Tableau 3.2:** Paramètres cinétiques du préimprégné Hextool M61 ( Brochardt & Daniels )

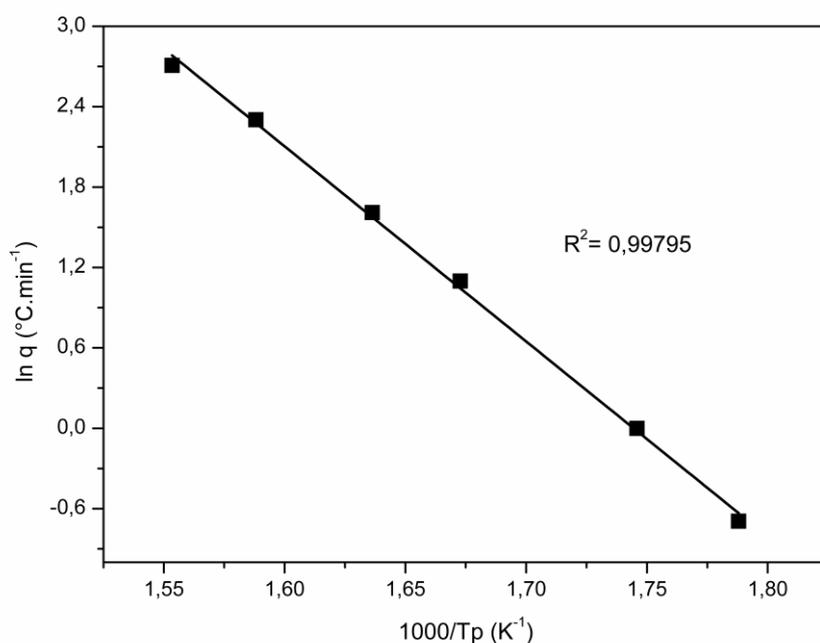
L'énergie d'activation pour le préimprégné Hextool M61 varie dans l'intervalle des valeurs des énergies 73,48 et 146,39 kJ / mol et l'ordre de réaction obtenu varie dans l'intervalle de 0,82 à 1,43 avec une valeur moyenne égale à n = 1,2. On observe que l'ordre n est égal à 1 avec de légères variations

quand la vitesse de chauffe  $q < 3 \text{ } ^\circ \text{C} / \text{min}$ . À grande vitesse de chauffe ( $q \geq 5 \text{ } ^\circ \text{C} / \text{min}$ ), l'ordre de réaction augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Probablement, une vitesse de chauffe élevée favorise l'interaction entre un grand nombre de groupements chimiques.

Les figures 3.4 et 3.5 montrent les courbes de  $\ln(q / T_p^2)$  et de  $\ln(q)$  par rapport à  $1 / T_p$ , respectivement. Le facteur pré-exponentiel selon le modèle de Kissinger est calculé à partir de l'intersection du tracé de Kissinger. Les Paramètres Cinétiques de l'Hextool M61 selon les modèles de Kissinger et Ozawa sont résumés dans le tableau 3.3.



**Figure 3.4** Vitesse de chauffe en fonction de  $1/T_p$  d'après l'équation de Kissinger pour le préimprégné Hextool M61



**Figure 3.5** Vitesse de chauffe en fonction de  $1/T_p$  d'après l'équation de Ozawa pour le préimprégné Hextool M61

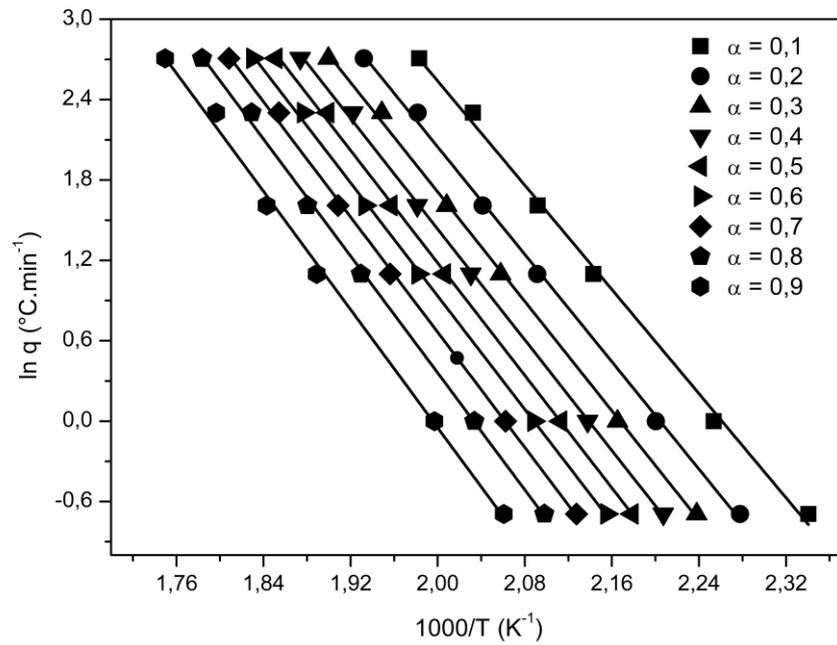
Méthodes	Energie d'activation (kJ/mol)	ln A (s <sup>-1</sup> )	Coefficient de Regression R <sup>2</sup>
Kissinger	111,11 ± 2,55	13,20	0,99738
Ozawa	121,07 ± 2,45	-	0,99795

**Tableau 3.3:** Paramètres Cinétiques du préimprégné Hextool M61 (Kissinger & Ozawa)

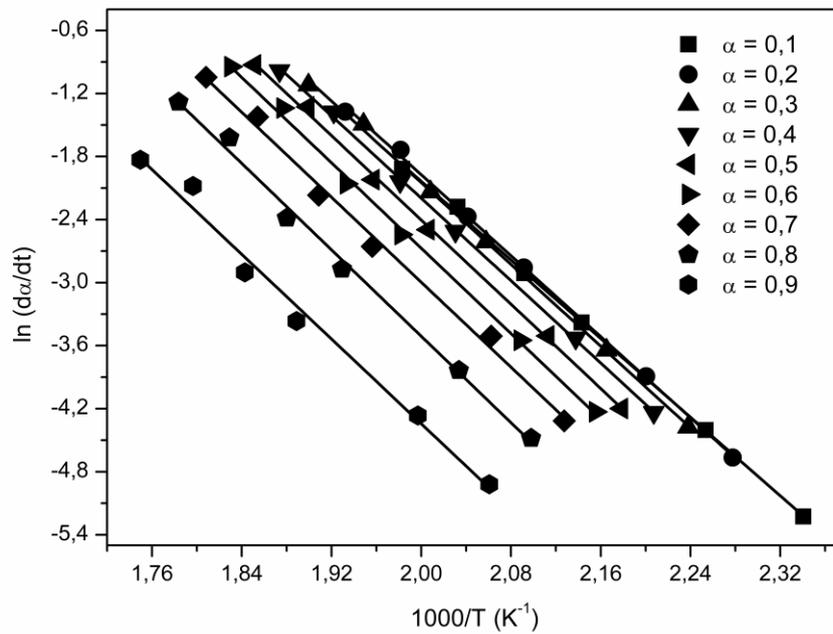
Les figures 3.6, 3.7 et 3.8 montrent les courbes de  $\ln(q)$ ,  $\ln(d\alpha/dt)$  et  $\ln(q/T^2)$  en fonction de  $1/T$ , respectivement. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de la pente des courbes sont résumées dans le tableau 3.4.

Méthodes	Intervalle d'énergies d'activation (kJ/mol)	Coefficient de Regression R <sup>2</sup>
Friedman	(77,75 – 85,48) ± 2,50	0,99914 – 0,9939
Ozawa, Flynn and Wall	(76,83 – 87,16) ± 3,35	0,99620 – 0,9999
Vyazovkin	(73,12 – 82,96) ± 3,19	0,99640 – 0,99589
Isoconversional	(80,824 – 91,689) ± 3,5	0,99687 – 0,9965

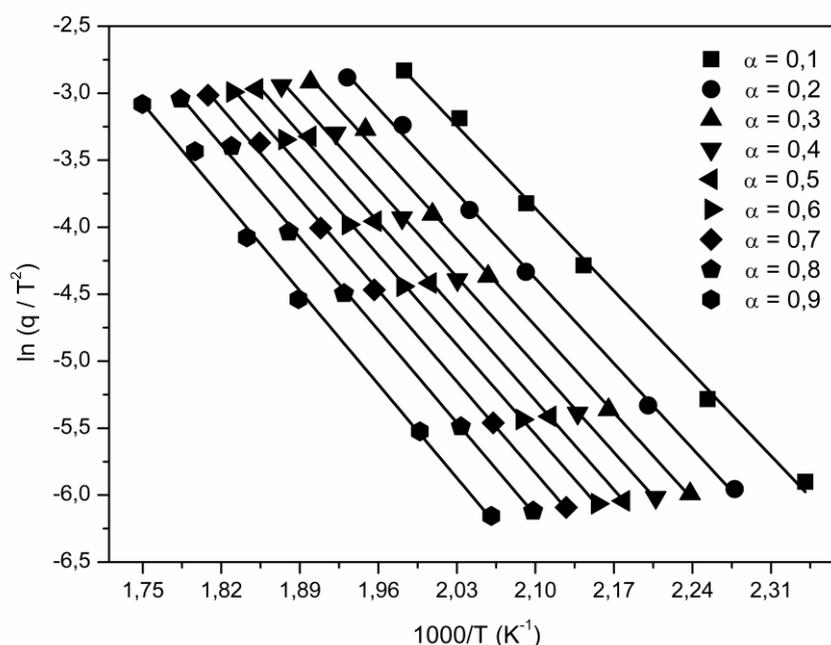
**Tableau 3.4:** Energies d'activation selon les modèles sans cinétiques (MFK)



**Figure 3.6** Relation entre  $\ln(q)$  et  $1/T$  pour le préimprégné Hextool M61

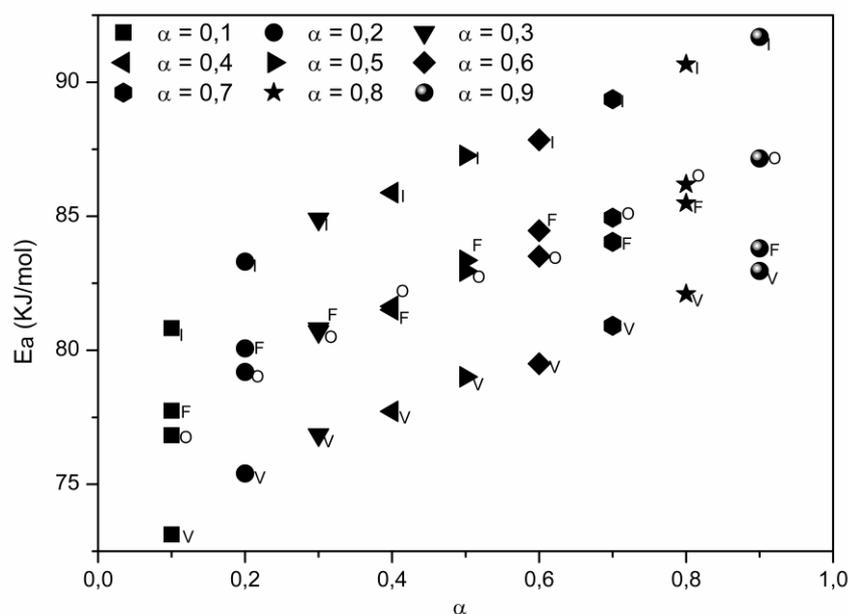


**Figure 3.7** Relation entre  $\ln(d\alpha/dt)$  et  $1/T$  selon le modèle de Friedman pour le préimprégné Hextool M61



**Figure 3.8** Relation entre  $\ln(q/T^2)$  et  $1/T$  selon le modèle de Vyazovkin pour le préimprégné Hextool M61

La figure 3.9 montre la Comparaison des énergies d'activation pour différents modèles en fonction de la conversion. La valeur de l'énergie d'activation est proportionnelle à la conversion. Les valeurs d'énergies d'activation des modèles de Friedman (F) et d'Ozawa-Flynn-Wall (O) sont celles des modèles de Vyazovkin (V) et d'isoconversion (I). Les valeurs les plus basses sont assignées au modèle de Vyazovkin, tandis que les valeurs les plus élevées sont obtenues pour le modèle isoconversionnel. Pour une conversion de  $\alpha \leq 0,3$ , les valeurs de  $E_a$  pour le modèle de Ozawa-Flynn-Wall sont relativement plus faibles que celles du modèle de Friedman. L'inverse est observé quand une conversion de  $\alpha \leq 0,7$ .



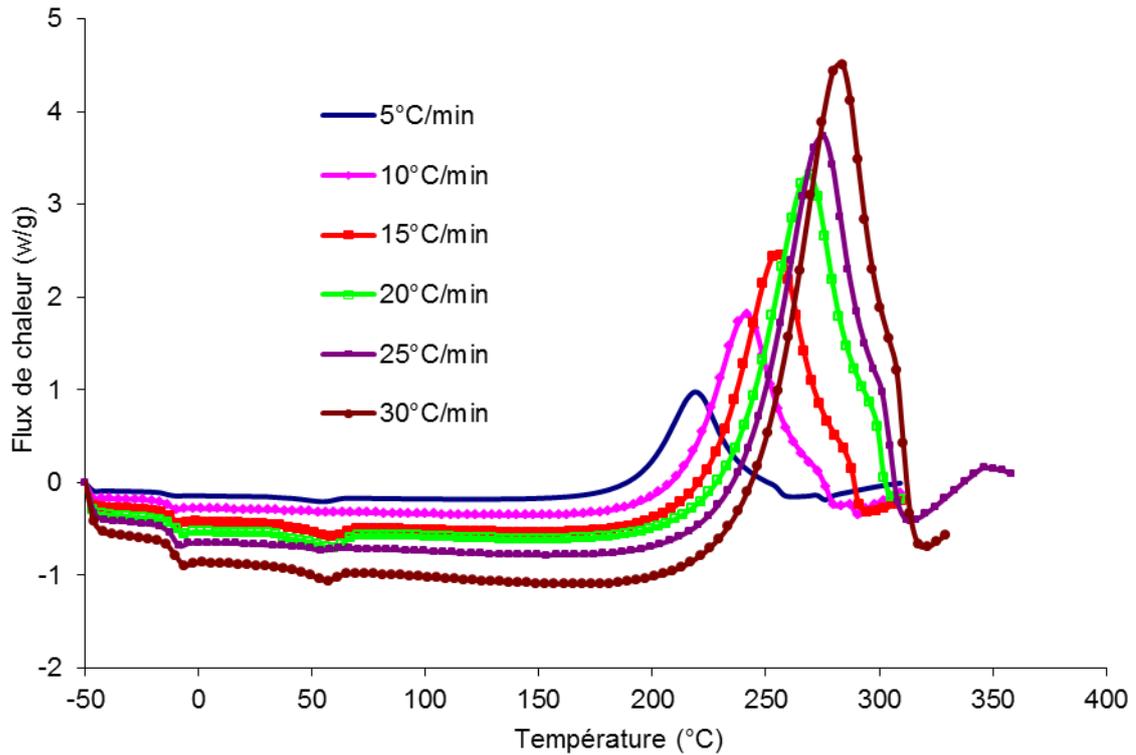
**Figure 3.9** Comparaison des énergies d'activation en fonction de la conversion du préimprégné Hextool M61 pour les modèles : Isoconversionnelle (I), Friedman (F), Ozawa-Flynn-Wall (O) et Vyazovkin (V)

### 3.1.2 Cinétique de réticulation en mode dynamique de la résine RTM6

On utilise deux creusets en aluminium avec des couvercles en perçant le couvercle du creuset dans lequel se trouve l'échantillon à analyser (environ 22 mg). L'autre creuset est vide (référence). Une série de balayages en température est réalisée dans l'air de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $330^{\circ}\text{C}$  avec différentes vitesses d'échauffement :  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La figure suivante présente l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température aux différentes vitesses de rampe. Elle est constituée principalement de deux pics endothermiques et un pic exothermique caractéristique de la réaction de réticulation. Le premier pic à gauche est celui de la température de transition  $T_{g0}$ , sa valeur augmente avec la vitesse de chauffe. Quant au deuxième

pic est due probablement à la fusion d'un composé chimique existant dans la résine.



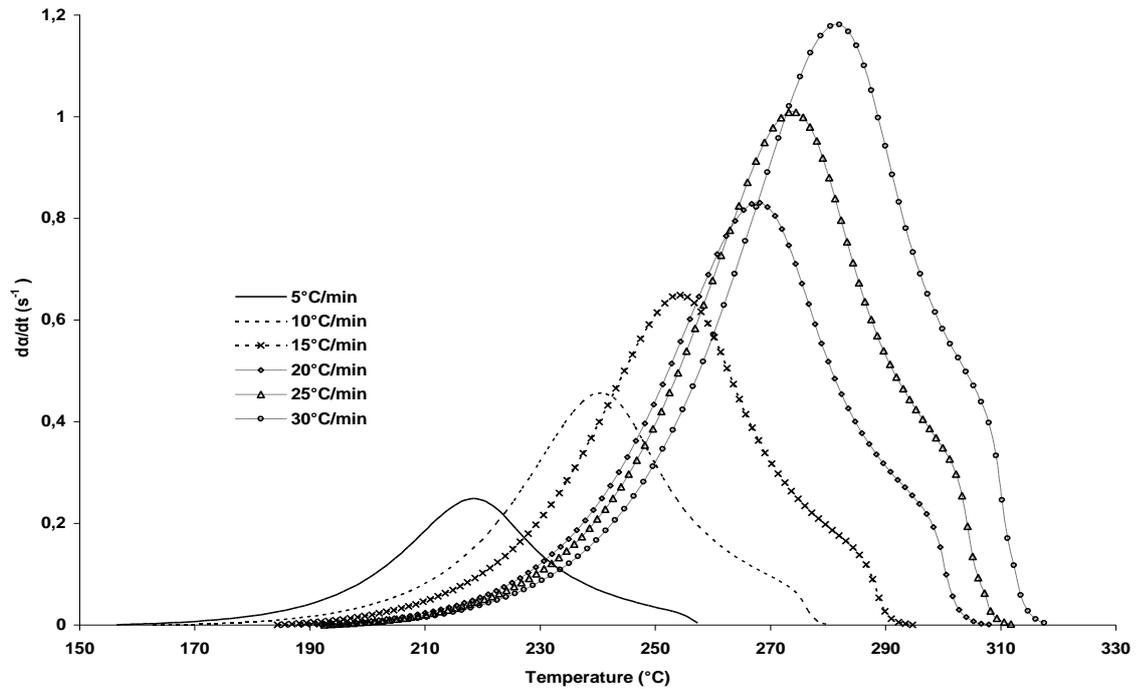
**Figure 3.10** Flux de chaleur en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffes de la résine RTM6

Le tableau 3.5 présente les valeurs des caractéristiques de réaction de réticulation à différentes vitesses de chauffe. La valeur moyenne de l'enthalpie de réaction de réticulation est de 425,21 J/g

<b>q (°C/min)</b>	<b><math>\Delta H_r</math> (J/g)</b>	<b><math>T_p</math> (°C)</b>	<b><math>T_i</math> (°C)</b>	<b><math>T_{Fin}</math>(°C)</b>
5	433,15 ± 2	219,04 ± 1	146,76 ± 1	260,00 ± 1
10	428,00 ± 2	241,18 ± 1	163,21 ± 1	281,86 ± 1
15	419,43 ± 2	255,04 ± 1	180,16 ± 1	296,46 ± 1
20	419,55 ± 2	268,49 ± 1	198,56 ± 1	308,84 ± 1
25	421,69 ± 2	274,32 ± 1	191,26 ± 1	312,80 ± 1
30	429,41 ± 2	282,29 ± 1	195,98 ± 1	319,48 ± 1

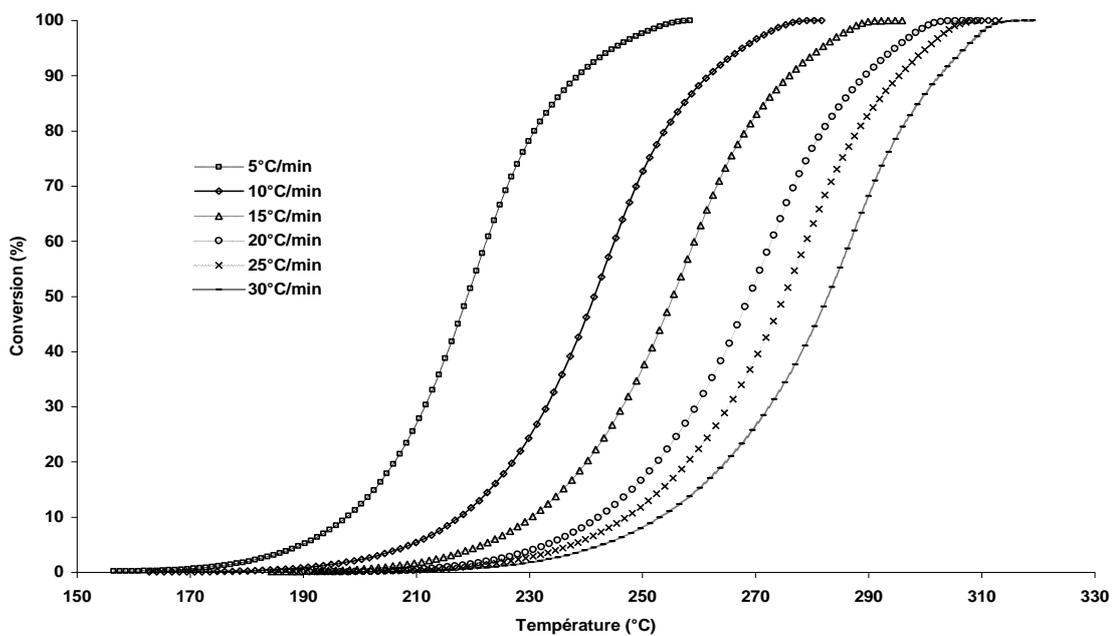
**Tableau 3.5** Caractéristiques de la réticulation de la résine RTM6 évaluées à partir des courbes de DSC

La figure 3.11 illustre l'évolution de la vitesse de la réaction lors de la réticulation en balayage dynamique aux différentes vitesses de chauffes.



**Figure 3.11** Vitesse de réaction lors de la réticulation en balayage dynamique aux différentes vitesses de chauffes de la résine RTM6

La figure 3.12 présente l'évolution de la conversion lors de la réticulation en balayage dynamique à différents vitesses de chauffes.



**Figure 3.12** Conversion lors de la réticulation en balayage dynamique à différents vitesses de chauffe de la résine RTM6

Nous constatons un déplacement des courbes vers les hautes températures quand la vitesse de chauffe ( $q$ ) augmente.

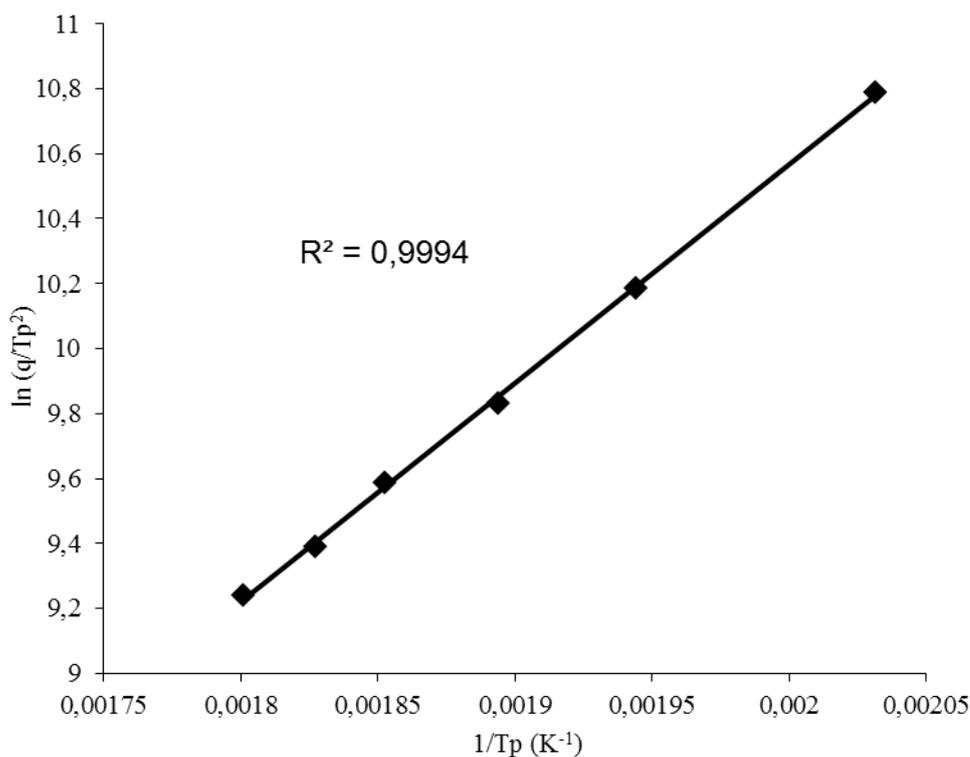
### 3.1.2 .1 Cinétique d'ordre n – résine RTM6

#### 3.1.2 .1 .1 Modèle de Kissinger et Modèle d'Ozawa

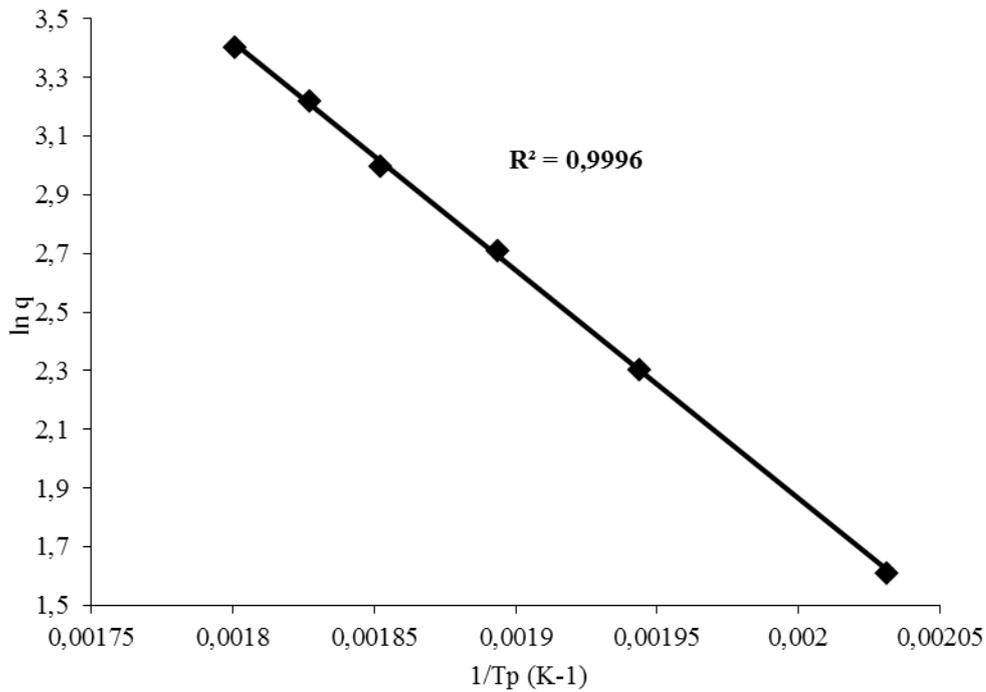
Les paramètres Cinétiques de la résine RTM6 selon les modèles de Kissinger et Ozawa sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Méthodes	Energie d'activation (kJ/mol)	ln A (s <sup>-1</sup> )	Coefficient de Regression R <sup>2</sup>
Kissinger	56,02 ± 1,50	5,907	0.9994
Ozawa	61,50 ± 1,00	-	0.9996

**Tableau 3.6:** Paramètres Cinétiques de la résine RTM6 selon les modèles de Kissinger & Ozawa



**Figure 3.13** Vitesse de chauffe en fonction de  $1/T_p$  d'après l'équation de Kissinger pour la résine RTM6

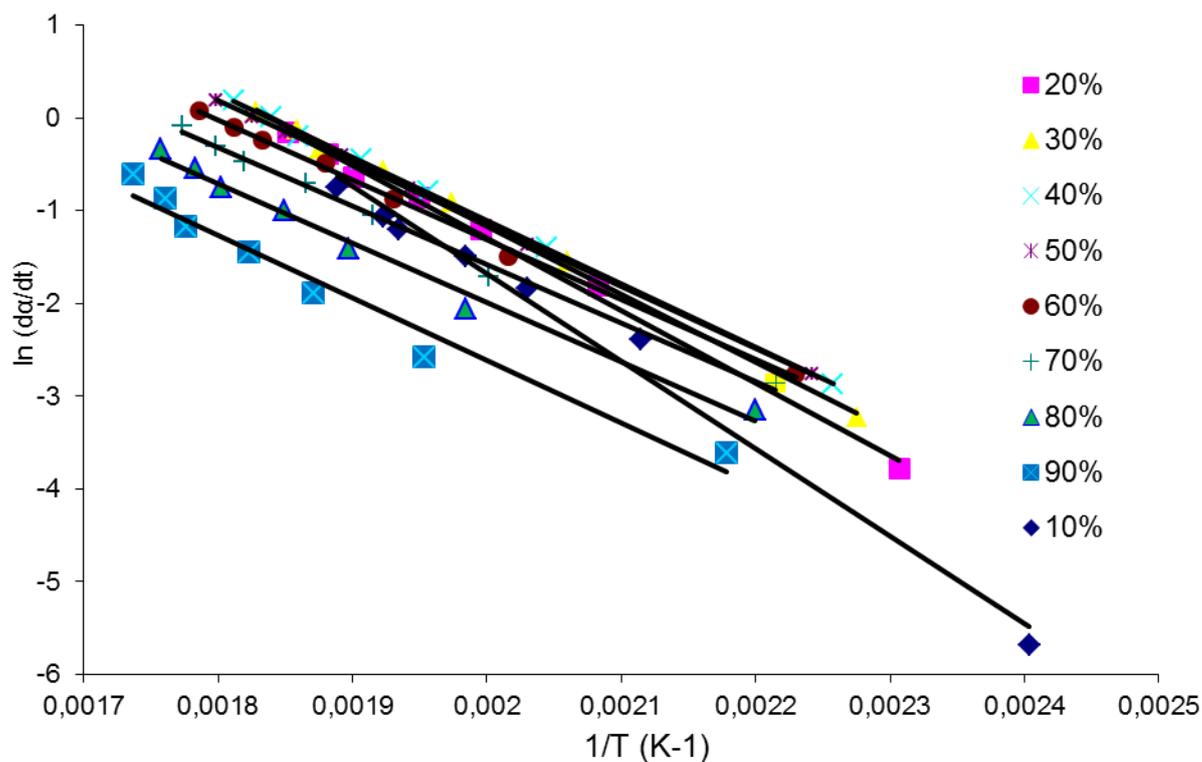


**Figure 3.14** Vitesse de chauffe en fonction de  $1/T_p$  d'après l'équation de Ozawa pour la résine RTM6

### 3.1.2 .1 .2 Modèle de Brochart et Daniels

En traçant la relation  $\ln(d\alpha/dt)$  en fonction de  $1/T$  (figure 3.15) , nous pouvons obtenir les énergies d'activation pour différentes valeurs de conversion selon le modèle de Brochart et Daniels.

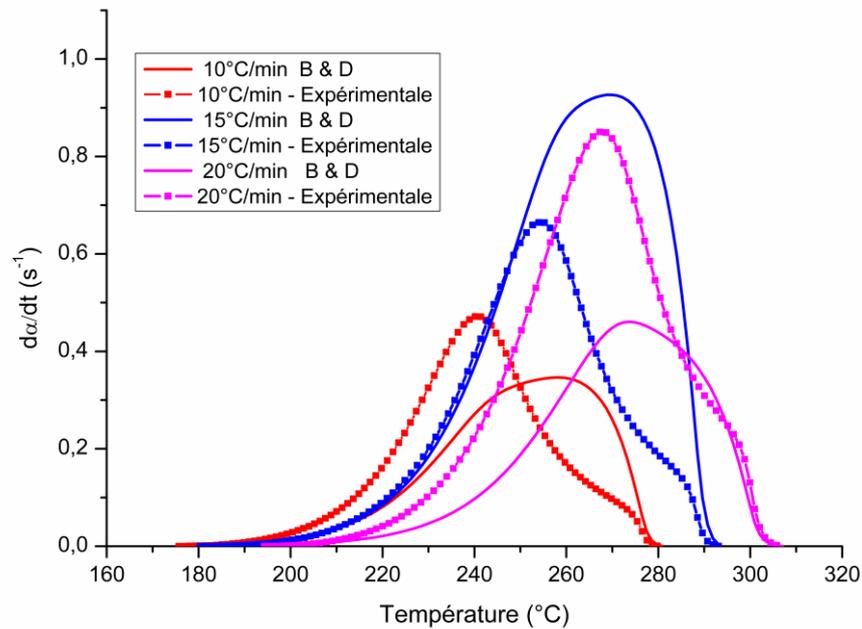
Le tableau 3.7 résume toutes les valeurs des énergies d'activation et leurs coefficients de régression. La valeur moyenne de l'énergie d'activation est de 59.03 kJ/mol.



**Figure 3.15** Relation entre  $\ln(d\alpha/dt)$  et  $1/T$  selon le modèle de Brochard & Daniels pour la résine RTM6

Conversion $\alpha$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Energie d'activation $E_a$ (KJ/mol)	78,36	65,03	60,77	56,83	55,56	53,54	52,19	53,17	56,03
$R^2$	0.9858	0.995	0.9979	0.9993	0.9998	0.9985	0.9953	0.989	0.9676

**Tableau 3.7:** Energie d'activation selon le modèle de Brochards et Daniels pour la résine RTM6



**Figure 3.16** Vitesse de réaction en fonction de la température des données expérimentales et du modèle Brochards et Daniels de la résine RTM6 aux différentes vitesses de chauffe

La figure 3.16 représente la comparaison des vitesses de réaction en fonction de la température des données expérimentales et du modèle Brochards et Daniels de la résine RTM6 aux différentes vitesses de chauffe. Il est clair que le modèle expérimentale ne peut être décrit par le modèle de Brochards et Daniels.

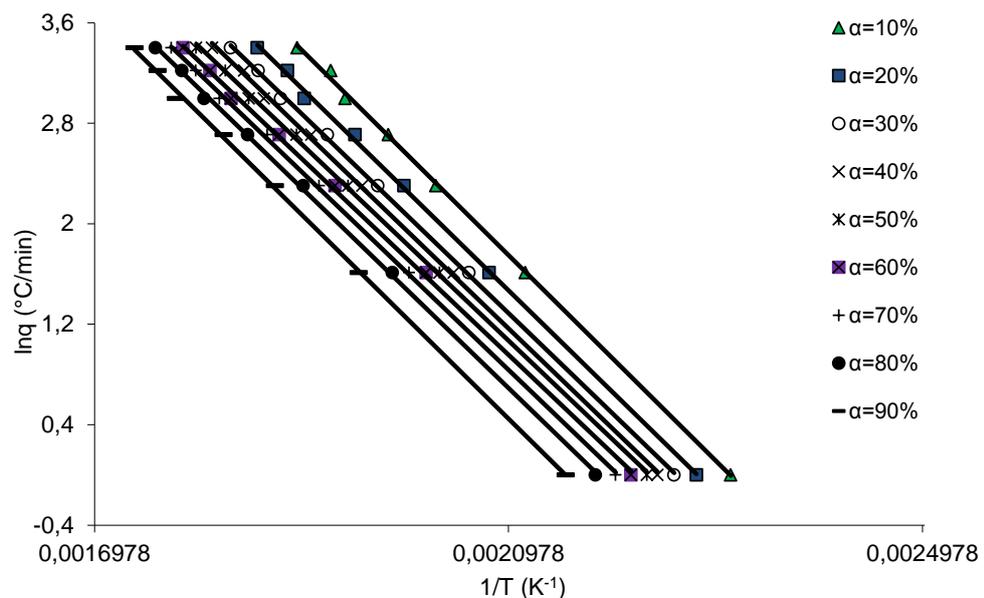
### 3.1.2.2 Cinétique sans modèle (MFK) de la résine RTM6

La cinétique sans modèle est une technique de calcul cinétique permettant de calculer l'énergie d'activation apparente en fonction de la conversion pour les réactions chimiques. On calcul pour chaque taux de réaction l'énergie d'activation correspondante si on dispose d'au moins trois mesures dynamiques à différentes vitesses de chauffe.

Les expressions les plus connus sont celles de Ozawa-Flynn-Wall, Vyazovkin et de Friedman.

### 3.1.2.2.1 Modèle Ozawa- Flynn-Wall:

Nous traçons  $\ln(q)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  pour chaque conversion afin d'obtenir les énergies d'activations. Ces derniers sont illustrés en fonction de la conversion sur la figure 3.17. Le tableau 3.8 regroupe les énergies d'activation pour différentes valeurs de conversion. La valeur moyenne de l'énergie d'activation selon le modèle Ozawa- Flynn-Wall est égale à 66,23 KJ/mol.



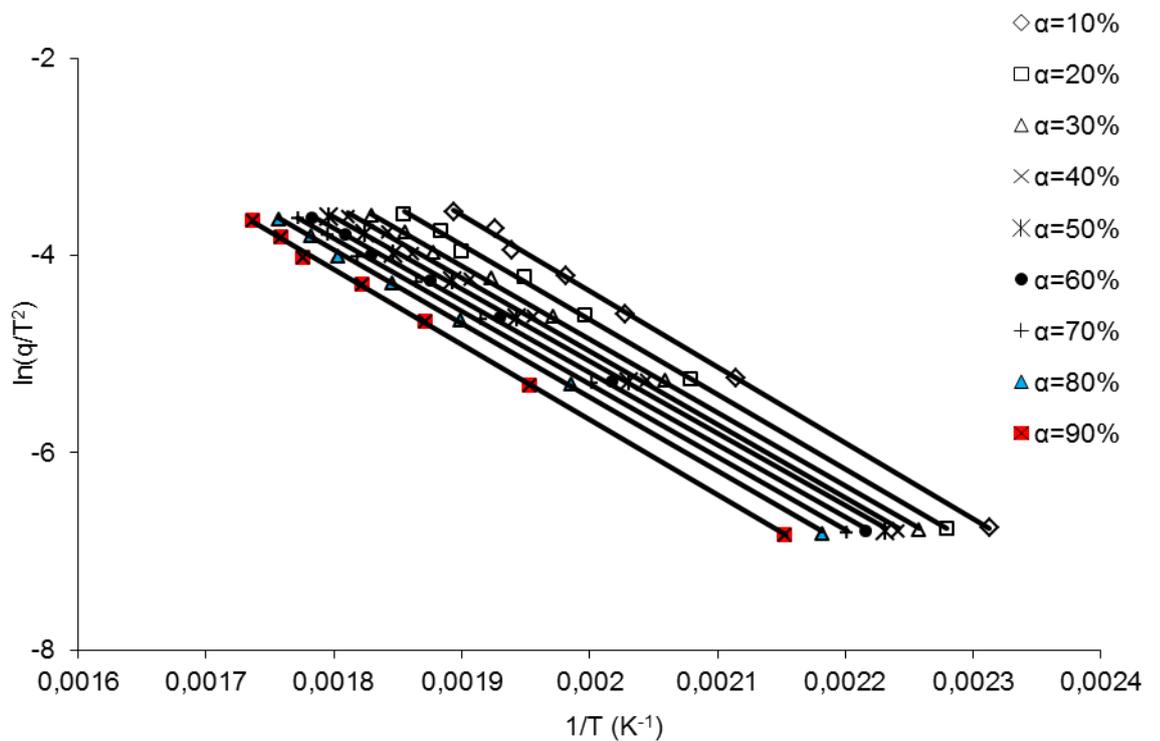
**Figure 3.17**  $\ln q$  en fonction de  $1/T$  selon le modèle Ozawa- Flynn-Wall pour la résine RTM6

Conversion $\alpha$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Energie d'activation Ea(KJ/mol)	67,94	66,88	65,60	65,90	65,05	65,01	65,63	66,30	67,56
$R^2$	0,9991	0,9991	0,9996	0,9992	0,9994	0,9992	0,9995	0,9995	0,9993

**Tableau 3.8:** Energie d'activation selon le modèle Ozawa- Flynn-Wall de la résine RTM6

### 3.1.2.2.2 Modèle de Vyazovkin:

Pour chaque conversion ( $\alpha$ ),  $\ln\left(\frac{q}{T^2}\right)$  est tracé en fonction  $1/T$  (figure 3.18). Les énergies d'activations obtenues sont données en fonction de la conversion dans le tableau 3.9. La valeur moyenne de l'énergie d'activation selon le modèle Ozawa- Flynn-Wall est égale à 62,12 KJ/mol.



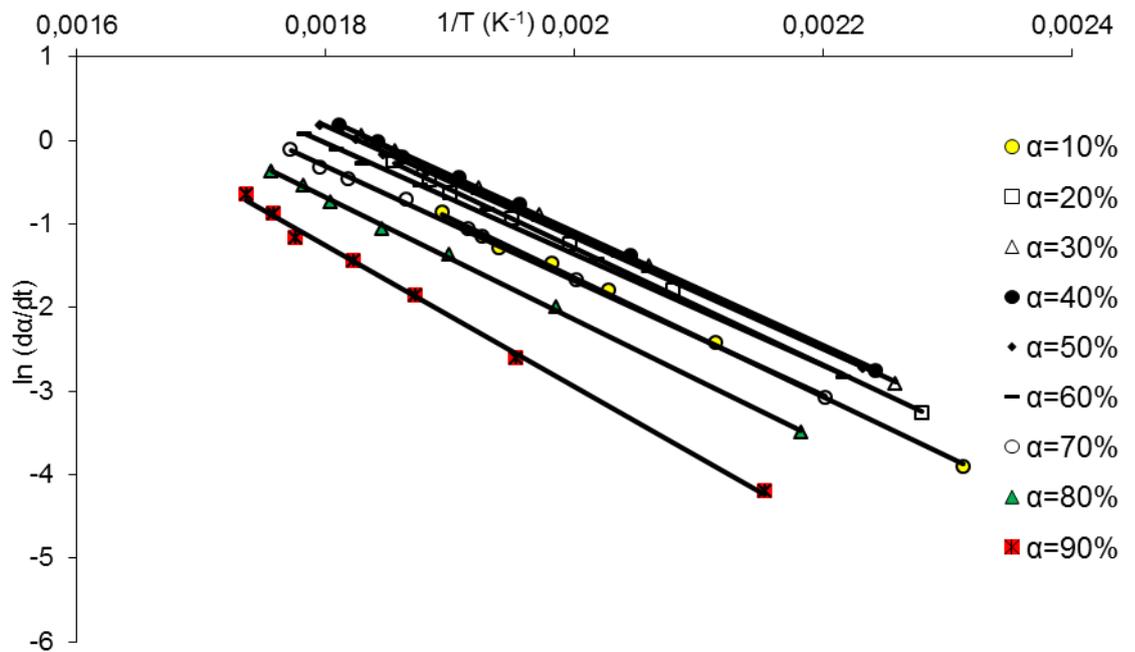
**Figure 3.18** Relation entre  $\ln\left(\frac{q}{T^2}\right)$  et  $1/T$  selon le modèle Vyazovkin pour la résine RTM6

Conversion $\alpha$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Energie d'activation $E_a$ (KJ/mol)	63,98	62,84	61,92	61,79	60,90	60,84	61,43	62,07	63,27
$R^2$	0,999	0,9989	0,9995	0,999	0,9992	0,999	0,9994	0,9994	0,9992

**Tableau 3.9:** Energie d'activation selon le modèle Vyazovkin de la résine RTM6

### 3.1.2.2.3 Modèle de Friedman:

La figure 3.19 présente la relation entre  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  et  $\frac{1}{T}$  selon le modèle de Friedmann. Nous traçons la courbe  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  en fonction  $\frac{1}{T}$  afin d'obtenir l'énergie d'activation pour chaque conversion (tableau 10). La valeur moyenne de l'énergie d'activation selon le modèle de Friedmann est égale à 58,84 KJ/mol.



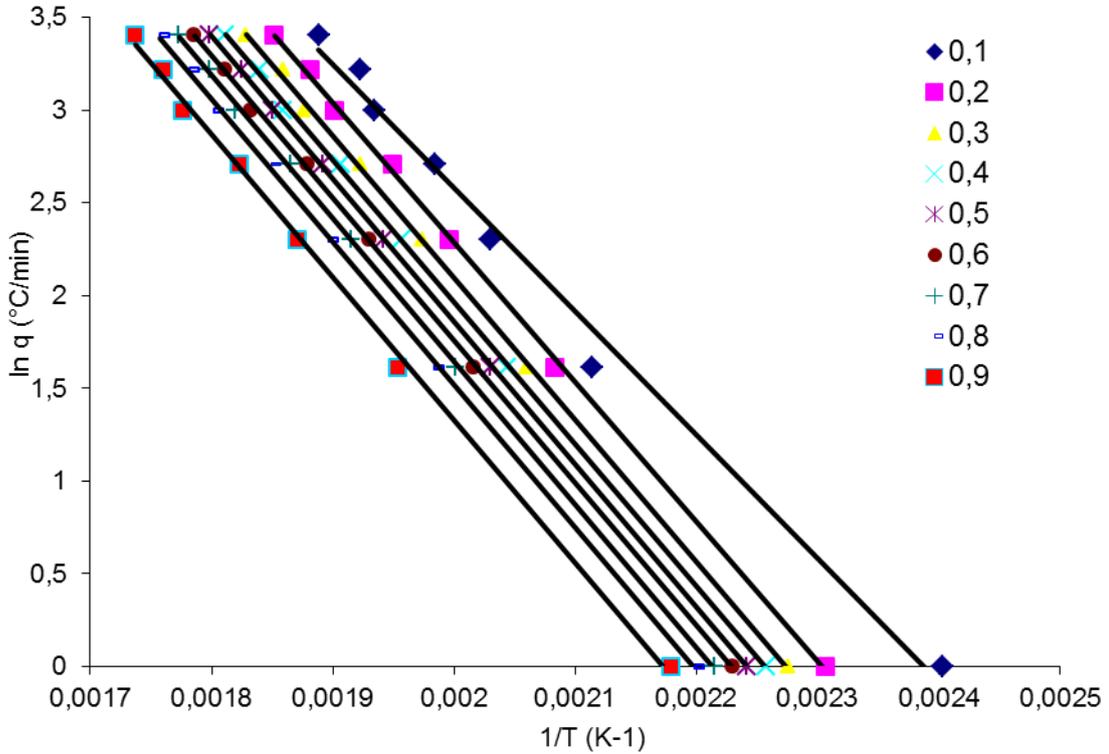
**Figure 3.19** Relation entre  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  et  $\frac{1}{T}$  selon le modèle de Friedmann pour la résine RTM6

Conversion $\alpha$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Energie d'activation Ea(KJ/mol)	59,30	58,27	57,19	56,39	55,52	55,11	57,10	60,65	70,07
$R^2$	0,998	0,999	0,999	0,9993	0,9993	0,9981	0,9992	0,999	0,9975

**Tableau 3.10:** Energie d'activation selon le modèle de Friedmann de la résine RTM6

### 3.1.2.2.4 Modèle isoconversionnel

Les énergies d'activation selon le modèle isoconversionnel sont obtenues en traçant  $\ln q$  en fonction  $1/T$ . Elles sont résumées dans le tableau 3.11, ainsi que leurs coefficients de régression. L'énergie d'activation moyenne est de 62,77 KJ/mol.

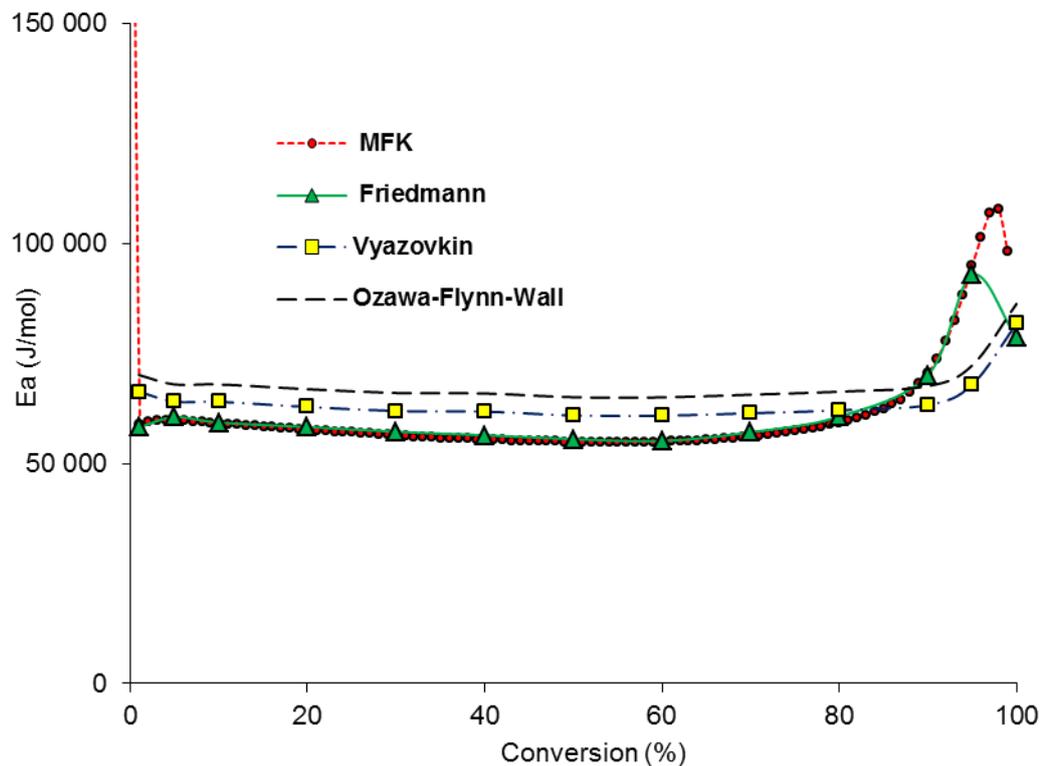


**Figure 3.20** Relation entre  $\ln q$  et  $1/T$  selon le modèle isoconversionnel pour la résine RTM6

Conversion $\alpha$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Energie d'activation Ea(KJ/mol)	55.40	62.6	63.56	63.62	63.98	63.76	64.06	63.98	63.97
$R^2$	0.99	0.9991	0.9993	0.9995	0.9999	0.9995	0.9996	0.9994	0.998

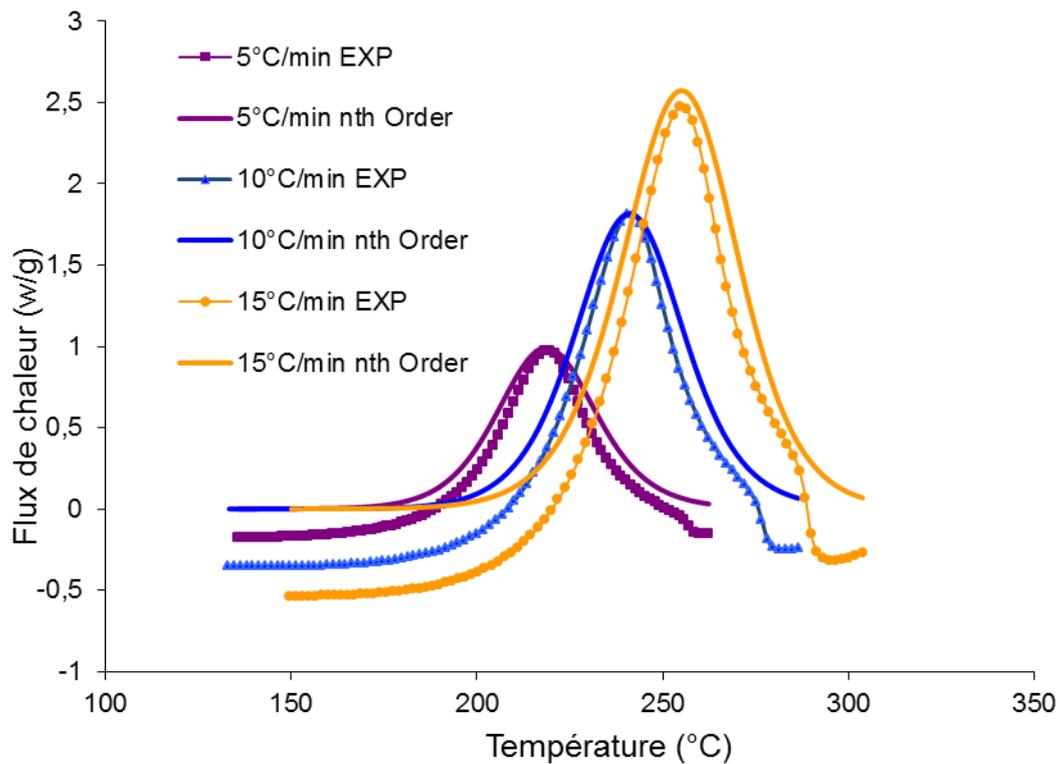
**Tableau 3.11:** Energie d'activation selon le modèle isoconversionnel pour la résine RTM6

La figure 3.21 montre les évolutions de l'énergie d'activation selon les modèles MFK, Frideman, Vyazovkin et Ozawa-Flynn-Wall. Nous constatons une très bonne concordance entre le modèle de Frideman et le modèle MFK.



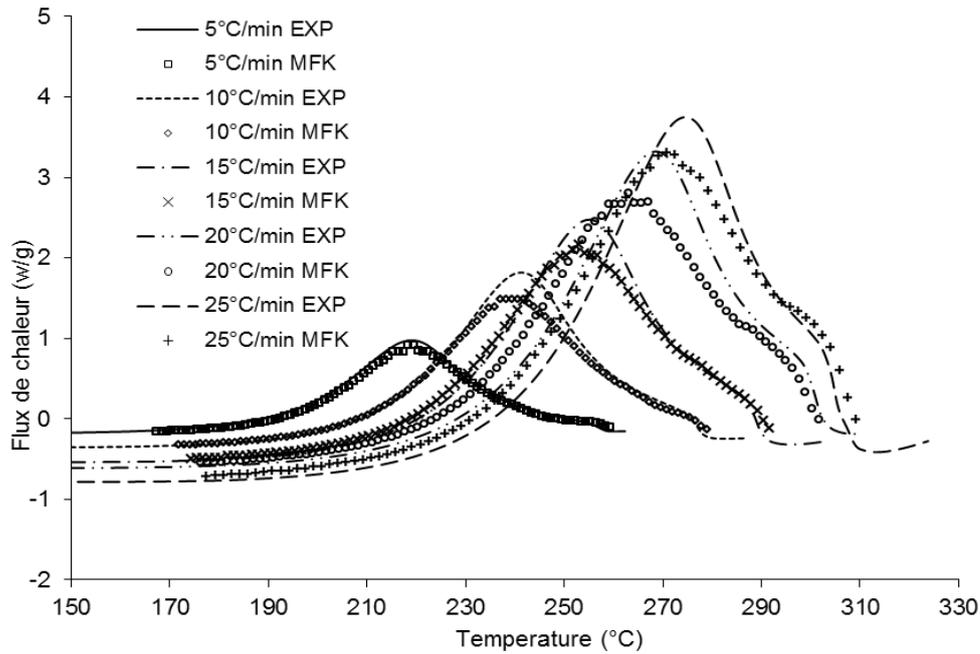
**Figure 3.21** Energie d'activation de la résine RTM6 selon les modèles MFK, Frideman, Vyazovkin et Ozawa-Flynn-Wall

La figure 3.22 représente la comparaison des flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales et du modèle nth order RTM6 aux différentes vitesses de chauffe. Le modèle expérimentale ne peut être expliqué par le modèle d'ordre n.



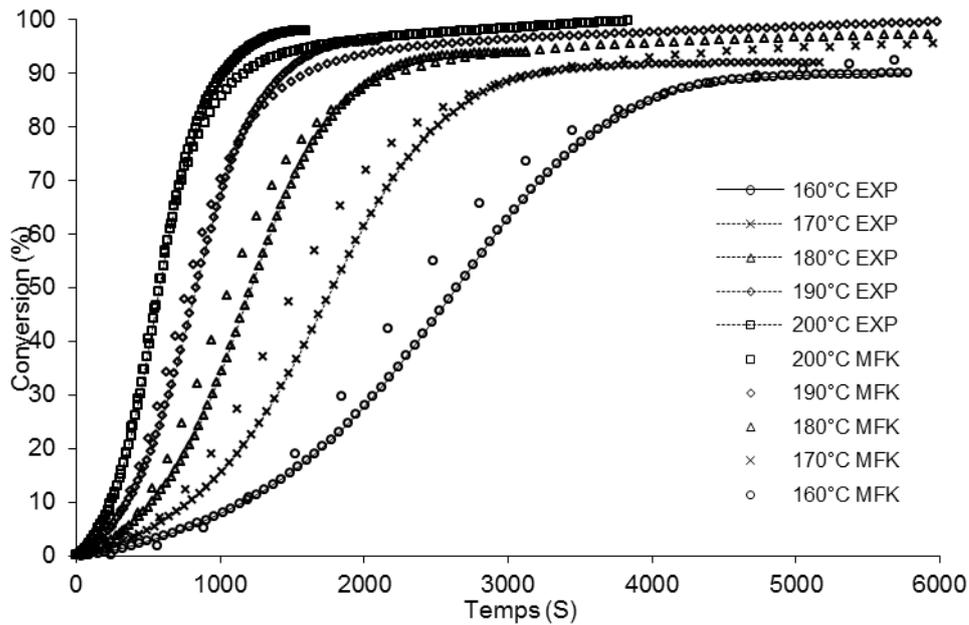
**Figure 3.22** Comparaison des flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales au modèle d'ordre n de la résine RTM6 à différentes vitesses de chauffe

La figure 3.23 montre le flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales et du modèle MFK pour la résine RTM6 à différentes vitesses. Nous remarquons une bonne concordance surtout aux petites vitesses de chauffe entre le modèle MFK et les résultats expérimentaux.



**Figure 3.23** Flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales et du modèle MFK pour la résine RTM6 à différentes vitesses

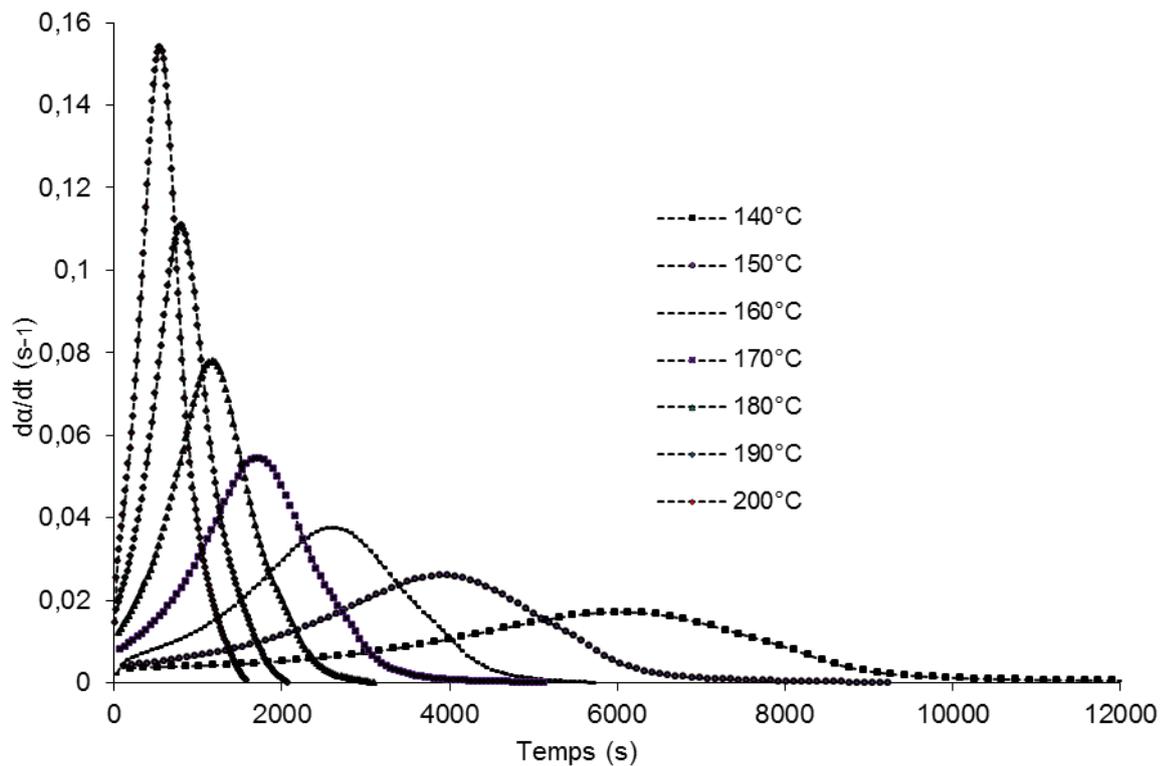
La figure 3.24 montre la conversion pour la réticulation isotherme et prévisions du modèle MFK à différentes températures. Entre une conversion de 5 et 85% et à des températures de 200 et 190°C le modèle de Frideman est en bon concordance avec le les résultats expérimentaux.



**Figure 3.24** Comparaison de la conversion en fonction du temps des données expérimentales et du modèle MFK pour la résine RTM6 à différentes températures

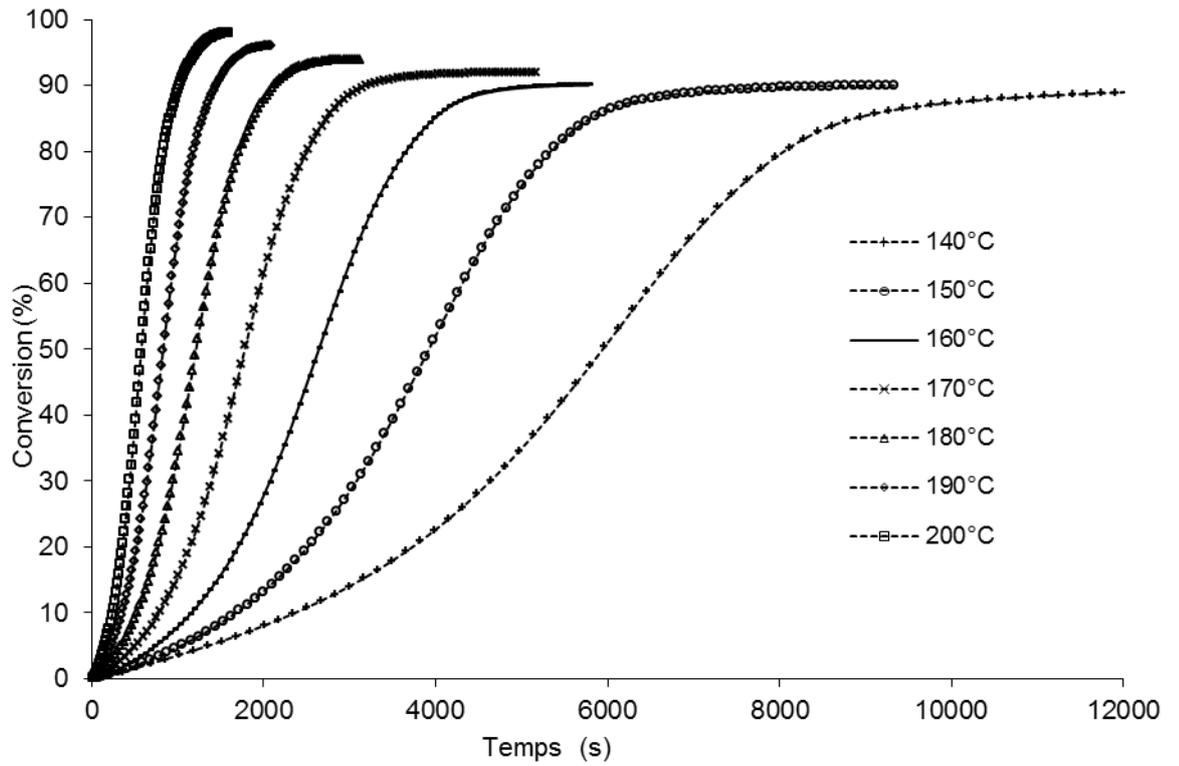
### 3.1.3 Suivi de la cinétique en conditions isothermes de la résine RTM6

Le flux thermique est mesuré à différentes températures : 140°C ; 150°C ; 160°C ; 170°C ; 180°C ; 190°C et 200°C. La figure 3.25 présente la vitesse de réaction lors de la réticulation en fonction du temps à différentes températures. On note un déplacement du pic vers les hautes températures. La réaction est d'autant plus rapide lorsque la température est élevée.

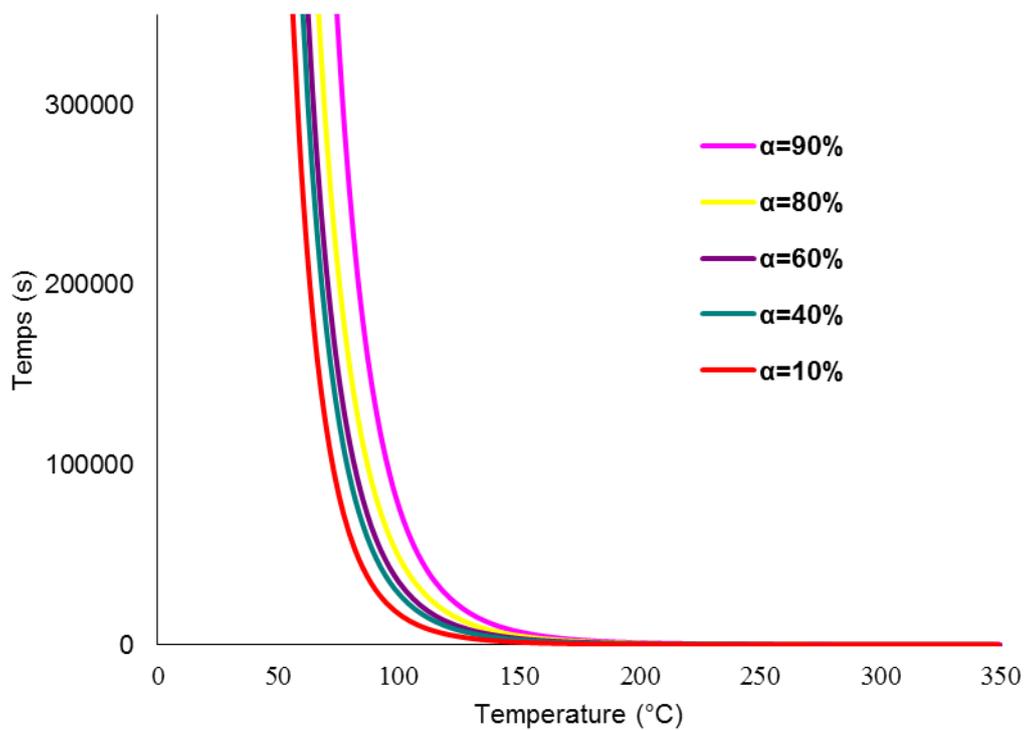


**Figure 3.25** Vitesse de réaction lors de la réticulation en fonction du temps à différentes températures de la résine RTM6

La figure 3.26 présente la conversion pendant la réticulation isotherme à différentes températures. Les températures élevées favorisent en peu de temps les grandes conversions. La figure 3.27 regroupe les courbes simulées d'isoconversion temps en fonction de la température de la résine RTM6 pour les conversions 10, 40, 60, 80 et 90%.



**Figure 3.26** Conversion pendant la réticulation isotherme à différentes températures de la résine RTM6



**Figure 3.27** Courbe simulée d'Isoconversion temps en fonction de la température de la résine RTM6

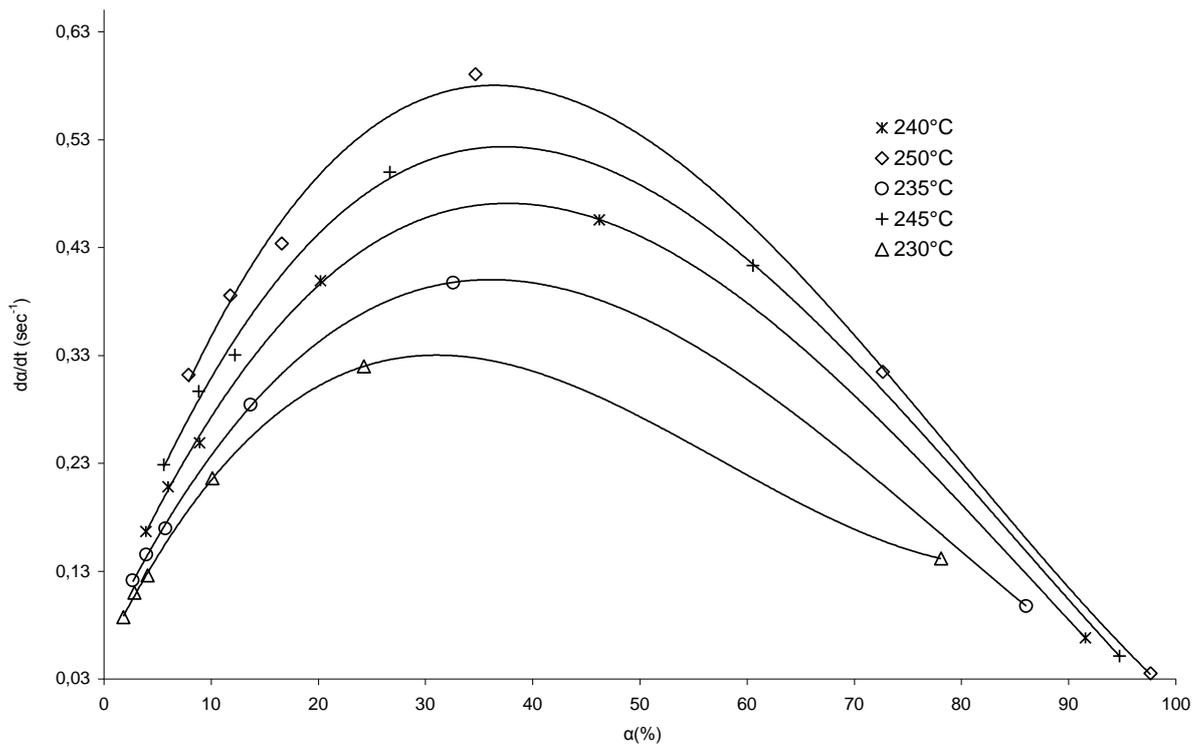
### 3.1.4 Modèle de Bailleul pour la résine RTM6

Ce modèle [40] repose sur l'hypothèse de séparation de variable, sa vitesse de réaction s'écrit donc :

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T).G(\alpha)$$

Pour ce modèle on doit déterminer  $K(T)$  et  $G(\alpha)$ .

Pour la détermination de  $K(T)$ , nous traçons les variations de  $\frac{d\alpha}{dt}$  en fonction du degré d'avancement pour différentes isothermes, on obtient un réseau de courbes représenté sur la figure 3.28. Pour tracer ces courbes on choisit une température et on prend les valeurs correspondantes de  $\alpha$  et  $\frac{d\alpha}{dt}$  expérimentale pour les vitesses de chauffages à 5, 10, 15, 20, 25 et 30°C. Ces six points sont ajustés par une courbe de nature polynomiale. On a choisi de tracer les cinétiques pour les températures suivantes : 230, 235, 240, 245 and 250°C.



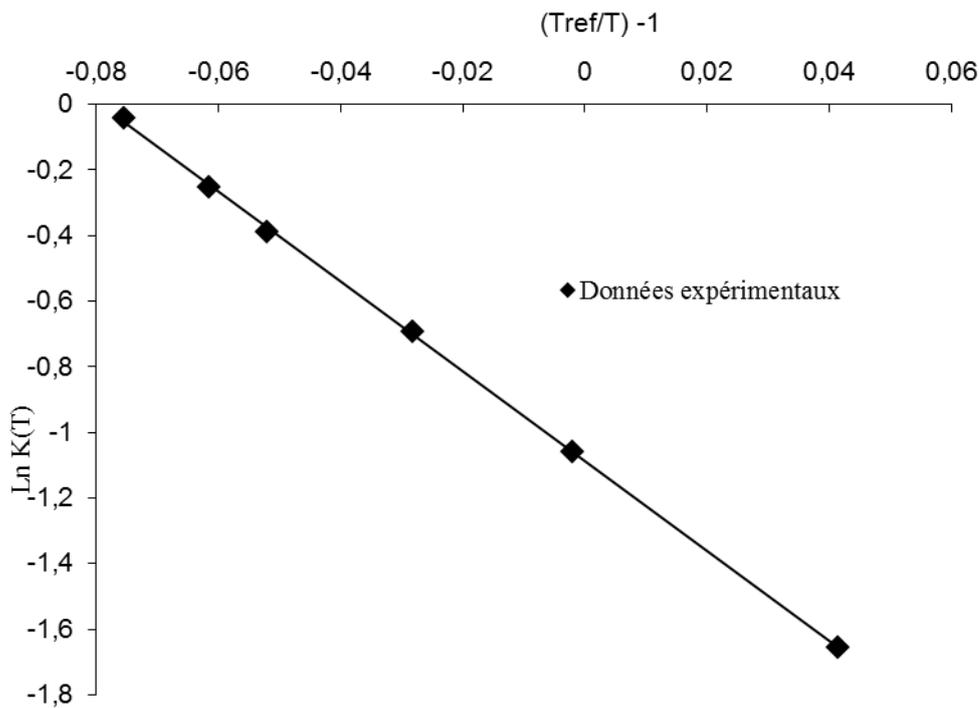
**Figure 3.28** Vitesse de réaction en fonction de  $\alpha$  pour différentes isothermes de la résine RTM6

Toutes les courbes passent par un seul maximum pour un degré d'avancement  $\alpha^* = 0.27$ . Alors on peut normaliser la fonction  $G(\alpha)$  à 1 pour  $\alpha = \alpha^*$ . Chacun des points maximum des courbes de la figure 3.29 donne des points pour la détermination de la fonction  $K(T)$  car  $\frac{d\alpha}{dt} = K(T)$  seulement pour  $\alpha = \alpha^*$ .

$K(T)$  est de type Arrhenius et s'écrit de de la manière suivante :

$$K(T) = K_{réf} \cdot \exp\left(-A\left(\frac{T_{Réf}}{T} - 1\right)\right)$$

On trace le  $\ln K(T)$  en fonction de  $\left(\frac{T_{Réf}}{T} - 1\right)$  pour  $\alpha = \alpha^*$ .



**Figure 3.29**  $\ln K(T)$  en fonction de  $\left(\frac{T_{Réf}}{T} - 1\right)$  : modèle de Bailleul

$T_{Réf} = 503 \text{ K}$
$K_{Réf} = 0,337 \text{ (1/s)}$
$A = 13,69$

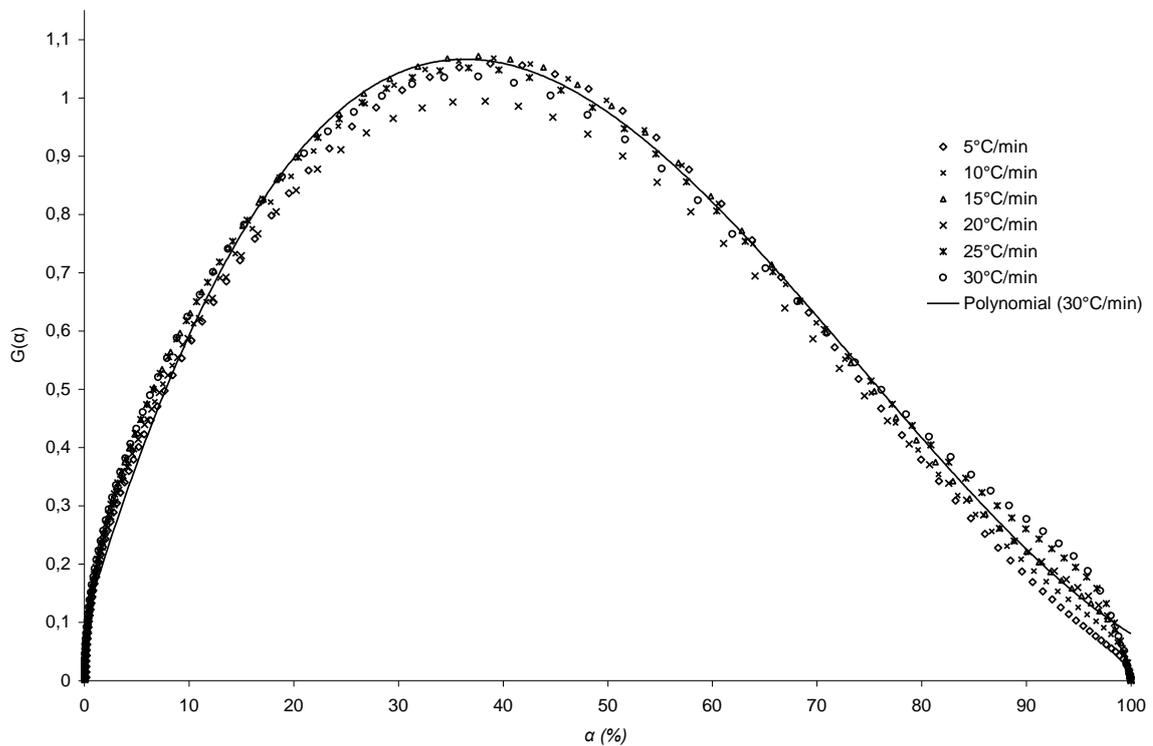
**Tableau 3.12.** Paramètres de la fonction  $K(T)$  : modèle de Bailleul

Pour la détermination de  $G(\alpha)$ , pour chaque cycle on a les enregistrements : avancement, temps, température. En divisant la vitesse par  $K(T)$  on obtient la fonction  $G(\alpha)$  pour chaque degré d'avancement. La fonction  $G$  présentée sur la figure 3.30. Les valeurs de  $G(\alpha)$  peuvent être approchées par un polynôme de degré 3 et les résultats de la caractérisation sont présentés dans le tableau 3.13:

$$G(\alpha) = \sum_{i=0}^{i=3} b_i \times \alpha^i$$

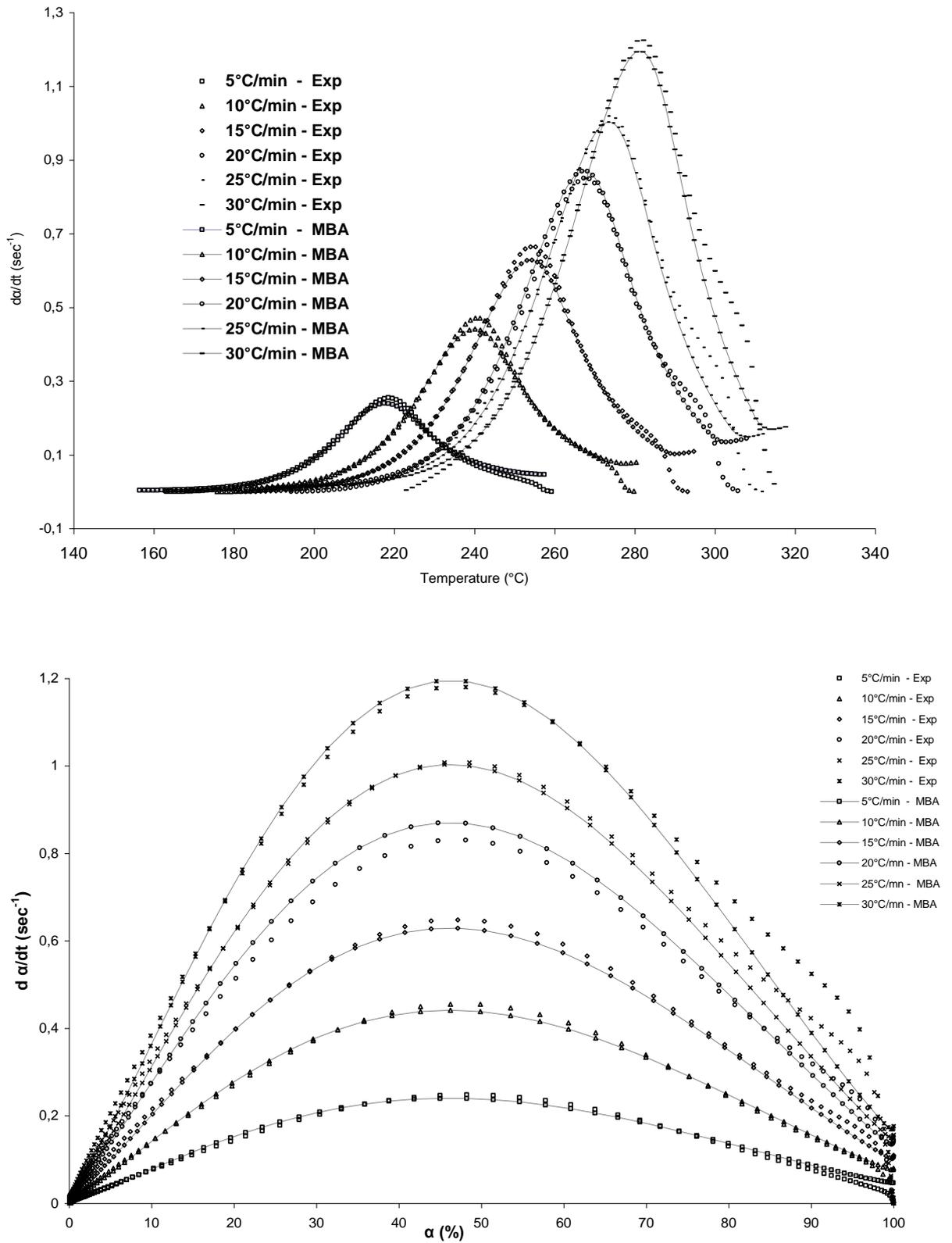
$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$
0.0984	0.0597	- 0.0011	5 E-06

**Tableau 3.13** : Coefficients du polynôme d'ordre 3



**Figure 3.30**  $G(\alpha)$  en fonction de  $\alpha$  : modèle de Bailleul

La figure 3.31 montre la comparaison du modèle de Bailleul aux données expérimentales. Nous constatons une bonne concordance du modèle avec les données expérimentales.



**Figure 3.31** Comparaison du modèle de Bailleul aux données expérimentales de la résine RTM6

### 3.1.5 Equation de Dibenedetto

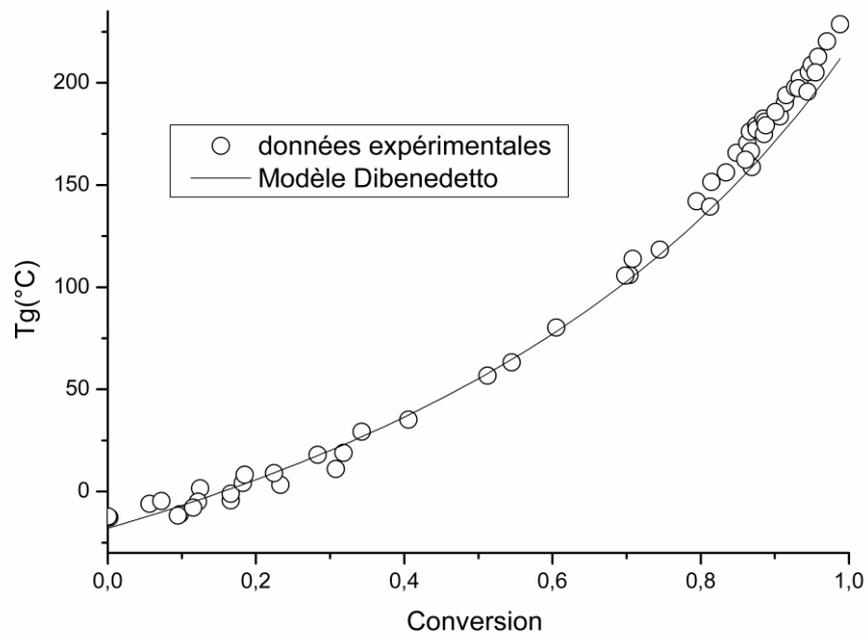
La valeur de  $T_g$  est prise au cours de la seconde rampe de  $-50^\circ\text{C}$  à  $330^\circ\text{C}$  à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . l'exothermie résiduel  $\Delta H_r$  est également enregistré lors de cette rampe. L'équation la plus utilisé reliant la température de transition vitreuse à la conversion est celle de Dibenedetto [51] :

$$T_g = T_{g0} + \frac{(T_{g\infty} - T_{g0})\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha}$$

$\lambda$  est un paramètre dépendant du système étudié et sa valeur est comprise entre 0 et 1. Ce paramètre est théoriquement égal au rapport entre la capacité calorifique du réseau réticulé à 100% (état vitreux) et la capacité calorifique du prépolymère (état caoutchoutique).

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}}$$

Le logiciel Origin.9.1 a été utilisé pour le lissage de l'équation de Dibenedetto sur les données expérimentales. La figure 3.32 représente la température de transition vitreuse en fonction du degré d'avancement de la réaction de réticulation et le tableau 13 un récapitulatif des paramètres obtenus de  $T_g$  .



**Figure 3.32** Lissage de l'équation de Dibeneditto sur les données expérimentales

$T_{g0}$	-18.02°C
$T_{g\infty}$	218 °C
$\lambda$	0,45

**Tableau 3.14** Paramètres calculés de  $T_g$  : modèle de Dibeneditto

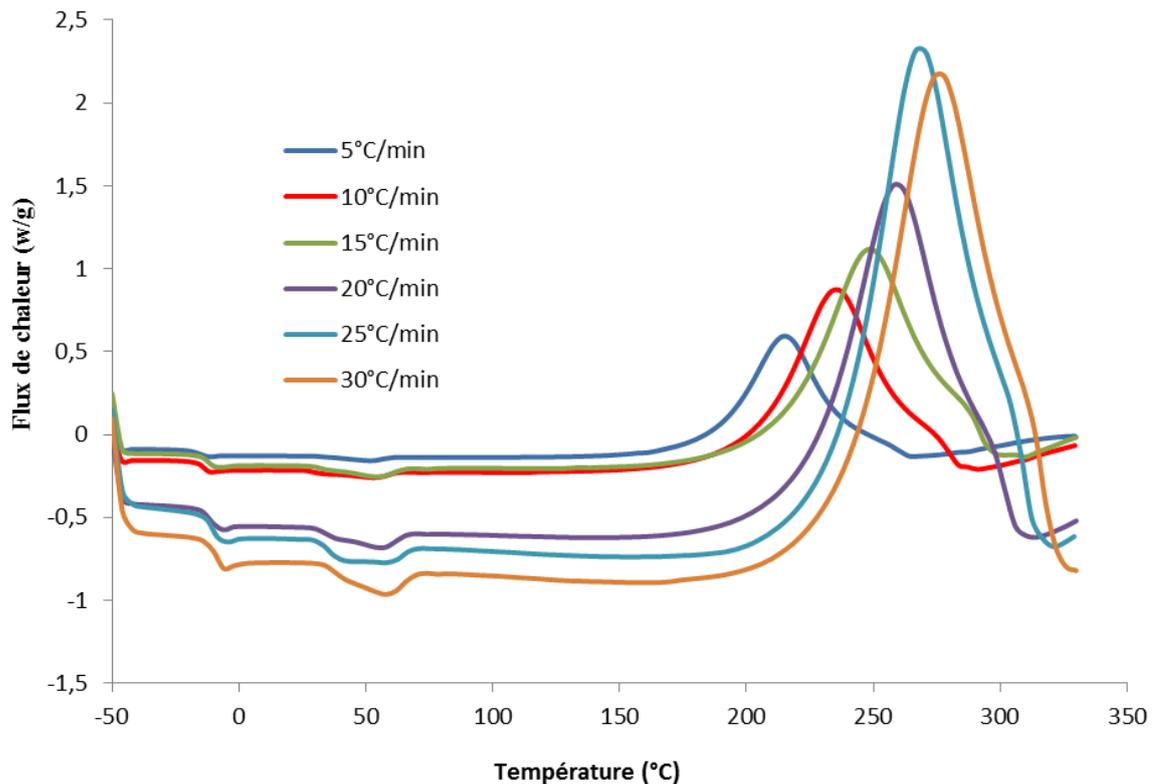
X.A. Aduriz et al [52] ont obtenus pour une résine RTM6 les paramètres indiqués ci-dessous :

$T_{g0}$	-15°C
$T_{g\infty}$	220,6 °C
$\lambda$	0,2784

### 3.1.6 Cinétique de réticulation en mode dynamique du préimprégné-RTM6

Une série de balayages en température est réalisée dans l'air de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $330^{\circ}\text{C}$  avec différentes vitesses d'échauffement :  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

La figure 3.33 présente l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température aux différentes vitesses de chauffe.



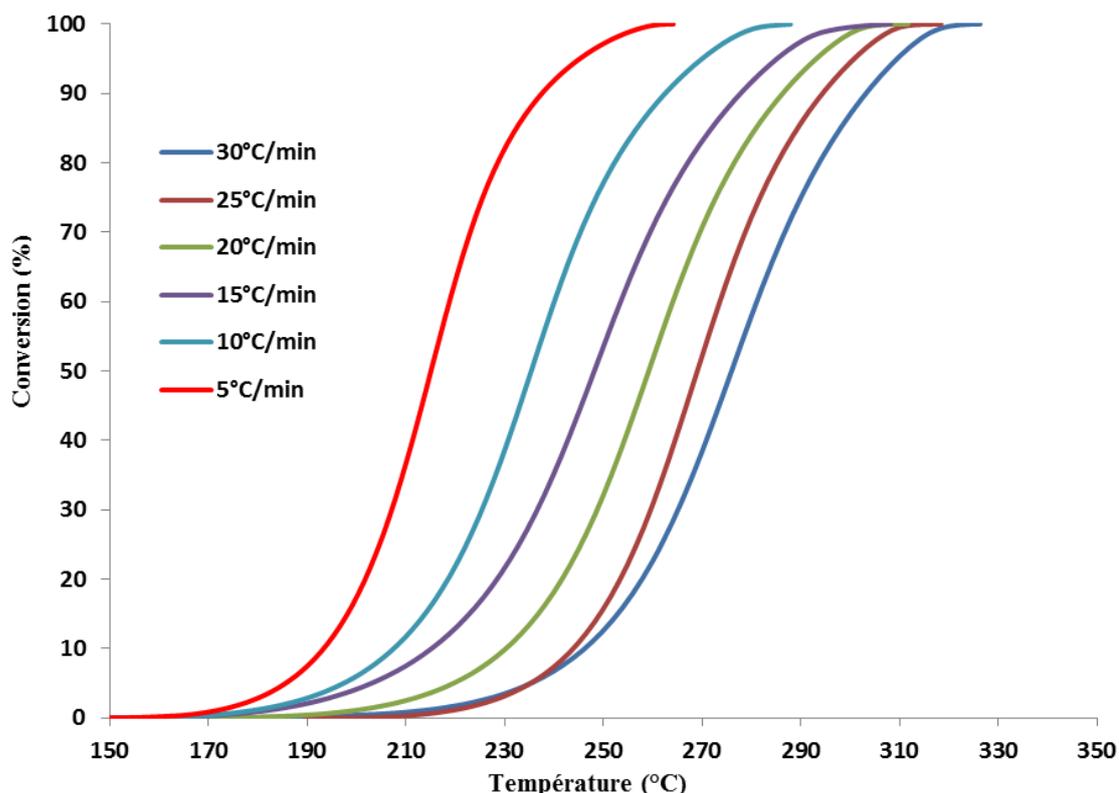
**Figure 3.33** Flux de chaleur en fonction de la température du préimprégné-RTM6 aux différentes vitesses de chauffe

Le tableau 3.15 présente les valeurs des caractéristiques de réaction de réticulation à du préimprégné-RTM6 à différentes vitesses de chauffe. La valeur moyenne de l'enthalpie de réaction de réticulation est de  $290,35 \text{ J/g}$

q (°C/min)	$\Delta H_r$ (J/g)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>Fin</sub> (°C)
5	275,12 ± 2	215,68 ± 1	143,24 ± 1	263,67 ± 1
10	274,98 ± 2	236,30 ± 1	145,76 ± 1	286,90 ± 1
15	256,44 ± 2	249,53 ± 1	127,16 ± 1	305,16 ± 1
20	300,97 ± 2	260,73 ± 1	137,18 ± 1	311,09 ± 1
25	350,69 ± 2	270,59 ± 1	154,21 ± 1	320,26 ± 1
30	283,90 ± 2	278,12 ± 1	179,79 ± 1	326,16 ± 1

**Tableau 3.15** Caractéristiques de la réticulation du préimprégné-RTM6 évaluées à partir des courbes de DSC

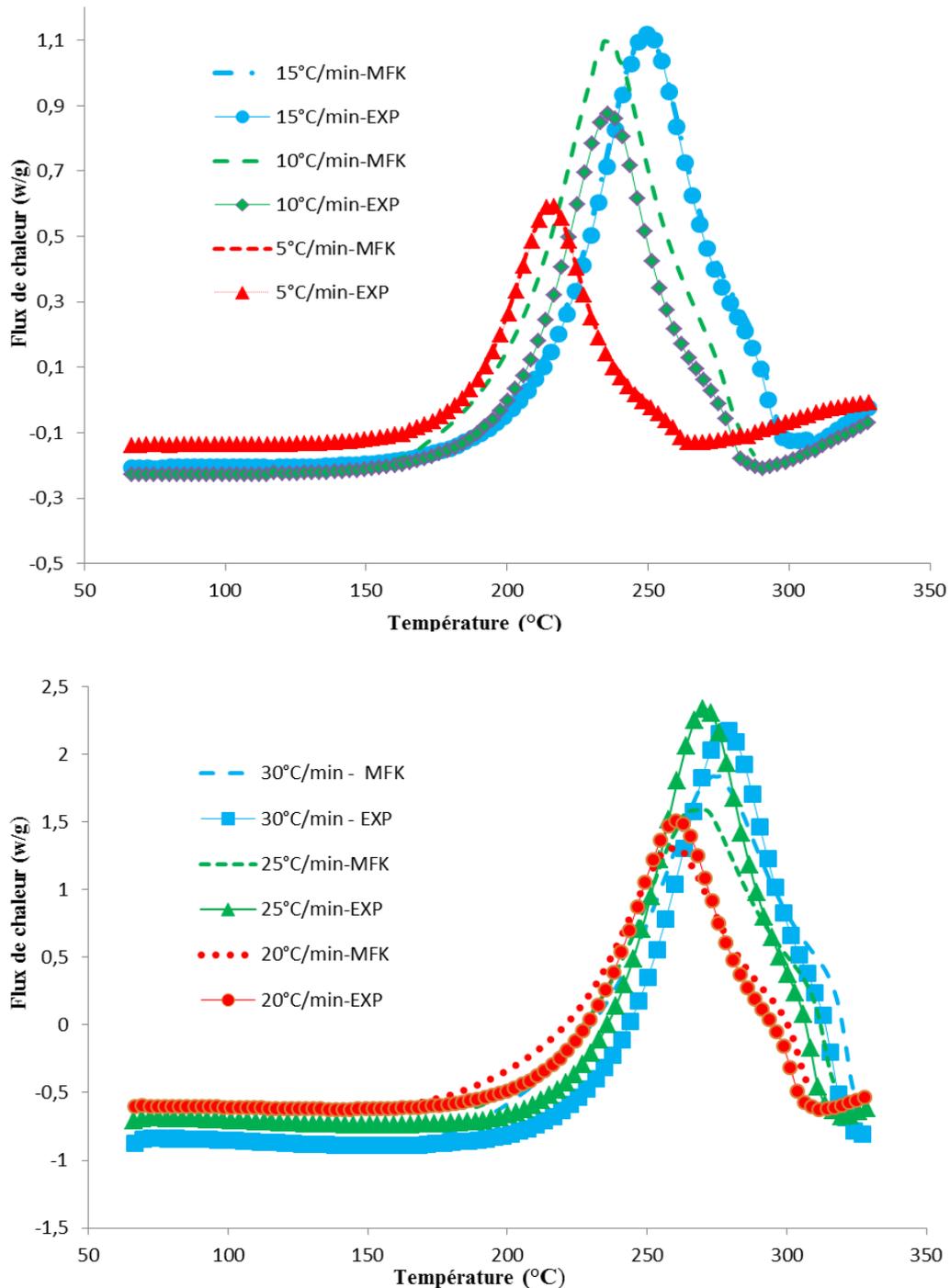
La figure 3.34 présente l'évolution de la conversion lors de la réticulation du préimprégné-RTM6 en balayage dynamique à différents vitesses de chauffes. Le degré d'avancement de la réaction augmente avec l'élévation de la température.



**Figure 3.34** Conversion lors de la réticulation du préimprégné-RTM6 en balayage dynamique à différentes vitesses de chauffe

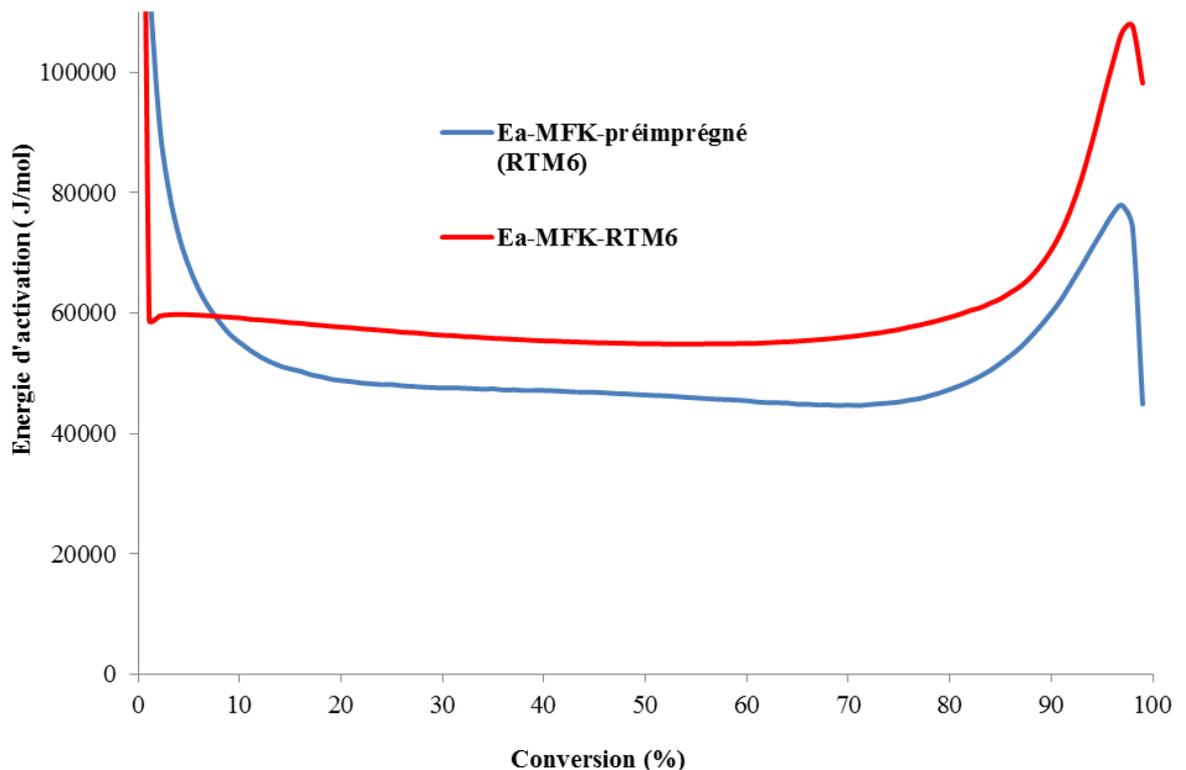
### 3.1.6.1 Cinétique sans modèle (MFK) du préimprégné-RTM6

La figure 3.35 montre le flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales et du modèle MFK pour le préimprégné-RTM6 à différentes vitesses. Une bonne concordance est observée entre les résultats expérimentaux et le modèle MFK.



**Figure 3.35** Flux de chaleur en fonction de la température des données expérimentales et du modèle MFK pour le préimprégné-RTM6 à différentes vitesses

La figure 3.36 présente les évolutions de l'énergie d'activation selon les modèles MFK pour la résine RTM6 et le préimprégné-RTM6. L'énergie d'activation du préimprégné-RTM6 est inférieure à celle de la résine RTM6 a cause de la présence des fibres de carbone.



**Figure 3.36** Energie d'activation selon les modèles MFK pour la résine RTM6 et le préimprégné-RTM6.

L'étude par calorimétrie dynamique à balayage de la résine RTM6 et du préimprégné-RTM6 a donné les résultats résumés dans le tableau 3.16 :

	Résine RTM6	Préimprégné-RTM6
$\Delta H(\text{réaction})$ J/g	425,21	290,35
Ea (moyenne) KJ/mol	58,84	~ 46 ( figure 33)

**Tableau 3.16.** Chaleur de réaction et énergie d'activation de la résine RTM6 et du préimprégné-RTM6

les résultats montrent bien l'influence de la présence des fibres de carbone sur la cinétique de réticulation des deux matériaux. Les fibres de carbone imposent des restrictions sur la mobilité des espèces réactives [13].

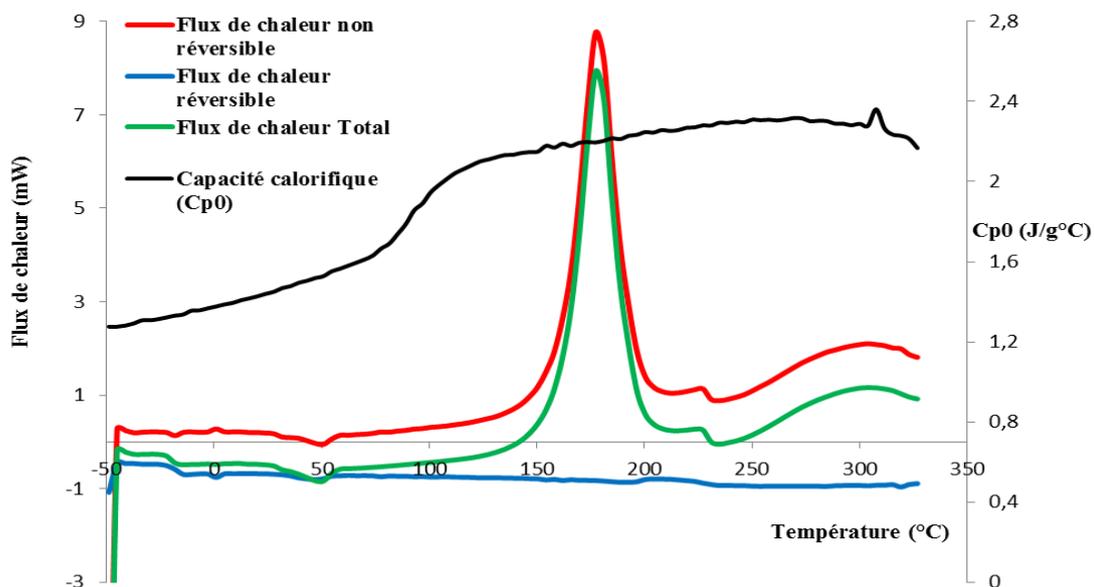
### **3.1.7 Cinétique de réticulation par TMDSC**

Les conditions de la méthode TOPEM pour cette expérience sont : un échantillon de masse à peu près 22 mg, une vitesse de chauffe de  $1\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , l'amplitude de la température de l'impulsion  $\pm 0,1\text{ K}$ , l'intervalle du temps de commutation pour la limitation de la durée des impulsions est de 15- 30 s.

La méthode permet la séparation des phénomènes dépendant à la fois de la température et du temps. Elle consiste à superposer les expériences isothermes ou dynamiques avec des séries d'impulsions aléatoires de température de différentes durées. La technique nous permet d'obtenir la capacité thermique quasi statique  $C_{p0}$  et la capacité thermique complexe.

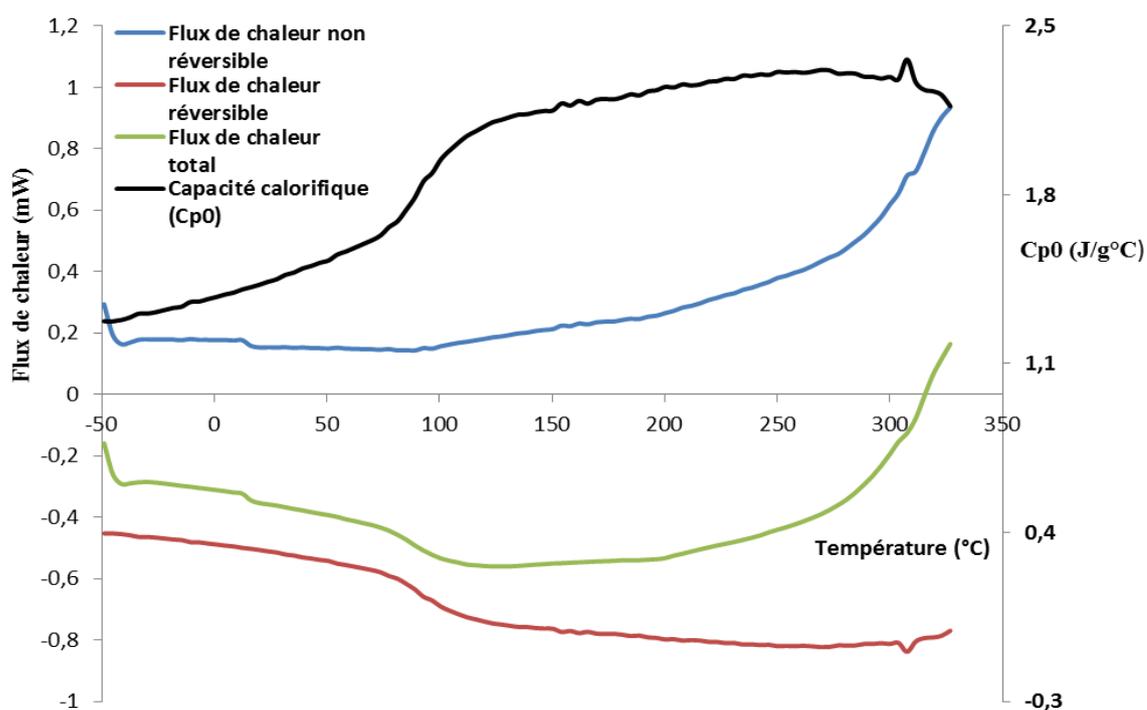
#### **3.1.7.1 TOPEM pour la résine RTM6**

La figure 3.37 présente le flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température pour un premier passage de l'échantillon de  $-50$  à  $330^{\circ}\text{C}$  et à une vitesse de chauffe de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

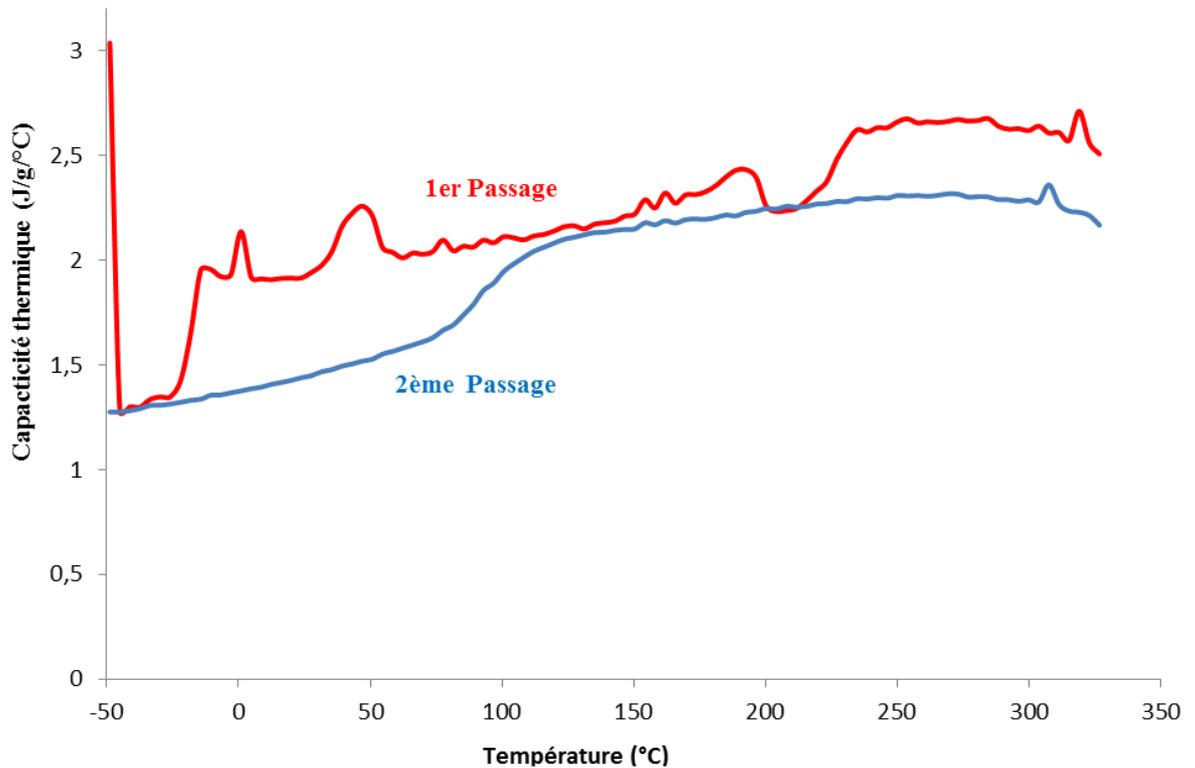


**Figure 3.37** Flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température (1<sup>ème</sup> passage)

La figure 3.38 présente le flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température pour un deuxième passage de l'échantillon de -50 à 330°C et à une vitesse de chauffe de 1°C/min.



**Figure 3.38** Flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température (2<sup>ème</sup> passage)

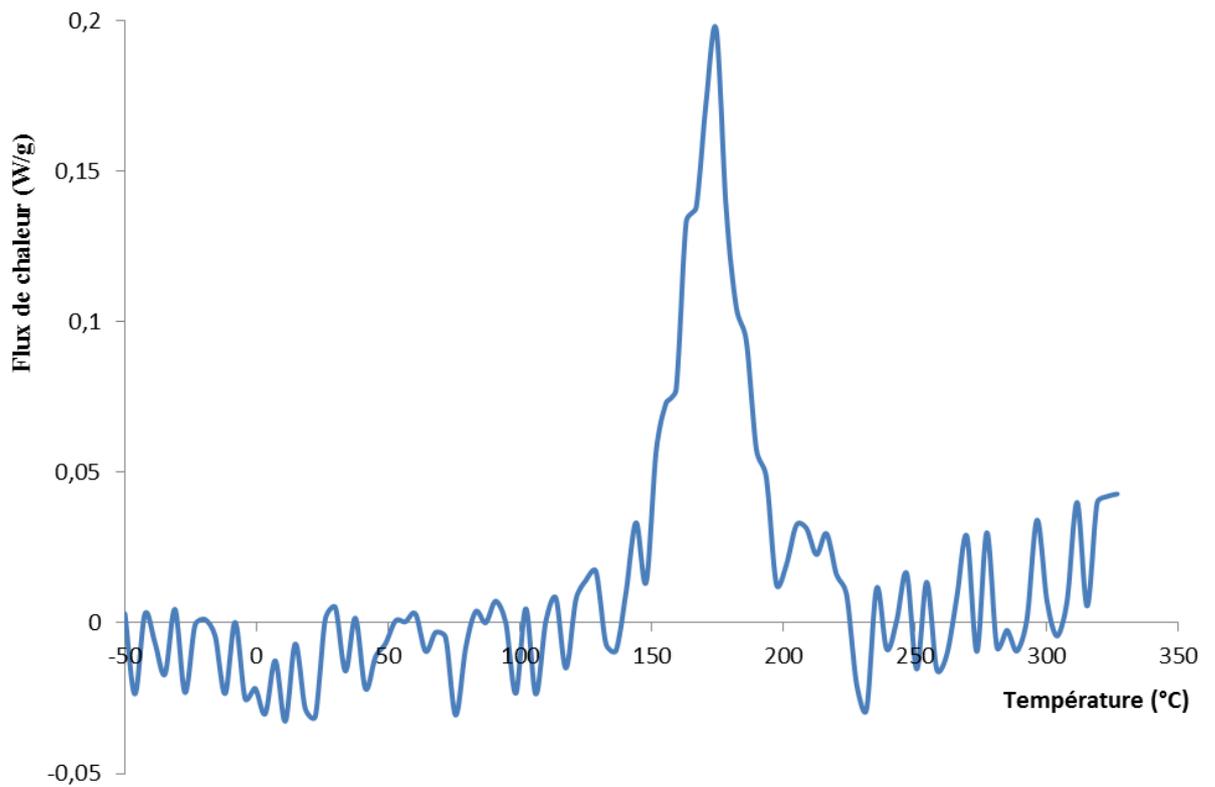


**Figure 3.39** Comparaison entre la capacité thermique ( $C_{p0}$ ) du premier et deuxième passage en fonction de la température

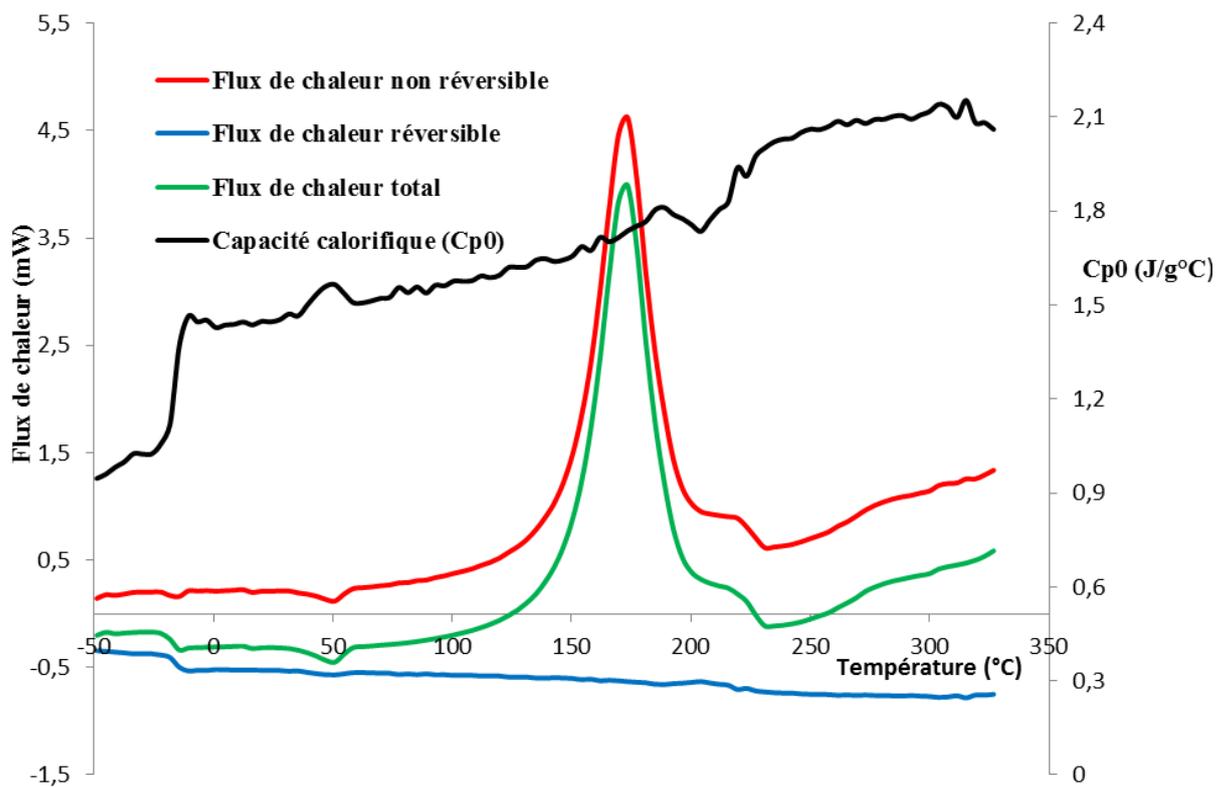
La figure 3.39 présente la comparaison entre la capacité thermique ( $C_{p0}$ ) du premier et deuxième passage en fonction de la température en fonction de la température. Comme montré sur la courbe les valeurs de la capacité thermique quasi statique au 2<sup>ème</sup> passage sont inférieures à celle du 1<sup>er</sup> passage à cause de la vitrification du système.

### 3.1.7.2 TOPEM du préimprégné-RTM6

La figures 3.40 et 3.41 présentent les flux de chaleur, flux de chaleur irréversible, flux de chaleur réversible et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température pour un premier passage de l'échantillon de -50 à 330°C et à une vitesse de chauffe de 1°C/min.

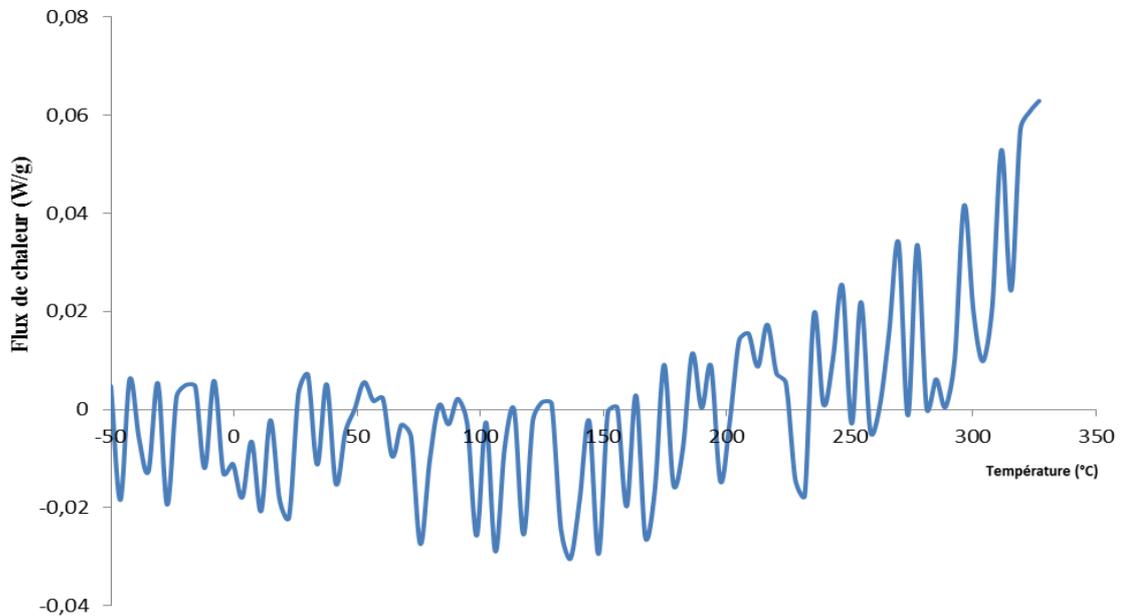


**Figure 3.40** Flux de chaleur en fonction de la température du préimprégné lors du 1<sup>er</sup> passage

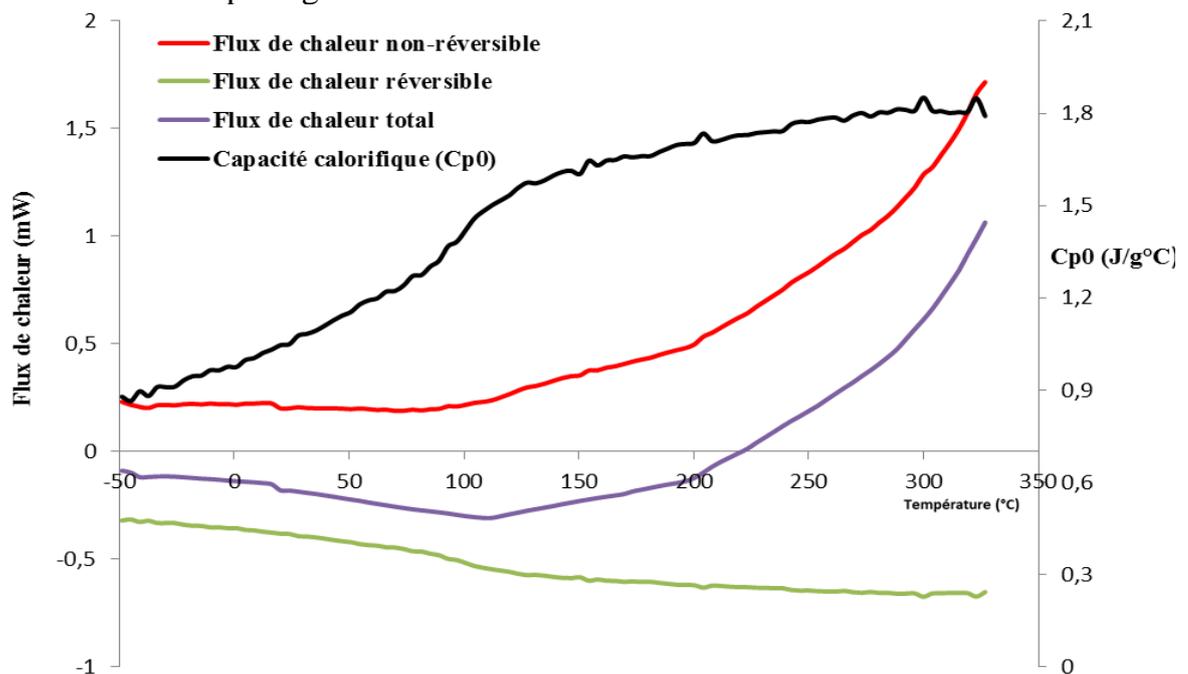


**Figure 3.41** Flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température (1<sup>ème</sup> passage) du préimprégné

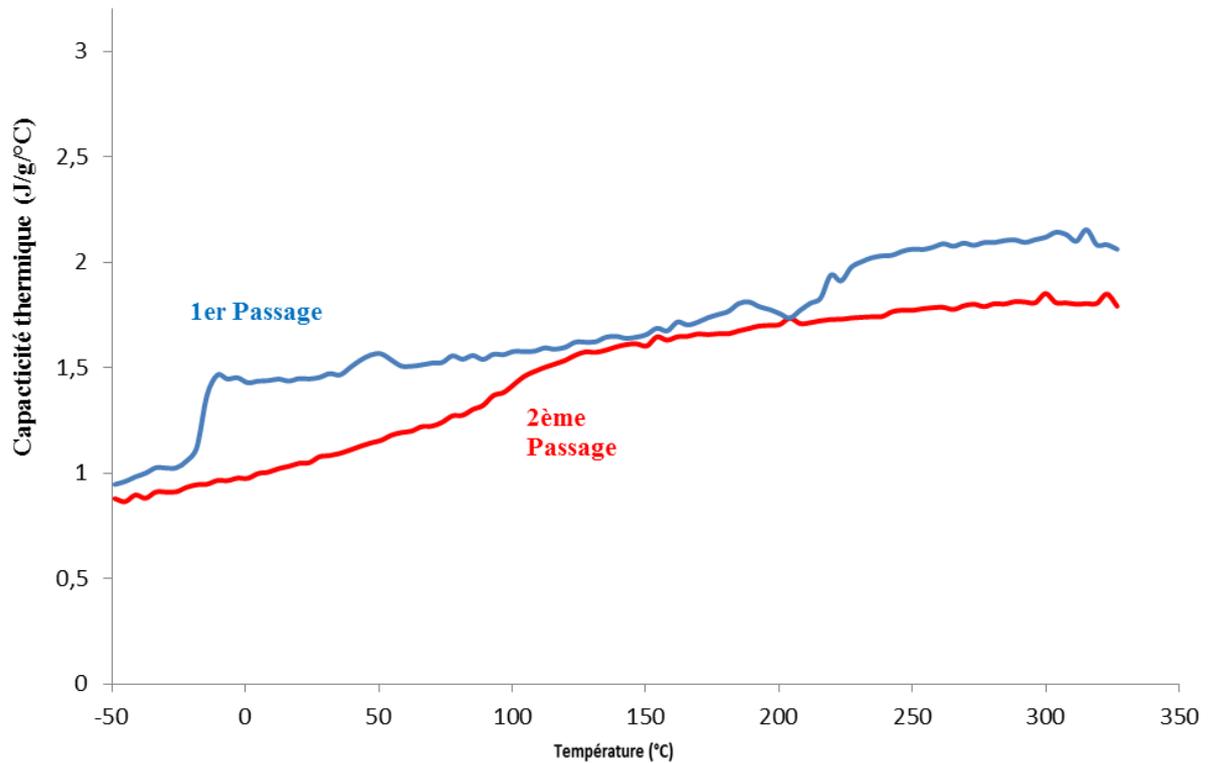
La figures 3.42 et 3.43 présentent les flux de chaleur, flux de chaleur irréversible, flux de chaleur réversible et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la température pour un deuxième premier passage de l'échantillon de -50 à 330°C et à une vitesse de chauffe de 1°C/min.



**Figure 3.42** Flux de chaleur en fonction de la température du préimprégné au 2<sup>ème</sup> passage



**Figure 3.43** Flux de chaleur et capacité thermique ( $C_{p0}$ ) en fonction de la Température du préimprégné au 2<sup>ème</sup> passage

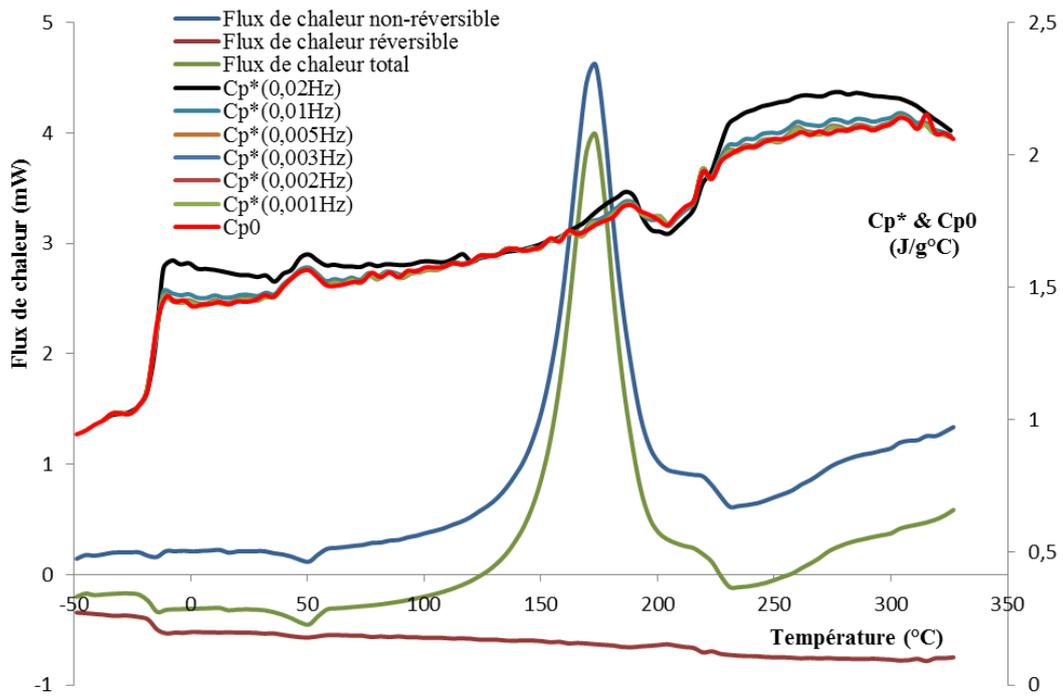


**Figure 3.44** Comparaison entre la capacité thermique ( $C_{p0}$ ) du premier et deuxième passage du préimprégné en fonction de la température

La figure 3.44 présente la comparaison de la capacité calorifique  $C_{p0}$  du préimprégné-RTM6 au premier et deuxième passage. La diminution de  $C_{p0}$  au deuxième passage est expliquée par la vitrification du système au cours de la polymérisation.

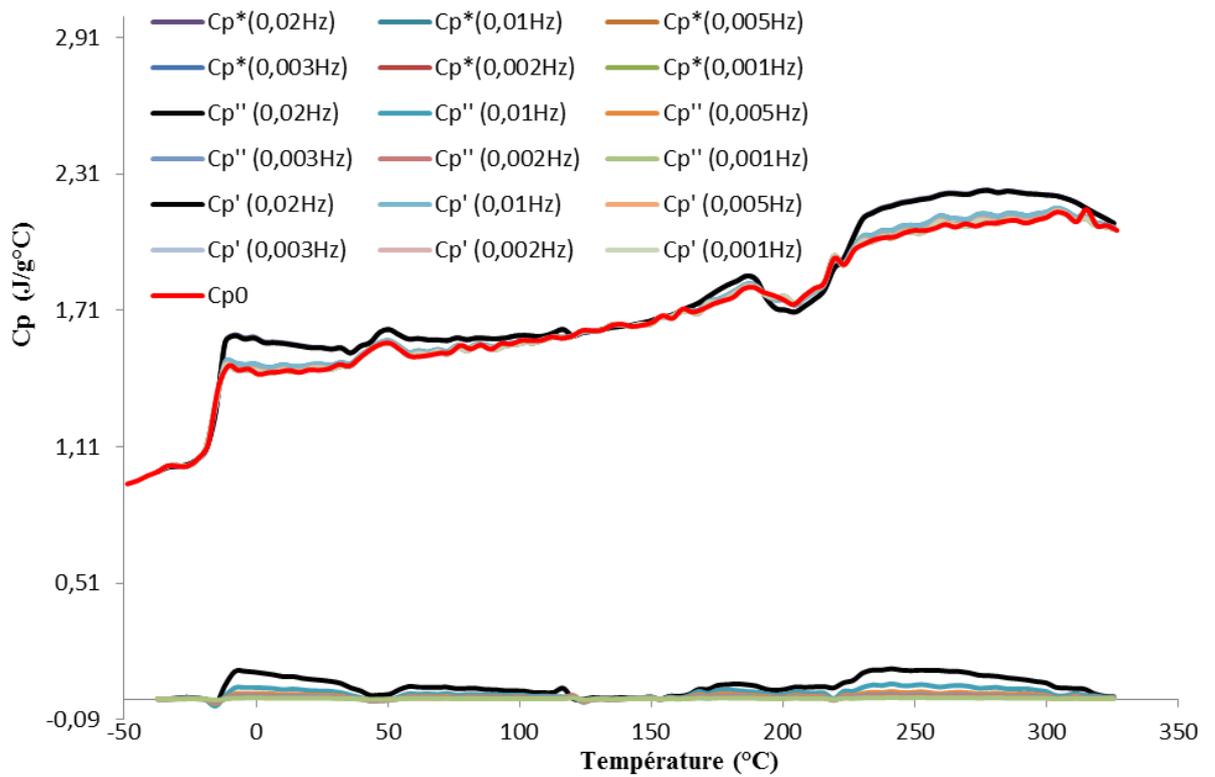
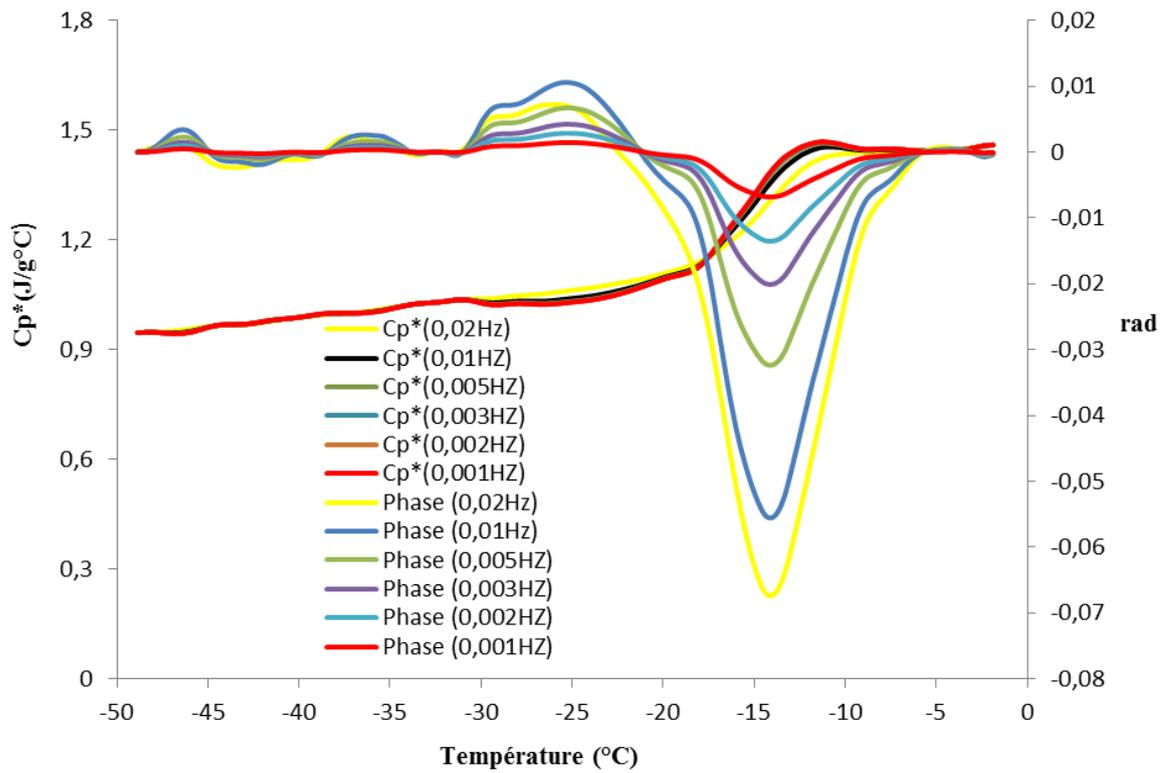
### 3.1.7.3 Topem ( $C_p$ complexe du préimprégné – RTM6)

La figure 3.45 présente le flux de chaleur, capacité thermique complexe,  $C_{p0}$  du préimprégné-RTM6 en fonction de la température.



**Figure 3.45** Flux de chaleur, capacité thermique complexe,  $Cp_0$  du préimprégné-RTM6 en fonction de la température.

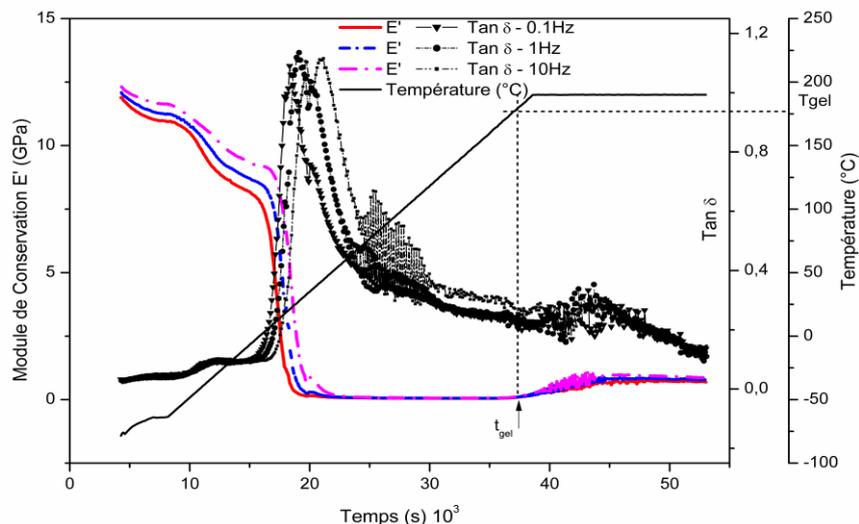
La figure 3.46 présente la capacité thermique complexe et la phase du préimprégné-RTM6 en fonction de la température. La valeur de la transition vitreuse  $T_{g0}$  est égale à  $-14,38\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 3.46** Capacité thermique complexe et la phase du préimprégné-RTM6 en fonction de la température

### 3.2 Analyse mécanique dynamique de l'Hextool M61

La figure 3.47 montre le module de conservation  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de la température et du temps pendant la réaction de réticulation (cuisson) du pré-imprégné. Le cycle de cuisson à température progressive a un processus isotherme. Tout d'abord, la température est élevée de  $-20$  à  $190$  °C à  $0,5$  °C.min<sup>-1</sup> puis maintenue à  $190$  °C pendant environ 2 heures. Une chute significative du module de conservation  $E'$  se produit à partir de  $4,1$  °C et dure jusqu'à  $40$  °C à  $1$  Hz lorsque la température augmente. Cette diminution est associée à un pic de  $\tan \delta$  et un maximum se produit au point d'inflexion de la courbe du module ( $15$  °C à  $1$  Hz). Ce processus de relaxation est associé à l' $\alpha$ -relaxation de la matrice non polymérisée (conversion nulle) associée à la transition vitreuse ( $T_{g0}$ ). Le module complexe est pratiquement constant, l'écoulement de la résine devient négligeable, des vides sont piégés et un rétrécissement chimique de la résine se produit. Dans le cas du système composite, le point de gélification peut être déterminé par le début de l'augmentation du module de conservation  $E'$ . Le début de l'augmentation rapide du module peut être attribué au seuil de formation du réseau et peut être assimilé au temps de la gélification.



**Figure 3.47** Module de Conservation  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction du temps lors de la réticulation à  $0,5$  °C/min

### 3.3 Couplage de l'analyse spectroscopique mécanique et d'impédance en même temps - Hextool M61

Les figures 3.48 et 3.49 montrent l'évolution du module de conservation  $E'$  et des données d'impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps pendant la réaction de réticulation du préimprégné CF-SMC à différentes vitesses de chauffage 0,5 et 1 °C / min, respectivement. Les figures se ressemblent presque, se distinguant par trois domaines: (a), (b) et (c).

**(a):** Après chauffage, le module réel  $E'$  du préimprégné diminue significativement en relation avec la diminution de la viscosité de la résine. La diminution de l'impédance réelle  $Z'$  à mesure que la température augmente est dominée par la baisse viscosité qui rapproche les fibres et conduit à la formation de nouvelles voies de percolation dues à une légère ondulation des fibres [23, 53,54].

**(b):** L'augmentation de l'impédance réelle  $Z'$  est due à la diminution du nombre de contacts entre fibres due à d'autres processus qui sont en compétition avec le flux de résine et tendent à éloigner l'armature l'une de l'autre: dilatation thermique, vide et réarrangements; de plus, les poches d'air humide emprisonnées pendant l'empilage et les solvants dans le préimprégné tendent à se dilater ou à se volatiliser pendant le chauffage, provoquant la formation de vides [53, 55] principalement entre les couches qui peuvent croître par coalescence des vides environnants. Pendant cette étape, le module de conservation est pratiquement constant.

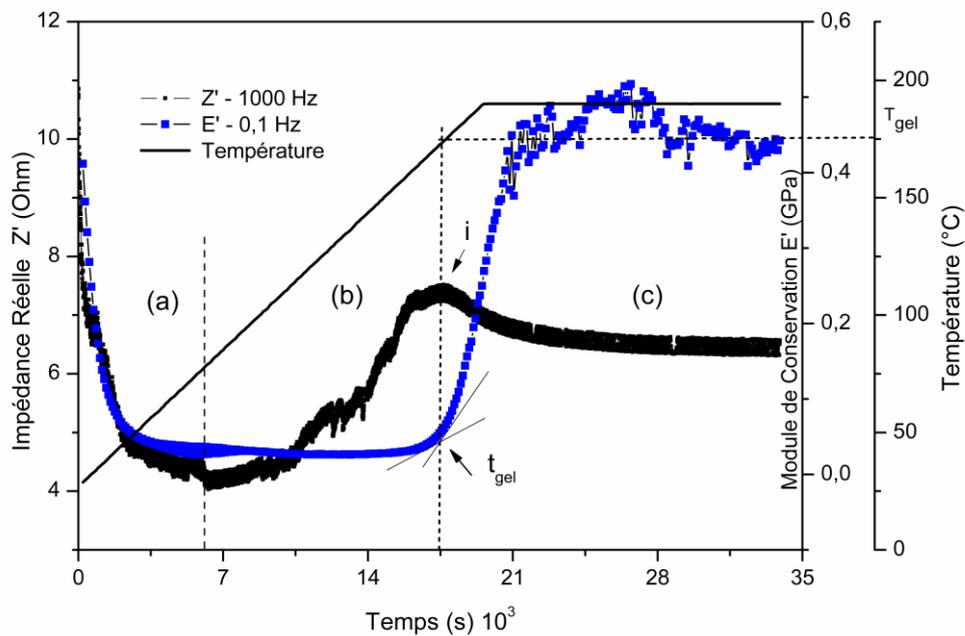
**(c):** Le pic (i) est lié au début de la gélification: l'écoulement de la résine est devenu négligeable, des vides sont piégés et un rétrécissement chimique de la résine se produit.

Le point de gel peut être déterminé par le début de l'augmentation du module de conservation  $E'$ . Le début de l'augmentation rapide du module peut être attribué au seuil de formation du réseau et peut être assimilé au temps de

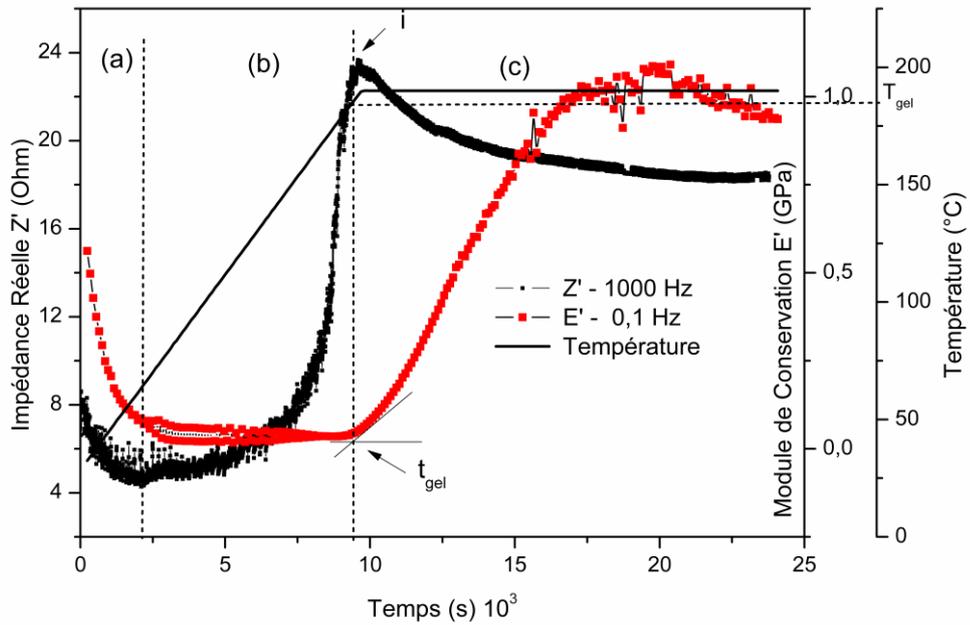
gélification. La fin de la réaction à un niveau élevé de conversion est caractérisée par les valeurs constantes du module de conservation  $E'$  et de l'impédance réelle  $Z'$ .

Comme prévu, les figures 3.48 et 3.49 montrent qu'à grande vitesse de chauffe, le pic (i) de la gélification se déplace vers la gauche et sa température  $T_{gel}$  augmente.

Comme on peut le voir sur les figures 3.47 et 3.48, les valeurs de  $T_{gel}$  obtenus par des échantillons caractérisés uniquement par DMA et des échantillons caractérisés simultanément en temps réel par des mesures de spectroscopie mécanique (DMA) et électriques sont en bon accord.



**Figure 3.48** Module de conservation  $E'$  et impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps à  $0,5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$



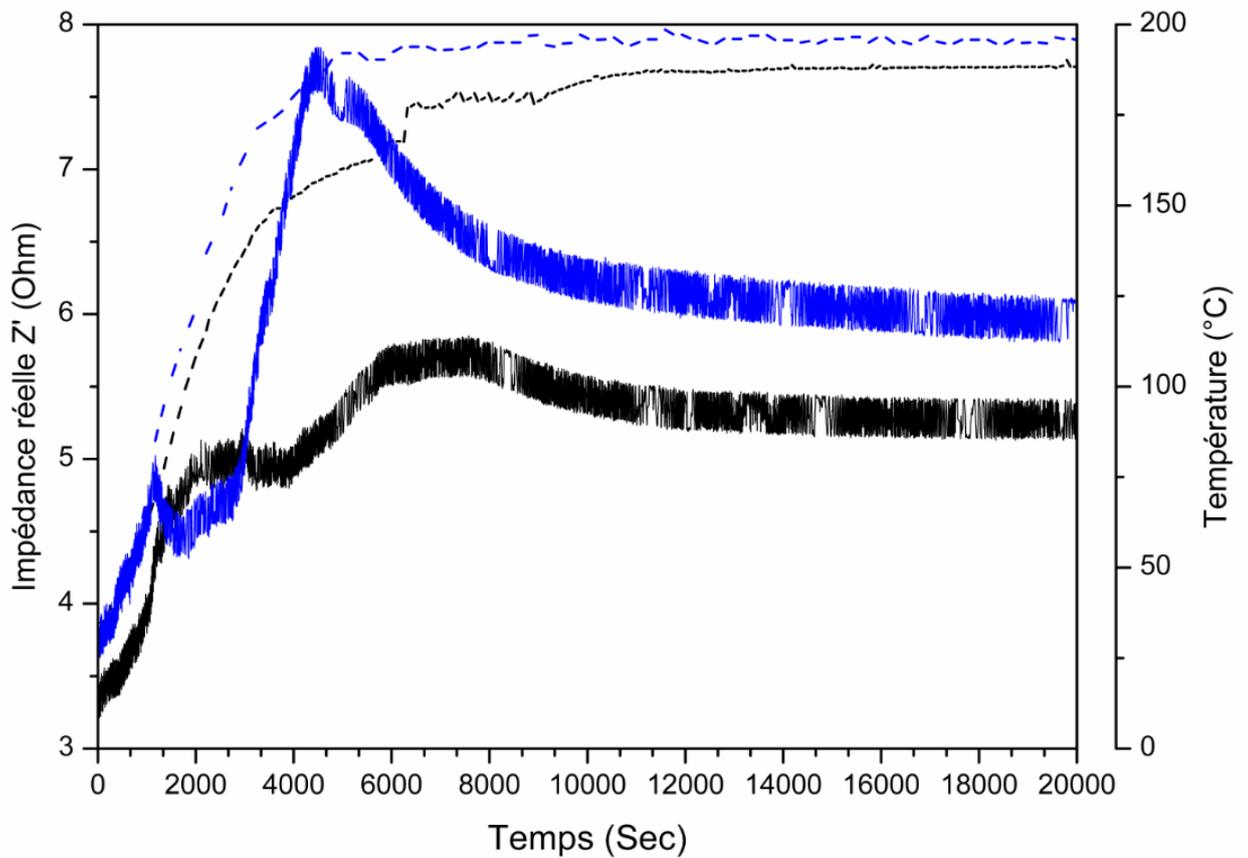
**Figure 3.49** Module de conservation  $E'$  et impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps à  $1\text{ °C/min}$

### 3.4 Caractérisation des matériaux par impédance spectroscopique et validation des résultats par la spectroscopie mécanique

#### 3.4.1 Matériau Hextool M61

##### 3.4.1.1 Effet de la Température

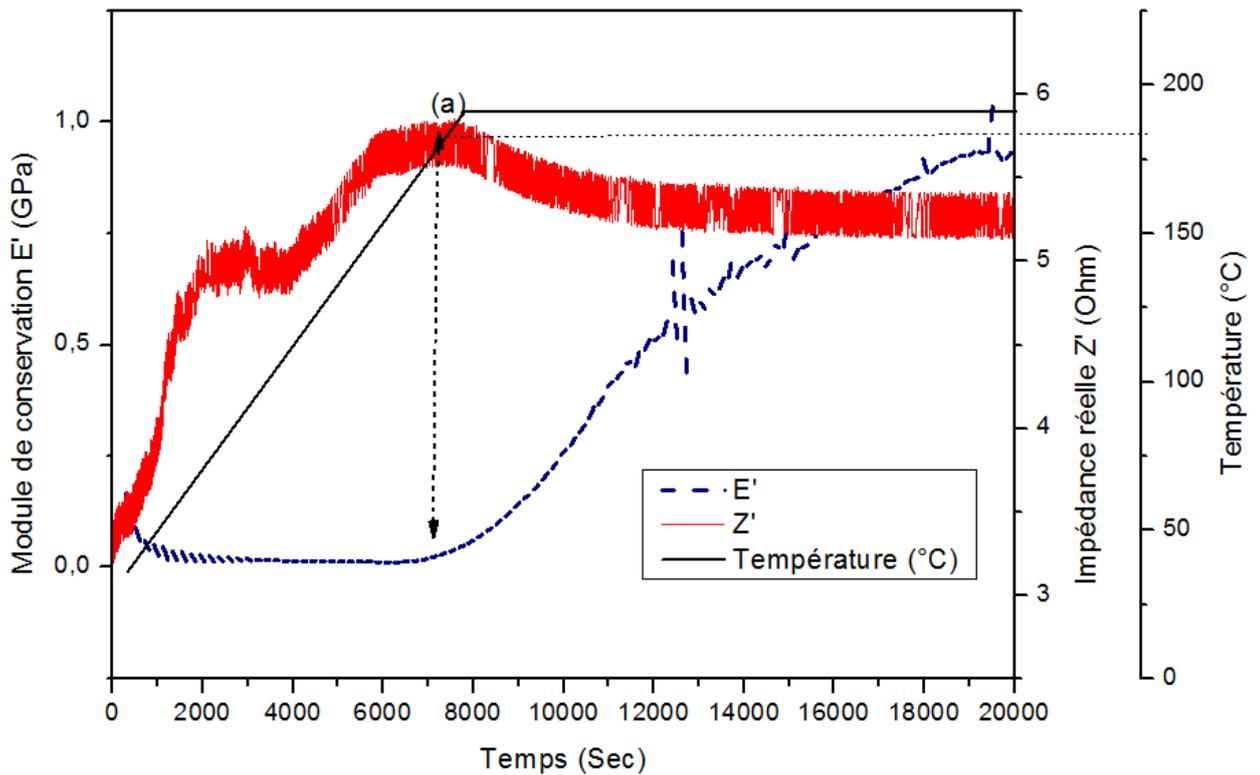
La figure 3.50 montre les résultats du suivi de la réticulation du préimprégné par mesure électrique en fonction du temps et à différentes températures et une vitesse de chauffe de  $1,5\text{ °C/min}$ . L'expérience est réalisée dans une étuve. L'augmentation de l'impédance réelle  $Z'$  est due à la diminution du nombre de contacts entre fibres. Nous constatons, comme prévu un déplacement à gauche du pic attribué à la gélification pour les hautes températures.



**Figure 3.50** Impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps à différentes températures pour (Hextool M61) et une vitesse de chauffe de  $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La figure 3.51 est la courbe de validation des résultats du suivi par mesure électrique de la réticulation d'un échantillon Hextool M61 et le suivi de la réticulation par mesure thermomécanique (spectroscopie mécanique) d'un autre échantillon faite séparément et dans les mêmes conditions.

L'augmentation du module de conservation  $E'$  peut être assimilée au temps de gélification.

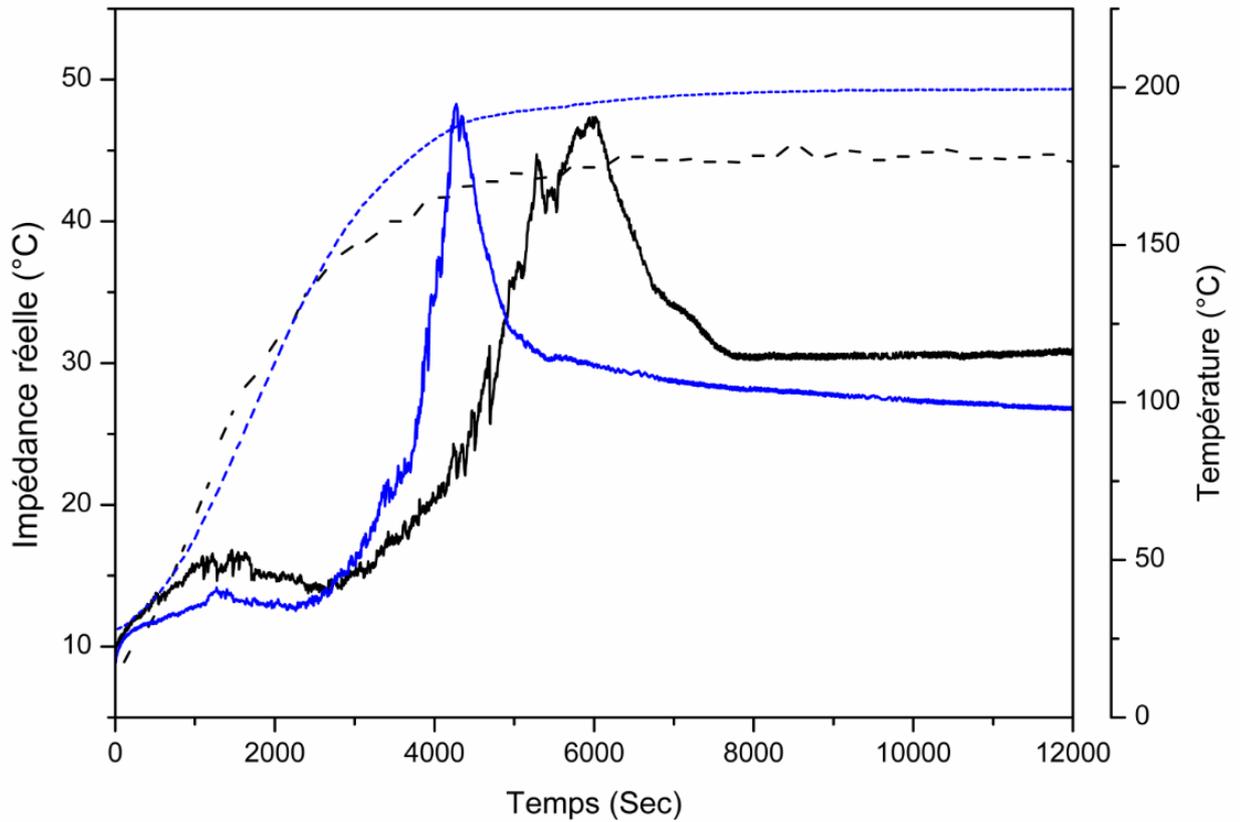


**Figure 3.51** Module de conservation  $E'$  et impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps de l'Hextool M61 pour vitesse de chauffe de  $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et pendant un isotherme à  $190^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4.2 Matériau Tissu de fibre de carbone à base de résine RTM6

#### 3.4.2 .1 Effet de la Température

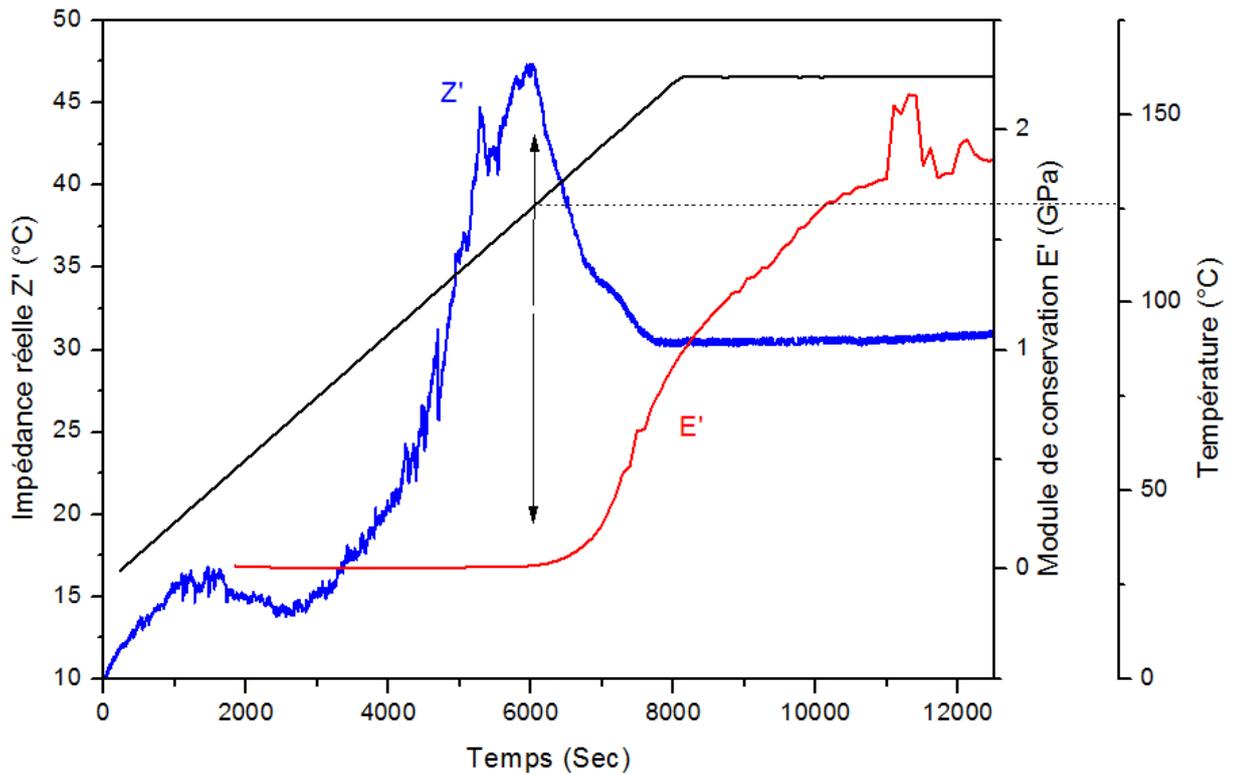
La figure 3.52 montre les résultats du suivi de la réticulation du préimprégné par mesure électrique en fonction du temps et à différentes températures et une vitesse de chauffe de  $1,5^{\circ}/\text{min}$ . L'expérience est réalisée dans une étuve. Même chose que pour l'expérience précédente, nous constatons un déplacement à gauche du pic attribué à la gélification pour les hautes températures.



**Figure 3.52** Impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps à différentes températures pour le préimprégné (tissu Composite RTM6) et une vitesse de chauffe de  $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La figure 3.53 regroupe les résultats du suivi par mesure électrique de la réticulation d'un échantillon du préimprégné tissu composite RTM6 et le suivi de la réticulation par mesure thermomécanique d'un autre échantillon faite séparément et dans les mêmes conditions.

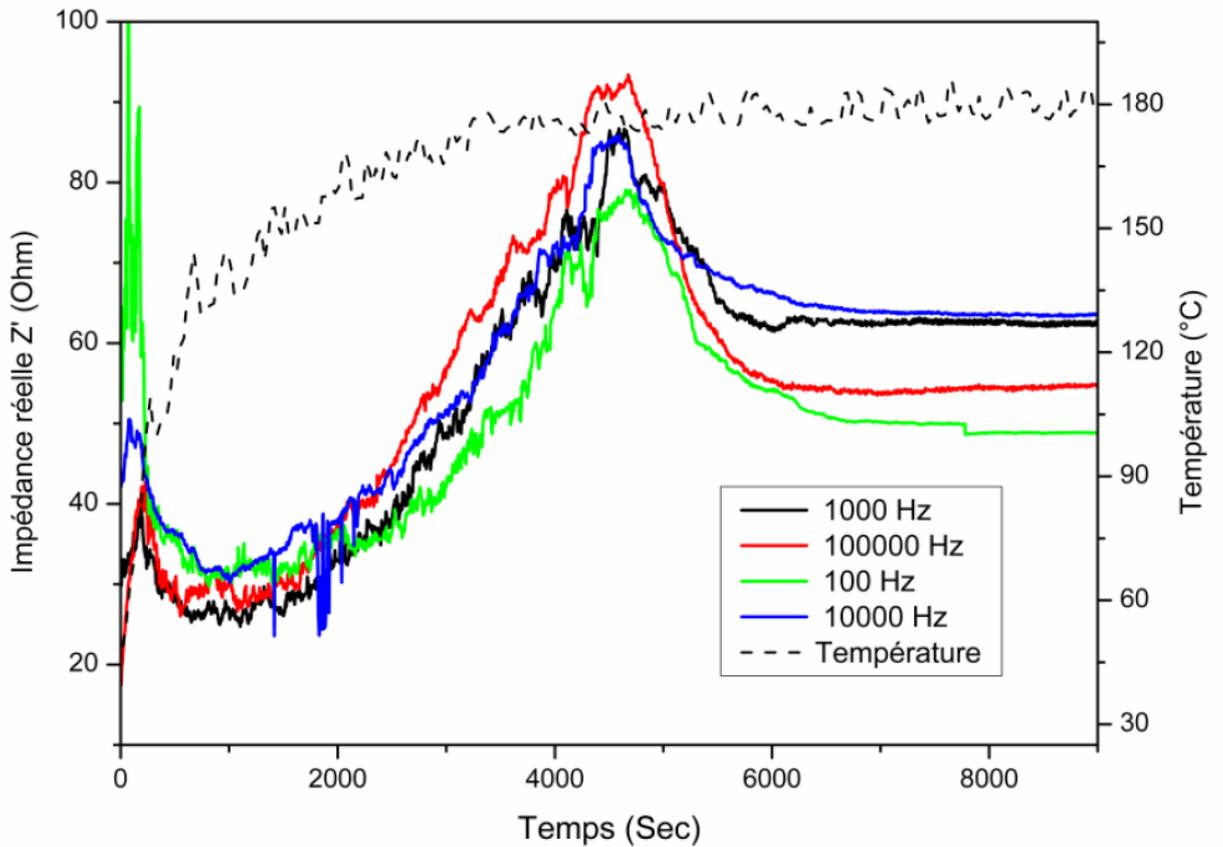
L'augmentation du module de conservation  $E'$  peut être assimilée au temps de gélification.



**Figure 3.53** Module de conservation  $E'$  et impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps du péimprégné (tissu Composite RTM6) pour une vitesse de chauffe de  $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et pendant un isotherme à  $160^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4.2 .2 Effet de la fréquence

La figure 3.54 représente l'évolution de l'impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps pour différentes valeurs de fréquence  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  et  $10^5$  Hz et pendant une isotherme à  $180^{\circ}$ . Toutes les courbes présentent presque le même pic au même endroit, on conclut que la fréquence est sans effet sur l'apparition du pic de gélification.



**Figure 3.54** Impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps à différentes fréquences pour le préimprégné tissu Composite RTM6 pendant un isotherme à 180 °C

### 3.5 Couplage de l'analyse spectroscopique mécanique et d'impédance en même temps (expérience B)

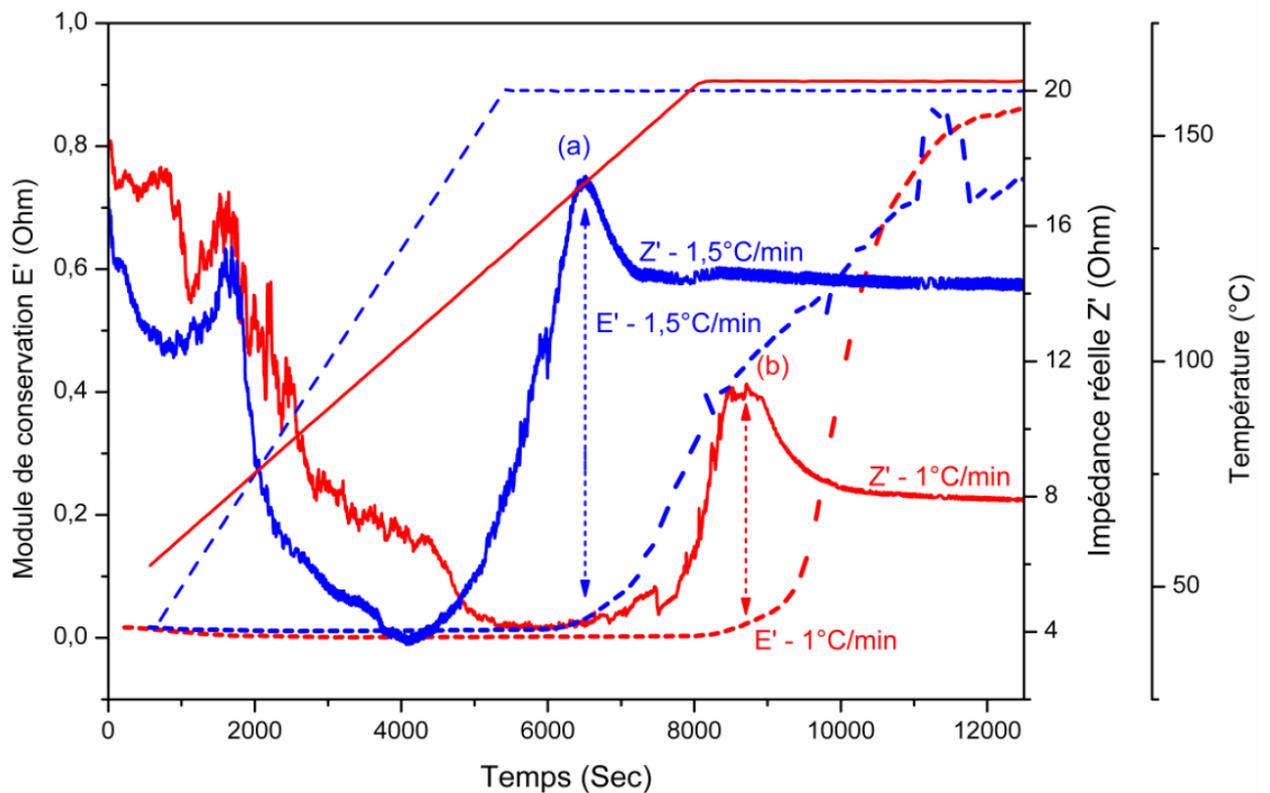
#### 3.5.1 Préimprégné- RTM6

##### 3.5.1.1 Effet de la vitesse de chauffe

La figure 3.55 montre le module de conservation  $E'$  et l'impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps pour différentes vitesses de chauffe 1 et 1.5°C/min du tissu composite RTM6.

Les pics (a) et (b) des deux courbes d'impédance réelle  $Z'$  coïncident bien avec l'augmentation du module de conservation  $E'$  des courbes de module

de conservation  $E'$ . Ils sont assimilés à la gélification. Cette dernière est déplacée vers la gauche à grande vitesse de chauffe. La valeur de la température de gélification est égale à  $126^{\circ}\text{C}$  pour une vitesse de chauffe de  $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , elle est en bonne concordance avec la valeur obtenu dans l'expérience précédente figure 3.53.



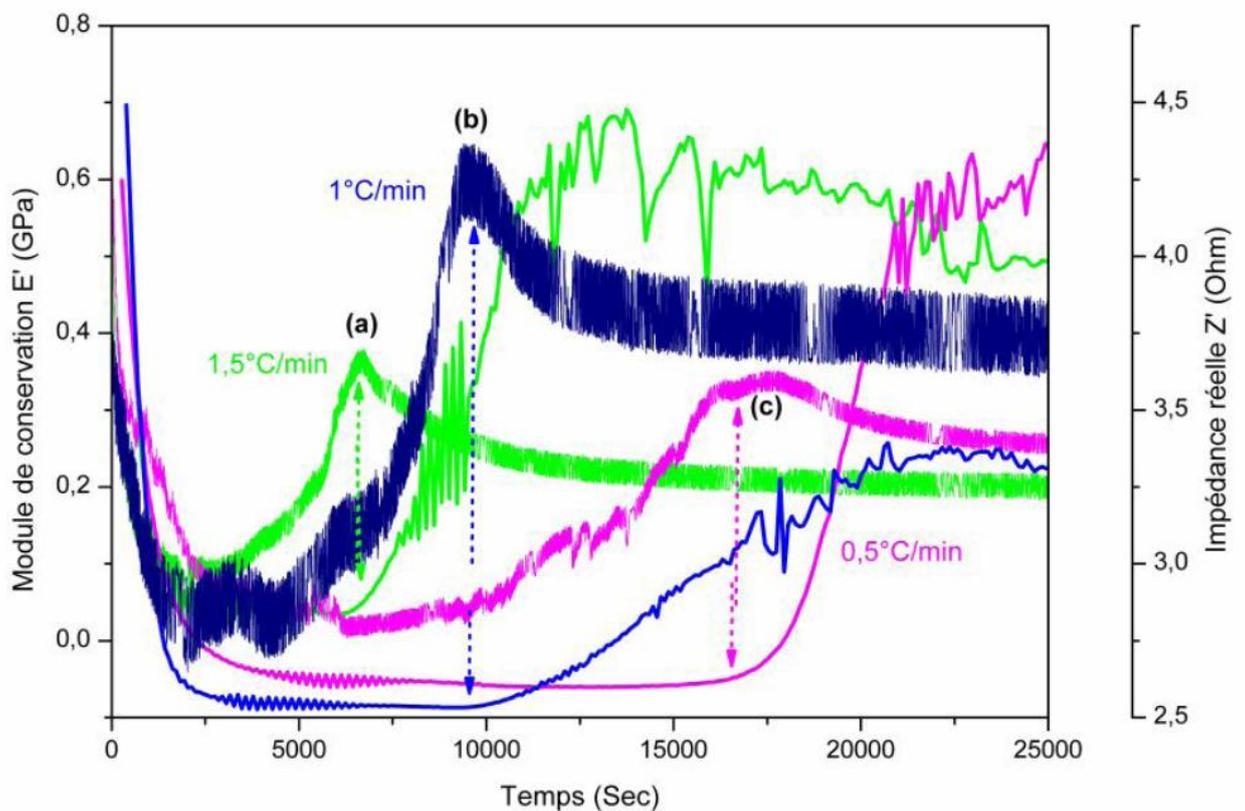
**Figure 3.55** Module de conservation  $E'$  et impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps pour différentes vitesses chauffe du tissu composite RTM6

### 3.5.2 Hextool M61

#### 3.5.2.1 Effet de la vitesse de chauffe

La figure 3.56 montre le module de conservation  $E'$  et l'impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps de la température ambiante à  $190^{\circ}\text{C}$  et pour différentes vitesses de chauffe 0,5, 1 et  $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  du préimpregné Hextool M61.

Les pics (a), (b) et (c) des courbes d'impédance réelle correspondent respectivement aux débuts de l'augmentation du module de conservation  $E'$  aux différents vitesses de chauffe 1, 1,5 et 0,5°C/min. Ces débuts de l'augmentation rapide du module peuvent être attribués au seuil de formation du réseau et peuvent être assimilés au temps de la gélification. Les résultats sont en bonne concordance avec, ceux des autres expériences. Une grande vitesse de chauffe déplace le pic de la gélification vers la gauche.



**Figure 3.56** Module de Conservation  $E'$  et impédance réelle  $Z'$  en fonction du temps et pour différentes vitesses de chauffe du préimprégné Hextool M61

## **Conclusion**

L'étude cinétique nous a permis d'évaluer :

- L'énergie d'activation du préimprégné Hextool M61, elle varie dans l'intervalle de 73,48-146,39 kJ/mol.
- La chaleur de réaction de réticulation moyenne du préimprégné-Hextool M61 est de 98,33 J / g, l'ordre moyen de la réaction est égal à 1,2 et le facteur de fréquence moyen  $\ln A$  est égal à 24,18 ( $s^{-1}$ ) selon le modèle de Brochart et Daniels.
- Pour la résine RTM6 et dans le domaine de température choisi le modèle de Bailleul est en bon accord avec les résultats expérimentaux.
- Le lissage de l'équation de Dibeneditto nous a permis d'obtenir les températures de transition  $T_{g0} = -18,02^{\circ}C$  et  $T_{g\infty} = 218^{\circ}C$ . L'analyse calorimétrique différentielle révèle une température de transition  $T_{g0} = -15,46^{\circ}C$ . Ces résultats sont très proches des valeurs obtenus par X.A. Aduriz et al, où  $T_{g0} = -15^{\circ}C$  et  $T_{g\infty} = 220,6^{\circ}C$
- D'autre part le comportement de la résine RTM6 suit une cinétique sans modèle, celle de Frideman. La valeur moyenne de l'énergie d'activation selon le modèle de Friedmann est égale à 58,84 KJ/mol.
- Le modèle de Brochart et Daniels ne décrit pas le modèle cinétique de réticulation de la résine RTM6. Les résultats expérimentaux ne sont pas ajustables au modèle d'ordre n.
- Pour le préimprégné-RTM6 l'analyse calorimétrique différentielle révèle une température de transition  $T_{g0} = -14^{\circ}C$ , cette différence est probablement due à l'interaction entre la résine et les fibres de carbone. TOPEM donne une valeur de  $T_{g0} = -14,38^{\circ}C$ .
- Pour le préimprégné -RTM6 une bonne concordance est observé entre les résultats expérimentaux et le modèle MFK.
- La valeur de la température de gélification est égale à  $126^{\circ}C$  pour une vitesse de chauffe de  $1,5^{\circ}C/min$  pour le préimprégné -RTM6.
- La valeur moyenne de l'enthalpie de réaction de réticulation est de 290,35 J/g, elle est inférieure à celle de la résine seule qui est égale à 425,21 J/g. Cette différence est due probablement à la présence des fibres de carbone.

- La capacité thermique quasi statique  $C_{p0}$  et la capacité thermique complexe sont obtenus en fonction de la température pour la résine RTM6 et le préimprégné-RTM6 par analyse TOPEM

La caractérisation par spectroscopie dynamique a révélé :

- Pour le préimprégné Hextool M61 la température de transition  $T_{g0}$  est égale à 4,1°C. Elle est en bonne concordance avec la valeur obtenue par analyse colorimétrique différentielle  $T_{g0}= 4,4^{\circ}\text{C}$  et pour une vitesse de chauffe de 0,5°C/min.
- Sa température de gélification est de 175°C. Cette valeur de la température de gélification  $T_{gel}$  obtenu par DMA est en bon accord avec le résultat obtenu pour un échantillon caractérisé simultanément par des DMA et IMPS et dans les mêmes conditions.

Les expériences réalisées montrent un bon accord entre les résultats de la DMA et de la spectroscopie d'impédance. Cet accord valide la nouvelle technique de caractérisation qui consiste à suivre en utilisant des fibres de carbone la réaction de polymérisation des préimprégnés en temps réel.

Le couplage de la spectroscopie mécanique et la spectroscopie d'impédance peut être un excellent outil pour enrichir la méthode d'investigation des propriétés chimiques et physiques qui ont lieu pendant la réaction de réticulation des composites thermodurcissables. La technique est prometteuse d'une façon générale dans le domaine d'étude des matériaux polymère et composite.

## **Références**

- [1] Jérôme Grando, Faisabilité et modélisation de matériaux à propriétés adaptatives : Cas de composites hybrides verre-époxy renfermant des alliages a mémoire de forme, Thèse de doctorat, Ecole Central de Lyon-France (1995).
- [2] Y. Qi, C. Ping, G. Yu, M. Keming, L. Chun, X. Xuhai, Effects of electron irradiation in space on thermal and mechanical properties of carbon fiber/bismaleimide composite, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 336 (2014) 158-162.
- [3] Youssef Abou Msallem, Caractérisation thermique et mécanique d'un matériau composite aéronautique pendant le procédé d'élaboration – contribution à l'estimation des contraintes résiduelles, Ecole Centrale de Nantes- France (2008).
- [4] M. Tunga, W. Y. Lio, M. Akinc, M. R. Kessler, Adhesive repaire of bismaleimide/carbon fiber composites with bisphenol E cyanate ester, Composites Science and Technology 71 (2011) 239-245.
- [5] E. Chailleux, M. Salvia, N Jaffrezic-Renault, V Matejec and I Kasik, In situ study of the epoxy cure process using a fibre-optic sensor, Smart materials and structures 10 (2001) 194-202.
- [6] Emmanuel Chailleux, Suivi en multidétection in situ des processus de polymérisation des systèmes époxydes pour matériaux composites, Ecole Central de Lyon- France (1995).
- [7] E. Chailleux, M. Salvia, N. Jaffrezic-Reanault, V. Matejec, I. Kasik, In situ study of the epoxy cure process using a fibre-optic sensor, Smart Materials and Structures 10 (2001) 194-202.
- [8] Eric Leroy, Etude et modélisation des propriétés de systèmes réactifs thermodurcissables en cours de réticulation pour la simulation du procédé RTM, INSA Lyon- France (2000).
- [9] E. Lacoste, K. Szymanska, S. Terekhina, S. Fréour, F. Jacquemin, M. Salvia, A multi-scale analysis of local stresses development during the cure of a composite tooling material, International Journal of Material Forming, 6 (2013) 467-482.

- [10] J. Enns, J. Gillham, "Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: modeling the cure behaviour of thermoset", *Journal of Applied Polymer Science* 28 (1983) 2567-2591.
- [11] A. Cadenato, J. M. Salla, X. Ramis, J.M. Morancho, L.M. Marroyo, J.L. Martin, Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques TTT diagram, *Journal of Thermal Analysis* 49 (1997) 269-279.
- [12] M. Leali Costa, E. Cocchieri Botelho, J. M. Faulstich de Paiva, M. Cerqueira Rezende, Characterization of cure of carbon/epoxy prepreg used in aerospace field, *Materials Research*, 8 (2005) 317-322.
- [13] Z. Guo, S. Du, B. Zhang, Z. Wu, Cure kinetics of T700/BMI Prepreg used for advanced thermoset composite, *Journal of applied polymer science*, 97 (2005) 2238-2241.
- [14] S. B. Shim, J. C. Seferis, Y. S. Eom, Y. T. Shim, Thermal characterization and comparison of structural prepreps with different cure temperatures, *Thermochimica Acta*, 291(1997) 73-79.
- [15] V. Antonuci, M. Giordano, A. Cusano, J. Nasser, L. Nicolais, Real time monitoring of cure and gelation of thermoset matrix, *Composites Science and Technology*, 66 (2006) 3273-3280.
- [16] John M. Hutchinson, Fatemeh Shiravand, Yolanda Calventus, Iria Fraga, Isothermal and non-isothermal cure of a tri-functional epoxy resin (TGAP): A stochastic TMDSC study, *Thermochimica Acta* 529 (2012) 14-21.
- [17] J. Jellid, Suivi du cycle de vie d'un composite CFRP hybride par mesure de résistance électrique, *Ecole centrale de Lyon- France* (2009).
- [18] Thi Minh Hanh NGUYEN, Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation –vieillessement hydrolytique, *Académie de, thèse de doctorat, Nice Université du sud Toulon Var-France* (2007).

- [19] E. Mounif, V. Bellenger et A. Tcharkhtchi, Diagramme temps-température-transformation (TTT) du système réactif thermodurcissable (DGEBA-DETDA), *Matériaux & techniques* 94 (2006) 345-354.
- [20] Alan T.Riga et Lawrence Judovits, *Materials characterizations by dynamic and modulated thermal analytical techniques*, ASTM Stock number :STP1402
- [21] M. Salvia, J. C. Abry, SHM by electric methods, chapter 5 in: *Structural Health Monitoring*, D. Balageas, C-P Fritzen and A. Guemes, Editors, Wiley-ISTE (2006) 379-409.
- [22] J. C. Gelin, A. Cherouat, P. Boisse & H. Sabhi, Manufacture of thin composite structures by the RTM process: numerical simulation of the shaping, *Composites Science and Technology* 56 (1996) 711-718.
- [23] François Dimier, *Injection de systèmes réactifs : détermination de lois cinétiques et rhéologiques et modélisation*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des mines de Paris-France (2003).
- [24] Z. Guo, S. Du, B. Zhang, Z. Wu, “Cure kinetics of T700/BMI Prepreg used for advanced thermoset composite”, *Journal of applied polymer science*, 97 (2005) 2238-2241.
- [25] W-Y Chen, Y-Z. Wang, S-W. Kuo, C-F. Huang, P.-H. Tung, F.C. Chang, Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from poss-epoxy and meta-phenylenediamine, *Polymer*, 45 (2004) 6897-6908.
- [26] M. Leali Costa, E. Cocchieri Botelho, J. M. Faulstich de Paiva, M. Cerqueira Rezende, Characterization of cure of carbon/epoxy prepreg used in aerospace field, *Materials Research*, 8 (2005) 317-322.
- [27] F.Y.C. Boey, W. Qiang, Experimental modeling of cure kinetics of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalicanhydride (MHHPA) system”, *Polymer*, 41(2000) 2081-2094.

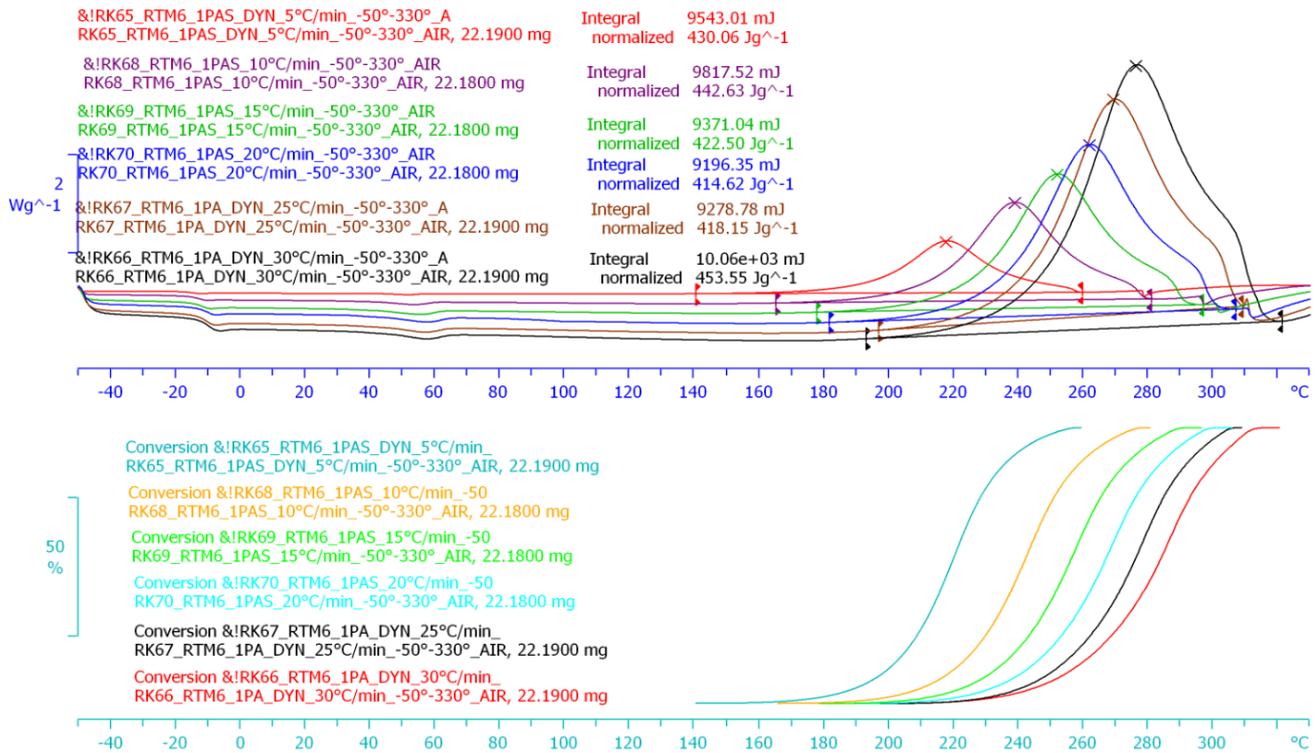
- [28] Parnia Navabpour, Alan Nesbitt, B. Degamber and al. , Comparaison of the curing kinetics of the RTM6 epoxy resin system using differential scanning calorimetry and a microwave-heated calorimeter, *Journal of applied polymer science*, 99(2006) 3658-3668.
- [29] F.X. Perrin, Thi Minh Hanh Nguyen, J.L. Vernet, Chemico-diffusion kinetics and TTT cure diagrams of DGEBA–DGEBF/amine resins cured with phenol catalysts, *European Polymer Journal* 43 (2007) 5107–5120.
- [30] A. Catalani, M. G. Bonicelli, “Kinetics of curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine”, *Thermochimica Acta*, 438 (2005) 126-129.
- [31] B. Jankovic, B. Adnadevic, J. Jankovic, Application of model-fitting and model free kinetics to study of non-isothermal dehydration of equilibrium swollen poly(acrylic acid) hydrogel: Thermogravimetric analysis, *Thermochimica Acta*, 452(2007) 106-115.
- [32] Sergey Vyazovkin, Alan K. Burnham, José M. Criado, Luis A. Pérez-Maqueda, Crisan Popescu, Nicolas Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520 (2011) 1–19.
- [33] Sergey Vyazovkin, Konstantinos Chrissafis ,Maria Laura Di Lorenzo, ICTAC kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochimica Acta* 590, 20 (2014) 1-23.
- [34] H. Polli, L.A.M. Pontes and A.S.Araujo, Application of model-free kinetics to study of thermal degradation of polycarbonate, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 79 (2005) 383-387.
- [35] Pengzhao Gao, Weiming Guo, Hanning Xiao, Jun Guo, Model-free kinetics applied to the oxidation properties and mechanism of three-dimension carbon/carbon composite, *Materials science and engineering A* 432 (2006) 226-230.

- [36] S. Arias, M.M. Prieto, B. Ramajo and al, Model-free kinetics applied to the vaporization of caprylic acid, *Journal of thermal analysis and calorimetry* 98 (2009) 457-462.
- [37] Sergey Vyazovkin, *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*, 2015, Springer, ISBN: 3319141740
- [38] J. Wang, M.-P. G. Laborie, M. P. Wolcott, Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol-formaldehyde resins, *Thermochimica Acta*, 439 (2005) 68-73.
- [39] R. Bruce Prime, Candice Michalski, C. Michael Neag, Kinetic analysis of a fats reacting thermoset system, *Thermochimica Acta* 429 (2005) 213– 217.
- [40] Christophe PARIS, *Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable*, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2011).
- [41] Pham Hong Thinh, *Caractérisation et modélisation du comportement diélectrique d'un matériau composite soumis à un vieillissement hydrothermique*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier (2005).
- [42] Kinga Pielichowska, Piotr Krol, Bozena Krol, Joanna Pagacz, TOPEM DSC study of glass transition region of polyurethane cationomers, *Thermochimica Acta* 545 (2012) 187– 193.
- [43] J.E.K. Schawe, T. Hutter , C. Heitz , I. Alig , D. Lellinger, Stochastic temperature modulation: A new technique in temperature-modulated DSC, *Thermochimica Acta* 446 (2006) 147–155.
- [44] I. Fraga, S. Montserrat and J. M. Hutchinson, Vitrification during the isothermal cure of thermosets Part 1. An investigation using TOPEM, a new temperature modulated technique, *Journal of thermal Analysis and calorimetry*, 91 (2008) 687-695.
- [45] I. Fraga, J.M. Hutchinson, S. Montserrat, Vitrification and devitrification during the non-isothermal cure of a thermoset: A Topem study, *Journal of thermal analysis and calorimetry* 99 (2010) 925-929.

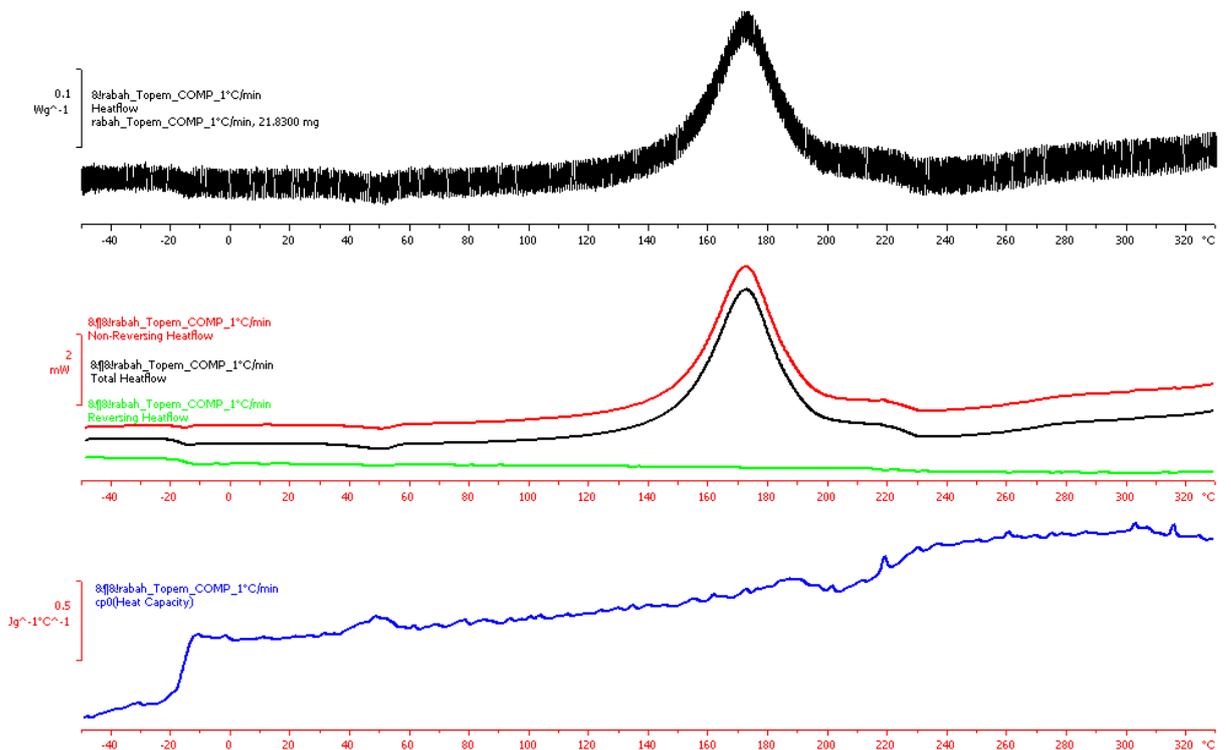
- [46] Sindee L.Simon, Temperature-modulated differential scanning calorimetry : theory and application, *Thermochimica Acta* 374 (2001) 55-71
- [47] Mike Reading and Douglas J. Hourston, *Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry : Theoretical and Practical Applications in Polymer Characterisation*, Springer, ISBN-13 978-1-4020-3750-3.
- [48] Kevin P. Menard, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, 2008 by Taylor & Francis Group, LLC
- [49] Michael P. Sepe, *Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering*, © 1998, Plastics Design Library. ISBN 1-884207-64-2.
- [50] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications*, second edition, Wiley-Interscience: A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- [51] F. Boey, Y. Xiong, S.K.Rath, Glass-Transition temperature in the curing process of Bismaléimide modified with diallybisphenol A, *Journal of applied Polymer Science*, 91(2004) 3244-3247.
- [52] X.A. Aduriz, C. Lupi, N. Boyard , J.-L. Bailleul, D. Leduc, V. Sobotka, N. Lefe`vre , X. Chapeleau, C. Boisrobert, D. Delaunay, Quantitative control of RTM6 epoxy resin polymerisation by optical index determination, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 3196–3201.
- [53] J. Jellid, M. Salvia, D. Berkova, "Cure monitoring of CFRP using transverse electrical measurements", 4th European Workshop on Structural Health Monitoring, Krakow, Poland, *Structural Health Monitoring Proceedings of the Fourth European Workshop*, July 2-4 (2008) 332-339.
- [54] D. D. L. Chung, "Continuous carbon fiber polymer-matrix composites and their joints, studied by electrical measurements", *Polymer Composites*, 22, (2001) 250-270.
- [55] R. Olivier, J. P. Cottu, B. Ferret, "Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates", *Composites*, 26 (1995) 509-515.

## **Annexes**

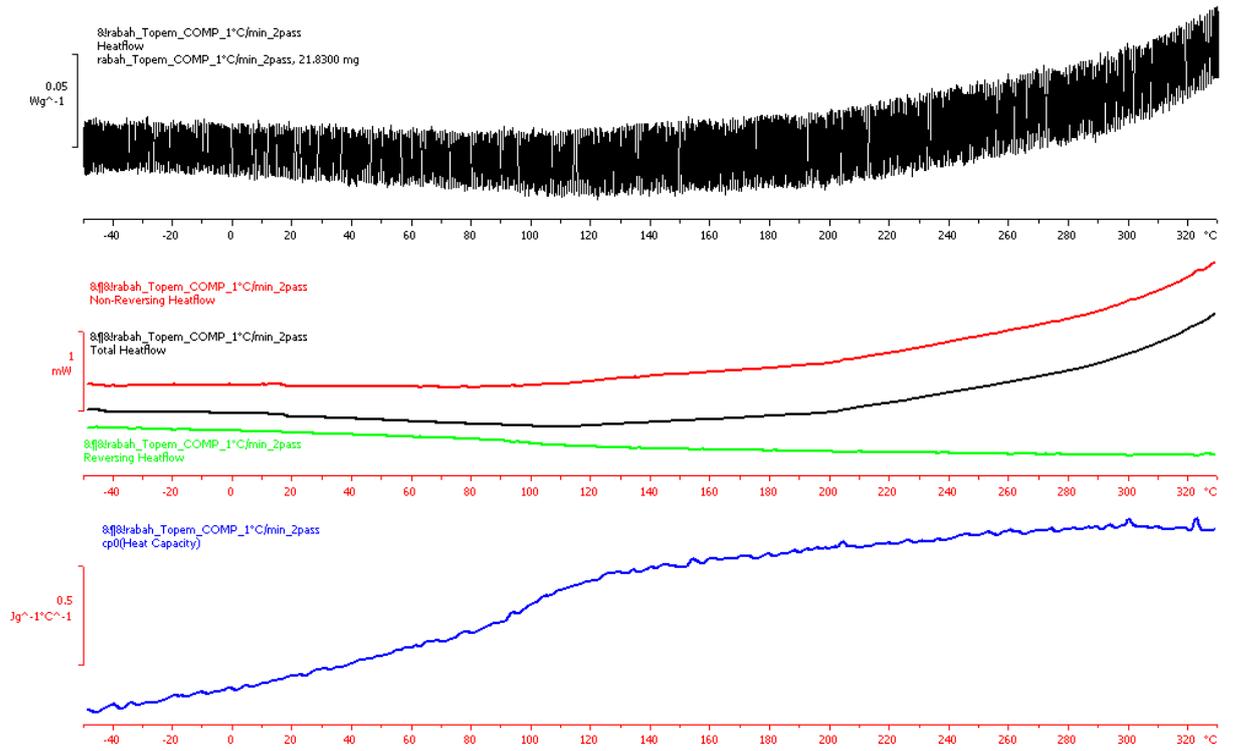
## Annexe 1 : Conversion obtenu par DSC



## Annexe 2 : Courbe TOPEM (1<sup>er</sup> passage)

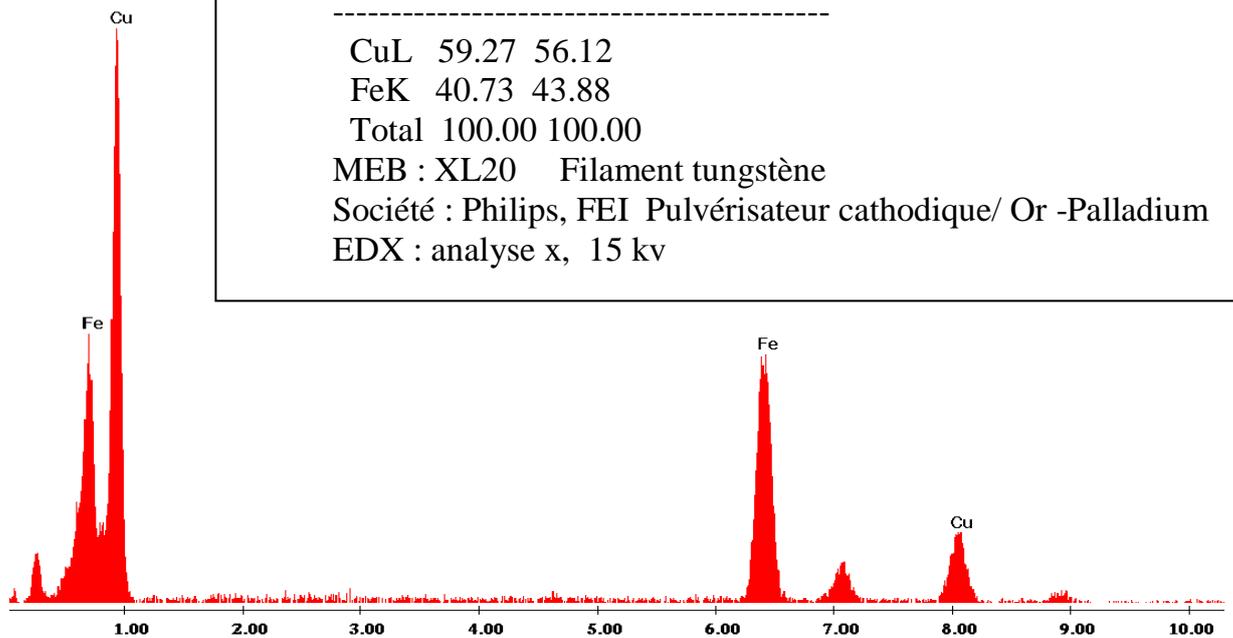


### Annexe 3 : Courbe TOPEM (2<sup>er</sup> passage)



### Annexe 4

Elem	Wt %	At %
-----		
CuL	59.27	56.12
FeK	40.73	43.88
Total	100.00	100.00
MEB : XL20 Filament tungstène		
Société : Philips, FEI Pulvérisateur cathodique/ Or -Palladium		
EDX : analyse x, 15 kv		



## Abstract

In this study, differential scanning calorimetry (DSC) was used at different heating rates to study the cure kinetics of prepreg Carbon Fibre-Sheet Moulding Compound (bismaleimide resin (M61) /carbon fibre (AS4)) , resin RTM6 and prepreg RTM6/carbon fibre.

The DSC data revealed that the cure kinetics obeit nth order reaction model for resin (M61) /carbon fibre (AS4)) and Frideman model for both resin RTM6 and RTM6/carbon fibre.

A new technique has been developed for the characterization of resin (M61) / carbon fiber (AS4) prepregs and RTM6 / carbon fiber resin. It consists of the combination of two analysis techniques, the spectoscopic dynamics and the impedance spectroscopy at the same time for monitoring the crosslinking reaction as a function of temperature and at different heating rates. The results obtained from the coupled methods (DMA and IMSP) show a good agreement.

**Keywords:** Characterizations, DSC, Impedance spectroscopy, DMA, Cure process, Hextool M61, RTM6, cabon fibre

## Résumé:

Dans cette étude, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée à différentes vitesses de chauffage pour étudier la cinétique de polymérisation du préimprégné de fibre de carbone (résine bismaléimide (M61) / fibre de carbone (AS4)), de résine RTM6 et du préimprégné RTM6/fibre de carbone .

Les données DSC ont révélé que la cinétique de durcissement obéit au modèle de réaction d'ordre n pour la résine (M61) / fibre de carbone (AS4)) et au modèle Frideman pour la résine RTM6 et le préimprégné RTM6 / fibre carbone.

Une nouvelle technique a été élaboré pour la caractérisation des préimprégnés (M61) /fibre de carbone (AS4)) et RTM6/fibre de carbone. Elle consiste en la combinaison de deux techniques d'analyses, la dynamique spectoscopique et la spectroscopie d'impédance en même temps pour le suivi de la réaction de réticulation en fonction de la température et à différentes vitesses de chauffes. Les résultats obtenus à partir des méthodes couplées (DMA et IMSP) montrent un bon accord.

**Mots clés:** charctérisations , DSC, impédance spectroscopique, DMA, procédé de cuisson, Hextool M61, RTM6, fibre de carbone

ملخص:

في هذه الدراسة، تم استخدام تقنية مسعرية المسح التفاضلي في سرعات تسخين مختلفة لدراسة حركية البلمرة للمواد التالية صفائح (بيسماليميد (M61)/ألياف الكربون (AS4)) البوليمر RTM6 و صفائح RTM6 /ألياف الكربون. كشفت النتائج على أن نموذج حركية التفاعل بالنسبة لصفائح (بيسماليميد (M61)/ألياف الكربون (AS4)) ذا ترتيب ن اما بالنسبة للبوليمر RTM6 و صفائح RTM6 / ألياف الكربون فنموذج الحركية هو لفريدمان. وقد تم تطوير تقنية جديدة لمتابعة في نفس الوقت و بدالة درجات الحرارة و سرعات تسخين مختلفة حركية البلمرة للمواد المذكورة اعلاه و تتمثل في الجمع بين التقنيات التالية الميكانيك المطيافية و الكهرباء المطيافية. النتائج المتحصل عليها تظهر اتفاقا جيدا.

**الكلمات المفتاحية:** الوصف ، مسعرية المسح التفاضلي ، مقاومة التحليل الطيفي ، ميكانيك الطيف ، عملية الطهي ، هيكستول M61 ، RTM6 ، ألياف الكربون

ISSN 1454 – 2331

University POLITEHNICA of Bucharest

# **SCIENTIFIC BULLETIN**

**founded in 1929**

SERIES B: Chemistry and Materials Science

---

---

Volume 80

Issue 1

2018

---

---

This issue appears thanks to the careful supervision of *Prof.* Eleonora Mihaela UNGUREANU, *Prof.* Teodor VIȘAN, and *Prof.* Sorin CIUCĂ.

## Contents

### CHEMISTRY

Zhenqun Sang, Zhiping Deng, Jianglin Xi, Huibin Yao, Jiang Wu <b>Lateral confinement effect in SHPB test of the SAP concrete material</b>	3
Elisabeta Coacă, Oana Alice Rusu, Alexandru Horia Marin, Lucian Velciu, Maria Mihalache, Victor Aurel Andrei, Teodor Vişan <b>Microscopic and electrochemical characterization of alumina ceramic films developed onto 316L stainless steel by micro-arc oxidation in plasma electrolysis</b>	17
Ioana Lavinia Ardelean, Denisa Ficai, Anton Ficai, Gheorghe Nechifor, Denisa Dragu, Coralia Bleotu <b>Synthesis and characterization of new magnetite nanoparticles by using the different amino acids such as stabilizing agents</b>	33
Andrei Maxim Andrei, Costin Sorin Bildea <b>Conceptual design of propylene production by metathesis of 2-butene</b>	47
Rabah Ksouri, Katarzyna Szymanska, Michelle Salvia, Rachid Merdes, Messaoud Benounis <b>Curing of prepreg based bismaleimide thermoset composite (HexTool M61): DSC, DMA and coupling DMA /impedance spectroscopy characterizations</b>	63
Xu Li, Jia-Bao Liu, Muhammad K. Jamil, Aisha Javed, Mohammad R. Farahani <b>Four vertex-degree-based topological indices of certain nanotubes</b>	77
Georgiana-Raluca Sandu, Irina Nita, Sibel Osman, Olga Iulian <b>Study on the density of diesel fuel+isopropanol and biodiesel+isopropanol pseudo-binary systems</b>	87
Faiçal Djani, Ikram Noureddine, Arturo Martinez Arias <b>Characterization of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub> MnO<sub>3</sub> (0 ≤ X ≤ 0.2) nanopowders synthesized by different methods</b>	101
Mădălina Mihalache, Ovidiu Oprea, Bogdan Ştefan Vasile, Cornelia Guran, Ioana Lavinia Ardelean <b>Synthesis, characterization and biological activity of composite combinations of Cu(II), Fe(III) and Mn(III) with <math>\alpha</math>-ketoglutaric acid and 1- (<i>o</i>-tolyl) biguanide</b>	113
Gheorghe Maria, Cristina Maria, Carmen Tociu <b>A comparison between two approaches used for deterministic modelling of metabolic processes and of genetic regulatory circuits in living cells</b>	127
Nazeran Idrees, Fida Hussain, Afshan Sadiq <b>Topological properties of benzenoid graphs</b>	145
Tomas Vetrik <b>The Randik index and the redefined Zagreb index of titania nanotubes TiO<sub>2</sub>[<i>m</i>, <i>n</i>]</b>	157

**MATERIALS SCIENCE**

- Steluta Serghiuta, Ioana Csaki, Sigrún Nanna Karlsdóttir, Laura Elena Geambazu, Ciprian Alexandru Manea  
**Multi-component alloy synthesized by a powder metallurgy route** 163
- Diana M. Vranceanu, Thanh Tran, Elena Ungureanu, Valentin Negoiescu, Mihai Tarcolea, Mihaela Dinu, Alina Vladescu, Raluca Zamfir, Ana C. Timotin, Cosmin M. Cotrut  
**Pulsed electrochemical deposition of Ag doped hydroxyapatite bioactive coatings on Ti6Al4V for medical purposes** 173
- Avram Nicolae, Mircea Cristian Pantilimon, Andrei Berbecaru, Maria Nicolae  
**Environment entropization in the manufacture and use of metallic materials** 185
- Corneliu Rontescu, Adrian Pacioga, Comsa Stanca, Gabriel Iacobescu  
**Optimization of the constructive form of a Ti-6Al-4V acetabular prosthesis** 197
- Maria Vardaki, Mariana Prodana, Andrei Bogdan Stoian, Daniela Ionita  
**Corrosion and bioactivity of a bioinspired coating on TiZr alloys** 209
- Florentina Golgovici, Mariana Prodana, George-Răzvan Pandealea-Dobrovicescu  
**About electrochemical stability of a CoCr alloy used as stents material in medicine** 219
- Radu Buzduga, Nicolae Constantin, Adrian Ioana  
**Solutions to reduce the environmental pollution by the producers of refractories** 231
- Mohammed Hayder Alluaibi, Adrian Rusea, Vasile Danut Cojocaru  
**Influence of thermomechanical processing at temperatures above  $\beta$ -transus on the microstructural and mechanical characteristics of the Ti-6246 alloy** 245

## CURING OF PREPREG BASED BISMALLEIMIDE THERMOSET COMPOSITE (HEXTOOL M61): DSC, DMA AND COUPLING DMA /IMPEDANCE SPECTROSCOPY CHARACTERIZATIONS

Rabah KSOURI<sup>1</sup>, Katarzyna SZYMANSKA<sup>2</sup>, Michelle SALVIA<sup>3</sup>, Rachid MERDES<sup>4</sup>, Messaoud BENOUNIS<sup>5</sup>

*In this study, differential scanning calorimetry (DSC) was used at different heating rates (0.5, 1, 3, 5, 10 and 15 °C/min) to study the cure kinetics of prepreg Carbon Fibre-Sheet Moulding Compound (bismaleimide resin (M61) /carbon fibre (AS4)), especially designed to produce resin transfer moulding tools with complex shapes and high tolerance. Activation energy and pre-exponential factor were calculated and compared for both model free kinetics and n-th order model reaction. The activation energy and the pre-exponential factor varied in the range 73.48- 146.39 kJ/mol and  $4.64 \times 10^6$  -  $2.78 \times 10^{14}$  s<sup>-1</sup>, respectively, and the average order of reaction for the prepreg M61 was equal to 1.2. Dynamical mechanical analysis (DMA) characterization was performed in the range from -100 to 190 °C at the heating rate 0.5 °C/min and the dwell at 190 °C for 2 hours as a function of cure time. It was found that the glass transition and the gelation temperatures  $T_{g0}$  and  $T_{gel}$ , respectively, are equal to 4.1 °C and 175 °C. On the other hand, impedance spectroscopy (IMPS) and dynamic mechanical analysis are employed simultaneously, to investigate progress of the curing reaction of thermoset composite (HexTool M61) at different heating rates (0.5 and 1 °C/min) from ambient temperature to 190 °C, and the dwell at 190 °C for 4 hours. The results obtained from the coupled methods (DMA and IMSP) show a good agreement.*

**Keywords:** Characterizations, DSC, Impedance spectroscopy, DMA, Cure process, HexTool M61

### 1. Introduction

Carbon fibre reinforced polymers are important materials for advanced structural applications due to their high specific stiffness and high specific strength [1]. Especially bismaleimide (BMI) resin-based composites which are characterized by excellent mechanical and thermal properties, high chemical, corrosion resistance, low shrinkage on curing and good processability, are preferred as construction materials of space-crafts [2] and more recently as

<sup>1</sup> University "08 mai 1945" of Guelma, Algeria, e-mail: ksourira@hotmail.com

<sup>2</sup> Ecole Centrale of Lyon, France, e-mail: katarzynasz@yahoo.fr

<sup>3</sup> Ecole Centrale of Lyon, France, e-mail: Michelle.Salvia@ec-lyon.fr

<sup>4</sup> University "08 mai 1945" of Guelma, Algeria, e-mail: merdesra@yahoo.fr

<sup>5</sup> University Abbes Laghrour of Khenchela, Algeria, e-mail: Benounis@yahoo.fr

composite mould for resin transfer moulding [3]. Cure process of BMI based prepreg (fibrous material preimpregnated with a particular resin) requires accurate technique for characterization. There are a number of techniques used to investigate thermosetting polymer curing [4, 5], such as differential scanning calorimetry (DSC), dynamical mechanical analysis (DMA), dynamical electrical analysis (DEA) (for insulating materials and optical fibres) [6-9]. The cured bismaleimide system gives a three-dimensional macromolecular network synthesized by polyaddition. The final morphology of this three-dimensional network, which determines the properties of the material, depends on this transformation. During the thermoset resin cure, there is an interaction between the chemical kinetics and the changing physical properties, which may involve an incomplete degree of conversion of the system. Two phenomena may appear during the reaction according to the cure temperature: gelation and/or vitrification. Gelation is the liquid to rubber transition, which occurs when the system reaches a certain degree of conversion corresponding to the occurrence of an infinite network. Vitrification is rubber to glass transition, which occurs when the glass transition of the reactive system increases to the temperature of cure [8]. For an optimization of the manufacture of thermosetting based composite parts, a better understanding of mutual influence of chemical and mechanical history on the material process and final properties will therefore be of great use [10-11].

In CF-SMC (Carbon Fibre-Sheet Moulding Compound) the electrical conductivity exists due to conductive fibre to fibre contacts as the volume fraction of these industrial composites is always above the percolation rate [12-17]. During curing the contact rate is modified due to different processes that occur such as thermal expansion, chemical shrinking of the matrix, waviness of the fibre, so the measurement of electrical conductivity appears to be a valuable technique for providing information about cure state even for in situ cure monitoring techniques in the case of large CF-SMC part [17]. Indeed, this method uses one part of the material system itself that is carbon fibres as sensors and needs non-intrusive electrodes mounted on the surface of the part to follow the cure mechanism. The electrical conductivity measurements were performed at the same time as the DMA technique.

Dynamical mechanical analysis (DMA) provides convenient and sensitive determination of thermo-mechanical properties of polymers as a function of frequency and temperature. It consists in either applying a sinusoidal stress (force) to a material and measuring the strain (displacement) or applying a strain and measuring the stress. Strain and stress are lagged by phase angle  $\delta$  due to the viscoelastic characteristics of the polymers. From the stress and strain measurements the complex modulus can be deduced  $M^* = M' + jM''$  where  $M'$  is the storage modulus and  $M''$  is the loss modulus. The loss factor is the ratio of loss modulus to storage modulus,  $\tan\delta = M''/M'$  where  $\delta$  is the phase angle shift

between stress and strain. The modulus can be either tensile ( $E^*$ ) or shear modulus ( $G^*$ ) depending on the loading. While gelation process, cannot be detected by DSC, due to its polymerization degree independence, both gelation and vitrification can be determined during cure using material viscoelastic measurements [18-20]. As far as we know there is no report related to the application of coupled Impedance Spectroscopy with DMA to investigate the curing of composite.

In this work, the cure behavior of a Carbon Fibre-BMI SMC prepreg was analysed using techniques DSC and DMA. Also, simultaneously, both Impedance Spectroscopy and dynamic mechanical analysis (DMA) are employed to investigate progress of the curing reaction of thermoset composite (HexTool M61) at different heating rates (0.5 and 1 °C/min).

## 2. Materials and procedures

### 2.1. Materials

CF-SMC prepreg used in this study are made from Bismaleimide (BMI copolymerized with 2,2'-diallyl bisphenol A) resin (BMI – M61) and hygroscopic carbon fibres and was supplied by Hexcel Composites (HexTool®). The prepreg is composed of short strips (8 mm x 50 mm) of chopped prepreg unidirectional tape that are randomly oriented to form a quasi-isotropic non-woven material. The nominal fibre volume of the prepreg is about 53% and the thickness of the prepreg material is about 1.3 mm. This high fibre volume fraction results in the formation of a strongly connected electrical network. This compound is mainly used for mould manufacturing.

### 2.2. Procedure

DSC measurements were performed in dynamical mode, using a heat flow DSC from Mettler Toledo (STAR 01). Sample weights ranged from 18-20 mg. The scans were performed for the following heating rates: 0.5, 1, 3, 5, 10 and 15 °C/min in the temperature range from -50 °C to 400 °C. Five samples for each heating rate were scanned. The experiments were carried out under air atmosphere. Both n-th order reaction models and model free kinetics methods are explored in this paper. The rates expressed by the most existing methods (Table 1) were developed by assuming a n-th order reaction (see eq. (1)) [4] and for model free kinetics, the phenomenological kinetics of cure can be described by the equation (2) [5, 23]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_a/RT)(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (2)$$

The equations summarized in Table 1 are used for the determination of the kinetics parameters by plotting  $\ln(q/T^2)$  versus  $1/T_p$ ,  $\ln(q)$  versus  $1/T_p$ ,  $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha_i}$  versus  $1/T_{\alpha_i}$ ,  $\ln(q)$  versus  $1/T$ ,  $\ln(q/T^2)$  versus  $1/T_\alpha$  and  $\ln(q)_\alpha$  versus  $1/T_\alpha$  using

Kissinger, Ozawa, Frideman, Ozawa, Flynn and Wall, Vyazovkin and Isoconversional models, respectively.

In the above equations  $\alpha$  is the conversion degree of chemical reaction,  $n$  is the order of the reaction,  $k$  is the rate constant,  $A$  is the pre-exponential factor,  $E_a$  is the activation energy,  $f(\alpha)$  is the reaction model,  $q$  is the heating rate,  $T_p$  is the temperature for the rate maximum of reaction,  $T_{\alpha i}$  is the temperature of selected conversion degree at each heating rate,  $E_{a,\alpha}$  is the activation energy for dependence on degree of cure with temperature, and  $R$  is the gas constant.

Table 1

**The n-th order reaction and model free kinetics method equations**

Kissinger [21]	$\ln(q/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/RT_p$	(3)
Ozawa [4]	$\ln(q) = \text{Constant} - 1.052 \left( \frac{E_a}{RT_p} \right)$	(4)
Borchardt, Daniels [4]	$\ln(d\alpha/dt) = \ln A - E_a/RT + n \ln(1 - \alpha)$	(5)
Model free kinetics (MFK) methods		
Friedman [22]	$\ln(d\alpha/dt)_{\alpha i} = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - E_{a,\alpha}/RT_{\alpha i}$	(6)
Ozawa, Flynn, Wall [23]	$\ln(q) = \ln(AE_a/R) - G(\alpha) - 5.3305 - 1.052 E_a/RT$	(7)
Vyazovkin [24]	$E_{a,\alpha} = -R \left[ \frac{d(\ln(q/T_p^2))}{d(1/T_p)} \right]$	(8)
Isoconversional [25]	$E_{a,\alpha} = -R \left[ \frac{d(\ln(q/\alpha))}{d(1/T_p)} \right]$	(9)

Dynamic mechanical tests were performed using DMA50 0.1 dB Metravib on a rectangular bar in tension/compression mode at controlled alternating displacement ( $\pm 10 \mu\text{m}$ ). The prepreg samples are about 55 mm long and 16 mm width. The temperature range was from  $-100^\circ\text{C}$  (or  $23^\circ\text{C}$  in the case of simultaneous measurements of complex modulus and conductivity) to  $190^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  and the frequency was varied from 0.1 to 10 Hz. The electrical measurements were performed using impedance analyser Solartron 1260 and Z60W software. Two electrodes are introduced in parallel in the sample. The distance between the electrodes is 16 mm. Electrodes are connected to impedance spectroscopy apparatus. Measurements were carried out for each test at a voltage of 0.5 V and a frequency of 1 kHz to ensure a quasi-DC resistance value (ohmic behavior of the carbon fibre network). In order to monitor the crosslinking at the same time by the collecting electrical and dynamical mechanical analysis (DMA) measurements, a modification was made within the DMA furnace; it consists in a fixed plate of resistant material at high temperature used to attach the cables of the spectroscopic impedance, as shown in the apparatus used for the experiment (Fig. 1).

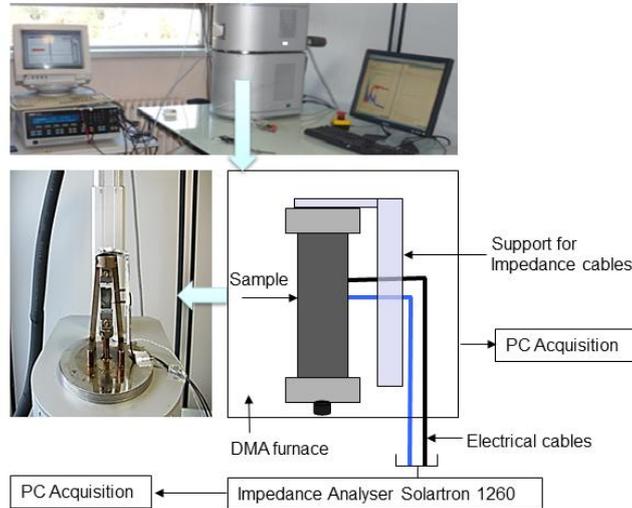


Fig. 1. Scheme and photography of experimental (for both DMA and Electrical conductivity) device used to monitor curing of the composite material

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Differential scanning calorimetry

Fig. 2 shows the DSC curves recorded at 0.5, 1, 3, 5, 10 and 15 °C/min. All DSC curves show a single peak.

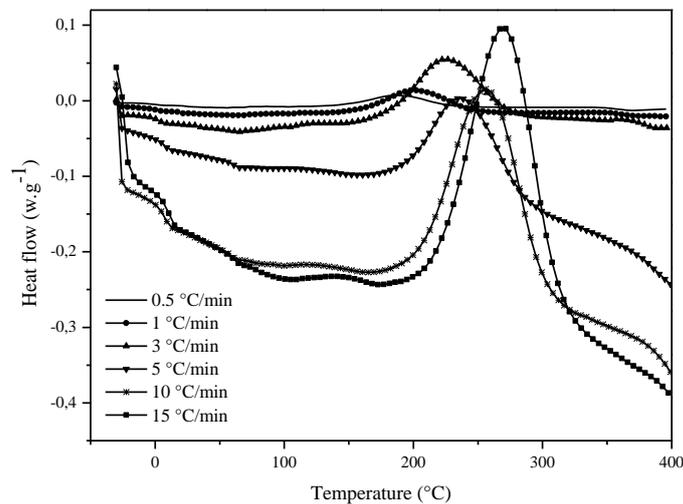


Fig. 2. DSC curves at different heating rates

The initial curing temperature,  $T_i$ , the peak exothermic temperature,  $T_p$ , the conversion,  $\alpha_p$ , and temperature of complete cure,  $T_{end}$ , were calculated from DSC curves. The heat of reaction was estimated by drawing a spline line connecting the base line before and after the exothermic peak and integrating the enclosed area. The heat of reaction,  $\Delta H_r$ , values varies over the range 95-103 J/g with a mean value of 98.33 J/g for the prepreg HexTool M61. Table 2 summarized curing characteristics of the HexTool M61. Fig. 3 shows the fractional conversion for dynamic cure at different heating rates.

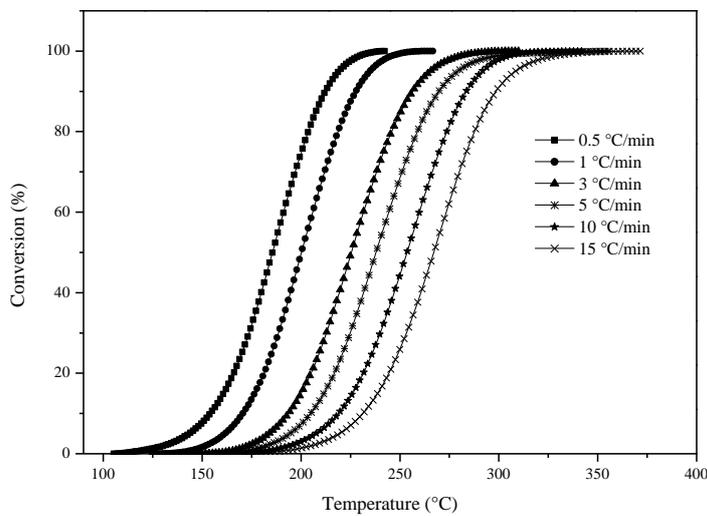


Fig. 3. Plot of the conversion degree vs. temperature

Table 2

**Curing characteristics of the HexTool M61 evaluated from DSC curves**

$q$ (°C/min)	$\Delta H_r$ (J/g)	$T_p$ (°C)	$\alpha_p$	$T_i$ (°C)	$T_{end}$ (°C)
0.5	$103 \pm 2$	$186.2 \pm 1$	51.3 %	$105.3 \pm 1$	$243.2 \pm 1$
1	$97 \pm 2$	$199.6 \pm 1$	48.9 %	$124.8 \pm 1$	$267.0 \pm 1$
3	$97 \pm 2$	$224.7 \pm 1$	48.7 %	$141.5 \pm 1$	$310.0 \pm 1$
5	$95 \pm 2$	$238.0 \pm 1$	51.1 %	$148.9 \pm 1$	$356.8 \pm 1$
10	$101 \pm 2$	$256.5 \pm 1$	54.7 %	$151.5 \pm 1$	$341.7 \pm 1$
15	$97 \pm 2$	$270.6 \pm 1$	55.5 %	$161.9 \pm 1$	$371.6 \pm 1$

Mathematical software MATLAB is used to solve (for A, Ea and n) a multilinear linear regression equation (5) with  $\ln(d\alpha/dt)$ ,  $1/T$  and  $\ln(1-\alpha)$  as variables. Results are shown in Table 3. The activation energy for the prepreg HexTool M61 varied in the range 73.48-146.39 kJ/mol and the order of reaction found was in the range of 0.82-1.43 with the average value  $n=1.2$ .

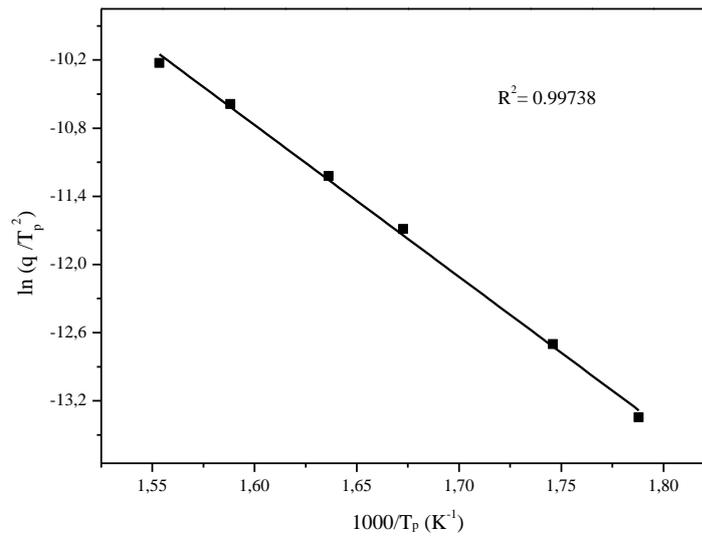
Table 3

**Kinetic parameters of the HexTool M61 curing reaction obtained from equation (5)**

<b>q (°C/min)</b>	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>ln A (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>n</b>
0.5	73.48 ± 3.45	15.35 ± 0.98	0.82±0.04
1	105.90 ± 3.23	24.03 ± 0.88	1.12 ± 0.03
3	100.64 ± 8.63	21.92 ± 2.23	0.98 ± 0.08
5	96.90 ± 8.51	21.15 ± 2.16	1.25 ± 0.08
10	146.39 ± 7.60	33.26 ± 1.90	1.42 ± 0.07
15	131.82 ± 6.32	29.36 ± 1.54	1.43 ± 0.06

The order  $n$  is observed to be equal to 1 with slight variations under lowest heating rate ( $q \leq 3$  °C/min). At great heating rate ( $q \geq 5$  °C/min), the order of reaction increases with the increase of the heating rate. Probably, elevated heating rate favours a larger number of chemical groups to react.

Figs. 4 and 5 show plotting  $\ln(q/T_p^2)$  and  $\ln(q)$  both versus  $1/T_p$  respectively. Pre-exponential factor according to Kissinger model is calculated from intercept of the Kissinger plot.

Fig. 4. Plot of the Kissinger equation heating rate vs.  $1/T_p$

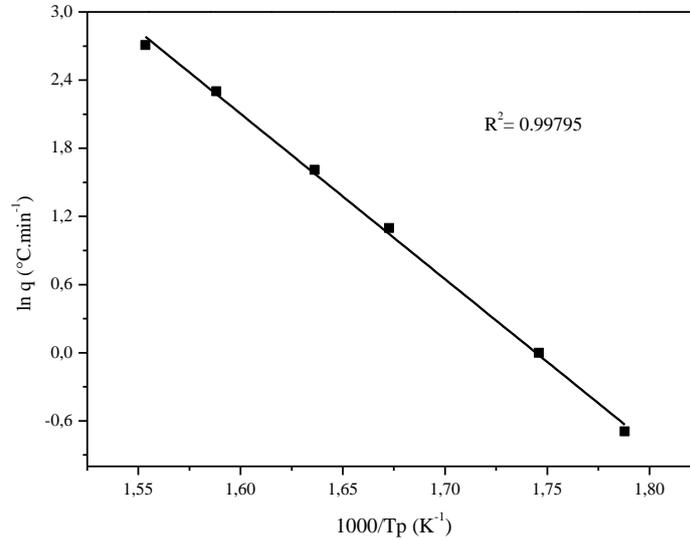
Fig. 5. Plot of the Ozawa equation heating rate vs.  $1/Tp$ 

Table 4

**Kinetics parameters according to Kissinger and Ozawa models**

Methods	Activation Energy (kJ/mol)	ln A (s <sup>-1</sup> )	Regression coefficient R <sup>2</sup>
Kissinger	111.11 ± 2,55	13.20	0.99738
Ozawa	121.07 ± 2,45	-	0.99795

Figs. 6, 7 and 8 show plotting  $\ln(q)$ ,  $\ln(da/dt)$  and  $\ln(q/T^2)$  all versus  $1/T$ , respectively. Values of activation energy obtained from slope of curves are summarised in the following Table (Table 5).

Table 5

**Activation energy according to model free kinetics**

Methods	Range of activation energy (kJ/mol)	Regression coefficient R <sup>2</sup>
Friedman	(77.75 - 85.48) ± 2.50	0.99914 - 0.9939
Ozawa, Flynn and Wall	(76.83 - 87.16) ± 3.35	0.99620 - 0.9999
Vyazovkin	(73.12 - 82.96) ± 3.19	0.99640 - 0.99589
Isoconversional	(80.824 - 91.689) ± 3.5	0.99687 - 0.9965

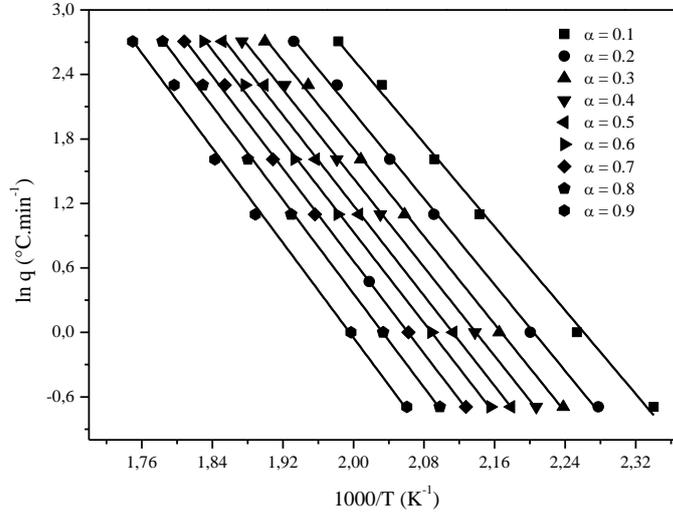


Fig. 6. Relationship between  $\ln(q)$  and  $1/T$

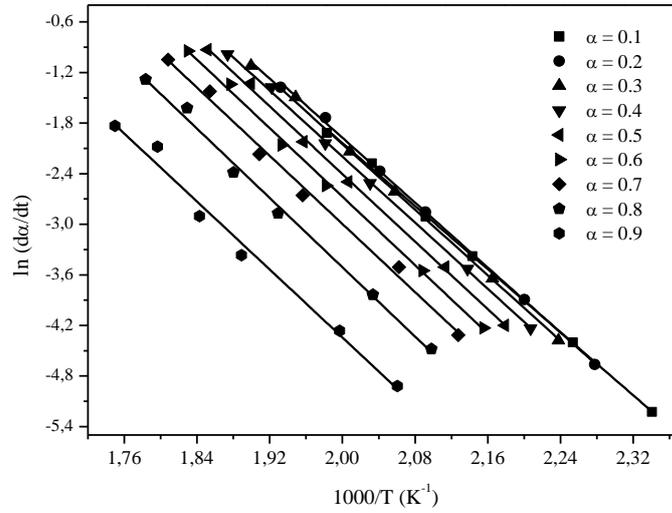


Fig. 7. Relationship between  $\ln(da/dt)$  and  $1/T$  according to Friedman model

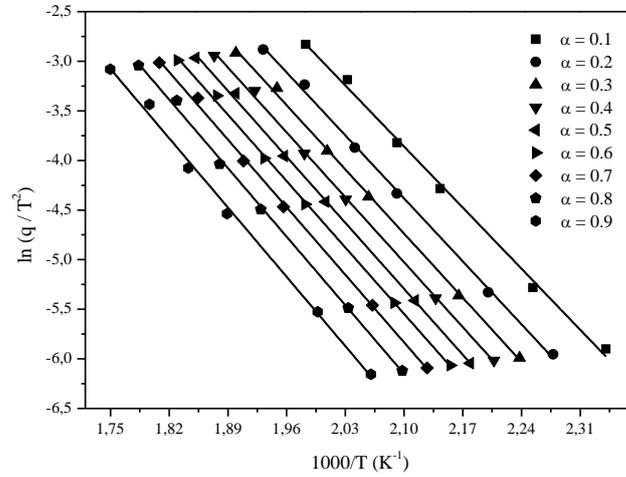


Fig. 8. Relationships between  $\ln(q/T^2)$  and  $1/T$  according to Vyazovkin model

Fig. 9 shows the change in the activation energy as a function of conversion.

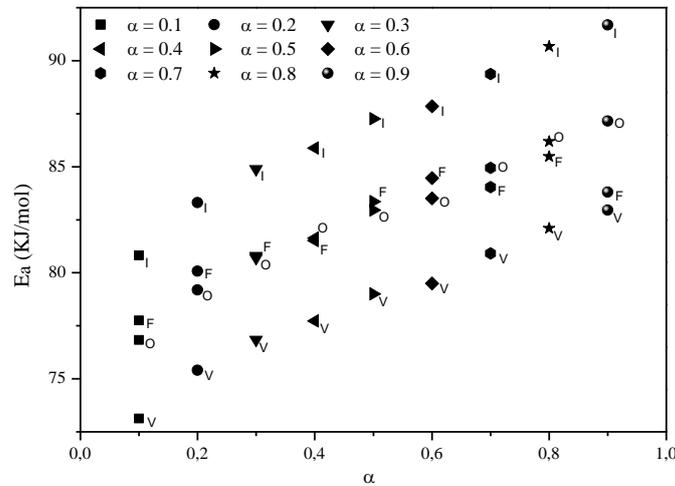


Fig. 9. Comparison of energy activation versus conversion for Model-Free Kinetics: Isoconversional (I), Friedman (F), Ozawa-Flynn-Wall (O), and Vyazovkin (V)

The value of activation energy is proportional to the conversion. Activation energies values of Friedman (F) and Ozawa-Flynn-Wall (O) models are between those of Vyazovkin (V) and isoconversional (I) models. The lowest values are assigned to the Vyazovkin model, while the highest values are obtained for the Isoconversional model. For a conversion of  $\alpha \leq 0.3$ , the  $E_a$  values for

Ozawa-Flynn-wall model are relatively lower than that of Friedman model. The reverse is observed when a conversion of  $\alpha \leq 0.7$ .

### 3.2. Dynamical mechanical analysis

Fig. 10 shows the storage modulus  $E'$  and  $\tan \delta$  versus temperature and time during the curing of the prepreg. The stepwise temperature cure cycle has one isothermal processes. First, the temperature is raised from  $-20$  to  $190$  °C at  $0.5$  °C.min<sup>-1</sup> and then held at  $190$  °C for about 2 hours.

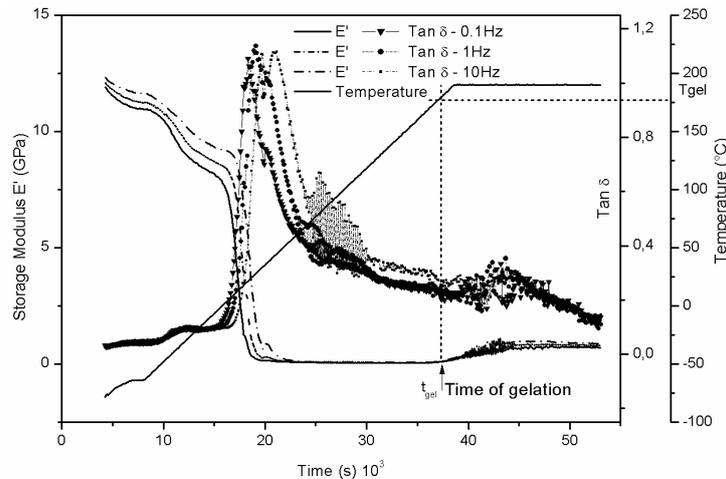
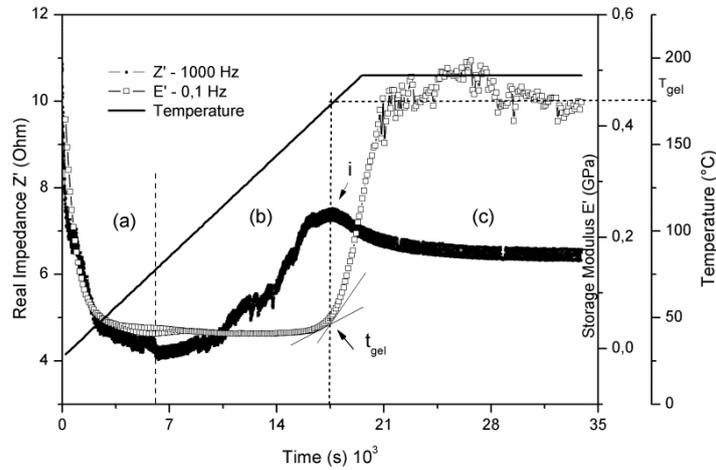
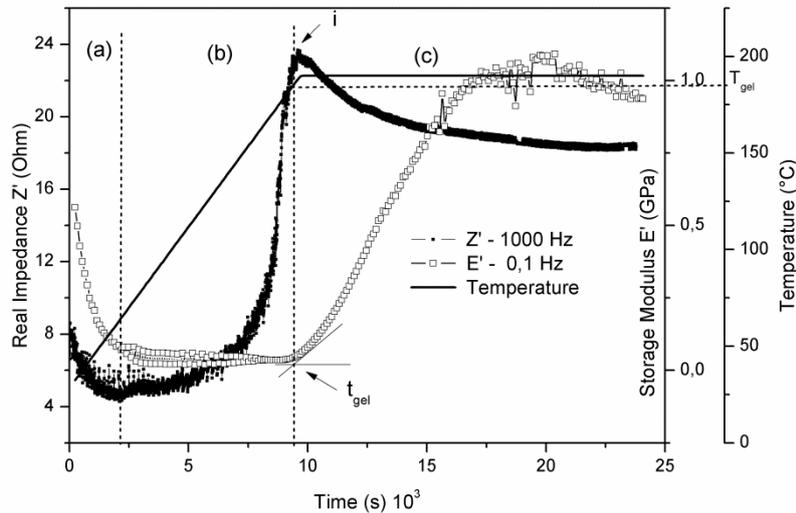


Fig. 10. Storage modulus  $E'$  and  $\tan \delta$  both versus time during cured prepreg M61 at  $0.5$  °C/min

Significant drop in storage modulus  $E'$  occurs from  $4.1$  °C and lasts till  $40$  °C at  $1$  Hz as the temperature increases. This decrease is associated with a peak of  $\tan \delta$  and a maximum takes place at the inflexion point of the modulus curve ( $15$ °C at  $1$  Hz). This relaxation process is associated with the  $\alpha$ -relaxation of the uncured matrix (zero conversion) associated to the glass transition ( $T_{g0}$ ). The complex modulus is practically constant, the resin flow became negligible, voids are trapped, and chemical shrinkage of the resin occurs. In the case of composite system, the gelation point can be determined by the onset of the increase in the storage modulus  $E'$ . The onset of the further rapid increase of the modulus can be attributed to the threshold of network formation and can be assimilated to the time to gelation.

### 3.3. Coupling dynamical mechanical analysis and impedance spectroscopy at the same time

Figs. 11 and 12 show the evolution of the storage modulus  $E'$  and the real impedance  $Z'$  data plotted versus time during cure of the CF-SMC prepreg at different heating rate  $0.5$  and  $1$  °C/min, respectively.

Fig. 11. Storage modulus  $E'$  and real impedance  $Z'$  versus time at  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Fig. 12. Storage modulus  $E'$  and real impedance  $Z'$  versus time at  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 

Figures almost look the same, distinguished by three areas: (a), (b) and (c).

(a): After heating, the real modulus  $E'$  of the prepreg decreases significantly related to the resin viscosity decrease. The decrease of real impedance  $Z'$  as the temperature increases is dominated by the lowered viscosity bringing the fibres closer and leading to formation of new percolation paths due to slight waviness of the fibres [14, 17, 26].

(b): The increase of the real impedance  $Z'$  is due to the decrease in the number of contacts between fibres due to other processes that are in competition with resin flow and tend to move away the reinforcement from each other: thermal expansion, void occurrence and rearrangements; additionally, wet air pockets entrapped during lay-up, and solvents in prepreg tend to expand or volatilise

during heating thus causing voids to form [17, 27] mostly between plies that can grow by coalescence of surrounding voids. During this stage the storage modulus is practically constant.

- (c): The peak (i) is related to the onset of gelation: the resin flow became negligible, voids are trapped, and chemical shrinkage of the resin occurs. The gel point can be determined by the onset of the increase in the storage modulus  $E'$ . The onset of the further rapid increase of the modulus can be attributed to the threshold of network formation and can be assimilated to the time to gelation. The end of reaction at high level of degree of conversion is characterized by the constant values of storage modulus  $E'$  and the real impedance  $Z'$ .

As expected, Figs. 11 and 12 shows that, at high heating rate, the peak (i) of the gelation moves to the left and its temperature  $T_{gel}$  increases. As can be seen in Figs. 10 and 11, the values of  $T_{gel}$  provided by the sample characterizing only by DMA and the sample characterized simultaneously by DMA and electrical measurements are in good agreement.

#### 4. Conclusions

The kinetic parameters of prepreg bismaleimide composite HexTool M61 were evaluated. The activation energy varied in the range 73.48-146.39 kJ/mol, and the average order of reaction found for the prepreg HexTool M61 was equal to 1.2. The glass transition and the gelation temperatures,  $T_{g0}$  and  $T_{gel}$ , are equal to 4.1 °C and 175 °C, respectively. The agreement between DMA and IMPS data is quite good. This agreement in gelation data indicates the validity of the *in situ* electrical impedance spectroscopy measurements using carbon fibre for monitoring the polymerization reaction advancement. DMA coupled with impedance spectroscopy can be a great tool to enrich the method investigation of chemical and physical properties that take place during the curing of thermoset composites.

#### REFERENCES

- [1]. M. Tunga, W. Y. Lio, M. Akinc, M. R. Kessler, "Adhesive repair of bismaleimide/carbon fibre composites with bisphenol E cyanate ester", *Composites Science and Technology*, **vol. 71**, no. 2, 2011, pp. 239-245
- [2]. Y. Qi, C. Ping, G. Yu, M. Keming, L. Chun, X. Xuhai, "Effects of electron irradiation in space on thermal and mechanical properties of carbon fibre/bismaleimide composite", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **vol. 336**, 2014, pp. 158-162
- [3]. E. Lacoste, K. Szymanska, S. Terekhina, S. Fréour, F. Jacquemin, M. Salvia, "A multi-scale analysis of local stresses development during the cure of a composite tooling material", *International Journal of Material Forming*, **vol. 6**, no. 4, 2013, pp. 467-482
- [4]. M. Leali Costa, E. Cocchieri Botelho, J. M. Faulstich de Paiva, M. Cerqueira Rezende, "Characterization of cure of carbon/epoxy prepreg used in aerospace field", *Materials Research*, **vol. 8**, no. 3, 2005, pp. 317-322
- [5]. Z. Guo, S. Du, B. Zhang, Z. Wu, "Cure kinetics of T700/BMI Prepreg used for advanced thermoset composite", *Journal of applied polymer science*, **vol. 97**, no. 6, 2005, pp. 2238-2241

- [6]. S.-B. Shim, J. C. Seferis, Y. S. Eom, Y. T. Shim, "Thermal characterization and comparison of structural prepregs with different cure temperatures", *Thermochimica Acta*, **vol. 291**, no. 1-2, 1997, pp. 73-79
- [7]. M. Mudarra, R. Diaz-Calleja, J. Belana, J. C. Canadas, J. A. Diego, J. Sellarès, M. J. Sanchis, "Study of space charge relaxation in PMMA at high temperatures by dynamic electrical analysis", *Polymer*, **vol. 42**, no. 4, 2001, pp. 1647-1651
- [8]. E. Chailleux, M. Salvia, N. Jaffrezic-Reanault, V. Matejec, I. Kasik, "In situ study of the epoxy cure process using a fibre-optic sensor", *Smart Materials and Structures*, **vol. 10**, no. 2, 2001, pp. 194-202
- [9]. V. Antonuci, M. Giordano, A. Cusano, J. Nasser, L. Nicolais, "Real time monitoring of cure and gelation of thermoset matrix", *Composites Science and Technology*, **vol. 66**, no. 16, 2006, pp. 3273-3280
- [10]. J. Ems, J. Gillham, "Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: modeling the cure behaviour of thermoset", *Journal of Applied Polymer Science*, **vol. 28**, no. 8, 1983, pp. 2567-2591
- [11]. A. Cadenato, J. M. Salla, X. Ramis, J.M. Morancho, L.M. Marroyo, J.L. Martin, "Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques TTT diagram", *Journal of Thermal Analysis*, **vol. 49**, no. 1, 1997, pp. 269-279
- [12]. O. Ceysson, M. Salvia, L. Vincent, "Damage mechanisms characterisation of carbon fibre / epoxy laminates by both Electrical Resistance Measurements and Acoustic Emission Analysis", *Scripta Materialia*, **vol. 34**, no. 8, 1996, pp. 1273-128
- [13]. P. E. Irving, C. Thiagarajan, "Fatigue damage characterization in carbon fibre composite materials using an electrical potential technique", *Smart Materials and Structures*, **vol. 7**, no. 4, 1998, pp. 456-466
- [14]. M. Salvia, J. C. Abry, "SHM by electric methods", chapter 5 in: *Structural Health Monitoring*, D. Balageas, C-P Fritzen and A. Guemes, Editors, Wiley-ISTE, 2006, pp. 379-409
- [15]. A. Todoroki, M. Ueda, Y. Hurano, "Strain and damage monitoring of CFRP laminates by means of electrical measurements", *Journal of Solids Mechanics and Materials Engineering*, **vol. 1**, no. 8, 2007, pp. 947-974
- [16]. P-W. Chen, D. D. L. Chung, "Carbon fibre reinforced concrete for smart structures capable of non-destructive flaw detection", *Smart Materials and Structure*, **vol. 2**, no. 1, 1993, pp. 22-30
- [17]. J. Jellid, M. Salvia, D. Berkova, "Cure monitoring of CFRP using transverse electrical measurements", 4th European Workshop on Structural Health Monitoring, Kracow, Poland, *Structural Health Monitoring Proceedings of the Fourth European Workshop*, July 2-4 2008, pp. 332-339
- [18]. S. Etienne, J. Y. Cavaillé, J. Perez, M. Salvia, "Automatic system for analysis of micromechanical properties", *Review of Scientific Instruments*, **vol. 53**, no. 8, 1982, pp. 1261- 1266
- [19]. A. A. Skordos, I. K. Partridge, "Determination of the degree of cure under dynamic and isothermal curing conditions with electrical impedance spectroscopy", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **vol. 42**, no. 1, 2004, pp. 146-154
- [20]. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications", second edition, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 2005
- [21]. F.Y.C. Boey, W. Qiang, "Experimental modeling of cure kinetics of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalicanhydride (MHPA) system", *Polymer*, **vol. 41**, no. 6, 2000, pp. 2081-2094
- [22]. J. Wang, M.-P. G. Laborie, M. P. Wolcott, "Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol-formaldehyde resins", *Thermochimica Acta*, **vol. 439**, no. 1-2, 2005, pp. 68-73
- [23]. W-Y Chen, Y-Z. Wang, S-W. Kuo, C-F. Huang, P.-H. Tung, F.C. Chang, "Thermal and dielectric properties and curing kinetics of nanomaterials formed from poss-epoxy and meta-phenylenediamine", *Polymer*, **vol. 45**, no. 20, 2004, pp. 6897-6908
- [24]. P. Gao, W. Guo, H. Xiao, J. Guo, "Model-free kinetics applied to the oxidation properties and mechanism of three-dimension carbon/carbon composite", *Materials Science and Engineering A*, **vol. 432**, no. 1-2, 2006, pp. 226-230
- [25]. A. Catalani, M. G. Bonicelli, "Kinetics of curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine", *Thermochimica Acta*, **vol. 438**, no. 1-2, 2005, pp. 126-129
- [26]. D. D. L. Chung, "Continuous carbon fibre polymer-matrix composites and their joints, studied by electrical measurements", *Polymer Composites*, **vol. 22**, no. 2, 2001, pp. 250-270
- [27]. R. Olivier, J. P. Cottu, B. Ferret, "Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates", *Composites*, **vol. 26**, no. 7, 1995, pp. 509-515