

Etude du vieillissement hydrolytique et thermo-oxydatif de blindages neutroniques

Fidèle Nizeyimana

▶ **To cite this version:**

Fidèle Nizeyimana. Etude du vieillissement hydrolytique et thermo-oxydatif de blindages neutroniques. Matériaux. Arts et Métiers ParisTech, 2012. Français. NNT : 2012ENAM0009 . pastel-00697087

HAL Id: pastel-00697087
https://pastel.hal.science/pastel-00697087

Submitted on 14 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2012-ENAM-0009

École doctorale n°432 : Science des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériau "

présentée et soutenue publiquement par

Fidèle NIZEYIMANA

le 11 avril 2012

Etude du vieillissement hydrolytique et thermo-oxydatif de blindages neutroniques

Directeur de thèse : **Véronique BELLENGER**

Jury

M. Stéphane MARAIS, Professeur, PBS, Université de Rouen	Président
Mme Fabienne FARCAS, Directeur de Recherches, IFSTTAR, Paris	Rapporteur
M. Jean-Claude GRANDIDIER, Professeur, ENSMA	Rapporteur
Mme Agnès RIVATON, Directeur de Recherches, LPMM	Examinateur
M. Bruno MORTAIGNE, Docteur-Ingénieur, DGA, Bagneux	Examinateur
M. Hervé ISSARD, Docteur-Ingénieur, TN International/AREVA	Examinateur
Mme Véronique BELLENGER, Maître de conférences, HDR, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris
Laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériau

A Samuel et ses cousines,

A Emilie

SOMMAIRE

SOMMAIRE 1

TABLE DES TABLEAUX 4

TABLE DES FIGURES 5

INTRODUCTION GENERALE 9

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 13

1. MICROSTRUCTURE ET COMPOSITION 14

2. VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE 18

2.1. Caractéristiques de sorption d'eau 19

2.2. Attaque de l'interface matrice/fibre de verre 24

2.3. Caractérisation du vieillissement hydrolytique 26

2.3.1. Spectroscopie infrarouge 26

2.3.2. Variation des propriétés viscoélastiques 30

2.3.3. Evolution des propriétés mécaniques 33

3. THERMO-OXYDATION 37

3.1. Mise en évidence de la thermo-oxydation 37

3.2. Effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques 43

3.3. Modélisation de la thermo oxydation 45

3.3.1. Modèles basés sur la loi d'Arrhenius 46

3.3.2. Modèle cinétique d'oxydation/diffusion d'oxygène 48

3.3.2.1. Schéma mécanistique de l'oxydation 48

3.3.2.2. Simulation numérique de la perte de masse 50

4. DEGRADATION PAR IRRADIATION NEUTRONIQUE 52

4.1. Techniques de dosimétrie neutroniques [] 53

4.2. Evolution de la structure des polymères après irradiation 53

4.3. Evolution des propriétés mécaniques après irradiation 54

4.4. Analyse thermogravimétrique 55

CHAPITRE II. MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 57

1. PRESENTATION D'UN EMBALLAGE DE TRANSPORT ET DE STOCKAGE 57

2. MATERIAU 58

2.1. Structure de la matrice et des charges 58

2.1.1. Pré polymères et UCR 58

2.1.2. Les charges 61

2.2. Mise en œuvre du composite 64

2.3. Elaboration des films de matrice 66

3. CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET MECANIQUE 66

3.1. Caractérisation physico-chimique 67
3.1.1. Analyse élémentaire 67
3.1.2. Analyse gravimétrique et mesure de densité 67
3.1.3. Analyse calorimétrique différentielle 68
3.1.4. Chromatographie à perméation de gel (GPC) 69
3.1.5. Spectroscopie Infrarouge 71
3.1.6. Microscopie optique 77
3.1.7. Microscopie électronique à balayage 77
3.2. Caractérisation mécanique 78
3.2.1. Analyse mécanique dynamique DMA 78
3.2.2. Caractérisation mécanique en flexion trois points 78

4. PERMEABILITE A L'OXYGENE 80

5. VIEILLISSEMENT 82
5.1. Vieillissement hydrolytique 82
5.2. Thermo-oxydation 82
5.3. Irradiation par les neutrons 83

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION 85

1. VIEILLISSEMENT HUMIDE 85
1.1. Analyse gravimétrique 85
1.1.1. Immersion à 80°C et 100°C 85
1.1.2. Immersion à 120°C et 140°C 86
1.2. Evolution de la teneur en atomes d'hydrogène 88
1.3. Variation de l'état structural 89
1.3.1. Variation de la concentration des C-O ester 89
1.3.2. Variation de la concentration des C-O éthers aromatiques et des C-O méthacrylates 91
1.3.3. Analyse des bains d'immersion 92
1.4. Température de transition vitreuse 94
1.5. Propriétés mécaniques en flexion 3 points 96
1.5.1. Immersion à 80°C et 100°C 97
1.5.2. Immersion à 120 °C et 140°C 98
1.5.3. Propriétés mécaniques de la matrice vinylester après immersion 100
1.6. Analyse au Microscope Electronique à Balayage 101
1.6.1. Observations microscopiques du composite non vieilli 101
1.6.2. Observations microscopiques du composite après immersion à 80°C et 100°C 102
1.6.3. Observations microscopiques du composite après immersion à 120°C et 140°C 103

2. THERMO-OXYDATION 104
2.1. Etude de la matrice 105
2.1.1. Spectroscopie IR 105
2.1.2. Perte de masse 108

2.2. Etude du composite 109
2.2.1. Perte de masse 109
2.2.2.1. Influence de la température et de la pression d'oxygène 109
2.2.2.2. Vitesse de la perte de masse en fonction du facteur de forme 113
2.2.2. Evolution de la teneur en atomes d'hydrogène 114
2.2.3. Concentration des produits d'oxydation par spectroscopie infrarouge 114
2.2.4. Mesure d'épaisseur des couches oxydées par microscopie optique 115
2.2.5. Profils de concentration des produits d'oxydation par micro-ATR/Spotlight 300 117
2.3. Température de transition vitreuse 120
2.4. Propriétés mécaniques en flexion 3 points 121
2.5. Propriétés de transport de l'oxygène 122

3. IRRADIATION PAR LES NEUTRONS 123
3.1. Identification de nucléides formés 123
3.2. Analyse thermogravimétrique 124
3.3. Essai mécanique en flexion 3 points 124
3.4. Caractérisation par IR 125
3.4.1. Aspect qualitatif 125
3.4.2. Aspect quantitatif 126

4. CONCLUSIONS 128

CHAPITRE IV. MODELISATION DE LA THERMO-OXYDATION 131

1. MODELE DIFFUSION/REACTION 131

2. IDENTIFICATION DES VARIABLES 135
2.1. Etude de films minces de matrice vinylester 135
2.2. Coefficients pour le composite 138
2.3. Perte de masse du composite 138
2.4. Epaisseurs de couches oxydées du composite 139
2.5. Variation de la concentration en atomes d'hydrogène 143

CONCLUSIONS GENERALES 147

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 151

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1. Coefficients de diffusion et % de prise de masse 23
Tableau 2 : Propriétés élastiques des films de 70µm d'épaisseur d'une matrice époxy vieillie à 150°C sous 1 bar d'oxygène [8] 43
Tableau 3.Attribution des principales bandes d'absorption FTIR 60
Tableau 4. Différents constituants du composite vinylester 63
Tableau 5. Paramètres d'analyse en GPC 70
Tableau 6: Masses molaires déterminées avec la calibration en Polystyrène 71
Tableau 7. Récapitulatif des ε des différents groupes chimiques étudiés 75
Tableau 8. Concentrations initiales de CO (exprimées en mol/kg) 76
Tableau 9. Propriétés mécaniques du composite non vieilli 79
Tableau 10.Récapitulatif des pics obtenus en analyse GPC sur les résidus organiques des bains de vieillissement à 140°C pendant 6 jours. 92
Tableau 11. Récapitulatif des principaux pics relevés sur le spectre infrarouge des résidus organiques des bains d'immersion. 93
Tableau 12. Variation des propriétés mécaniques au cours du vieillissement 122
Tableau 13. Coefficients de solubilité, de perméabilité et de diffusion du composite vinylester.. 123
Tableau 14. Réactions nucléaires possibles lors d'une irradiation du composite vinylester. Flux de neutrons : $5\ 10^{13}$ n/cm^2. 123
Tableau 15. Résultats des essais mécaniques en flexion 3 points. 125
Tableau 16. Quantification des C-H, C=O et O-H à l'aide de la spectroscopie IR 127
Tableau 17. Valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène 133
Tableau 18. Paramètres de simulation Matlab de la matrice 135
Tableau 19. Valeurs des coefficients liés au mécanisme réactionnel d'oxydation pour le composite 138

TABLE DES FIGURES

Figure 1. Les résines époxy les plus utilisées pour la synthèse des vinylesters. 13
Figure 2. Acides carboxyliques utilisés pour la synthèse des résines vinylester. 13
Figure 3. Deux types de résines vinylester les plus utilisées. 14
Figure 4. Courbes théoriques de l'hydrolyse des esters de prépolymères vinylester et de leurs composés modèles: constante cinétique k=0,2 g mol^{-1} j^{-1} (■) et constante cinétique k= 0,7 g $mol^{-1}j^{-1}$ (□) [44] 30
Figure 5. Evolution de la résistance à la traction d'un composite vinylester/verre en fonction du temps et de la température d'immersion dans l'eau déminéralisée (a) et dans une solution alcaline (b) [42] 34
Figure 6. Mécanisme réactionnel de formation de benzophénone (a) et d'amide (b) [70] 39
Figure 7. Mécanisme réactionnel de formation des acides carboxyliques [70] 40
Figure 8. Mécanisme possible pour la formation des ϕ-O-ϕ 40
Figure 9. Corrélation des concentrations des produits d'oxydation Q avec les modules d'indentation EIT [79] 45
Figure 10: Discrétisation de l'échantillon dans les 3 directions 51
Figure 11. Evolution de la contrainte à la rupture du composite époxy/verre (a) et polyimide/verre (b) en fonction de la dose de neutrons absorbée (⍰, ●, □) et des rayons γ (◊) [89] 55
Figure 12. Emballage pour les matières radioactives produit par TN International 58
Figure 13 : Spectre IR du pré polymère vinylester 61
Figure 14 : Thermogramme de l'alumine hydratée et du borate de zinc. 1°C/min 62
Figure 15 : Exotherme de réticulation du pré polymère vinylester 69
Figure 16 : Chromatogramme de la résine vinylester 70
Figure 17. Détermination du coefficient εC du standard interne (bande située à 1494 cm^{-1}) 73
Figure 18 : Courbe d'étalonnage pour le phényl glycidyl éther (PGE), l=12µm 75
Figure 19. Spectre viscoélastique du composite vinylester 78
Figure 20 : Essai de flexion trois points sur un composite non vieilli à 25°C 79
Figure 21. Chambre d'essai de perméabilité 80
Figure 22 : Courbe type d'un essai de diffusion 81
Figure 23 : Porte-échantillons pour l'irradiation par les neutrons 84
Figure 24.Evolution de la masse des éprouvettes de composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 80°C. 85

Figure 25. Evolution de la masse des éprouvettes de vinylester en fonction du temps d'immersion à 100°C 86
Figure 26. Evolution de la masse des éprouvettes de composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 120°C : (a) P1, (b) P1-P2 87
Figure 27. Evolution de la masse des éprouvettes de composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 140°C. 88
Figure 28. Evolution de la teneur en atomes d'hydrogène des éprouvettes vieillies dans l'eau 89
Figure 29. Evolution de la concentration des C-O ester des échantillons de composites vinylester en immersion dans l'eau à 80°C, 100°C, 120°C et 140°C. 90
Figure 30. Allure de la bande à 1452 cm^{-1} en fonction du temps d'immersion à 140°C 91
Figure 31.Variation de la concentration des C-O éthers aromatiques après l'immersion des échantillons de composite vinylester à 80°C, 100°C, 120°C et 140°C. 91
Figure 32. Variation de la concentration des C-O méthacrylates après l'immersion des échantillons de composite vinylester à 80°C, 100°C, 120°C et 140°C. 92
Figure 33. Spectre infrarouge des résidus organiques des bains de vieillissement à 140°C obtenus après 6 jours à 140°C 93
Figure 34. Variation de la température de transition vitreuse des éprouvettes vieillies à 100°C, 120°C et 140°C en immersion dans l'eau. Mesures effectuées en DSC. 94
Figure 35 : Variation de la température de transition vitreuse pour un vieillissement humide ou un vieillissement sous vide à 140°C 95
Figure 36. Variation de la largeur à mi-hauteur des pics tanδ obtenus en analyse viscoélastique sur des éprouvettes de composite vinylester en immersion dans l'eau à 80°C et 140°C. Fréquence utilisée : 1Hz. 96
Figure 37. Evolution du module d'élasticité E (♦) et de la contrainte à la rupture (■) du composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 80°C (a) et 100°C (b). Essais mécaniques effectués à la température ambiante. 98
Figure 38. Evolution du module d'élasticité E (♦) et de la contrainte à la rupture (■) du composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 120°C (a) et 140°C (b). Essais mécaniques effectués à la température ambiante. 99
Figure 39.Variation de la contrainte à la rupture en fonction du % des produits extraits pour le composite en immersion à 140°C 100
Figure 40. Propriétés mécaniques de la matrice vieillie dans l'eau à 140°C 101
Figure 41. Image MEB du « cœur » du composite vinylester non vieilli 102
Figure 42. Images MEB du composite vinylester après l'immersion à 80°C pendant 4200h (a) et à 100°C pendant 4200h (b) 103

Figure 43. Images MEB du composite vinylester après l'immersion à 120°C : (a) 360h, (b) 768h 103
Figure 44. Images MEB du composite vinylester après l'immersion à 140°C : (a) 96h, (b) 375h. 104
Figure 45. Spectre IR d'un film de 40µm de matrice non vieillie et vieillie 648h à 160°C, 2 bar d'O_2 105
Figure 46. Evolution de la concentration des C=O à 160°C, 2 bar d'O_2 106
Figure 47. Evolution de la concentration des C-O méthacrylates à 160°C, 2 bar d'O_2 106
Figure 48. Evolution de la concentration des anhydrides (DO_{1170}/DO_{1494}) à 160°C, 2 bar d'O_2 106
Figure 49. Réactions d'oxydation possibles dans le réseau vinylester 108
Figure 50 – Variation de masse des films de matrice à 160°C, 2 bar d'O_2 109
Figure 51. Evolution de la perte de masse des éprouvettes cylindriques vieillies à 160°C et 2bar d'O_2 110
Figure 52. Evolution de la perte de masse à 160°C, 0.2bar d'O_2 111
Figure 53. Evolution de la perte de masse à 140°C, 2bar d'O_2 112
Figure 54. Evolution de la perte de masse à 120°C, 2bar d'O_2 112
Figure 55. Evolution de la perte de masse en fonction du facteur de forme 113
Figure 56. Relation entre le % de perte d'atomes d'hydrogène et la perte de masse 114
Figure 57. Evolution de la concentration des produits d'oxydation en fonction du temps et de la température de vieillissement 115
Figure 58. Observations microscopiques des échantillons de composite vinylester vieillis à 160°C sous 2 bar d'O_2 : (a) 268 heures b) 1176 heures 116
Figure 59. Observations microscopiques des échantillons de composite vinylester vieillis pendant 936h : (a) 120°C sous 2bar d'O_2 et (b) 160°C sous 2 bar d'O_2 117
Figure 60. Profil de concentration des produits d'oxydation pour (a) 160°C/0,2 bars/936h et (b) 160°C/2 bars/1176h 119
Figure 61. Profil de concentration des produits d'oxydation pour 120°C/2 bar/240h (a) et 120°C/2 bar/936h (a) 120
Figure 62. Evolution de la température de transition vitreuse sur le composite vieilli à différentes températures et pressions d'oxygène 120
Figure 63. Evolution du module d'élasticité (♦) et de contrainte à la rupture(■) à différentes conditions de vieillissement : (a) 120°C/2 bar ; (b) 140°C/2 bar ; (c) 160°C/0,2 bar et (d) 160°C, 2 bar 121
Figure 64. Courbes de diffusion de l'oxygène à 23°C 122
Figure 65. Thermogrammes obtenus sur le composite avant et après irradiation. Analyses effectuées sous azote (a) et sous oxygène (b) 124

Figure 66. Spectres FTIR du composite non irradié et irradié (a) entre 2000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}, (b) entre 4000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}. 126
Figure 67. Algorithme du programme 132
Figure 68. Concentration des produits d'oxydation expérimentale (a) et simulée (b) des films de matrice (43µm) vieillis à 160°C et 2 bar d'oxygène 136
Figure 69. Concentration des produits d'oxydation expérimentale (a) et simulée (b) des films de matrice (29µm) vieillis à 140°C et 2 bar d'oxygène 136
Figure 70. Perte de masse expérimentale (□) corrigée (**O**) et simulée (**–**) des éprouvettes de matrice 2 mm d'épaisseur vieillies à 120°C et 2 bar d'oxygène 137
Figure 71. Perte de masse expérimentale (□) et simulée (**–**) des éprouvettes rondes de composite vinylester (25*0 ,7 mm) vieillies à 160°C, 2 bar d'O_2 (a) et à 140°C, 2 bar d'O_2 (b) 137
Figure 72. Variation de masses expérimentales brutes (□) expérimentales corrigées (**O**) et simulées (**–**) des éprouvettes de composite vinylester (25*0,7mm) vieillies à 160°C, 2 bar d'O_2 (a), 140°C, 2 bar d'O_2 (b), 120°C, 2 bar d'O_2 (c) et 160°C, 0,2 bar d'O_2 (d). 139
Figure 73. Profil de produits d'oxydation à 160°C et 2 bar d'O_2 d'un échantillon de composite (40*25*2mm^3) 140
Figure 74. Profil de la couche oxydée simulé sous Matlab (a) et mesuré par infrarouge (b) d'un échantillon de composite (40*25*2 mm^3) vieilli à 160°C et 2 bar d'O_2 pendant 1176heures 141
Figure 75. Profil de la couche oxydée simulé sous Matlab (a) et mesuré par infrarouge (b) d'un échantillon de composite (40*25*2 mm^3) vieilli à 140°C et 2 bar d'O_2 pendant 1200 heures 141
Figure 76. Profil de la couche oxydée simulé sous Matlab (a) et mesuré par infrarouge (b) d'un échantillon de composite (40*25*2 mm^3) vieilli à 120°C et 2 bar d'O_2 pendant 936 heures 142
Figure 77. Profil de la couche oxydée simulé sous Matlab (a) et mesuré par infrarouge (b) d'un échantillon de composite (40*25*2 mm^3) vieilli à 160°C et O,2 bar d'O_2 pendant 936 heures 143
Figure 78. Variations simulée et expérimentale de la concentration des hydrogènes arrachables pour les 4 conditions de vieillissement 144
Figure 79. Variation de la concentration des hydrogènes arrachables pendant 1 an à 160°C et 0,2 bar d'O_2. 144
Figure 80. Variation de la concentration d'atomes d'hydrogène pendant la mise en service d'un blindage neutronique épais de 1 cm, à 160°C et 0,2 bar d'O_2. 145

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, la consommation d'énergie ne cesse de s'accroître dans le monde entier. Afin de satisfaire à des besoins énergétiques croissants, la production d'énergie nucléaire suit cette évolution. La conséquence en est que de grandes quantités de matières radioactives nécessitent d'être transportées et/ou stockées. Parmi les matières radioactives concernées, nous pouvons citer les combustibles usés, les Mox (mixed oxides, combustibles nucléaires à base d'oxydes mixtes d'uranium et de plutonium). Ces matières émettent des rayonnements dangereux : en particulier des rayonnements gamma et des neutrons. Par conséquent, des emballages spéciaux de transport et de stockage sont exigés. Ces emballages sont suffisamment robustes et répondent à des normes de radioprotection sévères, comme par exemple la résistance mécanique à une chute de 9 mètres, à l'incendie et à une immersion de 15 mètres. Leur rôle principal est le confinement des colis, la protection radiologique du milieu extérieur et la dissipation thermique. Le blindage neutronique est assuré dans les emballages conçus par AREVA par un béton de composite à base de matrice polymère disposé entre deux cylindres en acier ou en plomb de l'emballage. Les composites polymères utilisés doivent être riches en atomes d'hydrogène et de bore. En effet, pendant la mise en service des emballages, les atomes d'hydrogène ralentissent les neutrons par des chocs élastiques, ensuite, ces neutrons sont captés par les atomes de bore contenus dans les charges. Par ailleurs, les charges utilisées assurent la tenue au feu de l'emballage. Aujourd'hui, les résines polymère fréquemment utilisées sont à base d'élastomères, de polyéthylène, de polyamide, de polyesters et de vinylester. Quant aux charges minérales ignifuges, il en existe une très grande variété : certains additifs phosphorés ou halogénés, l'hydroxyde de magnésium, le borate de zinc, l'alumine hydratée, le trioxyde d'antimoine, le stannate de zinc, etc.

Notre étude concerne un blindage neutronique, TN Vyal B™, constitué d'un composite à matrice vinylester et deux charges minérales : l'alumine hydratée choisie essentiellement pour conférer à l'emballage la tenue au feu et le borate de zinc pour sa teneur en atomes de bore d'une part et ses propriétés ignifuges d'autre part.

Pendant la mise en service de l'emballage, en raison de la puissance résiduelle des contenus et des hypothèses réglementaires sur l'environnement du colis, température ambiante de 38°C et ensoleillement, la température de la couche de blindage neutronique atteint environ 160°C au point le plus chaud. La durée moyenne d'entreposage prise en compte dans les dossiers de sûreté est de 40 ans mais peut atteindre la valeur de 60 ans par exemple au Japon. La puissance thermique des contenus décroissant pendant cette période de 40 ans, la température du point le plus chaud du blindage neutronique décroit également. Souvent, cette décroissance n'est pas prise en compte dans l'analyse de sûreté, ce qui constitue une marge de sécurité. D'après les données du CERN [1], l'effet de la capture des neutrons par le béton de composite sur l'appauvrissement en atomes de bore pendant toute la durée d'utilisation de l'emballage est extrêmement faible. Pour la concentration en atomes d'hydrogène, la situation est différente car elle peut diminuer en raison des réactions chimiques de vieillissement induites par la température. Il faut donc apporter aux concepteurs, aux experts et autorités de sûreté, des informations/outils permettant de connaitre la diminution de la concentration d'atomes d'hydrogène et d'assurer qu'après 40 ans à 38°C, elle reste inférieure à quelques fractions de pour cent. Le but de notre étude comporte trois principaux volets : identifier les types de vieillissement que peut subir le blindage neutronique pendant son utilisation par une étude bibliographique et identifier leurs mécanismes, établir une méthodologie pour des essais de vieillissement accélérés et enfin, caractériser et modéliser les phénomènes observés.

Le comportement à long terme des blindages neutroniques développés par la société TN International a fait l'objet de diverses communications [2,3,4]. Des échantillons de différents rapports « surface/volume » ont été exposés en conditions isothermes, à plusieurs températures et en atmosphère oxygénée. Ensuite, la perte de masse globale ainsi que la variation de concentration en atomes d'hydrogène sont mesurées et extrapolées aux températures modérées en supposant que le mécanisme de dégradation obéit à la loi d'Arrhenius. Néanmoins, cette démarche est empirique et soulève de nombreuses controverses [5,6].

Dans notre étude, nous essayerons d'améliorer cette méthodologie basée sur la loi d'Arrhenius, en considérant une approche mécanistique et cinétique de l'oxydation car, à

notre connaissance, pendant la mise en service d'un blindage neutronique, l'oxydation est probablement le principal phénomène de vieillissement. La particularité du vieillissement thermique en atmosphère oxygénée est que les réactions chimiques de l'oxydation sont limitées par la diffusion de l'oxygène atmosphérique.

Nous tenterons d'adapter à notre matériau les modèles cinétiques d'oxydation couplés avec l'équation de diffusion de l'oxygène [7,8,9,10,11,12] développés depuis plusieurs années au laboratoire PIMM d' Arts et Métiers ParisTech pour prédire le comportement à long terme.

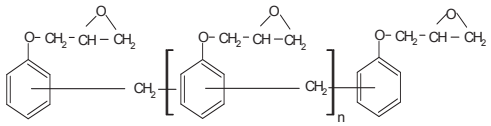
Toutefois, les charges minérales utilisées, majoritairement l'alumine hydratée, sont susceptibles de libérer l'eau à des températures élevées (T≥ 170°C) et le mécanisme de dégradation peut devenir complexe. Outre le phénomène de thermo-oxydation, une dégradation hydrolytique pourrait alors avoir lieu. C'est pour cette raison que nous avons également envisagé de réaliser des essais de vieillissement humide afin de comprendre les modifications dans notre matériau induites par l'eau à haute température et des durées d'exposition relativement longues (> 10 000 heures).

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre consiste à dégager une étude bibliographique regroupant à la fois les travaux qui ont été réalisés dans le domaine du vieillissement humide des matériaux polymères, de la thermo-oxydation ainsi que l'exposition aux neutrons. Dans tous les cas de vieillissement, nous détaillerons les approches de prédiction des comportements à long terme de ces matériaux. Une attention tout à fait particulière sera portée aux matériaux à base des matrices vinylester. Le second chapitre comporte une brève description d'un emballage-type de transport et de stockage de matières radioactives, une description du matériau étudié ainsi que les caractérisations initiales physico-chimiques et mécaniques de ce dernier. A l'issue du 3ème chapitre regroupant tous les résultats des essais de vieillissement, nous traiterons, dans le dernier chapitre, la modélisation des phénomènes observés en thermo-oxydation.

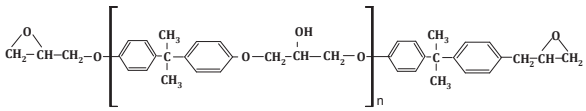
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les vinylesters ont été développés pour combiner les propriétés thermomécaniques des résines époxydes (époxy) et la réticulation rapide des polyesters insaturés. Ci-dessous, sont présentées les structures chimiques des principales résines époxy utilisées pour la synthèse des vinylester (figure1). La synthèse des vinylesters consiste à additionner aux époxys un certain nombre d'acides carboxyliques dont les plus utilisés sont donnés dans la figure 2.

Les matériaux vinylester sont des thermodurcissables à fonction ester largement utilisés pour les applications diverses, allant de l'aéronautique à la construction navale et le bâtiment **[13]**. Dans la figure 3, nous représentons les structures chimiques des vinylesters les plus utilisés. On les trouve dans la composition des coques de bateaux, des éoliennes, des revêtements intérieurs de camion-citernes pour le transport des produits chimiques, dans les blindages neutroniques des emballages de transport et de stockage des matières radioactives, etc. Afin de garantir ou prédire leurs performances ou leur capacité à être utilisés sur le long terme dans les applications citées ci-dessus, les essais de vieillissement accéléré sont souvent réalisés dans des conditions modérées (immersion, température et pression), puis extrapolés aux conditions réelles d'utilisation. Cependant, la plupart des études récentes sur les matériaux vinylesters portent sur le vieillissement humide, très rarement sur la thermo-oxydation, et à notre connaissance, aucune étude de la littérature n'a été effectuée sur le comportement des vinylesters suite à leur irradiation par les neutrons.

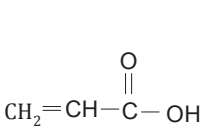


a) Epoxy type novolaque

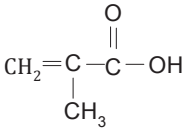


b) Epoxy Diglycidyl éther de bisphénol-A ou DGEBA

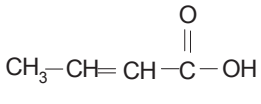
Figure 1. Les résines époxy les plus utilisées pour la synthèse des vinylesters.



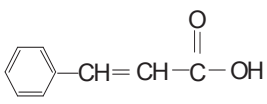
Acide acrylique



Acide méthacrylique

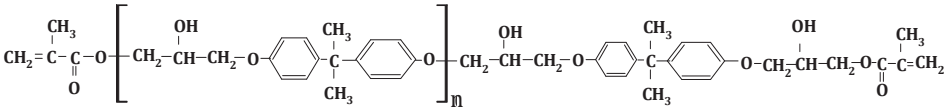


Acide crotonique

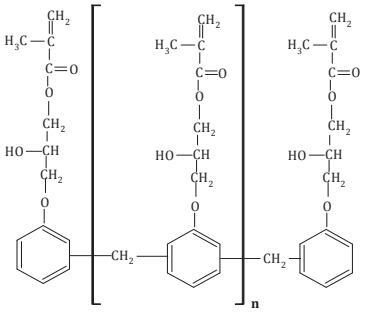


Acide cinnamique

Figure 2. Acides carboxyliques utilisés pour la synthèse des résines vinylester.



Vinylester de type DGEBA



Vinylester de type novolaque

Figure 3. Deux types de résines vinylester les plus utilisées.

1. Microstructure et composition

❖ **Microstructure**

Une analyse structurale assez ancienne [14] de réticulats vinylesters laisse supposer une structure finale hétérogène composée d'une phase nodulaire riche en réseau vinylester et d'une phase internodulaire riche en polystyrène. Ce sont les mêmes conclusions de l'étude menée par Brill et Palmase [15]. Quant à Scott et ses collaborateurs [16], ils ont remarqué une vitesse de conversion des groupements méthacrylate beaucoup moins importante que celle du styrène. D'après eux, ce phénomène serait probablement dû au fait que les méthacrylates sont moins mobiles et donc moins réactifs que le styrène. Les conditions de mise en œuvre doivent être soigneusement ajustées en fonction du taux de diluant réactif (styrène). Karbhari et al. [17] ont également constaté cette hétérogénéité pendant le vieillissement en immersion à 60°C de composites vinylester/fibres de verre. Les systèmes polymères comme polyester et vinylester contenant du styrène sont connus pour subir une homopolymérisation locale rapide pendant la cuisson, provoquant une réticulation incomplète dans le composite même après la post-cuisson à haute

température. Trois réactions sont possibles : l'homopolymérisation du vinylester et du styrène séparément et leur copolymérisation. Même si initialement, la conversion des doubles liaisons du styrène est moins importante que celle des vinylesters, elle se poursuit tout de même après celle des vinylesters conduisant à la formation du polystyrène [14,15 ,18]. Ainsi, cette différence en vitesses de conversion a comme résultat la formation de micro gels avec la dispersion de zones de densité de réticulation différente dans le milieu [17,19].

Certains auteurs [15,20] ont conjugué la spectroscopie infrarouge FTIR pour mesurer les cinétiques de réaction pendant la réticulation et la microscopie à force atomique (AFM) pour déterminer la taille des microstructures nodulaires ou microgels. Effectivement le styrène réagit peu au cours des premières étapes de réticulation à 90°C. Aux faibles taux de conversion, des microgels de VE réticulé sont noyés dans une phase de prépolymères VE et de styrène non réagis. A moyen terme, la réaction entre les doubles liaisons des VE est limitée par leur diffusion en raison d'encombrements stériques et le styrène, beaucoup plus mobile continue de réagir dans la phase internodulaire. Les microgels qui peuvent mesurer jusqu'à 100nm de diamètre sont entourés d'une phase riche en polystyrène.

Outre l'AFM, la microscopie électronique à balayage (MEB) a également été utilisée afin d'examiner l'existence de nodules dans les réseaux polyester et vinylesters et de mesurer leur taille [21]. Avant d'effectuer des observations microscopiques au MEB sur les réticulats polyester et vinylester, un traitement de surface au laser à excimère (193 nm) a été préalablement réalisé. Cette méthode est basée sur la différence des seuils auxquels se produit l'ablation des différentes phases constituant le matériau. Après avoir déterminé le seuil d'ablation d'un polystyrène, le traitement a été appliqué à un polyester et à un vinylester. Une observation au microscope électronique à balayage a montré l'existence de microgels dans une phase de polystyrène. Pour les réticulats vinylester, cette structure diphasique est ordonnée ce qui n'est pas le cas pour les réticulats polyesters. La taille de nodules observés sur les polyesters varient entre 2 et 5 µm et ente 1 et 3µm pour les vinylesters. De plus, plus le taux de styrène initialement présent est faible, plus la taille de nodules est faible. Selon les auteurs, cet ordonnancement de la microstructure pourrait être l'un des paramètres expliquant la stabilité hydrolytique des vinylesters.

Dans le cas d'une dégradation par endommagement osmotique, l'ordonnancement du réseau limite la valeur des pressions osmotiques en distribuant les contraintes et donc en évitant la création de fissures.

❖ **Composition**

Pour améliorer la résistance au feu des matériaux polymères, des composés phosphorés **[22]** sont utilisés soit comme additifs soit comme co-monomères réactifs pour retarder la combustion soit par des mécanismes en phase condensée soit en phase gazeuse. En phase condensée, P catalyse la formation d'une carapace de cendres qui isole de la chaleur le matériau à cœur et qui agit comme une barrière contre les gaz de combustion. En phase gazeuse, P agit comme un inhibiteur de la combustion des produits volatiles en formant un oxyde PO qui participe à des réactions chimiques en concurrence avec les réactions de formation du CO et du CO_2. Quelques produits halogénés permettent également d'améliorer la tenue au feu, mais, ils sont interdits d'utilisation du fait de leur forte toxicité et des fumées corrosives dégagées lors de la combustion. L'hydroxyde de magnésium, le borate de zinc et l'alumine hydratée sont également utilisés. Parmi d'autres produits ignifuges, nous pouvons également citer le trioxyde d'antimoine, l'hydroxystannate de zinc et le stannate de zinc, quelques composés à base de silicone utilisés notamment pour les effets synergiques avec d'autres produits ignifuges,... [23,24,25,26]. Il a été prouvé qu'une meilleure tenue au feu est associée à une teneur élevée en produits ignifuges. En effet, un % massique élevé de ces produits dans les matériaux polymères réduit la vitesse de libération de la chaleur en cas d'incendie. Toutefois, une très grande concentration de ces charges peut avoir des effets néfastes sur les comportements rhéologiques du matériau composite compliquant par conséquent sa mise en œuvre. Les produits ignifuges agissent selon les mécanismes suivants [27]:

- ❖ Quand ils sont chauffés, ils se décomposent par réaction endothermique, c'est-à-dire par absorption de la chaleur et réduction de l'énergie disponible pour assurer la propagation du feu.
- ❖ L'eau libérée dilue les gaz de combustion formant ainsi une couche pauvre en O_2 et adjacente à la surface qui brûle, cette couche des produits de pyrolyse empêche l'oxygène et la chaleur d'atteindre le matériau en combustion.

L'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, l'alumine hydratée et le borate de zinc sont les plus utilisés car ils sont non toxiques, faciles d'utilisation, et relativement bon marché [28]. L'hydroxyde de magnésium libère l'eau au dessus de 300°C et, il est ainsi préféré à l'alumine hydratée qui libère l'eau vers 160-200°C, effet gênant pour des matériaux nécessitant une température élevée de mise en œuvre.

L'alumine hydratée est très connue pour sa capacité de tenue au feu. En effet, à haute température, elle est susceptible de libérer une grande quantité d'eau capable de diluer les gaz produits (réduisant l'O_2 disponible), retardant la combustion et réduisant ainsi l'opacité des fumés. Sa combinaison avec le borate de zinc a un effet synergique [29] Quant à l'oxyde d'aluminium formé, il agit comme une couche protectrice de la surface du substrat polymère [30]. Pour répondre aux exigences des autorités de sûreté, elle est utilisée dans le blindage neutronique pour lui conférer l'autoextinguibilité.

Le borate de zinc ($2ZnO$, $2B_2O_3$, $3.5H_2O$) assure une fonction indispensable de blindage neutronique. En effet, ses atomes de bore assurent la capture des neutrons ralentis par les hydrogènes. Comme l'alumine hydratée, il apporte au blindage neutronique un pourcentage d'atomes d'hydrogène assez important et possède également la capacité de tenue au feu. En cas d'incendie, il réduit fortement la vitesse de libération de l'énergie, le temps nécessaire à l'inflammation et le dégagement de fumées. Rappelons qu'il existe d'autres produits de substitution au borate de zinc utilisés dans les blindages neutroniques, comme par exemple l'acide borique [31].

Pour évaluer l'inflammation des matériaux ainsi que la production des fumées pendant la combustion, une technique de calorimétrie par appauvrissement d'oxygène est employée. Cette technologie a été développée dans les années 80 par le laboratoire « National Institute of standards and technology » aux Etats unis. Le principe de base de cette technique consiste à la proportionnalité entre la quantité d'oxygène consommé pendant la combustion et l'énergie calorifique dégagée. L'appareil utilisé est le cône calorimètre où les échantillons à analyser peuvent être exposés à des flux de chaleurs atteignant 100 kW/m^2. Il mesure entre autre le temps nécessaire à l'inflammation, la vitesse de dégagement de la chaleur, la quantité de fumées émises et le taux de perte de masse pendant l'essai.

Afin d'améliorer la tenue au feu des matériaux à base de polyester et de vinylester utilisés en construction navale, Le Lay et Gutierrez [32] ont utilisé plusieurs produits ignifuges

dont l'alumine hydratée. Les matériaux sont testés avec un cône calorimètre; les flux de chaleurs utilisés sont 25, 50 et 75 kW/m^2. A tous ces flux, les polyesters se sont enflammés beaucoup plus rapidement que les vinylesters. En ajoutant l'alumine hydratée (60%) aux polyesters, le temps nécessaire à leur inflammation a doublé et la chaleur maximale dégagée a été réduite d'un tiers. La vitesse de dégagement de chaleur a été également réduite par l'ajout d'additifs halogénés ; par rapport aux vinylesters standards, elle est réduite de moitié dans les vinylesters bromés, et largement améliorée par des effets synergiques de l'oxyde d'antimoine et du sulfure de zinc. Le comportement au feu des composites vinylester a été aussi analysé après leur exposition dans l'eau salée à 70°C. Les durées d'exposition sont égales à 500, 1000 et 2000 heures. Par rapport aux échantillons non vieillis, les auteurs ont observé une légère modification de la tenue au feu des échantillons vinylester/verre vieillis : légère augmentation du temps nécessaire à l'inflammation et de la vitesse de chaleur dégagée. Après exposition, le temps nécessaire à l'inflammation des vinylesters bromés est augmenté et dans le même temps, leur vitesse de dégagement de chaleur a baissé.

2. Vieillissement hydrolytique

L'utilisation des composites à matrice vinylester dans l'industrie navale ou le bâtiment explique une littérature assez riche sur l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des vinylester suite à l'immersion dans l'eau ou les solutions alcalines.

Les hétérogénéités induites par la réticulation influencent la résistance au vieillissement hydrolytique. Trois stratifiés verre/polyester (fumarique / isophtalique, fumarique / bisphenol A et fumarique / bisphenol B) et un stratifié verre/ vinylester (bisphenol A) ont été immergés dans l'eau à 20°C et 90°C [33]. Une perte de masse est associée à des modifications de la morphologie: principalement des fissures en forme de disques, un déchaussement des fibres et un délaminage. Le stratifié présentant la meilleure stabilité est le vinylester suivi du polyester à base de bisphénol A. Bien que ces stratifiés soient également fragilisés à long terme, leur résistance est attribuée d'une part à leur structure chimique, d'autre part à une meilleure homogénéité de leur réticulation. Le stratifié polyester fumarique/isophtalique, qui comporte une transition vitreuse très large traduisant une grande hétérogénéité au niveau de la réticulation, est le moins stable en

vieillissement. Une étude antérieure [34] sur un polyester flexibilisé avait déjà mis en évidence que la présence du flexibilisant (hétérogénéité) réduisait la stabilité hygrothermique.

Des renforts, fibres de verre ou de carbone, sont souvent ajoutés aux matrices vinylester pour améliorer leurs propriétés et en particulier une excellente tenue mécanique. Néanmoins, à long terme, les interfaces matrice/fibre sont une source majeure de fragilisation du composite.

La pénétration d'eau dans les matériaux peut induire une dégradation aussi bien physique (plastification et gonflement) que chimique (hydrolyse). A court terme, un effet remarquable de l'exposition de la matrice à l'humidité est la plastification causée par la rupture des liaisons Van Der Waals entre les chaînes macromoléculaires [35].
Dans le cas des matrices thermodurcissables comportant des fonctions ester, il a été souvent montré que ce sont les fonctions ester qui constituent les points faibles susceptibles d'être hydrolysés. En fait, les vinylesters résistent mieux à l'hydrolyse car leurs groupes esters sont protégés par l'encombrement stérique et l'effet inductif donneur des groupements méthyles. De plus, les doubles liaisons des prépolymères sont situées à l'extrémité des chaînes, et par conséquent, le réseau tridimensionnel théorique comporte moins de chaînes pendantes que les réseaux polyesters -styrène.

2.1. Caractéristiques de sorption d'eau

De manière à cerner les mécanismes de diffusion de l'eau dans un composite, il est nécessaire de s'intéresser d'abord au comportement du matériau non chargé dans l'eau. L'analyse gravimétrique est la méthode la plus utilisée. Les essais de sorption permettent ainsi d'obtenir deux caractéristiques principales : la diffusivité de l'eau dans la matrice ainsi que la concentration d'eau à l'équilibre. Dans la plupart des études, les chercheurs font l'hypothèse d'un processus obéissant à la loi de Fick [36]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \qquad (1)$$

Où : C(x, t) est la concentration de l'espèce diffusant dans le matériau au temps t et à une distance x de la surface du matériau et D est la diffusivité de l'espèce diffusante.
Toutefois, avant d'utiliser cette relation, il convient de s'assurer que les hypothèses liées à la loi de Fick sont respectées:

- La diffusion se produit dans une plaque plane d'épaisseur très faible par rapport à la longueur et à la largeur (les effets de bords sont négligeables) ; la diffusivité est indépendante de la direction de diffusion.
- Le coefficient de diffusion est supposé dépendant uniquement de la température et donc indépendant de la concentration.

Quand ces 2 hypothèses sont respectées, l'équation (1) admet alors pour les faibles valeurs de Wt/Wm, une solution «linéaire » s'accordant avec le comportement initial théoriquement linéaire des courbes de prise de masse du matériau en fonction de $t^{1/2}$.

$$D_t = \frac{\Pi e^2}{16}\left(\frac{W_t}{\sqrt{t}}\right)^2\left(\frac{1}{W_m}\right)^2 \qquad (2)$$

Où $\Pi e^2/16$ est une constante linéaire liée à l'épaisseur e, W_t est la valeur de variation de masse au temps t, $W_t/ t^{1/2}$ est la pente de la partie linéaire de la courbe $W_t = f(t^{½})$, W_m est la valeur de variation de masse à l'équilibre. Le calcul de la diffusivité peut être aussi déterminé en tenant compte du facteur de forme. Ainsi, pour un échantillon de longueur l, de largeur n et de hauteur h, la relation de calcul de la diffusivité devient [37]:

$$D_x = D_t\left(1+\frac{h}{l}+\frac{h}{n}\right)^{-2} \qquad (3)$$

D_x est la diffusivité dans la direction x ($D_x=D_y=D_z$) pour un matériau homogène.
Etant donné que le coefficient de diffusion est fonction de la température T (en degrés Kelvin), il peut être exprimé comme suit :

$$D_t = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (4)$$

Avec D_0, une constante, Ea est l'énergie d'activation du processus de diffusion et R, est la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J mol^{-1} K^{-1}).

La loi de Fick considère que pendant le processus de sorption, seuls les phénomènes physiques réversibles ont lieu [38]. La concentration d'eau à l'équilibre dépend du taux d'humidité relative et est maximum pour un taux de 95%HR ou en immersion. Elle est indépendante de la température mais dépend des conditions de mise en œuvre, de l' l'histoire thermique du matériau, de la stabilité chimique de la matrice et des endommagements éventuels dans le composite.

Ghorbel et Valentin [39] ont tracé les courbes de prise de masse à 60°C de réticulats polyester et vinylester et leurs composites (fibres de verres) en fonction de $t^{1/2}$. A saturation, les réticulats vinylester absorbent plus d'eau (0,8%) que les réticulats polyester (0,4%) et la concentration à l'équilibre est atteinte après un temps plus long.

Les réticulats vinylester étant connus pour leur stabilité thermique et chimique [40] par rapport à celle des polyesters, les auteurs ont essayé de comprendre ce phénomène en déterminant les températures de transition vitreuse (Tg) de ces deux réticulats. Ils ont constaté une Tg de 114°C pour les réticulats vinylester et 138,5°C pour les réticulats polyester. De plus, pour les vinylester un pic exothermique a été observé ; il indique une polymérisation incomplète, ce qui a occasionné les hétérogénéités dues aux zones moins réticulées et favorisé la diffusion de l'eau. Un autre facteur est la présence dans les vinylesters de groupements particulièrement polaires (hydroxyles), susceptibles de fixer les molécules d'eau, ce qui augmente l'hydrophilie du matériau. La prise de masse à l'équilibre varie très légèrement avec la température.

Pour un matériau vinylester à base d'époxy bisphénol A exposé dans l'eau, l'équilibre est atteint après 400h d'exposition à 22°C et avant 400h à 60°C. Les valeurs de prise de masse sont respectivement égales à 0,5 et 0,6 % après une exposition à 22°C et 60°C [41].

La dégradation des composites vinylester/verre [42] a été étudiée par des essais en immersion dans l'eau déminéralisée et dans une solution alcaline à 23, 40, 60 et 80°C. Quelque soit le milieu de vieillissement, la diffusion de l'eau obéit à la loi de Fick. A long terme, à 23°C, la perte de masse observée est due à l'hydrolyse et à l'extraction de composés suivie d'une reprise de masse. Plus la température de l'essai est élevée, plus la prise de masse est importante. Dans les solutions alcalines (pH élevé), la prise de masse de l'échantillon et la vitesse de diffusion de l'eau sont plus élevées car la création de microfissures et la dégradation à l'interface vinylester /verre sont favorisées.

Un composite vinylester/fibres de verre [43] a été immergé dans l'eau déminéralisée à 23°C et 60°C pendant 6 mois et une perte de masse de 0,04 % et 0,08% a été observée et attribuée à l'extraction /dissolution de composés de bas poids moléculaires. La conséquence est une augmentation de la température de transition vitreuse (Tg) et une fragilisation du matériau. Le vieillissement hydrolytique de prépolymères vinylester et de leurs réticulats [44] a été comparé à celui des réticulats polyester. Bien que l'hydrophilie des premiers soit très semblable à celle des seconds, leur résistance à l'hydrolyse est très supérieure en raison d'une très grande stabilité chimique de leurs fonctions ester. Le coefficient de diffusion de l'eau à 50°C dans un réticulat vinylester de type novolaque est égal à 10,6 10^{-9} cm^2/s et suit la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation est égale à 41 kJ/mol.

Pour un réticulat vinylester de type bisphénol A, les coefficients de diffusion de l'eau sont égaux respectivement à 6,9 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ à 22°C et 19,0 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$ à 60°C [41]. Les propriétés de transport de l'eau dans différents réticulats vinylester de type novolaque ont été mesurées à plusieurs températures: 50°C-95°C [45]. Le palier de saturation varie au cours de l'exposition et les auteurs distinguent les propriétés de transport à court terme et à long terme. A court terme, la concentration à l'équilibre augmente et le coefficient de diffusion diminue quand le paramètre de solubilité augmente et quand le taux de styrène diminue. A long terme, le palier de saturation augmente indéfiniment avec le temps (jusqu'à 1000 jours). Cette augmentation a été attribuée premièrement à une relaxation de contraintes dans le polymère qui a été mise en évidence par des essais de relaxation à 80°C sur le matériau sec ou humide, deuxièmement à l'extraction de composés de faible masse molaire. Quelques valeurs de coefficients de diffusion et de concentrations à l'équilibre (% de prise de masse) issues de la littérature sont reportées dans le tableau 1. Il est impossible de tirer des conclusions de ces valeurs car les matériaux diffèrent par la nature de la matrice, leur taux de réticulation, la nature des renforts et leur fraction massique, les conditions d'exposition….

Tableau 1. Coefficients de diffusion et % de prise de masse

Auteurs	Matériaux	T (°C)	D (mm^2/s)	Wt (%)
Karbhari (2004)	Bisphenol A Vinylester	5	$3,7\ 10^{-7}$	0,17
Apicella et al. (1983)	Bisphenol A Vinylester	20	-	0,65
Helbling (2005)	Bisphenol A Vinylester	20	-	0,45
Chin et al. (1998)	Bisphenon A Vinylester	22	$6,9\ 10^{-7}$	0,52
Chu et al. (2005)	Bisphenon A Vinylester	23	$6,3\ 10^{-7}$	0,63
Chu et al. (2005)	Bisphenon A Vinylester/Verre	23	$1,4\ 10^{-7}$	0,16
Karbhari et Zhang (2002)	Bisphenon A Vinylester	23	$7,9\ 10^{-7}$	0,37
Karbhari et Zhang (2002)	Bisphenon A Vinylester/Verre	23	$4,5\ 10^{-7}$	0,16
Karbhari (2004)	Bisphenon A Vinylester	23	$8\ 10^{-7}$	0,42
Karbhari (2004)	Bisphenon A Vinylester/Verre	23	$4,3\ 10^{-7}$	0,20
Chu et al. (2005)	Bisphenon A Vinylester/Verre	40	$10\ 10^{-7}$	0,94
Chu et al. (2005)	Bisphenon A Vinylester/Verre	40	$2,2\ 10^{-7}$	0,53
Karbhari (2004)	Bisphenol A Vinylester	40	$9,4\ 10^{-7}$	0,51
Karbhari (2004)	Bisphenol A Vinylester/Verre	40	$6,2\ 10^{-7}$	0,24
Fraga et al. (2003)	Bisphenol A Vinylester	40	$2,2\ 10^{-10}$	0,86
Fraga et al. (2003)	Bisphenol A Vinylester/Verre	40	$0,6\ 10^{-10}$	0,47
Helbling (2005)	Bisphenol A Vinylester	40	-	0,74
Chin et al. (1998)	Bisphenol A Vinylester	60	$19,0\ 10^{-7}$	0,62
Chin et al. (1998)	Bisphenol A Vinylester	60	$15,3\ 10^{-7}$	1,26
Chu et al. (2005)	Bisphenol A Vinylester/Verre	60	$2,7\ 10^{-7}$	0,57
Ghorbel et Valentin (1993)	Bisphenol A Vinylester	60	$8,5\ 10^{-5}$	0,71
Ghorbel et Valentin (1993)	Bisphenol A Vinylester/Verre	60	$2,8\ 10^{-8}$	1,49
Karbhari et Zhang (2002)	Bisphenol A Vinylester	60	$11,5\ 10^{-7}$	0,65
Karbhari et Zhang (2002)	Bisphenol A Vinylester/Verre	60	$7,6\ 10^{-7}$	0,25
Karbhari (2004)	Bisphenol A Vinylester	60	$11,8\ 10^{-7}$	0,75
Karbhari (2004)	Bisphenol A VinylesterVerre	60	$8,2\ 10^{-7}$	0,31
Helbling	Bisphenol A Vinylester	60	-	0,84
Chu et al. (2005)	Bispheno lA Vinylester	80	$24,3\ 10^{-7}$	1,40
Chu et al. (2005)	Bisphenol A Vinylester/Verre	80	$3,1\ 10^{-7}$	0,62
Fraga et al. (2003)	BisphenonlA Vinylester	80	$1,6\ 10^{-9}$	1,03
Fraga et al. (2003)	Bisphenol A Vinylester/Verre	80	$0,71\ 10^{-9}$	0,82
Apicella et al. (1983)	Bisphenol A Vinylester	90	-	1,2
Apicella et al. (1983)	Bisphenol A Vinylester/Verre	90	-	1,2-1,6
Romhild et al. (2010)	Novolaque Vinylester (33 % styrène)	95	$5,1\ 10^{-5}$	-

2.2. Attaque de l'interface matrice/fibre de verre

L'absorption d'eau dans les matériaux composites obéit souvent à un mécanisme en deux étapes [46]. Un premier plateau est suivi d'un second à un niveau de prise de masse plus élevé en raison de :

- Un effet de relaxation des forces élastiques exercées par le réseau macromoléculaire tridimensionnel après la première prise d'humidité.
- La dégradation de l'interface matrice/fibres ou matrice/charges minérales qui produit des sites d'accueil supplémentaires pour l'eau d'où une deuxième augmentation de masse.

Le processus de sorption d'eau a été mesuré à 23°C et 60°C pour 3 stratifiés vinylester/verre élaborés par infusion avec trois préformes d'architecture uniaxiale, bi axiale et tri axiale [17]. L'architecture uniaxiale est constituée d'une couche de fibres de verre orientées dans la même direction, l'architecture bi axiale est constituée d'une première couche de fibres orientées à 0° et d'une seconde couche de fibres orientées à 90°. L'architecture tri axiale est constituée d'une couche de fibres à 0°, une seconde couche de fibres à -45°, et une troisième couche de fibres à + 45°. La prise de masse et le coefficient de diffusion augmentent avec la température et la complexité de l'architecture du stratifié, 0,25%, 0,31% et 0,50% pour les architectures uniaxiale, bi axiale et tri axiale. Cette prise de masse se produit selon 2 mécanismes, un mécanisme d'absorption qui se produit dans la masse, et un mécanisme d'adsorption qui est un phénomène de surface. Le premier est dû à la diffusion de l'eau par capillarité dans les micros vides, microfissures, volumes libres sans entrainer de plastification ou de gonflements immédiats. Le second génère de la chaleur et produit un gonflement. En négligeant la période initiale correspondant au premier plateau, les coefficients de diffusion ont été calculés par la relation (3). La diffusion de l'eau obéit à la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation la plus faible, 8.3 kJ/mol est mesurée pour la résine seule, une valeur moyenne de 11.6 kJ/mol et identique est constatée pour les architectures uni et bi axiale. Une valeur plus élevée, 21.6 kJ/mol est observée pour l'architecture tri axiale. La raison est que dans le procédé d'infusion, le compactage entraine un effet barrière dû à l'interpénétration des fibres entre les différentes couches.

D'après ces auteurs [17], la température de 60°C est optimale pour accélérer le vieillissement, en dessous de celle-ci l'effet combiné de la diffusion de l'eau et de la température ne modifie pas le mode d'endommagement observé à température ambiante, ce qui permet d'utiliser le principe de superposition temps-température.
Cependant Apicella et al. [33] ont utilisé la température de 90°C pour accélérer le vieillissement en immersion dans l'eau d'une matrice vinylester et du composite vinylester/verre. A 20°C, les courbes de variation de masse en fonction du temps d'exposition obéissent à la loi de Fick. A 90°C, la prise de masse à saturation de la matrice seule passe par un maximum à environ 1,2% puis redécroit légèrement. Ce maximum est expliqué par la compétition de la diffusion rapide des molécules d'eau avec l'extraction beaucoup plus lente de composés de bas poids moléculaire. Pour le matériau composite, la courbe présente un premier plateau autour de 1,4% et un 2ème plateau autour de 1,6%. Le 1er plateau a été attribué à la saturation de la matrice tandis que le second plateau est dû au déchaussement de certaines fibres permettant la formation de µpoches d'eau à l'interface matrice/renfort.

Chu et al. [42] ont étudié la dégradation entre 23°C et 80°C de matériaux composites vinylester/verre en immersion dans l'eau déminéralisée et dans une solution alcaline. L'attaque de la surface des fibres est amorcée par la dissolution de l'oxyde de sodium et de potassium, suivie de l'hydrolyse des liaisons Si-O [47]:

$$Si\text{-}O\text{-}Na + H_2O \rightarrow Si\text{-}OH + OH^-$$
$$Si\text{-}O\text{-}Si + OH^- \rightarrow Si\text{-}OH + SiO^-$$
$$SiO^- + H_2O \rightarrow Si\text{-}OH + OH^-$$

De plus, les ions hydroxyles OH^- libres catalysent l'hydrolyse des esters de la matrice, ce qui provoque une baisse de densité de réticulation ; en milieu alcalin, cette attaque est favorisée et conduit à une érosion plus marquée et plus en profondeur des fibres de verre. Notons que la dégradation plus sévère observée en milieu alcalin est essentiellement due à l'attaque de l'interface des fibres de verre et non pas à l'attaque de la matrice. Des essais de résistance au cisaillement interlaminaire l'ont confirmé.

2.3. Caractérisation du vieillissement hydrolytique

L'hydrolyse des liaisons esters est suivie par la formation de molécules hydrosolubles. Ces molécules sont à l'origine d'un endommagement osmotique qui se traduit par un phénomène de cloquage [48]. Sous l'effet de la pression osmotique, l'eau diffuse du milieu extérieur vers la matrice de façon à établir l'égalité des concentrations dans les µpoches d'eau dans la matrice et dans le bain de vieillissement. L'hydrolyse et les coupures de chaînes qui en résultent entraînent une chute des propriétés physicochimiques, thermiques et mécaniques des matériaux. Plusieurs méthodes d'analyse sont utilisées pour mettre en évidence l'évolution de ces propriétés. Ces méthodes peuvent être classées en se basant sur les aspects physicochimiques ou mécaniques. A l'échelle moléculaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de suivre l'évolution des concentrations des groupes chimiques susceptibles d'être rompus dans le cas où l'hydrolyse a lieu, par exemple les C-O esters, les éthers ou encore les concentrations des nouveaux groupes fonctionnels qui peuvent être créés comme les acides carboxyliques ou les alcools.

L'analyse thermomécanique dynamique ou DMA permet de suivre les variations de la température de transition vitreuse d'une part et les modules dynamiques d'autre part. Les essais mécaniques réalisés pour évaluer le vieillissement hydrolytique sont divers. Certains chercheurs choisissent les essais de cisaillement avec appuis rapprochés, pour suivre la résistance au cisaillement interlaminaire. D'autres chercheurs optent pour les essais de traction et de flexion trois points pour déterminer les modules d'Young et la résistance mécanique. Les observations microscopiques sont indispensables pour analyser les modifications morphologiques, la dégradation interfaciale et les décohésions fibres/matrice générées par le vieillissement. Pour ce faire, la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont majoritairement utilisées [49].

2.3.1.Spectroscopie infrarouge

Lors de l'hydrolyse de réticulats vinylester, la bande d'absorption infrarouge qui subit les plus grands changements est celle des groupes esters [40], vibration de valence à 1296

cm^{-1}. La quantification de ce phénomène se fait par le calcul des indices de la bande d'absorption (I) définie par:

$$I(t)_{1296} = \frac{A(t)_{1296}}{A_{ref}} \qquad (5)$$

Avec A(t) et A_{ref} respectivement l'absorbance du groupe ester à l'instant t de vieillissement et l'absorbance du standard interne ou référence. Dans la littérature, les standards internes utilisés sont généralement les bandes d'absorption des noyaux benzéniques à 1494 cm^{-1}, 1510 cm^{-1}, 1603 cm^{-1} et 3027 cm^{1} [39, 40, 44, 50, 51].

En utilisant la technique ATR, Chin et ses collaborateurs [41], ont suivi l'évolution des bandes situées à 3334 cm^{-1}, 1557/1420 cm^{-1} (doublet) et 1182 cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations des liaisons O-H, aux carboxylates (COO^{-}), et aux vibrations des liaisons O-H. Ils se sont également intéressés aux liaisons C-O éther, C-O ester, liaisons carbonyles situés respectivement à 1245 cm^{-1}, 1296 cm^{-1} et 1727 cm^{-1}.
L'exposition de matériaux à une température inférieure à 90°C dans l'eau, a montré une augmentation de la concentration des O-H, une diminution de celle des C-O, tandis que celle des carbonyles (C=O) reste presque constante.
Toutefois, les modifications des spectres ne sont pas très nettes , ce qui indique que l'hydrolyse est plus lente. Après 10 semaines d'exposition à 90°C, les auteurs ont observé une diminution nette de la concentration des O-H à 3334 cm^{-1} et des C-O à 1182 cm^{-1} et une augmentation de celle des carbonyles. Ces résultats sont en accord avec la réaction d'hydrolyse qui produit des fonctions acides et alcools. Les spectres [39] d'une résine et d'un composite vinylester exposés à 60°C dans l'eau pendant 4000h présentent :

- Une légère diminution des bandes d'absorption caractéristiques des alcènes à 555 cm^{-1} et du styrène qui peut être expliquée par une post-cuisson au cours du vieillissement.
- Une diminution des intensités des bandes des fonctions esters avant 3000h de vieillissement, un changement d'allure du pic à 1450 cm^{-1}, attribué aux vibrations d'un acide aliphatique δ(CO) et d'un alcool primaire δ(OH).

Fraga et al. [52] ont observé pendant la dégradation hydrolytique de composites à base de polyester ou de vinylester en immersion, la rupture de la liaison ester C-O à 1296 cm^{-1}, mais aucune modification de la double liaison C=O.

La diminution de la bande à 1296 cm^{-1} pendant les 500 premières heures de vieillissement dans l'eau à 100°C a été attribuée à l'extraction des phtalates des solutions d'amorceur et de catalyseur ; la perte de masse est également due à l'extraction des monomères ou des oligomères. Au delà de 500 heures de vieillissement, la diminution de la bande à 1296 cm^{-1} se ralentit certes, mais elle se poursuit : c'est l'hydrolyse des fonctions ester. Romhild et al. [45] ont également observé une faible diminution de cette bande située à 1296 cm^{-1}. En effet, pour un matériau vinylester de type novolaque (33% styrène) en immersion dans l'eau à 95°C pendant 800 jours, une légère baisse de cette bande caractéristique des esters a été observée. Lors de l'immersion à 80°C, la diminution était encore plus faible. Pour déterminer les produits extraits du matériau, les auteurs ont analysé les solutions aqueuses dans lesquelles ont été exposés les échantillons à 95°C.

Les analyses utilisées sont la spectroscopie infrarouge et la chromatographie gazeuse/spectroscopie de masse (CG-MS).

Ces solutions aqueuses de pH 3 contenaient des acides carboxyliques absorbant à1703 cm^{-1} ; de plus, les bandes d'absorption à 700 cm^{-1} et 1510 cm^{-1} indiquent la présence des composés aromatiques.

Les analyses de CG-MS ont montré la présence de l'acide benzoïque et ses dérivés, les dérivés de styrène, de bisphénol A, de phtalates, d'acides gras de longues chaines. En conclusion, la perte de masse mesurée par gravimétrie provient essentiellement de la perte de styrène, de pré polymères non réagis mais également des additifs comme les phtalates issus du mélange réactif de réticulation [40, 44, 45].

❖ Modélisation

La cinétique d'hydrolyse est du premier ordre par rapport aux deux espèces réactives, ester et eau selon la réaction :



En considérant la concentration en fonctions ester dans le matériau au delà des 500 heures, E_0 (fonctions ester dans le matériau non vieilli), on peut écrire :

$$E(t) = E_0 \times \frac{I(t)}{I_0} \qquad (6)$$

où E(t) est la concentration en esters dans le matériau au bout d'un temps t de vieillissement, et E_0 représente la concentration des fonctions ester dans le matériau non vieilli ; I(t) et I_0 sont respectivement les intensités normalisées de la bande d'absorption à 1296 cm^{-1} du matériau au bout d'un temps t et de 500 heures d'immersion. Selon Ganem [44], le rapport $E(t)/E_0=f(t)$ varie de façon linéaire avec le temps de vieillissement. De plus, la quantité d'eau contenue dans le matériau augmente avec l'hydrolyse car le réseau macromoléculaire devient beaucoup plus hydrophile en raison des acides et des alcools formés. Les auteurs ont établi un simple modèle cinétique basé sur une relation empirique entre la concentration en eau dans le matériau et l'hydrophilie:

$$[H_2O] = aA + b \qquad (7)$$

A étant la concentration en acides formés ($A=E_0-E$), b représente l'hydrophilie du matériau et a correspond à la contribution d'une mole d'acide à l'hydrophilie ; Van Krevelen estime que a=1,3 [53].

$$\frac{dE}{dt} = -kE[H_2O] \qquad (8)$$

La combinaison des équations (7) et (8) donne l'équation (9) qui peut être résolue en effectuant un changement de variable V=1/E, ce qui conduit à la relation (10):

$$\frac{dE}{dt} + kE\ (aE_0 + b) = -kaE^2 \qquad (9)$$

$$E(t) = \frac{E_0(aE_0 + b)}{b\exp(k(aE_0 + b)t + aE_0} \qquad (10)$$

L'allure typique de la courbe correspondante (Figure 4) est en bon accord avec les données expérimentales. Elle présente une période d'induction pendant laquelle la vitesse

d'hydrolyse est très faible et dont la durée est une fonction décroissante de la constante de vitesse k.

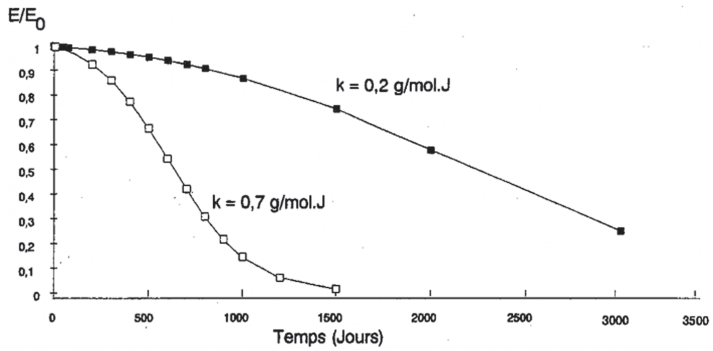


Figure 4. Courbes théoriques de l'hydrolyse des esters de prépolymères vinylester et de leurs composés modèles: constante cinétique k=0,2 g mol^{-1} j^{-1} (■) et constante cinétique k= 0,7 g $mol^{-1}j^{-1}$ (□) [44]

2.3.2.Variation des propriétés viscoélastiques

Les propriétés viscoélastiques des matériaux polymères sont principalement le module d'élasticité ou de conservation (E'), le module de perte E'' ainsi que le facteur d'amortissement tanδ. Ces propriétés sont souvent déterminées en utilisant l'analyse mécanique dynamique (DMA). Le module de conservation représente la rigidité et la composante élastique du matériau et sa capacité à stocker l'énergie mécanique et à la restituer sous forme de déformation élastique. Le module de perte représente la capacité d'un matériau à dissiper l'énergie mécanique. Le rapport E''/E' correspond au facteur d'amortissement. Le DMA est considéré comme étant l'appareil le plus sensible pour déterminer la température de transition vitreuse des matériaux polymères. La plupart des auteurs attribue le pic principal de tanδ à la transition vitreuse **[16, 52, 54,55]**.

Fraga et al. **[52]** ont réalisé des essais de spectroscopie mécanique à 1 Hz sur un réticulat vinylester et son composite vinylester/verre avant et après immersion dans l'eau à 40°C et 80°C pendant 140 heures.

L'intensité des pics de tanδ des composites avant et après immersion est inférieure à celle des pics de la matrice ; cela est sans doute dû à la présence de charges dans les composites. En revanche, les valeurs de Tg sont identiques, il n'y a donc pas eu de

dégradation chimique. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Ganem [40]. En effet, l'évolution de la Tg a été suivie en fonction du temps d'immersion de matériaux vinylester dans l'eau à 100°C. Une nette augmentation de la Tg est constatée jusqu'à 800 heures, puis la Tg s'est stabilisée. L'augmentation de la Tg, au début de l'essai en immersion, a été attribuée à une post-réticulation qui est intervenue à la suite du gonflement de la matrice par l'eau. Helbling et Karbhari **[49]** ont constaté un comportement différent des échantillons de composites vinylester en immersion dans l'eau déminéralisée à 22°C, 40°C et 60°C. A 22°C et 40°C, la Tg diminue par rapport à sa valeur initiale alors qu'elle augmente suite à une immersion à 60°C. La baisse significative de la Tg est fréquemment attribuée à un phénomène de plastification **[35]**. Les molécules d'eau interagissent avec la matrice polymère sous des formes diverses et variées. Ces interactions incluent la diffusion de l'eau dans le volume libre, la sorption dans les microvides, l'établissement de liaisons hydrogène avec les groupes hydrophiles du polymère. En diffusant au travers du réseau polymère, l'eau est responsable d'une augmentation de la mobilité des chaines ; ceci est connu sous le nom de plastification.
Dans cette étude, les auteurs ont déterminé une valeur de Tg égale à 107°C et à 108°C après une immersion de 168 h à 22°C et 40°C. La baisse de Tg a été suivie d'une augmentation de Tg attribuée principalement à l'extraction des molécules de bas poids moléculaire. Ce phénomène est beaucoup plus prononcé à 40°C après environ un an d'immersion. A 60°C, l'augmentation de Tg de façon continue en fonction du temps d'immersion s'explique par la progression de la post réticulation. Il est aussi possible que la plastification et l'hydrolyse aient lieu simultanément provoquant une relative baisse de la Tg et sa stabilisation à 130°C après 672 jours.

Grâce à l'hypothèse de la relation entre le temps (donc la fréquence de sollicitation) et de la température par rapport à l'accélération du vieillissement, Karbhari et Wang **[43]** ont extrapolé les résultats de courte durée obtenus en DMA aux temps plus longs. Quand la fréquence de sollicitation augmente, les courbes sont décalées vers les hautes températures. L'énergie d'activation apparente de la transition vitreuse, ΔE_a, peut être utilisée pour déterminer la position de Tg en fonction de la fréquence.
ΔE_a peut être calculée à l'aide du principe de superposition temps-température, en réalisant des essais multifréquences:

$$\Delta E_a = -R\left(\frac{d(\ln f)}{d\left(\frac{1}{Tg}\right)}\right) \qquad (11)$$

La position des Tg (déterminée à partir des pics de E'' ou de tanδ) est liée à la fréquence par la relation:

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{e^{-\left(E_a / RTg_1\right)}}{e^{-\left(E_a / RTg_2\right)}} \qquad (12)$$

où f_1 et f_2 sont les fréquences d'essais conduisant à des températures de transition vitreuse Tg_1 et Tg_2. Le rapport f_1/f_2 est appelé facteur de déplacement. Si ΔE_a est faible, le déplacement de Tg vers les basses températures donc une diminution de la fréquence de sollicitation indique que le matériau est ductile. Si ΔE_a est élevée, c'est l'inverse indiquant un comportement plus fragile du matériau. Ce paramètre peut être utilisé pour quantifier les changements de structure induits par le vieillissement en milieu aqueux et notamment pour indiquer une augmentation de la fragilité.

Certains auteurs attribuent les changements d'allures du pic correspondant à la tanδ dans le domaine de la transition vitreuse pour expliquer les variations de l'état structural des matériaux thermodurcissables. Ces modifications peuvent concerner la largeur du pic tanδ à sa ligne de base **[56]**, sa largeur à mi-hauteur **[16]**, ou encore l'aire du pic tanδ **[57]**. Cabral-Fonseca et al. **[56]** ont identifié un élargissement du pic de tanδ après l'immersion dans l'eau à 60°C des échantillons polyester. Cet élargissement suggère l'existence d'un mécanisme de plastification qui résulte des interactions entre l'eau et la matrice polymère, provoquant des différences de mobilité de deux sortes de segments dans la matrice polymère. En revanche, le pic de tanδ des échantillons vinylester n'a montré aucune modification, seule l'asymétrie au niveau du sommet du pic a été observée ; l'état structural du vinylester est donc resté intact.

De plus, cette différence de comportement des vinylester est en accord avec leur légère prise en eau par rapport à celle du polyester. En étudiant l'influence du degré de

réticulation sur les propriétés viscoélastiques des vinylesters, Scott et ses collaborateurs **[16]** ont constaté que plus la conversion des doubles liaisons (réticulation) augmente, plus la largeur du pic tanδ a tendance à diminuer. Enfin, Boinard et ses collaborateurs [57] ont remarqué une augmentation de Tg et une diminution de l'aire du pic tanδ après deux balayages consécutifs de 25°C à 175°C avec une vitesse de 5°C/min et une fréquence de 1Hz. La raison n'en est autre que la poursuite de réticulation occasionnée par l'élévation de la température pendant l'essai. Le même comportement a été identifié sur les stratifiés vinylester vieillis dans l'eau à 60°C ; contrairement à Cabral-Fonseca [56], les auteurs expliquent que ce comportement est lié au phénomène « d'anti-plastification » causé par l'extraction des monomères résiduels.

2.3.3.Evolution des propriétés mécaniques

Les effets synergiques d'un vieillissement hygrothermique et d'une déformation appliquée en flexion sur un composite pultrudé vinylester/fibres de verre E ont été étudiés par Helbling et Karbhari [49]. Une augmentation de près de 10% du module d'élasticité est constatée au-delà des 2-3 premiers mois d'exposition, augmentation suivie d'un retour aux valeurs initiales après 6 mois. Les auteurs attribuent cette augmentation à la progression de la post réticulation favorisée par la plastification de la matrice vinylester. Enfin, après 3 ans d'immersion, une légère diminution du module se produit, il ne s'agit pas, dans ce cas, d'une indication de la dégradation mais plutôt des changements physiques mineurs dans la matrice. La résistance mécanique en traction diminue quand la durée et la température d'immersion augmentent mais la combinaison d'une déformation appliquée élevée et d'une température modérée a plus d'effets que celle d'une déformation appliquée modérée et d'une température élevée.

Des essais mécaniques en flexion ont été réalisés sur des composites polyester/verre et vinylester/verre vieillis à 40°C et 80°C [52]. Afin de rendre compte des effets de l'eau sur les propriétés mécaniques, les modules de flexion (E) ont été mesurés. Le module de flexion diminue beaucoup plus rapidement pour la matrice polyester que pour la matrice vinylester.

La diminution du module, par rapport à la valeur initiale, est de 10% pour un polyester vieilli à 40°C et 50% pour un polyester vieilli à 80°C. Les auteurs attribuent cette

diminution à la formation des micros vides (visualisés au MEB) pendant l'évaporation du styrène lors de la réticulation. Lorsque les composites vinylester et polyester sont immergés à 80°C, le module d'élasticité du vinylester diminue moins que celui des polyesters. La meilleure résistance des composites vinylester est attribuée à la différence de structure des matrices et à la qualité de l'interface matrice/renfort.

En étudiant les composites verre/vinylester et carbone/vinylester en immersion dans l'eau à 30°C pendant 72 heures environ, Kootsookos et Mouritz [58] ont obtenu des résultats surprenants. En effet, le module de flexion et la résistance à la flexion ont chuté de 30% et 40% respectivement ; étant donné la stabilité des matériaux, les auteurs ne parviennent pas à expliquer cette diminution spectaculaire et aussi rapide des propriétés mécaniques et envisagent des études approfondies pour étudier les mécanismes de dégradation. Pour un composite vinylester/verre exposé dans l'eau déminéralisée et dans une solution alcaline entre 23°C et 80°C [42], les essais de traction montrent que dans les dix premières semaines d'immersion à température, la vitesse de dégradation est forte, puis la vitesse de dégradation diminue jusqu'à une valeur relativement constante à long terme (Figure 5). Cette vitesse de dégradation est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

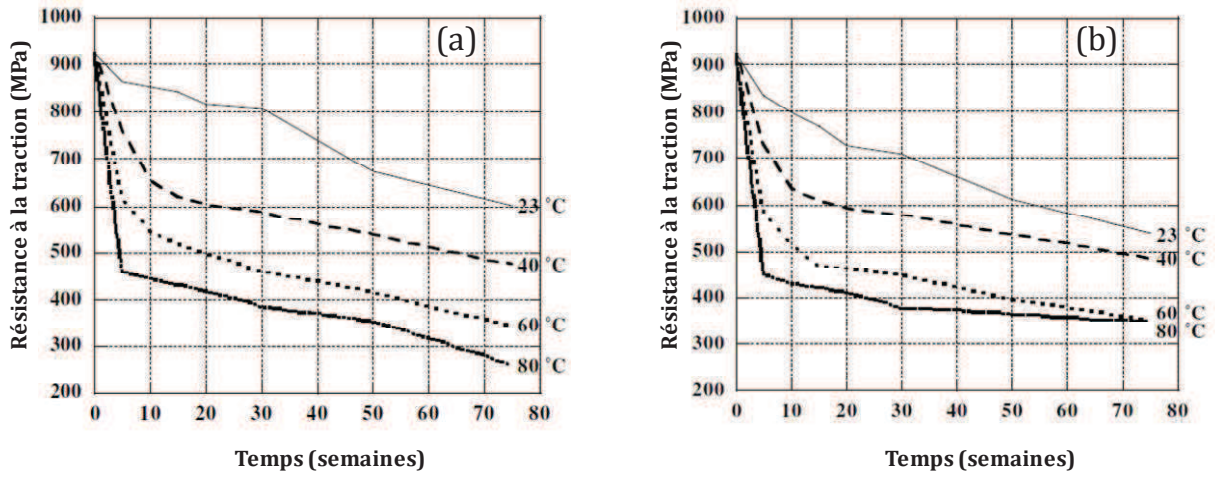


Figure 5. Evolution de la résistance à la traction d'un composite vinylester/verre en fonction du temps et de la température d'immersion dans l'eau déminéralisée (a) et dans une solution alcaline (b) [42]

Les valeurs de résistance à la traction ont été relevées pour les échantillons neufs (σ_0), des échantillons humides $(\sigma_t)_{humide}$, ainsi que des échantillons $(\sigma_t)_{sec}$ après le reconditionnement. Les valeurs de σ_t humide sont plus faibles que σ_t sec.

Après un reconditionnement à 23°C et 46% d'humidité, le pourcentage de recouvrance de résistance à la traction est calculée selon :

$$\%\,\text{recouvrance} = \frac{(\sigma_t)_{sec} - (\sigma_t)_{humide}}{(\sigma_0) - (\sigma_t)_{humide}} \times 100 \qquad (13)$$

Cette recouvrance est plus faible voire même nulle en solution alcaline, ce qui laisse penser que dans ces conditions d'exposition, une partie de l'endommagement est irréversible. En revanche, l'immersion dans l'eau déminéralisée provoque une perte relativement large des propriétés mécaniques dans les premières dix semaines, mais après séchage, la majeure partie des caractéristiques mécaniques est recouvrée. Le pourcentage de recouvrance de résistance mécanique est respectivement d'environ 62%, 41%, 20% et 6% pour 23°C, 40°C, 60°C et 80°C. Cette recouvrance décroît avec le temps et la température d'exposition. A partir des résultats d'essais isothermes (40°C, 60°C et 80°C) à court terme, les courbes σ =f (t) ont été tracées pour une température donnée. Ensuite, la résistance à la traction du matériau en fonction du temps à 23°C est extrapolée en utilisant la loi d'Arrhenius. La résistance à la traction du matériau, au bout de 50 ans à 23°C, a fortement diminué. Le % de recouvrance est de 31% pour les échantillons humides et 47% pour les échantillons après séchage. Dans le cas des échantillons exposés en milieu alcalin, ces % sont égaux à 27% (humide) et 30 % après séchage.

Des essais de traction ont été effectués pour deux matériaux vinylester/70% fibres de verre, GFRP1 et GFRP2 différant par le type de fibres de verre [59]. Les échantillons sont immergés dans 2 solutions faiblement et fortement alcalines à 20°C, 40°C et 60°C. La résistance à la traction est mesurée et utilisée comme indicateur de durabilité. Un seul mécanisme de dégradation intervient pour les conditions d'essai choisies. La dépendance de la vitesse de dégradation avec la température suit la loi d'Arrhenius d'où :

$$k = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad (14)$$

où k est la vitesse de dégradation.

En considérant le temps caractéristique τ égal à 1/k, et Y le % de résistance mécanique résiduelle après immersion, la relation $Y = 100\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ peut être tracée. Selon les courbes maitresses obtenues pour une température de 20°C, une chute de 50% de la résistance mécanique est atteinte après 6 mois pour le matériau GFRP1 immergé dans la solution fortement alcaline, et 3 ans pour le matériau GFRP2 immergé dans la solution faiblement alcaline.

Toutefois les auteurs précisent que cette méthode de prédiction nécessite une corrélation entre les résultats de tests accélérés et les mesures sur les pièces mises en service. Ajoutons que l'utilisation d'une loi cinétique chimique pour prédire l'évolution d'une propriété mécanique est difficile à justifier d'un point de vue scientifique. Nous y reviendrons dans la partie thermooxydation.

Sorbrinho et al. [60] ont observé une baisse de résistance à la traction de 28% sur une résine vinylester après immersion dans l'eau à 60°C pendant 64 jours. Initialement le système est très instable en raison de l'absence de post-cuisson. Le comportement est ductile avec un allongement à la rupture de presque 8%. L'immersion de 16 jours à 60°C modifie de façon très spectaculaire les propriétés mécaniques. Le module d'élasticité augmente de 3 GPa à 32 GPa et l'allongement à la rupture diminue de 8% à 0,2%. Au-delà de 16 jours, le module d'élasticité diminue fortement jusqu'à 2,81 GPa à 36 jours et 2,37 GPa à 64 jours d'immersion. Cette chute spectaculaire de propriétés mécaniques est suivie d'une baisse de Tg de 119°C à 108°C, en raison du phénomène de plastification. Les auteurs rappellent également qu'il existe une compétition des phénomènes de post réticulation et de vieillissement hydrolytique et que ces phénomènes peuvent être simultanés.

Dans une autre étude [17], la baisse de la résistance à la traction a été attribuée à la combinaison des effets de la plastification et de l'hydrolyse ainsi qu'à la dégradation de l'interface matrice/fibres de verre**.** L'immersion à 60°C cause une accélération/dégradation et éclipse l'effet de la post-cuisson résiduelle.

Pendant l'exposition des matériaux, deux mécanismes sont en compétition : l'auto-accélération du vieillissement et la post –réticulation résiduelle induite au cours du vieillissement. Ces phénomènes provoquent la fragilisation du matériau, la dégradation de la matrice mais aussi la dégradation des liaisons matrice-fibres de verre, comme le

montre l'analyse des facies de rupture. Néanmoins, il est difficile d'évaluer la contribution relative ou les effets séparés de l'accélération de vieillissement et de la post –réticulation résiduelle induite par l'environnement de vieillissement sur la baisse des propriétés mécaniques [60].

3. Thermo-oxydation

3.1. Mise en évidence de la thermo-oxydation

L'oxydation est un phénomène superficiel qui se traduit par la formation de couches oxydées minces autour des échantillons [61] et des réactions de coupure de chaînes [62]. Ces dernières sont fortement favorisées par l'intensité des contraintes internes du réseau macromoléculaire ; ces contraintes sont formées quand le polymère époxy est refroidi de sa température de réticulation à la température ambiante. Elles sont d'autant plus intenses et le rendement en coupures de chaînes d'autant plus grand que le matériau est à une température éloignée de sa température de transition vitreuse. Outre la durée d'exposition, la pression d'oxygène joue un rôle important pour accélérer les réactions d'oxydation [63,64,65,66,67]. Dans l'étude du vieillissement [63] à 121°C effectuée sur un matériau époxy AS4/3501-6 (pour les essais de cisaillement) et carbone/époxy IM7/8552 (pour les essais de compression), les résultats laissent suggérer que la pression élevée en oxygène pourrait être un bon outil pour accélérer les essais de vieillissement.

En effet, la résistance à la rupture chute fortement en élevant la pression par rapport à la pression ambiante. En ce qui concerne les essais de cisaillement, les différences de résultats entre les essais effectués à pression ambiante et à haute pression sont spectaculaires à partir de 2000 heures de vieillissement. Alors qu'il n'y a quasiment pas de perte en résistance mécanique à pression ambiante, la baisse de résistance mécanique et du module de cisaillement est élevée aux hautes pressions. Une chute de la résistance au cisaillement de 50% est mesurée après 2000h à 121°C et à 1,72 MPa d'O_2, ce qui indique une fragilisation du matériau et la formation de microfissures. Cette chute des propriétés mécaniques est en accord avec le % de perte de masse qui augmente proportionnellement avec l'élévation de la pression d'O_2.

Les mécanismes de dégradation des composites soumis au vieillissement thermo-oxydatif sont la combinaison de la dégradation surfacique et la formation de microfissures

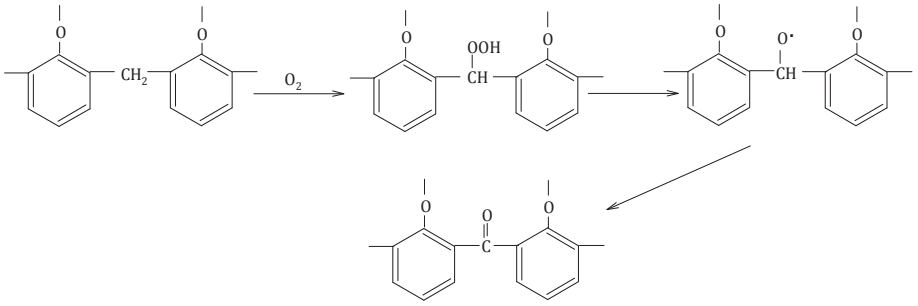
perpendiculaires à la surface. Ces microfissures génèrent une surface supplémentaire à la diffusion de l'oxygène, ce qui accélère la dégradation.

En ce qui concerne les composites carbone /époxy, la greffe d'atomes d'oxygène sur les segments de chaînes induit des réactions de coupures de chaînes et un retrait de la matrice par rapport aux fibres. L'étude du vieillissement combine deux approches: l'approche globale consistant à déterminer l'évolution de la masse des échantillons et l'approche locale permettant de décrire la zone oxydée [68]. Dans le cas de matrices thermodurcissables, les méthodes les plus utilisées pour cette deuxième approche sont les observations microscopiques (microscopie infrarouge et microscopie optique).

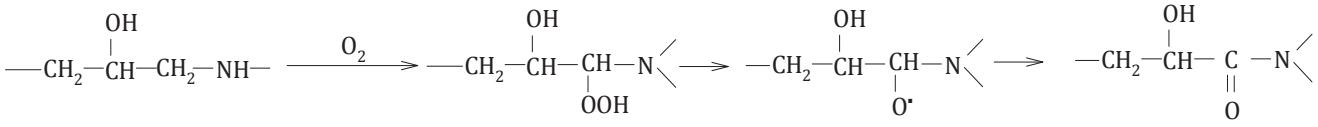
La variation de masse qui accompagne l'exposition du matériau en atmosphère oxygénée est facile à mettre en œuvre et fournit une information "continue". C'est pourquoi, ce critère est souvent retenu comme indicateur de la dégradation. Des relations empiriques reliant la perte de masse et certaines propriétés, par exemple le module d'élasticité **[68]** ont été établies. Toutefois, il est impossible de suivre l'évolution de la masse en temps réel pour de longues durées de vieillissement. Il est donc nécessaire de réaliser des essais de vieillissement accéléré à des températures nettement supérieures à celle de la mise en service **[69]**. Pour cela, trois points essentiels sont à prendre en compte : un mécanisme de dégradation doit prédominer, l'exposition du matériau à température élevée ne doit pas changer le mode de dégradation par rapport à celui observé en conditions de service et enfin, les propriétés doivent être mesurées dans les mêmes conditions que pour les conditions de mise en service (par exemple une même concentration d'eau) [69].

A notre connaissance, l'oxydation de réticulats vinylester n'a pas fait l'objet de publications dans la littérature. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à des mécanismes réactionnels de l'oxydation de polymères dont la structure chimique est proche, des époxy ou formo-phénoliques novolaques. Pei et al. [70] ont étudié l'oxydation sous air à 170°C d'un système DGEBA/époxy novolaque (réticulés par un polyamide de bas poids moléculaire).

L'analyse IR sur montre une diminution de la concentration des liaisons C-H absorbant vers 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} et l'augmentation de la concentration des C=O absorbant vers 1660 cm^{-1}. Les réactions chimiques conduisant à la formation de benzophénone et d'amides sont présentées dans la Figure 6.



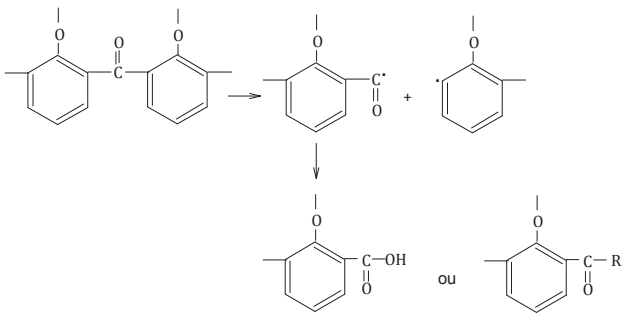
(a)



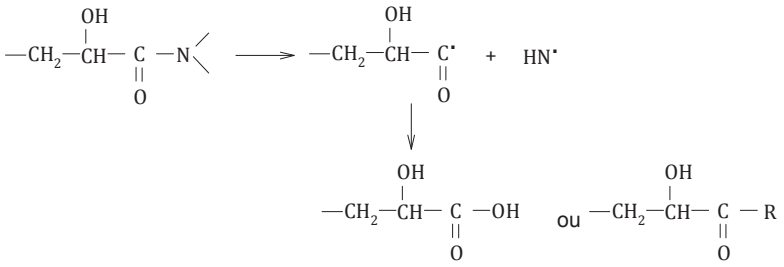
(b)

Figure 6. Mécanisme réactionnel de formation de benzophénone (a) et d'amide (b) [70]

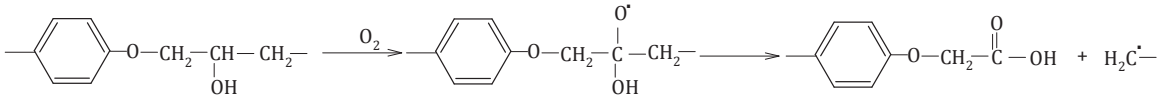
Le DGEBA et l'époxy novolaque, réticulés avec le même taux de durcisseur ont été exposés séparément, dans les mêmes conditions de vieillissement. Une bande d'absorption vers 1720 cm^{-1} attribuée aux aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques apparait et augmente alors que les bandes des C-N (1110 cm^{-1}), C-C (1182 cm^{-1}) et 1660 cm^{-1} diminuent. Les groupes amide et benzophénone disparaissent au profit de la formation d'acides carboxyliques ou de cétones. Un mécanisme réactionnel est proposé sur la Figure 7. Ces bandes d'absorption disparaissent complètement au bout de 30 jours de vieillissement alors que celle des carbonyles à 1720 cm^{-1} ne cesse d'augmenter, signe d'une destruction complète des amides et des benzophénones. A long terme, la bande d'absorption à 1035 cm^{-1} attribuée à CH_2 – O - φ diminue en intensité puis disparait également au profit d'une bande large déplacée vers les faibles nombres d'ondes, caractéristique des éthers aromatiques φ - O - φ. Le mécanisme de formation est proposé sur la Figure 8.



(a)

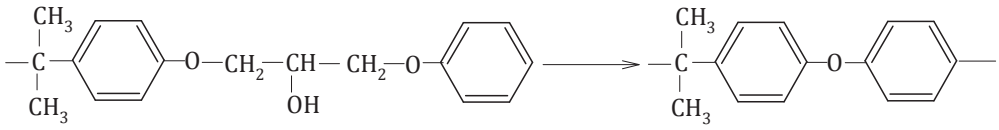


(b)

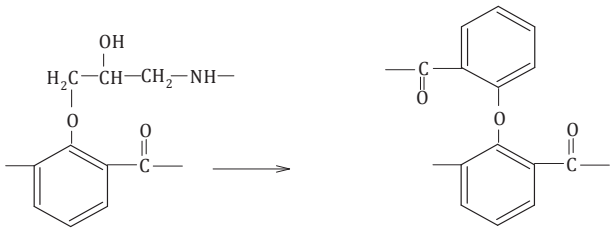


(c)

Figure 7. Mécanisme réactionnel de formation des acides carboxyliques [70]



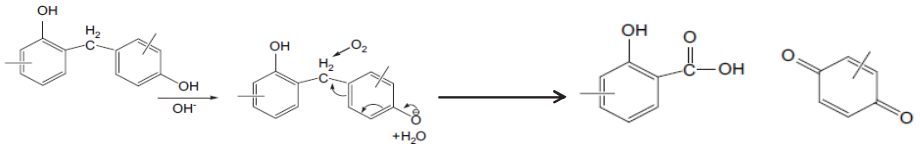
(a)



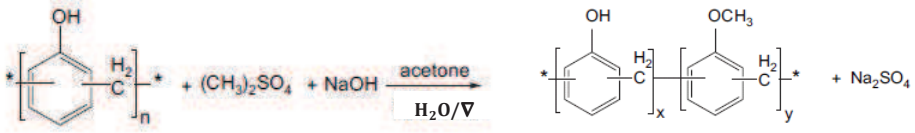
(b)

Figure 8. Mécanisme possible pour la formation des ϕ-O-ϕ

Récemment un polymère formo-phénolique novolaque associé à l'hydroxyde de magnésium a été proposé par Guoxia Fei et al. [71] comme additif anti-feu pour le polyamide 66. La tenue au feu est améliorée avec cette combinaison qui présente toutefois un inconvénient: en présence de l'hydroxyde de magnésium (OH^-), ce polymère est susceptible d'être thermooxydé selon le mécanisme suivant:

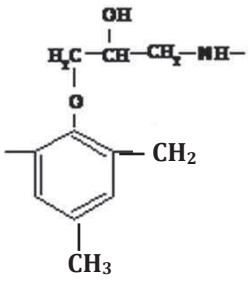


Un mécanisme de ce type pourrait être observé entre notre matrice vinylester et l'alumine hydratée. Pour remédier à cet inconvénient, le formo-phénolique novolaque a été modifié partiellement en substituant quelques groupements hydroxyles (-OH) par des groupements méthoxy (-O-CH_3):

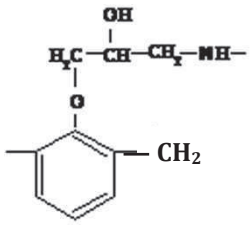


Ce phénolique novolaque modifié est non seulement thermiquement stable en présence de l'hydroxyde magnésium, mais aussi semble améliorer la dispersion de ce dernier pendant la mise en œuvre du polyamide-6.

La matrice vinylester de notre étude est constituée d'un mélange de DGEBA vinylester et d'époxy novolaque vinylester, une étude de l'oxydation, à 100°C en étuve ventilée, d'un mélange de DGEBA et d'époxy novolaque [72] était donc intéressante. La résistance à l'oxydation de réticulats DGEBA-Diamine est améliorée par l'ajout de 2 à 25% d'époxy novolaque. Les mélanges réalisés avec 10 à 15% masse d'époxy novolaque sont les plus performants et présentent une résistance mécanique en traction, un allongement à la rupture et une ténacité supérieures. En outre, l'efficacité d'un époxy novolaque dérivé du P-crésol est supérieure à celui dérivé d'un phénol.



(a) P-cresol époxy novolaque



(b) Phenol epoxy novolaque

En atmosphère inerte peut survenir un phénomène de vieillissement physique. Un polymère DGEBA/amine cycloaliphatique [73] a été exposée à 220°C pendant 24h et 168h en atmosphère neutre. L'analyse mécanique dynamique indique des modifications dans la zone de transition vitreuse. Le pic tanδ non seulement diminue avec le temps de vieillissement, mais aussi il est décalé vers les températures les plus élevées. Les modifications du module de conservation, E', mesuré à 100°C ont été attribuées au raidissement des chaines polymères à l'approche de l'équilibre de l'état vitreux, où le

réseau perd sa mobilité et du volume libre, et par conséquent sa capacité à dissiper l'énergie s'affaiblit.

Si l'oxydation des polymères vinylester n'a pas ou très peu fait l'objet de recherches, il n'en est pas de même pour la tenue à haute température. Une analyse thermogravimétrique de réticulats DGEBA vinylester [74], a été réalisée et les produits de dégradation ont été identifiés par couplage de 3 techniques pyrolyse/chromatographie/spectroscopie de masse. La dégradation thermique débute entre 50°C et 310°C par une dépolymérisation de chainons polystyrène, produisant du styrène et des oligomères de styrène. Elle se poursuit par des coupures de chaines au niveau des chainons vinylesters entre 310°C et 460°C. La tenue en température diminue quand le % initial de styrène est plus élevé. La présence de fibres de verre limite la copolymérisation entre les prépolymères vinylesters et le styrène. La conséquence est un taux de produits de dégradation plus élevé au niveau des fonctions non réagies des prépolymères.

La stabilité thermique de composites vinylesters 411-350/fibre de jutes a été étudiée en analysant la perte de masse ainsi que sa dérivée, en fonction de la température [75]. Le thermogramme de la résine seule montre un pic à 436°C tandis que celui du composite en montre deux à 368°C et 434°C. Le 1er pic est attribué à la décomposition des fibres et le second à celle des matrices. Les courbes de perte de masse des composites sont intermédiaires entre celles de la matrice et celles des fibres et la stabilité thermique de la matrice diminue en présence des fibres. Parmi les déchets organiques pyrolysés étudiés par Cunliff [76], se trouvent un composite polyester styrene/fibres de verre chargé avec du carbonate de calcium et l'alumine hydratée et un composite vinylester/fibres de verre. A 350°C, les produits condensés sont composés d'un mélange de cire jaune pâle, d'eau et d'huile jaune/brune. L'eau provient probablement de la décomposition de l'hydrate d'alumine.

En comparaison, la pyrolyse du composite vinylester se traduit par la formation d'un produit condensé contenant moins de cire et moins visqueux que les huiles du composite polyester. Le comportement du vinylester est intermédiaire entre celui du composite polyester et du composite époxy. Les auteurs l'expliquent par sa structure de groupes acryliques terminaux additionnés sur un prépolymère époxyde.

3.2. Effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques

L'oxydation des polymères est certes un phénomène surfacique mais la couche oxydée peut jouer le rôle d'une entaille [77], et provoquer la chute des propriétés mécaniques globales. Fayolle et al. [78], ont observé lors du vieillissement (sous air à 90°C) du polypropylène une chute brutale de l'allongement à la rupture. Cette chute passe de 800% à l'état initial à 13% après un temps d'induction de 150 heures. Cette fragilisation du matériau a lieu à un certain taux d'avancement de l'oxydation, avant que produits finaux d'oxydation soient détectés. Le temps d'induction de formation de ces produits est près de deux fois plus long (250 heures). Decelle et al. [8] ont exposé à 150°C sous pression atmosphérique des éprouvettes d'époxy de 70µm d'épaisseur, représentatives de la couche oxydée. Ils ont mesuré une augmentation du module d'élasticité E, ainsi que la chute de la contrainte et l'allongement à la rupture (Tableau 2).

Temps de vieillissement (h)	E (MPa)	σ_R (MPa)	$å_R$ (%)
0	2400±110	48±9	3,1±1,2
98	2622±228	46±6	1,97±0,29
144	2990±350	40±5	2,5±0,62

Tableau 2 : Propriétés élastiques des films de 70µm d'épaisseur d'une matrice époxy vieillie à 150°C sous 1 bar d'oxygène [8]

Une série de recherches a été menée sur les matériaux époxy utilisés dans l'aéronautique pour évaluer les effets de la thermo-oxydation sur les propriétés mécaniques. Dans ces différentes études, le but était de coupler le modèle cinétique d'oxydation/diffusion d'O_2 décrit ci-après (§ 3.3.2.) et le comportement mécanique dans la couche oxydée.

Olivier et al. [79] ont effectué le vieillissement d'une matrice époxy en milieu neutre et oxygéné (air) pendant 1000 heures.

L'évolution du comportement mécanique a été suivie en mesurant le module élastique d'indentation (EIT) à l'aide de l'ultra-micro indentation sur l'épaisseur de couche oxydée (échelle microscopique). Ensuite, ce profil spatial du module élastique d'indentation a été confronté au profil de concentration des produits d'oxydation.

Le module élastique est calculé selon :

$$EIT = \frac{\sqrt{\pi}\left(\frac{dF}{dh}\right)}{2\beta\sqrt{A_p}} \qquad (15)$$

où β est un paramètre correcteur dépendant du type d'indenteur choisi, Ap, l'aire de contact entre l'indenteur et l'échantillon, projeté sur un plan perpendiculaire à l'axe de l'indenteur; F, la charge et h, la profondeur de pénétration (dF/h est la tangente à la courbe de déchargement à la charge maximale).

En atmosphère d'azote, l'exposition ne conduit pas à une augmentation notable du module d'élasticité (même après 1000 heures d'exposition) ; le module EIT calculé est proche de celui des des échantillons vierges : 4 070 MPa. En revanche, après 100 h d'exposition isotherme à 150°C sous air, au bord de la surface oxydée, le module EIT semble augmenter légèrement. Après 600h et 1000h, le module a augmenté sensiblement: 5500 MPa (35% de la valeur de l'époxy vierge).
De plus, on observe un gradient de propriétés mécaniques : le module EIT reste relativement stable au cœur de l'échantillon, mais est plus élevé au bord. Dans le même temps, les concentrations des produits d'oxydation (Q) ont été calculées sur ABAQUS à l'aide du modèle cinétique d'oxydation/diffusion d'O_2 décrit dans le § 3.3.2. . Le calcul de ces concentrations a été effectué à partir de la vitesse de consommation locale de l'oxygène (R(C)) [12] sur une surface de l'échantillon de 500*500µm.

$$Q(x_1, y_1, z_1) = \int_{t=0}^{t_f} R(C)\, dt \qquad (16)$$

Pour la résolution du système d'équations différentielles, les auteurs ont utilisé les constantes cinétiques issues de la littérature [8,10].
Plus le temps d'exposition est élevé, plus la concentration des produits d'oxydation dans les couches superficielles du matériau est importante. La concentration des produits d'oxydation est très importante en surface mais diminue très vite en direction du cœur quelque soit le temps d'exposition. En comparant ces résultats et les mesures expérimentales du module EIT, les auteurs ont constaté dans les deux cas, une même épaisseur de couche oxydée : 200µm.

Afin de corréler la concentration des produits d'oxydation avec les modules EIT, les valeurs de Q ont été tracées en fonction des EIT. Il existe une bonne corrélation entre ces deux paramètres.

❖ Pour Q < 1,5 mol/l, la relation entre la concentration des produits d'oxydation Q et les modules élastique EIT est quasi linéaire

❖ Pour Q > 1,5 mol/l, la relation entre Q et EIT est approximativement exponentielle (EIT=5510-1469*exp (-0,48*Q) [79]. Les modules EIT augmentent jusqu'à une valeur asymptotique lorsque la concentration des produits d'oxydation atteint une valeur élevée. Enfin, cette corrélation mathématique donne une valeur de 4000 MPa pour le module initial EIT (proche de la valeur des échantillons non vieillis : 4070 MPa).

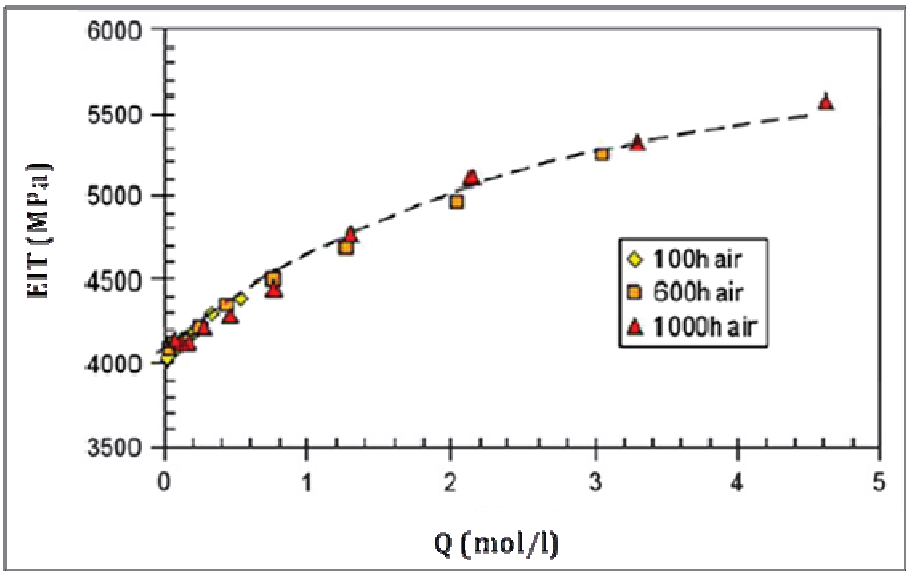


Figure 9. Corrélation des concentrations des produits d'oxydation Q avec les modules d'indentation EIT [79]

3.3. Modélisation de la thermo oxydation

La grande majorité des approches rapportées dans la littérature pour prédire la dégradation subie par le matériau tout au long du vieillissement utilise la perte de masse comme critère. Ce sont des modèles purement mathématiques déduits d'études expérimentales et basés sur la loi d'Arrhenius ou des modèles cinétiques basés sur un schéma mécanistique de la thermo-oxydation couplé avec l'équation de diffusion de l'oxygène. Outre la perte de masse, les profils de dégradation sont simulés sous forme de profils de concentration des produits d'oxydation. D'autre part, certains auteurs

proposent un modèle basé sur le couplage cinétique d'oxydation - Diffusion d'oxygène – comportement mécanique [80, 81].

3.3.1.Modèles basés sur la loi d'Arrhenius

La cinétique de vieillissement des polymères est souvent modélisée sans connaissance précise de son mécanisme. On considère que le phénomène obéit à une loi simple d'ordre zéro ou du premier degré et qu'il est directement lié à une grandeur représentative, comme par exemple la perte de masse.

Cette perte de masse, notée x, peut résulter d'un mécanisme apparent ou de plusieurs mécanismes successifs. Elle obéit à une loi cinétique simple d'ordre n de la forme [82] :

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^n \qquad (17)$$

La constante de vitesse apparente du mécanisme réactionnel, k, varie avec la température selon la loi d'Arrhenius avec k_0, le facteur exponentiel, R, la constante des gaz parfaits et Ea, l'énergie d'activation :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \qquad (18)$$

Les modèles basés sur la loi d'Arrhenius ont été très souvent critiqués **[5,6]**. Le principe de base est qu'un mécanisme de réactions chimiques est accéléré de façon exponentielle quand la température augmente [83]. Les tests accélérés consistent à conditionner puis à exposer en conditions isothermes les pièces à différentes températures. Le temps nécessaire pour atteindre un taux de dégradation critique est mesuré et extrapolé à la température de service. Gillen et al [84] ont adapté pour la dégradation thermique de polymères un modèle de mécanique de la rupture utilisé pour la prédiction de durée de vie en fatigue de matériaux composites basé sur l'hypothèse que les mico-défauts s'accumulent jusqu'à la rupture. Ils ont d'abord vérifié que les résultats de dégradation obéissent rigoureusement au principe de superposition temps-température. Lorsque l'endommagement s'est produit à une température d'exposition initiale, puis que la température d'exposition augmente d'un échelon, la durée de vie à cette seconde température est une fonction linéaire du temps de vieillissement à la température initiale. Cette linéarité implique qu'il est possible d'estimer la durée de vie résiduelle d'une pièce en effectuant un vieillissement accéléré à une température plus élevée. Cette méthode

basée sur plusieurs échelons de température et appelée ″approche wear-out″ a été testée sur plusieurs élastomères.

Parfois, le principe de superposition temps – température n'est pas respecté et dans ce cas une nouvelle procédure ″temps – dégradation″ remplace la ″superposition temps-température″.

Cela présente l'avantage de mettre en évidence d'éventuelles interactions. La critique majeure de ce travail est qu'il ne prend pas en compte le phénomène d'oxydation limité par la diffusion de l'oxygène.

Ciutacu et al. [85] ont examiné les effets de la pression d'oxygène sur la dégradation d'un composite/verre et proposé une relation mathématique entre la variation des propriétés mécaniques et les paramètres régissant la dégradation (température et pression). Le critère de dégradation choisi est l'élongation (ε) exprimée selon :

$$-\frac{d\varepsilon}{dt} = k\,\varepsilon^{\alpha} \qquad (19)$$

Avec k, constante de vitesse de dégradation (k suit la loi d'Arrhenius décrite par l'équation 18 et α l'ordre global du processus de dégradation).

Etant donné qu'au cours des premiers instants d'exposition, ε augmente suite à la poursuite de la réticulation, ε initial est considéré comme étant supérieur à ε du matériau non vieilli : $\varepsilon' = a\,\varepsilon$ (avec a, une constante à déterminer à partir des résultats expérimentaux). De la même manière, à partir des résultats expérimentaux, le facteur pré exponentiel A augmente avec la pression selon la relation :

$$A = A_0 P^n \qquad (20)$$

A_0 et n sont des constantes et P, la pression exprimée en atmosphère. En incorporant les différents paramètres dans l'équation (19) et après intégration, elle devient :

$$\varepsilon(P,T,t) = a\,\varepsilon_0 \exp\left[-A_0 P^n\, t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \qquad (21)$$

Un matériau à base d'époxy DGEBA/époxy novolaque avec un polyamide de bas poids moléculaire comme durcisseur a été vieilli dans l'air à 4 températures différentes : 110°C,

130°C, 150°C et 170°C. La surface et le cœur évoluent différemment au cours de l'oxydation. La température de transition (Tg_1) augmente à cœur en raison d'une post-réticulation, puis décroit suite à la coupure de chaînes macromoléculaires. En revanche, à la surface il existe une 2ème transition caractérisée par un second pic avec une température de transition vitreuse (Tg_2) croissant de façon exponentielle.
Cette 2ème transition apparaît beaucoup plus tôt quant la température d'exposition est élevée : 3 jours à 170°C, 15 jours à 150°C et 30 jours à 130°C alors qu'à 110°C et 120°C, aucune nouvelle transition n'est observée car le matériau est à l'état vitreux. Une relation empirique a été établie entre la différence des deux températures de transition vitreuse ($\Delta Tg=Tg_2-Tg_1$) et le temps d'exposition.

$$\Delta Tg = A \exp(-kt_a) + \Delta Tg_\infty \qquad (22)$$

où A et k sont des constantes dépendant de la température d'exposition, ΔTg_∞ est la valeur asymptotique correspondant à un temps d'exposition infini.

3.3.2. Modèle cinétique d'oxydation/diffusion d'oxygène

Depuis les années 1940, il est connu que la thermo-oxydation des polymères est une réaction en chaîne amorcée par la rupture des liaisons faibles conduisant à la formation des radicaux libres, réagissant avec O_2 et se propageant par arrachement d'atomes d'hydrogène [61].

3.3.2.1. Schéma mécanistique de l'oxydation

Dans sa thèse de doctorat, Trabelsi [68] décrit un modèle cinétique réaction d'oxydation/diffusion d'oxygène que nous rappelons ci-dessous. Trois mécanismes principaux sont susceptibles d'amorcer la réaction :

- Un amorçage par un promoteur de radicaux mais dans notre composite vinylester, l'amorceur utilisé pour la co-polymérisation de la matrice est en trop faible concentration après élaboration pour jouer un rôle significatif dans l'amorçage de la réaction d'oxydation. D'autre part, l'énergie de dissociation des liaisons

covalentes de notre polymère (E_D ≈300-350 kJ mol^{-1}) est très supérieure à celle des liaisons O-O des hydroperoxydes (E_D ≈150 kJ mol^{-1}) [86].

- Un amorçage par décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes :

$$2\ POOH + PH \rightarrow POO^\circ + P^\circ + POH + H_2O \qquad (i)$$

- Un amorçage par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes :

$$POOH + 2\ PH \rightarrow 2\ P^\circ + POH + H_2O \quad k_1 \quad \text{amorçage} \qquad (1)$$

A T≥120°C, la décomposition unimoléculaire prédomine bien que son énergie d'activation (≈100 kJ mol^{-1}) soit près du double de celle de la décomposition bimoléculaire (≈ 50 kJ mol^{-1}) [87]. La raison est qu'à température élevée les liaisons H intervenant dans le mécanisme sont largement dissociées. De plus la décomposition étant très rapide, la concentration stationnaire est basse ce qui défavorise le mécanisme bimoléculaire dont la vitesse est proportionnelle à $[POOH]^2$. L'hypothèse d'un amorçage par décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes est donc choisie.

La décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes, réaction (1) se décompose en trois réactions :

$$POOH \rightarrow PO^\circ + OH^\circ \qquad (ii)$$

$$PO^\circ + PH \rightarrow POH + P^\circ \qquad (iii)$$

$$OH^\circ + PH \rightarrow H_2O + P^\circ \qquad (iV)$$

Une partie des radicaux peroxyles PO° formés par la réaction (ii) peut se réarranger par coupure β en produits carbonylés et la réaction (1) peut alors s'écrire :

$$x\ PO^\circ + x\ PH \rightarrow x\ POH + x\ P^\circ \qquad (j)$$

$$(1\text{-}x)\ PO^\circ \rightarrow (1\text{-}x)\ P{=}O + (1\text{-}x)\ P^\circ \qquad (jj)$$

$$POOH + (1+x)\ PH \rightarrow 2\ P^\circ + H_2O + x\ POH + (1\text{-}x)P{=}O \quad k_1 \quad \text{amorçage} \qquad (1)$$

Une partie des POH et P=O formés sont volatiles et responsables avec la formation d'H_2O de la perte de masse induite par oxydation. Ils sont représentés par une molécule V de masse Mv et produits avec un rendement υ car chaque acte d'amorçage ne conduit pas obligatoirement à l'élimination d'une molécule volatile. Nous pouvons alors réécrire la réaction (1) d'amorçage par :

$$POOH + 2\ PH \rightarrow 2\ P^\circ + H_2O + \upsilon\ V \quad k_1 \quad \text{amorçage} \qquad (1)$$

La propagation comprend 2 réactions : les réactions (2) et (3).

$$P^\circ + O_2 \rightarrow PO_2^\circ \quad k_2 \quad \text{propagation} \qquad (2)$$

$PO_2° + PH \rightarrow POOH + P°$ k_3 propagation (3)

Parmi les réactions de terminaison, réactions (4), (5) et (6), la réaction (4) est probablement minoritaire.

$P° + P° \rightarrow$ Produits inactifs k_4 Terminaison (4)

$P° + PO_2° \rightarrow$ Produits inactifs k_5 Terminaison (5)

$PO_2° + PO_2° \rightarrow$ Produits inactif + O_2 k_6 Terminaison (6)

Variation des concentrations des espèces réactives

Du schéma réactionnel présenté ci-dessus résulte le système d'équations différentielles qui décrit la variation de la concentration des différents réactifs en fonction du temps :

$$\frac{d[P°]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2[O_2][P°] + k_3[PH][PO_2°] - 2k_4[P°]^2 - k_5[P°][PO_2°] \quad \text{(I)}$$

$$\frac{d[PO_2°]}{dt} = k_2[O_2][P°] - k_3[PH][PO_2°] - k_5[P°][PO_2°] - 2k_6[PO_2°] \quad \text{(II)}$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_1[POOH] + k_3[PH][PO_2°] \quad \text{(III)}$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_3[PH][PO_2°] - 2k_1[POOH] \quad \text{(IV)}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2[O_2][P°] + k_6[PO_2°]^2 + D\frac{\partial^2[O_2]}{\partial z^2} \quad \text{(V)}$$

D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'épaisseur de l'échantillon. L'équation (V) couple la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'échantillon et la vitesse de consommation de l'oxygène dans la réaction (2) et la production de l'oxygène dans la réaction (6). La résolution de ce système ne peut se faire analytiquement. Il est indispensable de passer à une résolution numérique sur Matlab.

3.3.2.2. Simulation numérique de la perte de masse

La simulation numérique est réalisée en une seule dimension (1D), à l'intérieur de l'échantillon. L'épaisseur est discrétisée en N couches également espacées d'une distance Δz dans la direction Z (Figure 10). Les lignes i=1 et i=N correspondent aux deux faces de l'échantillon.

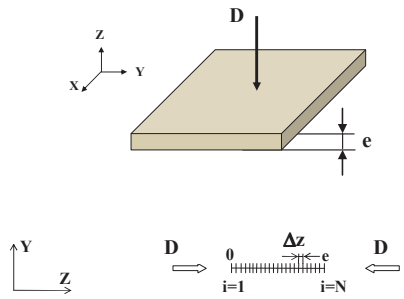


Figure 10: Discrétisation de l'échantillon dans les 3 directions

Au début du vieillissement (t=0) et sur toute l'épaisseur de l'échantillon, les conditions initiales sont les suivantes :

$$[P^{\circ}] = 0$$

$$[PO_2^{\circ}] = 0$$

$$[PH] = [PH]_0$$

$$[POOH] = [POOH]_0$$

Les conditions aux limites ne concernent que la concentration partielle de l'oxygène à la surface extérieure de l'échantillon, elle est donnée par la loi de Henry (C=S*P).

Pour i=1 et i= N, $[O_2]_1 = [O_2]_N = C_s = S * p$ où S représente le paramètre de solubilité de l'O_2 dans le composite et p la pression partielle de l'O_2 dans l'atmosphère. Ensuite pour chaque temps t, et chaque point i, le système d'équations différentielles est résolu numériquement au moyennant la méthode Runge-Kutta (ODE23TB de Matlab).

Aux températures de vieillissement modérées (typiquement pour T<250°C), la perte de masse s'écrit comme un simple bilan entre la prise de masse due à la greffe d'oxygène (R(C)= vitesse d'oxydation ou vitesse de consommation de O_2) et la perte de masse par émission d'eau et de produits volatils.

$$\frac{1}{m_o}\frac{dm}{dt} = \tau_m\left(\frac{32}{\rho_o}R(C) - \frac{18}{\rho_o}\frac{d[H_2O]}{dt} - \frac{M_V}{\rho_o}\frac{d[V]}{dt}\right) \qquad (23)$$

Où τ_m représente le taux massique de matrice vinylester dans le composite et ρ_0 la masse volumique de la matrice vinylester. Une mole d'O_2 est greffée par la réaction (2) et éliminée dans la réaction de terminaison (6).

$$R(C) = k_2[O_2]\ [P^\circ] - k_6\ [PO_2^\circ]^2$$

L'eau et les produits volatils sont éliminés par la réaction d'amorçage, réaction de décomposition des hydroperoxydes :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1[POOH]$$

$$\frac{d[V]}{dt} = \upsilon k_1[POOH]$$

$$Volat = \upsilon M_V$$

"υ" représente le rendement de formation des fragments volatils,"V" l'ensemble des fragments volatils, "M_v", la masse molaire moyenne des fragments volatils égale à 60 g/mol (pour $1CO_2$+$1CH_4$). La valeur de Volat est déterminée par ajustement entre les valeurs expérimentales et la simulation en faisant varier le jeu de paramètres. Colin [12] a conclu dans sa thèse que une valeur de υ Mv = 50 g/mol est raisonnable et donne un résultat satisfaisant en simulation, ce qui nous donne une valeur de υ = 0,83.

4. Dégradation par irradiation neutronique

Dans les emballages de transport et de stockage des matières radioactives, les neutrons sont ralentis par les atomes d'hydrogène par des chocs élastiques. Ensuite, ces neutrons ralentis sont captés par les atomes de bore selon la réaction: ${}^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{7}_{3}Li + \alpha$

Deux aspects sont à prendre en compte : les noyaux et les liaisons chimiques. En ce qui concerne le premier aspect, les études menées par TN International/AREVA montrent qu'après 40 ans d'utilisation des emballages de transport, la concentration en atomes d'hydrogène et de bore n'a pas sensiblement baissé. Néanmoins, à l'heure actuelle, très peu d'informations sont connues pour ce qui est des modifications structurales (rupture des liaisons chimiques) des matériaux vinylester exposés aux neutrons. Dans la partie suivante, nous présenterons brièvement quelques informations concernant l'évolution de la morphologie, des propriétés chimiques et mécaniques des polymères soumis à une irradiation par les neutrons.

4.1. Techniques de dosimétrie neutroniques [88]

Pour mieux comprendre les endommagements provoqués par l'irradiation des matériaux, il est essentiel de caractériser les sources d'irradiation en termes de flux de neutrons et de spectres ainsi que, plus fondamentalement, le déplacement d'endommagements, la production de gaz et les vitesses de transmutation. Ces techniques impliquent une activation "multi-matériau". Dans ce cas, plus de 30 réactions nucléaires simultanées peuvent être identifiées. De petits feuillets ou fils de cadmium sont incorporés dans les échantillons pour définir pendant l'irradiation le flux spectral thermique et épithermique. Chaque technique dépend fortement de la précision des données relatives à la section efficace de neutrons (de préférence > 1 MeV). Dans la zone intermédiaire (10-500 keV), les erreurs sont importantes. Mais le problème le plus important de cette technique est que 20-40% des déplacements sont générés par des neutrons typiquement entre 0,01-1MeV, une région d'énergie difficile à mesurer.

Dans les emballages, les neutrons émis par les matières radioactives sont rapides, leur énergie cinétique est supérieure à 1 MeV. Leur énergie cinétique est trop élevée pour permettre leur capture par l'aluminium boré ou le borate de Zinc. Ils doivent être suffisamment ralentis par les atomes d'hydrogène dans la couche de blindage neutronique avant de pouvoir être absorbés par les atomes de Bore. Quelques travaux ont été publiés dans la littérature sur les effets de l'irradiation par des neutrons rapides sur la structure et les propriétés des polymères.

4.2. Evolution de la structure des polymères après irradiation

L'irradiation aux neutrons rapides se traduit par la formation de radicaux, des réactions de coupure de chaînes et/ou de réticulation. Cette irradiation a souvent été comparée à celle des rayons gamma. Son effet varie selon la nature du polymère considéré. Dans le cas du polyéthylène, de l'élastomère éthylène /propylène, du poly tétra fluoro éthylène[89] et du poly méthacrylate de méthyle[90], les réactions de coupures de chaine (valeur de G~0.33-0.48) et de réticulation (valeur de G~1.1-1.4) sont identiques

(La valeur de G est proportionnelle au rapport de la vitesse de radiolyse sur le débit de dose). Pour le polystyrène, la probabilité de réactions de coupure de chaînes et de réticulation est 10 fois plus élevée dans le cas de l'irradiation par des neutrons rapides.

Rivaton[91] et al. ont étudié les modifications structurales induites par l'irradiation aux neutrons rapides (14 MeV) sur une dizaine de polymères/élastomères. Ces modifications, observables en spectroscopie Infrarouge dans la région des carbonyles et des hydroxyles, résultent de l'oxydation des chaines macromoléculaires. L'intensité des bandes d'absorption des doubles liaisons ne diminue pas, les amorceurs sont des radicaux formés par coupure de liaisons covalentes. Selon la nature du polymère une augmentation ou une diminution de la température de transition vitreuse, Tg est remarquée. Dans le cas du poly (N-carbazole de vinyle), l'irradiation se traduit par des changements de conformation des chaînes, une diminution du volume libre et de la mobilité moléculaire et par conséquent une augmentation de Tg. A l'inverse, une diminution de Tg se produit pour le poly(éthylène téréphtalate) en raison de coupures de chaine. Pour autant, le taux de cristallinité n'est pas modifié en raison de la rigidité du motif monomère. Le motif monomère du polyoxyéthylène est beaucoup plus souple et les coupures de chaîne induisent une augmentation de la mobilité moléculaire et du taux de cristallinité.

4.3. Evolution des propriétés mécaniques après irradiation

Une étude a été réalisée sur les échantillons de matrices époxy et polyimides chargées de fibres de carbone et de verre pour évaluer les effets d'irradiation de neutrons [92,93]. Ces matériaux sont beaucoup utilisés comme isolants dans la construction des aimants supraconducteurs des réacteurs de fusion. Dans les aimants actuels, les isolants organiques sont soumis simultanément aux neutrons et aux rayonnements γ. Quand les matériaux organiques sont irradiés par les neutrons, la dégradation est causée en grande partie par les particules rétrodiffusées. En revanche, la dégradation de matériaux aux rayons γ est causée par les électrons secondaires générés par les interactions avec les photons. Cette différence en énergie déposée conduit à des mécanismes de dégradation différents générant des comportements divers pour les composites.

Les propriétés mécaniques ont été mesurées sur des échantillons irradiés aux neutrons (source IPNS) et aux γ ^{60}Co en 2 modes horizontaux (Rabbit et H2) et en mode vertical

VT2 à 5K et à la température ambiante. Les essais de flexion sont effectués à 77K, 4,2K et à température ambiante. La contrainte à la rupture a été tracée en fonction de la dose. L'allure de la courbe obtenue est identique quelque soit le type d'irradiation ou de composite irradié. Néanmoins, la chute de la contrainte à la rupture est plus importante dans le cas de l'irradiation aux neutrons. Elle est également plus élevée pour un mode horizontal H2 que pour les deux autres modes, Rabbit et VT2.

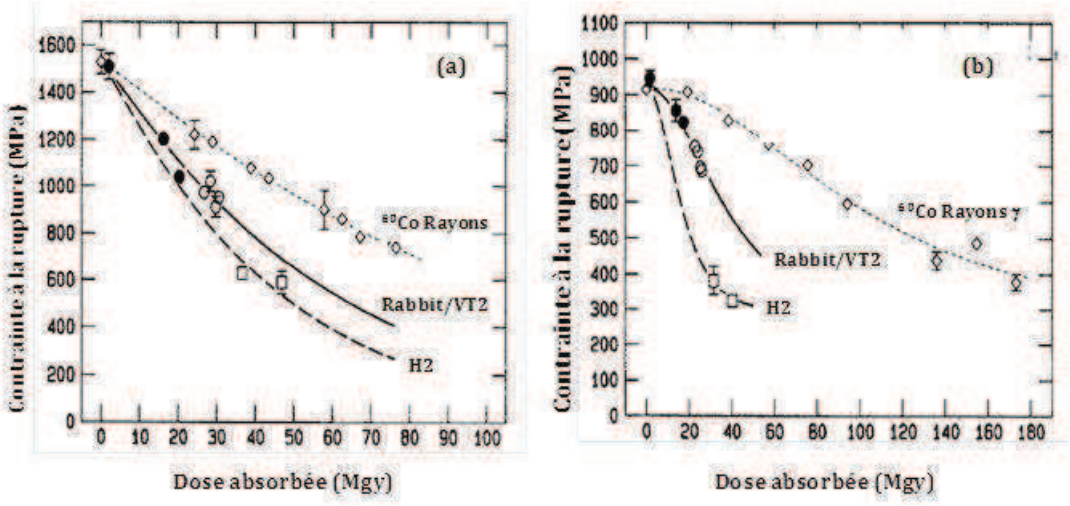


Figure 11. Evolution de la contrainte à la rupture du composite époxy/verre (a) et polyimide/verre (b) en fonction de la dose de neutrons absorbée (○, ●, □) et des rayons γ (◊) [92]

4.4. Analyse thermogravimétrique

Pour évaluer la stabilité thermique d'un polymère dérivé du polycarbonate, le PM-355 après irradiation par des neutrons de différentes énergies, Nouh et al.[94] ont réalisé une analyse thermogravimétrique entre la température ambiante et 600°C. Les températures de décomposition ont été tracées en fonction des énergies des neutrons.

La température de décomposition est égale à 244 °C pour un échantillon non irradié et passe par un minimum de 218°C après une irradiation à 4,4 MeV ; cette baisse indique une dégradation du polymère induite notamment par des réactions de coupure de chaînes et de formation de radicaux chimiquement actifs. Avec des neutrons plus énergétiques, 19,2 MeV, l'irradiation induit un phénomène de réticulation et une augmentation de la température de décomposition jusqu'à 268°C. L'analyse infrarouge indique des coupures de liaison –O - C - , C-O-C et C-H. La diminution de la bande d'absorption des liaisons C-H
‖
O

est liée à des réactions de coupure de chaînes au niveau du motif carbonate et d'arrachement d'atomes d'H associées à la formation d'alcool et de CO_2.

Chapitre II. Matériau et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons le descriptif d'un emballage de transport et de stockage des matières radioactives, la structure chimique et la mise en œuvre du matériau étudié. Nous détaillerons par la suite, les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique et mécanique du matériau non vieilli et des échantillons vieillis. Enfin, nous énoncerons très brièvement les types de vieillissement effectués.

1. Présentation d'un emballage de transport et de stockage

La Figure 12 représente un schéma simplifié d'un emballage utilisé pour transporter ou entreposer des matières radioactives. Ces emballages ont des dimensions variables ; la hauteur et le diamètre peuvent respectivement mesurer jusqu'à 6m et 1,80m. Leur masse peut atteindre 130 tonnes et ils sont capables de contenir 10 tonnes de matières radioactives. Ils sont constitués d'une enveloppe forgée en acier ou en plomb contenant un panier avec des casiers dans lesquels sont conditionnées les matières radioactives. Autour de cette enveloppe, sont placées successivement une couche de composite à base de polymère assurant le blindage neutronique; et une enveloppe externe en acier. Le système de fermeture est constitué de deux couvercles porteurs à leur tour d'une couche de blindage neutronique. Ces couvercles vissés munis de joints d'étanchéité assurent le confinement. Des ailettes ou conducteurs thermiques assurent le transfert thermique vers l'extérieur. Aux extrémités de l'emballage, il existe des capots amortisseurs qui limiteraient les chocs en cas de chute; pour cela, les autorités de sûreté exigent des épreuves de chute de 9 mètres. Enfin, les emballages sont munis d'organes de manutention (tourillons).

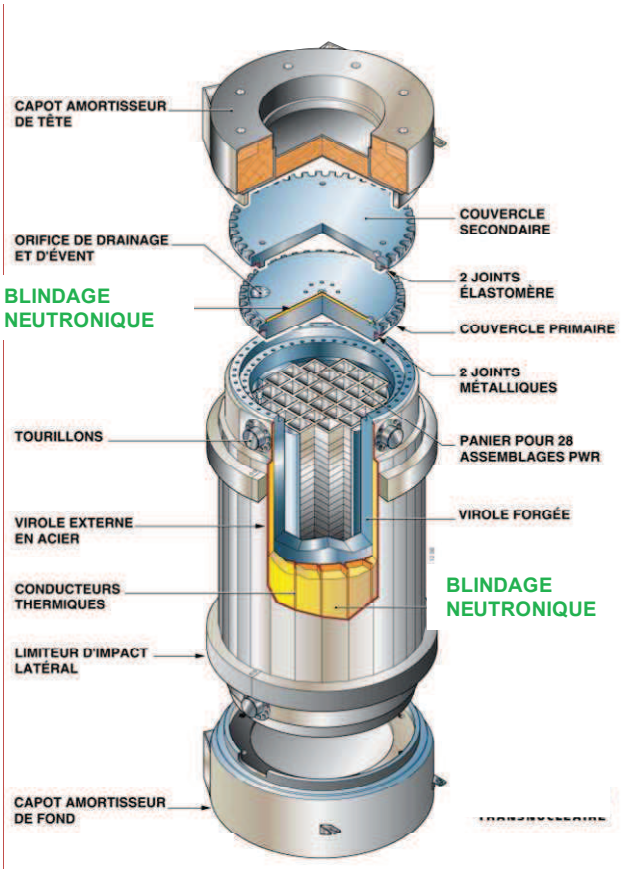


Figure 12. Emballage pour les matières radioactives produit par TN International

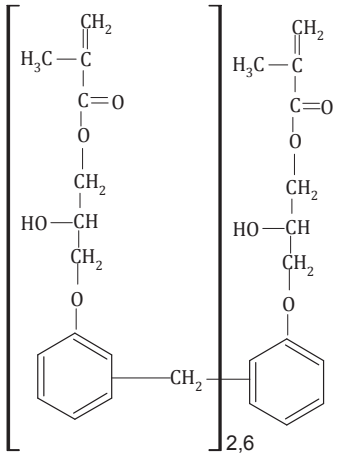
2. Matériau

Dans notre étude, un matériau composite à base de matrice polymère et de deux charges minérales a été utilisé. La matrice est constituée d'un mélange de deux résines : une résine vinylester de type novolaque et une résine vinylester de type bisphénol A. Ce mélange est fourni dans le styrène. Ce dernier joue le rôle de solvant et de durcisseur pendant la mise en œuvre. Les charges sont l'alumine hydratée et le borate de zinc.

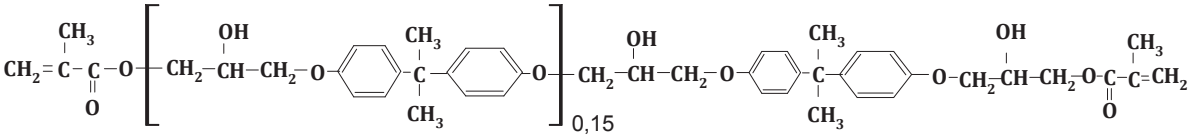
2.1. Structure de la matrice et des charges

2.1.1. Pré polymères et UCR

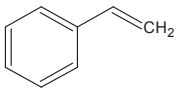
La matrice utilisée est un mélange de deux pré polymères vinylester; il s'agit d'un vinylester type novolaque à 75% et un vinylester de type bisphénol A à 25% (% pondéraux). Ce mélange est fourni dans le styrène (33 %). Les structures chimiques de ces résines et celle du styrène sont représentées ci-dessous:



Vinylester de type novolaque



Vinylester de type bisphénol A (DGEBA)



Styrène (durcisseur)

L'indice de polymérisation, n est de 2,6, cela nous donne la masse du pré polymère novolaque égale à 0,8824 kg/mol. Pour le DGEBA vinylester, l'indice de polymérisation est égale 0,15 et la masse molaire du pré polymère DGEBA vinylester est donc égale à 0,5546 kg/mol. Connaissant ces masses molaires, le % massique de chacun de ces prépolymère dans la constitution de la matrice, nous pouvons les convertir en rapports molaires, soit 65% en mole de novolaque et 35% en mole de DGEBA vinylester. Une masse moyenne (M) des pré polymères peut ensuite être déterminée:

$$M_{\text{pré polymère}} = (0{,}65*0{,}8824) + (0{,}35*0{,}5546) = 0{,}768 \text{ kg/mol.}$$

Avant l'élaboration des films de matrice seule ainsi que des plaques épaisses du composite, nous avons préalablement procédé à la caractérisation du pré polymère à l'aide de la spectroscopie infrarouge (IR) et de la chromatographie à perméation de gel (GPC). La caractérisation IR nous a permis de déterminer les différents groupes fonctionnels présents dans le pré polymère. Grâce aux analyses en GPC, nous avons pu déterminer les différentes masses des macromolécules présentes dans le pré polymère.

❖ **Spectre IR du pré polymère**

Le spectre IR a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) Brucker IFS 28 en mode transmission avec une résolution de 4 cm^{-1}. L'analyse a été réalisée sur quelques gouttes de résine étalées entre deux pastilles de KBr. Le spectre IR obtenu ainsi que les attributions des principales bandes d'absorption sont présentés ci-dessous, Tableau 3 et Figure 13.

Tableau 3.Attribution des principales bandes d'absorption FTIR

Nombre d'onde (cm^{-1})	**Attributions**
3445	ν OH hydroxyles
3028	ν CH aromatiques
2928	ν CH de CH_3, CH_2 et CH
1719	νC=O
1610	ν C=C aromatique
1510	ν C=C aromatique
1495	ν C=C aromatique
1452	ν Combinaison COOH et OH
1297	ν C-O ester aliphatique
1245	ν C-O éther aromatique
1171	ν C-O méthacrylate
1020	ν OH hydroxyle
993	δ C-H styrène
946	δ CH_2 méthacrylate
911	δ CH_2 styrène

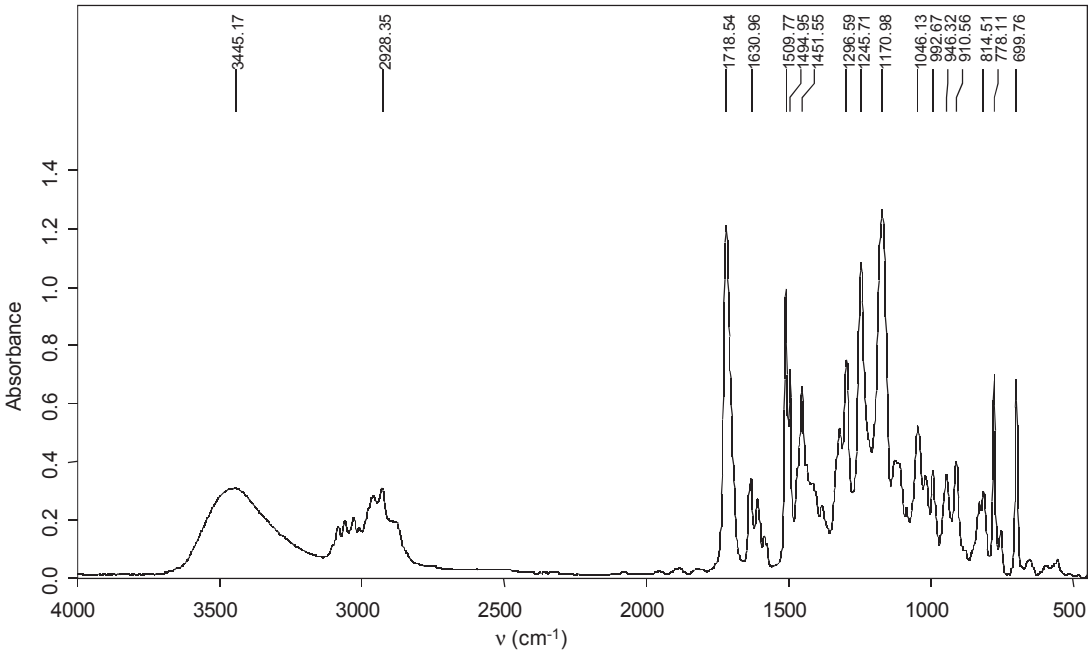


Figure 13 : Spectre IR du pré polymère vinylester

2.1.2. Les charges

- **L'alumine hydratée**

L'alumine hydratée est connue pour sa capacité de tenue au feu. En effet, à haute température (≥160°C), elle est susceptible de libérer une grande quantité d'eau retardant ainsi la combustion et diminuant l'opacité des fumées. Quant à l'oxyde d'aluminium formé, il agit comme une couche protectrice de la surface du substrat polymère [30]. Par conséquent, pour répondre aux exigences des autorités de sûreté, elle est utilisée dans le blindage neutronique pour lui conférer l'autoextinguibilité.

- **Le borate de zinc**

Le borate de zinc ($2ZnO$, $2B_2O_3$, $3.5H_2O$) assure une fonction indispensable de blindage neutronique; en effet, ses atomes de bore assurent la capture de neutrons ralentis par les hydrogènes. Comme l'alumine hydratée, il apporte au blindage neutronique un pourcentage d'atomes d'hydrogène assez important et possède également la capacité d'améliorer la tenue au feu.

Nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique avec une TGA Q 500 de TA Instruments sur ces deux charges minérales pour évaluer leur teneur en eau d'une part et leur comportement en fonction de la montée en température d'autre part.

Pour ce faire, une rampe de température jusqu'à 800°C sous azote a été effectuée avec une montée en température de 1°C/minute. Sur le graphe ci-dessous, Figure 14, nous présentons les thermogrammes obtenus:

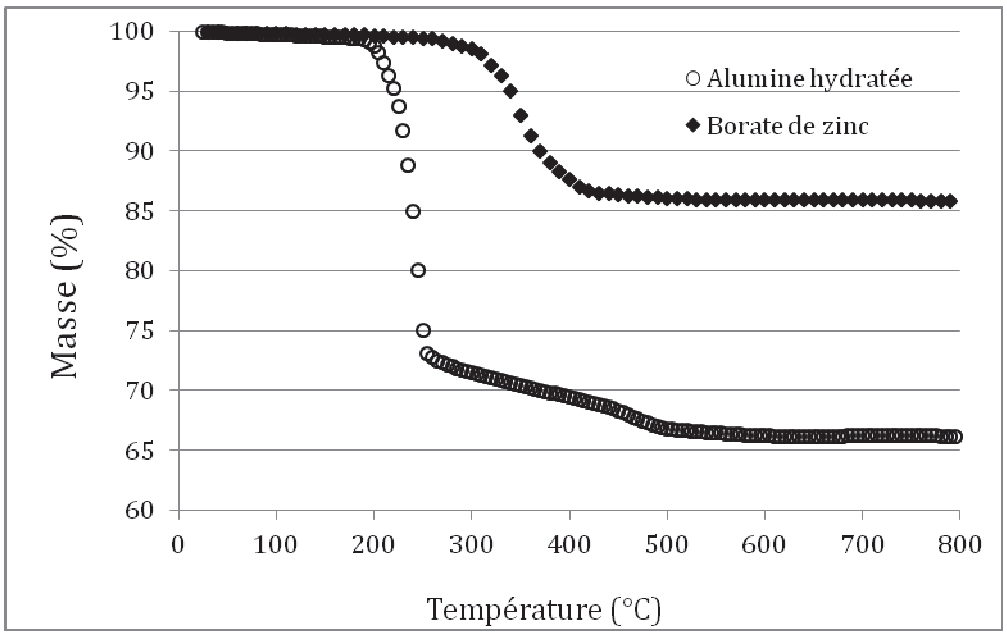


Figure 14 : Thermogramme de l'alumine hydratée et du borate de zinc. 1°C/min

L'alumine hydratée commence à perdre de la masse à 145°C ; le pourcentage de perte de masse final est de l'ordre de 34 % (égal à la valeur théorique de perte d'eau de l'alumine hydratée : la perte des 3 moles d'eau représente 3×18g soit 54g pour une masse initiale de 156g).

Ces résultats sont concordants avec les conclusions de Kaszoni [95]. En effet, ces chercheurs ont étudié le comportement thermique de deux échantillons d'alumine hydratée, $Al_2O_3.xH_2O$ (B_2 et B3), préparés par leurs propres soins. Ces échantillons ont été préparés par ajout de l'acide nitrique dilué dans des solutions d'alumine de sodium ; ce dernier est obtenu à partir de la poudre d'aluminium ou du nitrate d'aluminium. Voici les réactions chimiques correspondant à cette préparation :

Echantillon B_2 : $Al(NO_3)_3.9H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al_2O_3.xH_2O$

Echantillon B_3 : $Al \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al_2O_3.xH_2O$

Le comportement thermique de ces deux produits est très différent : l'étude thermogravimétrique (rampe de température jusqu'à 900°C) montre des pertes de masse de 33,5% pour B_2 et 31,2% pour B_3.

Cela laisse penser que B2 correspond à l'hydroxyde d'aluminium considéré comme l'alumine tri hydratée, $Al_2O_3,3H_2O$, et B3 à l'alumine mono hydratée, Al_2O_3,H_2O.

Quant au borate de zinc, la perte de masse commence aux alentours de 260°C et elle est égale à 14% à la fin du balayage en température. Ce % de perte de masse est égal à la teneur théorique (maximale) en eau de cette charge.

- **Fraction volumique et densité globale des charges**

Ces paramètres sont nécessaires pour la modélisation du vieillissement en thermo oxydation. Une fraction volumique moyenne des charges minérales est calculée en considérant la composition du matériau composite donnée dans le Tableau 4 .

Tableau 4. Différents constituants du composite vinylester

CONSTITUANTS	**% MASSIQUES**
Résine vinylester	32% (11% en styrène)
Alumine hydratée	62%
Borate de zinc	6%

Le taux massique des charges (Tm) est de 68% ; l'alumine hydratée 62% et le borate de zinc 6%. La proportion des charges est donc :

- ✓ $Al_2O_3.3H_2O$: $\frac{62}{68}=91\%$
- ✓ $2ZnO, 2B_2O_3, 3.5H_2O$: $\frac{6}{68}=9\%$
- ✓ Les densités de l'alumine hydratée et du borate de zinc sont respectivement 2,42g/cm^3 et 2,67g/cm^3, d'où la densité globale des charges (ρ) :

$$\frac{1}{\rho}=\frac{0,91}{2,42}+\frac{0,09}{2,67}\Rightarrow\rho=2,44\,\text{g/cm}^3$$

On peut donc déterminer la fraction volumique des charges (Vf) :

$$Vf=\frac{Tm}{\rho}=\frac{0,68}{2,44}=0,278$$

2.2. Mise en œuvre du composite

Dans notre étude, nous nous sommes focalisés essentiellement sur le matériau tel qu'il est utilisé dans l'industrie nucléaire, c'est-à-dire sous forme de composite. La mise en œuvre de ce composite est obtenue par coulée à température ambiante ; à l'échelle industrielle, le matériau est coulé in situ dans des augets de l'emballage d'où le choix de la température ambiante. Autrement dit, réaliser une coulée à chaud rendrait le procédé de mise en œuvre très compliqué voire même difficile à contrôler.

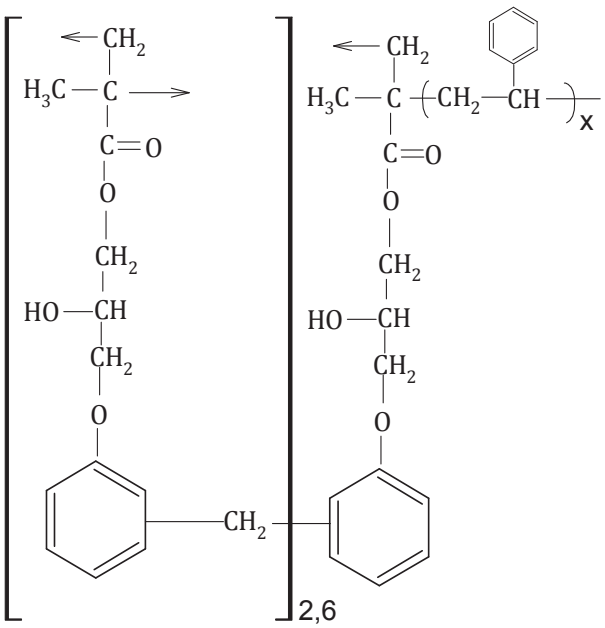
Plusieurs campagnes d'élaboration d'échantillons ont été effectuées au Pôle de Plasturgie de l'Est (PPE). Le % des constituants est donné dans le Tableau 4.

Une fois que le mélange de la résine et des charges est homogène, le catalyseur puis l'amorceur sont successivement ajoutés tout en agitant le mélange. Le catalyseur est un sel de cobalt divalent, tandis que l'amorceur est un peroxyde de méthyle éthyle cétone.

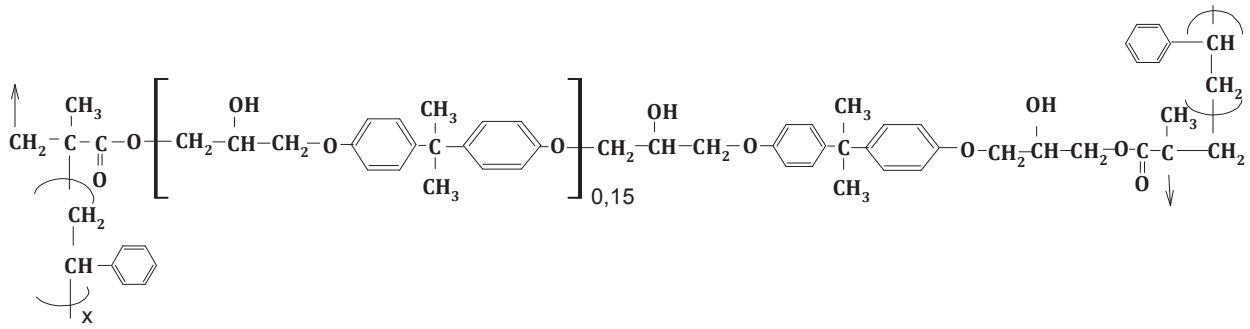
Le mélange est dégazé environ 15 minutes pour éliminer les bulles d'air éventuelles puis versé dans un moule cylindrique de 25mm d'épaisseur et un moule parallélépipédique de dimensions 300*25mm. Environ une heure après la coulée, les blocs sont démoulés.

A ce stade, la polymérisation est incomplète ; dans le réseau formé, existent encore quelques pré polymères, oligomères et le styrène qui n'ont pas encore réagi.

Il faut donc procéder à un traitement thermique. Il consiste en une cuisson de 12 heures à 80°C avant de découper les blocs. Deux types d'éprouvettes ont été usinés à la tronçonneuse à jet d'eau, ISOMET 1000. Il s'agit des éprouvettes rectangulaires de dimensions 40*25*2 mm et les rondelles de 25 mm de diamètre avec des épaisseurs variables (0,5, 0,7 et 4mm). Avant de lancer des essais de vieillissement, les éprouvettes ont été post-cuites à 160°C pendant 2 heures pour achever la réticulation et éventuellement éliminer les composés réactifs non réagis. On obtient alors un réseau tridimensionnel dont le motif de base ou unité constitutive répétitive (UCR) est schématisé ci-dessous. Une mole d'UCR comporte 0,65 mole d'époxy Novolaque vinylester et 0,35 mole de DGEBA vinylester.



Motif structural de la novolaque vinylester



Motif structural de la DGEBA vinylester

A partir de la masse molaire globale des prépolymères et du taux de styrène (33%), la masse de l'UCR peut être calculée:

$$M(UCR)=\frac{M(\text{prépolymère})}{0,67}=\frac{\text{masse de styrène}}{0,33}=1,146\,\text{kg/mol}$$

A partir de la structure de l'UCR et de sa masse molaire, le nombre x de styrène greffé soit sur l'époxy novolaque vinylester, soit sur la DGEBA vinylester peut être calculé. Pour simplifier le calcul, nous considérons la greffe sur l'époxy novolaque.

$$x=\frac{M_{UCR}*0,33}{\text{masse de styrène}}=\frac{1,146*0,33}{3,6*0,104}=1,01$$

La structure théorique de l'UCR permet également de calculer la concentration des atomes arrachables d'hydrogène, paramètre indispensable pour le modèle cinétique diffusiond'O_2/réaction d'oxydation.

Le nombre d'H arrachables par UCR est égal à :

$0,65[(9*2,6)+7+(3*3,6)]+0,35[(5*0,15)+14]=31,9$ H arrachables /UCR

Sachant que la densité de la matrice est égale à 1,179 g/cm^3 et la masse molaire de l'UCR à 1,146 kg/mol, la concentration est égale à $31,9*\frac{1,179}{1,146}=33\,\text{mol/l}.$

2.3. Elaboration des films de matrice

Pour quelques analyses complémentaires à l'étude du composite, nous avons réalisé des films de résine vinylester sans les charges. Le protocole d'élaboration est le suivant; une quantité de 10g de résine a été pesée et versée dans un bécher, ensuite, 0,67% d'amorceur et de 0,38% catalyseur ont été successivement ajoutés.

Le mélange a été effectué à 35°C pendant environ 5 minutes. Ce mélange est dégazé de 3 à 5 minutes à 35°C dans un dessiccateur sous vide puis coulé sur un papier de téflon à l'aide d'un applicateur universel (universal applicator ZUA 2000). L'applicateur universel, un outil facile à utiliser, permet de choisir avec précision l'épaisseur des films. Après avoir étalé le mélange, nous l'avons couvert par un autre papier de téflon pour éviter l'évaporation du styrène. Nous avons préparé des films de 30 à 60 µm d'épaisseur. Les films sont laissés à température ambiante pendant 2 heures pour permettre la réticulation, puis 12 heures à 80°C. Une post cuisson à 160°C sous vide a été nécessaire pour atteindre la réticulation complète.

3. Caractérisation physicochimique et mécanique

Les analyses ont été réalisées sur des échantillons vierges ainsi que des échantillons vieillis ; ces analyses sont classées en deux catégories : caractérisations physico-chimiques et mécaniques.

3.1. Caractérisation physico-chimique

3.1.1. Analyse élémentaire

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le rôle des atomes d'hydrogène dans un blindage neutronique est de ralentir les neutrons pendant la mise en service des emballages de transport et de stockage de matières radioactives. Au cours de nos essais de vieillissement, la teneur en hydrogène peut évoluer, d'où l'intérêt de réaliser les analyses élémentaires afin de déterminer le pourcentage réel des atomes d'hydrogène dans le matériau. Le principe de détermination est simple : le matériau à analyser est broyé puis transformé par combustion en entités quantifiables par spectrométrie. Cette transformation a lieu dans un tube en quartz plongé dans un four à environ 1050°C sous courant d'oxygène. L'hydrogène est transformé en molécules d'eau par la réaction :

$$2H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

La valeur initiale du % pondéral en atomes d'hydrogène est égale à 4,72 ± 0,05 %.

3.1.2. Analyse gravimétrique et mesure de densité

Les mesures de la densité de la résine seule et du composite ainsi que l'analyse gravimétrique des éprouvettes vieillies (vieillissement hydrolytique et thermo-oxydation) ont été effectuées à l'aide d'une balance analytique Mettler AE200, de précision 10^{-4}. La masse des éprouvettes est mesurée dans l'air (M_{air}) et dans l'eau (M_{eau}), et la densité (ρ) est calculée selon la formule suivante :

$$\rho = \rho_0 \times \frac{M_{air}}{M_{air} - M_{eau}} \qquad (24)$$

Avec ρ_0 (égale à 0,9962) la densité de l'eau à 28°C, température à laquelle nous avons effectué les mesures. Les valeurs de densité mesurées sur la résine seule et du composite sont respectivement égales à 1179 kg/m^3 et 1790 kg/m^3.

Quant à l'analyse gravimétrique, les éprouvettes sont prélevées de l'enceinte de vieillissement, à intervalles réguliers puis la variation de masse ($\Delta m/m_0$) est calculée par la relation :

$$\frac{\Delta m}{m_0}(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \qquad (25)$$

où m_0 et m_t sont respectivement la masse initiale des échantillons et la masse après un certain temps t de vieillissement.

Dans le cas du vieillissement hydrolytique, la variation de masse P1 des échantillons est mesurée dès la sortie de l'enceinte de vieillissement. P1 traduit la différence entre la prise de masse due à l'absorption d'eau et la perte de masse induite par l'extraction de molécules libres (amorceur,catalyseur, styrène non réagi) du réseau. P2 représente la masse de l'échantillon après séchage à 45°C sous vide et extraction des molécules libres. L'expression P1–P2 correspond à l'évolution de la prise en eau du matériau au cours du vieillissement :

$$\mathbf{P1} = \frac{\mathbf{m_1 - m_0}}{\mathbf{m_0}} * \mathbf{100},\ \mathbf{P2} = \frac{\mathbf{m_2 - m_0}}{\mathbf{m_0}},\ \mathbf{P1 - P2} = \frac{\mathbf{m_1 - m_2}}{\mathbf{m_0}} * \mathbf{100} \qquad (26)$$

Avec m_0 la masse initiale de l'échantillon, m_1 la masse à l'état humide, et m_2 la masse à l'état sec.

3.1.3. Analyse calorimétrique différentielle

Nous avons utilisé la technique de calorimétrique différentielle ou DSC pour déterminer l'enthalpie de réticulation de la résine ainsi que la température de transition vitreuse.

- **Enthalpie de réticulation du pré polymère vinylester**

Une quantité de 10g de résine vinylester a été placée dans un bécher métallique, puis, successivement sont ajoutées quelques gouttes de catalyseur et d'amorceur. Ce mélange est dégazé pendant environ 3 minutes dans un dessiccateur sous vide. Entre 10 et 15 mg sont placés dans une capsule en aluminium et analysés à l'aide d'un calorimètre de type Perkin Elmer Q10. Le thermogramme est enregistré entre 20 et 250°C avec une montée en température de 2°C/min. Un exemple de thermogramme est donné dans la Figure 15. Nous avons mesuré une enthalpie de réticulation égale à 310 J/g ; cette valeur est proche des valeurs déterminées par Cook et al [54] sur les polymères vinylester totalement réticulés. Sur le même graphe, il est possible de mesurer la Tg du réseau réticulé in situ à 125°C.

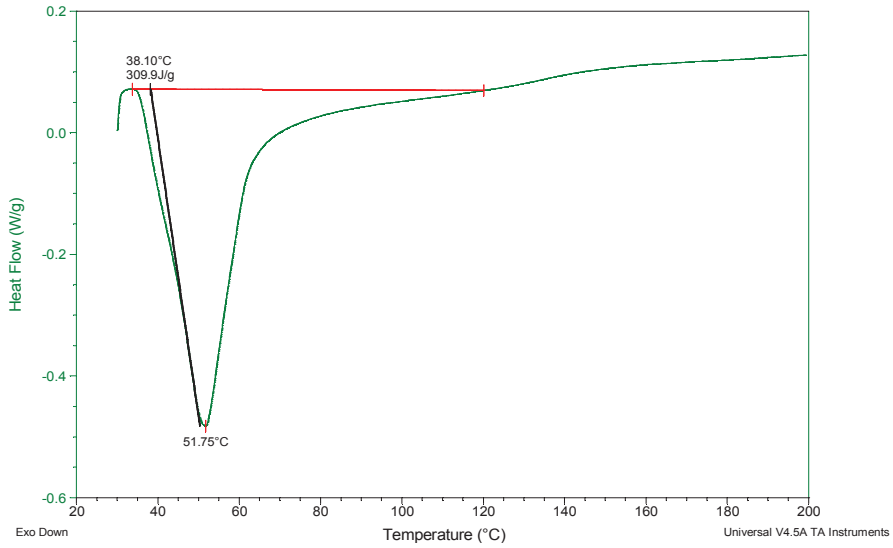


Figure 15 : Exotherme de réticulation du pré polymère vinylester

- **Température de transition vitreuse du composite**

La mesure de Tg a été effectuée sur les échantillons de composite après la post-cuisson ; 20 à 30mg grattés sur des blocs sont placés dans une capsule en aluminium, la température de balayage varie entre 20 et 200°C à la vitesse de 5°C/min. La Tg mesurée est égale à 150±3°C.

3.1.4. Chromatographie à perméation de gel (GPC)

Les analyses ont été effectuées en utilisant une pompe isocratique AGILENT 1200 series équipée d'un dégazeur à vide, d'une vanne d'injection VALCO et d'un jeu de colonnes : une précolonne PLgel 5µm et 2 colonnes TSKgel HxL (300*7,5mm). L'ensemble est équipé d'un détecteur réfractométrique Waters 2414. Dans le Tableau 5, sont listés les paramètres d'analyse. L'échantillon à analyser est dissout dans du tetrahydrofurane (THF) à une concentration d'environ 2% avec le toluène comme marqueur de débit. Les solutions sont agitées 10 minutes dans le bac à ultrasons.

Avant chaque injection, les solutions sont filtrées sur filtres Acrodisc PTFE 13mm, 0,45µm. Les masses molaires sont calculées en utilisant une courbe de calibration en polystyrène de masses croissantes (de 162 à 9000). Le chromatogramme obtenu est donné sur la Figure 16.

Tableau 5. Paramètres d'analyse en GPC

Temps d'analyse	30 minutes
Volume d'injection	20 µl
Phase mobile	THF
Débit	1 ml/min
Température	ambiante
Détecteur	Réfractomètre

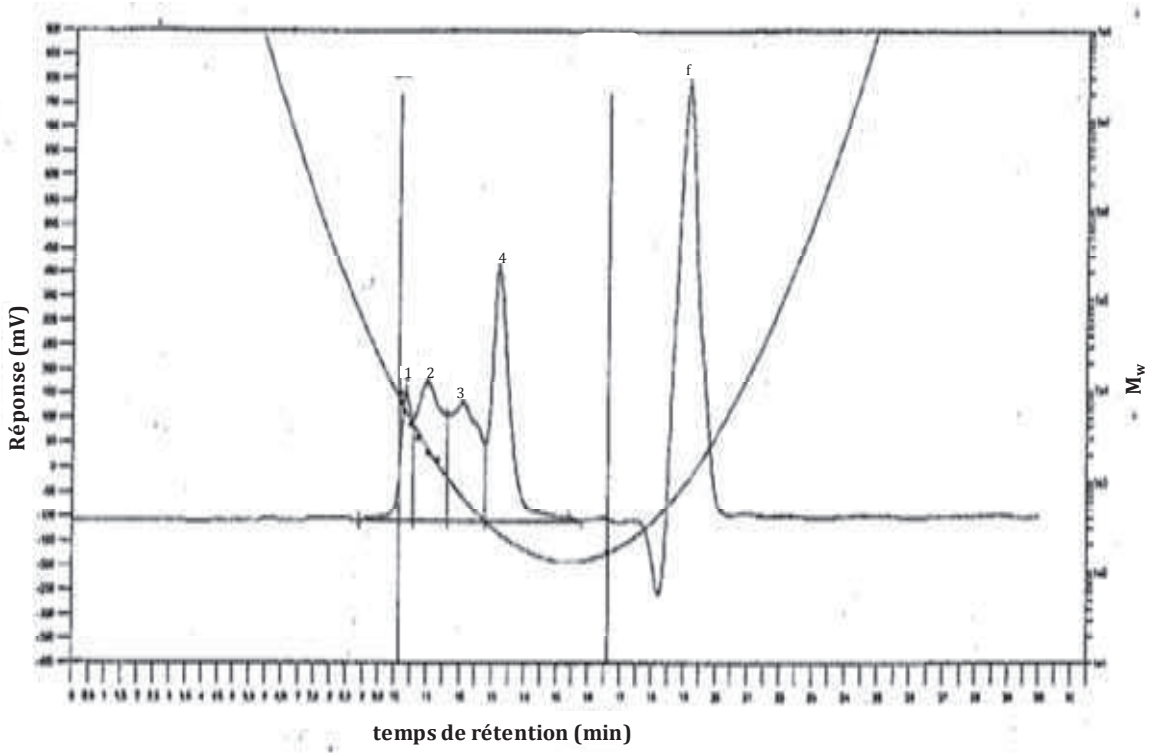
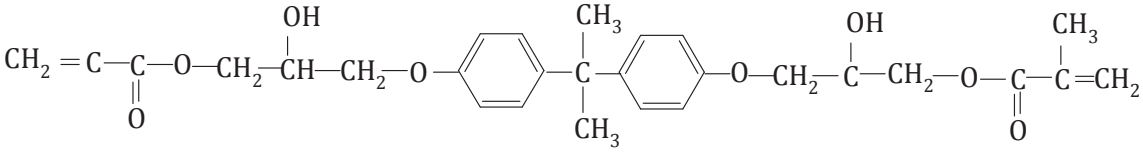


Figure 16 : Chromatogramme de la résine vinylester

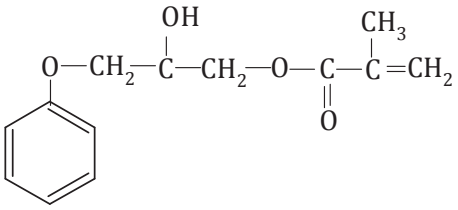
Tableau 6: Masses molaires déterminées avec la calibration en Polystyrène

No du pic	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	5805	5852	6751	10133	22234	6514	1,15362
2	2330	1927	2200	2501	2790	2156	1,14167
3	672	582	644	712	779	634	1,10653
4	266	210	229	246	260	226	1,09048
5	0	0	0	0	0	0	0

Il est difficile de relier ces résultats, Tableau 6, aux informations données par le fournisseur de la résine vinylester. Toutefois les pics 3 et 4 pourraient être attribués au monomère DGEBA-VE (M=512) et Novolaque-VE (M=236).



Monomère DGEBA-VE



Monomère Novolaque-VE

L'analyse du bain d'immersion utilisé pendant un vieillissement hydrolytique de 6 jours à 140°C a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires. L'eau est éliminée avec un évaporateur rotatif et le résidu organique dissous dans le tetrahydrofuranne à la concentration de 2%.

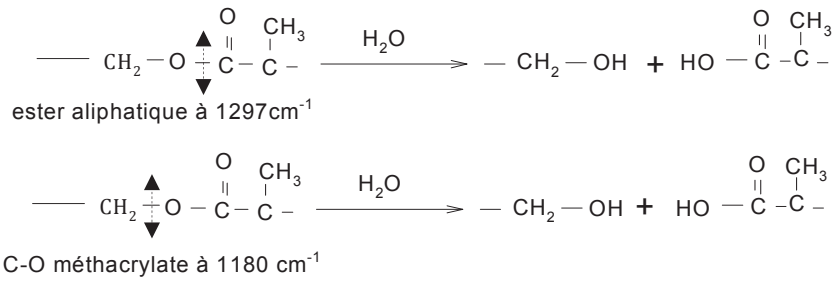
3.1.5. Spectroscopie Infrarouge

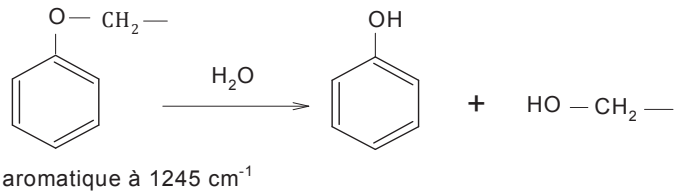
Les analyses en spectroscopie infrarouge ont été effectuées sur les films de matrice seule et sur les composite selon deux modes: transmission et cartographie IR en ATR Imaging.

❖ **Mode transmission**

Les spectres sont enregistrés sur le spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) Brucker IFS 28. L'analyse est réalisée directement sur les films minces de matrice ou sur des pastilles transparentes formées par l'échantillon à analyser mélangé avec la poudre de bromure de potassium (KBr). La préparation de cette pastille consiste à gratter une poudre de vinylester à la surface oxydée des éprouvettes vieillies (thermooxydation) ou dans le cœur des éprouvettes (vieillissement hydrolytique). Cette poudre est ensuite mélangée avec du KBr puis déposée sur une fine épaisseur dans un moule et pressée sous vide. Après environ 10 minutes, on récupère une pastille transparente.

Au cours du vieillissement hydrolytique, certains groupes chimiques peuvent être hydrolysés. La spectroscopie infrarouge est une méthode adéquate pour suivre l'évolution de la concentration de ces groupes. Il s'agit des C-0-C esters aliphatiques absorbant à 1297 cm^{-1} et les C-O méthacrylates absorbant à 1180 cm^{-1}. En cas d'hydrolyse, ces deux groupes donnent lieu à la formation d'alcools primaires et d'acides carboxyliques. Quant aux C-O éthers aromatiques absorbant à 1245 cm^{-1}, bien que stables comparés aux esters, ils pourraient donner lieu à la formation d'alcools primaires. Si l'hydrolyse a lieu pendant l'exposition des échantillons dans l'eau, voici les réactions susceptibles de se produire:





En thermo-oxydation, nous avons suivi l'évolution de la concentration des C=O carbonyles absorbant vers 1725 cm^{-1}.

La concentration de tous ces groupes chimiques que nous venons de citer est reliée aux densités optiques de ces groupes ainsi que leurs coefficients d'extinction molaires par la loi de Beer-Lambert:

$$DO = \varepsilon l C \qquad (27)$$

Où DO correspond à la densité optique ou absorbance, ε le coefficient d'extinction molaire ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$), l l'épaisseur de l'échantillon analysée (cm) et C la concentration exprimée en mol/l.

Pour pouvoir utiliser la loi de Beer-Lambert, il est indispensable de connaître les coefficients d'extinction des groupes fonctionnels étudiés. Par ailleurs, dans le cas des pastilles obtenues en mélangeant notre matériau avec le KBr, il faut utiliser un standard interne. La bande d'absorption de la liaison C=C aromatiques de nombre d'ondes 1494 cm^{-1} a été prise comme référence.

✓ **Détermination du coefficient εC de la bande 1494 cm^{-1}**

Pour déterminer le coefficient d'extinction molaire $\varepsilon_C = DO_{1494}/l$, nous avons réalisé des spectres IR sur des films de matrice seule, ayant différentes épaisseurs. Nous avons ensuite tracé la variation de la densité optique à 1494 cm^{-1} en fonction de l'épaisseur, Figure 17. La pente de cette droite correspond à ε_C. Elle est égale à 325cm^{-1}.

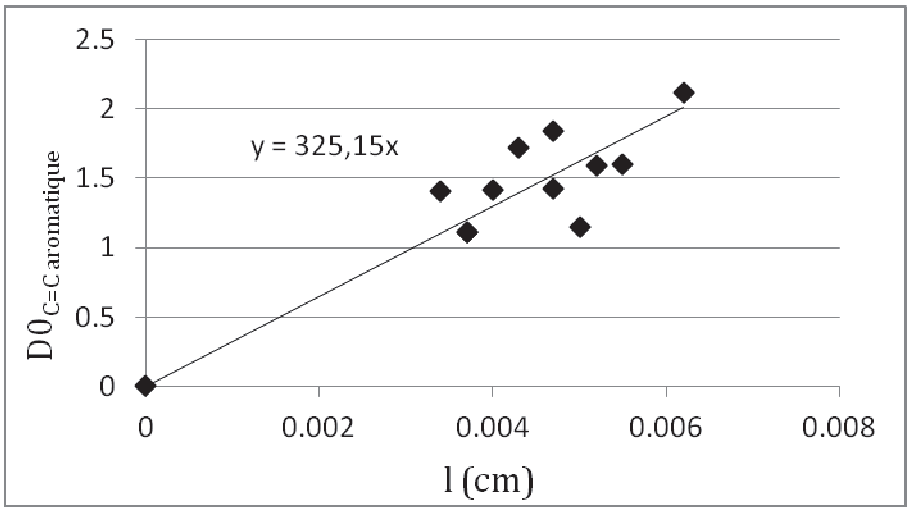


Figure 17. Détermination du coefficient εC du standard interne (bande située à 1494 cm^{-1})

Pour déterminer la concentration des C=O carbonyles par exemple, nous procédons comme suit:

$$DO_{C=O} = \varepsilon_{C=O}\, l[C=O] \qquad (28)$$

$$DO_{C=C} = \varepsilon_{C=C}\, l[C=C] \qquad (29)$$

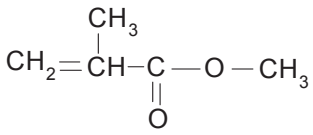
Où $DO_{C=O}$ et $\varepsilon_{C=O}$ sont respectivement l'absorbance et le coefficient d'extinction des C=O carbonyles ; $DO_{C=C}$ et $\varepsilon_{C=C}$ l'absorbance et le coefficient d'extinction des noyaux benzéniques à 1494 cm^{-1} et l'épaisseur analysée.

A partir des équations 28 et 29, la concentration des C=O carbonyle peut s'écrire :

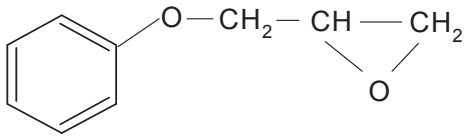
$$[C=O] = \frac{DO_{C=O} * \varepsilon_{C=C} C_{C=C}}{DO_{C=C} * \varepsilon_{C=O}} \qquad (30)$$

✓ **Détermination des coefficients d'extinction molaires**

Le coefficient d'extinction (ε) des C=O carbonyle étant déjà connu (400 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$) [65], nous avons déterminé les autres ε en utilisant des composés modèles : le méthacrylate de méthyle (MMA) pour le C-O ester et méthacrylate ainsi que le phényl glycidyl éther (PGE) pour les C-O éthers aromatiques.



Méthacrylate de méthyle, MMA



Phényl glycidyl éther

La courbe d'étalonnage est tracée en exprimant la densité optique divisée par l'épaisseur (DO/l=εC) en fonction de la concentration en composé modèle. Le coefficient d'extinction molaire correspond à la pente. En guise d'exemple, la courbe permettant de déterminer le coefficient d'extinction molaire des C-O aromatiques (absorbant vers 1243 cm^{-1}) est présentée sur la Figure 18.

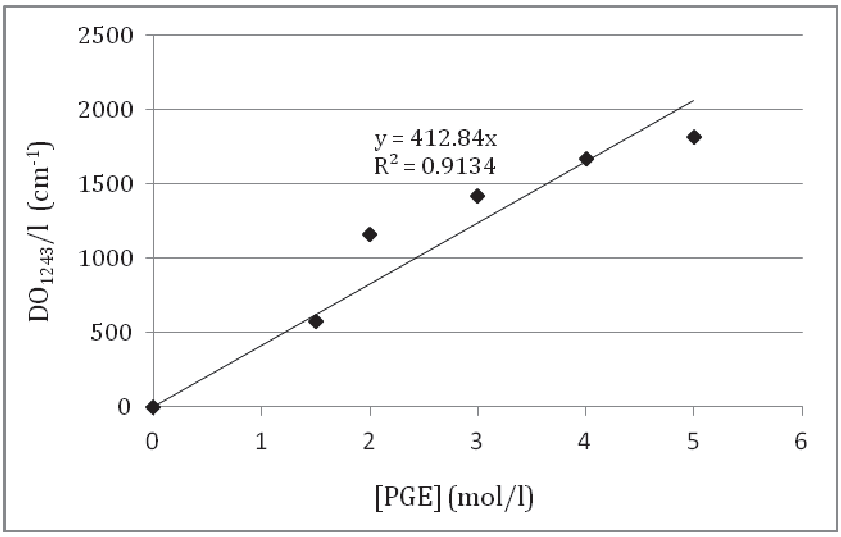


Figure 18 : Courbe d'étalonnage pour le phényl glycidyl éther (PGE), l=12µm

Les valeurs des coefficients d'extinction sont collectées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Récapitulatif des ε des différents groupes chimiques étudiés

	ν (cm^{-1})	ε ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)
C-O éther aromatique	1243	413
C-O ester aliphatique	1296	250
C-O méthacrylate	1180	380
C=O carbonyle	1727	400

✓ **Calcul des concentrations initiales**

Nous avons calculé la concentration théorique des esters et éthers à partir de la structure théorique de l'Unité Constitutive Répétitive (UCR) de notre matrice Vinylester.

La masse molaire de l'UCR est de 1,146 kg/mol.

La concentration théorique des esters absorbant à 1296cm^{-1} est égale à $\frac{3,04}{1,146} = 2,6 \text{ mol/kg}$.

Celle des éthers du méthacrylate est identique : 2,6 mol/kg. Celle des éthers aromatiques est égale à $\frac{2,5}{1,146} = 2,2 \text{mol/kg}$. Nous avons confronté ces résultats avec les résultats expérimentaux.

Les concentrations des différents groupes fonctionnels on été déterminées à l'aide des spectres IR de films minces de matrice seule et de pastilles de KBr (résine+KBr). Elles

sont données dans le Tableau 8. Les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques.

Tableau 8. Concentrations initiales de CO (exprimées en mol/kg)

	[C-O aromatique]	[C-O méthacrylate]	[C-O ester]	[C=O]
Valeurs théoriques	2,2	2,6	2,6	-
Valeurs expérimentales (films)	1,02	1,07	0,94	-
Valeurs expérimentales (Pastilles résine+ KBr)	0 ,69	1,28	1,66	1,15

Les valeurs des C-O ester et méthacrylates mesurées sur des pastilles de KBr sont légèrement supérieures à celles mesurées sur les films. On peut supposer qu'une partie des prépolymères ou oligomères a été évaporée pendant le traitement sous vide à 160°C.

- **Détermination des profils de concentrations des produits d'oxydation**

Le phénomène d'oxydation n'affecte pas le « cœur » des échantillons épais ; il ne concerne donc qu'une couche mince à la surface des échantillons vieillis en thermo-oxydation. Afin de déterminer les profils de concentration des produits d'oxydation présents dans cette couche, la cartographie IR en mode transmission est très utilisée.

Néanmoins, dans notre cas, cette méthode n'est pas adaptée étant donné que la présence des charges dans notre composite ne nous permet pas de réaliser des coupes microtomes indispensables pour l'utilisation de cette méthode. En revanche, nous nous sommes tournés vers une méthode permettant d'analyser les échantillons épais: la micro-ATR/FTIR Imaging. L'appareil utilisé est de type Perkin Elmer Spectrum Spotlight 300. Grâce à l'indice de réfraction élevé du cristal en germanium (4,00) de cet appareil, la résolution spatiale est meilleure (6µm). Les éprouvettes parallélépipédiques de 2 mm d'épaisseur sont d'abord enrobées dans une résine acrylique MECAPREX. Pour assurer un bon contact entre l'échantillon et le cristal, nous avons procédé, avant l'analyse, à un polissage avec du papier SiC (4000). Cette préparation permet d'obtenir des échantillons dont les surfaces sont planes et parallèles avec la surface du cristal. Pour déterminer les profils de concentration des produits d'oxydation, nous avons eu recours à la loi de Beer

Lambert. Pour cela, nous avons normalisé les absorbances des carbonyles (1727 cm^{-1}) et des benzophénones (1145 cm^{-1}) par rapport aux absorbances des C=C aromatiques (1494 cm^{-1}).

3.1.6. Microscopie optique

Le but des analyses au microscope optique est de mesurer les épaisseurs des couches oxydées. Pour ce faire, nous avons utilisé les éprouvettes parallélépipédiques de 2mm d'épaisseur. Ces dernières sont enrobées dans une résine acrylique et polies. Elles sont observées à la loupe binoculaire Schott-Fostec LLC, équipée d'une camera Hitachi BCCD HV-C20. La loupe est utilisée en grossissement ×5. Le logiciel Archimed nous a permis d'exploiter les résultats.

3.1.7. Microscopie électronique à balayage

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des échantillons vieillis dans l'eau pour se rendre compte des changements morphologiques éventuels suite à l'exposition dans l'eau et à haute température. Avant l'analyse, les éprouvettes sont découpées à l'aide d'une scie à fil diamanté et enrobées dans une résine mécaprex KM-U contenant l'acrylate de méthyle.

Ensuite, ces échantillons sont polis mécaniquement avec des papiers au carbure de silicium (4000) avec des grains de taille variable (400-4000). Afin de ne pas modifier la surface à analyser pendant cette étape, le polissage a été réalisé avec un faible appui sur le papier de SiC mais longuement (environ 8 minutes sur chaque papier). On procède à un soufflement à air comprimé sur la surface pour éliminer la poussière avant introduction de l'échantillon dans le microscope. Le MEB utilisé est de type HITACHI 4800. Les paramètres du faisceau sont les suivant : une tension d'accélération égale à 0,7kV (la gamme raisonnable pour les matériaux polymères est 0,5-1kV) et un courant d'émission de 10µA.

3.2. Caractérisation mécanique

3.2.1. Analyse mécanique dynamique DMA

Cette analyse viscoélastique a été réalisée sur un viscoanalyseur NETZCH 242 en mode de traction sur des éprouvettes de dimension 20*5*2mm avec un balayage de température de 30 à 200°C, une vitesse de chauffe de 5°C/min, une fréquence de sollicitation de 1Hz. Les trois courbes obtenues représentent le module réel ou de conservation E', le module de perte E'' ainsi que la tangente de l'angle de perte, tanδ (tanδ=E''/E'). La courbe tanδ en fonction de la température, Figure 19, présente 3 transitions:

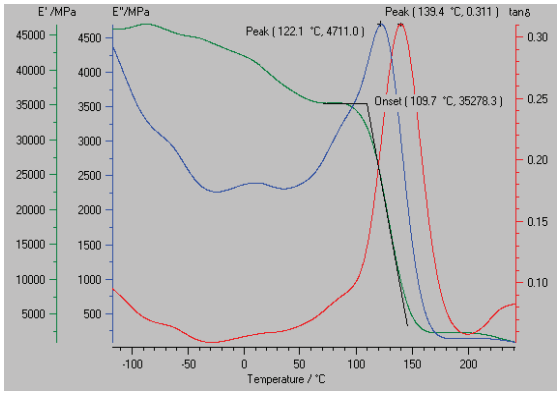


Figure 19. Spectre viscoélastique du composite vinylester

✓ Une transition α (T_α) souvent attribuée à la transition vitreuse de la matrice vinylester vers 139°C.

✓ Une transition β (T_β) vers 83°C, elle est attribuée aux chaînons polystyrène communs aux polyesters [96,97].

✓ Une transition γ (T_γ) située à -67°C ; engendrée par des mouvements internes de petits groupes latéraux comme des groupes méthyles [98] ou la rotation des noyaux benzéniques du polystyrène ; dans le cas des polyesters insaturés, Tγ apparaît à environ -90°C [99].

3.2.2. Caractérisation mécanique en flexion trois points

Les essais de flexion trois points ont été effectués sur des éprouvettes de composite de dimensions 40*25*2mm. Ces essais conformes à la norme NF T51-001 ont été réalisés à température ambiante sur une machine Instron 5880 munie d'une cellule de force de 1kN

avec une vitesse de déplacement de 1mm/min. Une courbe type « charge-déplacement » est présentée sur la Figure 20.

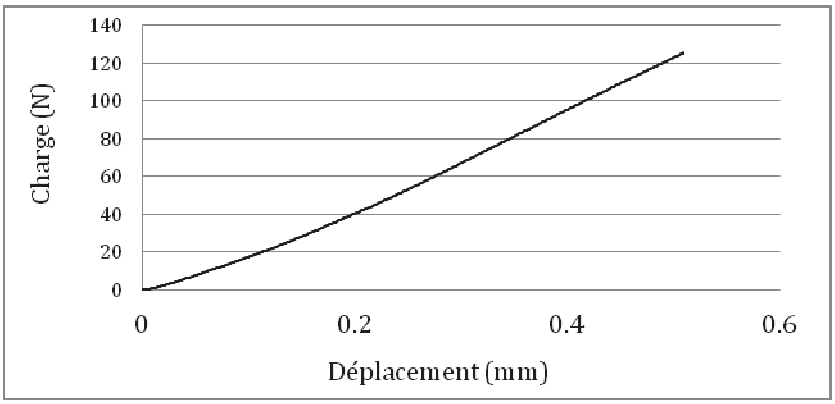


Figure 20 : Essai de flexion trois points sur un composite non vieilli à 25°C

Le module d'élasticité (E) et la contrainte de flexion à la rupture (σ) ont été calculés en utilisant les relations suivantes :

$$E = \frac{D^3}{4 \times b \times h^3} \frac{F}{\gamma} \qquad (31)$$

Où D représente la portée (D=32 mm), F/γ la pente de la partie linéaire de la courbe charge-déplacement, b la largeur (b=25mm) et l'épaisseur (h=2mm).

$$\sigma_R = \frac{3 \times F_R \times D}{4 \times b \times h^2} \qquad (32)$$

Où F_R représente la charge maximale avant rupture.

Pour un composite non vieilli, les résultats des essais effectués sont collectés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Propriétés mécaniques du composite non vieilli

E (MPa)		σ (MPa)	
Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
10500	1325	65	7

4. Perméabilité à l'oxygène

Les coefficients de perméabilité et de diffusion à l'oxygène du composite vinylester ont été déterminés sur des films de 10,2 cm de diamètre et 615 µm d'épaisseur. Les conditions d'analyse sont : température ambiante (23°C) et l'humidité relative de 0%. L'appareil utilisé est un perméamètre de type systech 8001 muni d'un capteur (coulometric oxygen sensor). Le principe d'analyse est schématisé ci-dessous, Figure 21:

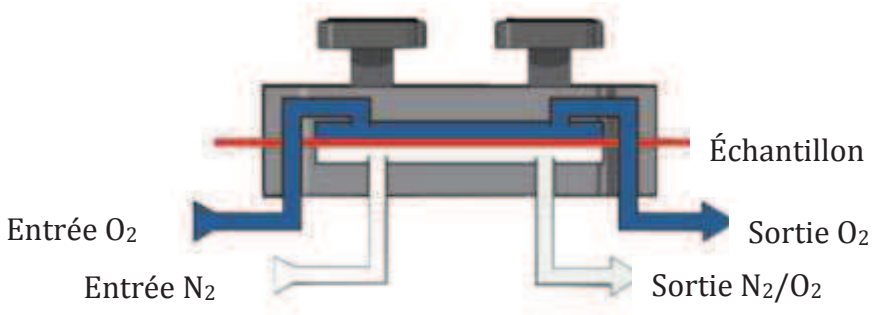


Figure 21. Chambre d'essai de perméabilité

Après avoir placé un film de composite dans la cellule d'analyse, on procède au dégazage de la chambre d'essai. Ensuite, l'oxygène est introduit dans la partie supérieure de la chambre. L'oxygène diffuse à travers le film puis est transporté au capteur par l'azote circulant dans la chambre aval. Le flux d'oxygène (oxygen transmission rate ou OTR) est enregistré en fonction du temps d'analyse.

$$OTR = \frac{\text{Qté } O_2}{A * t} \ (cm^3\ m^{-2}\ j^{-1}) \qquad (33)$$

Où A est la section de perméabilité et t le temps.

Après conversion en unités SI (m^3(STP) m m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}), la courbe OTR = f(t) est intégrée en fonction du temps pour obtenir le flux cumulé d'O_2 en fonction du temps, (Figure 22). Cette courbe présente 2 parties :

- Une première partie correspondant à la phase de transition

❖ une seconde partie où un changement de pente de la courbe est observé ; cette partie correspond à la diffusion de l'oxygène dans le matériau. L'intersection de la pente de cette partie de la courbe avec l'axe de temps permet de déterminer le temps critique nécessaire au calcul de la diffusivité D exprimée en $m^2\ s^{-1}$:

$$D = \frac{e^2}{6 \times t_c} \qquad (34)$$

Avec e l'épaisseur du film et t_c, le temps critique.

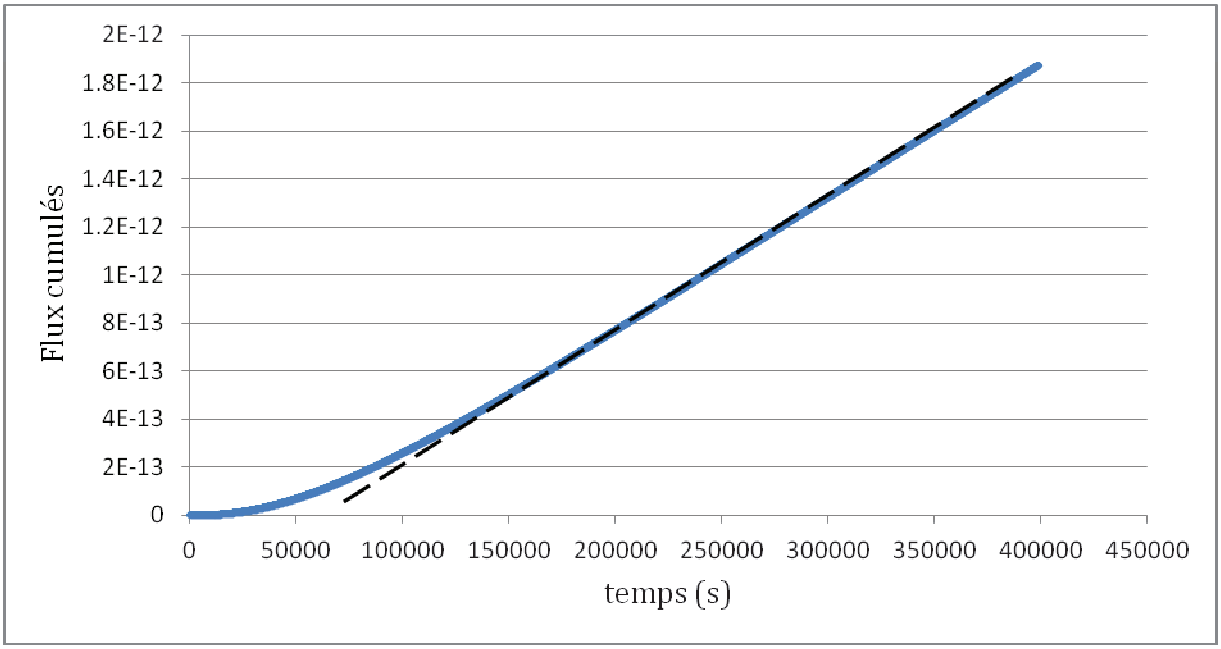


Figure 22 : Courbe type d'un essai de diffusion

La perméabilité est calculée à l'aide de la valeur maximale de perméance enregistrée dans la cellule et l'épaisseur de l'échantillon analysé.

$$\text{Perméance} = \frac{\text{Qté } O_2}{A * t * \Delta P_{aval}^{amont}} \qquad (35)$$

La perméabilité est exprimée en mol m^{-1} $Pa^{-1}s^{-1}$. On en déduit la solubilité à partir de la perméabilité et de la diffusivité:

$$S = \frac{P}{D} \qquad (36)$$

S est exprimée en mol m^{-3} Pa^{-1}.

5. Vieillissement

5.1. Vieillissement hydrolytique

Les essais de vieillissement hydrolytique ont été effectués uniquement sur des éprouvettes de dimensions 40*25*2mm. Les éprouvettes ont été préalablement pesées et placées dans un autoclave (φ=60mm et h=50mm) muni d'un joint d'étanchéité.

Puis, l'autoclave a été rempli d'eau distillée, fermé hermétiquement et placé dans un four à la température de vieillissement souhaitée. Les températures de vieillissement choisies pour notre étude sont 80°C, 100°C, 120°C et 140°C. A intervalles réguliers, les éprouvettes sont prélevées et analysées à l'aide de différentes techniques physico-chimiques et mécaniques. Ces analyses sont la gravimétrie, la spectroscopie infrarouge, la calorimétrie différentielle, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse mécanique dynamique ainsi que les essais mécaniques en flexion trois points.

Pour mettre en évidence une éventuelle extraction de molécules de faible masse molaire suite au vieillissement humide, le bain d'immersion d'un essai de 6 jours à 140°C a été analysé. Trois échantillons non vieillis de masse connue sont placés dans un autoclave avec 90 ml d'eau distillée à 140°C. La masse des échantillons est mesurée à la sortie de l'autoclave et après un séchage de 24h à 45°C.

Après le vieillissement, l'eau de vieillissement est récupérée et les composés de faible masse molaire extraits, comme par exemple l'amorceur, le styrène, les prépolymères ou les oligomères sont concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une partie du résidu organique est analysée en spectroscopie infrarouge en réalisant une pastille avec du bromure de potassium. Le reste du résidu dans le ballon est dissous dans le Tetrahydrofurane (THF) avant d'être analysé en GPC.

5.2. Thermo-oxydation

Les essais de vieillissement en thermo-oxydation ont été effectués sur les films minces de matrice seule et sur le composite. En ce qui concerne le composite, il s'agit des éprouvettes cylindriques de 25mm de diamètre et de différentes épaisseurs (0,5mm,

0,7mm et 4mm) ainsi que les éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 40*25*2mm. Les essais de vieillissement ont été réalisés à différentes températures et pressions d'oxygène dans des étuves ventilées ou des autoclaves. Les conditions de vieillissement sont les suivantes:

- ✓ 120°C, 2 bars d'O_2
- ✓ 140°C, 2 bars d'O_2
- ✓ 160°C, 0,2 bars d'O_2
- ✓ 160°C, 2 bars d'O_2

Les éprouvettes vieillies ont été prélevées périodiquement afin de procéder à une série de caractérisations physico-chimiques et mécaniques : l'analyse élémentaire, l'analyse gravimétrique, la microscopie optique, la spectroscopie infrarouge en mode transmission pour suivre l'apparition des produits d'oxydation (C=O) et en mode ATR Imaging pour évaluer les profils de concentrations des produits d'oxydation. Nous avons également effectué l'analyse mécanique dynamique ainsi que les essais mécaniques en flexion trois points sur des éprouvettes thermo oxydées.

5.3. Irradiation par les neutrons

Les essais ont été réalisés au Laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Hautes Température et Irradiation (CEMHTI) de l'université d'Orléans. Dans le cyclotron utilisé, les neutrons proviennent d'une irradiation d'une cible de béryllium (ϕ=50mm) par un faisceau de deutons. Nous avons utilisé des éprouvettes rectangulaires de 40*25*2mm et cylindrique de 25*0,5mm. Deux échantillons de zinc pur ont été placés de part et d'autre du porte échantillon pour essayer de quantifier les neutrons (homogénéité). Le porte échantillon en polyéthylène est représenté sur le schéma suivant, Figure 23 :

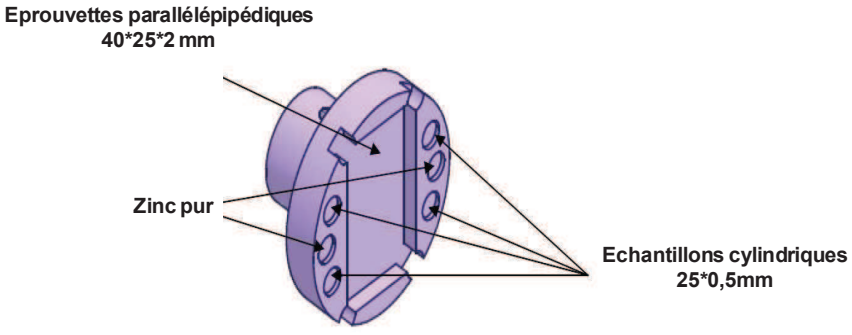


Figure 23 : Porte-échantillons pour l'irradiation par les neutrons

Les irradiations ont été effectuées avec 2 flux de neutrons différents : 3 10^8 n/cm^2/s et 6 10^8n/cm^2/s. Après l'exposition aux neutrons, les échantillons ont été analysés à l'aide de la spectroscopie infrarouge et des essais mécaniques en flexion trois points.

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

1. Vieillissement humide

1.1. Analyse gravimétrique

L'analyse gravimétrique a été effectuée pour les vieillissements de 80°C, 100°C, 120°C et 140°C. Pour ces 4 températures, nous avons suivi les variations de masse au sortir de l'enceinte de vieillissement (P1), après séchage sous vide à 45°C pendant 24h (P2) et P1-P2 traduisant l'hydrophilie du matériau.

1.1.1. Immersion à 80°C et 100°C

Les courbes gravimétriques concernant l'immersion à 80°C sont représentées sur la Figure 24.

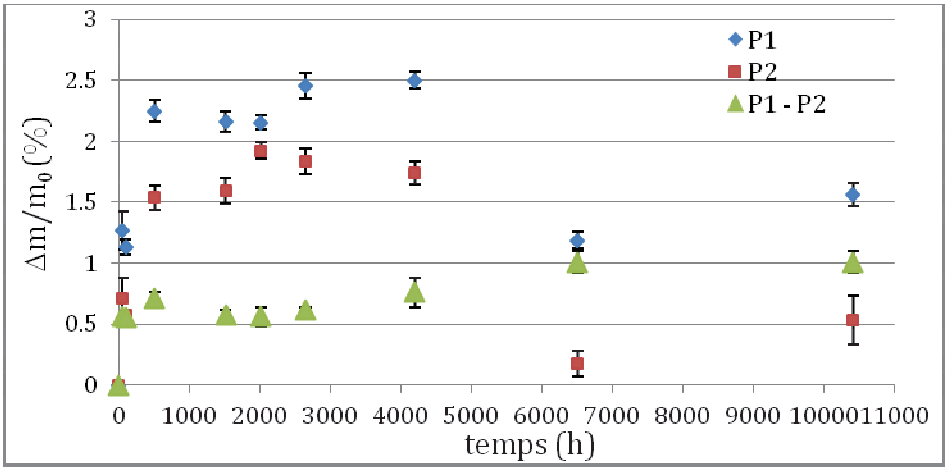


Figure 24.Evolution de la masse des éprouvettes de composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 80°C.

La variation de masse des échantillons humides P1 augmente rapidement pendant les premiers instants de vieillissement et atteint l'équilibre à partir de 500h où l'on observe un plateau à environ 2,5%. Cette valeur traduit la différence entre la prise de masse due à l'absorption d'eau et la perte de masse induite par l'extraction de molécules libres (amorceur,catalyseur, styrène non réagi) du réseau. Ce phénomène d'extraction a déjà été observé par de nombreux auteurs, [33,43,45]. La prise de masse l'emporte sur la perte de

masse due à l'extraction de ces molécules libres. Au-dela des 5000 heures, les valeurs de P1 commencent à baisser ; c'est l'extraction qui devient de plus en plus importante.

La variation de masse après séchage P2 (Figure 24) reste positive au cours du vieillissement et présente un plateau autour de 1,8% jusqu'aux alentours de 4200 heures. Ainsi, l'eau fixée sur les échantillons pendant le vieillissement n'a pas été éliminée totalement pendant le séchage. Comme dans le cas de P1, à partir de 4000 heures, P2 commence à diminuer considérablement jusqu'à une valeur de 0,2% vers 6500 heures de vieillissement. Dans ce cas, l'extraction des produits de bas poids moléculaires l'emporte progressivement sur la fixation d'eau par le réseau. Enfin, l'hydrophilie du matériau (P1 – P2) est approximativement égale à 1%.

En ce qui concerne l'immersion à 100°C, la Figure 25 illustre la variation de masse.

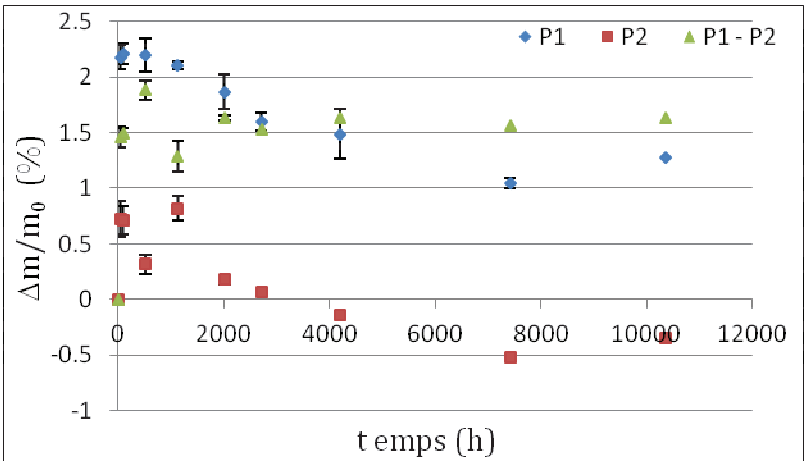


Figure 25. Evolution de la masse des éprouvettes de vinylester en fonction du temps d'immersion à 100°C.

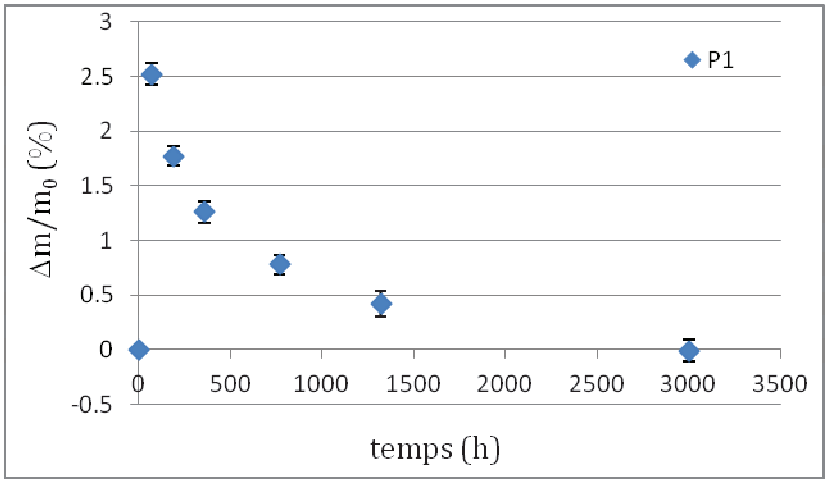
La courbe P1 atteint l'équilibre autour de 2,2% après une très courte durée (48h), ensuite une diminution est observée car l'extraction l'emporte sur la prise en eau. Comme dans le cas du vieillissement à 80°C, les valeurs de P1 restent élevées et positives pendant toute la durée de vieillissement et baissent à partir de 2000 heures, dans ce cas, l'extraction de molécules libres est lente. Néanmoins, contrairement à ce qui a été observé à 80°C, P2 reste légèrement positive puis, passe aux valeurs négatives après 3000 heures de vieillissement. Quant à P1-P2, un plateau est observé autour de 1,6%.

1.1.2.Immersion à 120°C et 140°C

Les Figure 26 et Figure 27 révèlent qu'à 120°C et 140°C il existe des différences notables concernant l'évolution de la masse en fonction du temps de vieillissement.

A 120°C, par souci de clarté des figures, nous avons séparé la courbe P1 (Figure 26,a) de P2 et P1-P2 (Figure 26,b).

(a)



(b)

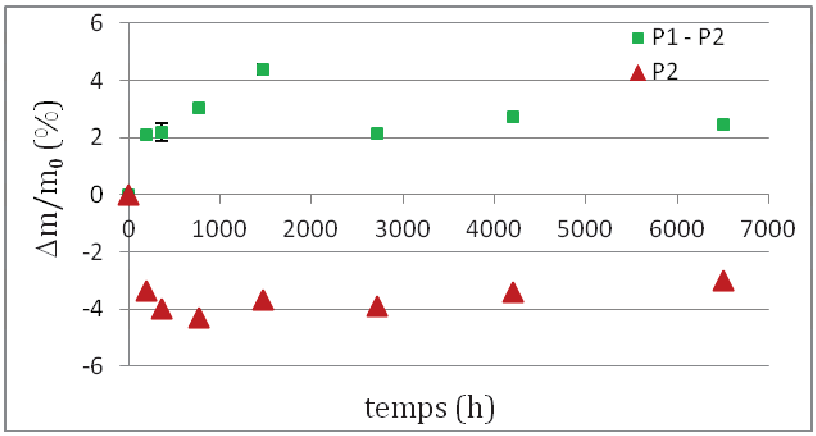


Figure 26. Evolution de la masse des éprouvettes de composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 120°C : (a) P1, (b) P1-P2

La variation de masse P1, passe par un maximum à 72 heures puis décroit progressivement. Elle passe aux valeurs négatives à partir de 3000h. La perte de masse due à l'extraction de molécules libres l'emporte sur la prise de masse.

Par ailleurs, à partir de la courbe P2, nous pouvons estimer le pourcentage des produits extraits à 3-4%. Quant à l'hydrophilie, elle correspond à environ 2,2%.

A 140°C, La variation de masse P1 passe à une valeur de 0,5% après seulement 48 heures de vieillissement (Figure 27) puis passe directement aux valeurs négatives : l'extraction est très rapide par rapport aux essais de vieillissement précédents. Après 4000 heures de vieillissement à 140°C, les produits extraits du matériau correspondent à une perte de masse de 3% et l'hydrophilie représente une variation de masse de 2%.

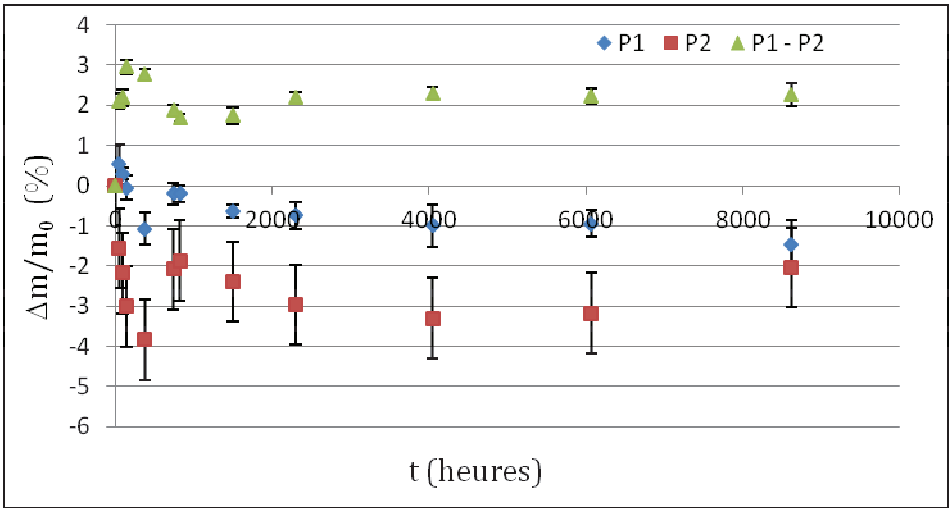


Figure 27. Evolution de la masse des éprouvettes de composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 140°C.

En comparant l'allure des courbes gravimétriques à différentes températures d'immersion, nous avons constaté deux situations. Le premier cas montre qu'à 80°C et 100°C, l'allure des courbes est similaire, le bain d'immersion doit être dans un même état physique (état liquide). De la même manière, l'allure des courbes à 120°C et 140°C est semblable.

En conclusion :

- La variation de masse au sortir des enceintes, (P1) passe par un maximum de 2,5% sauf à 140°C où l'extraction est très rapide.
- La concentration d'eau éliminée par séchage (P1-P2), qui représente l'hydrophilie du matériau, augmente avec la température de vieillissement : 0,5% à 80°C, 1,5% à 100°C, 2,2% à 120°C et 140°C.

1.2. Evolution de la teneur en atomes d'hydrogène

Afin d'évaluer l'impact du vieillissement humide sur la teneur en atomes d'hydrogène du composite vinylester, nous avons établi une corrélation entre le pourcentage de perte d'hydrogène et le pourcentage de perte de masse globale (Figure 28).

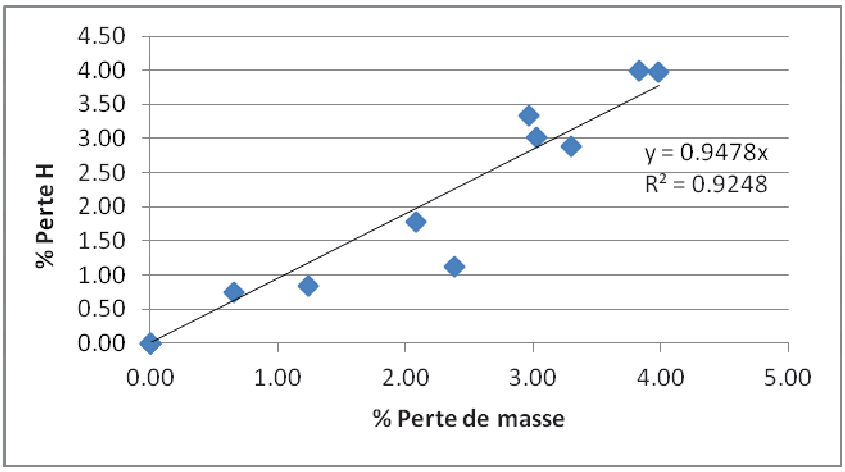


Figure 28. Evolution de la teneur en atomes d'hydrogène des éprouvettes vieillies dans l'eau.

Le résultat obtenu peut être interprété de la manière suivante :

- ❖ Il existe une relation linéaire entre la perte d'hydrogènes et la perte de masse globale avec une pente proche de l'unité
- ❖ Comme la perte de masse est presque exclusivement issue de l'extraction des molécules de faibles masses molaires, 4%, nous pouvons en déduire une perte maximale d'hydrogène de 4%.

1.3. Variation de l'état structural

1.3.1. Variation de la concentration des C-O ester

La Figure 29 montre l'évolution de la concentration des groupes C-O esters (située vers 1296 cm^{-1}) pour les températures de vieillissement de 80°C à 140°C.

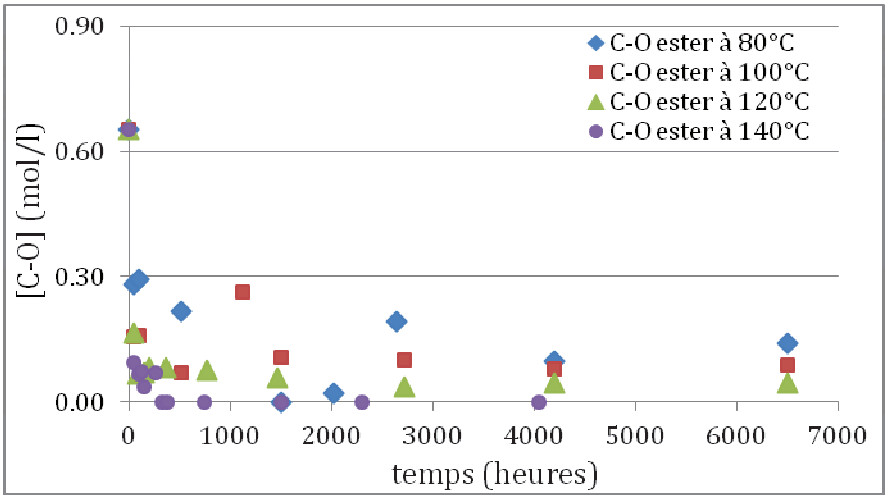


Figure 29. Evolution de la concentration des C-O ester des échantillons de composites vinylester en immersion dans l'eau à 80°C, 100°C, 120°C et 140°C.

Après les premiers instants de vieillissement (≈48h), la concentration des esters baisse de manière spectaculaire quelque soit la température de vieillissement. Cette baisse est d'autant plus forte que la température de vieillissement est plus élevée. A 140°C, après 400 heures, le pic des esters est très faible et impossible à quantifier. Lors de l'analyse de variation de masse, nous avons mis en évidence l'existence d'une extraction des produits de bas poids moléculaires.

Une partie de ces produits (prépolymères non réagis par exemple) est sans aucun doute porteur de groupes ester; leur extraction est l'explication la plus probable de la chute de la concentration des esters. En effet, il est difficile d'imaginer l'hydrolyse des groupes esters des réseaux vinylesters après seulement 48 heures de vieillissement car ces réseaux sont très connus pour leur résistance à l'hydrolyse. Après 48 heures, la disparition des C-O esters est autoralentie. Cette baisse peut être due à la poursuite d'extraction des produits de bas poids moléculaires et de façon très marginale au début des réactions d'hydrolyse. Nous devons tout de même rester prudents car les réactions d'hydrolyse sont en principe catalysées par les fonctions alcools et acides carboxyliques formées. Ces alcools et acides fixent l'eau notamment par les liaisons hydrogène ; l'eau fixée participe à l'accélération de l'hydrolyse. Ghorbel et Valentin [39] ont attribué les modifications éventuelles du pic situé à 1452 cm^{-1} aux acides et les alcools issus de la réaction d'hydrolyse. Or, nous n'avons observé aucun changement de ce pic suite à l'immersion à 140°C (Figure 30).

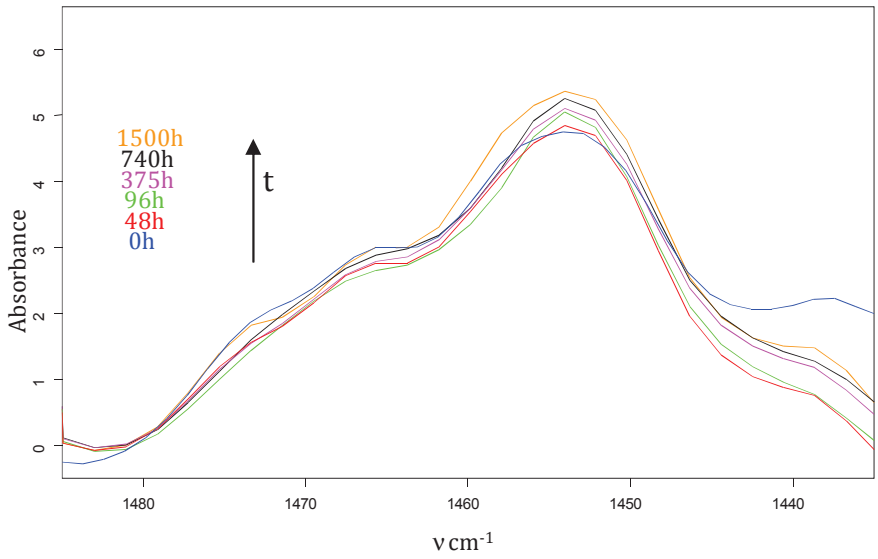


Figure 30. Allure de la bande à 1452 cm^{-1} en fonction du temps d'immersion à 140°C

1.3.2. Variation de la concentration des C-O éthers aromatiques et des C-O méthacrylates

La Figure 31 et la Figure 32 indiquent une diminution initiale suivie d'une grande stabilité de la concentration des C-O éthers aromatiques et des C-O méthacrylate. Y a-t-il une extraction des produits porteurs de fonctions éthers aromatiques et méthacrylate? C'est probable vue la légère baisse de leurs concentrations lors des premiers instants d'immersion des éprouvettes de composite vinylester.

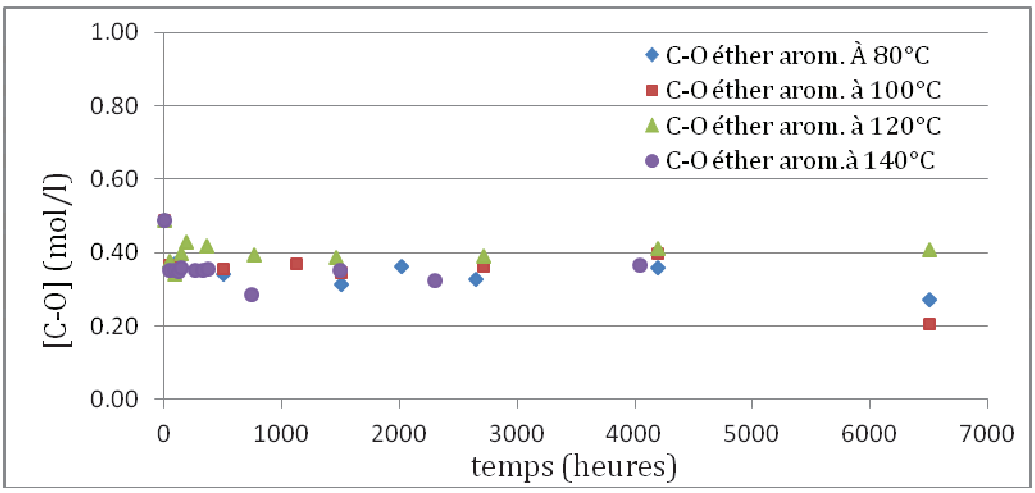


Figure 31.Variation de la concentration des C-O éthers aromatiques après l'immersion des échantillons de composite vinylester à 80°C, 100°C, 120°C et 140°C.

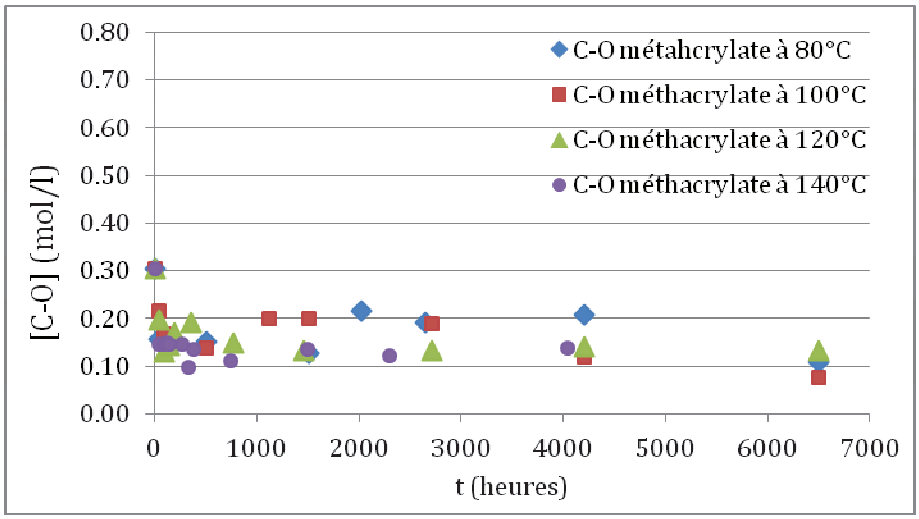


Figure 32. Variation de la concentration des C-O méthacrylates après l'immersion des échantillons de composite vinylester à 80°C, 100°C, 120°C et 140°C.

1.3.3. Analyse des bains d'immersion

Pour mieux comprendre la baisse des concentrations des C-O, notamment les C-O esters pendant les premiers instants de vieillissement, nous avons procédé à une analyse des résidus des bains d'immersion (140°C pendant 6 jours) à l'aide de la GPC et de la spectroscopie infrarouge. Le but de l'analyse est de vérifier l'existence des produits de bas poids moléculaires extraits comme les prépolymères ou les oligomères.

Les principaux pics du chrommatogramme obtenu en GPC sont groupés dans le Tableau 10.

N° de pic	Mp	Mn	Mw	Mz	PD
1	615	692	718	749	1,03757
2	214	258	275	299	1,06589
3	157	164	165	167	1,0061

Tableau 10.Récapitulatif des pics obtenus en analyse GPC sur les résidus organiques des bains de vieillissement à 140°C pendant 6 jours.

En étudiant les masses molaires correspondant à ces pics, quelques attributions peuvent être avancées :

- Le 1er pic représenterait un oligomère novolaque vinylester avec l'indice de polymérisation égale à 2.
- Le 2ème pic peut être le monomère novolaque ou le motif de réticulat DGEBA vinylester dont l'indice de polymérisation est égal à 0,15.
- Le 3ème pic serait probablement dû à la présence du polystyrène.

En spectroscopie infrarouge, le spectre obtenu sur les résidus organiques est représenté sur la Figure 33.

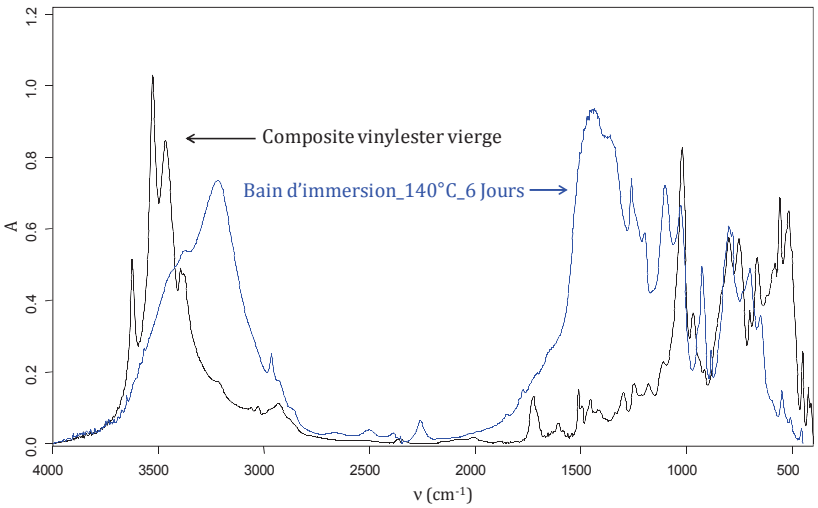


Figure 33. Spectre infrarouge des résidus organiques des bains de vieillissement à 140°C obtenus après 6 jours à 140°C.

Tout d'abord, le pic à 1494 cm^{-1} qui représente la double liaison C=C est absent du spectre mais notons la présence d'une bande d'absorption des C-H aromatiques à 1105 cm^{-1} associée à la présence de la bande à 1253 cm^{-1} des C-O éthers aromatiques. Le spectre IR du résidu pourrait correspondre à des oligomères hydrolysées compte tenu de la présence d'une bande d'absorption assez intense des O-H liés (3225 cm^{-1}).

Longueur d'onde (cm^{-1})	**Groupe fonctionnel**
3225	ν OH liés
1447	ν C=C aromatique [102]
1253	νC-O-C éther aromatique
1105	νCH aromatique [100]
1020	ν OH déformation
700-704	ν CH aromatique (styrène) [102,101]
551	C-O-C de Φ-O-CH_2 [96]

Tableau 11. Récapitulatif des principaux pics relevés sur le spectre infrarouge des résidus organiques des bains d'immersion.

Par contre, nous n'observons pas de pic des esters à 1296cm^{-1}. Cette absence peut être attribuée au fait que les molécules porteurs de ces groupes ont été hydrolysées pendant ou après leur extraction. Le pic situé à 704 cm^{-1} [102] correspond au styrène résiduel extrait des échantillons de composite pendant les premières heures de vieillissement. Les pics les plus importants ainsi que leurs attributions sont rassemblés dans le Tableau 11.

1.4. Température de transition vitreuse

La Figure 34 illustre l'évolution de la température de transition vitreuse mesurée par DSC en fonction du temps et pour différentes températures de vieillissement.

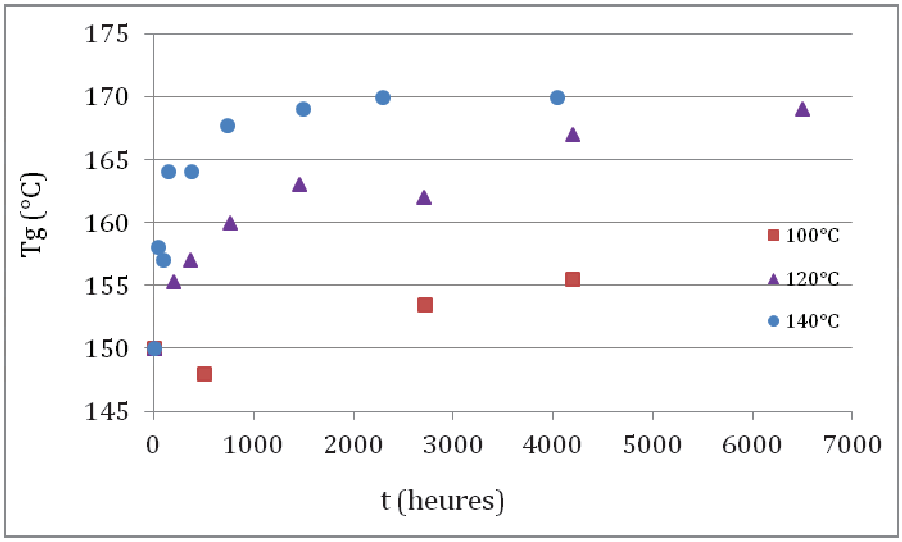


Figure 34. Variation de la température de transition vitreuse des éprouvettes vieillies à 100°C, 120°C et 140°C en immersion dans l'eau. Mesures effectuées en DSC.

En ce qui concerne l'exposition à 80°C, il s'est avéré très difficile de déterminer les valeurs de Tg sur les thermogrammes obtenus et par conséquent, elles ne sont pas représentées sur la Figure 34. A long terme, quelque soit la température de vieillissement, la Tg augmente continuellement en fonction du temps. Premièrement, suite à l'immersion des matériaux composites à base de matrice vinylester, ces derniers absorbent l'eau. Or les molécules d'eau plastifient les chaînes polymères [39]. Il s'ensuit alors l'augmentation de la mobilité des segments de chaînes et de ce fait, la diminution de la température de transition vitreuse. Lors de l'analyse gravimétrique, nous avons observé que pour 100°C, il existe un plateau sur la courbe de prise en eau, P1, et les valeurs de P2 restent positives (Figure 25). La légère baisse initiale de la température de transition vitreuse jusqu' à 510 heures de vieillissement est donc due au phénomène de plastification. Aux mêmes temps de vieillissement, à 120°C et 140°C, le pourcentage des produits de bas poids moléculaires extraits est aux alentours de 3%. Comme l'eau, ces molécules sont aussi des plastifiants. Il est donc évident que leur extraction provoque une baisse de leur mobilité augmentant ainsi la température de transition vitreuse. On ne peut pas non plus écarter l'hypothèse d'une poursuite de la réticulation. Pour le vérifier, nous

avons effectué un recuit sous vide à 140°C d'échantillons non vieillis et mesuré la Tg par spectroscopie mécanique, Figure 35 . L'augmentation de Tg est bien due à la poursuite de la réticulation.

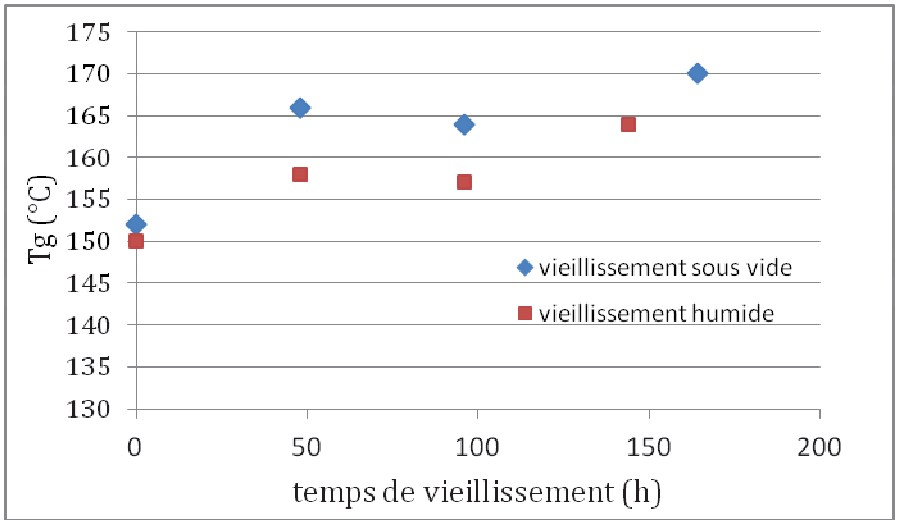


Figure 35 : Variation de la température de transition vitreuse pour un vieillissement humide ou un vieillissement sous vide à 140°C

Lors de l'immersion d'une matrice vinylester post-cuite et non post-cuite à 60°C, Sagimana et al [103] ont effectué les mesures de Tg (en DSC) au cours du vieillissement. Pour les échantillons non post-cuits, la Tg augmente de 60°C à environ 105°C après 30 jours d'immersion et reste relativement stable avant de baisser légèrement à 98°C après 6 mois. Par contre, les échantillons préalablement post-cuits conservent à peu près la même Tg pendant l'essai en immersion. Ce résultat laisse penser que l'augmentation de la Tg des échantillons non post-cuits est due à la poursuite de la réticulation (lente à 60°C), à l'extraction des produits et éventuellement une légère hydrolyse ou l'élévation de la teneur en eau dans la matrice à des temps d'immersion plus longs car la Tg semble baisser légèrement.

Pour valider notre hypothèse, nous avons effectué une analyse viscoélastique d'éprouvettes vieillies à 80°C et à 140°C. L'intérêt de cette analyse concerne particulièrement la variation de la largeur du pic de tanδ à sa mi-hauteur en fonction du temps d'immersion (Figure 36). Sa diminution peut traduire une homogénéisation du réseau macromoléculaire.

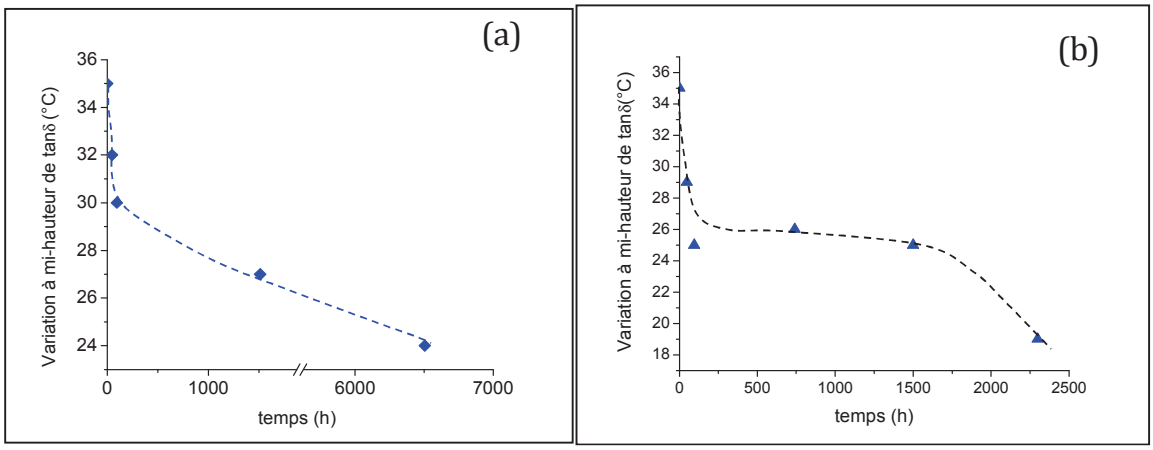


Figure 36. Variation de la largeur à mi-hauteur des pics tanδ obtenus en analyse viscoélastique sur des éprouvettes de composite vinylester en immersion dans l'eau à 80°C et 140°C. Fréquence utilisée : 1Hz.

Nous avons choisi d'exprimer la variation de la largeur du pic tanδ par une simple différence de la température maximale et la température minimale (ΔT,°C) à mi-hauteur. Nous observons que les pics tanδ rétrécissent très fortement pendant les premières heures de vieillissement : c'est la poursuite de la réticulation. Ce résultat corrobore les conclusions de Scott et ses collaborateurs [16]. Il confirme également l'augmentation de la Tg que nous avons remarquée en DSC.

1.5. Propriétés mécaniques en flexion 3 points

Les essais mécaniques réalisés à température ambiante ont été effectués pour caractériser l'évolution du module d'élasticité ainsi que la contrainte à la rupture en fonction du temps d'immersion dans l'eau. Les propriétés mécaniques peuvent être un indicateur des variations physico-chimiques ayant lieu dans les réseaux macromoléculaires thermodurcissables au cours du vieillissement. Ainsi, par exemple, la plastification des réseaux causée par leur prise en eau augmente la mobilité des chaines polymères. Il s'ensuit la diminution de Tg [35,39] et des propriétés mécaniques. Quant à l'hydrolyse, elle provoque la coupure des chaines et une diminution importante des propriétés mécaniques. Cependant, les radicaux formés par hydrolyse peuvent aussi se recombiner ou subir des réarrangements et occasionner ainsi une légère augmentation de la Tg et des propriétés mécaniques.

1.5.1. Immersion à 80°C et 100°C

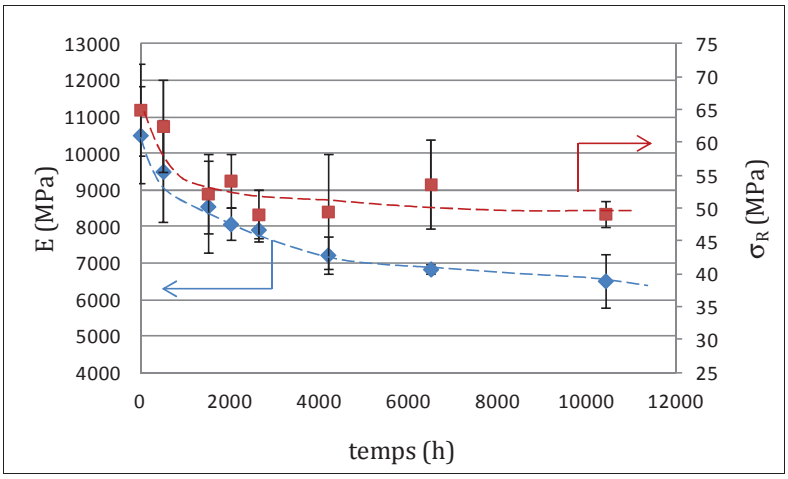
La Figure 37 représente la variation du module d'élasticité (E) et de la contrainte à la rupture (σ_R) en fonction du temps de vieillissement 80°C et 100°C.

A 80°C, on constate que:

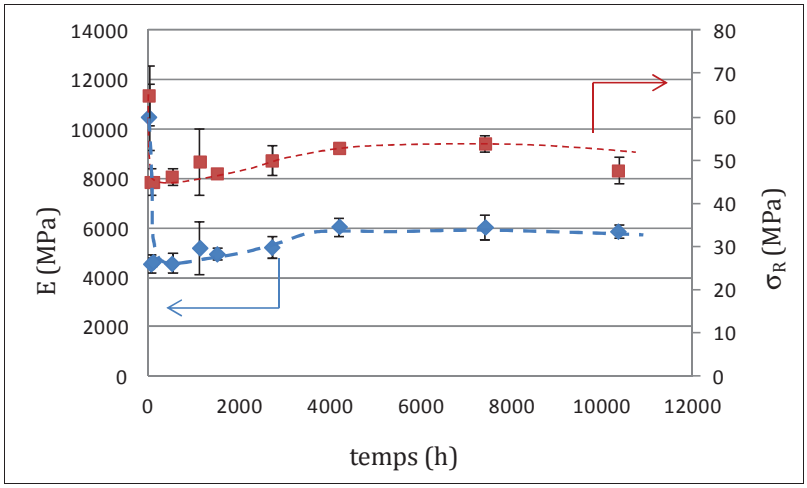
- E décroit de 10504 MPa à environ 8000 MPa pendant les 100 premières heures d'immersion, ensuite la diminution est autoralentie.
- Compte-tenu de l'écart-type, la valeur de σ_R est stable à 65 MPa entre 0 et 510h d'immersion. Cette période peut correspondre à un temps d'induction pour la réaction d'hydrolyse de la matrice mais plus probablement au temps nécessaire pour l'attaque de l'interface et la formation de µvides. Après 510h, σ_R diminue mais cette variation est autoralentie. Enfin, à long terme, vers 6500 heures, σ_R semble ré-augmenter légèrement.

A 100°C, on constate que:

- Pendant les 100 premières heures d'immersion, le module d'élasticité diminue très rapidement, de 10 504 MPa à environ 4650 MPa et la contrainte à la rupture décroît de 65 MPa à 45 MPa. Cette diminution ne peut pas s'expliquer par un vieillissement chimique car les réactions d'hydrolyse des esters ou éthers des matériaux vinylester présentent généralement un temps d'induction élevé [40]. Lors de l'analyse gravimétrique, nous avons mis en évidence qu'une partie de l'eau absorbée n'a pas été éliminée par séchage, et de ce fait, plastifie le réseau vinylester, ce qui fait décroitre les propriétés mécaniques. Toutefois, la diminution pourrait être accentuée si outre la plastification, il y a un autre phénomène de dégradation comme par exemple un déchaussement des charges. D'ailleurs, une partie de l'eau non éliminée au séchage est peut-être piégée dans des µpoches à l'interface matrice/charges. Ces molécules d'eau pourraient être liées aux charges par des forces de liaisons secondaires fortes (complexe de coordination ?).
- Après 100 heures, les deux paramètres mécaniques augmentent continuellement pour aboutir à environ 6050 MPa et 54 MPa respectivement pour le module d'élasticité et la contrainte à la rupture au temps d'immersion de 7416 heures. Ces variations peuvent avoir deux origines: l'extraction de composés organiques qui plastifiaient la matrice et la poursuite de la réticulation.



(a)

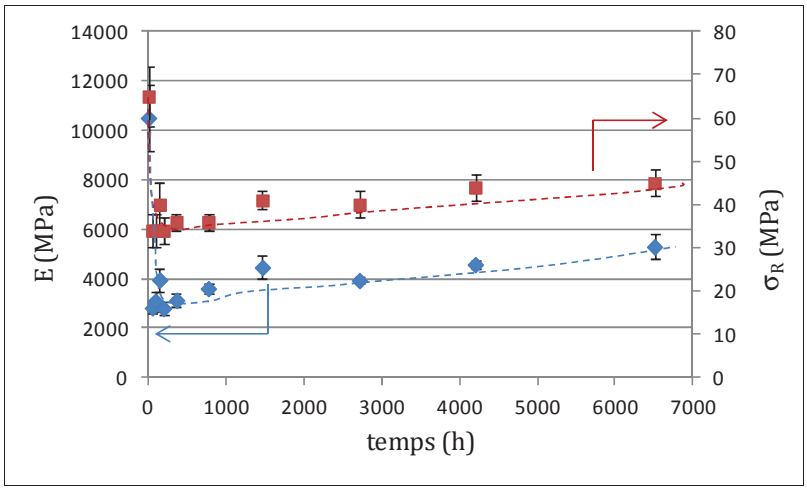


(b)

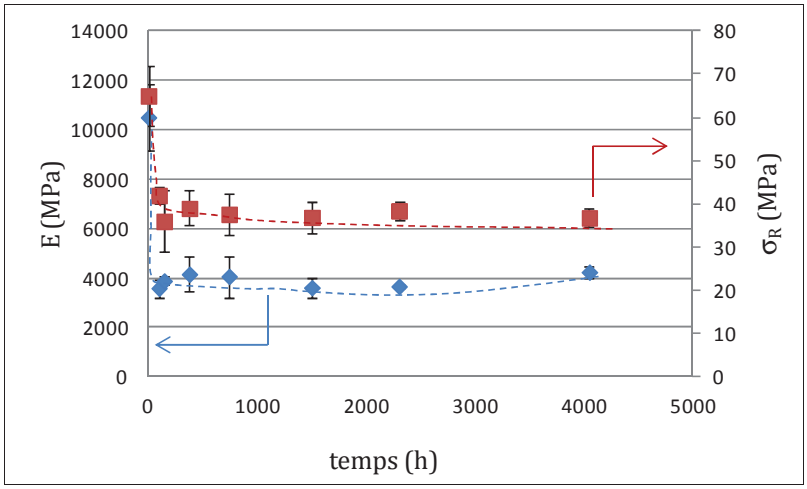
Figure 37. Evolution du module d'élasticité E (♦) et de la contrainte à la rupture (■) du composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 80°C (a) et 100°C (b). Essais mécaniques effectués à la température ambiante.

1.5.2. Immersion à 120 °C et 140°C

Les courbes d'évolution de E et de σ_R à 120°C et 140°C sont représentées sur la Figure 38. A ces deux températures de vieillissement, pour un temps de vieillissement inférieur à 48 heures, le module d'élasticité et la contrainte à la rupture diminuent de façon spectaculaire. En plus, aucun temps d'induction n'est décelable. Au-delà des 48h, les propriétés mécaniques ré-augmentent (post-réticulation) légèrement jusqu'à 4000 heures avant de se stabiliser.



(a)



(b)

Figure 38. Evolution du module d'élasticité E (♦) et de la contrainte à la rupture (■) du composite vinylester en fonction du temps d'immersion à 120°C (a) et 140°C (b). Essais mécaniques effectués à la température ambiante.

Cette augmentation confirme nos conclusions tirées lors de l'augmentation de la température de transition vitreuse et le rétrécissement du pic de tanδ. Néanmoins, la plastification à elle seule ne peut pas justifier la chute importante des propriétés mécaniques en début du vieillissement.

Pendant les premières heures de vieillissement, nous avons déjà montré l'existence d'une extraction de produits organiques. Nous avons donc tenté de corréler le paramètre (P2) avec σ_R à 140°C (voir la Figure 39).

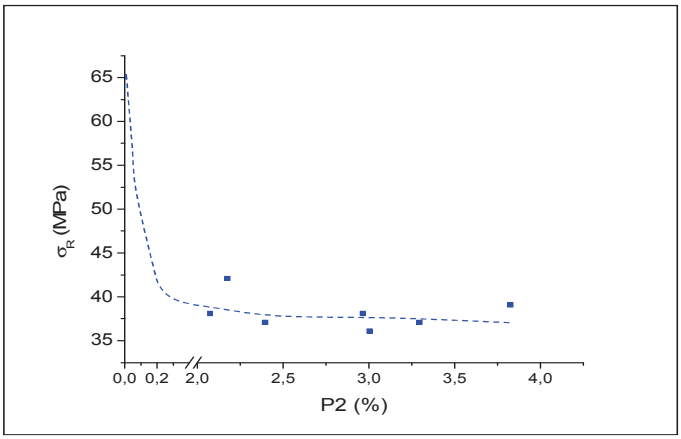


Figure 39.Variation de la contrainte à la rupture en fonction du % des produits extraits pour le composite en immersion à 140°C.

Un pourcentage d'extraction critique aux alentours de 2,2% semble se dégager. Pour les valeurs d'extraction inférieures à 2,2%, σ_R chute considérablement. En revanche, au-delà de cette valeur, σ_R semble indépendante de la poursuite de l'extraction.

Cette extraction ne peut donc pas expliquer l'évolution des propriétés mécanique [102]. En principe, l'extraction croissante devrait provoquer une chute progressive des propriétés à la rupture.

Les effets combinés de la température de vieillissement et l'éventuelle décohésion entre la matrice vinylester et les charges minérales pourraient provoquer une telle baisse. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué dans un premier temps, un court essai d'immersion des éprouvettes de matrice vinylester (sans les charges) à 140°C. A cet effet, nous avons réalisé une analyse en flexion trois points et comparé les résultats à ceux du composite.

Ensuite, nous avons réalisé des observations au microscope électronique à balayage afin de vérifier l'existence d'une éventuelle modification de la morphologie.

1.5.3. Propriétés mécaniques de la matrice vinylester après immersion

Pour identifier les causes de la chute du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture du composite, nous avons procédé à l'analyse de ces propriétés pour la matrice vieillie dans l'eau à 140°C. La Figure 40 présente l'évolution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture des échantillons de matrice préalablement post-cuits en fonction du temps d'immersion.

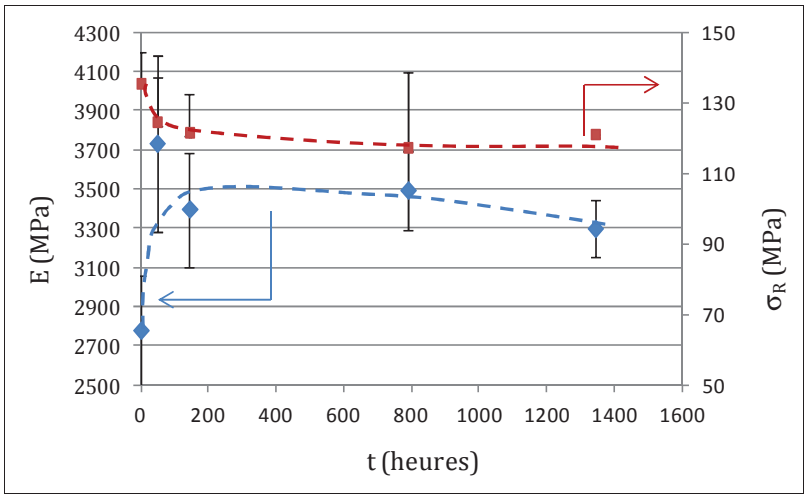


Figure 40. Propriétés mécaniques de la matrice vieillie dans l'eau à 140°C

Contrairement au composite où les propriétés chutent considérablement dès les premières 48 heures, pour la matrice, E augmente entre 0 et 144 heures. Ce qui est une preuve de la poursuite de la réticulation. La baisse de σ_R n'est pas très significative compte tenu des barres d'erreur.

Ce résultat laisse suggérer le rôle prépondérant que jouerait l'interface matrice/charge dans le composite. Il faut donc analyser l'évolution de la morphologie du composite vieilli. Pour cela nous avons eu recours à des observations au MEB.

1.6. Analyse au Microscope Electronique à Balayage

Dans la partie précédente, nous avons évoqué l'impact que peut avoir une modification morphologique du composite. En effet, la moindre décohésion matrice/charge peut entrainer la chute des propriétés mécaniques. Dans cette partie, nous allons analyser les images obtenues au MEB sur des éprouvettes de composite avant et après immersion.

1.6.1. Observations microscopiques du composite non vieilli

Le cliché pris au MEB d'un composite vinylester non vieilli est présenté sur la Figure 41. Ce cliché ne présente ni porosité, ni fissures ou tout autre micro-défaut. Il nous permet d'observer la dispersion des charges d'alumine hydratée et du borate de zinc dans la matrice vinylester avec des tailles variables.

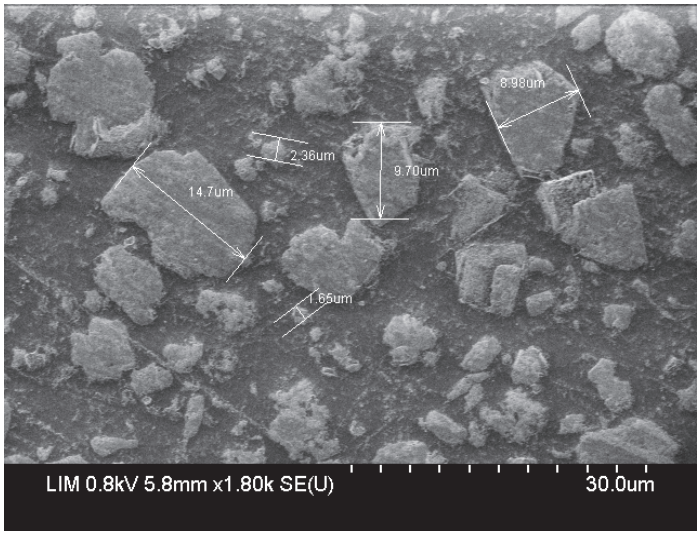


Figure 41. Image MEB du « cœur » du composite vinylester non vieilli

1.6.2. Observations microscopiques du composite après immersion à 80°C et 100°C

Lors d'une immersion à 80°C et 100°C pendant 4200 heures, les éprouvettes de composite vinylester semblent préserver leur morphologie initiale. En effet, les clichés présentés sur la Figure 42 sont similaires au cliché du matériau non vieilli.

Lors du suivi des propriétés mécaniques, nous avons mis en évidence une légère baisse du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture après l'immersion de 100 heures et 510 heures respectivement à 80°C et 100°C.

En analysant un composite vinylester/verre vieilli dans l'eau à 80°C pendant 3600 heures, Kim et al. [104] ont remarqué une diminution de la contrainte à la rupture (essai de traction) de près de 55%. Les observations au MEB ont révélé que l'eau attaque l'interface matrice/fibre. Par conséquent, la chute de la contrainte à la rupture s'explique par l'affaiblissement de la liaison matrice-fibre. Néanmoins, en ce qui concerne notre composite, étant donné que nous n'avons remarqué aucun micro-défaut, cette baisse n'est certainement pas due à une quelconque modification morphologique (microvides par exemple) souvent visualisée sur les composite polyester/verre [52] même à des températures modérées (inférieures à 100°C).

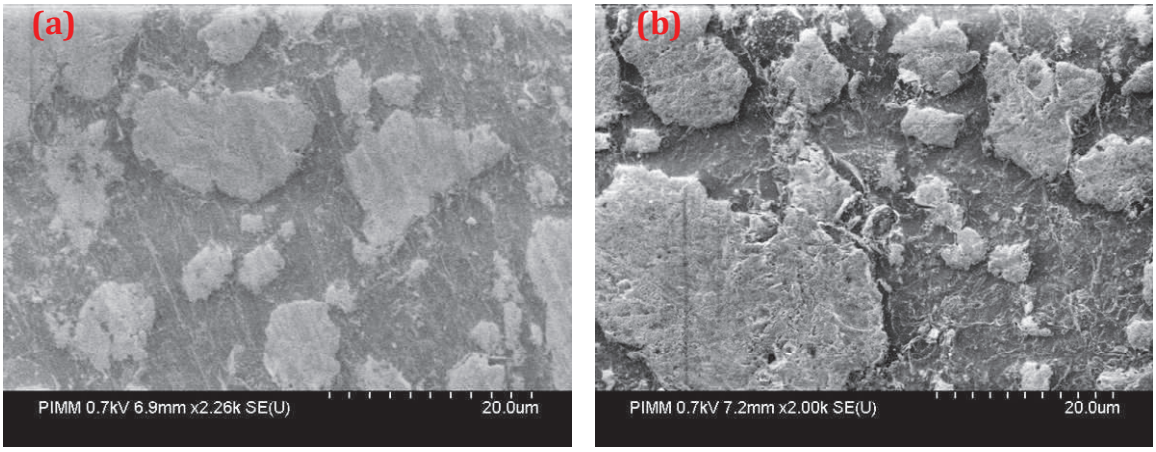


Figure 42. Images MEB du composite vinylester après l'immersion à 80°C pendant 4200h (a) et à 100°C pendant 4200h (b)

1.6.3. Observations microscopiques du composite après immersion à 120°C et 140°C

L'illustration parfaite du rôle de l'eau dans la décohésion/déchaussement des charges minérales de la matrice vinylester est observable sur les Figure 43 et Figure 44. Ces deux figures présentent les clichés MEB observés sur les échantillons de composite vieillis à 120°C et 140°C.

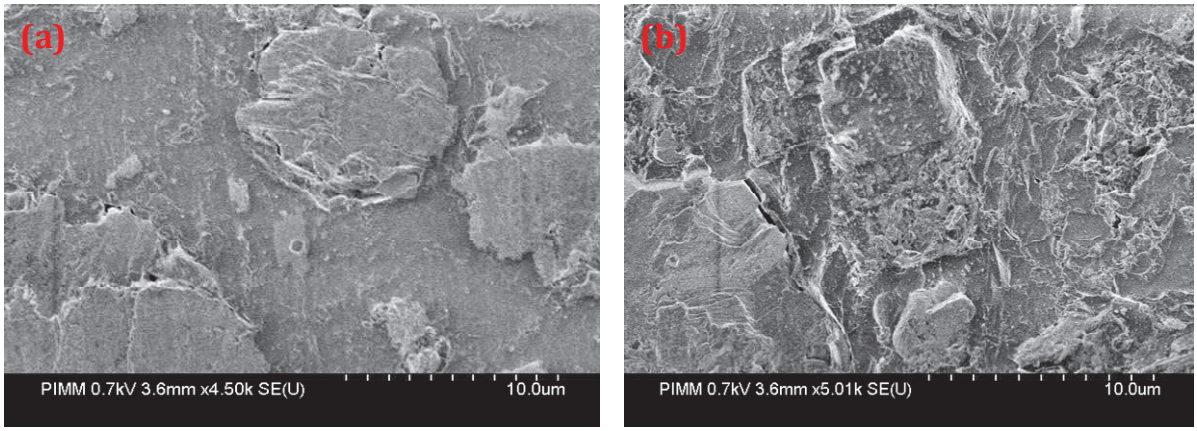


Figure 43. Images MEB du composite vinylester après l'immersion à 120°C : (a) 360h, (b) 768h

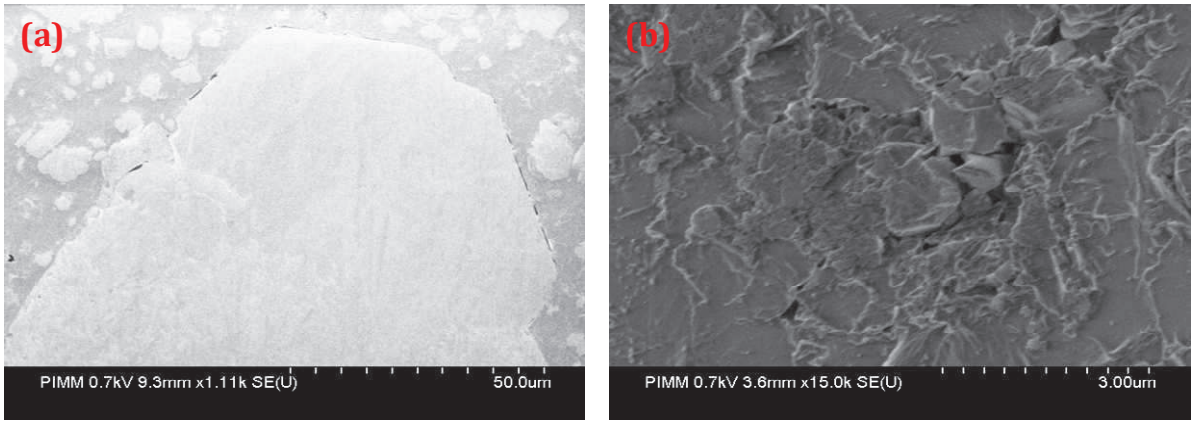


Figure 44. Images MEB du composite vinylester après l'immersion à 140°C : (a) 96h, (b) 375h

Lorsque le composite est immergé à 120°C, les déchaussements sont particulièrement manifestes. Pour des éprouvettes vieillies pendant 768 heures, ces déchaussements sont faciles à repérer alors qu'à 360 heures, seul un nombre réduit de charges déchaussées de la matrice était décelable. A 140°C, dès 96 heures, nous avons identifié l'existence de déchaussements de quelques charges. Après 360 heures, ce phénomène concerne la quasi-totalité de la surface analysée. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle, suite à l'immersion à 140°C, les propriétés mécaniques sont les plus dégradées.

A 120°C et 140°C, pour les temps d'immersion beaucoup plus longs, la décohésion « charge/matrice » peut provoquer une fragilisation très aigue du matériau en comparaison avec les résultats des essais aux autres températures étudiées. Cela pourrait expliquer la stabilité à long terme du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture alors qu'aux 3 autres températures, ces propriétés mécaniques augmentent progressivement après la chute initiale.

2. Thermo-oxydation

Les essais de thermo-oxydation ont été effectués sur la matrice non chargée et sur le composite. Les échantillons de matrice ont été vieillis à 160°C, 140°C, 120°C et 2 bar d'O_2. L'étude des films minces de matrice était nécessaire pour identifier des constantes cinétiques des réactions d'oxydation pour modéliser le comportement du composite.

2.1. Etude de la matrice

2.1.1. Spectroscopie IR

La superposition des spectres IR obtenus sur la matrice non vieillie et vieillie à 160°C et 2 bar d'O_2 pendant 648h (Figure 45) illustre les modifications de l'état structural : l'augmentation de la bande des C=O à 1725 cm^{-1} et l'élargissement de la bande des C-O méthacrylate à 1180 cm^{-1} dont le maximum se décale à 1170 cm^{-1}. Ce décalage a été attribué à la formation d'anhydrides.

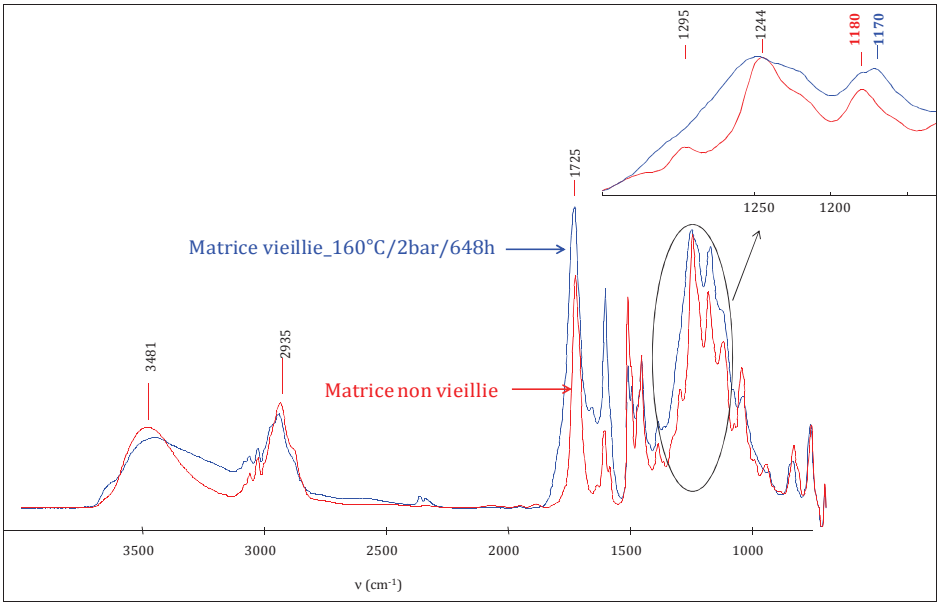


Figure 45. Spectre IR d'un film de 40µm de matrice non vieillie et vieillie 648h à 160°C, 2 bar d'O_2

Sur la Figure 46, nous avons représenté la variation de la concentration des C=O des films de matrice vinylester (34µm, 40µm et 43µm) vieillis à 160°C et 2 bar d'oxygène. La concentration de C=O augmente jusqu'à environ 650 heures puis, se stabilise lorsque l'équilibre entre la formation et l'évaporation de produits d'oxydation est atteint.

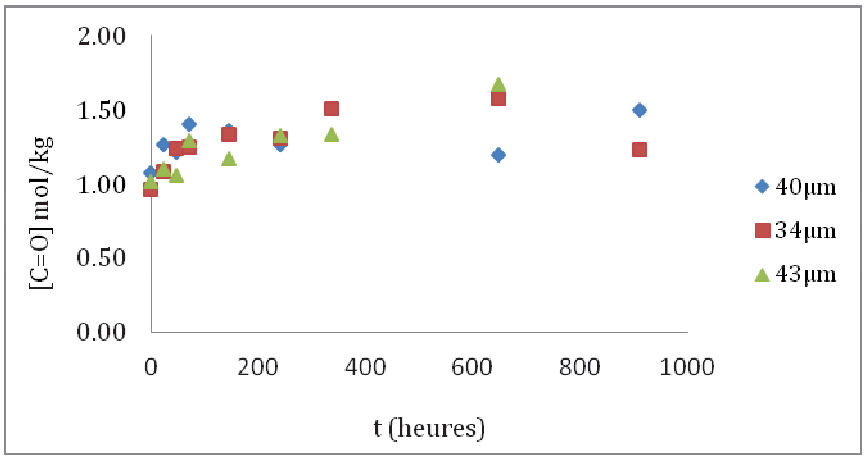


Figure 46. Evolution de la concentration des C=O à 160°C, 2 bar d'O_2

Sur la Figure 47, on observe que la concentration des C-O méthacrylate augmente jusqu'à la 100ème heure d'essai, et à partir de 240 heures, le maximum d'absorption est déplacé à 1170 cm^{-1} en raison de la formation des anhydrides. Cette hypothèse est confirmée sur la Figure 48 où nous observons que les mêmes films présentent une augmentation très régulière de concentration en anhydrides.

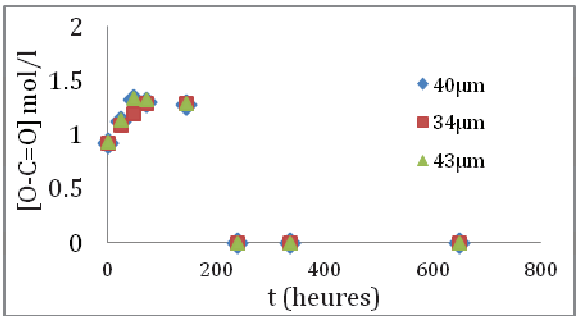


Figure 47. Evolution de la concentration des C-O méthacrylates à 160°C, 2 bar d'O_2

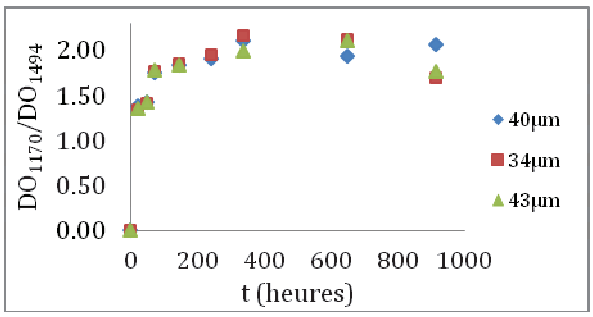


Figure 48. Evolution de la concentration des anhydrides (DO_{1170}/DO_{1494}) à 160°C, 2 bar d'O_2

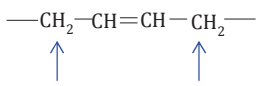
La structure chimique influence directement la chaîne radicalaire principale d'oxydation. Mais c'est en particulier la réaction de propagation par arrachement d'hydrogène qui en est l'étape la plus lente et qui gouverne, pour une large part, la vitesse globale du processus [105]. L'oxydabilité d'un polymère dépend de la vitesse d'arrachement des atomes d'hydrogène qu'il comporte, en d'autres termes, de l'énergie de dissociation des liaisons C-H. En se basant sur les énergies de dissociation des liaisons C-H, il a été suggéré l'ordre suivant pour l'arrachement des atomes d'hydrogènes [12,105]:

❖ **Les sites particulièrement instables sont les groupes :**

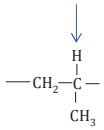
C-H en α d'un hétéroatome (N ou O) : (E_D < 377 kJ/mol)



C-H allyliques (E_D < 377 kJ/mol)

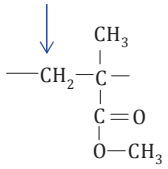


C-H tertiaire (E_{C-H}=377-382 kJ/mol)



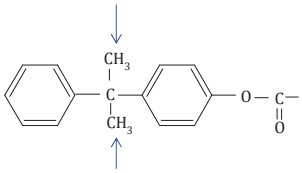
❖ **Les sites modérément stables sont les groupes :**

C-H secondaires –CH_2- (E_{C-H} < 395 kJ/mol)

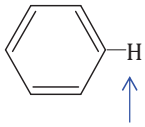


❖ **Les sites stables sont les groupes :**

C-H primaires (méthyles –CH_3) (E_{C-H} ≈406-418 kJ/mol)



C-H aromatiques (E_D >450 kJ/mol)



Après avoir indiqué les sites susceptibles de subir l'arrachement d'H, nous pouvons proposer les réactions qui conduisent à la formation des produits d'oxydation. Les réactions ci-dessous (Figure 49) montrent que la plupart des produits d'oxydation sont porteurs des liaisons carbonyles, carboxyles, anhydrides (O=C-O-C=O) et benzophénones:

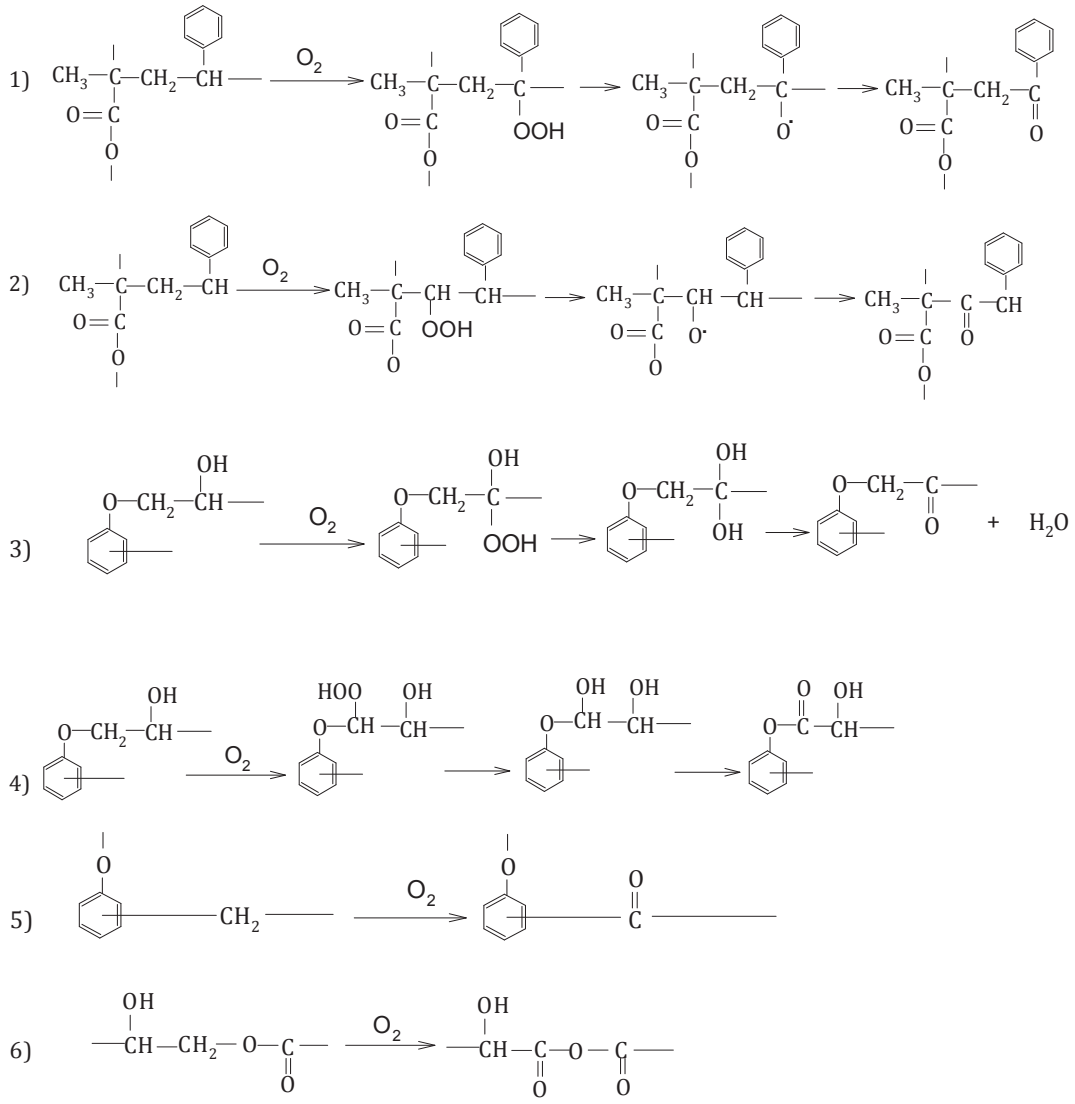


Figure 49. Réactions d'oxydation possibles dans le réseau vinylester

Notons que ces produits peuvent également se former par photo-oxydation [106, 107, 108].

2.1.2. Perte de masse

Le schéma mécanistique global comporte une réaction d'amorçage/terminaison, induisant une perte de masse, c'est pourquoi cette dernière est un outil très utilisé pour rendre compte du phénomène d'oxydation.

$POOH + 2\ PH \rightarrow 2\ P° + H_2O + \upsilon\ V$	k_1	amorçage	(1)
$P° + O_2 \rightarrow PO_2°$	k_2	propagation	(2)
$PO_2° + PH \rightarrow POOH + P°$	k_3	propagation	(3)
$P° + P° \rightarrow$ Produits inactifs	k_4	Terminaison	(4)
$P° + PO_2° \rightarrow$ Produits inactifs	k_5	Terminaison	(5)

$PO_2° + PO_2° \rightarrow$ Produits inactif + O_2 k_6 Terminaison (6)

En ce qui concerne la matrice vinylester, on observe sur la Figure 50, une augmentation de la masse des échantillons jusqu'à 250h suivie d'une diminution quasi linéaire. La prise de masse est due à la greffe d'oxygène sur le polymère dans la réaction de propagation (2). La longueur des chaines cinétique est élevée, c'est-à-dire que les actes de propagation sont beaucoup plus nombreux que les actes de terminaison. Ensuite ces derniers prennent de plus en plus d'importance et la perte de masse l'emporte.

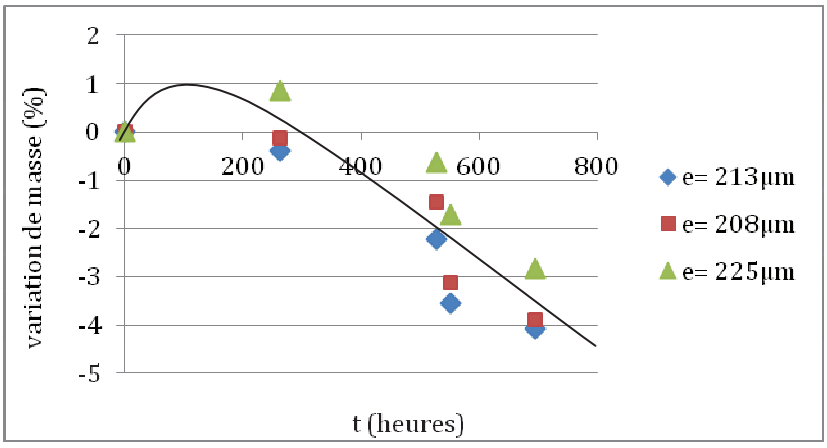


Figure 50 – Variation de masse des films de matrice à 160°C, 2 bar d'O_2

2.2. Etude du composite

Dans cette partie, nous allons évaluer les effets de la température et de la pression d'oxygène sur la perte de masse du composite vinylester. Trois températures ont été choisies : 120°C, 140°C et 160°C. Quant à la pression d'oxygène, nous avons utilisé la pression atmosphérique (0,2 bars) et une pression de 2 bars pour accélérer le vieillissement.

2.2.1. Perte de masse

2.2.2.1. Influence de la température et de la pression d'oxygène

- **160°C sous 2 bar d'O_2**

La Figure 51 représente l'évolution de la perte de masse à 160°C et 2bar d'O_2 pour des échantillons de 25mm de diamètre et des épaisseurs variables (0,5mm, 0,7mm et 4mm).

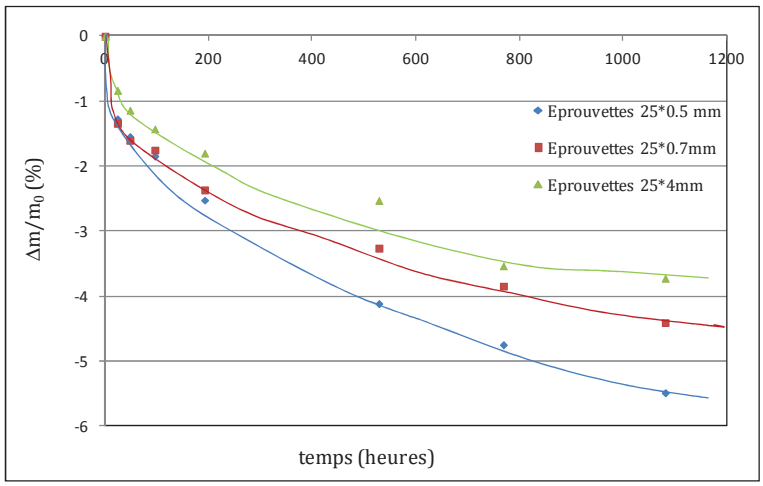


Figure 51. Evolution de la perte de masse des éprouvettes cylindriques vieillies à 160°C et 2bar d'O_2

Nous observons deux phases : une première phase entre O et 48 heures environ et où la perte de masse est assez rapide. Cette perte de masse peut être due au séchage des échantillons ainsi qu'à l'évaporation de produits volatils initialement présents dans le composite vinylester. Après 48 heures, il y a une deuxième phase, où la perte de masse est moins rapide et qui est gouvernée par la thermo-oxydation.

Le deuxième point important à remarquer est que plus l'épaisseur est faible, plus la perte de masse est importante. Ce phénomène est normal puisque la thermo-oxydation est un phénomène surfacique.

- **160°C et 0,2 bar d' O2**

Les mêmes phénomènes que lors de l'exposition à la même température et à une pression de 2 bars sont observés, Figure 52. Cela confirme nos hypothèses avancées ci-dessus. Cependant, la vitesse de perte de masse est plus faible , conséquence d'une pression en oxygène plus faible.

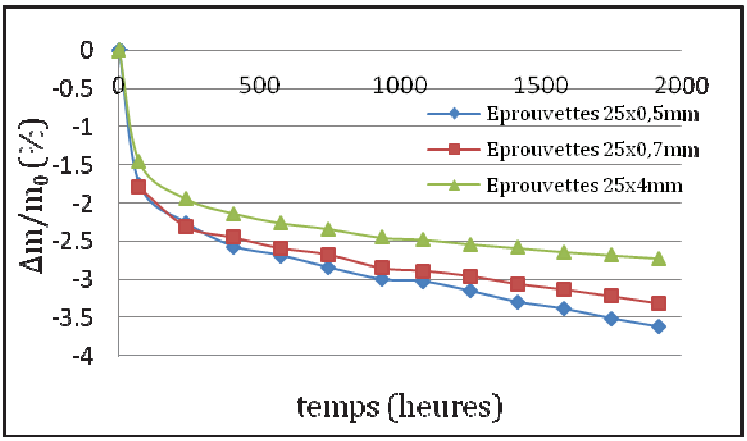


Figure 52. Evolution de la perte de masse à 160°C, 0.2bar d'O_2

❖ **140°C et 2bar d'O2**

Contrairement à 160°C, à 140°C et 2bar d'O_2, les courbes de variation de masse présentent trois phases (Figure 53). Une première phase qui va jusqu'à 250 heures environ et où la perte de masse est assez rapide (séchage des échantillons et extraction des produits volatils). Ensuite, intervient une deuxième phase qui va jusqu'à 1200 heures environ. La pente y est beaucoup plus faible. Cette deuxième phase correspond à des chaînes cinétiques relativement longues de thermo-oxydation. Les réactions de propagation, réactions (2) et (3), conduisant à une greffe d'atomes d'oxygène, donc à une prise de masse l'emportent sur la réaction d'amorçage/terminaison, réaction (1), produisant des produits volatils.

Enfin, il semble qu'il y ait une troisième phase puisqu'après 1200 heures, la pente ré-augmente. Ce phénomène est plus marqué pour les faibles épaisseurs (0,5mm et 0,7mm). Les chaînes cinétiques sont plus courtes et cette fois, les réactions de terminaison prédominent.

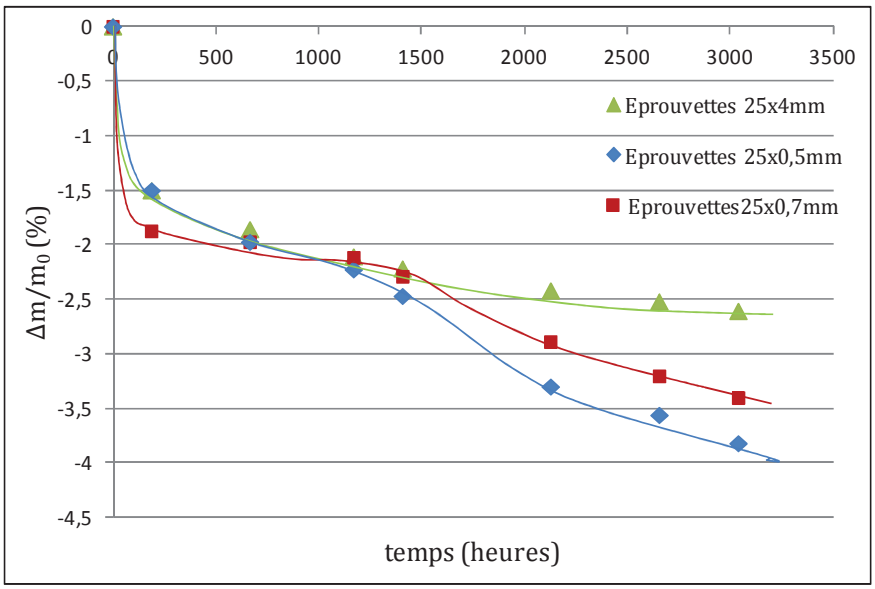


Figure 53. Evolution de la perte de masse à 140°C, 2bar d'O_2

❖ **120°C sous 2 bar d'O_2**

A 120°C et sous 2bar d'O_2, on observe encore, comme à 140°C, trois phases distinctes (Figure 54).

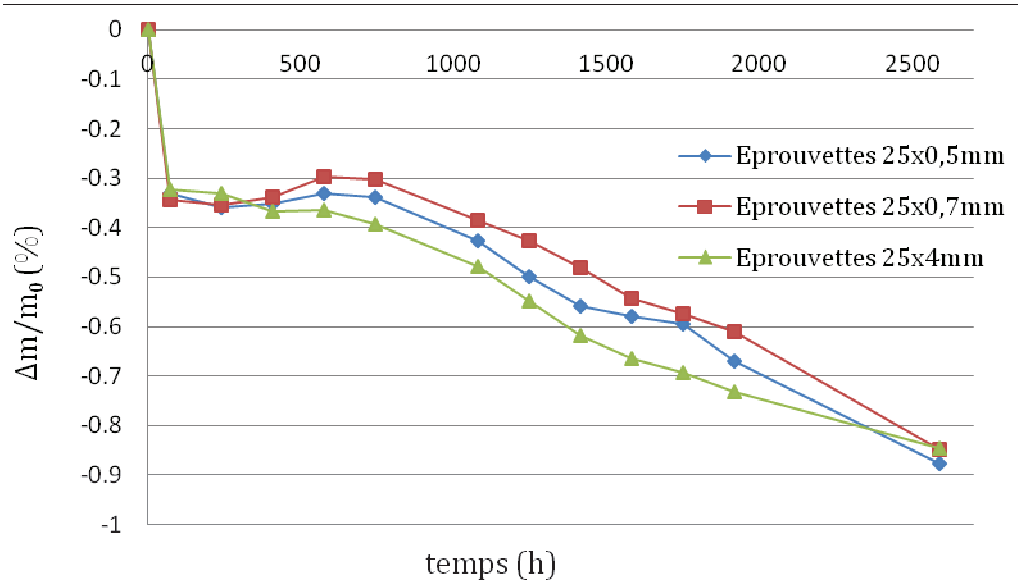


Figure 54. Evolution de la perte de masse à 120°C, 2bar d'O_2

Les pourcentages de perte de masse induite à 120°C sont relativement faibles par rapport à 140°C et 160°C. En effet, à 120°C, le matériau est à l'état vitreux (la Tg du composite non vieilli mesurée en DMA est égale à 130°C) alors qu'aux autres températures, la matrice du matériau composite se trouve dans un état caoutchoutique.

On a une première phase rapide ; celle-ci correspond au séchage des échantillons et à l'évaporation des produits volatils. On a ensuite une deuxième phase, où la vitesse de perte de masse s'annule, et devient même positive. En effet, durant cette période, il y a compétition entre la prise de masse induite par la greffe d'atomes d'O_2 pendant les réactions de propagation, et la perte de masse induite par les produits volatils. On remarque que les éprouvettes épaisses (4mm) sont moins sensibles à la prise de masse. Ceci est dû à son facteur de forme important. Le facteur de forme représente le rapport entre la surface totale de l'éprouvette et son volume. Enfin, on a une troisième phase, à partir de 750 heures environ, où la vitesse de perte de masse ré-augmente, comme dans le cas des essais à 140°C ; ce phénomène est dû au fait que la terminaison l'emporte sur la propagation.

2.2.2.2. Vitesse de la perte de masse en fonction du facteur de forme

La vitesse moyenne de perte de masse en fonction du facteur de forme est représentée sur la Figure 55.

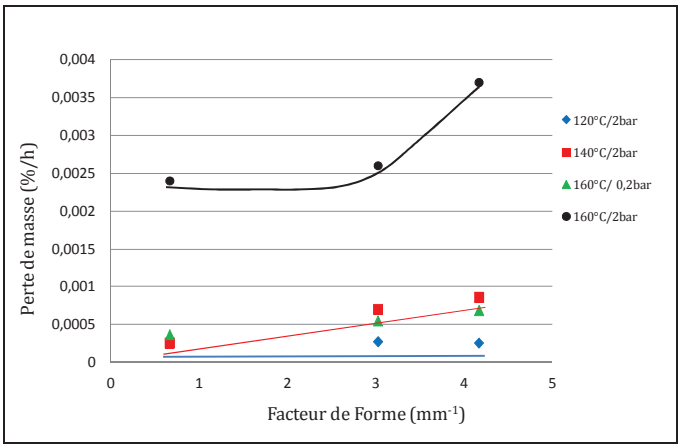


Figure 55. Evolution de la perte de masse en fonction du facteur de forme

La vitesse de perte de masse à 120°C est inférieure à celle de 140°C, elle-même inférieure à celle à 160°C (pour une pression d'oxygène égale à 2bar). Plus le facteur de forme est élevé, plus la vitesse moyenne de perte de masse est importante. Pour un facteur de forme faible, où les épaisseurs sont élevées, la vitesse de perte de masse résulte de la combinaison de la vitesse de diffusion des produits volatils hors de l'échantillon et de la vitesse d'oxydation. Cette vitesse est donc contrôlée par la cinétique de diffusion. A l'inverse, pour un facteur de forme élevé, il n'y a que la vitesse d'oxydation qui entre en jeu (épaisseurs faibles donc une diffusion très rapide des produits d'oxydation) et la

vitesse de perte de masse est donc plus importante. Elle augmente également avec la pression d'oxygène, une nette augmentation de cette vitesse est constatée pour l'essai à 160°C sous 2 bar d'oxygène, par rapport aux autres essais.

2.2.2. Evolution de la teneur en atomes d'hydrogène

La Figure 56 représente l'évolution de la perte d'hydrogènes en fonction de la perte de masse pour des éprouvettes fines (0,5mm d'épaisseur).

On constate qu'il y a une relation linéaire entre la perte de masse et la perte d'hydrogène, avec une pente de 2,6. Cette relation nous permettra de prédire à long terme la perte en atomes d'H dans les conditions de mise en service des emballages, à partir des valeurs simulées de perte de masse.

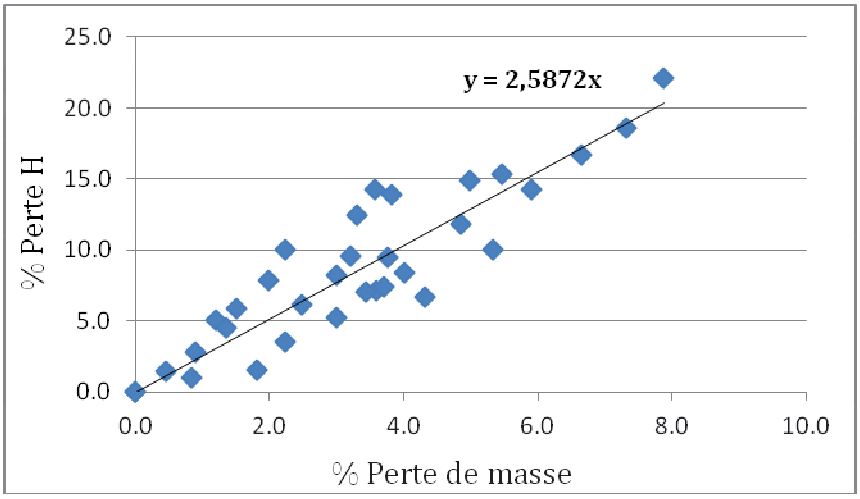


Figure 56. Relation entre le % de perte d'atomes d'hydrogène et la perte de masse

2.2.3. Concentration des produits d'oxydation par spectroscopie infrarouge

Les courbes de concentration des produits d'oxydation (C=O carbonyles) présents en surface des éprouvettes sont représentées sur la Figure 57.

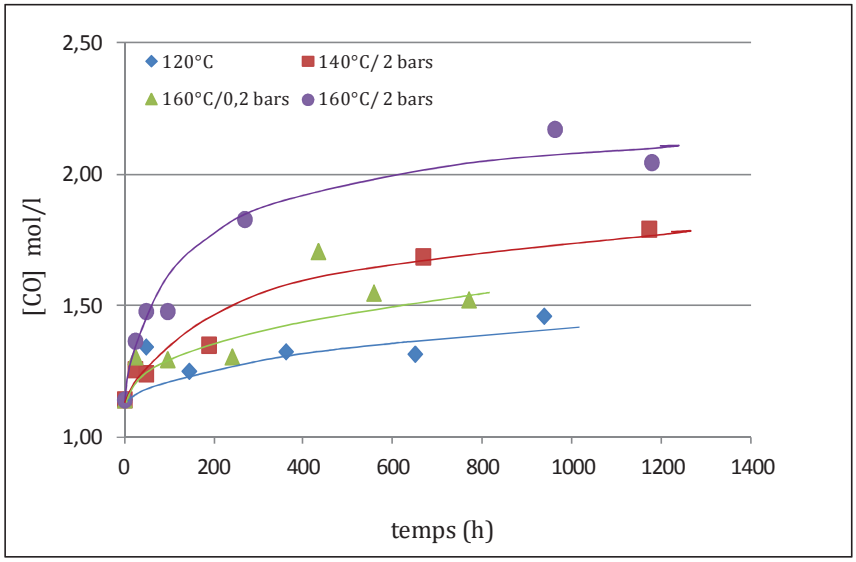


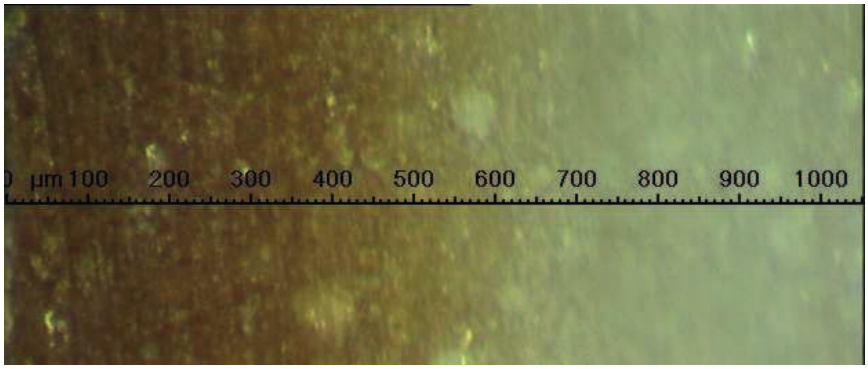
Figure 57. Evolution de la concentration des produits d'oxydation en fonction du temps et de la température de vieillissement.

Les courbes relatives au vieillissement sous une température de 160°C montrent que la pression d'O_2 présent dans l'atmosphère joue un rôle important sur la concentration en produits d'oxydation. Sous 2 bar d'O_2, la concentration en carbonyles augmente rapidement, avant de se stabiliser, probablement à cause de la diffusion/évaporation de composés porteurs de groupes C=O. A l'inverse, sous pression atmosphérique, avec 0,2bar d'O_2, la concentration augmente très lentement.

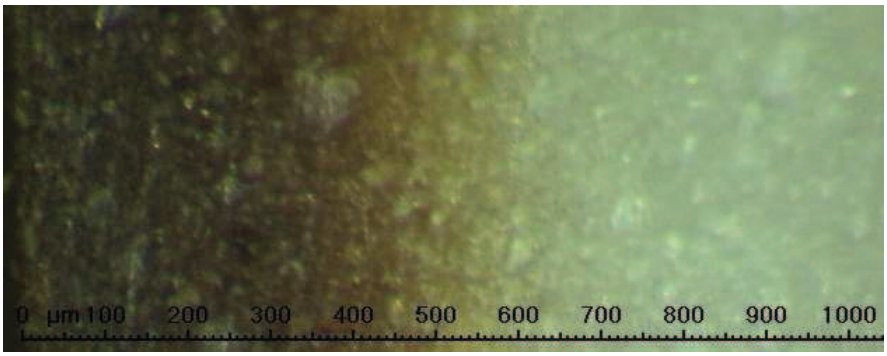
2.2.4. Mesure d'épaisseur des couches oxydées par microscopie optique

Pour nos analyses, nous avons mesuré l'épaisseur de couche oxydée dans des éprouvettes de 2 mm d'épaisseur exposées à différentes températures et pressions d'oxygène. Les photos, Figure 58, représentent des observations au microscope optique d'échantillons vieillis à 160°C et 2bar d'O_2. La coloration (marron) est très marquée sur les bords qui sont en contact direct avec l'oxygène et elle diminue rapidement vers le cœur de l'échantillon. On observe trois zones sur cet échantillon :

- Une zone « marron foncé » de 0 à 350µm où la concentration en produits d'oxydation est importante
- Une zone plus claire, en dégradé, de 450µm à 550µm où la concentration en produits d'oxydation est plus faible
- Une zone beige, au cœur de l'échantillon, où la thermo-oxydation n'a pas eu lieu.



a) 160°C/268 heures

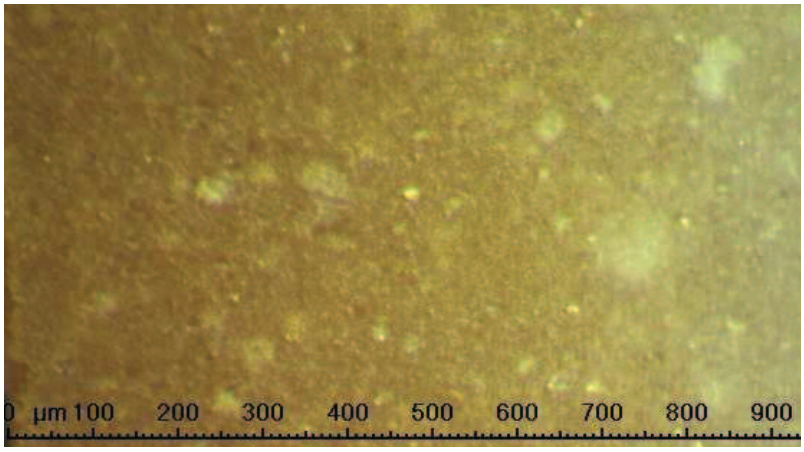


b) 160°C/1176 heures

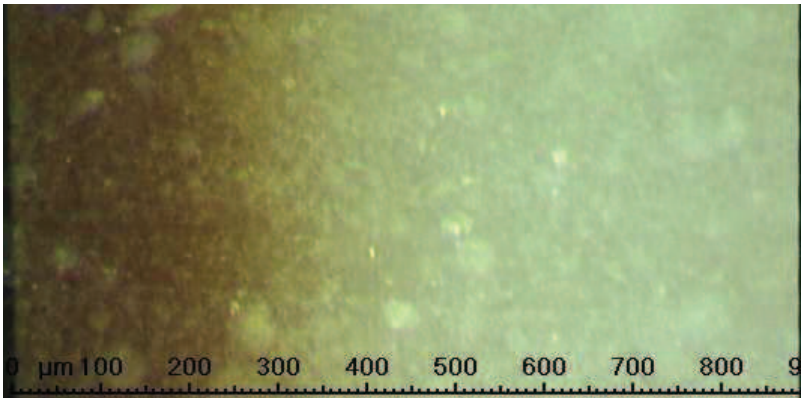
Figure 58. Observations microscopiques des échantillons de composite vinylester vieillis à 160°C sous 2 bar d'O_2 : (a) 268 heures b) 1176 heures

Globalement, on observe qu'au cours du temps, l'épaisseur de la couche oxydée augmente (pendant quelques centaines d'heures), puis se stabilise (phénomène surfacique). Ensuite, c'est la concentration des produits d'oxydation qui augmente (couleur des éprouvettes de composite qui brunissent) jusqu'à ce que toute la couche oxydée soit brune.

L'épaisseur de la couche oxydée dépend des conditions de vieillissement. En effet, en comparant l'analyse microscopique à 120°C et 2bar d'O_2, et à 160°C et 0,2bar d'O_2, on remarque que, pour un même temps de vieillissement, les épaisseurs de couches oxydées sont différentes (Figure 59).



(a)120°C/2 bar d'O_2



(b) 160°C/0,2 bar d'O_2

Figure 59. Observations microscopiques des échantillons de composite vinylester vieillis pendant 936h : (a) 120°C sous 2bar d'O_2 et (b) 160°C sous 2 bar d'O_2

Comme on le voit, la couche oxydée à 120°C et 2bar d'O_2 est peu marquée, mais plus profonde, alors que celle de 160°C et 0,2bar d'O_2 est très visible, mais plus mince, environ 250µm. Le coefficient de diffusion et la vitesse d'oxydation obéissent tous les deux à la loi d'Arrhenius mais l'énergie d'activation du coefficient de diffusion est plus faible. A 160°C, l'oxygène diffuse rapidement mais en raison d'une vitesse d'oxydation très élevée, il est consommé avant d'atteindre une profondeur importante dans l'échantillon. En conséquence, la couche oxydée a une couleur plus intense mais son épaisseur est plus faible. Ces observations seront comparées avec les simulations d'épaisseurs de couches oxydées dans le 4ème chapitre.

2.2.5. Profils de concentration des produits d'oxydation par micro-ATR/Spotlight 300

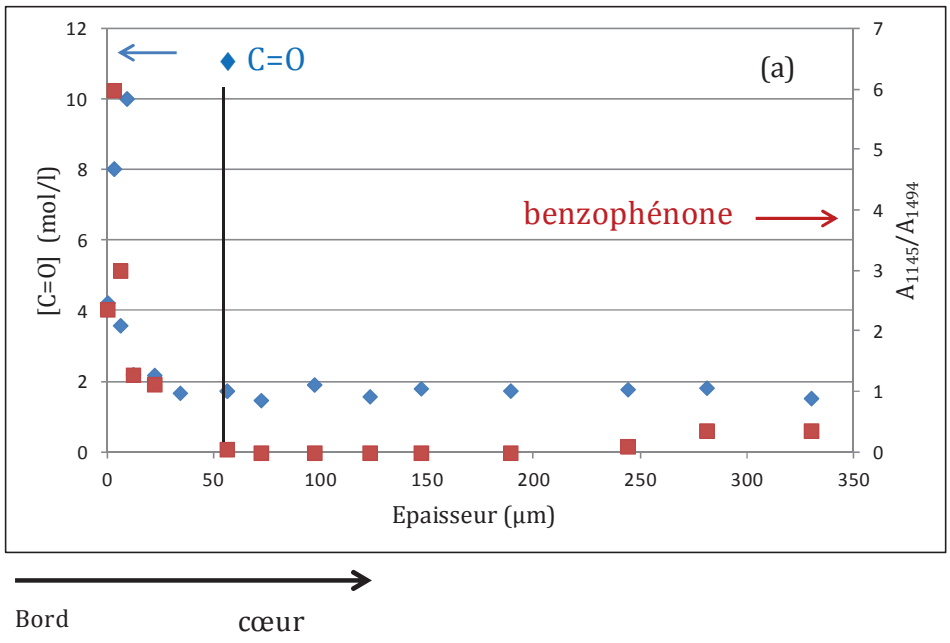
Comme nous venons de le voir dans la partie précédente, la microscopie optique montre que l'oxydation ne concerne que la surface des éprouvettes. Néanmoins, même si elle

permet d'évaluer l'épaisseur de la couche oxydée, elle ne donne aucune information concernant le profil de concentrations des produits d'oxydation. C'est pour cela que nous avons eu recours à la microscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (micro-ATR). Cette technique permet de quantifier les produits d'oxydation du cœur vers les bords des éprouvettes vieillies.

Du cœur de l'échantillon vers les bords, nous avons observé :

- Une diminution importante des pics correspondant aux O-H hydroxyles situés entre 3200 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} et à 1021 cm^{-1}
- Une diminution du pic des C-H vers 2935 cm^{-1}
- Une importante augmentation du pic des carbonyles situé à 1725 cm^{-1}
- L'apparition d'un nouveau pic à 1145 cm^{-1}, que nous avons attribué au motif benzophénone. Pour une raison inexpliquée, ce pic n'apparait pas dans les spectres infrarouges des films oxydés de matrice.

Les profils de concentration représentés sur la Figure 60 permettent de constater les résultats suivants : quelque soit le groupe chimique étudié, l'épaisseur de la couche oxydée est sensiblement la même. La concentration semble décroître exponentiellement du bord vers le cœur de l'échantillon mais l'épaisseur mesurée par cette méthode est beaucoup plus petite que celle observée par microscopie optique. En guise de comparaison, pour une exposition de 1176h à 160°C et 2 bars d'O_2, l'épaisseur de la couche oxydée est de l'ordre de 550µm par observation au microscope optique alors qu'elle est égale à environ 250µm par micro-ATR.



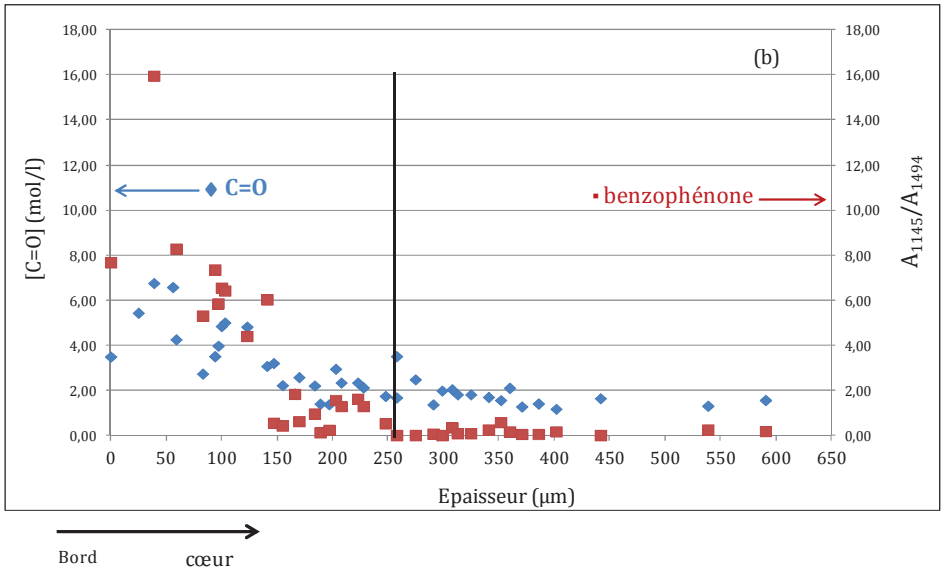


Figure 60. Profil de concentration des produits d'oxydation pour (a) 160°C/0,2 bars/936h et (b) 160°C/2 bars/1176h

L'épaisseur de couche oxydée est d'environ 200µm après 240h à 120°C et 2 bar d'oxygène (Figure 61, a). Après 936h de vieillissement à 120°C, 2 bars, la concentration près du bord de l'échantillon a fortement diminué probablement en raison de l'évaporation ; la Figure 61 (b) montre l'existence de carbonyles et de benzophénones sur une profondeur de 300µm, leur concentration est faible mais quasiment constante. Nous avons déjà vu en microscopie optique, que la frontière entre la couche oxydée et le cœur est peu marquée, que la couche oxydée ne présente qu'une seule coloration (jaune) mais que son épaisseur est grande. A 120°C, la vitesse de réaction est faible ; aussi l'oxygène peut diffuser plus à cœur dans l'échantillon. Au même temps de vieillissement à 160°C, 0,2 bar (Figure 60, a)

le profil de concentrations est différent : la concentration en carbonyles et en benzophénones est trois fois plus élevée au bord de l'échantillon et diminue très rapidement sur les 100 premiers microns.

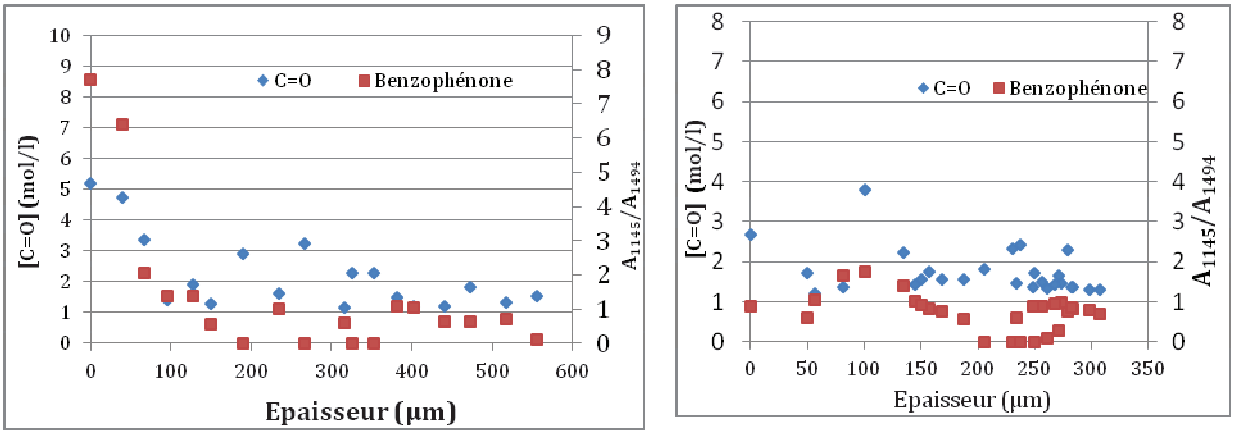


Figure 61. Profil de concentration des produits d'oxydation pour 120°C/2 bar/240h (a) et 120°C/2 bar/936h (b)

2.3. Température de transition vitreuse

L'analyse des éprouvettes de composite non vieillies et vieillies a été réalisée à l'aide de la DMA en mode traction avec une fréquence de sollicitation de 1Hz. La Figure 62 représente l'ensemble des températures de transition vitreuse (Tg) pour différentes conditions de vieillissement.

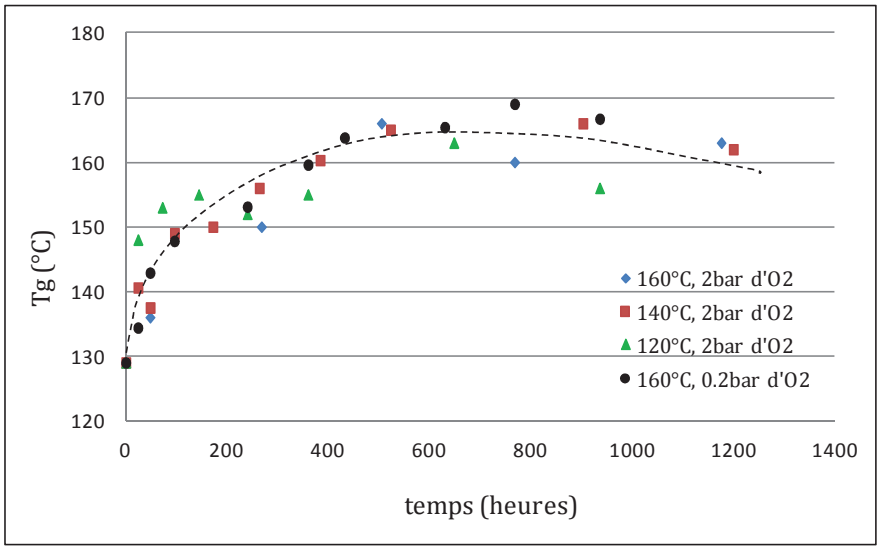


Figure 62. Evolution de la température de transition vitreuse sur le composite vieilli à différentes températures et pressions d'oxygène.

On remarque sur ce graphe que la Tg évolue selon une courbe maîtresse, et ce, quelles que soient la température ou la pression en oxygène. Elle augmente rapidement jusqu'à 150°C

puis plus lentement jusqu'à la valeur de Tg∞ égale à 170°C. Au-delà de 800 heures, la Tg semble baisser légèrement. Y a-t-il des réactions de coupure de chaînes qui entrainent une diminution de la densité de réticulation ? Pour autant, nous n'avons pas observé un dédoublement de tanδ attribué à l'apparition d'un nouveau produit par Pei et ses collaborateurs [70].

2.4. Propriétés mécaniques en flexion 3 points

L'étude des propriétés mécaniques présente un intérêt particulier, non pas parce que l'on demande au blindage une fonction de pièce de structure, mais parce que c'est un très bon indicateur de la dégradation du réseau macromoléculaire. Les éprouvettes sont testées par lots de 5 à 10, afin d'obtenir des valeurs moyennes, ainsi que des écarts types. Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes vieillies à 120 et 160°C, sous 2 bar d'O_2, ainsi que sur d'autres vieillies à 160°C, sous 0,2 bar d'O_2. Le module d'élasticité et la contrainte à la rupture sont très stables au cours du vieillissement (Figure 63).

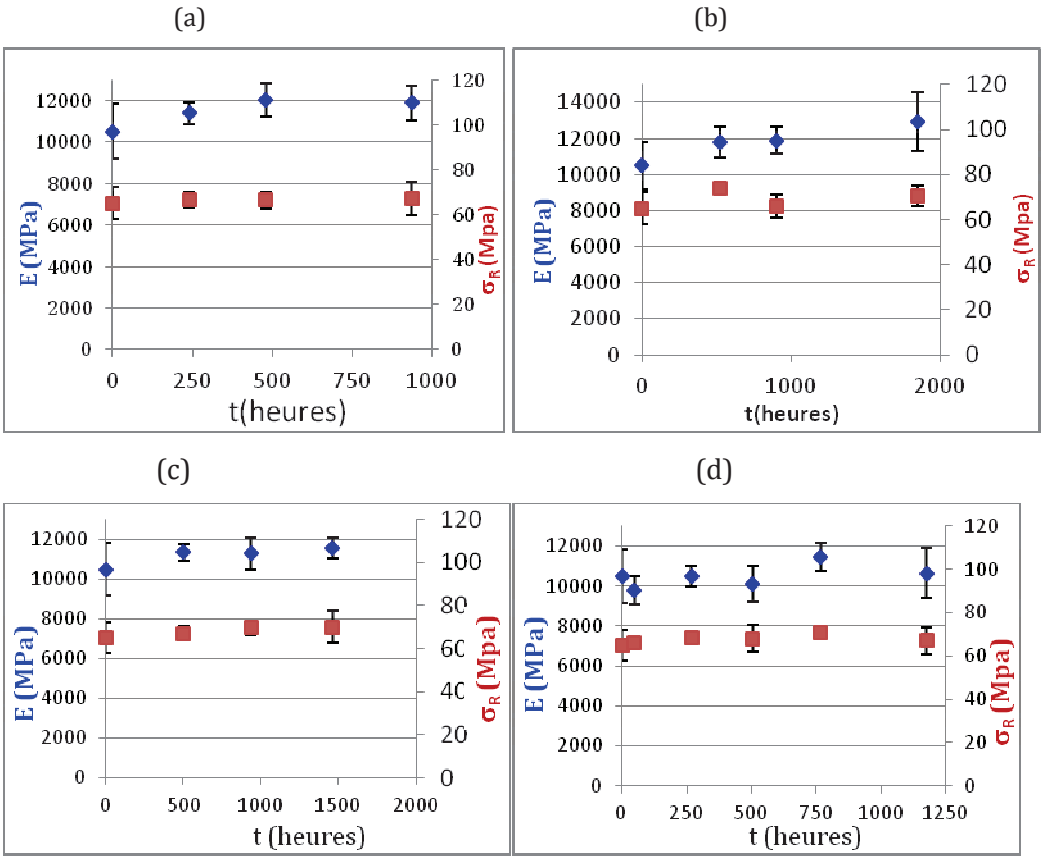


Figure 63. Evolution du module d'élasticité (♦) et de contrainte à la rupture(■) à différentes conditions de vieillissement : (a) 120°C/2 bar ; (b) 140°C/2 bar ; (c) 160°C/0,2 bar et (d) 160°C, 2 bar

Dans le Tableau 12, on peut voir les différentes caractéristiques mécaniques en début (état initial) et fin d'essai de vieillissement.

	E (MPa)	σ_R (MPa)
Etat initial	10500 ± 1325	65 ± 7
160°C, 2 bar d'O2, t_f=1176h	10643 ± 1329	67 ± 6
160°C, 0,2 bar d'O2, t_f=1464h	11587 ± 511	70 ± 8
140°C, 2 bar d'O2, t_f=1848h	12914 ± 1625	70±5
120°C, 2 bar d'O2, t_f=936h	11862 ± 810	67 ± 7

Tableau 12. Variation des propriétés mécaniques au cours du vieillissement

La stabilité de ces propriétés mécaniques indique qu'il n'y a pas eu de dégradation importante du matériau. La fragilisation [68] bien connue induite par l'existence d'une couche oxydée ne modifie pas les propriétés à la rupture globales de notre matériau.

2.5. Propriétés de transport de l'oxygène

Les coefficients de solubilité (S), de perméabilité (P) et de diffusion de l'oxygène (D) ont été déterminés sur des éprouvettes cylindriques de 615 µm d'épaisseur. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante, Figure 64. Ensuite, le coefficient D a été extrapolé à 120°C, 140°C et 160°C en utilisant la loi d'Arrhenius avec l'énergie d'activation de 15 kJ/mol [9]. Les valeurs obtenues sont collectées dans le Tableau 13.

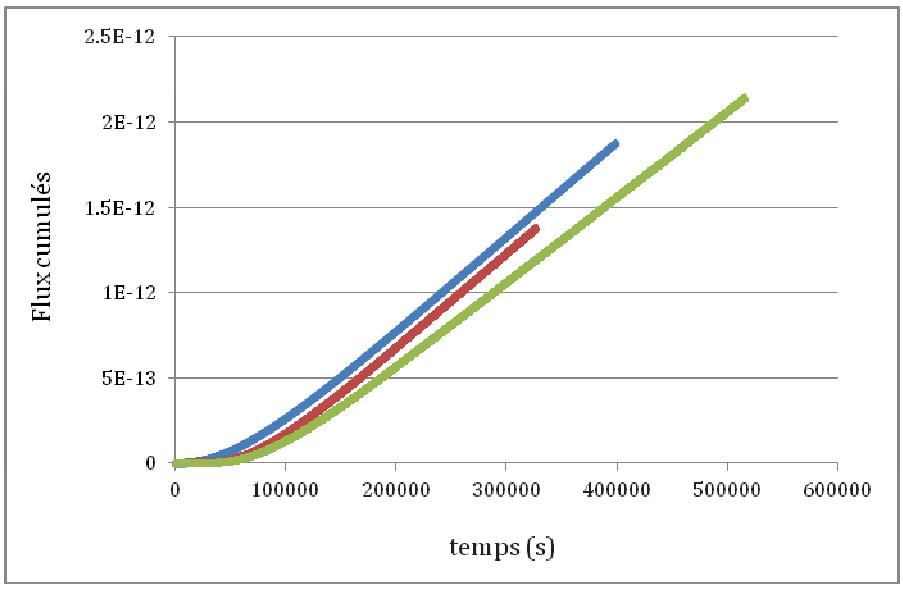


Figure 64. Courbes de diffusion de l'oxygène à 23°C

Les valeurs du coefficient de diffusion seront utilisées lors de la modélisation dans le 4ème chapitre.

T (°C)	23	120	140	160
D 10^{-12} ($m^2.s^{-1}$)	0,9 ± 0,1	3,9 ± 0,6	4,9 ± 0,8	6,0 ± 1
P 10^{-19} m^3 (STP).$m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$	3,35 ± 0,05			
S 10^{-5} (mol. $m^{-3}.Pa^{-1}$)	1,73 ± 0,25			

Tableau 13. Coefficients de solubilité, de perméabilité et de diffusion du composite vinylester

3. Irradiation par les neutrons

Lors de nos essais d'irradiation, nous avons d'abord procédé à l'identification des radionucléides formés une fois notre matériau exposé aux neutrons. Ensuite, nous avons effectué des essais d'irradiation avec 2 charges différentes:

- La charge (Q) de 4,6 mC pour une durée d'irradiation d'une heure, soit un courant moyen (I) de deutons incidents de 1,3µA (I=Q/t). La fluence maximale de neutrons correspond à environ 2 10^{12}n/cm^2, soit un flux de 3 10^8 n/cm^2/s. Par la suite nous appellerons cet essai « irradiation A ».
- La charge de 23 mC (5 fois plus que l'irradiation précédente) pour une durée d'irradiation de 2,75h, soit un courant moyen de 2,3µA. La fluence est située autour 6 10^{12} n/cm^2, soit 6 10^8n/cm^2/s. Par souci de simplification, cet essai sera appelé « irradiation B ».

Les échantillons irradiés ont été analysés à l'aide de la spectroscopie IR, de la thermogravimétrie ainsi que des essais mécaniques en flexion trois points.

3.1. Identification de nucléides formés

Dans le Tableau 14, nous avons collecté les réactions nucléaires possibles par irradiation d'un composite vinylester par les neutrons de 5 10^{13} n/cm^2 (9MeV de deutons pendant 100 secondes). Les radionucléides, leur abondance isotopique (AI) ainsi que leur activité (A) y sont également présentées.

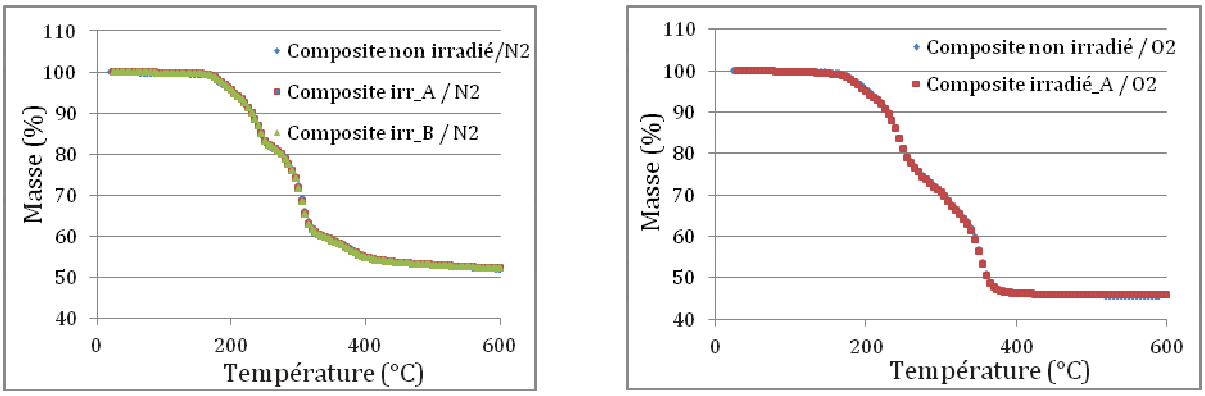
Réactions nucléaires	A.I (%)	Radio nucléides	Période (J)	Energie (keV)	15 J après irrad. (Bq/g)
$^{67}Zn(n,p)^{67}Cu$	4,1	^{67}Cu	2,58	184,5	0,02
$^{66}Zn(n,2n)^{65}Zn$	27,9	^{66}Zn	243,8	1115,1	2,1
$^{27}Al(n,\alpha)^{24}Na$	100	^{24}Na	0,62	1368,3	0

Tableau 14. Réactions nucléaires possibles lors d'une irradiation du composite vinylester. Flux de neutrons : 5 10^{13} n/cm^2.

L'énergie seuil la plus élevée est celle de la réaction $^{66}Zn(n,2n)^{65}Zn$ (autour de 10MeV) pour cette irradiation réalisée avec une énergie moyenne de neutrons de 9 MeV. Ainsi, l'énergie choisie dans notre étude est de 7 MeV sur la cible de béryllium, soit l'émission de neutrons de 3MeV ; dans ces conditions, le taux de production de ^{65}Zn est considérablement réduit.

3.2. Analyse thermogravimétrique

La Figure 65 illustre les thermogrammes obtenus pour le composite avant et après son irradiation. L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sous azote et sous oxygène. La superposition parfaite entre le thermogramme d'un échantillon non irradié et des échantillons irradiés aux deux différents flux de neutrons montre que la stabilité du composite n'a pas été affectée.



(a) (b)

Figure 65. Thermogrammes obtenus sur le composite avant et après irradiation. Analyses effectuées sous azote (a) et sous oxygène (b)

3.3. Essai mécanique en flexion 3 points

Les essais mécaniques ont été effectués à température ambiante dans les mêmes conditions que le matériau non irradié. Les résultats de module d'élasticité et de contrainte à la rupture sont présentés dans le Tableau 15. Nous n'avons étudié que 2 échantillons, donc les résultats sont donnés seulement à titre indicatif. Les valeurs de module et de contrainte à la rupture des échantillons irradiés avec 6 10^8 n/cm^2/s sont comprises dans l'incertitude des valeurs des échantillons non irradiés. Par conséquent, cette exposition ne semble pas avoir un effet significatif sur l'état structural du composite.

Echantillon	E (MPa)	σ_R (MPa)
Composite non irradié	10 500	67
Composite irradié A	10 000	53
Composite irradié B	10 300	65

Tableau 15. Résultats des essais mécaniques en flexion 3 points.

Globalement, à l'instar des résultats thermogravimétriques, les propriétés mécaniques ne sont pas affectées par l'irradiation.

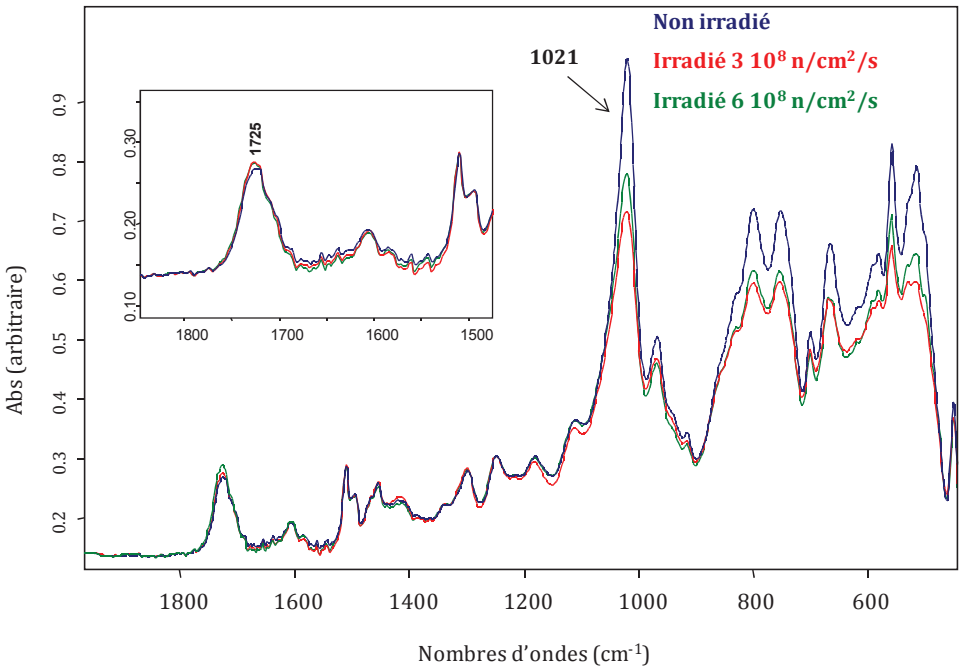
3.4. Caractérisation par IR

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en transmission 6 mois après l'irradiation. Ils ont enregistrés dans les mêmes conditions que lors de la caractérisation initiale.

3.4.1. Aspect qualitatif

La Figure 66 présente la superposition des spectres des échantillons composites avant et après l'irradiation.

(a)



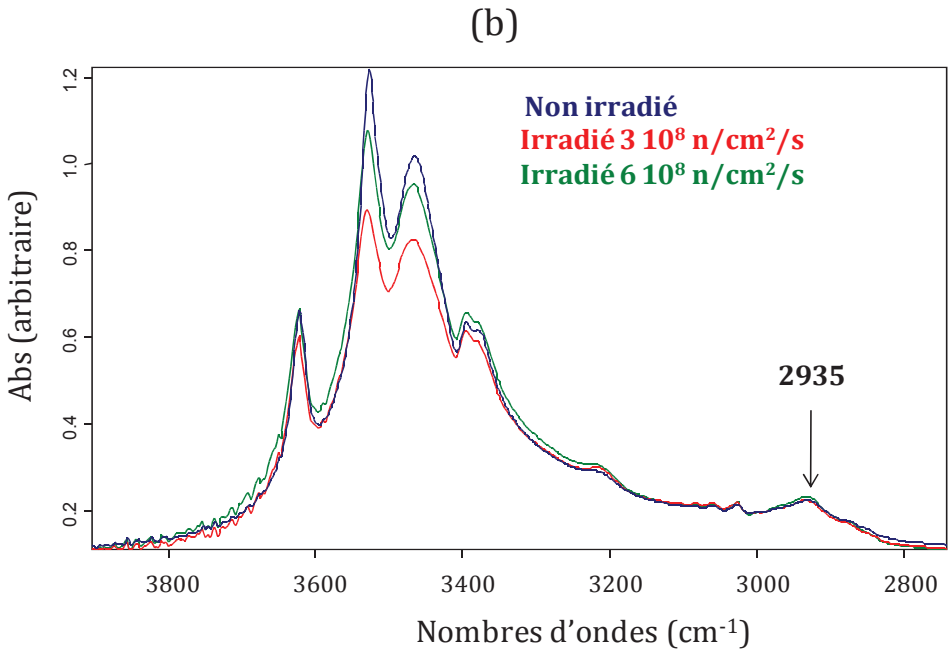


Figure 66. Spectres FTIR du composite non irradié et irradié (a) entre 2000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}, (b) entre 4000 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}.

Dans les deux cas d'irradiation, les spectres présentent quelques différences. Au niveau qualitatif, nous pouvons dresser les constatations suivantes:

- Une diminution importante du pic situé à 1021 cm^{-1}, ce pic correspond aux hydroxyles,
- Une diminution très nette de la concentration des groupes hydroxyles O-H absorbant entre 3400 et 3700 cm^{-1} dont un pic des O-H des charges minérales vers 3622 cm^{-1},
- Globalement, tous les pics que nous venons de citer, diminuent plus vite pour le flux de neutrons le moins important (3 10^8 $n/cm^2/s$),
- Le pic des C-H situé vers 2935cm^{-1} est quasi stable,
- Une légère augmentation du pic situé à 1725 cm^{-1} des C=O carbonyles.

3.4.2.Aspect quantitatif

La quantification a été faite en normalisant les absorbances (hauteurs) des pics correspondant aux C-H, aux C=O et aux C-O par rapport aux C=C des noyaux benzéniques (1494 cm^{-1}). Dans le Tableau 16, cette normalisation est notée A/A_{1494}.

Groupe chimique	Non irradié A/A_{1494}	Irradié 3 10^8 n/cm²/s A/A_{1494}	Irradié 6 10^8 n/cm²/s A/A_{1494}
CH (2935)	0,96	0,86	0,95
C=O (1725)	1,88	1,81	1,88
OH (1021)	12,45	7,05	8,35

Tableau 16. Quantification des C-H, C=O et O-H à l'aide de la spectroscopie IR

- A 3 10^8 n/cm²/s, la concentration des C-H diminue légèrement alors que celle des OH diminue considérablement.
- A 6 10^8 n/cm2/s, seule la concentration des O-H diminue ; celle des C-H et des C=O reste stable.

De manière générale, la concentration des C-H reste quasi stable quelque soit le flux de neutrons, ce résultat est très intéressant compte tenu du rôle des atomes d'hydrogène de ralentir les neutrons lors du transport ou du stockage des matières radioactives. La diminution des O-H hydroxyles semble difficile à interpréter étant donné qu'elle ne s'est accompagnée ni de l'apparition d'un nouveau pic, ni d'une augmentation de concentrations des carbonyles ou encore des C-O éthers (la coupure de quelques liaisons O-H peut conduire à la formation des radicaux qui, par la suite se recombinent). Comme nous l'avons déjà signalé, pour le flux de neutrons le plus faible (3 10^8 n/cm²/s), nous avons observé une légère diminution des C-H et une baisse des O-H beaucoup plus importante que pour le cas du flux élevé (6 10^8 n/cm²/s). Cela pourrait être dû à une combinaison des effets d'irradiation et un autre phénomène, peut-être thermique.

4. Conclusions

Au terme des résultats obtenus en vieillissement humide, il importe de présenter quelques conclusions qui en résultent. Rappelons que nous avons effectué l'immersion du composite vinylester à 4 températures différentes : 80°C, 100°C, 120°C et 140°C. Le suivi de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécanique du composite vieilli nous a permis de constater que:

- La variation de masse dépend de la température d'immersion. A 80°C et à 100°C, l'extraction des produits de bas poids moléculaire est très lente alors qu'à 120°C et 140°C, elle est extrêmement rapide. A ces deux dernières températures, le pourcentage des produits extractibles (environ 4%) est atteint avant 100 heures d'immersion. L'extraction de ces composés et la poursuite de la réticulation sont à l'origine de l'augmentation de Tg.
- Dès les premiers instants de vieillissement, l'analyse IR révèle une baisse très significative de la concentration des C-O esters (1296 cm^{-1}), une légère baisse de celle des C-O méthacrylates (1180 cm^{-1}) et des C-O éthers aromatiques (1245 cm^{-1}). La diminution des C-O esters est d'autant plus importante que la température du bain d'immersion est plus élevée. La diminution des concentrations de ces trois liaisons C-O ne peut pas être due au phénomène d'hydrolyse pour deux raisons principales. Premièrement, les matériaux vinylester sont connus pour leur grande résistance vis-à-vis de l'hydrolyse. Deuxièmement, l'hydrolyse présente un temps d'induction ; ce qui n'est pas notre cas. Par contre, l'analyse des bains d'immersion (IR et GPC) a permis de constater que la diminution des C-O est due à l'extraction des monomères non réagis et des oligomères porteurs de ces groupes chimiques.
- En ce qui concerne les propriétés mécaniques, hormis l'immersion à 80°C, leur chute est brutale et il parait difficile de détecter une période d'induction. La dégradation du matériau est très marquée aux deux plus hautes températures. Les observations au MEB ont permis d'observer que les déchaussements entre la matrice et les charges minérales jouent un rôle prépondérant. Ces déchaussements sont d'autant plus prononcés que la température du bain d'immersion est plus élevée. Ils sont difficiles à détecter à 80°C et 100°C, températures auxquelles les propriétés mécaniques baissent modérément.

Par contre, ils sont très nets à 120°C et 140°C où les propriétés mécanique baissent de près de 70% après seulement 48 heures d'immersion.

En thermo oxydation, des résultats importants ont été obtenus :

- ❖A l'aide de l'analyse gravimétrique, nous avons mis en évidence le phénomène d'extraction des produits volatils dès les premiers instants de vieillissement. Après ce phénomène, la perte de masse est due aux phénomènes de thermo oxydation. Enfin, plus la température et la pression d'oxygène sont élevées, plus, la vitesse et le pourcentage de perte de masse sont importants.
- ❖Il existe une relation linéaire entre la perte d'hydrogènes et la perte de masse : Perte H = 2,6 * perte de masse
- ❖La Tg évolue selon une courbe maîtresse pour les différentes conditions de vieillissement étudiées.
- ❖En spectroscopie IR/mode transmission, les modifications des spectres enregistrés en fonction du temps de vieillissement indiquent la formation de carbonyles, d'anhydrides et de benzophénones. La microscopie en réflexion totale atténuée a permis de quantifier l'augmentation de groupes C=O (1727 cm^{-1}) et des benzophénones (1145 cm^{-1}).
- ❖Les propriétés mécaniques ne sont pas affectées par le vieillissement thermooxydatif.

Enfin, l'irradiation par les neutrons ne semble pas avoir d'effet significatif sur l'état physico-chimique et le comportement mécanique du blindage neutronique.

CHAPITRE IV. MODELISATION DE LA THERMO-OXYDATION

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats de simulation numérique obtenus en adaptant à notre matériau le modèle établi par Trabelsi [68] pour un matériau composite époxy/fibres de carbone. Nous allons commencer, dans un premier temps, par décrire le modèle de diffusion/réaction, et dans un second temps, l'algorithme du modèle ainsi que les différents paramètres nécessaires à la modélisation. Ensuite, nous allons comparer les résultats expérimentaux et les résultats de simulation.

1. Modèle diffusion/réaction

Comme nous l'avons mentionné lors de l'étude bibliographique, l'oxydation est décrite au moyen d'un modèle fondé sur un schéma standard d'oxydation couplé avec l'équation de diffusion de l'oxygène dans le matériau. Les différentes réactions constituant les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison ont déjà été longuement discutées dans le premier chapitre. Ci-dessous, nous rappelons uniquement le système d'équations différentielles résolu de façon numérique avec Matlab (méthode Runge-Kutta):

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_1[POOH] - k_2[O_2][P^\circ] + k_3[PH][PO_2^\circ] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] \quad \text{(I)}$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_2[O_2][P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ] \quad \text{(II)}$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_1[POOH] + k_3[PH][PO_2^\circ] \quad \text{(III)}$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_3[PH][PO_2^\circ] - 2k_1[POOH] \quad \text{(IV)}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2[O_2][P^\circ] + k_6[PO_2^\circ]^2 + D\frac{\partial^2[O_2]}{\partial z^2} \quad \text{(V)}$$

L'algorithme du programme de simulation utilisé est présenté sur la Figure 67. La partie « Coeff » regroupe les variables liées aux conditions de vieillissement, D et Cs, les conditions liées au matériau (fraction volumique de charges, densité des charges, densité de la matrice, concentration initiale des atomes d'hydrogène arrachables (PH_0) et les

variables regroupant les constantes cinétiques du mécanisme réactionnel radicalaire de thermo-oxydation.

❖ **Variables liées aux conditions de vieillissement**

L'équation différentielle V comprend un terme $R_{[02]}$, $R_{[02]}=-k_2[O_2][P°]+k_6[PO_2°]^2$, qui représente la consommation d'oxygène par les chaines macromoléculaires et un terme issu de la seconde loi de Fick $\frac{\partial[O_2]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2}$ où $[O_2]$ est la concentration d'oxygène à la profondeur x, qui varie entre la concentration d'équilibre Cs à la surface de l'échantillon et une valeur nulle à cœur.

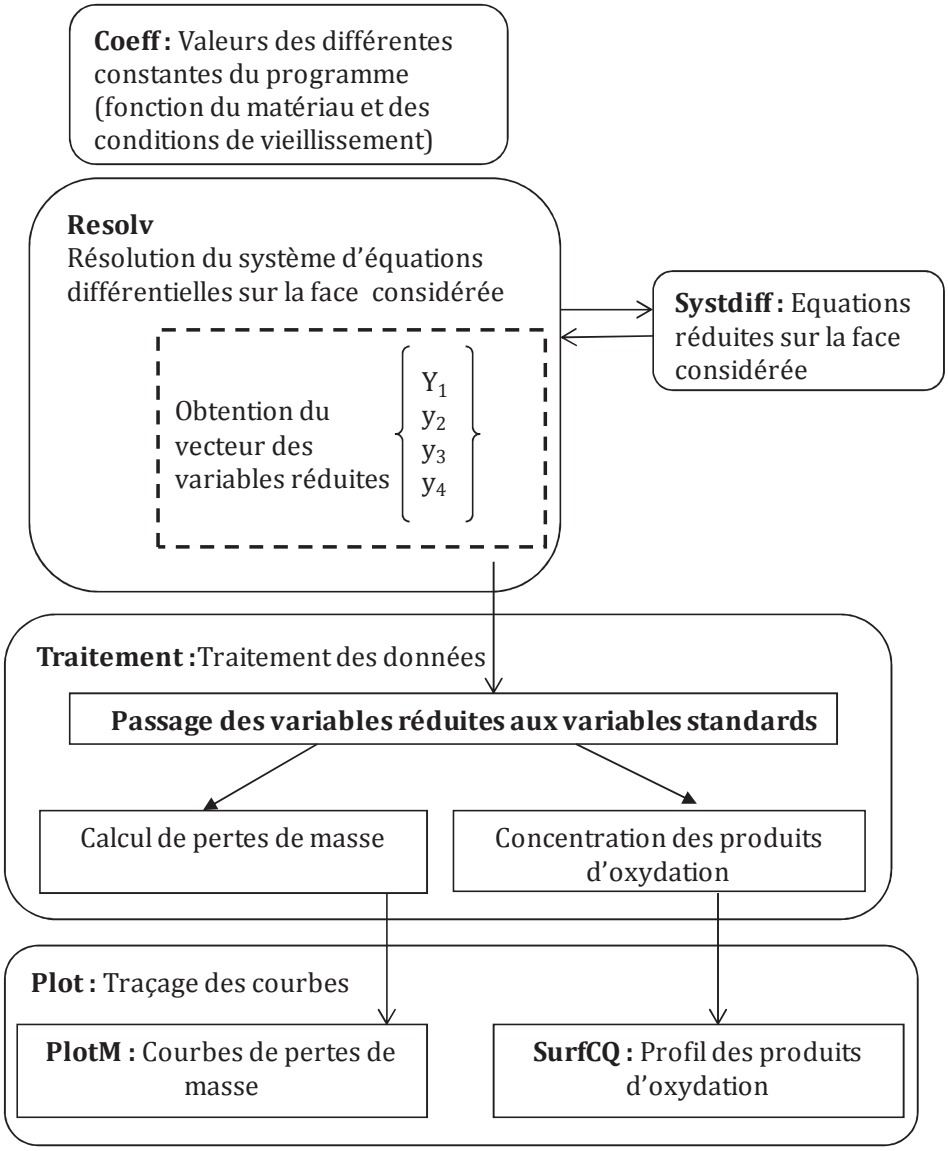


Figure 67. Algorithme du programme

Cs est donné par la loi de Henry en fonction de la solubilité de l'oxygène dans le matériau, S, et la pression partielle d'oxygène, pO_2, de l'atmosphère de l'enceinte de vieillissement.

$$Cs = S * pO_2$$

Pour la pression atmosphérique en étuve ventilée Cs=3,5 10^{-4} mol/l et pour une pression de 2 bar d'oxygène Cs est égale à 3,5 10^{-3} mol/l. les valeurs de D déterminées par les essais de perméabilité à 23°C et l'utilisation de la loi d'Arrhenius (Ea=15 kJ/mol) [9] sont données dans le Tableau 17.

T (°C)	**23**	**120**	**140**	**160**
D_{moyen} 10^{-12} (m^2.s)	0,88	3,9	4,9	6,0

Tableau 17. Valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène

- **Variables liées au matériau**

Le calcul de ces variables a été présenté dans le chapitre 2, dans le § 2.1 structure de la matrice et des charges : la fraction volumique des charges V_f = 0,278 et leur densité moyenne d_f = 2440 kg m^{-3}. La densité de la matrice est égale à 1179 kg m^3, la concentration initiale des hydropéroxydes $[POOH]_0$ à 10^{-4} mol/l et la concentration des hydrogènes arrachables $[PH]_0$ à 33 mol/l.

- **Variables liées au mécanisme radicalaire d'oxydation**

Ces variables au nombre de 5 sont listées ci-dessous :

$$\text{Cste}\,1 = k_1$$

$$\text{Cste}\,2 = k_2$$

$$2\beta = \frac{k_2 k_6}{k_3 k_5 [PH]_0}$$

$$\text{Cste}\,3 = k_3 [PH]_0$$

$$\psi = 4\frac{k_4 k_6}{k_5^{\,2}}$$

$$Ro = \frac{k_3^{\,2}[PH]_0^{\,2}}{k_6}$$

Certains coefficients variant avec la température, le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation sont rapportées dans les Tableau 18 et Tableau 19.

Dans la partie « Resolv », le système d'équations différentielles est résolu après avoir effectué un changement de variables. Les variables réduites au nombre de 5 permettent de simplifier et d'accélérer le calcul.

$$u_1 = \frac{[P^\circ]}{[P^\circ]_m} \; ; \; u_2 = \frac{[PO_2^\circ]}{[PO_2^\circ]_m} \; ; \; u_3 = \frac{[POOH]}{[POOH]_m} \; ; \; u_4 = [O_2] \; ; \; u_5 = \frac{[PH]}{[PH]_m} = \frac{[PH]}{[PH]_0}$$

où $[X]_m$ représente la valeur maximale de la variable considérée.

Dans la partie « Traitement », les variables réduites sont converties en variables standard, la perte de masse et le profil de concentration des produits d'oxydation sont calculés. La partie « plot » permet de tracer les courbes correspondantes.

- **Calcul de la perte de masse**

La perte de masse (réaction 1) s'écrit comme un simple bilan entre la prise de masse due à la greffe d'oxygène et la perte de masse par émission d'eau et de produits d'oxydation volatils.

$POOH + 2\,PH \rightarrow 2\,P^\circ + H_2O + \nu V$ $\quad k_1$ amorçage (1)

$$\frac{1}{m_0}\frac{dm}{dt} = \tau_m\left(\frac{32}{\rho_0}R_{([O_2])} - \frac{18}{\rho_0}\frac{d[H_2O]}{dt} - \frac{M_V}{\rho_0}\frac{d[V]}{dt}\right)$$

Où τ_m représente le taux massique de matrice vinylester dans le composite et ρ_0 la masse volumique de la matrice vinylester. Une mole d'O_2 est greffée par la réaction (2) et éliminée dans la réaction de terminaison (6):

$P^\circ + O_2 \rightarrow PO_2^\circ$ $\quad k_2$ propagation (2)

$PO_2^\circ + PO_2^\circ \rightarrow$ Produits inactif + O_2 $\quad k_6$ Terminaison (6)

La vitesse de consommation d'oxygène $R_{([02])}$ est calculée par:

$$R_{([O_2])} = k_2[O_2][P^\circ] - k_6[PO_2^\circ]^2$$

L'eau et les produits volatils sont éliminés par la réaction d'amorçage, réaction de décomposition des hydroperoxydes.

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1[POOH]$$

$$\frac{d[V]}{dt} = \upsilon k_1 [POOH]$$

$$Volat = \nu \quad M_v$$

"υ" représente le rendement de formation des fragments volatils,"V" l'ensemble des fragments volatils, "M_v", la masse molaire moyenne des fragments volatils supposée égale à 60g/mol (pour $1CO_2$+$1CH_4$).

2. Identification des variables

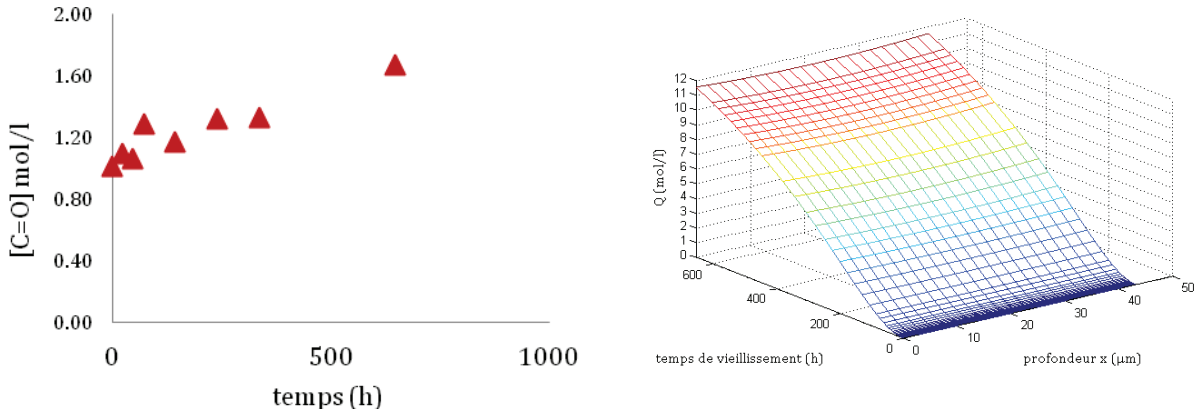
2.1. Etude de films minces de matrice vinylester

Les propriétés de transport de l'oxygène dans la matrice seule n'ont pas été mesurées. En utilisant des films minces d'épaisseur inférieure à 50µm, nous nous affranchissons du problème de la diffusion et nous utilisons le coefficient de solubilité de l'oxygène mesuré pour le composite. Les essais étant réalisés sous 2 bar d'oxygène, la concentration est identique dans tout l'échantillon et égal à 3,5 10^{-3} mol/l.

	160°C	140°C	120°C	Facteur préexponentiel	Energie d'activation (kJ/mol)
Cste1	6,28 10^{-6}	2,62 10^{-6}	10^{-6}	4,36 10^{2}	65
Cste2	10^{8}	10^{8}	10^{8}	-	-
2β	393	214	110	1,05 10^{8}	45
Cste3	3	1,25	0,478	2,08 10^{8}	65
Ψ	0,1	0,1	0,1	-	-
R_0	1,3*10^{-5}	4,87 10^{-6}	1,65*10^{-6}	8,33 10^{3}	73
Volat	56	56	56	-	-

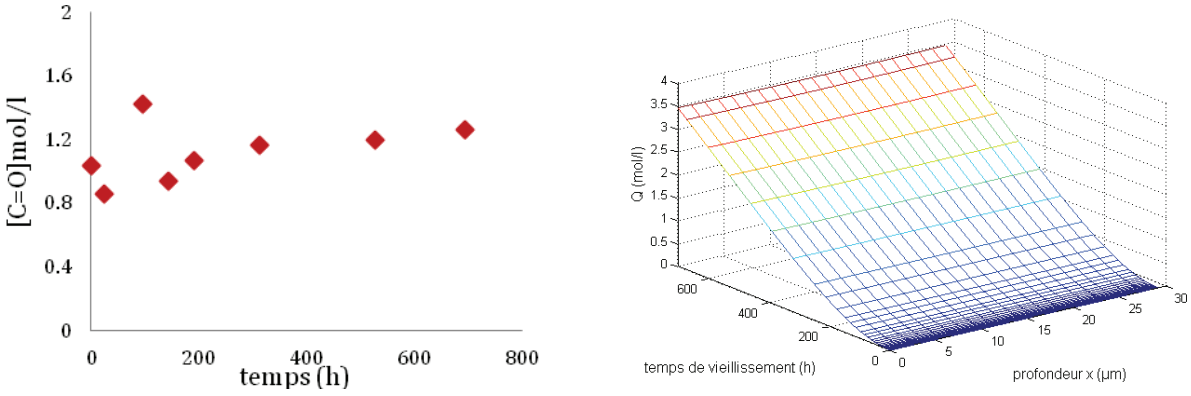
Tableau 18. Paramètres de simulation Matlab de la matrice

Les Figure 68 et Figure 69 présentent les variations de concentration de groupes C=O mesurée en transmission par spectroscopie IR à 1720 cm^{-1} et de la concentration globale des produits d'oxydation simulée. La concentration théorique est supérieure à la concentration expérimentale des C=O. Toutefois, rappelons qu'il se forme également des anhydrides et benzophénones et la concentration théorique représente tous les produits d'oxydation.



(a) (b)

Figure 68. Concentration des produits d'oxydation expérimentale (a) et simulée (b) des films de matrice (43µm) vieillis à 160°C et 2 bar d'oxygène



(a) (b)

Figure 69. Concentration des produits d'oxydation expérimentale (a) et simulée (b) des films de matrice (29µm) vieillis à 140°C et 2 bar d'oxygène.

Pour valider notre programme, nous avons fait vieillir des éprouvettes de matrice seule à 120°C et 2 bar d'oxygène. Les pertes de masse expérimentales et simulées sont rapportées dans la Figure 70. Pendant les premières heures de vieillissement, les produits volatils non réagis (styrène résiduel, monomères non réagis,…) sont évaporés. A long terme, les courbes de perte de masse expérimentale et simulée sont parallèles. Nous avons effectué une correction de 0,15% correspondant cette évaporation initiale. La perte de masse corrigée et celle simulée sont en accord satisfaisant.

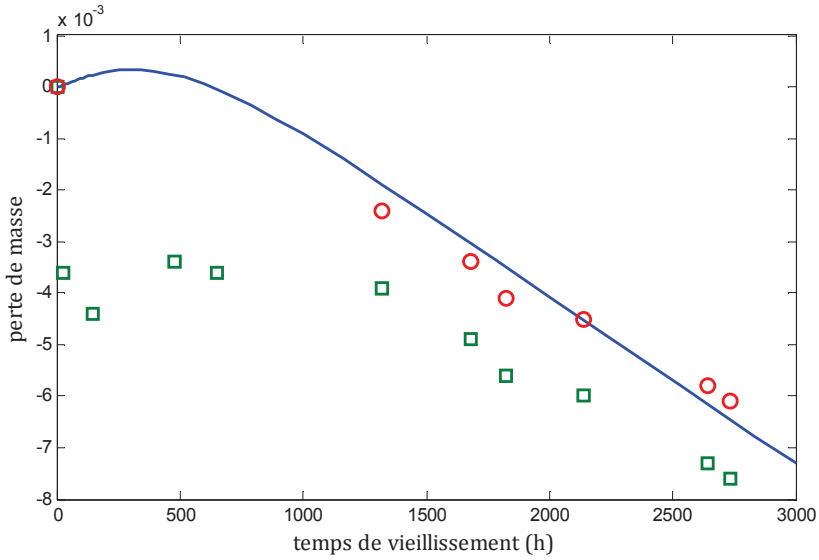
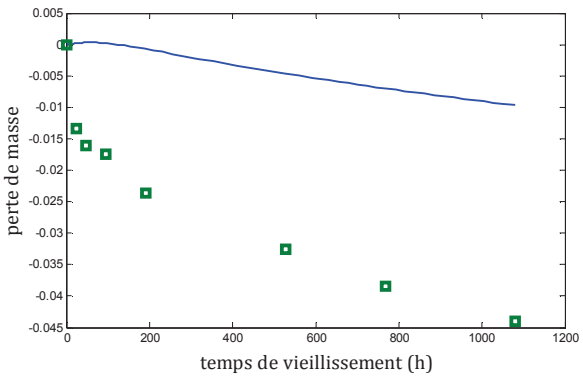
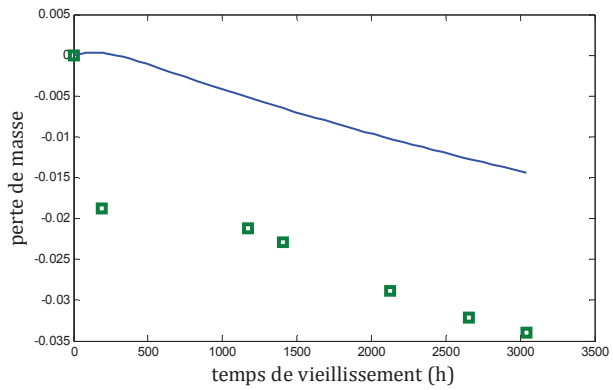


Figure 70. Perte de masse expérimentale (□) corrigée (O) et simulée (–) des éprouvettes de matrice 2 mm d'épaisseur vieillies à 120°C et 2 bar d'oxygène

Les coefficients correspondant à la matrice ont été introduits dans le programme du composite. Les résultats ne sont pas satisfaisants (Figure 71). Sachant que la concentration initiale des atomes d'hydrogène arrachables est plus élevée dans le composite vinylester que dans le carbone époxy, les paramètres Cte3 et R0 devraient avoir une valeur supérieure : par exemple à 120°C, Cte3=0,72 pour le composite carbone/epoxy et Cte3=0,478 pour le composite vinylester, ce qui n'est pas le cas.



(a)



(b)

Figure 71. Perte de masse expérimentale (□) et simulée (–) des éprouvettes rondes de composite vinylester (25*0 ,7 mm) vieillies à 160°C, 2 bar d'O_2 (a) et à 140°C, 2 bar d'O_2 (b)

2.2. Coefficients pour le composite

Puisque les paramètres déterminés pour la matrice ne conviennent pas, nous avons utilisé les paramètres du modèle pour un composite carbone/époxy [11] en les ajustant de façon à respecter une valeur plus élevée d'atomes d'hydrogène arrachables, donc les paramètres cte3 et R0 plus élevées et une valeur de 2β plus faible, Tableau 19. La valeur de Cte1 doit être très proche puisque les réactions d'amorçage sont identiques. L'ajustement final est effectué en optimisant la modélisation de la perte de masse du composite vinylester pour les 4 conditions de vieillissement étudiées.

	160°C, 2 bar d'O_2	140°C, 2 bar d'O_2	120°C, 2 bar 'O_2	160°C, 0,2 bar d'O_2	Facteur préexponentiel	Energie d'activation(kJ/mol)
Cste1	$1,6\ 10^{-4}$	$6,7\ 10^{-5}$	$2,6\ 10^{-5}$	$1,6\ 10^{-4}$	$1,1\ 10^{-4}$	65
Cste2	10^8	10^8	10^8	10^8	-	-
2β	500	273	140	500	$1,34\ 10^8$	45
Cste3	7	3,2	1	7	$4,8\ 10^8$	65
Ψ	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-
R_0	$1,3\ 10^{-5}$	$5,1\ 10^{-6}$	$1,5\ 10^{-6}$	$1,3\ 10^{-5}$	$2,2\ 10^4$	76,5
Volat	70	60	56	70	-	-

Tableau 19. Valeurs des coefficients liés au mécanisme réactionnel d'oxydation pour le composite

2.3. Perte de masse du composite

La modélisation ne prend pas en compte le fait qu'à l'état initial, il y a de l'eau et des produits volatils qui vont s'évaporer pendant les premières heures de vieillissement à cause de la montée en température. Cela correspond expérimentalement à la variation initiale rapide de la masse. Il est remarquable que la variation de masse observée à 120°C soit beaucoup plus faible que pour les autres vieillissements parce que la matrice est à l'état vitreux.

A long terme, les courbes simulées et expérimentales de variation de masse sont parallèles, Figure 72. On applique donc une correction à nos valeurs expérimentales pour ne prendre en compte que la perte de masse due à la thermo-oxydation. Ces corrections sont égales à 2% pour le vieillissement à 160°C, 2 bar d'O_2, à 1,3% pour le vieillissement à 140°C, 2 bar d'O_2, à 0,1% pour le vieillissement à 120°C, 2 bar d'O_2, et à 2,5 % pour le vieillissement à 160°C, 0,2 bar d'O_2. La correction appliquée pour l'essai en étuve ventilée

(2,5%) est supérieure à celle appliquée pour l'essai en autoclave (2%) car la ventilation favorise l'évaporation des produits volatils.

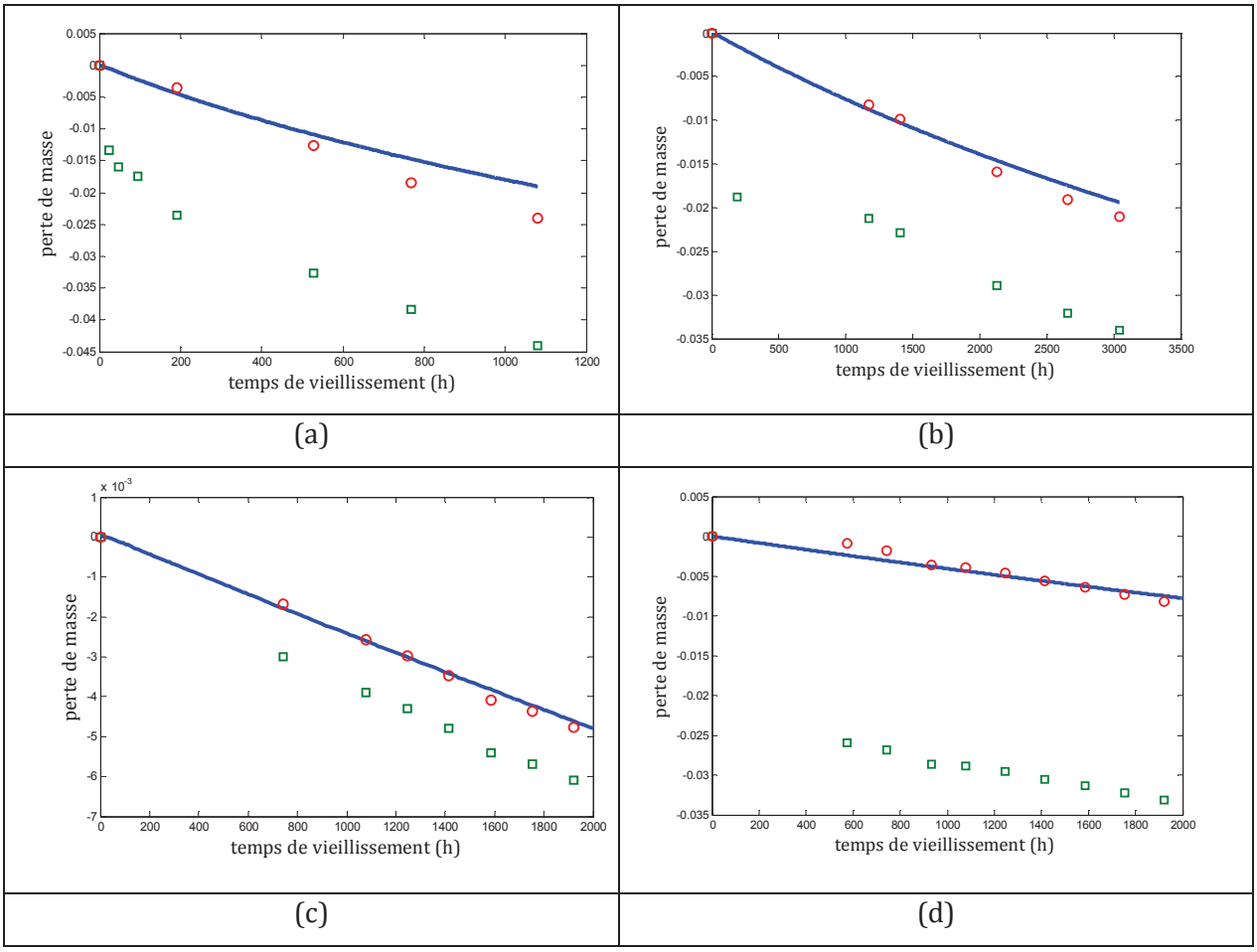


Figure 72. Variation de masses expérimentales brutes (□) expérimentales corrigées (O) et simulées (–) des éprouvettes de composite vinylester (25*0,7mm) vieillies à 160°C, 2 bar d'O_2 (a), 140°C, 2 bar d'O_2 (b), 120°C, 2 bar d'O_2 (c) et 160°C, 0,2 bar d'O_2 (d).

2.4. Epaisseurs de couches oxydées du composite

Nous avons réalisé la simulation des épaisseurs de couches oxydées des échantillons de 40*25*2 mm^3 vieillies à différentes températures et pression d'oxygène. Cette simulation nous permet d'obtenir une représentation en 3 dimensions de l'évolution de la concentration des produits d'oxydation (Q) en fonction du temps de vieillissement et de la profondeur, comme on peut le voir sur le graphique ci-dessous, Figure 73.

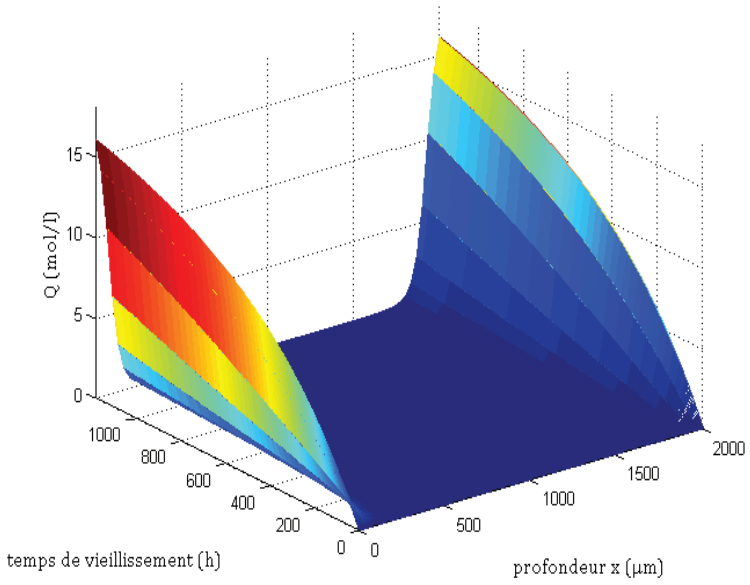


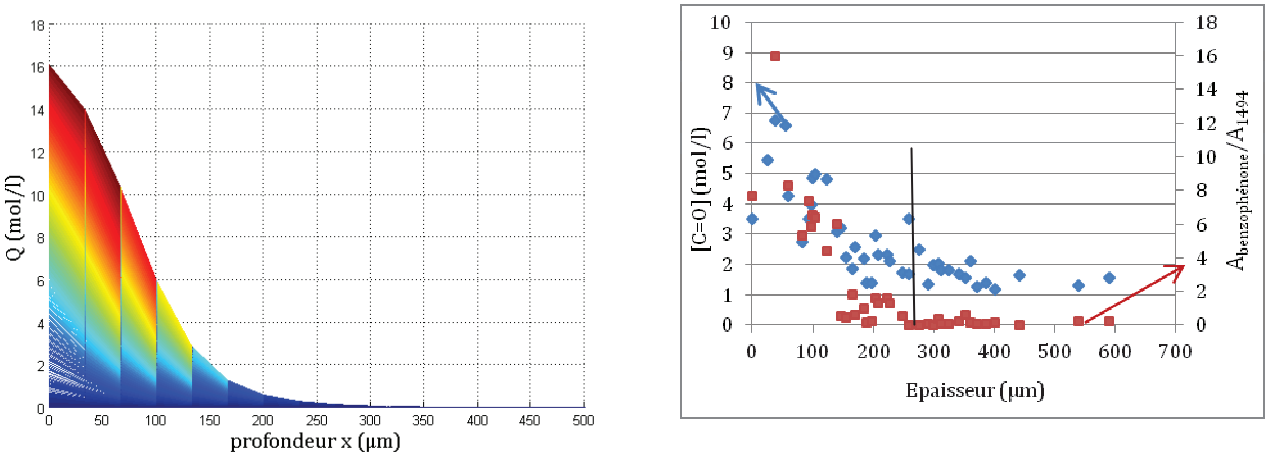
Figure 73. Profil de produits d'oxydation à 160°C et 2 bar d'O_2 d'un échantillon de composite (40*25*2mm^3).

La concentration des produits d'oxydation présente un profil aux bords de l'échantillon dès les premières heures de vieillissement. De plus, l'oxydation n'est pas homogène. En effet, la thermo-oxydation est un phénomène surfacique et on voit clairement que le cœur n'est pratiquement pas affecté. La variation des concentrations des produits d'oxydation semble avoir une forme exponentielle, avec une augmentation rapide aux premières heures de vieillissement, puis une augmentation plus lente.

Pour chaque condition de vieillissement, nous avons comparé le profil de la couche oxydée simulé sous Matlab avec celui mesuré expérimentalement par infrarouge en réflexion totale atténuée.

❖ **160°C et 2 bar d'O_2**

L'épaisseur de couche oxydée simulée est très proche de celle mesurée par infrarouge/ATR, environ 230µm (Figure 74), mais très inférieure à celle observée par microscopie optique, 450µm. Pour l'instant, cette différence reste inexpliquée.

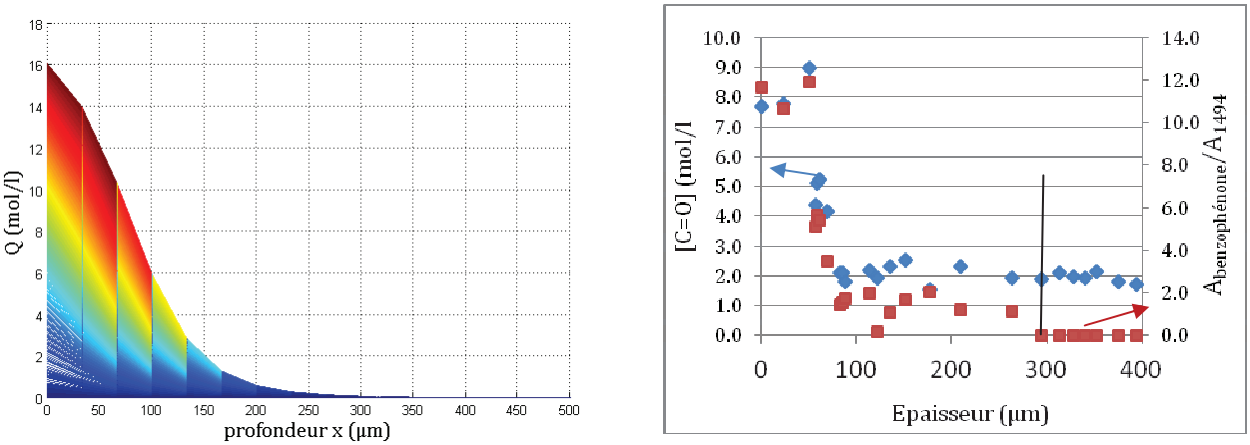


(a) (b)

Figure 74. Profil de la couche oxydée simulé sous Matlab (a) et mesuré par infrarouge (b) d'un échantillon de composite (40*25*2 mm³) vieilli à 160°C et 2 bar d'O_2 pendant 1176heures.

❖ **140°C et 2bar d'O2**

Un très bon accord est observé entre l'épaisseur de couche oxydée simulée et mesurée par infrarouge, 300µm, Figure 75.



(a) (b)

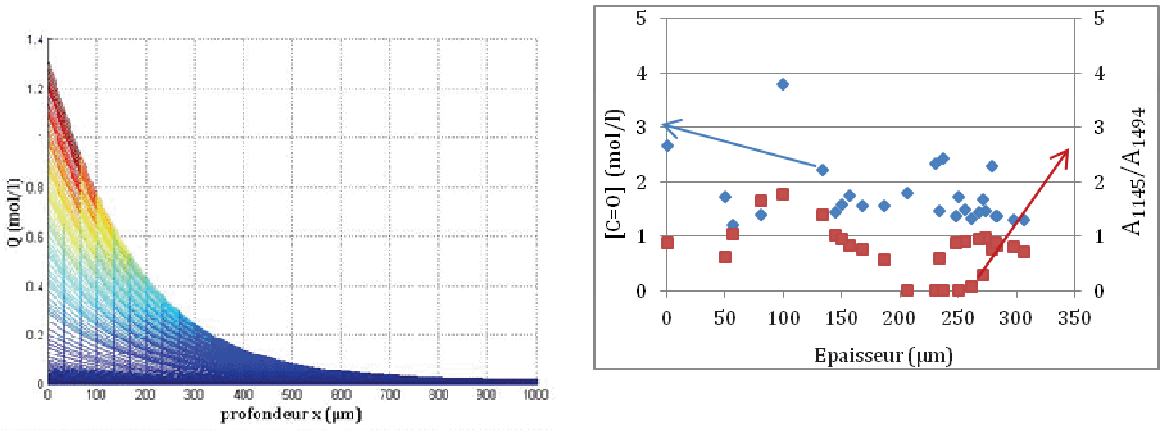
Figure 75. Profil de la couche oxydée simulé sous Matlab (a) et mesuré par infrarouge (b) d'un échantillon de composite (40*25*2 mm³) vieilli à 140°C et 2 bar d'O_2 pendant 1200 heures

La couche oxydée a une épaisseur plus élevée qu'à 160°C et 2 bar d'O_2. Cela est dû au fait que la vitesse de réaction d'oxydation diminue beaucoup plus vite avec une diminution de

température que la vitesse de diffusion. L'oxygène peut donc pénétrer plus à cœur avant d'être consommé.

❖ **120°C et 2bar d'O2**

Par microscopie infrarouge ou optique, la frontière entre zone oxydée et zone à cœur est très difficile à observer à long terme. Par simulation, nous avons calculé une épaisseur d'environ 650µm, Figure 76. La concentration des produits d'oxydation en surface est faible, ce qui est en bon accord avec la couleur jaune et non brune observée par microscopie optique.

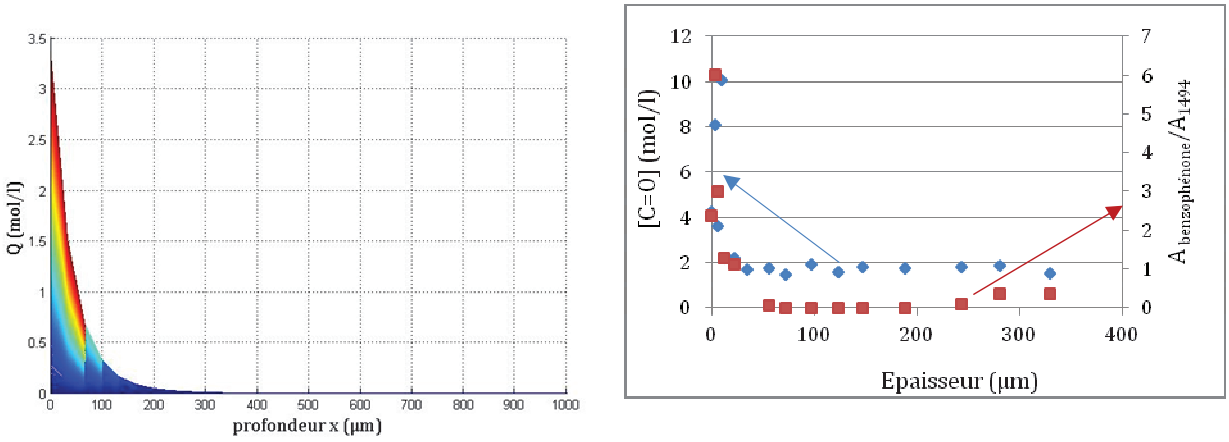


(a) (b)

Figure 76. Profil de la couche oxydée simulé sous Matlab (a) et mesuré par infrarouge (b) d'un échantillon de composite (40*25*2 mm^3) vieilli à 120°C et 2 bar d'O_2 pendant 936 heures

❖ **160°C et 0,2bar d'O2**

Ces conditions sont représentatives de celles de mise en service de l'emballage au point le plus chaud. Par ailleurs, ces conditions ne correspondent qu'au tout début d'utilisation. En effet, l'atmosphère s'appauvrit en oxygène au cours des 40 ans de transport et de stockage puisque l'emballage est hermétique. L'épaisseur de couche oxydée simulée est d'environ 200µm (Figure 77). Elle est donc supérieure à la valeur mesurée par microscopie infrarouge (60µm) mais en accord avec celle observée en microscopie optique, cf § 2.2.4.



(a) (b)

Figure 77. Profil de la couche oxydée simulé sous Matlab (a) et mesuré par infrarouge (b) d'un échantillon de composite (40*25*2 mm³) vieilli à 160°C et 0,2 bar d'O_2 pendant 936 heures

Les paramètres Matlab que nous avons choisis nous ont permis de simuler les évolutions de perte de masse et d'épaisseur de couche oxydée du composite vinylester vieilli à 4 conditions de vieillissement. Nous avons observé un bon accord entre les valeurs expérimentales et celle simulées. Dans les emballages de transport et de stockage de matières radioactives, la température initiale au point le plus chaud et la pression d'oxygène sont respectivement 160°C et 0,2 bars. Nous pouvons, à présent, analyser les variations de concentrations d'atomes d'hydrogène.

2.5. Variation de la concentration en atomes d'hydrogène

La variation des concentrations d'atomes d'hydrogène arrachables est présentée sur la Figure 78. Pour les 4 conditions de vieillissement, les valeurs théoriques sont calculées à partir des pertes de masse simulées sous matlab par la relation linéaire:

Perte d'atomes H=2,59*perte de masse

Les valeurs expérimentales de perte d'atomes H sont plus élevées que les valeurs théoriques car ces dernières correspondent seulement à la perte induite par la thermo-oxydation. Il est clair que la perte d'H identique (6%) observée pendant les 200 premières heures à 140°C, 2 bar d'oxygène et 160°C, 2 bars et 0,2 bars est essentiellement due à la perte par évaporation de composés non réagis, perte favorisée par la faible épaisseur des échantillons (0,7 mm). A long terme, c'est la thermo-oxydation qui gouverne la perte d'atomes d'H qui est relativement faible à 120°C, 2 bar d'oxygène et à 160°C, pression atmosphérique.

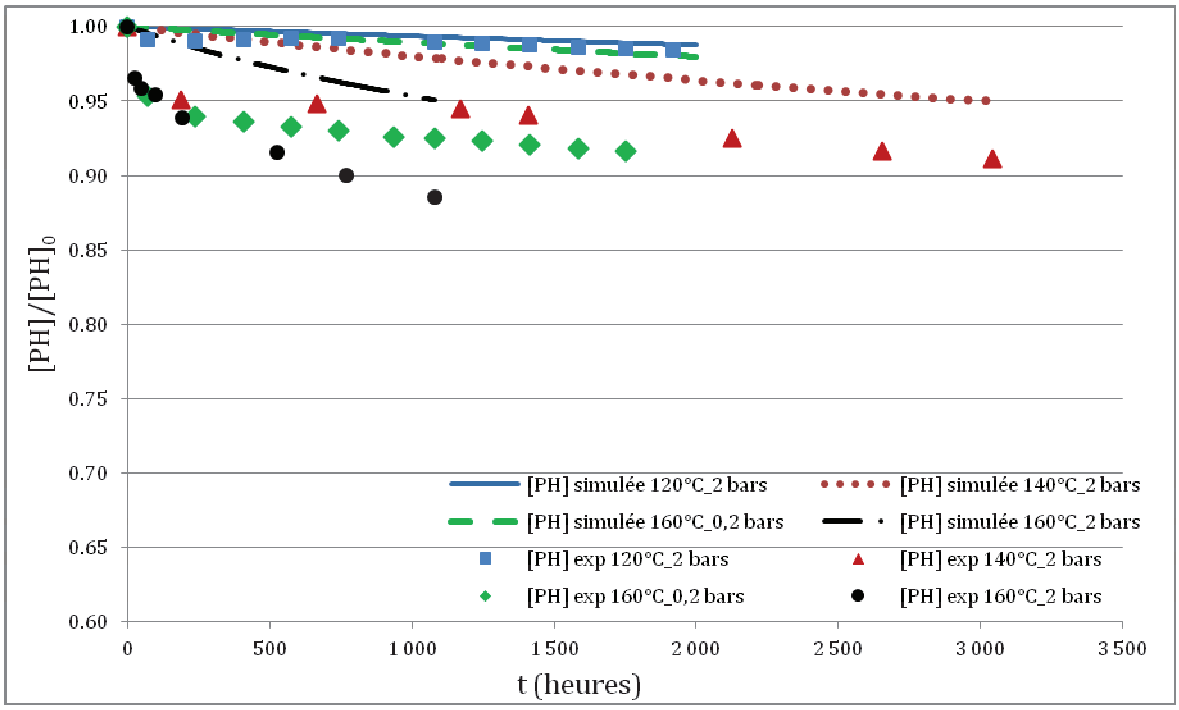


Figure 78. Variations simulée et expérimentale de la concentration des hydrogènes arrachables pour les 4 conditions de vieillissement

Dans les conditions de mise en service des emballages, la température initiale au point le plus chaud est égale à 160°C et la pression atmosphérique correspondant à 0,2 bar d'0_2. Nous avons simulé la variation de la concentration des hydrogènes, induite par la thermo-oxydation, à ces conditions pendant 1 an, Figure 79, pour un blindage neutronique de 0,7 mm et de 1 cm d'épaisseur. Pour cette dernière, la perte d'atomes d'hydrogène est proche de 1%.

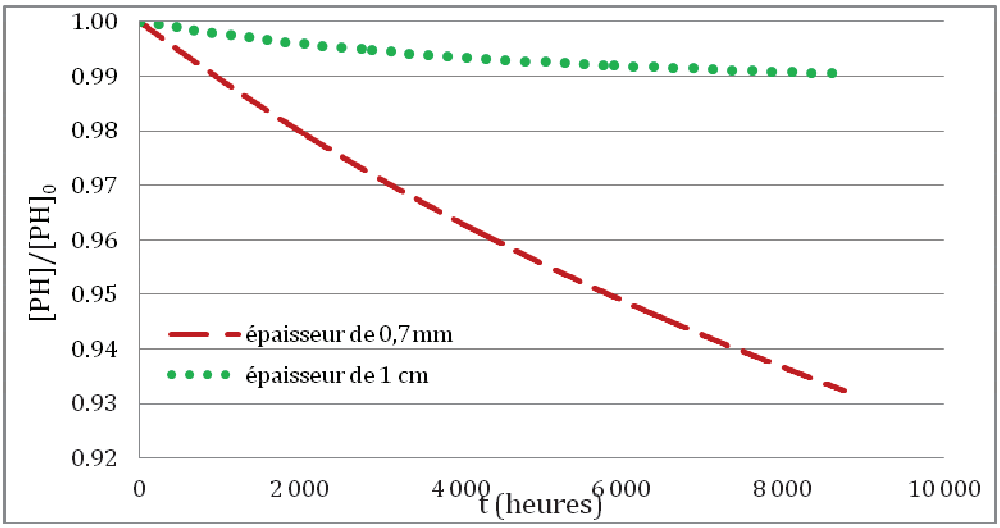


Figure 79. Variation de la concentration des hydrogènes arrachables pendant 1 an à 160°C et 0,2 bar d'O_2.

La figure 80 présente la courbe de simulation de la concentration d'atomes d'hydrogène pour 40 ans de mise en service d'un blindage neutronique épais de 1 cm à 160°C et la pression atmosphérique. La perte d'atomes d'hydrogène est de 4,6%.

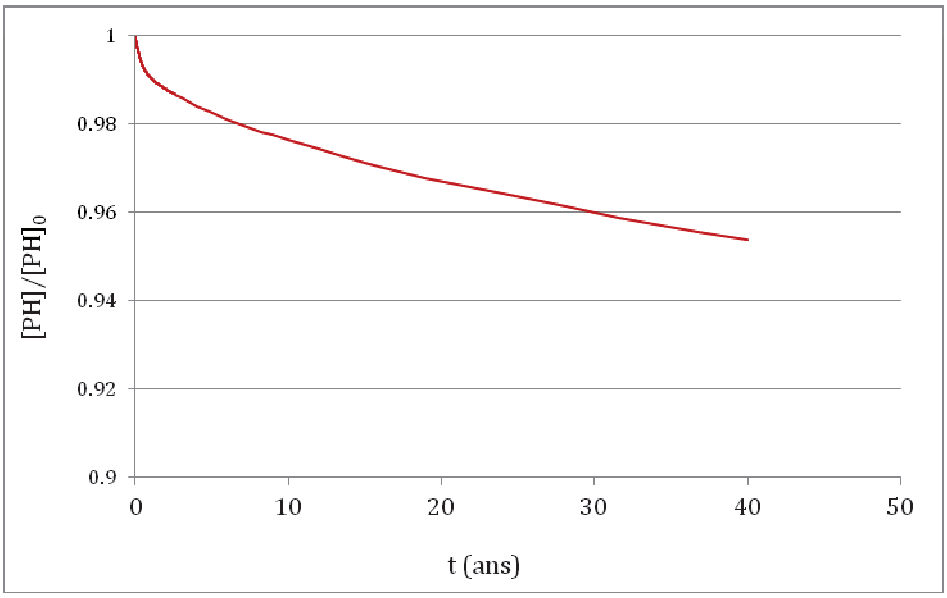


Figure 80. Variation de la concentration d'atomes d'hydrogène pendant la mise en service d'un blindage neutronique épais de 1 cm, à 160°C et 0,2 bar d'O_2.

Dans les conditions réelles, la température au point le plus chaud décroit et l'atmosphère entourant le blindage neutronique s'appauvrit peu à peu en oxygène. Il est donc raisonnable de prédire que cette perte en hydrogène est inférieure à la valeur de 4,6%. En outre, l'épaisseur du blindage neutronique est de loin supérieure à 1 cm.

CONCLUSIONS GENERALES

Pendant sa mise en service, le blindage neutronique de nature organique et contenu dans l'emballage de transport et de stockage de matières radioactives est soumis à 3 types de vieillissement :

- Le vieillissement sous irradiation des neutrons
- Le vieillissement hygrothermique
- La thermo-oxydation

Les quelques essais d'irradiation aux neutrons effectués n'indiquent pas un effet sur l'état physico-chimique et le comportement mécanique du blindage neutronique. Ces résultats préliminaires devront être confirmés dans l'avenir.

Les essais de vieillissement hygrothermique ont été réalisés dans un milieu saturé en humidité et à une température comprise entre 80°C et 140°C. Ces conditions sont très sévères par rapport aux conditions de mise en service de l'emballage. Elles sont également plus sévères que celles fréquemment utilisées dans la littérature, à savoir les températures modérées (souvent inférieures à 90°C). A température élevée, 120°C et 140°C, les résultats indiquent principalement une rupture de l'interface matrice/charges induisant le déchaussement de ces dernières. Ces déchaussements sont plus rares aux températures de 80°C et 100°C. Ils sont responsables de chute initiale spectaculaire des propriétés mécaniques. L'étude physico-chimique de la matrice montre essentiellement l'extraction de prépolymères, durcisseur, oligomères non réagis ainsi que la poursuite de la réticulation. La perte de masse maximale induite par cette extraction est observée à 140°C et est égale à 4%. La résistance à l'hydrolyse bien connue des matrices vinylester a été confirmée. Il serait nécessaire à l'avenir d'entreprendre des essais de très longue durée (plusieurs années) pour mesure le temps d'induction de l'hydrolyse et ses conséquences sur la perte d'atomes d'hydrogène. Pour l'instant, la principale conséquence du vieillissement hygrothermique est le déchaussement des charges minérales. Il a peu d'importance pour l'application industrielle puisqu'on ne demande pas de fonction structurelle au blindage neutronique.

Les essais de thermo-oxydation ont été effectués à 120°C, 140°C et 160°C. ils ont été accélérés en utilisant une concentration d'oxygène en surface 10 fois plus grande que

celle correspondant à la pression atmosphérique. La variation de masse a été mesurée pour des échantillons de diverses épaisseurs comprises entre 0,5mm et 4mm mettant en évidence le caractère surfacique du phénomène. Pour les échantillons de 0,7 mm d'épaisseur, l'évaporation de composés volatils, eau, précurseurs de réticulation et oligomères, est faible à 120°C (0,1%), 1,3% à 140°C, 2% à 160°C et 2,5 à 160°C. Il serait intéressant à l'avenir d'étudier la cinétique d'évaporation de ces composés pour dissocier finement ce phénomène d'évaporation de celui des produits d'oxydation.

L'analyse élémentaire d'une trentaine d'échantillons thermo-oxydés de 0,5 mm d'épaisseur, a permis d'établir une relation linéaire entre la perte de masse en atomes d'hydrogène :

Perte d'atomes H=2,59*perte de masse

Comme dans le cas du vieillissement hygrothermique, la réticulation de la matrice se poursuit pendant les essais de vieillissement. La température de transition vitreuse est initialement égale à 130°C et en fin de vieillissement à 170°C. Gardons à l'esprit qu'une réticulation incomplète du blindage neutronique n'a pas de conséquences puisque dès sa mise en contact de matières radioactives, la réticulation se poursuivra.

La formation de carbonyles, anhydrides et benzophénones a été constatée en spectrophotométrie infrarouge. Le profil de concentration des produits d'oxydation a été déterminé par microscopie infrarouge en réflexion totale atténuée sur des échantillons de 2 mm d'épaisseur et pour 4 conditions de vieillissement.

Le comportement mécanique du composite n'est pas affecté par la thermo-oxydation bien qu'il soit connu pour un grand nombre de polymères que l'existence d'une couche oxydée plus rigide et plus fragile affecte les propriétés à la rupture [78] ou la ténacité [68].

Le modèle de diffusion/réaction établi par Trabelsi [68] pour l'oxydation d'un matériau composite carbone/époxy a été adapté avec succès à notre matériau. Ce modèle permet de prédire l'épaisseur de couche oxydée et la perte de masse d'un échantillon en fonction de sa géométrie, de la pression d'oxygène et de la température. La perte en atomes d'hydrogène, cruciale pour l'application industrielle de notre matériau, est calculée à partir de la simulation de la perte de masse. La perte en atomes d'hydrogène d'un blindage neutronique de 1 cm d'épaisseur, exposé 40 ans à la pression atmosphérique avec renouvellement de l'oxygène et à la température de 160°C a été estimé à 4,6%. Sachant que la température au point le plus chaud décroit au fur des années de transport et de stockage, que le blindage neutronique est dans une atmosphère confinée et son

épaisseur dans l'emballage 15 fois plus élevée, la perte réelle en atomes d'hydrogène est certainement très inférieure à 4,6%.

Notre modèle pourrait être affiné en réalisant les essais complémentaires listés ci-dessous :

1. Des essais d'oxydation sur films minces de matrice vinylester pour déterminer avec précision les constantes cinétiques du mécanisme radicalaire d'oxydation. Cela nécessite la mesure du coefficient de solubilité de l'oxygène dans la matrice qui doit être mesuré par des essais de perméabilité.
2. Des essais de perméabilité sur le composite à 4 températures différentes pour mesurer le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le composite.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Compilation of radiation damage test data, CERN 79-08-Health and Safety Division, 15 August 1 979.

[2] Issard H., 2nd ASTM seminar on accelerated testing of materials in spent nuclear fuel and high lever waste storage systems, Tampa, Florida, January 31- February 1, 2008.

[3] Yokoe D., Taniuchi H., Akamatsu H., Shimoyo J., Abadie P., Proccedings of international symposium on the packaging and transportation of radioactive materials (PATRAM), Miami, October 2007.

[4] Abadie P., Proccedings of 14th international symposium on the packaging and transportation of radioactive materials (PATRAM), sept 20-24, 2004, Berlin, Germany.

[5] Gillen K.T., Celina M., Clough R., Wise J., *Extrapolation of accelerated aging data- Arrhenius or Erroneous?*, Trends in polymer Science, 1997, 5 (8) 250-257.

[6] Celina M., Gillen K.T. et Assink R.A., *Accelerated aging and lifetime prediction: review of non Arrhenius behavior due to two competing processes*, Polymer Degradation and Stability , 2005, 90, 395-404.

[7] Abdeljaoued K., Bellenger V., Desarmot G., Verdu J., Thermal oxidation of PMR 15 polyimide matrix, Proceedings of ICCE/7, Denver 2000, p75.

[8] Decelle J., Huet N., Bellenger V., *Oxidation induced shrinkage of thermally aged epoxy networks*, Polymer Degradation and Stability, 2003, 81 (2), 239-248.

[9] Bellenger V., Decelle J., Huet N., *Ageing of a carbon epoxy composite for aeronautic application*, Composites Part B : Engineering, 2005, 36 (3), 189-194.

[10] Lafarie-Frenot M-C., Rouquié S., Ho N.Q., Bellenger V., *Comparison of damage development in carbone epoxy laminates during isothermal ageing or thermal cycling*, Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2006, 37 (4), 662-671.

[11] Trabelsi W, Ghorbel E., Bellenger V., *Anisothermic oxidation of carbon/epoxy laminates*, Proceedings of IMECE 2006, 5-10 novembre 2006.

[12] Colin X., *Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques*, Thèse de doctorat, Arts & Metiers ParisTech, 2000.

[13] Hollaway L.C., *A review of the present and future utilization of FRP composites in civil infrastructure with reference to their important in-service properties*, Construction and Building Materials, 24 (2010), 2419-2445.

[14] Ganem M., Mortaigne B., Bellenger V., Verdu J., *Influence of the styrene ratio on the copolymerization kinetics of dimethacrylate of diglycidyl ether of bisphenol A vinylester resin crosslinked with styrene*, Journal of Macromolecular Science, part A, 30 (11),1993, 829-848.

[15] Brill R.P., Palmese G.R., *An investigation of vinyl-ester-styrene bulk copolymerization cure kinetiks using Fourier transform infrared spectroscopy*, Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76, 1572-82.

[16] Scott, T.F., Cook W.D., and Forsythe J.S., *Effect of the degree of cure on the viscoelastic properties of vinyl ester resins*, European Polymer Journal, 2008, 44 (10), 3200-3212.

[17] Karbhari V.M., Zhang S., *E-glass/vinylester composites in aqueous environments-1: experimental results*, Applied Composite Materials, 2003, 10, 19-48.

[18] Dua S., McCullough R.L., Palmese G.R., *Copolymerization kinetics of styrene/vinyl-ester systems: low temperature reactions*, Polymer Composites, 1999, vol 20, no3, 379-391.

[19] Karbhari V.M., *E-glass/vinylester composites in aqueous environments: effects on short-beam shear strength*, Journal of Composites for Construction, 8, no 2, 2004, 148-156.

[20] Ziaee S., Palmase G.R., *Effect of temperature on cure kinetics and mechanical properties of vinylester resins*, Journal of Polymer Science 1999, vol 37 (7), 725-744.

[21] Mortaigne B., Feltz B., Laurens P., *Study of unsaturated polyester and vinylester morphologies using excimer laser surface treatment*, Journal of Applied Polymer Science, vol 66, 1997, 1703-1714.

[22] Hergenrother P.M., Thompson C.M., Smith Jr J.G., Connell J. W., Hinkley J.A., Lyon R.E., Moulton R., *Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus*, Polymer, 46 (2005), 5012-5024.

[23] De Fenzo A., Formicola C., Antonucci V., Zarrelli M., Giordano M., *Effects of zinc-based flame retardants on the degradation behaviour of an aerospace epoxy matrix*, Polymer Degradation and Stability, 94 (2009) 1354-1363.

[24] Levchik V S., Weil D. E., *Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature*, Polymer International, 53 (12) 1901-1929, (2004).

[25] Kandare E., Kandola B.K., Price D., Nazare S., Horrocks R.A., *Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS*, Polymer Degradation and Stability, 93 (2008) 1996-2006.

[26] Shui-Yu Lu, Ian Hamerton, *Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers*, Progress in Polymer Science, 27 (2002), 1661-1712.

[27] *Flame retardants fact sheet, inorganic flame retardants*, European Flame Retardants Association (EFRA).

[28] *Novel coated fillers enhance flame-retardant properties*, Plastics Additives & Compounding, Elsevier, July/August 2007, p. 26-29.

[29] Yong Ning, Shaoyun Guo, *Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate filled rigid PVC*, Journal of Applied Polymer Science, 77, 3119-3127 (2000).

[30] Pinta U.A., Visconte L.L.Y., Gallo J., Nunes R.C.R., *Flame retardancy in plastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH)*, Polymer Degradation and Stability 69 (2000) 257-260.

[31] Martin C., Ronda J.C., Cadiz V., *Boron-containing novolac resins as flame retardant materials*, Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 747-754.

[32] Le Lay F., Gutierrez J., *Improvement of the fire behaviour of composite materials for naval application*, Polymer Degradation and Stability, 64, 1999, 397-404.

[33] Apicella A., Migliaresi C., Nicolais L., Iaccarino L., Roccotelli S., *The water ageing of unsaturated polyester-base composites : influence of resin chemical structure*, Composites, 14, no 4, 1983, 387-392.

[34] Apicella A., Migliaresi C., Nicodemo L., Nicolais L., Iaccarino L., Roccotelli S. "*water sorption and mechanical properties o a glass reinforced polyester resin*", Composites, 13, 1982, 406-410.

[35] Wolff E. G., *Moisture effects on polymer matrix composites*, SAMPE Journal, 1993, Vol.29, issue 3, 11-19.

[36] Fick, A., Annalen der Physik und Chemie, 94 (1855), 59.

[37] Shen C.H., Springer G.S., *Moisture absorption and desorption of composite materials*, Journal of Composite Materials, 10, 1976, 1-20.

[38] Crank J, *The mathematics of diffusion*, Clarendon press, Oxford, UK, 1967.

[39] Ghorbel E., Valentin D.., *Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins*, Polymer Composites, 1993,14, 324-334.

[40] Ganem M., Mortaigne B., Bellenger V. & Verdu J., *Hydrolytic ageing of vinylester materials, part 2 : ageing of networks*, Polym. Networks Blends, 4, 115-122 (1994).

[41] Chin J. W., Nguyen T. et Aouadi K., *Sorption and diffusion of water, salt water, and concrete pore solution in composite matrices*, Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71 (3), 483-492.

[42] Chu, W., Wu L., and Karbhari V.M., *Durability evaluation of moderate temperature cured E-glass/vinylester systems*, Composite Structures, 2004, 66 (1-4), 367-376.

[43] Karbhari, V.M. and Wang Q., *Multi-frequency dynamic mechanical thermal analysis of moisture uptake in E-glass/vinylester composites*, Composites Part B: Engineering, 2004, 35 (4), 299-304.

[44] Ganem M., Mortaigne B., Bellenger V. & Verdu J., *Hydrolytic ageing of vinylester materials, part 1: ageing of prepolymers and model compounds*, Polym. Networks Blends, 4, 87-92 (1994).

[45] Romhild S., Bergman G., Hedenqvist M.S., *Short-term and long-term performance of thermosets exposed to water at elevated temperature*, Journal of Applied Polymer Science, 116, 1057-1067 (2010).

[46] Marshall J.M., Marshall G.P., Pinzelli R.F. "*The diffusion of liquids into resins and composites*" Polymer Composites, 13 (3) 1982, 131-137.

[47] Ishai, O., *Environmental effects of deformation, strength and degradation of unidirectional glass-fiber reinforced plastics*, I. Survey. Polymer Engineering and Science, 1975, 15(7), 486-99.

[48] Ghotra J.S. & Pritchard G. "*osmotic blister formation in FRP laminates*", 28th SAMPE National Symposium, Anaheim California, 12-14 Avril, 1983.

[49] Helbling C., Karbhari V.M., *Durability assessment of combined environmental exposure and bending*, 7th International Research Symposium on Fiber Reinforced Polymer for Reinforced Concrete Structures, Kansas City, 6-10 Novembre 2005, 1397-1418.

[50] Chu W., Karbhari V.M., *Effect of water sorption on perfomance of pultruded E-glass/vinylester composites*, Journal of Materials in Civil Engineering, 2005, 17, 63-71.

[51] Chin J. W., Aouadi K., Haight M., Hughes W., Nguyen T., *Effects of water, salt solution and simulated concrete pore solution on the properties of composite matrix resins used in civil engineering applications*, Polymer Composites, 2001, 22 (2), 282-297.

[52] Fraga A.N., Alvarez V.A., Vasquez A., *Relationship between Dynamic Mechanical Properties and Water Absorption of Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Glass Fiber Composites*, Journal of Composite Materials, 2003, 37 (17), 1553-1574.

[53] Van Krevelen D.W., Hoftyzer P.J., *Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure*, Elsevier Amsterdam, 1976, page 420.

[54] Scott T.F., Cook W.D., Forsythe J.S., *Kinetics and network structure of thermally cured vinyl ester resins*, European Polymer Journal, 38, 2002, 705-716.

[55] Maria L. Auad, Aranguren M, Barrajo J., *Epoxy-based divinyl ester resin/styrene copolymers : composition dependence of the mechanical and thermal properties*, Journal of Applied Polymer Science, 66 (1997) 1059-1066.

[56] Cabral-Fonseca S., Correia J.R., Rodrigues M.P., Branco F.A., *Artificial accelerated ageing of GFRP pultrude profiles made of polyester and vinylester resins : characterisation of physical-chemical and mechanical damage*, Strain, Blackwell Publishing, publié en ligne le 23 Mai 2011.

[57] Boinard E., Pethrick R.A., Dalzel-Job J., Macfarlane C.J., *Influence of resin chemistry on water uptake and environmental ageing in glass fibre reinforced composites-polyester and vinylester laminates*, Journal of Materials Science, 35, 1931-1937, 2000.

[58] Kootsookos, A. and Mouritz A.P., *Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites*, Composites Science and Technology, 2004, 64 (11), 1503-1511.

[59] Chen, Y., Davalos J.F., and Ray I., *Durability Prediction for GFRP Reinforcing Bars Using Short-Term Data of Accelerated Aging Tests*, Journal of Composites for Construction, 2006, 10 (4), 279-286.

[60] Sorbrinho L.L., Ferreira M., Bastian F.L., *The effects of water absorption on an ester vinylester resin system*, Materials Research, 12, no 3, 2009, 353-361.

[61] Bolland J.L., Gee G., *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials*, Transactions of the Faraday Society, 42 (1946), 236-243

[62] Bellenger V., Verdu J., *Oxidative skeleton breaking in epoxy-amine networks*, Journal of Applied Polymer Science, 30, (1985), 363-374.

[63] Tsotsis T.K., Keller S., Lee K., Bardis J., Bish J., *Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites*, Polymer Degradation and Stability, 64, 1999, 207-212.

[64] Tsotsis T.K., Keller S., Lee K., Bardis J., Bish J., *Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature*, Composites Science and Technology 61, 2001, 75-86.

[65] Richaud E., Farcas F., Bartoloméo P., Fayolle B., Audouin L., Verdu J., *Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unsaturated polypropylene*, Polymer Degradation and Stability, 91 (2006), 398-405.

[66] Richaud E., Farcas F., Fayolle B., Audouin L., Verdu J., *Accelerated ageing of polypropylene stabilized by phenolic antioxidants under high oxygen pressure*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 110, 3313-3321 (2008).

[67] Richaud E., Farcas F., Divet L., Benneton J.P., *Accelerated ageing of polypropylene geotextiles, the effect of temperature, oxygen pressure and aqueous media on fibers – Methodological aspects*, Geotextiles and Geomembranes, 26 (2008), 71-81.

[68] Trabelsi W., *Vieillissement de matériaux composites carbone/époxy pour applications aéronautiques* , Thèse de doctorat, ENSAM Paris, 2006.

[69] Bank L.C., Gentry T.R., Thompson B.P., Russel J.S., *A model specification for FRP composites for civil engineering structures,* Construction and Building Materials, 2003, 17(6-7), 405-437.

[70] Pei Y., Wang K., Zhan M., Xu W., Ding X., *Thermal-oxidative aging of DGEBA/EPN/LMPA epoxy system: chemical structure and thermal-mechanical properties*, Polymer Degradation and Stability,96, (2011), 1179-1186.

[71] Guoxia Fei, Yuan Liu, Qi Wang, *Synergistic effects of novolac-based char former with magnesium hydroxide in flame retardant polyamide-6*, Polymer Degradation and Stability, 93 (2008), 1351-1356.

[72] Unnikrishnan K.P. and Thachil E.T., *Aging and thermal studies on epoxy resin modified by epoxidized Novolacs*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 45 (2006), 469-474.

[73] Barral L., Cano J., Lopez J., Lopez-Bueno I., Nogueira P., Abad M.J., Ramirez C., *Physical aging of an epoxy/cycloaliphatic amine resin*, European Polymer Journal 35, 1999, 403-411.

[74] Regnier, N. and Mortaigne B., *Analysis by pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of glass fibre/vinylester thermal degradation products*, Polymer Degradation and Stability, 1995, 49 (3) 419-428.

[75] Alvarez V., Rodriguez E., and Vázquez A., *Thermal degradation and decomposition of jute/vinylester composites,* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85 (2), 383-389.

[76] Cunliffe, A.M., Jones N., and Williams P.T., *Recycling of fibre-reinforced polymeric waste by pyrolysis: thermo-gravimetric and bench-scale investigations,* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 70 (2), 315-338.

[77] Bucknall C.B. and Street D.G., *Fracture behavior of rubber modified thermoplastic after ageing*, Journal of Applied Polymer Science, 12 (1968), 1311-1320.

[78] Fayolle B., Audouin L., Verdu J., *Oxidation induced embrittlement in polypropylene- a tensile testing study,* Polymer Degradation and Stability, 70, 333-340, 2000.

[79] Olivier L., Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.

[80] Olivier L., Ho N.Q., Granddidier, Lafarie-Frenot M-C., *Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer: correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation*, Polymer Degradation and Stability, 93 (2008), 489-497.

[81] Giglioti M., Grandidier F.C., Lafarie-Frenot M.C., *Assessment of chemo-mechanical couplings in polymer matrix materials exposed to thermo-oxidative environments at high temperatures and under tensile loadings*, Mechanics of Materials 43, 2011, 431-443.

[82] Mac Callum J.R., *Thermogravimetric analysis of polymers for assessing thermal degradation*, Thermochemica acta, 1985, 96, 275.

[83] Nelson W., *Accelerated testing: statistical models, test plans and data analyses*, New York, John Wiley and sons, 1990.

[84] Gillen K.T. & Celina M., *"The wear out approach for predicting the remaining life time of Materials"*, Sandia National Laboratories, Albuquerque, USA, Juin 2000.

[85] Ciutacu S., Budrugeac P., Niculae I., *Accelerated thermal aging of glass reinforced epoxy resin under oxygen pressure*, Polymer Degradation and Stability, 31, (1991), 365-372.

[86] Benson S.W., *kinetics of pyrolysis of alkyl hydropeoxides and their O-O bond dissociation energies*, J. Chem. Phys., 40, (4) 1007 (1964).

[87] Audouin L., Gueguen V., Tcharkhtchi A.& Verdu J.,"*close loop" mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation*, Journal of Polymer Science A 33, 921-927, 1995.

[88] Greenwood L.R., *Neutron source characterization and radiation damage calculations for material studies,* Journal of Nuclear materials, 1982, 108, 21-27.

[89] Tabata Y., Katsumura Y*., Fast neutron irradiation effects on polymers*, Journal of Nuclear Materials, 1985, 133&134, 781-784.

[90] Egusa S., Ishigure K., Tabata Y., *Fast Neutron Irradiation Effects on Polymers. 2. Cross-Linking and Degradation of Polystyrene,* Macromolecules, 12 (1979), 93, 13 (1980),171.

[91] Rivaton A., Arnold J., *Structural modifications of polymers under the impact of fast neutrons,* Polym Deg Stab., 93, (2008), 1864-1868.

[92] Egusa S., *Effects of neutron irradiation on polymer matrix composites at 5K and at room temperature*, *II- Degradation of mechanical properties*, Journal of Nuclear Materials, 1987, 148, 43-52.

[93] Egusa S., T.S. Hagiwara M., Nakajima H., Shimamoto S., Kirk M.A., Birtcher R.C, *Radiation-degradation studies of the mechanical properties of marix composite used in fusion magnets.*

Radiation Effects in Polymers, ACS Symposium Series 1991, 475 (In: L.C. Roger and W.Sh. Shalaby, Editors).

[94] Nouh S.A., Naby A.A., and El Hussieny H.M., *Fast neutron irradiation effects in PM-355 nuclear track detector*, Applied Radiation and Isotopes, 2007, 65 (10), 1173-1178.

[95] Kaszoni Pricop A.M., Popovici E.J., Roiban D., Ursales T., Grecu R., Indrea E., *Multifunctional skeletal catalytic support 1. Alumina-based composition for porous adsorbing layer*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2004, 6 (1) 219-224.

[96] Ganem M., *Etude de la structure et de la tenue à l'hydrolyse des matériaux vinylesters*, Thèse de doctorat, ENSAM, novembre 1992.

[97] Lenk R.S., Padget J.C., *Dynamic mechanical properties of unreinforced cast, cured polyesters based upon bisacid A2*, European Polymer Journal, 1975, 11 (4), 327-329.

[98] Rey L., Galy J., Sautereau H., Simon G.P., Cook W.D., *PALS free volume and mechanical properties in dimethacrylate-based thermosets*, Polym. Int., 53 (2004), 557-568.

[99] Takayanagi M., Mem. Fac. Eng. Kyushu, Univ. 2301, 1 (1963).

[100] Liu Y., Du Z., Zhang C., Li C., Li H., *Curing behavior and the theraml properties of multifunctional epoxy resin with methylhexahydrophtalic anhydride*, Journal of applied polymer science, 103, (2007), 2041-2048.

[101] Cherdoud-Chihani A., Mouzali M., Abadie M.J.M., *Study of crosslinking AMS/DGEBA system by FTIR*, Journal of applied polymer science, 69, (1998), 1167-1178.

[102] Gautier L., thèse de Doctorat, ENSAM, Paris 1999.

[103] Sagi-mana D., Narkis M., Siegmann A., Joseph R., Dodiuk H., *The effect of marine environment on a vinyl ester resin and its highly filled particulate quartz composites*, Journal of applied polymer science, 69, (1998), 2229-2234.

[104] Kim H-Y, Park Y-H, You Y-J, Moon C-K, *Short-term durability test for GFRP rods under various environmental conditions*, Composite structures 83, 2008, 37-47.

[105] Verdu, Jacques. *Vieillissement des plastiques.* Paris : AFNOR Technique, 1984.

[106] Wilhelm C., Gardette J-L., *Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1. Aliphatic poly (ester-urethane)*, Polymer (38), 16, 1997, 4019-4031.

[107] Rivaton A., Moreau L., Gardette J-L., *Photo-oxidation of phenoxy resins at long and short wavelengths-I. Identification of photoproducts*, Polymer Degradation and Stability 58 (1997), 321-332.

[108] Malajati Y., Therias S., Gardette J-L., *Influence of water on photooxidation of KHJ® phenoxy resins, 1. Mechanisms*, Polymer Degradation and Stability, 96, (2011), 144-150.

ETUDE DU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE ET THERMO-OXYDATIF DE BLINDAGES NEUTRONIQUES

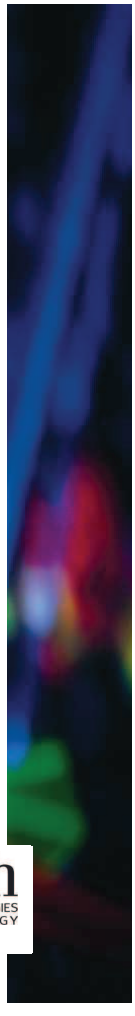
RESUME : Un emballage de transport et de stockage de matières radioactives comporte un polymère vinylester chargé assurant le blindage neutronique. Ce rôle de blindage repose sur la teneur en atomes d'hydrogène et de bore de ce matériau. En effet, les atomes d'hydrogène ralentissent les neutrons, ces derniers sont ensuite captés majoritairement par les atomes de bore. Pendant sa mise en service, ce matériau est soumis à trois types de vieillissement : le vieillissement hygrothermique, la thermo-oxydation ainsi que l'irradiation aux neutrons. Le but de ce travail est d'étudier les effets de ces vieillissements sur les propriétés et la composition chimique d'un matériau composite à base de matrice vinylester et de charges minérales. Les essais accélérés de vieillissement hygrothermique sont réalisés à des températures comprises entre 80°C et 140°C dans un milieu saturé en humidité. L'étude physico-chimique montre essentiellement l'extraction de prépolymère, durcisseur et oligomères non réagis ainsi que la poursuite de la réticulation. La résistance à l'hydrolyse bien connue des matrices vinylester a été confirmée. A 120°C et 140°C, la principale conséquence est la chute initiale importante des propriétés mécaniques induite par le déchaussement des charges minérales. Les essais accélérés de thermo-oxydation sont effectués à 120°C, 140°C et 160°C à la pression atmosphérique ou à une pression de 2 bars d'oxygène. Ce vieillissement induit une perte de masse et la formation d'une couche oxydée superficielle. Un modèle cinétique fondé sur le couplage réaction d'oxydation/diffusion d'oxygène a permis de calculer à long terme, le profil de concentration des produits d'oxydation, la perte de masse et la perte en atomes d'hydrogène. Quelques essais d'irradiation aux neutrons n'indiquent pas d'effet significatif sur l'état physico-chimique et le comportement mécanique du blindage neutronique.

Mots clés: blindage neutronique, vinylester chargé, charges minérales, vieillissement hygrothermique, irradiation, thermo-oxydation, perte d'hydrogène, simulation numérique.

AGEING OF A NEUTRON SHIELDING USED IN TRANSPORT/STORAGE CASKS

ABSTRACT : In radioactive materials transport/storage casks, a mineral filled vinylester composite is used for neutron shielding. The shielding ability of this compound relies on its hydrogen and boron atoms content. During the use of casks, neutrons are slowed down by hydrogen atoms, and then absorbed mainly by boron atoms. During cask service life, this composite is mainly subjected to three types of ageing: hydrothermal ageing, thermal oxidation and neutron irradiation. The aim of this study is to investigate the ageing effect on the properties and chemical composition of this polymer composite. Hydrothermal ageing is evaluated by using accelerated tests at temperatures ranging between 80°C and 140°C in a water saturated medium. The physico-chemical study shows essentially the extraction of unreacted prepolymer, hardener and oligomer and the crosslinking continuation. The well-known hydrolysis resistance of vinylester matrices is confirmed. At 120°C and 140°C, the main consequence is the strong decrease of mechanical properties induced by the filler/matrix debonding. Accelerated test of thermo-oxidation are conducted at various temperatures (120°C, 140°C and 160°C) under atmospheric pressure and 2 bar oxygen pressure. The impact of this ageing is a weight loss and the build-up of a superficial oxidized layer. A kinetic model based on the coupling of oxidation reaction/oxygen diffusion allows predicting in long term the concentration profile of oxidation products, the weight loss and the loss of hydrogen atoms. Some experiments of neutron irradiation do not show any effect on the properties and chemical composition of the composite material.

Keywords : neutron shielding, vinylester, mineral fillers, hydrothermal ageing, thermo-oxidation, neutron irradiation, loss of hydrogen atoms, modeling.



ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY